



BENERMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

TESIS PROFESIONAL

**Caracterización de películas CdS impurificadas con iones Pb^{2+} mediante
la técnica DBQ**

PARA OBTENER EL TITULO DE

Químico fármacobiólogo

PRESENTA

Sandra Iveth Morales Gómez

Director de tesis

Oscar Portillo Moreno

Asesores

M. C. Melissa Chávez Portillo

M. C. Marcial Zamora Tototzintle

Apoyo Proyecto VIEP 2014

AGRADECIMIENTOS

Contenido

Objetivos	6
Capitulo 1.....	7
Conductores, semiconductores y aislantes.....	7
1. Introducción	7
Capitulo 2.....	10
Sección experimental y reacciones Químicas	10
2.1. Análisis Termodinámico de las reacciones químicas mediante el cálculo numérico de la energía libre de Gibbs.....	10
Capitulo 3.....	14
Parte experimental	14
3.1. Obtención del CdS puro e impurificado con Pb^{2+}	14
3.2. Caracterización.....	16
3.3. Microscopia Electrónica de Barrido.....	17
3.4. Difracción de rayos-X	19
Capitulo 4.....	23
Resultados experimentales y discusión	23
4.1. Microscopia Óptica.....	23
4.2. Perfilometria	23
4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	25
4.3. Difracción de Rayos X (XRD)	28
Conclusiones	32
Referencias.....	33

Este trabajo de tesis fue enviado al Journal American Society (JACS)

tolman@inorg.acs.org

Para

Mí melussa03@hotmail.com

CC

Mí melussa03@hotmail.com hjuarez@gmail.com mauriciopcmx@yahoo.com.mx Guadalupe.hernandez@correo.buap.mx y 4 más...

sep13 a las 1:04 P.M.

13-Sep-2014

Manuscript

ID:

ic-2014-021803

Dear

Dr.

Moreno:

Your manuscript entitled "Optical and structural properties of CdS:Pb2+ nanocrystals" has been assigned to the following editor:

James
Associate
Inorganic

M.

Mayer
Editor
Chemistry
202-354-5497

Fax:
Email: mayer-office@inorg.acs.org

Please address all future correspondence regarding this manuscript to the above editor.

Submission of a manuscript to Inorganic Chemistry implies that the work reported therein has not received prior publication and is not under consideration for publication elsewhere in any medium, including electronic journals and computer databases of a public nature. This manuscript is being considered with the understanding that it is submitted on an exclusive basis. If otherwise, please advise.

Also please note that according to ACS Ethical Guidelines to Publication of Chemical Research, all authors must have reviewed and approved the submission of their manuscript. If you are a coauthor and approve its submission, no action is necessary. If you do not approve its submission to Inorganic Chemistry, please let us know as soon as possible. Refer to the manuscript number listed above in any correspondence, or you may simply reply to this message leaving the subject line intact. For more information on ethical responsibilities of authors, see the Ethical Guidelines to Publication of Chemical Research at <http://pubs.acs.org/page/policy/ethics/index.html>.

ACS Publications uses CrossCheck's iThenticate software to detect instances of similarity in submitted manuscripts. In publishing only original research, ACS is committed to deterring plagiarism, including self-plagiarism. Your manuscript may be screened for similarity to published material.

Sincerely,

Inorganic Chemistry Editorial Office

Optical and structural properties of CdS:Pb²⁺ nanocrystals

O. Portillo M.^{†*}, M. Chávez P.[‡], L. Chaltel L.[†], G. Hernández T.[†], M. Zamora T.[†], R. Gutiérrez P.[†], H. Santiesteban J.[‡], M. Pacio C.[‡], E. Rubio R., R. Lozada, M.⁴, and O. Zelaya A.⁵

Mat. Sci. Lab. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Puebla. P.O. Box 1067, Puebla, Pue., 72001 México.

CIDS-ICUAP, Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Pue., 72001 México.

Centro Universitario de Vinculación y Transferencia Tecnológica, Universidad Autónoma de Puebla. Ciudad Universitaria, Colonia San Manuel, Puebla, Pue., 72001 México.

4. Posgrado en Optoelectrónica, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas.

Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, México 07360, México.

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

Abstract

The goal of this work is to study the effects of doping on structural, morphological and optical properties of CdS thin films as a function of Pb²⁺ concentration. Thus, nanoparticles were synthesized by chemical bath and a thickness decrease of ~575-200 nm range was observed. In Fourier-transform infrared spectroscopy, all the samples showed a sharp stretching mode observed at ~1384 cm⁻¹ corresponding to the vibration mode of NH₄⁺(CO₃²⁻)₂. X-ray diffraction studies show that the size of crystallites is in the ~33-12 nm range. The peaks belonging to primary phase are identified at the 2θ = 26.5° and 2θ = 26.00°, corresponding to CdS and PbS respectively. Thus, a shift in maximum intensity peak from 2θ = 26.4° to 28.2° is observed. However peaks at 2θ = 13.57°, 15.9° correspond to lead perchlorate thiourea. The optical, absorption, and transmission properties of the films were determined by UV-vis spectrophotometry, optical energy gap was found to range from 2.1eV to 2.4 eV. Raman spectroscopic on doped films showed a shifting of these modes that can be attributed to strain, stress effects, defects, phonon confinement, and variation in phonon relaxation with grain size.

Keywords: Thin films, cell potential, nanoparticles, coordination complex, doping.

Objetivos

- **Obtener películas delgadas de CdS impurificadas sistemáticamente con diferentes volúmenes de la solución que contiene el ion Pb^{2+} a temperatura de 90°C, mediante la técnica de Depósito por Baño Químico (DBQ).**
- **Utilizando las siguientes técnicas de caracterización: Perfilometría, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X (DRX), cuantificar los espesores e investigar la composición expresada en % de átomos y morfología superficial, así como las propiedades estructurales de las películas respectivamente.**
- **Los espesores son cuantificados para observar los cambios por efecto del impurificante. La morfología superficial de las películas, proporcionan información por efecto del impurificante. Utilizando DRX se identifica la fase cristalina.**

Capítulo 1

Conductores, semiconductores y aislantes

1. Introducción

Un semiconductor es un material cristalino que posee estructura de bandas. La banda de valencia (BV) se encuentra totalmente llena de electrones y una banda de conducción (BC) se encuentra totalmente vacía. La separación energética entre estas bandas se denomina ancho de banda de energía prohibida (E_g). Son Materiales con propiedades intermedias entre los aislantes y los conductores y en los últimos años se han investigado por poseer estructuras y propiedades eléctricas novedosas.

Los compuestos semiconductores son compuestos químicos de elementos obtenidos en el laboratorio mediante combinaciones químicas correspondientes a los grupos II-IV-VI de la tabla periódica en forma de películas delgadas, estos materiales han atraído la atención debido a sus potenciales aplicaciones en la óptica integrada. En particular las películas delgadas de materiales semiconductores por ejemplo: CdS y PbS, poseen alto potencial para ser utilizados en la construcción de dispositivos fotovoltaicos por poseer E_g que es posible ser modificado y esta propiedad permite que sea posible ajustarse para que coincida con el E_g ideal de 1.6 eV, adecuado para la construcción celdas solares más eficientes.

El semiconductor PbS es un material semiconductor que se obtiene mediante combinación con elementos de los grupos IV-VI de la tabla periódica, presenta $E_g = 0,41$ eV, adecuado para su aplicación como detectores en la región del infrarrojos del espectro electromagnético [1, 2]. También se ha utilizado como fotorresistencia, diodo láser, detectores de humedad y temperatura [3].

En las últimas décadas las películas de CdS han sido investigadas mediante diversas técnicas de caracterización por la incorporación sistemática en la red cristalina de diversos elementos. Se ha reportado que las propiedades estructurales y ópticas del CdS son fuertemente modificadas por el efecto de la impurificación y es objeto de investigación. Reportes de los recientes avances en investigación de materiales semiconductores basados en la impurificación del CdS con los siguientes elementos: Fe [3], Ga [4], Pb [5], Co [6, 7], B [8], etc. son de interés tanto tecnológico como de investigación científica. Las películas de CdS impurificadas son altamente sensibles a la luz y un estudio de su estructura es de interés para la construcción de dispositivos como convertidores electroquímicos de importancia. Se esperaría que la mezcla de los semiconductores CdS y

PbS, es interesante porque: (a) los dos semiconductores son muy buenos fotoconductores, (b) las transiciones electrónicas en ambos materiales es directa e indirecta.

En particular, las películas delgadas de CdS, es un material semiconductor prometedor para la construcción de dispositivos fotovoltaicos por poseer E_g , y mediante la impurificación sistemática, es posible ajustar para que coincida con el E_g ideal de 1.6 eV adecuado para ser utilizado en la construcción de celdas solares más eficientes comparadas con las construidas con otros semiconductores.

La figura 2.1.1 muestra un diagrama básico experimental de operación de una celda solar construida de Silicio basada en la junta de semiconductores tipo *n-p*.

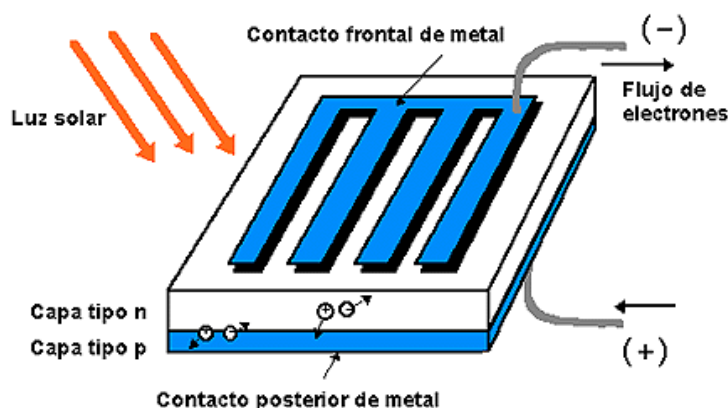


Figura 2.1.1. Diagrama experimental básico de operación de una celda solar construida de Silicio basada en la junta de semiconductores tipo *n-p*.

Por otro lado, la impurificación sistemática en películas delgadas policristalinas de diferentes semiconductores se ha realizado mediante la incorporación de metales de transición, tierras raras y moléculas orgánicas, con el objetivo de controlar sus propiedades ópticas, estructurales y eléctricas para ajustar los diferentes parámetros para obtener nuevos materiales con mayor variedad de aplicaciones.

Las mencionadas propiedades estructurales y ópticas, en particular de los semiconductores CdS y PbS; como se mencionó, están fuertemente influenciadas por la impurificación sistemática utilizando diversas técnicas de depósito y como resultado presentan cambios significativos, estos se han reportado en diversos trabajos de investigación. Los estudios son principalmente realizados analizando cambios físicos y químicos utilizando diferentes concentraciones del correspondiente impurificante.

En este trabajo se propone la elección adecuada de la concentración de la solución que contiene los iones Pb^{2+} para obtener mediante la técnica de Depósito por Baño Químico (BQ) el CdS impurificado sistemáticamente con diferentes niveles de la solución que contiene el ion Pb^{2+} . De igual forma, investigamos las propiedades morfológicas y estructurales de películas delgadas de CdS impurificado.

Se esperaba que la impurificación del CdS para modificar sus propiedades morfológicas y estructurales con iones Pb^{2+} sea posible por poseer las siguientes propiedades:

(a) Los dos semiconductores son buenos fotoconductores.

(b) El PbS y CdS poseen banda de energía prohibida directa e indirecta de 0.4 eV y 2.4 eV respectivamente.

(c) El CdS presenta estructura cubica, Hexagonal y mezcla de ambas fases, sin embargo, el PbS presenta sólo estructura cúbica.

La caracterización morfológica y estructural se realiza de acuerdo a:

a) Los patrones de difracción de rayos X (DRX) son registrados en un difractómetro Bruker D8 Discover con radiación **Cu K** de longitud de onda $\lambda = 1,5408 \text{ \AA}$. Intensidad de difracción se midió entre 5° , con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de conteo de 0,6 s por punto. La fase cristalina es identificada por medio de la base de datos JCPDS (Comité Conjunto de Estándares de difracción de polvo). El equipo de DRX opera con 40 keV y 40 mA.

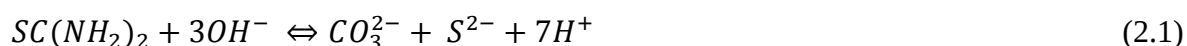
b) La Microscopia electrónica de Barrido (MEB) se realiza utilizando un equipo Voyager II x-ray quantitative microanálisis 1100/1110 Noran Instruments.

Capítulo 2

Sección experimental y reacciones Químicas

2.1. Análisis Termodinámico de las reacciones químicas mediante el cálculo numérico de la energía libre de Gibbs.

Consideremos la reacción general propuesta en la técnica de BQ, la hidrólisis de la tiourea $SC(NH_2)_2$ genera los iones S^{2-} y CO_3^{2-} de acuerdo a la siguiente reacción de descomposición en medio alcalino



Al mezclar las soluciones de $CdCl_2$ y KOH se forma una suspensión de $Cd(OH)_2$ y es disuelta totalmente al agregar la solución NH_4NO_3 . De esta manera se genera indirectamente el ion complejo de coordinación de fórmula química $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$.

La precipitación espontánea es controlada mediante la formación del ion complejo de coordinación correspondiente y a continuación se desarrollan las etapas correspondientes típicas en esta técnica de depósito

La k_{ps} del $Cd(OH)_2$ es $2 \times 10^{-14} \frac{mol}{l}$, por lo tanto



En este modelo, se propone la formación del ion complejo de coordinación que libera iones Cd^{2+} y su lenta combinación con los iones S^{2-} de acuerdo a



La impurificación en este trabajo se realiza utilizando $Pb(COOCH_3)_2$ y es adicionado a la solución en la que se encuentra el ion complejo de coordinación $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ el cual permite controlar la precipitación espontánea del $Pb(OH)_2$ cuya $k_{ps} = [OH^-][Pb^{2+}]$, excede la k_{ps} del $Pb(OH)_2$ es $4.0 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$ en agua a 25°C

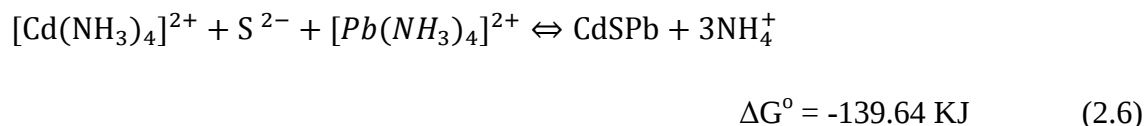
La disociación en el medio alcalino de $Pb(COOCH_3)_2$ es la fuente que genera los iones Pb^{2+} y CH_3COO^- y esta dada por



Por otro lado, para el ion Pb^{2+} el ion complejo de coordinación se disocia lentamente generando el PbS



La forma general para la obtención del CdS impurificado sistemáticamente con iones Pb^{2+} es de la siguiente manera:



La k_{ps} del CdS esta dada por $k_{ps} = [Cd^{2+}] [S^{2-}]$, por lo tanto $k_{ps} = 8 \times 10^{-28} \text{ mol/L}$ y del PbS ($10^{-27} \times \text{mol/L}$) [18] $Cd(OH)_2$ es $2 \times 10^{-24} \text{ mol/L}$, valores numéricos muy próximos entre si, de acuerdo a estos datos termodinámicos numéricos, la formación de CdS y PbS se producen simultaneamente [19]. La reacción puede tener lugar, en el seno de la solución (precipitación homogénea) y en la superficie del sustrato (proceso heterogéneo), en segundo lugar, la lenta formación de la película correspondiente. El depósito de la película, se explica considerando dos mecanismos distintos.

Basado en los valores numéricos obtenidos de la energía libre de Gibbs, el ion Pb^{2+} probablemente se incorpora en el volumen de CdS en nuestras condiciones de trabajo. Por lo tanto: si la $\Delta G^0 < 0$, la reacción (2.7) es espontáneos. La reacción puede tener lugar ya sea en la solución (proceso de precipitación homogénea) o en la superficie del sustrato (proceso heterogéneo), la segunda etapa conduce a la formación de la película a partir de dos mecanismos distintos.

El primero es un mecanismo de crecimiento que implica la reacción de especies atómicas en la superficie y corresponde a un proceso de átomo-átomo, también llamado proceso ion-ion [12]. El predominio de un mecanismo dado se rige por las leyes clásicas de la nucleación homogénea en la superficie sólida del sustrato, que implica la relación de saturación de la solución y la actividad catalítica del sustrato. Para semiconductores calcogenuros, se ha demostrado que el tamaño del cristal es dependiente del mecanismo de depósito.

El mecanismo de clúster-clúster (Clúster es un término inglés que significa grupo, agrupamiento o racimo) propone que el tamaño de cristal es más pequeño que el propuesto por el mecanismo ion-ion [13]. En el mecanismo de clúster-clúster, el tamaño de los coloides de hidróxido del metal calcogenuro en el depósito, se espera que el tamaño de los cristales dependa en gran medida de tipo de impurificante [14].

El primero es un mecanismo de crecimiento que implica la reacción de especies atómicas en la superficie del sustrato y se realiza mediante el llamado proceso ion-ion.

La Figura 2.1.1 muestra la interacción entre ion-ion Cd^{2+} y S^{2-} en la formación de CdS y PbS en el modelo de la Técnica BQ.

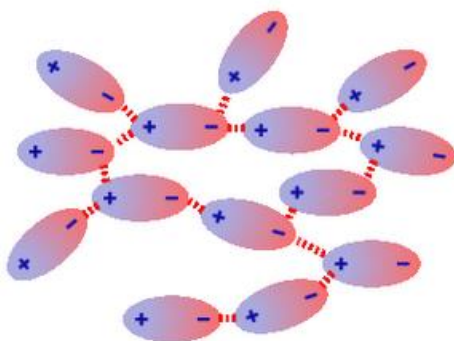


Figura 2.1.1. Diagrama de interacción electrostática entre ion-ion Cd^{2+} y S^{2-} .

El segundo mecanismo de crecimiento se asocia con la formación de aglomerados coloidales formados en la solución denominado reacción homogénea. Se este mecanismo se considera como el crecimiento del clúster, que conduce a la formación de partículas de manera lenta. En este caso, las situaciones en ambos procesos las partículas interactúan dando lugar a la generación de coloides y lenta formación de la película de CdS. La Figura 2.1.2 muestra la formación de un conglomerado coloidal.

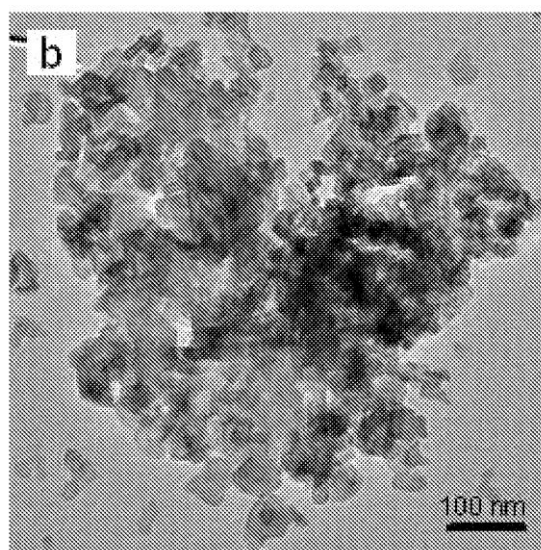


Figura 2.1.2 Conglomerado coloidal.

El predominio de un mecanismo se rige por las leyes clásicas de la nucleación homogénea que se realiza en la superficie sólida del sustrato, e implica la supersaturación en la solución y la actividad catalítica del sustrato. Basado en la energía libre de Gibbs, a partir del análisis de equilibrio termodinámico, el estado de ionización del ion Pb^{2+} se incorpora lentamente en el volumen de CdS y en nuestras condiciones de trabajo, se cumple que: $\Delta G^0 < 0$, la reacción (2.7) es espontánea. Para calcogenuros, el tamaño del cristal ha demostrado ser dependiente en el mecanismo de depósito: el mecanismo de clúster-clúster en el que el tamaño de cristal es más pequeño que el mecanismo de ion-ion.

En el mecanismo de clúster-clúster, se espera que el tamaño de los coloides del hidróxido de metal en la solución induzca el tamaño del cristal del producto y el tamaño depende en gran medida de la temperatura de reacción. De acuerdo al modelo ion-ion, la nucleación es generalmente más lenta y el crecimiento se produce sólo en una superficie sólida y no en la mayor parte de la solución. El efecto de la temperatura sobre el tamaño de cristal es intuitivamente bien conocido, la temperatura más alta significa difusión del cristal más rápido sobre el sustrato y la interdifusión entre los cristales, dando lugar a cristales más grandes.

Capítulo 3

Parte experimental

3.1. Obtención del CdS puro e impurificado con Pb^{2+}

El depósito de las películas de CdS, PbS y CdbSPb se realiza de la manera siguiente:

Son preparados 100 ml en 4 matraces aforados las siguientes soluciones CdCl_2 , NH_4NO_3 , KOH, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$. Todas las soluciones se preparan con agua desionizada de resistividad 18.2 M Ω , con el fin de evitar la contaminación de iones extraños en el material a obtener y se mantiene la agitación continua durante el depósito.

- (a) En un matraz aforado de 25 mLs es preparada la solución de CdCl_2 , con respectiva concentración como se muestra en la tabla 1.3.1. Por otro lado, en un vaso de precipitado se mezcla 63 mLs de CdCl_2 y 6 mLs de KOH que proporciona el medio alcalino. Inicialmente mezcla presenta turbidez debido a que se forma el complejo de coordinación, después se agrega 30 mLs de la solución se torna transparente, finalmente se agrega 20 ml de $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ que proporciona los iones S^{2-} , la solución precursora para el depósito de películas de CdS inicialmente presenta una suspensión de color blanco y al final del depósito cambia a amarillo brillante, el volumen de la solución contenida en el vaso es de 148 mLs, la agitación se mantiene constante durante el tiempo de depósito.

Reactivo	Concentración	Marca
CdCl_2	0.5 M	J.T Baker
NH_4NO_3	1.5 M	Fermont
KOH	1.5 M	J.T Baker
$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	0.2M	J.T Baker
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.023	J.T Baker

Tabla. 1.3.1. Reactivos utilizados para preparar las soluciones, con las concentraciones obtenidas experimentalmente.

- (b) La solución que contiene el impurificante $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, es agregada sistemática en la solución total para obtener 6 diferentes niveles de impurificante $V_{[\text{Ni}^{2+}]} = 4, 6, 8, 10, 14, 20, 25, 30$ mL respectivamente. Se realiza un baño para cada película este consiste en sumergir el sustrato en la solución contenida en el vaso de precipitado que contiene la mezcla de reactivos.

Las películas sin impurificante son de color amarillo brillante y tiene aspectos similares a un espejo. Sin embargo las películas impurificadas presentan color gris tornándose a rojo oscuro y la reflectividad es mayor con el incremento del impurificante.

La preparación de las películas no impurificadas e impurificadas se realiza de la siguiente manera;

Las películas son depositadas mediante la técnica DBQ sobre sustratos de vidrio, tanto sin impurificar como impurificadas (CdS0- PbS0 y CdSPb respectivamente), donde el volumen de solución que contiene el ion impurificante Pb^{2+} , es etiquetado $V_{[Pb^{2+}]}$. Todos los sustratos son de vidrio portaobjetos de calidad comercial con dimensiones 24 mm $\times$ 75 mm, previamente desengrasado sumergidos en solución cromica ($K_2Cr_2O_7/HCl/H_2O$). Se prepara de la siguiente manera: 5 gr de $K_2Cr_2O_7$ disueltos en 100 mLs de HCl_2 y agua 500 mLs de agua desionizada. Los sustratos son mantenidos en esta solución por 24 h previo al depósito, enjuagados con agua desionizada y finalmente se secan con un flujo de aire caliente. Las películas de CdS son impurificadas sistemáticamente con siete niveles diferentes de impurificante ($V_{[Pb^{2+}]}$) mediante la adición in situ de: de la mL en la soluciones para el crecimiento CdS0. La solución que contiene el impurificante se añade rutinariamente a la mezcla de reacción durante el crecimiento de las películas CdS0. Las soluciones se mezclaron y la solución final se mantuvieron a $90 \pm 2^\circ C$, mientras que el sustrato se mantiene dentro de la solución. La concentración óptima del impurificante ($V_{[Pb^{2+}]}$), se determinó después de varios ensayos, cuando las películas presentaron buena adherencia al sustrato y reflectividad. Todas las soluciones utilizadas se prepararon con agua desionizada con una resistividad de 18,2 M Ω . Las muestras fueron etiquetadas de la siguiente manera: PbS0-CdS0 para las muestra sin impurificar y CdSPb4, CdSPb6, CdSPb8, CdSPb10, CdSPb14, CdSPb20, CdSPb25 y CdSPb30, para las muestras impurificadas, donde 4, 6, 8, 10, 14, 20, 25, 30 es el volumen de impurificante expresado en mL. El volumen total de la solución de crecimiento consistió en la solución de volumen (V_{CdS0}) para el crecimiento CdS0, más el volumen de solución: $V_{CdS0} + V_{[Pb^{2+}]} = V_{tot}$. Para los primeros 5 min de tiempo de reacción, la solución permaneció transparente, lo que indica la descomposición de la tiourea y combinación lenta con los iones Cd^{2+} . Para las películas impurificadas, se observa que después de 10 min la solución presenta color verde limón claro y en la etapa final se aprecia de color gris oscuro, indicando la formación de películas de CdSPb. El tiempo total de depósito es de 45 min, las películas son retiradas de la solución, son enjuagadas con ultrasonidos y agua desionizada durante 5 min. Los detalles de la preparación de la película PbS0 mediante el método DBQ, se ha reportado anteriormente. Las condiciones de depósito son similares a la obtención del CdS y las soluciones precursoras utilizadas 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). [14, 15].

El esquema del arreglo experimental para el depósito mediante la técnica DBQ se muestra en la Fig. 1.3.1.



3.1. Equipo utilizado para la obtención de las películas CdSO y PbSO así como las : impurificadas y a la de depósito de 90 °C.

3.2. Caracterización.

La caracterización de las películas obtenidas fue realizada mediante las siguientes técnicas:

La morfología de la superficie de las películas se realizó utilizando un Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) mediante un equipo JEOL Modelo JSM6490.

El análisis de la composición fue investigada MEB mediante un espectroscopia de emisión de rayos X de energía dispersiva (EDAX).

La estructura cristalina es determinada mediante Difracción de Rayos- X (DRX), son obtenidos los diferentes patrones de las películas delgadas mediante un difractómetro Bruker D8 Discover Series 2 con radiación Cu K de longitud de onda $\lambda = 1,5408 \text{ \AA}$.

3.3. Microscopia Electrónica de Barrido

El *Microscopio electrónico de barrido* o *SEM* (*Scanning Electron Microscope*), es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra.



Figura 3.3.1. Equipo de Difracción de Rayos-X.

Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una

imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio, permite una aproximación profunda al mundo atómico. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.

Los primeros instrumentos desarrollados para este propósito, fueron microscopios ópticos, porque con el ojo humano es imposible visualizar. Estos instrumentos fueron desde una simple lupa, hasta un microscopio compuesto. Sin embargo, aún en el mejor instrumento óptico, la resolución está limitada a la longitud de onda de la luz que se utilice, que en este caso es la luz violeta, cuya longitud de onda es de aproximadamente 400 nm; por lo tanto, los detalles más pequeños que pueden resolverse, deberán estar separados no menos de esta longitud. En términos de amplificación, esto quiere decir que no podemos amplificar más de 1,000 veces.

Una salida inmediata a esta limitante de resolución, es utilizar alguna radiación de longitud de onda más corta que la de la luz violeta. Los candidatos inmediatos son los rayos-X, que se caracterizan por una longitud de onda del orden de 0.15 nanómetros; desafortunadamente éstos tienen la gran desventaja de ser absorbidos rápidamente por las lentes de vidrio, y de no poder ser desviados por las lentes magnéticas (además de las precauciones que debería tener el operador). Otra posibilidad es aprovechar el comportamiento ondulatorio de los electrones acelerados por alguna diferencia de potencial. Sea el caso, por ejemplo, de electrones acelerados en un campo de 100,000 V que presentan comportamiento ondulatorio con una longitud de onda de 0.0037 nm (3.7 picómetros), lo que en principio permitiría tener un aparato que resolviera detalles del mismo orden, lo cual es más de lo que se necesita para resolver detalles atómicos, puesto que los átomos en un sólido están separados en un orden de 0.2 nm. Sin embargo, en la práctica, detalles inherentes a la técnica de observación, o defectos en el maquinado de las piezas polares producen aberraciones.

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se realiza en la columna del microscopio, donde se aceleran mediante una diferencia de potencial de 1.000 a 30.000 V. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional o muestras muy aislantes. Los voltajes elevados se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y se enfocan mediante las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas

deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber, por ejemplo, electrones que reboten como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con él que se hace la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido. También podemos adquirir la señal de rayos X que se produce cuando se desprenden estos mismos de la muestra, y posteriormente hacer un análisis espectrográficos de la composición de la muestra.

3.4. Difracción de rayos-X

Los rayos X son una radiación electromagnética de la misma naturaleza que las ondas de radio, las ondas de microondas, los rayos infrarrojos, la luz visible, los rayos ultravioleta y los rayos gama. La diferencia fundamental con los rayos gamma es su origen: los rayos gamma son radiaciones de origen nuclear que se producen por la desexcitación de un nucleón de un nivel excitado a otro de menor energía y en la desintegración de isótopos radiactivos, mientras que los rayos X surgen de fenómenos extranucleares, a nivel de la órbita electrónica, fundamentalmente producidos por desaceleración de electrones. La energía de los rayos X en general se encuentra entre la radiación ultravioleta y los rayos gamma producidos naturalmente. Los rayos X son una radiación ionizante porque al interactuar con la materia produce la ionización de los átomos de la misma, es decir, origina partículas con carga (iones).

La historia de los rayos X comienza con los experimentos del científico británico William Crookes, que investigó en el siglo XIX los efectos de ciertos gases al aplicarles descargas de energía. Estos experimentos se desarrollaban en un tubo vacío, y electrodos para generar corrientes de alto voltaje. Él lo llamó tubos de Crookes. Este tubo, al estar cerca de placas fotográficas, generaba en las mismas algunas imágenes borrosas. Pese al descubrimiento, Nicola Tesla, en 1887, comenzó a estudiar este efecto creado por medio de los tubos de Crookes. Una de las consecuencias de su investigación fue advertir a la comunidad científica el peligro para los organismos biológicos que supone la exposición a estas radiaciones.

El físico Wilhelm Conrad Roentgen descubrió los rayos X en 1895, mientras experimentaba con los tubos de Hittorff-Crookes y la bobina de Ruhmkorff para investigar la fluorescencia violeta que producían los rayos catódicos. Tras cubrir el tubo con un cartón negro para eliminar la luz visible, observó un débil resplandor amarillo-verdoso

proveniente de una pantalla con una capa de platino-cianuro de bario, que desaparecía al apagar el tubo. Determinó que los rayos creaban una radiación muy penetrante, pero invisible, que atravesaba grandes espesores de papel e incluso metales poco densos. Usó placas fotográficas, para demostrar que los objetos eran más o menos transparentes a los rayos X dependiendo de su espesor y realizó la primera radiografía humana, usando la mano de su mujer. Los llamó "rayos incógnita", o "rayos X" porque no sabía qué eran, solo que eran generados por los rayos catódicos al chocar contra ciertos materiales. Pese a los descubrimientos posteriores sobre la naturaleza del fenómeno, se decidió que conservaran ese nombre.

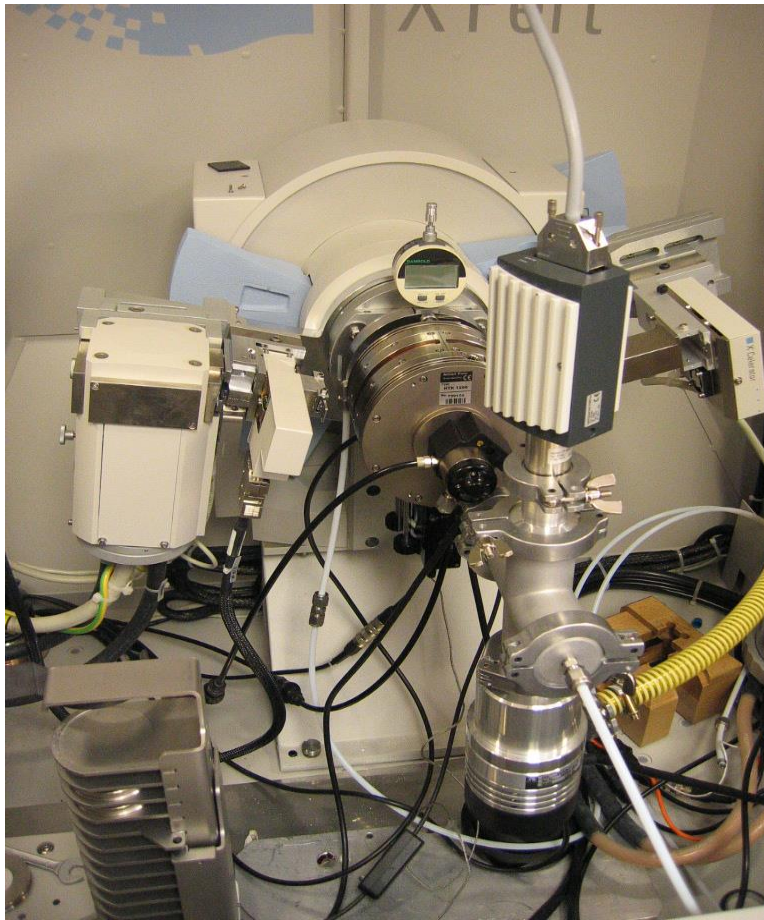


Figura 3.4.2. Equipo experimental de Difracción de rayos-X.

La noticia del descubrimiento de los rayos X se divulgó con mucha rapidez en el mundo. Röntgen fue objeto de múltiples reconocimientos: el emperador Guillermo II de Alemania le concedió la Orden de la Corona y fue premiado con la medalla Rumford de la

Real Sociedad de Londres en 1896, con la medalla Barnard de la Universidad de Columbia y con el premio Nobel de Física en 1901.

Los rayos X se pueden observar cuando un haz de electrones muy energéticos (del orden de 1 keV) se desaceleran al chocar con un blanco metálico. Según la mecánica clásica, una carga acelerada emite radiación electromagnética, de este modo, el choque produce un espectro continuo de rayos X a partir de cierta longitud de onda mínima dependiente de la energía de los electrones. Este tipo de radiación se denomina Bremsstrahlung, o ‘radiación de frenado’. Además, los átomos del material metálico emiten también rayos X monocromáticos, lo que se conoce como línea de emisión característica del material. Otra fuente de rayos X es la radiación sincrotrón emitida en aceleradores de partículas.

Para la producción de rayos X en laboratorios, hospitales, etc. se usan los tubos de rayos X, que pueden ser de dos clases: tubos con filamento o tubos con gas.

El tubo con filamento es un tubo de vidrio al vacío en el cual se encuentran dos electrodos en sus extremos. El cátodo es un filamento de tungsteno y el ánodo es un bloque de metal con una línea característica de emisión de la energía deseada. Los electrones generados en el cátodo son enfocados hacia un punto en el blanco (que por lo general posee una inclinación de 45°) y los rayos X son generados como producto de la colisión. El total de la radiación que se consigue equivale al 1% de la energía emitida; el resto son electrones y energía térmica, por lo cual el ánodo debe estar refrigerado para evitar el sobrecalentamiento de la estructura. A veces, el ánodo se monta sobre un motor rotatorio; al girar continuamente el calentamiento se reparte por toda la superficie del ánodo y se puede operar a mayor potencia. En este caso el dispositivo se conoce como «ánodo rotatorio». Finalmente, el tubo de rayos X posee una ventana transparente a los rayos X, elaborada en berilio, aluminio o mica. El tubo con gas se encuentra a una presión de aproximadamente 0.01 mm Hg y es controlada mediante una válvula; posee un cátodo de aluminio cóncavo, el cual permite enfocar los electrones y un ánodo. Las partículas ionizadas de nitrógeno y oxígeno, presentes en el tubo, son atraídas hacia el cátodo y ánodo. Los iones positivos son atraídos hacia el cátodo e inyectan electrones a este. Posteriormente los electrones son acelerados hacia el ánodo (que contiene al blanco) a altas energías para luego producir rayos X. El mecanismo de refrigeración y la ventana son los mismos que se encuentran en el tubo con filamento.

Los espesores de las películas son determinados mediante la técnica de perfilometría utilizando un Perfilometro Taylor Hobson PGI 1240.

La morfología y composición fueron determinadas mediante un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss Auriga 39-16 acompañado de un sistema de análisis por energía dispersiva de Rayos X (EDAX).

La caracterización estructural se realizó con un difractómetro D8 Discover con una línea de excitación de Cu K.

Capítulo 4

Resultados experimentales y discusión

4.1. Microscopia Óptica.

La Figura 4.1 muestra las imágenes de las películas delgadas CdS0-CdSPb- PbS0, es interesante observar el cambio de color con el volumen de impurificante. Las películas CdS0 es amarillenta brillante y las películas impurificadas CdSPb4 a CdSPb30 se aprecia color amarillo- pálido-verde-marrón oscuro y PbS0 es metálico oscuro. De estas fotografías se aprecia la transformación del CdS a PbS con los diferentes niveles de impurificante.

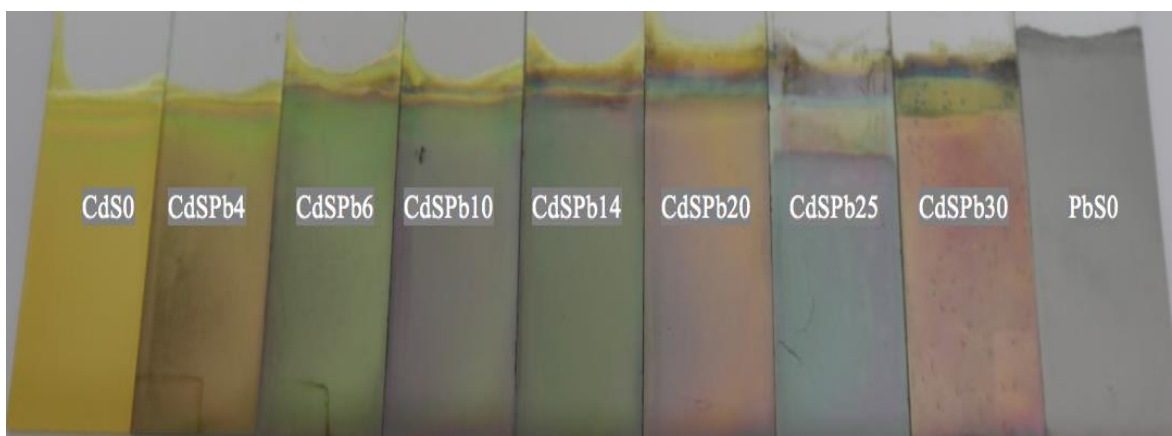


Figura 4.1. Fotografías de las películas CdS0-CdSPb-PbS0.

4.2. Perfilometria

Los espesores de todas las películas, son determinadas mediante la técnica de perfilometria. La Figura 4.2 muestra el gráfico de los espesores vs $V_{[Pb^{2+}]}$ de las películas CdS0-CdSPb-PbS0, en el cual se aprecian dos regiones diferentes, en la primera región las películas disminuyen aproximadamente de forma lineal con el incremento de $V_{[Pb^{2+}]}$, que indica crecimiento constante y en la segunda región, se incrementa linealmente hasta alcanzar saturación con el incremento de el $V_{[Pb^{2+}]}$. En las mediciones obtenidas mediante esta técnica de caracterización, se aprecia que para las películas en el intervalo CdSPb4 a CdSPb10 disminución gradual del espesor en el intervalo ~ 575 -200 nm. En este mismo grafico se observa que el espesor para la película CdSPb30 es de ~ 625 nm. El mismo comportamiento, mientras que la variación de temperatura se observa también para otros semiconductores tales como ZnS[16] y MnS, [17]. Este fenómeno es explicado por la

existencia de dos procesos que compiten entre si y tienen lugar en la reacción durante el proceso de deposito: (a) uno proceso que incluye la precipitación heterogénea y homogénea, lo que conduce al crecimiento lento de la película; (b) implica la disolución de las películas pre-formada, que se traduce en una disminución lenta del espesor.

En el momento inicial del depósito, los reactivos precursores son suficientes; el proceso de precipitación heterogénea y homogénea juega un papel más importante que el proceso de disolución que conduce al incremento del espesor en la película [18]. Esto se puede explicar por los diferentes valores de la constante de estabilidad de los iones Cd^{2+} y Pb^{2+} [10]. Las diferencias en la naturaleza de los espesores de las películas CdS0-CdSPb-PbS0 pueden explicarse por la diferencia de las constantes de formación de los iones complejos de coordinación. $[\text{Cd}(\text{NH}_3)]^{2+}$ ($K_f = 1,3 \times 10^{-27}$) y $[\text{Pb}(\text{NH}_3)]^{2+}$ ($k_f = 2.0 \times 10^{-25}$). La reacción en presencia de estos complejos de coordinación presentes en la solución reaccionante y es suministrado el impurificante y calentada la mezcla, entonces se comienzan a orientar los centros activos en la superficie del sustrato y forman los centros de crecimiento CdSPb.

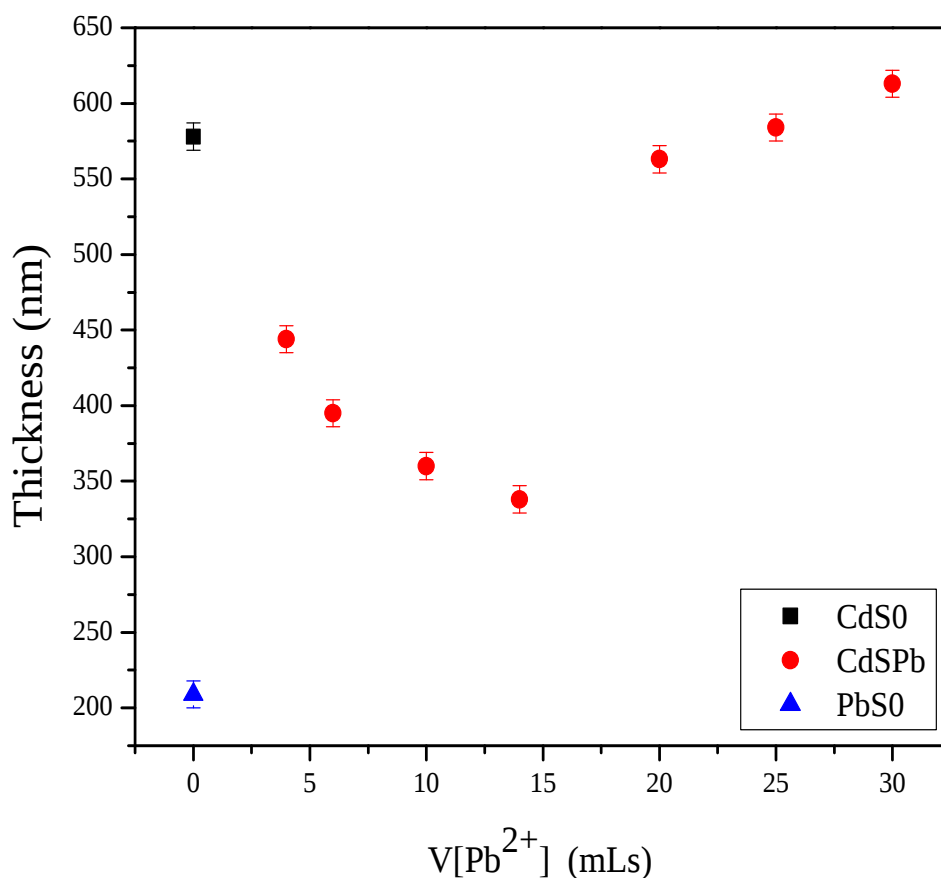


Figure 4.2. *Espesor de las películas en función del correspondiente volumen de impurificante.*

Se ha observado que las películas obtenidas utilizando como ligante monodentado el NH_3 o una solución de hidracina se obtienen películas delgadas. Este efecto es debido a la débil formación del complejo de coordinación con el correspondiente ion Pb^{2+} o Cd^{2+} respectivamente. Los iones liberados lentamente es menor debido a la alta formación de los complejos de coordinación que se presenta en películas más delgadas, pero la concentración de iones libres S^{2-} es menor. Típicamente, las películas obtenidas mediante BQ por combinaciones químicas con calcogenuros se forman a partir de la reacción entre un ion metálica y la tiourea en un medio alcalino y amoníaco en la correspondiente solución que contiene los reactivos precursores [19]. Los resultados obtenidos en el presente trabajo, muestran a disminución gradual del espesor con dependencia casi lineal para. En las películas CdSPb15-CdSPb30 se aprecia incremento gradual de espesor de la película con el incremento del impurificante. La dependencia del espesor como función del $V_{[\text{Pb}^{2+}]}$ es complicado, con dependencia casi lineal. El número máximo posible de los centros de crecimiento se determina por el número de centros activos en la superficie del sustrato, que es considerablemente menor que el número de partículas en solución. Bajo la influencia del incremento de impurificante en la solución, el crecimiento de los centros aumenta. Se modifica el espesor de películas y altera el tamaño de grano. En la técnica BQ el crecimiento de la película comienza inicialmente con un período de incubación, donde se produce crecimiento claramente y corresponde a la etapa de nucleación seguida del crecimiento [20].

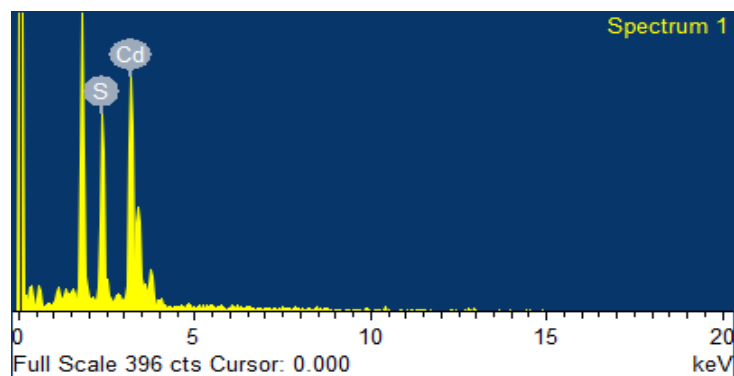
4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis de la composición química porcentual de átomos, se realiza utilizando espectroscopia energía dispersiva de rayos X (EDAX), es una técnica semicuantitativa para calcular la concentración de los elementos. Los valores semiempíricos listados en la Tabla 4.1 y no se encuentran lejos de la verdadera concentración atómica, por lo que es confiable dentro de la incertidumbre que el equipo presente. La concentración atómica de los elementos presentes son identificados como: Cd, Pb y S. Se puede apreciar cómo la concentración de Pb aumento, alcanzando valores de porcentaje de hasta el 4.36%.

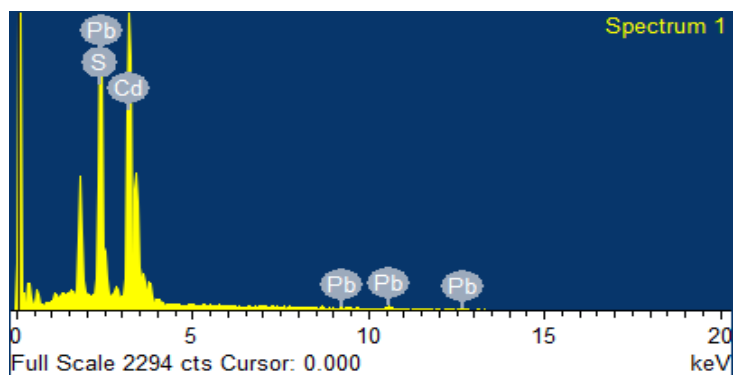
Sample	Atomic concentration (%)		
	Cd	S	Pb
CdS0	49.10	50.90	0
CdSPb6	47.55	52.28	0.17
CdSPb14	47.96	49.86	2.18
CdSPb20	47.00	49.33	3.67
CdSPb30	47.80	47.84	4.36
PbS0	0	48.9	51.1

Tabla 4.2.1. Análisis de la composición porcentual de átomos, obtenidos mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDAX).

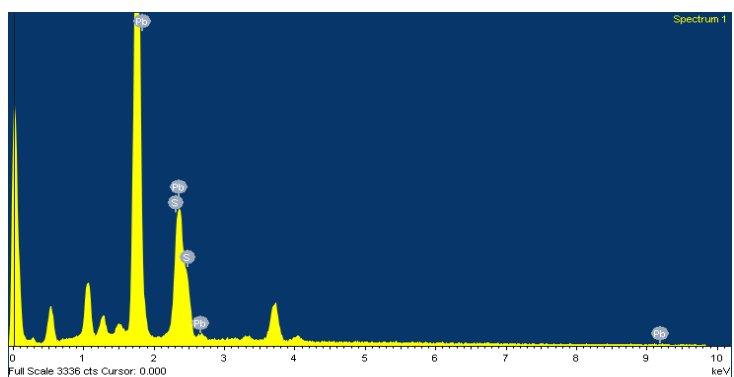
La Figura 4.2.1 muestra los espectros de EDAX de las películas: (a) CdS0, (b) CdSPb30 (c) PbS películas delgadas. Resultados de los análisis EDAX confirman la presencia de: (a) Cd, S (b) Cd, S y Pb en muestras de película CdSPb, y (c) Pb y S.



(a) CdS0



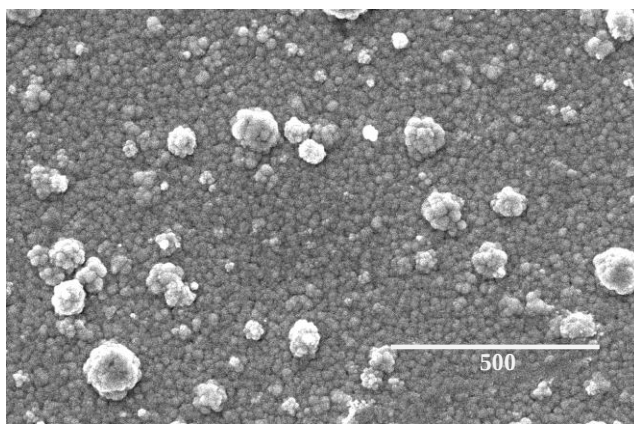
(b) CdSPb30



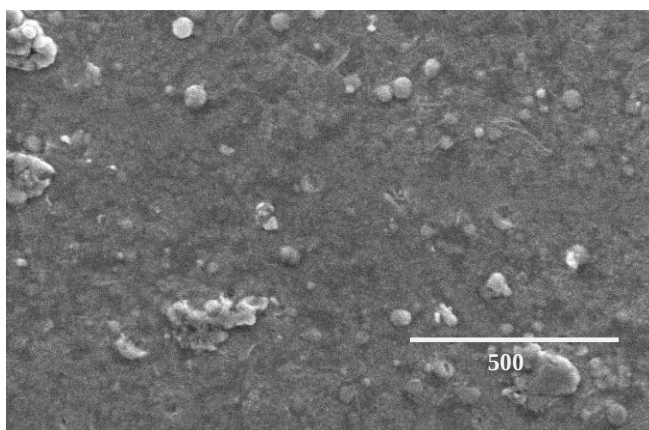
(c) PbS0

Figura 4.2.1 micrografía EDAX de las películas: (a) CdS0, (b) CdS30 y (c) respectivamente PbS0.

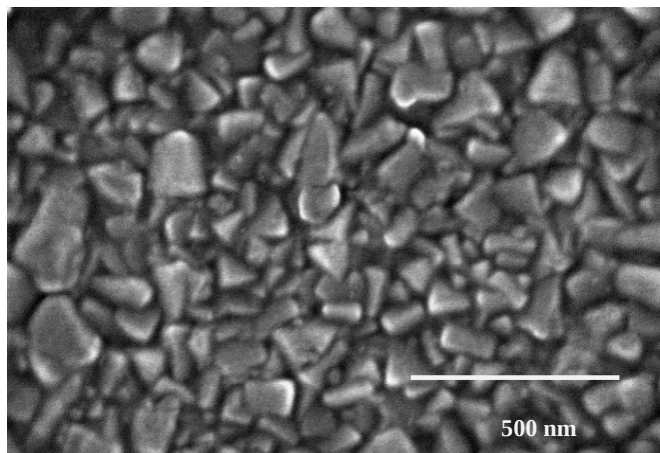
La morfología superficial de las películas delgadas CdS0-CdSPb-PbS0 se investigaron utilizando la técnica de caracterización de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). La Figura 4.2.2 muestra la micrografía obtenidas mediante MEB de película (a) CdS0, (b) CdS30 y (c) PbS0, respectivamente. Las microestructuras de las muestras impurificadas (CdSPb) muestran cambios apreciables comparados con las no impurificadas (CdS0-PbS0) y muestra cambios atribuidos a la incorporación sistemática y gradual del ion impurificante. Este resultado se correlaciona con la mejoría de la cristalinidad con el incremento gradual de $V_{[Pb^{2+}]}$, es evidente a partir de estos estudios estructurales. En las imágenes se aprecia la cúmulos de película policristalina con delimitación de grano definida, como se ve claramente en la Figura. 4.2.2. (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.2.2 Micrografías obtenidas mediante MEB de las película: (a) CdS0, (b) CdS30 y (c) PbS0, respectivamente.

Se aprecian grandes cúmulos cristalinos aislados formados en la superficie de las películas PbS0. Dos fenómenos diferentes explican la formación de estos agregados cristalinos. En primer lugar, la formación de agregados en la solución química por el impurificante se relaciona con la nucleación alrededor de los iones Pb^{2+} sobre la superficie del sustrato. En segundo lugar, hay dos mecanismos de crecimiento de BQ, a saber, el modelo que propone la formación de ion-ion y los mecanismos de conglomerados por clúster en la técnica BQ, estos dos mecanismos se producen al azar y los agregados se forman en el mecanismo de cluster-cluster.

4.3. Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica de Difracción de Rayos-X (XRD) se utiliza para identificar la estructura y fase cristalina de sólidos, polvos y películas delgadas. Con esta técnica es posible obtener información de la constante de red, tamaño de partícula y orientaciones de los planos cristalinos. Los rayos-X proporcionan patrones de difracción cuando éstos son dispersados por planos atómicos de los sólidos cristalinos. Las condiciones para la difracción de rayos X son: (1) El espaciado entre las capas de átomos debe ser aproximadamente del mismo orden que la longitud de onda de la radiación y (2) Los centros de dispersión deben estar distribuidos en el espacio de una manera regular. Los espectros de XRD se obtuvieron con un Difractómetro Bruker D8 con línea de excitación 1.5406 Å.

Esta técnica es de fácil interpretación ya que existe integrado una base de datos en el equipo. Los difractogramas obtenidos experimentalmente son comparados con la

mencionada base de datos y de esta forma se identifica el material así como su fase cristalina.

La Figura 4.5 muestra los patrones de difracción de XRD para las películas CdS0-CdSPb-PbS0. Los difractogramas son colocados de manera ascendente comenzando con la película sin impurificar CdS0 y a continuación para las impurificadas al correspondiente volumen y finalmente en la parte superior para la película PbS0.

El CdS presenta dos modificaciones cristalinas: la Wurtzita o fase hexagonal (WZ) [25] y Zinc blenda o cubica (ZB) [26]. Como se puede observar en la figura 4.3, el patrón de difracción de RX obtenido para la película CdSPb4, muestra un pico dominante localizado en la posición angular: $2\theta = 26,5^\circ$ asignado al plano cristalino (111) correspondiente a la fase ZB del CdS. Además, la intensidad de pico localizado en la posición angular: $2\theta = 28,2^\circ$ corresponde a la fase WZ del plano cristalino (101), mientras que el pico localizado en la posición angular: $2\theta = 26,4^\circ$ es co-ocupada por el plano cristalino de la fase ZB asociado con el plano cristalino (111), así como al plano cristalino (002) de la fase WZ. Sin embargo, los máximos de intensidad de los picos para ambas fases, son diferentes; es decir, la fase ZB es máxima en la posición angular: $2\theta = 26,4^\circ$ correspondiente al plano cristalino (111), mientras que, la fase cristalina WZ presenta un pico con intensidad máxima en la posición angular localizada en: $2\theta = 28,2^\circ$ correspondiente al plano cristalino (101) [27]. La formación de la fase WZ es probable, debido a que el pico de difracción característico del plano cristalino (002) se encuentran completamente ausente en la película CdS0. El corrimiento y cambio en los ángulos de difracción se deben a la incorporación gradual del ion Pb^{2+} en la red cristalina ocupando la vacancia del ion Cd^{2+} que se presentan en el CdS obtenido mediante la técnica por BQ.

Los picos de difracción de las películas impurificadas CdSPb4-CdSPb10 presentan una intensidad relativa modificadas por el $V_{[Pb^{2+}]}$. Se ha reportado que la probabilidad de que el CdS se disuelve en la red cristalina del PbS a temperatura ambiente es muy baja aunque probable [28]. En el caso de partículas extremadamente pequeñas, es muy importante la contribución de la energía libre superficial y algunas desviaciones no pueden ser excluidas que involucran diversos parámetros tales como la temperatura de reacción, tiempo de deposito, pH, etc. En las películas: CdS0 y CdSPb4, se aprecia claramente la presencia de la formación de hidróxido de cadmio $[Cd(OH)_2]$. La formación del $Cd(OH)_2$ precede al deposito de CdS y puede explicarse por el hecho que los iones Cd^{2+} son lábiles en medios acuosos y el equilibrio se estabiliza rápidamente en solución [29]. La concentración de iones S^{2-} es limitada por la descomposición de la tiourea y la descomposición del H_2S que es un ácido débil ($K_a = 9,1 \times 10^{-8}$). La energía de activación para el crecimiento de películas se ha calculado y reportado 56,7 kJ/mol, muy próximo al valor de la hidrólisis de la tiourea, que se utiliza como fuente de S^{2-} comúnmente en la técnica BQ. Por tanto, se supone que la rapidez de crecimiento y la precipitación están limitadas por la hidrólisis de tiourea en los correspondientes medios ácidos o alcalinos

médium [30]. Los picos de difracción son más claros para las películas CdSPb4, CdSPb6 y CdSPb14. De los patrones de difracción de rayos X se puede asegurar que el PbS se genera en pequeñas cantidades no cuantificadas en este trabajo de acuerdo con el pico localizado en la posición angular $2\theta = 30^\circ$ en las películas CdSPb14 a CdSPb30.

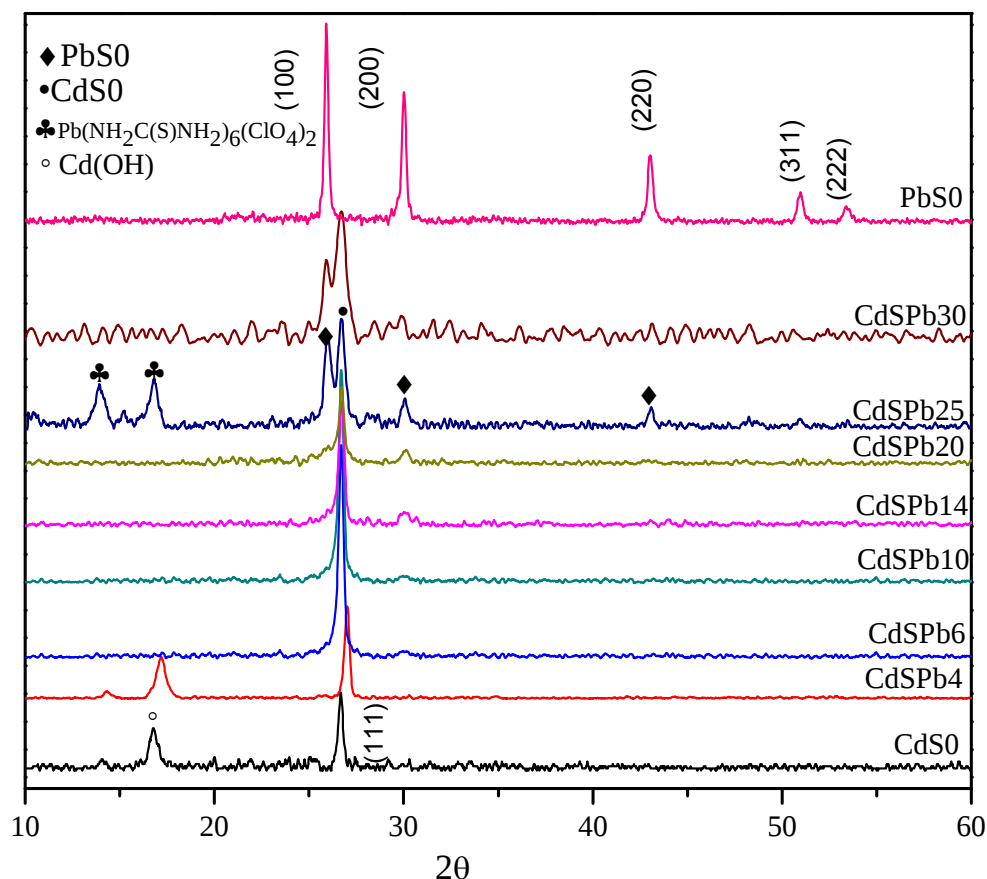
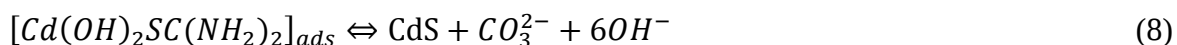


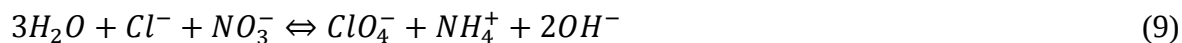
Figura 4.5 Muestra los patrones de difracción de XRD para muestras CdS0-CdSPb-PbS0.

Sin embargo, la película CdSPb6 muestra un pico localizado en la posición angular $2\theta \sim 26.5^\circ$ e indica una orientación preferencial. El estudio de los difractogramas de RX infiere la formación de la CdSPb se produce en la primera etapa y a continuación la formación de nanocristales PbS0 durante la etapa del crecimiento de la película, aunque la formación de películas en ausencia de ácido acético es también observado [30]. En este estudio la reacción conduce a la formación de películas nanocristalina impurificadas CdSPbS con ligera disminución en el tamaño de los cristalitas. Los picos no coinciden exactamente con el plano cristalino reportado para las fases ZB y WZ; esto puede explicarse por el ensanchamiento de los picos cristalinos en la películas CdSPb25 y CdSPb30, que puede ser debido al pequeño tamaño de los cristales y por la presencia de

cepas, que es el resultado del crecimiento multidireccional de los nanocristales. Los picos pertenecientes a la fase primaria se localizados en las posiciones angulares: $2\theta = 26,5^\circ$ y $2\theta = 26,00^\circ$ correspondiente a CdS0 y PbS0 respectivamente. Por lo tanto, un cambio en el pico de máxima intensidad localizado en la posición angular: $2\theta = 28,2^\circ$ a $26,4^\circ$ es claro indicio de la posible transformación de fase cristalina ZB→WZ. Por otro lado, los valores de electronegatividad para Pb (2,33) y Cd (1,69), son favorables para la formación de una solución solida [31]. Sin embargo en la película CdSPb25, los picos situados posiciones angulares: $2\theta = 13,57^\circ$ y $15,9^\circ$ corresponden a $[\text{Pb}(\text{NH}_2(\text{S})\text{C}(\text{NH}_2)_2)_2](\text{ClO}_2)_2$, identificado como perclorato- tiourea, de acuerdo a los estándares (JDDC 053-1.447). El modelo propuesto en la técnica BQ en medio alcalino, el crecimiento mediante átomo-átomo del CdS supone que proceso se realiza por la descomposición del complejo tiourea-hidroxocadmio como se expresa de acuerdo a [13]



En nuestra opinión, este resultado demuestra indirectamente el mecanismo propuesto por Ortega-Borges y Lincot [32]. En este mecanismo, el paso determinante de la velocidad es la descomposición metaestable complejo para el que los valores de energía de activación están cerca de los calculados. Por lo tanto, no sólo se genera CdSPb y Cl^- sino que también se genera el ion ClO_4^- en nuestras condiciones de trabajo coproducido. En este valor particular de $V_{[\text{Pb}^{2+}]}$, el ion Cl^- es oxidado por NO_3^- en nuestro sistema de deposito, produciendo el ion ClO_4^- de acuerdo a:



Finalmente, los picos observados en la película sin impurificar PbS0 localizados en las posiciones angulares: $2\theta = 26,00^\circ$, $30,07^\circ$, $43,10^\circ$, $51,00^\circ$, $53,48^\circ$, se identifican claramente con los planos cristalinos: (111), (200), (220), (311), (222), correspondientes a PbS0 con fase cristalina ZB. Todos los picos de difracción para PbS0 pueden ser perfectamente comparados con los estándares de referencia (JCPDS 05 a 0592) que muestran la fase cristalina ZB [15].

Conclusiones

- Fueron obtenidas películas de CdS y PbS sin impurificar y CdS impurificado sistemáticamente con la solución que contiene el ion Pb^{2+} . Las películas obtenidas presentan buena adherencia al sustrato y buena reflectividad y calidad cristalina.
- Los espesores de las películas se modifican con el volumen de impurificante y muestra dependencia casi lineal presentando dos regiones diferentes. En la primera región, se aprecia disminución del espesor en el intervalo $0 < V_{[\text{Pb}^{2+}]} < 14$ mLs, en ~ 575 -300 nm, y la segunda región $20 < V_{[\text{Pb}^{2+}]} < 30$ en ~ 575 -600 nm. Se observa que el impurificante produce disminución gradual del espesor de las películas.
- El estudio mediante Microscopia Electrónica de Barrido mostró que la composición de estas películas CdS y PbS son estequiométricas identificando los elementos Cd, Pb, S respectivamente con deficiencia de azufre. La morfología superficial muestra cambios significativos en textura y el tamaño promedio del cristal.
- El patrón de difracción de rayos X reveló las películas son de naturaleza policristalina y se aprecia primero el cambio de fase de Hexagonal a Cubico. Para las muestras etiquetadas CdS0 y CdSPb4 se identifica como contaminante el $\text{Cd}(\text{OH})_2$ que se genera por la hidrólisis de la tiourea. La muestra etiquetada CdSPb25 se aprecia la formación de un compuesto propuesto como intermediario en la teoría del cluster-cluster con fórmula química $\text{Pb}(\text{NH}_2(\text{S})\text{C}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{ClO}_2)_2$. Este resultado confirma y fortalece el modelo de crecimiento de las películas.
- En resumen, encontramos un proceso eficiente para introducir Pb^{2+} en la red cristalina del CdS prácticamente sin daño significativo a la misma.

Referencias

- [1] Kanasawa, H.; Adachi, S. *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 5997.
- [2] Choundhury, N.; Sharma, B. K. *Thin Solid Films.* **2011**, 519, 2132.
- [3] Valenzuela, J. J.; Ramírez B. R; Mendoza G. A.; Sotelo L. M. *Thin Solid Films.* **2003**, 441, 104.
- [4] Chandramohan, S.; Kanjilal, A.; Sarangi, S.; Majumder, N. S.; Sathamoorthy, R.; Som, T. *Appl. Phys.* **2010**, A 99, 837.
- [5] Khallaf, H.; Guangyu, C.; Lupan, O.; Chow, L.; Park, S.; Schulte, A. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 4129.
- [6] Upadhyaya, H. M.; Chandra, S. *J. Mat. Sci.* **1994**, 29, 2734.
- [7] Aksay, S; Polat, M.; Ozer, T.; Kose, S.; Gurbuz, G. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 10072.
- [8] Narayanan, K. L.; Yamaguchi, M.; Dávila P. J. A.; Lozada M. R.; Portillo M. O.; Zelaya Á. O. *Vacuum.* **2007**, 81, 1430.
- [9] Sillen, L. G.; and Martell, A. E. *Chem. Soc.*, London, **1964**, 17, 8.
- [10] Yuchi, A.; Wada, H.; Nakagawa, G. *Analy. Sci.* **1985**, 1, 19.
- [11] Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chem.* 13th ed. (New York: McGraw-Hill), **1987**, 5.
- [12] Liu, Q. Q.; Shi, J. H.; Li, Z. Q.; Zhang, D. W.; Li, X. D.; Sun, Z.; Zhang, L.Y.; Huang, S. M. *Physica.* **2010**, B 405, 4360.
- [13] Froment, M; and Lincot, D. *Electrochem. Acta*, **1995**, 40, 1293.
- [14] Palomino, M. R.; Portillo, M. O.; Flores, G. J. C.; Hernandez, T. J.; Martinez, J. J.; Moran T. A.; Rubio R. E.; Hernandez T. G.; Gutierrez P. R.; Chaltel L. L. A. *J. Nanosci. Nanotech.* **2013**, 13, 1.
- [15] Portillo M. O.; Chaltel L. L.; Chavez P. M.; Rosas, C. S.; Zamora T. M.; Abarca A. G.; Gutierrez, P. R. *Nanotechnology.* **2012**, 1, 1.
- [16] Zhai, R.; Wang, S.; Xu, H.; Wang, H.; Yan. *Mat. Lett.* **2005**, 59, 1497.
- [17] Fan, D.; Wang, H.; Zhang, Y.; Cheng, J.; Wong, B.; Yan, H. *Mat. Chem. and Phys.* **2003**, 80, 44.
- [18] Lokhande, C. D.; Ennaoui, A; Patil, P. S; Giersing, M; Muller, M; Diesner, K.; Tribursch, H. *Thin Solid Films.* **1998**, 330, 70.

- [19] Carrillo, C. A.; Ambrosio L. R. C.; Jiménez P. A.; Martínez P. C. A.; De la Cruz T. E. C; Quevedo L. M. A. *Mat. Lett.* **2014**, 12, 19.
- [20] Moualkia, H.; Hariech, S.; Aïda, M. S. *Thin Solid Films.* **2009**, 518, 1259.
- [21] Guo, X.; Deng, Y.; Tu, B.; Zhao, D. *Langmuir.* **2010**, 26, 702.
- [22] Liu, S.; Xiong, S.; Bao, K.; Cao, L.; Quian, Y. *J. Phys. Chem.* **2009**, C113, 13002.
- [23] Chunguang, Li.; Zhao, Y.; Li, F.; Shi, Z.; Feng, S. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 1901.
- [24] Yu, Y; Zhang, S. K; Sun, J. *Molec. Struct.* **2013**, 1031, 194.
- [24] Abdolazade, Z. A.; Ghodsi, F. E. *J. Luminescence.* **2013**, 141, 121.
- [25] Yamaguchi, K.; Yoshida, T. T.; Hideki, M. S. *J. Phys. Chem.* **1998**, B 102, 9677.
- [26] Dávila, P. J. A.; Lozada, M. R.; Palomino M. R.; Rivera, M. J. A.; Portillo, M. O.; Zelaya Á. O. *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, 013712.
- [27] Moualkia, H.; Hariech, N. S.; Aida, M. S. *Thin Solid Films.* **2009**, 518, 1259.
- [28] Guglielmi, M.; Martucci, A.; Fick, J.; Vitrant, G. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* ((1998) 229-240.
- [29] Natalia, S.; Kozhenikova, R. A. A.; Hergert, F; Magery, A, *Thin Solid Films.* **2000**. 517, 2586.
- [30] Yamaguchi, K.; Yoshida, T. T. S.; Minoura, H. *Thin Solid Films.* **1998**, B 102, 9677.
- [31] Lange's, J. A. *Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill Book Co., Beijing, **1999**.
- [32] Ortega, B. R.; Lincot, D. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 3464.
- [33] Broser, I.; Maier, H.; and Schult, H. *J. Phys. Rev.* **1965**, 140, 2135,
- [34] Grus, M. and Siroka, A. *Physica.* **1999**, B 266, 139.
- [35] Portillo M. O.; Lima L. H.; Ramírez F. V.; Martínez J. J.; Juárez D.G.; Lozada M. R.; Rebollo P. B.; Palomino, M. R.; Soto, A. B.; Zelaya Á. O. *J. Electrochem. Sci. Soc.* **2006**, 153, 926.
- [36] Esmaili, M.; Habibi-Y, A. *Chin. J. Catal.* **2011**, 32, 933.
- [37] Tiwary, C. S; Sarkar, R; Kumbhakar, P; Mitra, A. K. *Phys. Lett.* **2008**, A 372, 5825.
- [38] Maleki, M.; Sasani, G. M; Mirdamadi, S.; Ghasemzadeh, R. *Phys. Quant. Electr. Optoelectr.* **2007**, 10, 30.

- [39] Subba, R. K.; Kumar B. Anil. *J. Mat, Sci. Electron.* **2000**, 11, 269.
- [40] Jamil, I. S.; N. Ahmad-B, R. *J. Mater Res. Technol.* **2013**, 2(3) 221.
- [41] Sahay, P. P.; Nath, R. K.; Tewari, S. *Cryst. Res. Technol.* **2007**, 42, 275.
- [42] Nascu, I. Pop, C. V; Indrea, I. E; Bratu, I. *Thin Solid Films.* **1997**, 307, 240.
- [43] Singhal, S; Kumar, C. A; Gupta, H. O. R; Chandra. *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, 5, 323.
- [44] Cortes, A.; Gómez, H; Marotti, R. E; Riveros, G.; Dalchiele, E. A. *Solar Ener. Mat, & Solar Cell.* **2004**, 82, 21.
- [45] Pantoja, E. J.; Mathew, X. *Solar Ener. Mat. & Solar Cell.* **2003**, 76, 313.
- [46] Ramaiah, K. S.; Pilkington, R.; Hill, D. A. E.; Tomlinson, R. D.: Bhatnagar, A. K. *Mat. Chem. Phys.* **2001**, 68, 22.
- [47] Barote, M. A.; Yadav, A. A.; Deshmukh, L. P.; Masumdar, E. U. *J. Non-Oxide Glass.* **2010**, 2, 151.
- [48] Khallaf, H.; Chai, G; Lupan L. C. O.; Park, S; Schulte, A. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, 41, 185304.
- [49] Kanazawa, H. and Adachi, S. *J. Appl. Phys.* **1998**, 83 (11) 5997.
- [50] Freitas, N. E. S.; Silva, A. C. A.; da Silva, A. W.; Morais, P. C; Gómez, J. A; Baffa, O; Dantas, N. O. *J. Raman Spectra.* **2013**, 44, 1022.
- [51] Smith, G. D.; Firth, S.; Clark, R. J. H.; M. Cardona. *J. Appl. Phys.* **2002**, 92 4375.
- [52] Krauss, T. D. and. Wise, F. W. *Phys. Rev.* **1997**, 55, 9860.
- [53] Routkevitch, D.; Halslett, T. L.; Ryan, L.; Bigioni, T.; Douketis, C.; Moskovits, M. *Chem. Phys.* **1996**, 210, 343.
- [54] Badera, N.; Godbole, B.; Srivastava, S. B.; Vishwakarma, P. N.; Sharat C. L. S.; Jain, D.; Sathe, V. G.; Ganasan, V. *Solar Ener. Mat. & Solar Cell.* **2008**, 92, 1646.
- [55] Krauss, T. D.; Wise, F. D.; Taner, D. B. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 1376.