



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

TESIS PROFESIONAL

**“PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE PBS IMPURIFICADAS
CON Ni²⁺ y Cu^{2+*}”**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIATURA EN QUÍMICO FARMACOBIOLOGO**

PRESENTA

**pQ.F.B. Ezequiel Sánchez Islas
pQ.F.B. Israel Hernández Martínez**

Director de tesis

Dr. Oscar Portillo Moreno

Asesores

**M. C. Martin Lazcano Hernández
M. C. José Genaro Carmona Gutiérrez**

INDICE GENERAL

	Página.
OBJETIVOS.....	1
1. INTRODUCCION.....	2
2 CAPITULO 2	
2.1 Modelo termodinámico de los equilibrios químicos.....	7
2.2 Partículas y ondas.....	9
2.3 Experimento de Davisson-Germer.....	11
2.4 . Rayos catódicos y origen de los rayos X.....	13
2.5 Rayos X, principios y aplicación en la investigación de la estructura cristalina de la materia.....	16
2.6 Redes cristalinas.....	16
2.7 Ley de Bragg	21
3 CAPITULO 3	
3.1. Parte Experimental.....	23
3.2. Películas de PbS obtenidas en el intervalo de temperatura $0^{\circ}\text{C} \leq T_d \leq 80^{\circ}\text{C}$	24
3.3. Películas impurificadas con Ni^{2+} y Cu^{2+}	24
3.4. Equipo de difracción de Rayos X.....	24
4 CAPITULO 4	
RESULTADOS.....	26
4.1. Espectros de difracción de Rayos X (DRX) de las Películas obtenidas en el intervalo de temperatura de depósito (T_d): $80^{\circ}\text{C} < T_d < 0^{\circ}\text{C}$	26
4.2. Películas de PbS impurificadas con $V_{[\text{Cu}^{2+}]}$	29
4.3. Películas de PbS impurificadas con $V_{[\text{Ni}^{2+}]}$	31
5 CONCLUSIONES.....	35
6 REFERENCIAS.....	36

OBJETIVOS

- Mediante la técnica de Depósito por **Baño Químico (DBQ)**, obtener Películas de **PbS** y encontrar las condiciones óptimas de depósito:
 - a.* En el intervalo de temperatura de depósito T_d : $0^{\circ}\text{C} \leq T_d \leq 80^{\circ}\text{C}$
 - b.* Impurificar sistemáticamente de manera individual a T_d de 80°C , con la correspondiente solución que contiene los iones Cu^{2+} y Ni^{2+} .

- Utilizando la técnica de caracterización: **Difracción de Rayos X (DRX)**, investigar las propiedades estructurales.
Como primer paso: Identificar los materiales obtenidos utilizando los patrones de difracción de rayos X, identificando los correspondientes picos de difracción en las posiciones angulares respectivas y como segundo paso: identificar la fase cristalina correspondiente.

- Mediante la fórmula de Scherrers, con el ancho medio del pico correspondiente al plano de mayor intensidad [111], tomado de los espectros de DRX calcular el tamaño de grano (TG) de las películas, para verificar si existe la formación de nanocristales.

- Comparar los resultados para obtener información de cuál es el ion que modifica la estructura cristalina sin dañar esta.

Capítulo 1

1. Introducción

Un Semiconductor, es un material que posee de acuerdo a la teoría de bandas: Banda de valencia (BV). que se encuentra completamente llena de electrones y la Banda de conducción (BC) que se encuentra totalmente vacía, estas bandas están separadas por una brecha energética denominada banda de energía prohibida (E_g).

Por otro lado, la síntesis de nuevos materiales semiconductores, son obtenidos mediante combinaciones químicas con elementos de los grupos II-VI de la tabla periódica, por mencionar solo algunos de estos materiales: CdS, CdSe, y ternarios de fórmula química: $Cd_{1-x}Se_xS$, $Pb_{1-x}Cd_xS$, donde x es la fracción molar en el intervalo: $0 \leq x \leq 1$, ha sido una línea de creciente interés en investigación por sus propiedades físicas. Químicas, estructurales, ópticas y eléctricas [1, 2].

El sulfuro de plomo (PbS), es uno de los semiconductores mas estudiado recientemente, por poseer el ancho de energía de banda prohibida de 0,41 eV, es utilizado principalmente como material base en la construcción de detectores de infrarrojo y recientemente por presentar el fenómeno denominado efecto de *confinamiento cuántico* que en la ultima década se ha investigado en nanotecnología debido al tamaño de los cristales con dimensiones en el intervalo de 2-18 nm, que es una característica de estas nanoestructuras para ser utilizado como material base en la construcción de celdas solares y una amplia variedad de dispositivos optoelectrónicos por sus propiedades fotoconductoras y electroluminiscentes [3, 4, 5].

Recientemente el creciente interés por la obtención de materiales semiconductores ternarios, obtenidos en el laboratorio e investigados sistemáticamente por la facilidad de controlar los parámetros de crecimiento: tiempo de deposito, pH, concentración de reactivos precursores, características del sustrato, temperatura, etc. con el objetivo de monitorear sistemáticamente las propiedades físicas y químicas de importancia para sus aplicaciones tecnológicas, por mencionar algunas: tamaño del cristal, fase cristalina, parámetro de red, ancho de banda prohibida, conductividad, emisión y absorción de energía, etc. [6].

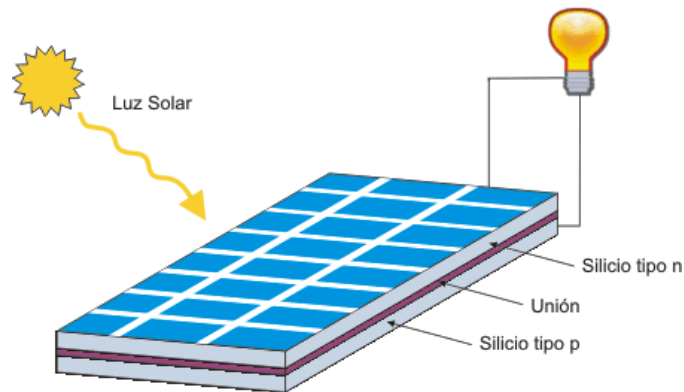
En ese contexto, muchas técnicas de crecimiento han sido implementadas, las más comunes son: electrodeposición [7], spray pirolisis [8], depósito por química foto acelerada [9] etc.

La mayoría de los trabajos de investigación reportados se han enfocado en la síntesis de materiales ternarios obtenidos en formato de película delgada y los más estudiados son: $P_{1-x}Cd_xS$ [10], $Cd_{1-x}SCu_x$ [11], $P_{1-x}Sn_xS$ [12]. Considerando el hecho que un parámetro importante es el control del ancho de E_g , el PbS es un semiconductor propuesto como fuerte candidato para ser utilizado como material base en la construcción de celdas solares, ya que es posible monitorear y ajustar sistemáticamente el E_g ideal de ~ 1.5 eV. Por otro lado, las propiedades de materiales sintetizados en el laboratorio, presentan un particular interés por las dimensiones de los cristales. El PbS es un material semiconductor que ha sido depositado en película delgada y estudiado por presentar cristales con tamaño de grano (TG) de 2-20 nm [12], que resulta de interés tecnológico para su aplicación como material base en la construcción de dispositivos optoelectrónicos y en tecnología avanzada por mostrar efecto de confinamiento cuántico, el fenómeno es característico en los nanoestructuras y se presentan para el caso que el TG es del orden o mas pequeño que radio excitónico del correspondiente semiconductor. En este contexto, existen dos casos para el fenómeno de confinamiento cuántico: régimen efecto de confinamiento débil y efecto de confinamiento fuerte.

Para la investigación de nanopartículas, es importante considerar que el radio del exciton es mas pequeño que el TG del cristal, se tiene efecto de confinamiento cuántico de régimen fuerte, en el caso contrario se presente el confinamiento débil. El efecto de confinamiento cuántico se explica por la existencia de estados energéticos discretos en la BC. Si los cristales son de dimensiones menores que el radio de *Bohr*, se crean estados electrónicos en la BV y en la BC. Si el radio de los cristales es menor que las dimensiones del radio excitónico de *Bohr*, se presenta el efecto de confinamiento de régimen fuerte y se genera un corrimiento en E_g hacia longitud de onda λ menor, esta es la razón de incremento en E_g que ha sido estudiado y explicado sistemáticamente [6, 2].

Las celdas solares son dispositivos que transforman la energía solar en energía eléctrica, estos dispositivos son construidos desde hace varias décadas principalmente con Silicio, en forma de heterojuntas, se ha reportado que las más eficientes son las construidas con silicio tipo n y tipo p .

Sin embargo la eficiencia es de aproximadamente de 4%, el objetivo es construir las celdas solares con materiales que incrementen la eficiencia y uno de los parámetros es construir con materiales que presenten TG de 2-20 nm y el PbS es un fuerte candidato. La Figura 1.1.1 muestra (a) diagrama típico de una celda solar de heterojuntas de silicio tipo n y tipo p (b) paneles de celdas solares.



(a)



(b)

La Figura 1.1.1 (a) Diagrama de una celda solar de heterojuntas de silicio tipo n y tipo p. (b) Paneles de celdas solares.

En otras palabras, en los dispositivos fotovoltaicos son ampliamente reconocidos por la gran variedad de potenciales aplicaciones asociadas con las propiedades de los nanocristales, debidos en parte, por la alta conductividad, el fácil uso en solución y el bajo costo de producción. El uso de materiales nanocristalinos como material base en la construcción de celdas solares ha resultado de interés recientemente [13]. La Figura 1.1.2 muestra un diagrama de una celda solar construida con nanoestructuras de semiconductores PbSe.

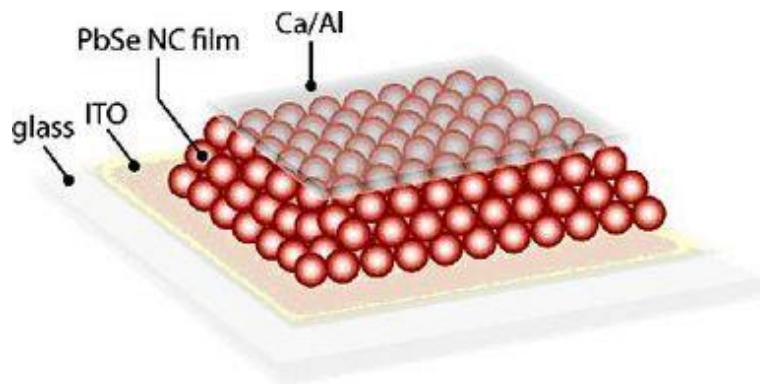


Figura 1.1.2 Diagrama de una celda solar construida nanoestructuras

La Figura 1.1.3. muestra de forma sencilla el efecto de absorción de un material semiconductor en una celda solar construida con nanoestructuras. Se puede apreciar que la absorción y la emisión es casi comparable, es decir si el tamaño del cristal es de dimensiones nanométricas, la eficiencia es por lo tanto mayor.

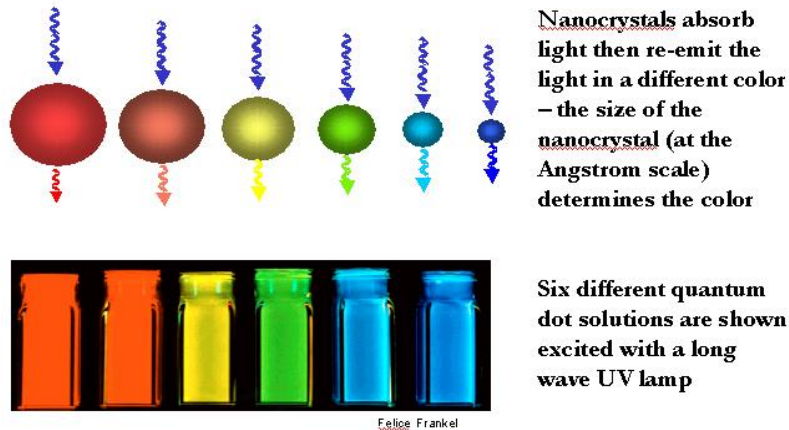


Figura 1.1.3 Efecto de absorción de una nanoestructuras.

El objetivo de este trabajo es obtener películas de Sulfuro de Plomo (PbS) impurificado con Ni^{2+} y Cu^{2+} , utilizando la técnica de Deposito por Baño Químico (DBQ), depositadas sobre sustratos de vidrio (portaobjetos) manteniendo constantes los parámetros de crecimiento; concentración de los reactivos, agitación y pH .

a. En el intervalo de temperatura de depósito $0^{\circ}\text{C} \leq T_d \leq 80^{\circ}\text{C}$

b. Impurificadas sistemáticamente con:

i. Solución que contiene el Ni^{2+}

ii. Solución que contiene el Cu^{2+}

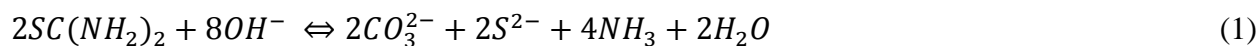
Obtenidas las películas, se procede a realizar la caracterización mediante la siguiente técnica:

Difracción de Rayos X (DRX), identificar los productos obtenidos y mediante los patrones de DRX, identificar la fase cristalina, mediante el ancho medio de los picos obtener el tamaño de grano (TG) y determinar las condiciones de depósito en la síntesis de nanocristales [14].

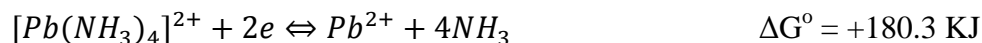
Capítulo 2

2.1. Modelo termodinámico de los equilibrios químicos

Las reacciones para el depósito de las películas PbS obtenidas en el intervalo de temperatura de depósito (T_d): $0^\circ\text{C} \leq T_d \leq 80^\circ\text{C}$, sin impurificante e impurizadas con Cu^{2+} y Ni^{2+} son investigadas empleando los correspondientes potenciales de celda en medio alcalino [16]. El potencial de celda y la energía libre de *Gibbs* se relaciona a través de la ecuación de *Nernst*: $\Delta G^\circ = -n\tau\varepsilon^\circ$, donde n es el número de equivalentes, τ es la constante de *Faraday* y ε° el potencial de celda, ΔG° es cuantificado en las diferentes etapas de las reacciones. El valor de ΔG° proporciona información termodinámica de la espontaneidad de las reacciones químicas. La formación del complejo de coordinación $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, es un parámetro clave para la liberación de los iones M^{2+} ($\text{M}^{2+} = \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$, etc.) y la lenta combinación con los iones S^{2-} , en estas condiciones la precipitación espontánea del MS, es un proceso fácilmente controlados. El crecimiento del PbS realizado de acuerdo a las siguientes etapas: (a) Se mezclan las soluciones: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_3)_2$, KOH y NH_4NO_3 , el ion complejo de coordinación $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ es generado indirectamente. (b) Los iones S^{2-} se encuentran en la solución y son generados por la disociación de la Tiourea en medio alcalino. (c) El crecimiento mencionado se realiza en etapas de manera lenta sobre la superficie y da lugar predominantemente por la hidrólisis directa de la Tiourea en la mezcla como se muestra a continuación [2, 10].



La formación del complejo (II) esta dado de acuerdo a



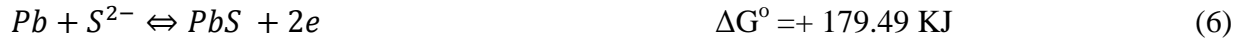
(3)



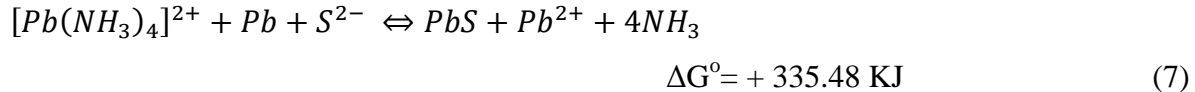
Invirtiendo el sentido (4) y sumando con (3)



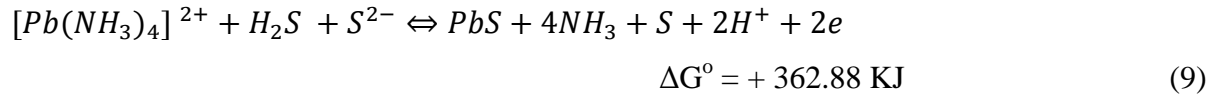
La reacción de PbS para la formación del ion S^{2-} i el Pb elemental es



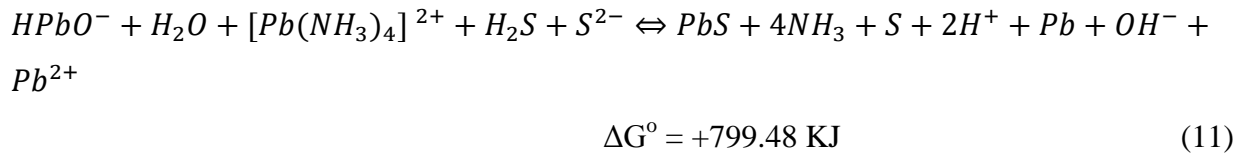
Sumando (5) y (6)



Sumando (7) y (8), Invirtiendo el sentido de la reacción (8) y sumando con (7)



Sumando (9) y (10)



Por lo tanto $\Delta G^{\circ} > 0$, la reacción no es espontánea.

Invirtiendo el sentido de la reacción (6), ΔG° cambia de signo:



Para el ion sulfuro

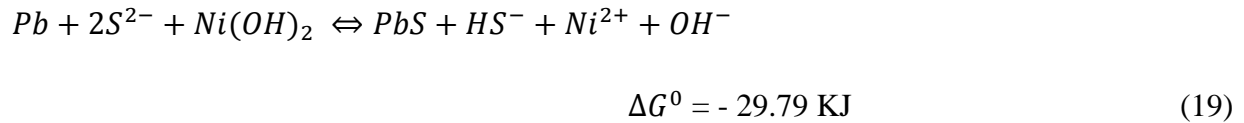


Sumando (4), (5) y (6), la reacción para el PbS es obtenida:





Sumando (14) y (18), la reaction para el PbS:Ni²⁺ esta dada por:



$$\Delta G^0 = -32.52 \text{ KJ}$$

De acuerdo a los cambios de energía libre de Gibbs y considerando los signos de la ΔG^0 , se obtiene la información termodinámica que la formación del PbS es espontánea tanto en el correspondiente intervalo de temperatura de depósito como en películas no impurificadas e impurificadas con los respectivos impurificantes Cu²⁺ y Ni²⁺.

2.2. Partículas y ondas

El desarrollo de la mecánica cuántica se inició con una idea propuesta en la tesis doctoral (1924) por *De Broglie*. En la física clásica se considera que la radiación electromagnética es un fenómeno netamente de propagación ondulatoria. Por otro lado, las investigaciones de *Einstein* y *Compton* mostraron que en determinadas circunstancias manifiesta una naturaleza característica de las partículas (cuantos). Al ser este el caso ¿Entidades físicas que consideramos como partículas (electrones, partículas alfa, protones, etc.,) bajo que condiciones manifiestan una naturaleza característica ondulatoria?

Al investigar la interacción de la radiación con la materia se pone de manifiesto la naturaleza corpuscular de la radiación electromagnética mientras que su naturaleza ondulatoria se observa la forma en que se propaga. La situación puede describirse indistintamente proponiendo que la radiación electromagnética se comporta como una onda que al interactuar con la materia manifiesta un comportamiento corpuscular, o bien, que consta de partículas cuyo movimiento está determinado por las propiedades de propagación de ciertas ondas que le están asociadas.

De Broglie, examino las características ondulatorias de las partículas en términos de algún aspecto de propagación ondulatoria en su movimiento, sin embargo para entonces se había observado que el comportamiento ondulatorio en el movimiento de una partícula, aunque este había sido investigado en múltiples ocasiones. Esto no aportaba alguna prueba, quizás la longitud de onda fuera muy pequeña comparada con las dimensiones lineales del sistema empleado para investigar el movimiento de las partículas, de modo que no es posible observar los aspectos ondulatorios. Es posible demostrar lo anterior mediante un experimento utilizando una sola rendija, realizado para demostrar la naturaleza ondulatoria de la radiación electromagnética. El dispositivo experimental para la Investigación del comportamiento ondulatorio es mostrado en la Figura. 2.2.1. En esta se observa el patrón de Difracción característico obtenido utilizando una rendija. En este patrón se presenta un máximo y varios consecutivos equidistantes, en los que la intensidad disminuye gradualmente.

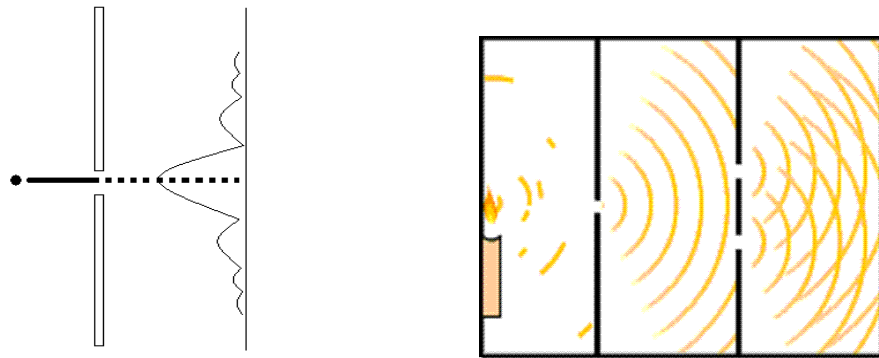


Figura 2.2.1. Fenómeno de difracción utilizando una rejilla.

Los resultados experimentales dependen en forma determinante de la relación entre la longitud de onda λ de la radiación electromagnética y la anchura d de la rendija. Para $\lambda < d$, se registra en la placa fotográfica un patrón de difracción característico del fenómeno ondulatorio; en este caso la radiación no presenta su carácter ondulatorio. Para $\lambda > d$ se observa una imagen perfectamente definida de la rendija. En este caso la radiación presenta rasgos de carácter ondulatorio. La primera tarea de *De Broglie*, consistió en establecer el procedimiento para determinar la longitud de onda.

Supuso que tanto la longitud de onda como su frecuencia ν podían evaluarse a partir de las mismas ecuaciones que se utilizan para calcular parámetros de la radiación electromagnética. Mediante la ecuación de *Plank*, la frecuencia ν de la radiación es

$$\nu = \frac{E}{h} \quad (2.1.1)$$

La longitud de onda λ se relaciona con la frecuencia ν de acuerdo a

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2.1.2)$$

El impulso p del fotón en función de la energía E es

$$p = \frac{E}{c} \quad (2.1.3)$$

De Broglie postulo que la longitud de onda y la frecuencia ν de las ondas asociadas con una partícula de impulso p y energía total E , por lo tanto la longitud de onda λ en función del momento esta dado por

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.1.4)$$

La frecuencia ν y la energía E del foton se relacionan de acuerdo a

$$\nu = \frac{E}{h} \quad (2.1.5)$$

El movimiento de la partícula esta regido por ***la propagación ondulatoria de la onda.***

2.3. Experimento de Davisson-Germer

En 1927 *Davisson* y *Germen* utilizaron un dispositivo que produce un haz de electrones con energía baja bien definida, al pasar lo electrones emitidos por el cátodo el haz incide normalmente sobre la superficie de un cristal de Níquel. Algunos de los electrones son retrodispersados por la superficie del cristal; otros, son dispersados formando un ángulo. El numero de estos se mide con un detector que consiste de una placa P. Mediante un voltaje V_r de retardo (D), ligeramente menor que V , permite llegar al punto P solo aquellos electrones que prácticamente no han perdido energía, donde se produce una corriente que registra el amperímetro M .

Al atravesar el sólido, los electrones de baja energía la pierden rápidamente, de modo que los registrados por M fueron dispersados esencialmente, en la superficie del cristal. En la Figura 2.3.1, se indica la distribución periódica de los átomos.

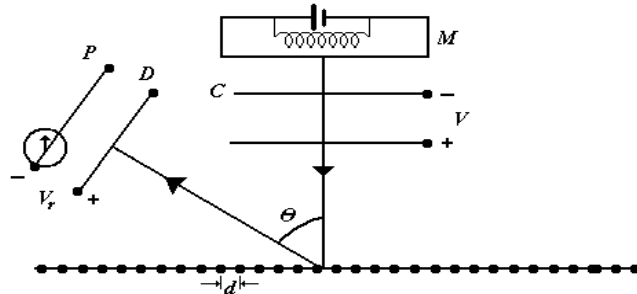


Figura 2.3.1. Dispositivo utilizado por Davisson y Germer.

Para el cristal de Níquel, distancia interatómica d (longitud de repetición de la estructura atómica) es $d = 2.15 \times 10^{-8} \text{ cm}$, comparable con la longitud de onda de *De Broglie* de los electrones incidentes.

Puesto que la característica sobresaliente de una red de difracción es su periodicidad, si el postulado de *De Broglie* es correcto el patrón de electrones dispersados por el cristal mostrarían efectos de difracción.

En la figura 2.3.2. Se muestra una gráfica de los resultados experimentales obtenidos por *Davisson y Germer* para el número $N(\theta)$ de electrones dispersados en función de el ángulo de dispersión θ , para un potencial acelerador de $V = 54.0 \text{ Volts}$.

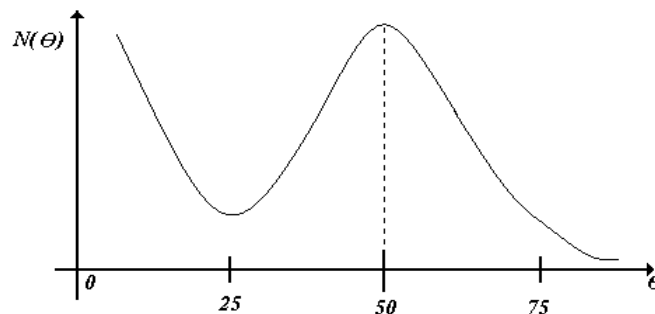


Figura 2.3.2. Grafico experimenta obtenido por Davisson y Germer.

Para θ pequeños, la distribución angular $N(\theta)$ se torna grande: la mayor parte de los electrones dispersados son reflejados especularmente (ángulo de incidencia = ángulo de reflexión).

Esto carece de importancia, ya que este comportamiento es común tanto al movimiento de corpúsculos como ondas. Sin embargo, $N(\theta)$ muestra un pico para $\theta = 50^\circ$, lo que prueba el postulado de *De Broglie*, ya que solo puede explicarse como interferencia constructiva de las ondas dispersadas por los átomos colocados periódicamente en la superficie del cristal de Níquel.

Es de observarse que no se trata de un fenómeno de interferencia de las ondas asociadas con electrones distintos, sino a las asociadas con un solo electrón y que proviene de varias partes del cristal.

2.4. Rayos catódicos y origen de los rayos X

El fenómeno de la conducción de la electricidad a través de gases enrarecidos fue objeto de múltiples investigaciones durante la segunda mitad del siglo XIX. Un alto voltaje aplicado entre el electrodo positivo o ánodo, hace fluir una corriente a través del tubo que está lleno de algún gas a baja presión. La corriente produce un vistoso patrón de capas de gas incandescente que se alternan con capas oscuras. La naturaleza exacta del patrón depende de la presión del gas así como de su composición y del voltaje. Un conjunto de fenómenos complicados, respecto a la ionización del gas, es el responsable de la conducción de la corriente y de la luz emitida por el gas, estos experimentos llevaron al descubrimiento de los **Rayos X**. *Roentgen* descubrió los **Rayos X** en 1895, cuando utilizaba un tubo de rayos catódicos aplicando alta tensión de varios kilo volts (10^3 Volts). Observó que las sales de Bario florecían al aproximarse al tubo, aunque no se percibía ninguna emisión visible de este. Este efecto persistió al envolver con una cubierta de cartón negro. *Roentgen* determinó en muy poco tiempo que la causa de la fluorescencia se originaba en el punto en el que la corriente de electrones energéticos chocaba con la pared de vidrio del tubo y puesto que desconocía su naturaleza los denominó **Rayos X**.

La Figura 3.4.1 muestra un diagrama de las componentes del tubo de rayos catódicos.

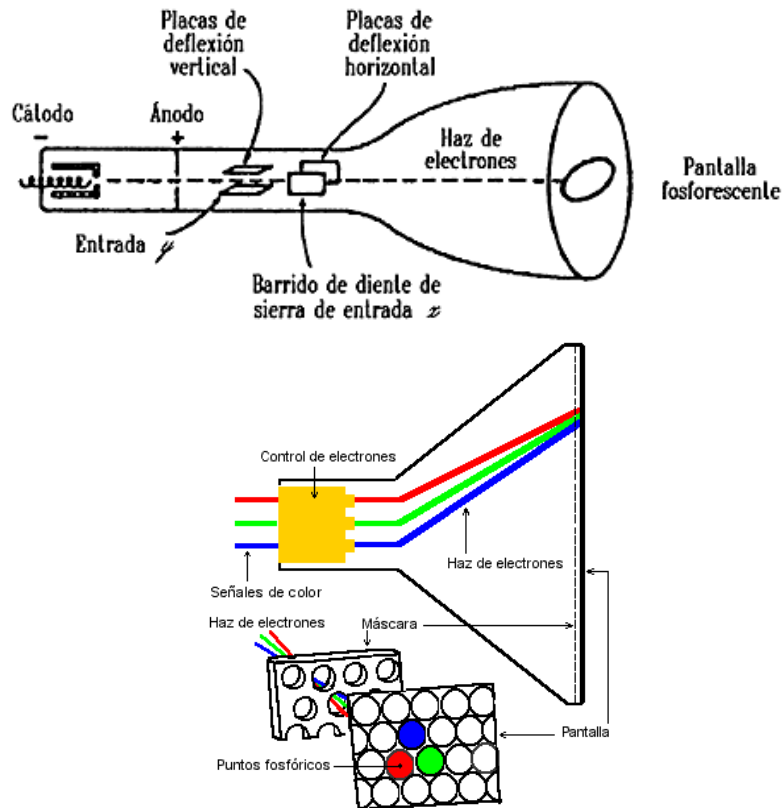


Figura 3.4.1. Componentes del tubo de rayos catódicos.

Roegten encontró que los Rayos X podían manifestarse oscureciendo placas fotográficas envueltas, descargando electroscopios y produciendo fluorescencia en diferentes sustancias. Encontró que los Rayos X pueden penetrar en materiales de número atómico bajo de espesores considerables, mientras que las sustancias de número atómico alto son relativamente opacas. Esta propiedad es la base de la técnica de fotografías de rayos X de huesos, en tejidos vivos, una técnica que usaban los cirujanos pocos meses después del descubrimiento realizado por *Roegten*, efectuó los primeros pasos para identificar la naturaleza de los Rayos X, utilizando rendijas para demostrar:

- 1. Se desplazan en línea recta.**
 - 2. No tienen carga, ya que no son desviados por campos Eléctricos y Magnéticos.**
- El descubrimiento de los Rayos X despertó interés y fueron motivo de Investigación.**

En 1899, *Haga y Wind* efectuaron un experimento de difracción con una sola rendija con los Rayos X, este experimento demostró que:

3. Los Rayos X son de naturaleza ondulatoria.

De acuerdo con el tamaño del patrón de difracción, su longitud de onda se calculo experimentalmente obteniendo $\lambda \approx 10^{-8} \text{ cms} = 10^{-10} \text{ m}$. En 1906, *Barka* concluyo que:

4. Las ondas son transversales, al demostrar que se pueden polarizar al ser dispersadas en diversos materiales.

Actualmente ya no existe nada desconocido respecto a la naturaleza de los Rayos X. Se trata de Radiación Electromagnética que tiene exactamente la misma naturaleza que la luz visible, salvo que su longitud de onda es de varias órdenes de magnitud más pequeña. Thompson proponía que los Rayos X son radiación Electromagnética de alta energía y longitud de onda muy pequeña comparable con las dimensiones atómicas y que podía esperarse que este tipo de radiación se emitiera desde el punto en que los electrones se aceleran muy rápido al detenerse totalmente y de acuerdo con la mecánica clásica, todas las partículas cargadas aceleradas emiten radiación dada por la expresión

$$\left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle = \frac{q^2 z_0^2 \omega^2}{12\pi c^2} \quad (2.4.1)$$

Donde q es la carga de la partícula acelerada, ω la frecuencia de oscilación y c la velocidad de la luz. Los ángulos en que las que se registran las reflexiones, se puede determinar su estructura cristalina. La técnica de difracción de Rayos X (DRX), permite investigar de manera sencilla las propiedades estructurales de la materia. La información obtenida mediante esta técnica de caracterización es: fase cristalina, distancia interplanar, parámetro de red y tamaño de grano. Con esta información es posible investigar las propiedades cristalográficas de los diversos material desconocidos y de esta manera identificar los correspondientes compuestos, así como también materiales obtenidos artificialmente en el laboratorio de manera experimental.

2.5. Rayos X, principios y aplicación en la investigación de la estructura cristalina de la materia

En 1928, *G. P. Thompson* observó efectos de difracción en la transmisión de electrones a través de cristales. Hizo pasar un haz colimado de electrones por una película policristalina. El espesor de la película fue de $\sim 10^{-5}$ cm y aun así es necesario que la energía de los electrones sea de 10^4 eV, de manera que no fuera muy grande la pérdida de energía al atravesar la película. Al pasar por los cristales, que se encuentran orientados en la película, los electrones encontraron algunos, para los que el conjunto de ángulos de dispersión satisfagan la Ley de *Bragg* ($2d \sin \theta = n\lambda$). Los electrones serán dispersados formando preferentemente, estos ángulos. Puesto que $\frac{d}{\lambda}$ es pequeño ($\lambda \sim 5 \times 10^{-2}$ Å) los ángulos de dispersión serán también pequeños, este patrón es observado en la dispersión de radiación electromagnética (Rayos X). En este análisis es una prueba convincente del comportamiento ondulatorio de los electrones. Los ángulos de dispersión medidos en el patrón angular para los electrones coinciden con los calculados basados en la longitud de onda predicha por el postulado de *De Broglie*. En un manómetro de presión, muy sensible se registraron los átomos dispersados. El patrón obtenido para los átomos de Helio fue semejante al observado por *Davisson-Germen* para la dispersión de electrones. Así mismo, la ubicación angular del pico de difracción concordó con el que debía esperarse para la longitud de onda predicha por el postulado de *Broglie*.

2.6. Redes cristalinas

Una red cristalina es un conjunto tridimensional de átomos, moléculas o iones que forman modelos geométricos ordenados; cada unidad de la red ocupa un sitio en esta. El arreglo ordenado de componentes de la red de un cristal hace que se encuentren en hileras y planos bien definidos, cuando se observan desde ciertos ángulos. La posición de los planos determina alguna de las propiedades del cristal tales como la conducción del calor, la electricidad, refracción de la luz u otras formas de radiación electromagnética así como la forma predecible de romperse como los diamantes, gemas o rubíes. Con esta definición, un cristal es un arreglo ordenado, periódico de moléculas, átomos o iones. Sin embargo en un vidrio no existe ni periodicidad, orden en los átomos, moléculas o iones.

Por tanto un vidrio no es un cristal. La mayoría de la gente utiliza el término vidrio como sinónimo de cristal, lo que es totalmente erróneo. Se puede plantear un sistema de coordenadas para describir los planos en los cristales si el sitio que ocupa cada red se considera como un punto en un sistema coordinado tridimensional.

Después, se puede describir la posición de cada punto mediante las coordenadas (x, y, z) y cada eje, mediante una proyección lineal de puntos, es decir, sitios de las redes. Sin embargo es difícil visualizar este sistema debido a que los ejes (x, y, z) se proyectan a través de cada sitio de la red. Para simplificar, se considera primero el orden de los sitios que ocupan las redes y los ejes situados en las dos dimensiones del plano xy en un sistema cúbico como lo muestra la Figura 3.6.1.

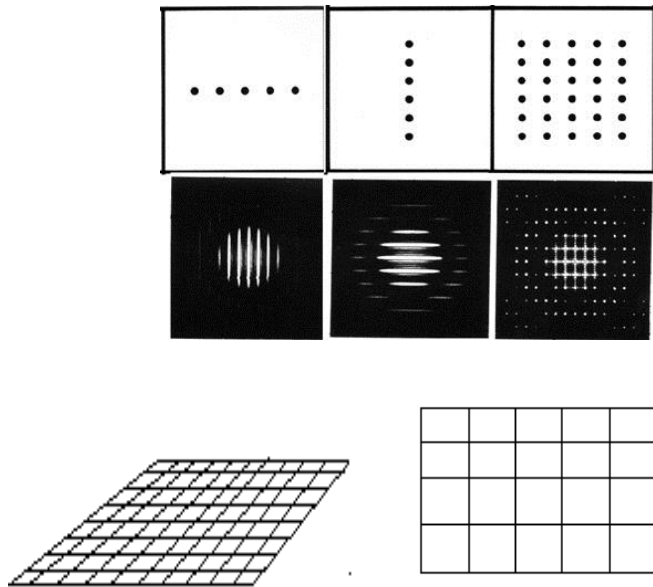


Figura 3.6.1. Diagramas en redes cristalinas bidimensionales

Con esta misma idea se puede extender a los planos xz, yz . En este caso, las rejillas son idénticas a las del plano xy excepto en la forma en que están orientadas. Cuando estas se ensamblan, se puede visualizar una estructura de coordenadas tridimensionales que produce la red cúbica en sentido geométrico. Este modelo hace posible la deducción de que los planos descritos por los puntos de intersección de los ejes x, y, z se encuentran a la distancia unitaria característica en la dirección de la coordenada x .

En otras palabras; se encuentran espaciados equidistantemente a lo largo de una serie. Los ejes xy son paralelos entre si como lo muestra la Figura 3.6.2.

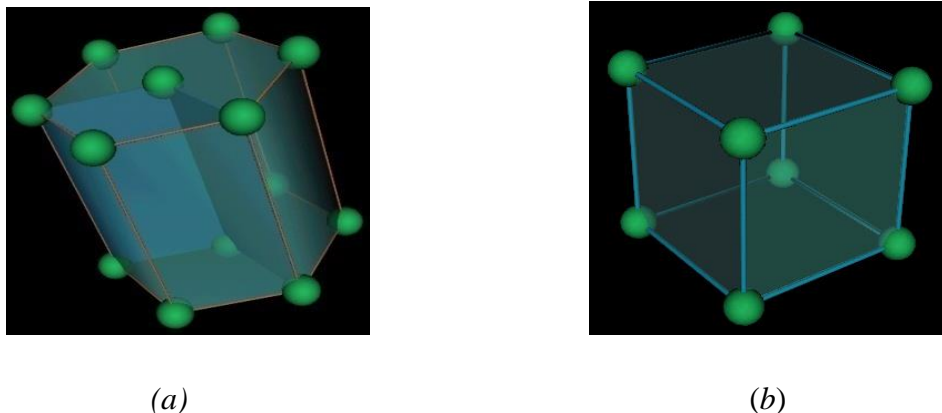


Figura.3.6.2. Arreglo tridimensional de la estructura en fase (a) Hexagonal, (b) Cúbica.

Considerando de esta forma una red cúbica, cada plano se encuentra a una distancia $x = 1$ de sus planos vecinos más cercanos. Como los planos son paralelos, únicamente se podrán interceptar en el infinito; por tanto, estarán descritos por los puntos de las redes o sitios, que se extienden al infinito, tanto en z como en y , de ahí resulta que este conjunto particular de planos de un cristal puede describirse con los índices de *Weiss*:

$$x = 1, y = z = \infty$$

Debido al arreglo simétrico de los puntos de la redes, se puede visualizar una serie de planos xz paralelos y espaciados unos de otros a una distancia unitaria a lo largo del eje de las y , una serie similar de planos yz , para este caso los índices de *Weiss* son:

$$y = 1, y = z = \infty, z = 1, x = y = \infty$$

A pesar de que los índices de *Weiss* proporcionan una descripción lógica de los planos de la red de un cristal, dichos planos se clasifican mas comúnmente por los índices de *Miller*, que se definen simplemente como el inverso de los índices de *Weiss* de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Índices de Miller} = 1/\text{índices de Weiss.}$$

Ya que de cualquier valor finito dividido en infinito es igual a cero, el índice de infinito de *Weiss* se convierte en el índice cero de *Miller*. Para este caso se presentan las relaciones de la forma siguiente:

Índices de *Weiss* 1, ∞ , ∞ , ∞ , 1, ∞ , ∞ , ∞ , 1

Índices de *Miller* 1, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 1

Sin embargo, puesto que el sistema de planos que contienen los índices de *Miller* (010), (100) tiene las mismas orientaciones relativas designadas por (100), pueden clasificarse todos como planos 100. Si una serie de planos se colocan entre los planos 100, sus índices de *Weiss* serán $\frac{1}{2}$, ∞ , ∞ ∞ , $\frac{1}{2}$, ∞ ∞ , ∞ , $\frac{1}{2}$ y sus índices de *Miller* serán 200, 020, 002. Otros índices de *Weiss* fraccionarios se utilizan en la misma forma. Al imaginar un arreglo cúbico de puntos, es fácil encontrar una serie de puntos que cortan al eje *x* y al eje *y* a una distancia unitaria entre los planos que se extienden al infinito a lo largo de la dirección *z* para estos planos los índices de *Weiss* son 1,1, ∞ y los índices de *Miller* son 110.

En una red cúbica cristalina que no es simétrica como en el sistema cúbico, la distancia unitaria puede ser diferente para los ejes separados, y para los ángulos de 90°. Sin embargo, se aplica el mismo método de descripción si *a*, *b*, *c* representan las distancias unitarias de los ejes *x*, *y*, *z* y alfa, beta y gamma (α , β , γ) representan los ángulos entre los ejes del sistema coordinado de un cristal. La Figura 3.6.3. (a) Muestra el arreglo tridimensional de la estructura cristalina de la fase hexagonal. La Figura 3.6.3 (b) Muestra el arreglo tridimensional de la estructura cristalinas en fase la fase cúbica.

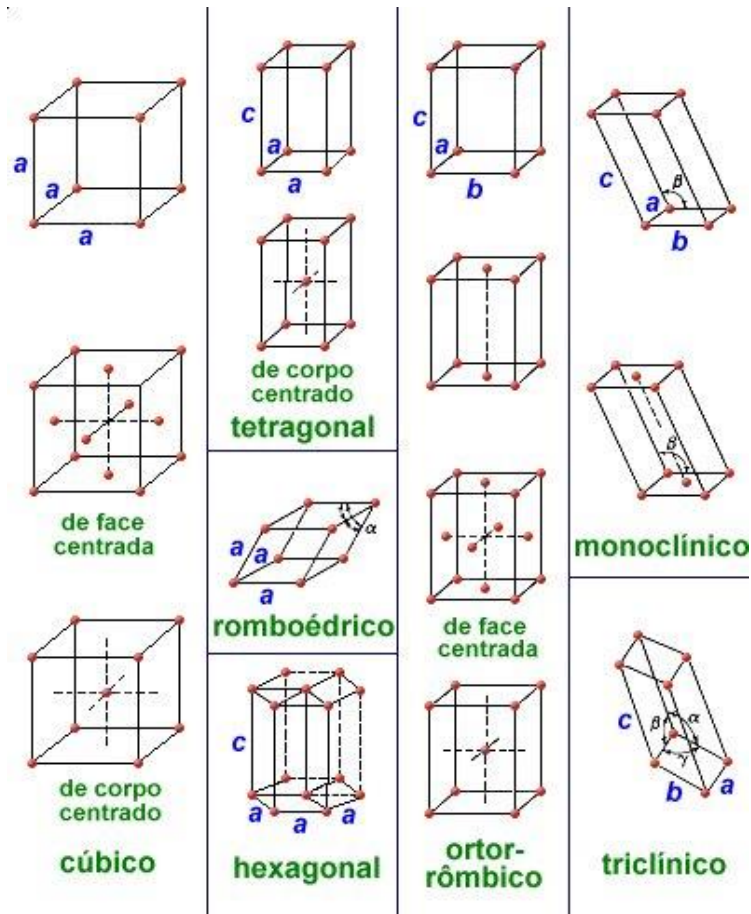


Figura. 3.6.3. Celdas de Bravais.

El uso de la Difracción de los Rayos X para analizar la estructura de los cristales, data del descubrimiento de los efectos de difracción en muestras de un monocristal, efectuados por *Von Laue* en 1912. *Laue* predijo que los átomos de un espécimen monocristalino produciría la difracción de un haz de rayos X monocromático, originando una serie de haces difractados cuyas direcciones e intensidades dependerían de la estructura reticular y la composición química del cristal. Estas predicciones se verificaron en un plazo de tiempo muy corto, gracias a los trabajos de *Friedrich* y *Knippang*.

La ubicación de los máximos de difracción fue explicada por *N. L. Bragg*, a base de un modelo simple en el que se supone que la radiación X se refleja especularmente desde los planos sucesivos de los diversos sistemas $[h\ k\ l]$ donde h, k, l son los índices de *Miller* para el cristal, en el que los máximos de difracción solo se encuentran para direcciones de incidencia y reflexión tales que las reflexiones de los planos adyacentes de un sistema interfieren en forma constructiva con diferencia de fase. **La Figura 3.6.3. Muestra las celdas unitarias de Bravais.**

Por lo tanto si la longitud de onda de la radiación incidente sobre un sólido es del orden o menor que la constante de la red, aparecen haces difractados en direcciones de propagación del haz incidente. Como se menciono antes, la técnica de Difracción de Rayos X (**DRX**) es utilizada para investigar las propiedades estructurales de la materia. Esta es una herramienta poderosa y mediante la obtención de los difractogramas de Rayos-X y de la interpretación de los difractogramas se obtiene información de la estructura cristalina del material. Estos difractogramas son obtenidos directamente y son comparados con los estándares que se encuentran integrados al equipo. En los difractogramas de Rayos X, se grafica la intensidad contra el ángulo de incidencia (2θ). En estos espectros aparecen picos localizados en las posiciones angulares (2θ), contra la intensidad. En el caso en que el material a investigar no tiene estructura cristalina (periodicidad atómica o molecular) no aparecen picos bien definidos en los difractogramas [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17].

2.7. Ley de Bragg

Considerando los planos paralelos de la red a una distancia d como se muestra en la Figura 2.7.1. Los haces incidentes forman un ángulo θ respecto de los planos, la diferencia en la trayectoria óptica (con el índice de refracción igual a la unidad) es $2d\sin\theta = n\lambda$, como se muestra en la Figura 2.7.1. De esta, tenemos que la diferencia de camino óptico debe ser igual a múltiplos enteros de la longitud de onda, es decir: $r_1 - r_2 = n\lambda$ y $r_1 - r_2 = 2d\sin\theta$, para que los haces emergentes interfieran constructivamente se debe satisfacer la denominada **Ley de Bragg**.

Donde λ es la longitud de onda incidente, y n un numero entero que corresponde al orden de interferencia. La reflexión de *Bragg* puede producirse únicamente para longitudes de onda λ menores a $2d$.

Dadas las dimensiones de los parámetros de red (4 \AA), radiación o partículas con lo longitudes de onda de ese orden pueden usarse para producir efectos de difracción; un ejemplo se presenta en la Difracción de Rayos X y electrones

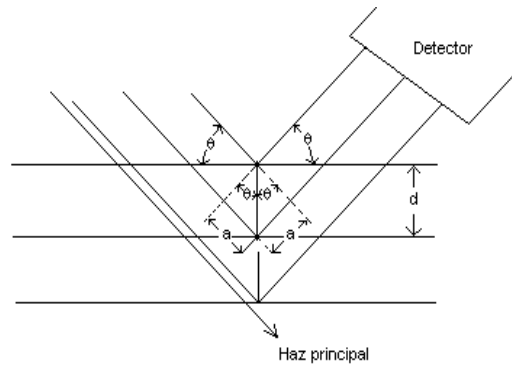


Figura 2.7.1. Difracción de rayos-X.

3.1. Parte Experimental

Las concentraciones, pH, agitación mecánica para el crecimiento de las películas de PbS son obtenidas en el intervalo de temperatura de depósito (T_d): $0^\circ\text{C} \leq T_d \leq 80^\circ\text{C}$ con subintervalos de 0, 10, 20, ..., 80°C y PbS no impurificado e impurificado en las películas depositadas sobre sustratos de vidrio son obtenidas utilizando la técnica de Depósito por Baño Químico (DBQ). Las concentraciones y la correspondiente T_d se muestran en la tabla I [2, 10, 15]. Las soluciones utilizadas a las respectivas concentraciones son preparadas con agua desionizada de resistividad $18.2 \text{ M}\Omega$. Las soluciones son mezclando a temperatura ambiente y las reacciones se realizaron manteniendo la T_d en cada caso. Para las películas impurificadas se mantiene constante la $T_d = 80^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Los sustratos de vidrio fueron tratados químicamente sumergidos en una solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ durante 24 h, lavados con agua desionizada y secados con un flujo de aire caliente.

PbS $0 \leq T_d \leq 80^\circ\text{C}$		Impurificadas $T_d = 80^\circ\text{C}$	
Reactivo	concentracion (Molar)	impurificante	Concentracion (Molar)
Pb(COOH)₂	0.02	Ni (NO₃)₂	0.02
KOH	0.50	Cu (NO₃)₂	0.50
NH₄NO₃	1.50		
SC(NH₂)₂	0.20		

Tabla I. Concentraciones, N° de pH utilizados para el crecimiento de las películas CdS y CdCO₃.

Nosotros destacamos la importancia de formación del ion complejo de coordinación de fórmula química $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_4]^{2++}$, es determinante para la liberación de iones Pb^{2+} y lenta combinación con los iones S^{2-} . El ion Pb^{2+} es generado por disociación de . Mediante el uso de la técnica DBQ ha sido reportada como una clave importante para el control del complejo de coordinación $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ [12, 13].

El complejo cadmio (II), $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, se generó en la reacción, KOH, NH_4NO_3 . Los detalles experimentales para la obtención de las películas y el equipo utilizado son reportadas [2, 10, 15].

3.2. Películas de PbS obtenidas en el intervalo de temperatura $0^\circ\text{C} \leq T_d \leq 80^\circ\text{C}$

- (a) La T_d es seleccionada y ajusta para evitar cambios bruscos durante el crecimiento y no exista el control correspondiente.
- (b) El Acetato de Plomo y KOH y NH_4NO_3 , son mezclados para generar el complejo de coordinación de cadmio (II) por lo tanto, para permitir que el proceso lento en la superficie del sustrato tendrá lugar predominantemente por hidrólisis directa de la Tiourea en la mayor parte del baño de reacción.

3.3. Películas impurificadas con Ni^{2+} y Cu^{2+}

Se obtiene películas impurificadas con diferente volumen de la correspondiente solución que contiene el impurificante: Ni^{2+} y Cu^{2+} . La técnica detallada en la síntesis de películas impurificadas sistemáticamente ha sido reportada [12, 13]

Las películas son etiquetadas PbSNi_0 , para la muestra no impurificada y PbSNi_2 , PbSNi_3 ,..., PPbS_{12} , para las muestras impurificadas con el volumen de 2, 3,..., 12 mLs de la solución que contiene el Ni^{2+} , de la misma manera son etiquetadas para las muestras impurificadas con Cu^{2+} , PbSCu_2 , PbSCu_3 ,..., PbSCu_{10} , respectivamente.

3.4. Equipo de difracción de Rayos X

Para obtener experimentalmente los espectros de difracción de rayos X, se grafica el ángulo de incidencia del haz 2θ contra la intensidad en unidades arbitrarias. Para un material cristalino los difractogramas obtenidos presentan un conjunto de picos localizados en posiciones angulares (2θ) dependiendo de la orientación de los átomos iones o moléculas del cristal. Estos picos son comparados con los estándares integrados en el equipo.

Utilizando la técnica Difracción de Rayos X (**DRX**), es posible investigar la estructura cristalina de la materia y parámetros relacionados con esta, como tamaño de grano (TG), parámetro de red (a) y distancia Interplanar (DI).

Figura 3.4.1. Muestra el arreglo esquemático del difractómetro de rayos X, ilustrando algunas de sus partes.

El equipo comúnmente utilizado para obtener los patrones de **Difracción de Rayos X**, es un difractómetro **Siemens D-5000** acondicionado con un tubo con ánodo de cobre emitiendo en la línea $k_{\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$. En la figura 3.4.1 Se muestra el arreglo esquemático de un difractómetro y se ilustra algunas de las partes que constituyen este equipo. Inicialmente, el detector se sitúa a un ángulo de 2θ próximo a cero ($\sim 4^{\circ}$). Se conecta el sistema de medida de registro de radiación en función del ángulo 2θ . Conocida λ puede calcularse el valor de las distancias interplanares por la ley de **Bragg**. La resolución estimada en los cálculos de dichas distancias interplanares es superior a 0.002 \AA .



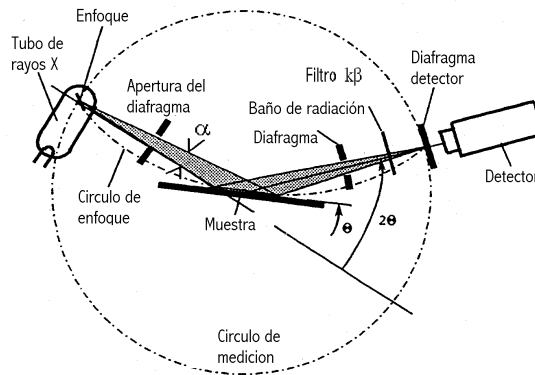


Figura 3.4.1. Arreglo esquemático del difractómetro de rayos X, ilustrando algunas de sus partes.

Capítulo 4

Resultados

Interpretación de los espectros de difracción de Rayos X.

Las películas obtenidas en este trabajo, fueron sintetizadas mediante la técnica de Depósito por Baño Químico (DBQ) y caracterizadas mediante Difracción de rayos X (DRX). Esta técnica se aplica para investigar las propiedades estructurales en materiales cristalinos. Debe mencionarse que un cristal no es igual a un vidrio. En un material cristalino, los átomos iones o moléculas se encuentran perfectamente ordenados y presentan periodicidad, sin embargo en un vidrio no existe este orden.

4.1. Espectros de difracción de Rayos X (DRX) de las Películas obtenidas en el intervalo de temperatura de deposito (T_d): $80^\circ\text{C} < T_d < 0^\circ\text{C}$.

La Figura 4.1.1. Muestra los difractogramas de DRX de las películas de PbS obtenidas en forma individual en el intervalo de temperatura de deposito T_d : $80^\circ\text{C} < T_d < 0^\circ\text{C}$. Los espectros son colocados de forma ascendente con la T_d comenzando en $T_d = 0^\circ\text{C}$, en la parte superior corresponde a $T_d = 90^\circ\text{C}$. Como primer paso, en el espectro de DRX se debe observar la existencia de picos, como se menciono antes, es una condición que se debe cumplir para utilizar la técnica de DRX. En este caso el material presenta un conjunto de picos, por lo tanto el material es cristalino, en algunos casos no se presentan picos; lo que implica que el material es amorfo y la técnica no puede ser utilizada para identificar el correspondiente material.

En los espectros se identifican los correspondientes picos, para este caso los espectros son identificados mediante los picos localizados en las siguientes posiciones angulares: $2\theta = [26.00, 30.07, 43.10, 51.00, 53.48]$, pertenece a PbS en fase cubica tipo NaCl de acuerdo a los estándares JCPDS 05-0592. En la parte superior de los picos, se muestran los planos correspondientes [111], [200], [220], [311]. De estos difractogramas, se observa que el la película PbS10 presenta orientación preferencial al plano [200], esto se asocia por La mayor intensidad comparadas con las otras películas, también en esta película se aprecia pico bien definidos, esto es por la buena calidad cristalina. Los espectros son comparados entre si y en todos se aprecia La existência de una fase y no existe evidencia de formación de algum otro material diferente al PbS.

La temperatura de deposito es un parâmetro en este trabajo y no favorece la formación de otro material diferente al PbS así como otra fase cristalina como se há reportado en otros trabajos de investigación.

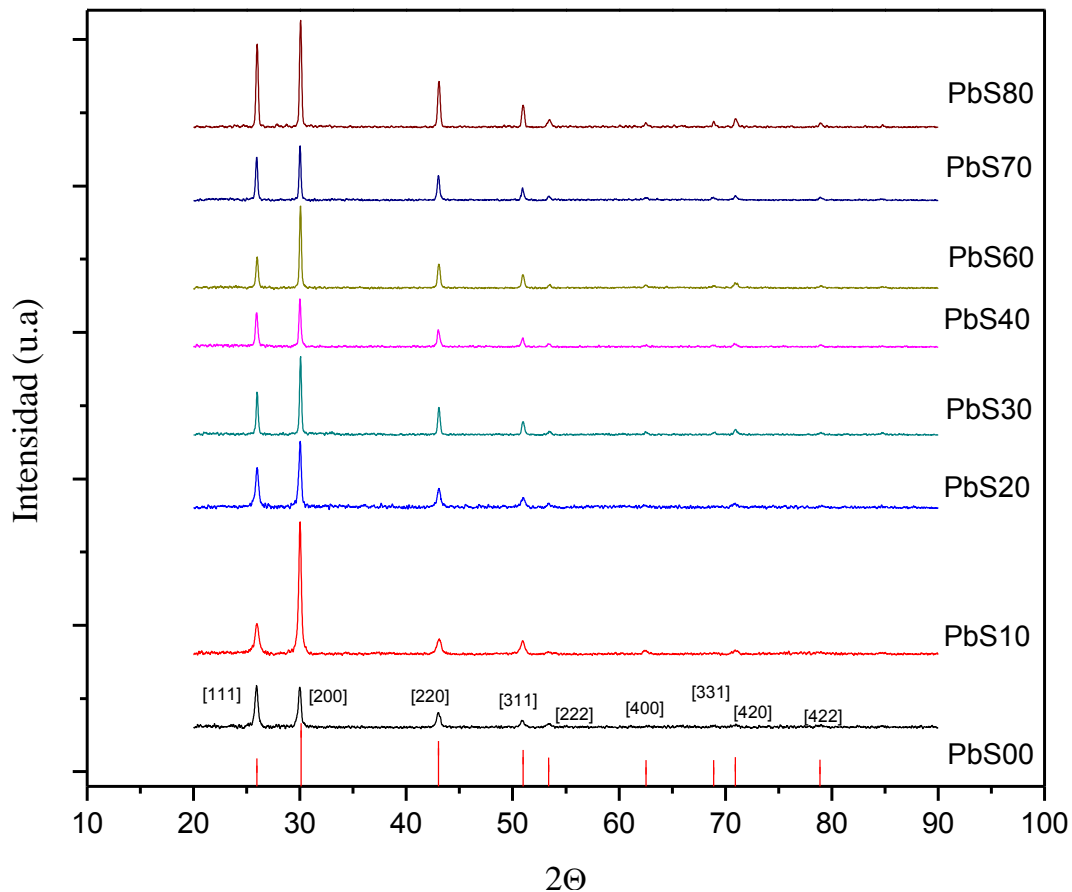


Figure 4.1.1. Difractogramas de DRX de las películas de PbS obtenidas en el intervalo de temperatura de deposito: $80^{\circ}\text{C} < T_d < 0^{\circ}\text{C}$.

Mediante la formula de *Deybe-Scherrer*

$$TG = \frac{k \lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}$$

Donde $\Delta(2\theta)$ es el ancho medio del pico, θ el ángulo de incidencia y $k = 0.89$, la constante de *Scherrs*. Utilizando la longitud de onda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$,

$$TG = \frac{(0.89)(1.54 \text{ \AA})}{\Delta(2\theta)\cos\theta}$$

El ancho medio del pico correspondiente al plano [200] el promedio del TG es calculado. La Figura 4.2.2. muestra el grafico del TG contra la T_d de las películas de PbS obtenidas en el intervalo $T_d = 80-0^{\circ}\text{C}$, en este grafico se observa que el TG las películas se encuentra en el intervalo 34-20 nm, para la muestra PbS10 se puede ver un mínimo relativo de ~ 20 nm. En este grafico, es posible ver que el TG disminuye de forma oscilatoria en el intervalo $80^{\circ}\text{C} < T_d < 0^{\circ}\text{C}$, con cambios significativos para la película PbS10 y PbS20 respectivamente. Este fenómeno se atribuye a la estabilidad de los nanocristales (NCs). De los resultados se observa que el TG se incrementa de forma oscilatoria con T_d , en este caso, para $T_d = 10^{\circ}\text{C}$ el TG es de aproximadamente 20 nm y es de interés utilizar esta técnica para la obtención de NCs ya que es posible obtener NCx a bajo costo con equipo sencillo y en condiciones normales de laboratorio.

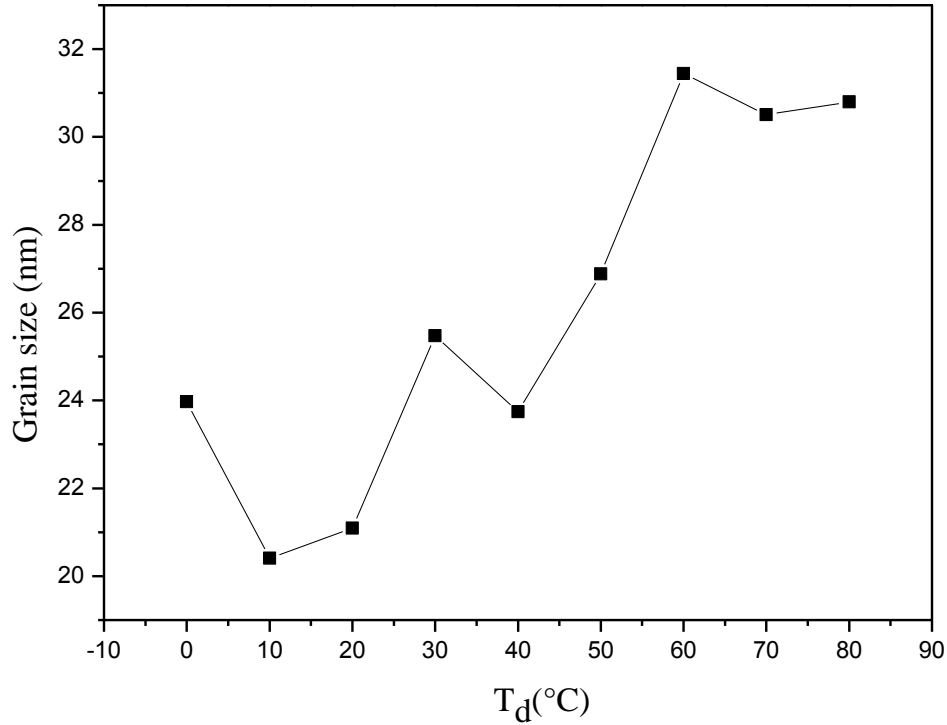


Figure 4.2.2. Tamaño de grano promedio (TG) en la correspondiente temperatura de deposito : $T_d = 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 0^\circ\text{C}$ tomando el plano cristalino [111].

4.2. Películas de PbS impurificadas con $V_{[\text{Cu}^{2+}]}$

La Figura 4.2.1 muestra los difractogramas de XRD de las películas impurificadas con diferentes niveles de $V_{[\text{Cu}^{2+}]}$ y la no impurificada dopada colocada en la parte inferior. En estos espectros, se identifica picos localizados en las posiciones angulares: $2\theta = [26.00, 30.07, 43.10, 51.00, 53.48]$. En los respectivos espectros, se aprecia los planos cristalinos [111], [200], [220], [311], [222] respectivamente, comparando los picos con los reportados en los estándares se observa que todas las películas depositan en fase cubica de acuerdo a los patrones JCPDS 05-0592.

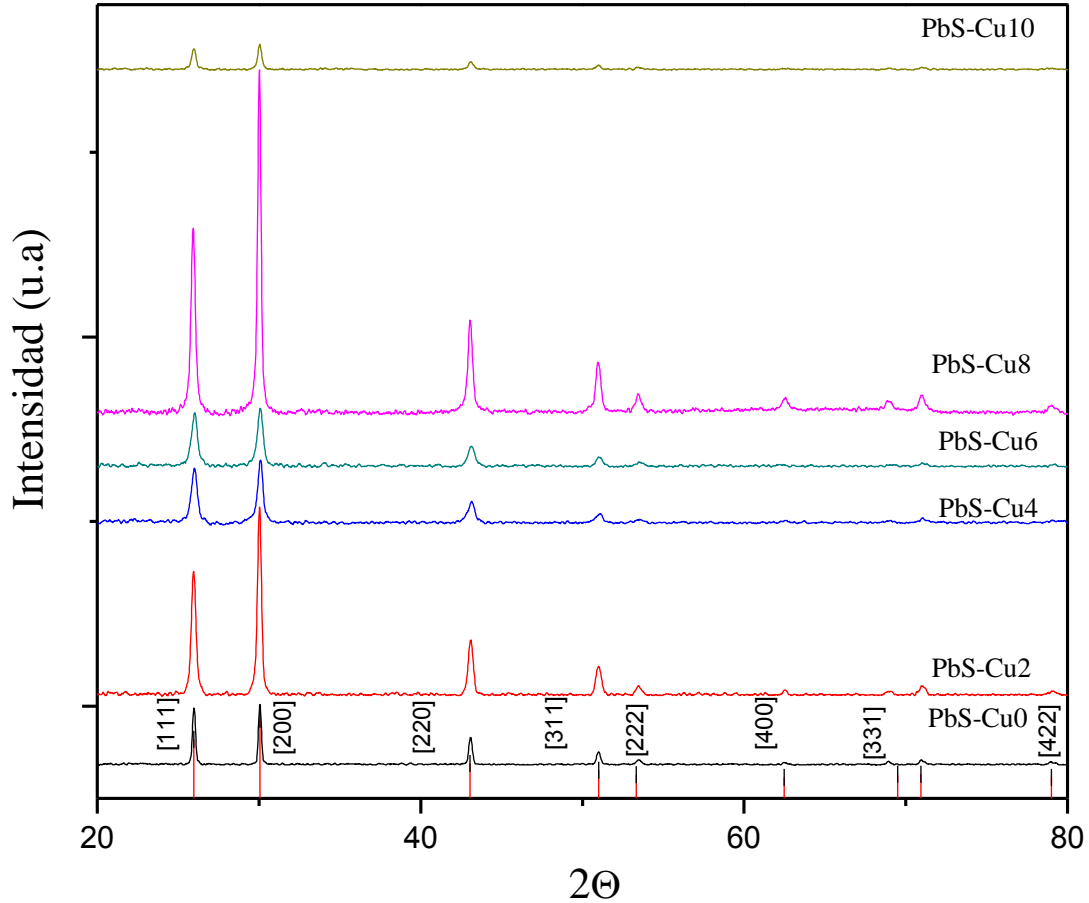


Figura 4.2.1 muestra los difractogramas de XRD de las películas impurificada con $V_{[Cu^{2+}]}$ y la no impurificada.

De esta Figura se aprecia que el espectro de XRD para la película PbSCu8, presenta orientación preferencial al plano [111] y con buena calidad cristalina por la forma bien definida de pico. El máximo en intensidad de esta película, se explica por la existencia de un gran número de planos [111] o que los planos [111] presentan pocos defectos como fallas de apilamientos o desorden policristalino. Las intensidades relativas de las películas: PbSCu2 y PbSCu8 de los planos [111], [200], [220] son aproximadamente iguales en intensidad. Para la película PbSCu2 el plano cristalino [111] presenta mayor intensidad comparada con las otras películas impurificadas y la no impurificada. Este fenómeno se atribuye a al efecto del impurificante.

Sin embargo las películas PbSCu6-PbSCu10 presentan pequeñas intensidades de los picos asociados con los correspondientes planos cristalinos observados en los espectros de difracción para las películas impurificadas, el efecto del impurificante produce desorden policristalino así como desorden en la red cristalina.

La Figura 4.2.2. Muestra el grafico del TG contra el volumen de impurificante $V_{[Cu^{2+}]}$ para el plano cristalino [111]. De este grafico se aprecia claramente la disminución del TG con el incremento del volumen $V_{[Cu^{2+}]}$ de impurificante. Para las películas impurificadas, se aprecia disminución significativa del TG de forma oscilatoria, es decir no muestra una dependencia analítica, sin embargo para las películas PbSCu4 y PbSCu6 el TG no cambia significativamente y presenta un mínimo relativo de ~ 18 nm, en otras palabras; para los niveles de impurificante de 4 y 6 mLs de $V_{[Cu^{2+}]}$ se obtiene nanocristales.

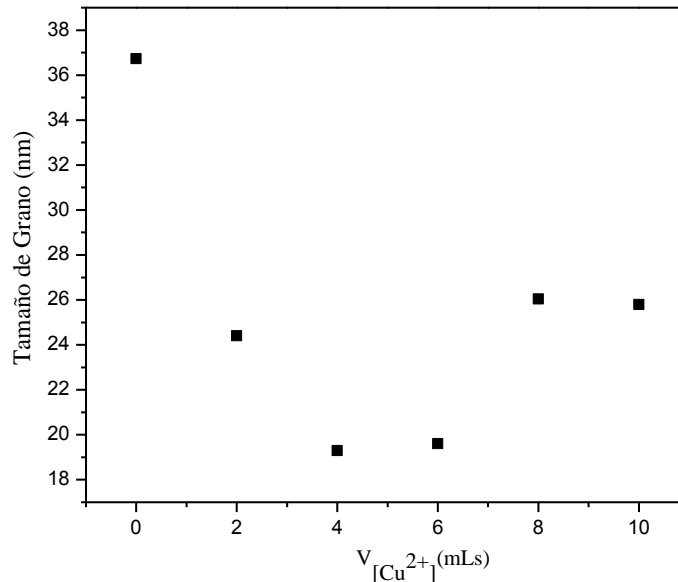


Figura 4.2.2. Grafico de el TG contra el volumen de $V_{[Cu^{2+}]}$ para el plano cristalino [111].

4.3. Películas de PbS impurificadas con $V_{[Ni^{2+}]}$

La Figura 4.3.1 muestra los difractogramas deXRD de las películas impurificadas con $V_{[Ni^{2+}]}$ y la no impurificada. Como en los casos anteriores, los espectros son colocados en orden ascendente con el nivel de impurificante. En la parte inferior la película sin impurificante y en la parte superior la impurificada PbSNi12.

En estos espectros, se identifican los picos localizados en las posiciones angulares: $2\theta = [26.00, 30.07, 43.10, 51.00, 53.48]$. En los respectivos espectros, se aprecia los planos cristalinos [111], [200], [220], [311], [222] respectivamente, comparando los picos con los reportados en los estándares se observa que todas las películas muestran fase cubica de acuerdo a los patrones JCPDS 05-0592.

El espectro de XRD para la película PbSNi2 se aprecia orientación preferencial al plano [111]; esto confirma buena calidad cristalina por la forma bien definida de los picos. Un valor máximo en intensidad, esto se explica por la existencia de un gran número de planos [111] o que los planos [111] presentan pocos defectos. Las intensidades relativas en las películas: PbSNi2 y PbSNi4 presentan los planos [111], [200], [220] son aproximadamente iguales en intensidad. Para la película PbSNi2 el plano cristalino [111] presenta mayor intensidad. Este fenómeno se atribuye al efecto del impurificante, como se menciono anteriormente para las películas impurificadas con $V_{[Cu^{2+}]}$. La pequeña intensidad de los picos asociados con los correspondientes planos cristalinos observados en los espectros de difracción para las películas impurificadas PbSNi6-PbSNi12, indican que las películas presenta cristales de dimensiones de nanómetros, o nanocristales, es decir el efectos del impurificante para $V_{[Ni^{2+}]}$ mayores a 4 mLs, favorece la formación de nanocristales. La forma no simétrica de los picos en los difractogramas es debido al carácter amorfo del sustrato de vidrio utilizado y también a la presencia de nanocristales de las películas de PbSNi. El efecto se asocia con cristales de dimensiones nanométricas en las películas impurificadas con el correspondiente volumen de $V_{[Ni^{2+}]}$

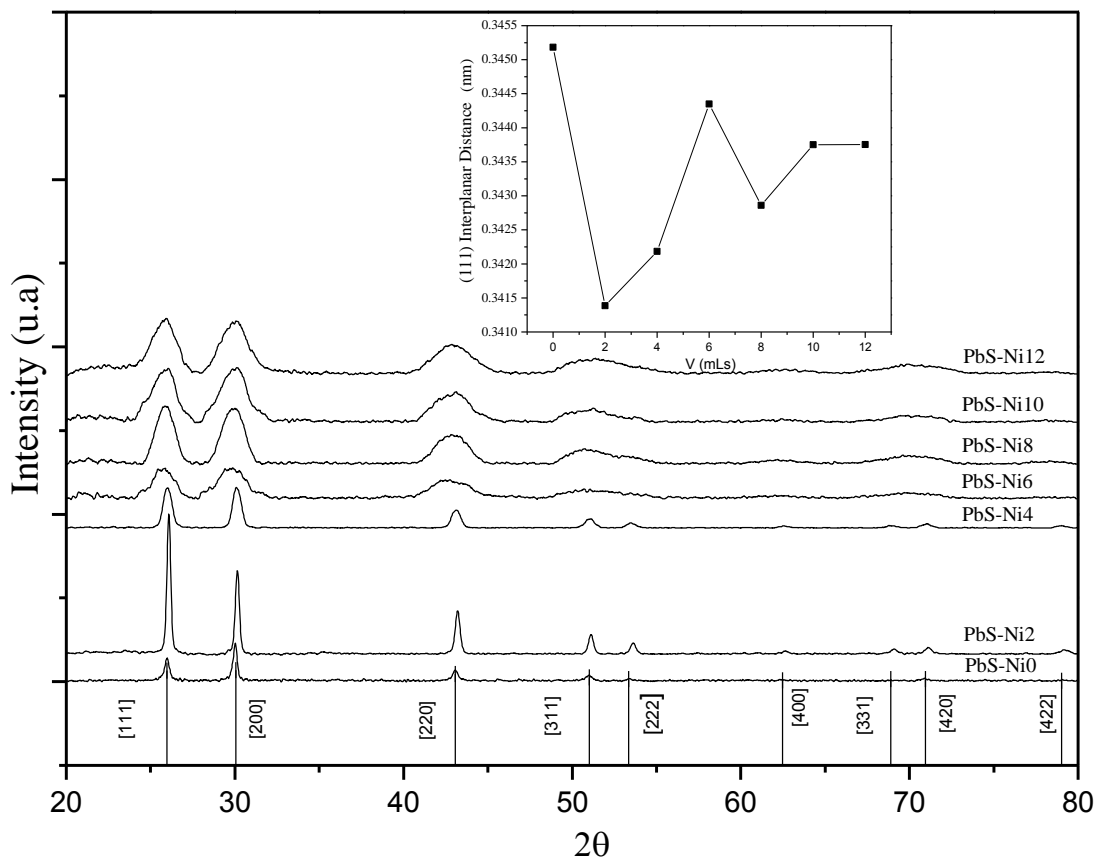


Figura 4.3.1 Difractogramas de XRD de las películas impurificadas con $V_{[Ni^{2+}]}$ y la no impurificada. En el inset de la parte superior derecha se muestra un grafico de la DI contra el volumen de Impurificante

En el recuadro superior de la figura 4.3.1 se muestra la distancia interplanar (DI) correspondiente al plano cristalino [111] de la fase zblenda (ZB). La DI, en principio la ID disminuye con el $V_{[Ni^{2+}]}$ debido a la presencia de Ni^{2+} que ocupa las vacancias en la red del PbS y finalmente alcanza un valor máximo relativo en la muestra PbSNi6. Una posible explicación de este comportamiento de puede ser dado a continuación. Los radios iónicos son: $Pb^{+2} = 1.21 \text{ \AA}$, $S^{2-} = 1.84 \text{ \AA}$ y $Ni^{2+} = 0.69 \text{ \AA}$, por lo tanto, para una concentración relativas de Ni^{2+} los iones se colocan en su mayoría y son localizados en (i) las vacancias del Pb^{2+} , llenando completamente estas vacancias (ii) En los intersticios provocados por la deficiencia de Pb^{2+} (iii) En las posiciones intersticiales, esto puede ser por la estructura cristalina estable del PbS, como resultado, cuando el Ni^{2+} ocupa mas y mas sitios del Pb^{2+} como huésped en la red cristalina, la tensión interna debe incrementarse en la estructura cristalina de las películas impurificadas en forma de solución solida que es inestable.

Con el objetivo de estabilizar la estructura cristalina, el TG se reduce para liberal la tensión de la estructura cristalina producida por el efecto del impurificante. Cuando la concentración del Ni^{2+} se incrementa, los picos en los difractogramas se ensanchan y es una de las razones de que el TG se reduzca. En estos niveles de impurificante $V_{[\text{Ni}^{2+}]}$, el PbSNi puede ser considerado como material impurificado [6]. Un defecto *Schottky* (figura 4.3.2) es simplemente, un lugar vacante producido al trasladar un ion, de su posición en la red cristalina, a la superficie exterior del cristal. La incorporación del Ni^{2+} se ha comprobado que es mas efectivo en semiconductores de Pb que en semiconductores de Zn, esto se asocia con el tamaño del catión Zn^{2+} .

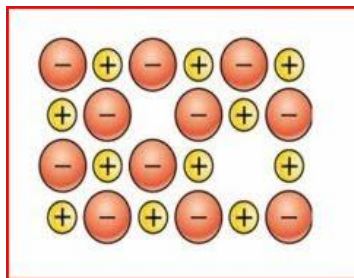
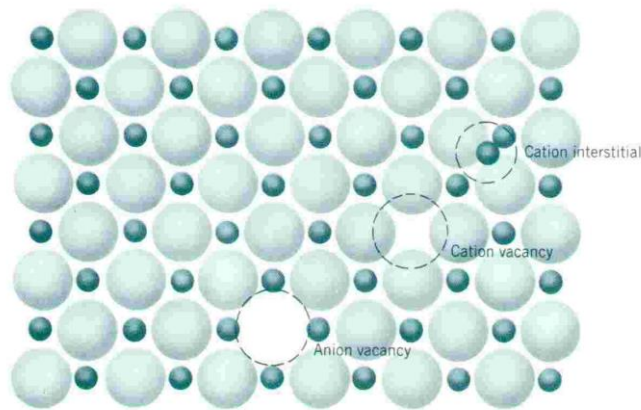


Figura 4.3.2. Defecto Schottky es, un lugar vacante producido al trasladar un ion, de su posición en la red cristalina, a la superficie exterior del cristal.

La Figura 4.3.3 muestra el grafico del TG contra el volumen de impurificante $V_{[Ni^{2+}]}$. De este grafico se aprecia claramente la disminuci3n del TG con el incremento del volumen de impurificante $V_{[Ni^{2+}]}$. En este grafico se aprecia la disminuci3n significativa del TG con el incremento de $V_{[Ni^{2+}]}$. La dependencia muestra dependencia inversa del TG con el $V_{[Ni^{2+}]}$ y para $V_{[Ni^{2+}]}$ mayor a 6 mLs el TG es de 5 nm sin cambio significativo.

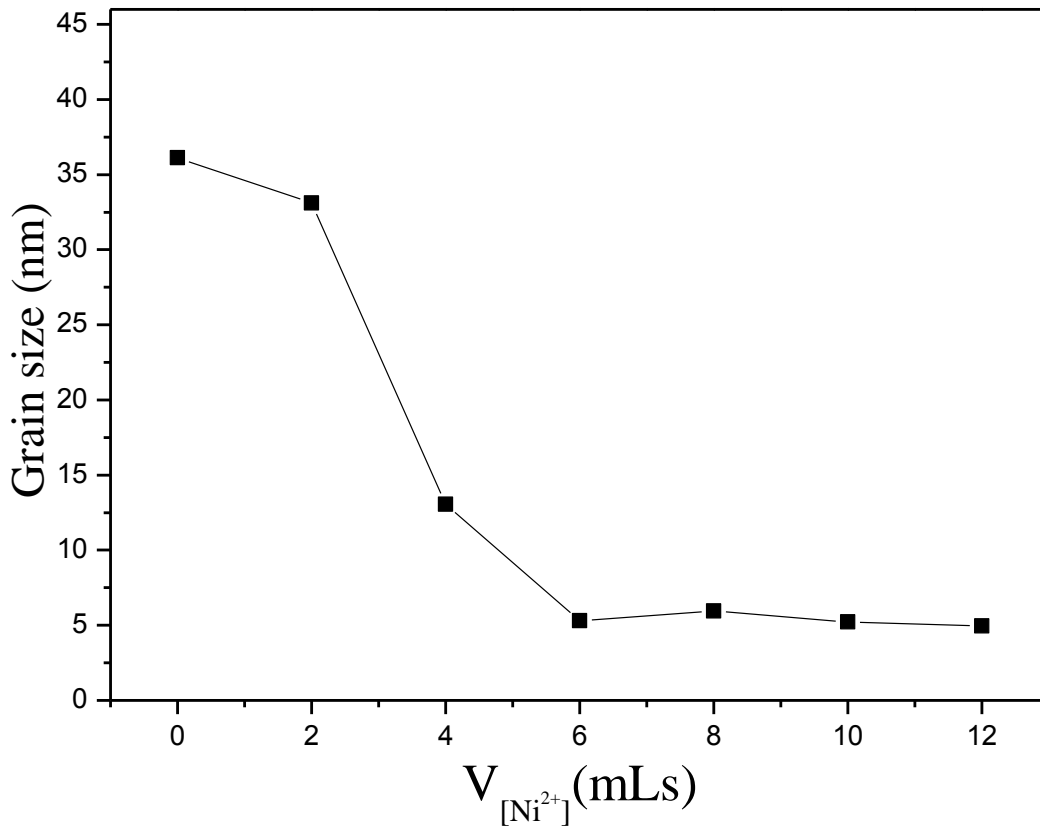


Figura 4.3.3, Grafico del TG contra el volumen de impurificante

Conclusiones

- Las películas PbS depositadas en $0^{\circ}\text{C} \leq T_d \leq 80^{\circ}\text{C}$, presentan fase cubica y no se identifica la existencia de otra fase cristalina o de otro material diferente al PbS. Los picos localizados en las posiciones angulares: $2\theta = [26.00, 30.07, 43.10, 51.00, 53.48]$, pertenece a PbS en fase cubica tipo NaCl de acuerdo a los entandares JCPDS 05-0592. El TG presenta disminución significativa el intervalo 34-20 nm.
- En las películas impurificadas con Cu^{2+} , se identifica picos localizados en las posiciones angulares: $2\theta = [26.00, 30.07, 43.10, 51.00, 53.48]$, correspondientes a los planos cristalinos [111], [200], [220], [311], [222]. Comparando los picos con los reportados en los estándares se observa que todas las películas presentan fase cubica de acuerdo a los patrones JCPDS 05-0592. El espectro de XRD para la película PbSCu8 presenta orientación preferencial al plano [111] y muestra buena calidad cristalina por la forma bien definida de pico. El TG se encuentra en el intervalo 34-19 nm.
- En las películas impurificadas con Ni^{2+} , se identifican picos localizados en las posiciones angulares: $2\theta = [26.00, 30.07, 43.10, 51.00, 53.48]$, se aprecia planos cristalinos [111], [200], [220], [311], [222], comparando con los reportados en los estándares, las películas muestran fase cubica de acuerdo a los patrones JCPDS 05-0592. La película PbSNi2 muestra orientación preferencial al plano [111]. Un valor máximo en intensidad, se explica por la existencia de un gran número de planos [111] o que los planos [111] presentan pocos defectos. Las intensidades relativas en las películas: PbSNi2 y PbSNi4 presentan los planos [111], [200], [220] son aproximadamente iguales en intensidad. El TG se encuentra en el intervalo 34-5 nm.

Referencias

- [1] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro, and E. A. Meyer, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 1557-1564.
- [2] O. Portillo Moreno, G. Abarca Ávila, J. R. Cerna, J. Hernández Tecorralco, M. Chávez Portillo, J. Martínez Juárez, R. Lozada Morales, and O. Zelaya Ángel, *J. of Mat. Sci. and Engin. A* **1** (2011) 692-704.
- [3] J. L. Machol, F. W. Wise, R. C. Patel, D. B. Tanner, *Phys. Rev* **B 48** (1993) 2819.
- [4] P. K. Nair, O. Gomez Dasa, M. T. S. Nair, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1** (1992) 139
- [5] H. Hirata, K. Higashiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44** (1971) 2420.
- [6] S. Seghaier, N. Kamoun, R. Brini, A. B. Amara, *Mat. Chem. and Phys.* **97** (2006) 71-80.
- [7] Maheshwar Sharon, K. S. Ramaiah, Mukul Kumar, M. Neumann-Spallart, C. Levy-Clement, *Electroanal. Chem.* **436** (1997) 49-52.
- [8] B. Thangaraju, P. Kaliannan, *Semicond. Sci. Technol.* **15** (2000) 849-853
- [9] Yonghong Ni, Fei Wanng, Hoongjiang Liu, Gui Yin, Jianming Hong, Xiang Ma, Zheng Xu, *Cryst. Growth* **262** (2004) 399-402.
- [10] O. Portillo Moreno, M. Chávez Portillo, M. Moreno Flores, J. Martínez Juárez, G. Abarca Ávila, R. Lozada Morales, and O. Zelaya Ángel, *J. of Mat. Sci. and Engin. A* **1** (2011) 759-767.
- [11] O. Portillo Moreno, H. Lima Lima, V. Ramírez Falcón, J. Martínez Juárez, G. Juárez Díaz, R. Lozada Morales, B. Rebollo Plata, R. Palomino Merino, A. B. Soto, and O. Zelaya Ángel, *J. of Electrochem. Soc.* **153** (2006) 926-930.
- [12] R. Das, Rajesh Kumar, *Material Res. Bull.* **47** (2012) 239-426.
- [13] Robert Plass, Serge Pelet, Jessica Kruger, and Michael Gratzel, *J. Phys. Chem.* **106** (2002) 7578-7580.

[14] I. Balberg, E. Shavir, Y. Dover, O. Portillo Moreno, R. Lozada Morales, O. Zelaya Ángel, Phys. Review **B 75** (2007) 153301-4

[15] O. Portillo Moreno, A. M.- Cervantes Tavera, S. Rosas Castilla, G. Abarca Ávila, M. Zamora Tototzintle, J. Martínez Juárez, R. Lozada Morales, J. Hernández Tecorralco, O. Zelaya Ángel, Rev. Enlace Químico, **1** (2011) 1-12.

[16] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3era. Ed., Cornell University Pres, Ithaca, N. Y., 1960 paginas 537-540.