



Cadenas lineales y ensamblajes circulares largos en cristales de CdCO_3

L. A. Chaltel Lima, K. Barrios Hernandez, C. M. Parada Sosa, R. Gutierrez Perez, G. Henandez Tellez,
*O. Portillo Moreno

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

*Corresponding Author. E-mail: osporti@yahoo.com.mx

Resumen: Películas delgadas de CdS-CdCO_3 crecidas mediante la técnica de Depósito por Baño Químico en el intervalo: $20-80^\circ\text{C}$ a diferentes temperaturas, manteniendo constantes los parámetros de crecimiento (concentración y proporción de volúmenes de los reactivos, pH, agitación mecánica) son investigadas en este trabajo. En los resultados de Microscopia Electrónica de Barrido, se aprecia el efecto en la disminución de temperatura de depósito (T_d), cambios significativos en la morfología y tamaño de los cristales para las películas depositadas a en el intervalo de $70-20^\circ\text{C}$ en una variedad de cristales con las diferentes geometrías: cubos, alambres y círculos. Utilizando la Difracción de rayos-X, se identifican picos localizados en las posiciones angulares: $2\theta = (23.4, 26.5, 30.2, 33.4, 36.5, 44.1, 43.8, 49.5)$ para $T_d \leq 60^\circ\text{C}$, asociados con la co-existencia de una solución sólida de composición CdS-CdCO_3 y para $T_d = 20$ se aprecian picos localizados en las posiciones angulares: $2\theta = (23.4, 30.2, 36.4, 40.1, 43.8, 48.0, 49.5, 49.9, 58.2, 61.7, 62.9, 65.5)$ indexados y asignándose a la octavita (CdCO_3) con estructura cristalina romboédrica.

Palabras clave: película delgada, Difracción de rayos-X, Complejo de coordinación, temperatura de depósito, energía de libre de Gibbs.

1. Introducción

El carbonato de Cadmio (CdCO_3 : Octavita), puro o mezclado con CdS , han sido estudiado escasamente. Este material es comúnmente utilizado como: aislante, electrodo, sensor de gases, entre otras aplicaciones. La Octavita es representativa de los carbonatos con estructura del tipo calcita. Es una fuente de Cd y se aplica como material base en la construcción de baterías de Ni-Cd. El CdCO_3 cristaliza en fase romboédrica y pertenece al grupo espacial $R-3c$, con parámetros de

red: $a = 4.923 (3) \text{ \AA}$, $c = 16.287 (6) \text{ \AA}$. En la obtención de películas delgadas de CdS o Cu(In, Ga)Se_2 , el CdCO_3 se introduce como impureza utilizando la técnica por baño químico (BQ) (A. Kylner, 1996). En los semiconductores, el tamaño y la geometría de los cristales han impulsado la creación de diversas técnicas químicas y físicas con el fin de obtener estos materiales que poseen propiedades ópticas adecuadas para su aplicación en la construcción de dispositivos opto-electrónico. Estos cristales son potencialmente útiles en la síntesis y diseño de catalizadores (A. Geoffrey,



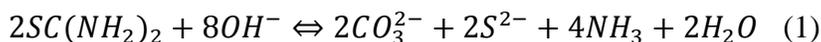
1992). El diseño del método para la preparación de estructuras cristalinas inorgánicas con amplia gama de morfologías bien definidas y controlables, es aún incompleto y es necesario realizar investigación en esta línea por sus peculiares aplicaciones (Y. Yin, 2002). Un enfoque general para la obtención controlada de semiconductores, aún no está disponible pero se considera que ciertos reactivos orgánicos son un papel clave en la preparación no sólo del tamaño del cristal, sino también de la arquitectura del mismo (D. Evans, 2006). Estas investigaciones son de interés al comparar los resultados experimentales con modelos teóricos, por ejemplo, el incremento o disminución de la temperatura de reacción proporciona información que permite obtener el control experimental del crecimiento cristalino. La posibilidad de comprender y predecir la arquitectura y configuración cristalina es aún limitada. Si entendemos el mecanismo teórico del crecimiento, será posible programar un sistema experimental para obtener cristales con geometría y tamaño controlado. El CdCO_3 ha sido reportado previamente en formato de película delgada, mediante la técnica de baño químico (BQ) (O. Portillo, 2005, O. Portillo Moreno, 2011, M. Becerril, 2013). En este trabajo se investiga el efecto de la temperatura de depósito (T_d) y un estudio de los cristales con apilamientos: lineales, círculos y cadenas formando conglomerados de CdCO_3 .

2. Reacciones químicas y el procedimiento experimental

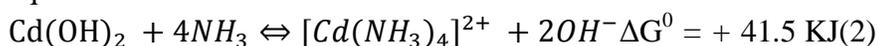
2.1.a. CdS

Como se mencionó antes, los iones S^{2-} y CO_3^{2-} se generan por hidrólisis de la tiourea en medio alcalino (O. Portillo, 2005) de acuerdo a:

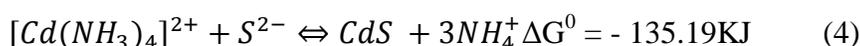
El potencial de celda y la energía libre de Gibbs se relacionan con la ecuación de Nernst: $\Delta G^\circ = -n\tau\varepsilon^\circ$, donde n es el número de equivalente, τ la constante de Faraday y ε° el potencial estándar de celda (A. J. Bethune, 1964). Generalmente en la cinética de crecimiento utilizando la técnica BQ, se controlan los parámetros siguientes: Temperatura de depósito (T_d), agitación mecánica, concentración y proporción de los reactivos precursores, características del sustrato, tiempo de depósito, tipo de ligante: monodentado, bidentados y tetradentados, etc., de acuerdo al correspondiente ion metálico. Como se menciona, el ligante elegido es uno de los parámetros clave para la reacción y formación del correspondiente ion complejo de coordinación. Los iones metálicos pueden ser: Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , etc. En nuestro trabajo, el amoníaco (NH_3) es generado indirectamente en la solución, por disociación del $\text{NH}_4(\text{NO}_3)_2$ en medio alcalino. El crecimiento del semiconductor CdS en este trabajo, se realiza de acuerdo con las siguientes etapas: (a) Son mezcladas en el siguiente orden las soluciones: CdCl_2 , KOH , y NH_4NO_3 , en estas condiciones se genera de manera indirecta el ion complejo de coordinación $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ y finalmente se agrega $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. (b) los iones S^{2-} y CO_3^{2-} se encuentran en la solución acuosa y son generados por la hidrólisis de la tiourea, por lo tanto los iones se combinan lentamente en el volumen del recipiente utilizado (O. Portillo, 2005). Es importante mencionar que la secuencia de reactivos precursores se debe realizar en este orden, de no ser así no es posible obtener películas. Las reacciones son mostradas a continuación.



El ion complejo de coordinación de tetraamin-cadmio se genera indirectamente de acuerdo al siguiente equilibrio:



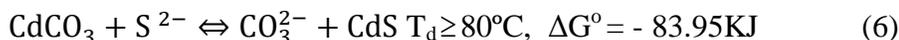
Finalmente, por combinación lenta del ion S^{2-} con complejo de tetra amin cadmio se obtiene el CdS de acuerdo a



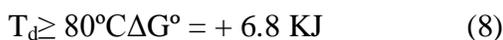
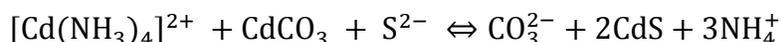
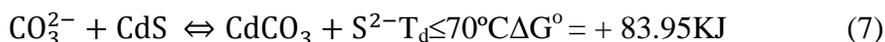
Como se observa $\Delta G^0 < 0$, por lo tanto, la reacción es espontánea

2.1.b. CdCO₃

El CdCO₃ se genera gradualmente con disminución de la temperatura de depósito (T_d) en las condiciones de crecimiento para la obtención de CdS, estos resultados han sido reportados previamente (O. Portillo Moreno, 2005, O. Portillo Moreno, 2011). Los iones S^{2-} y CO_3^{2-} son generados por la hidrólisis de la tiourea que en el intervalo de $T_d = 20-80^\circ\text{C}$.



La estabilidad termodinámica, solubilidad y reactividad de los iones CO_3^{2-} , Cd^{2+} y S^{2-} están relacionados directamente con el parámetro T_d , la cual esclava para la formación de CdS o CdCO₃ de acuerdo a los siguientes equilibrios:



De los resultados termodinámicos anteriores, se observa que $\Delta G^0 > 0$, por lo tanto (8) es no espontánea (O. Portillo, 2010, O. Portillo, 2011). El análisis cinético del crecimiento por la técnica BQ se realiza de acuerdo a las siguientes etapas (a) etapa de nucleación, requiere de alta energía de activación en la que los centros reactivos (núcleos)

se forman en la superficie del sustrato. La rapidez de nucleación es pequeña; sin embargo, con el incremento o disminución de la T_d se favorece alguno de los equilibrios mostrados antes (b) la segunda etapa, se caracteriza por el incremento de la tasa de depósito del cristal (en este caso CdS o CdCO₃). La alta tasa de depósito se asocia con el



crecimiento acelerado de los núcleos formados sobre el sustrato durante el periodo de nucleación (c) en la etapa de terminación, se ha demostrado que el tamaño del cristal depende del mecanismo de depósito. El mecanismo de clúster, propone que el tamaño de cristal es más pequeño comparado con el mecanismo ion-ion (M. Kokotov, 2010). En el mecanismo de clúster, el tamaño de los coloides generados por el hidróxido del metal en solución acuosa, definen el tamaño del cristal y dependerá en gran medida de la temperatura de depósito. De acuerdo al mecanismo ion-ion, la nucleación generalmente es más lenta y el crecimiento a menudo se realiza en la superficie sólida del sustrato y no en el volumen de la solución (o es mucho menor) (S. Gorer, 1994). Los núcleos se forman en la solución y crecen lentamente por adición molecular, el tamaño y forma del cristal se puede alcanzar en esta etapa (nucleación y crecimiento controlado del cristal. El efecto de la temperatura en tamaño de cristal es intuitivamente bien conocido; a temperaturas altas se realiza por difusión sobre el sustrato e inter-difusión entre los cristales dando lugar a cristales más grandes. En este trabajo, las películas son obtenidas mediante la técnica BQ en el intervalo de temperatura 20-90°C para investigar los cambios morfológicos y estructurales por control de la T_d en un pequeño intervalo. Utilizando la técnica BQ, sin embargo, mediante esta técnica de depósito existen otros parámetros importantes para el crecimiento de películas delgadas además de la temperatura de depósito (S. Gorer, 1994, Gary Hodes, 2007).

2.2. Metodología de obtención de las películas mediante la técnica BQ

La técnica de preparación de las películas CdS y CdCO₃ se ha reportado en trabajos previos (O.

Portillo, 2007, O. Portillo, 2011, M. Becerril, 2013). Presentamos un breve resumen para la preparación de las correspondientes películas CdS y CdCO₃. Mediante la técnica BQ son crecidas un conjunto de películas delgadas depositadas sobre sustratos de vidrios portaobjetos, utilizando las siguientes soluciones mezcladas en el siguiente orden: CdCl₂ (0.2M), KOH (0.5M), NH₄NO₃ (1.5 M), CS(NH₂)₂ (0.2 M). Los sustratos son tratados previos al depósito, los sustratos son sumergidos 24 h en la mezcla de K₂Cr₂O₇/HCl, diluido con agua destilada, lavados con agua desionizada para retirar los residuos de la mencionada mezcla y finalmente secados con flujo de aire caliente (utilizamos una secadora de cabello). Todos los reactivos son de grado analítico marca Backer con 99.9 % de pureza. Las soluciones son mezcladas a temperatura ambiente y calentadas a la correspondiente T_d manteniendo constante la temperatura para la correspondiente película durante toda la reacción. El tiempo de depósito varía de acuerdo a la T_d en para las película etiquetadas CdS0-CdS60 es de 45 min y para las películas CdS50-CdS20 por 24 h.

Las Imágenes morfológicas se obtienen mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) utilizando un equipo Voyager II con un sistema 1100/1110 SEM de Noran Instruments usando un MEB Leo (430) con un voltaje de 25 keV. La investigación de la estructura cristalina se realizó por difracción de rayos-X (XRD), los patrones son registrados en un Difractómetro Siemens D500, utilizando un ánodo de cobre correspondiente a la línea Cu K_α (1.54 Å) y un monocromador de LiF. Las muestras fueron montadas formando un ángulo de incidencia ~1° y el barrido se realizó en el intervalo de difracción $2\theta = 20-70^\circ$ en etapas de 0.02 con cuentas en el tiempo de 2 s.



3. Resultados y discusión

3.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis morfológico de todas las películas, se realizó mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). La Figura 1 muestra las micrografías de todas las películas, en la parte superior derecha de cada recuadro se muestra imágenes amplificadas para visualizar con mayor detalle la morfología correspondiente. Las imágenes

son colocadas de acuerdo a la T_d con el objetivo de compararlas entre sí. En la parte superior se coloca la película CdS20 y a continuación de izquierda a derecha y en forma descendente de acuerdo con la T_d . La película CdS80 muestra morfología policristalina típica del CdS, sin embargo para la película CdS60, se aprecia granos distribuidos en la superficie de acuerdo a lo reportado previamente (O. Portillo, 2007), además de cristales con geometría cubica trucada en los vértices y también con geometría rectangular..

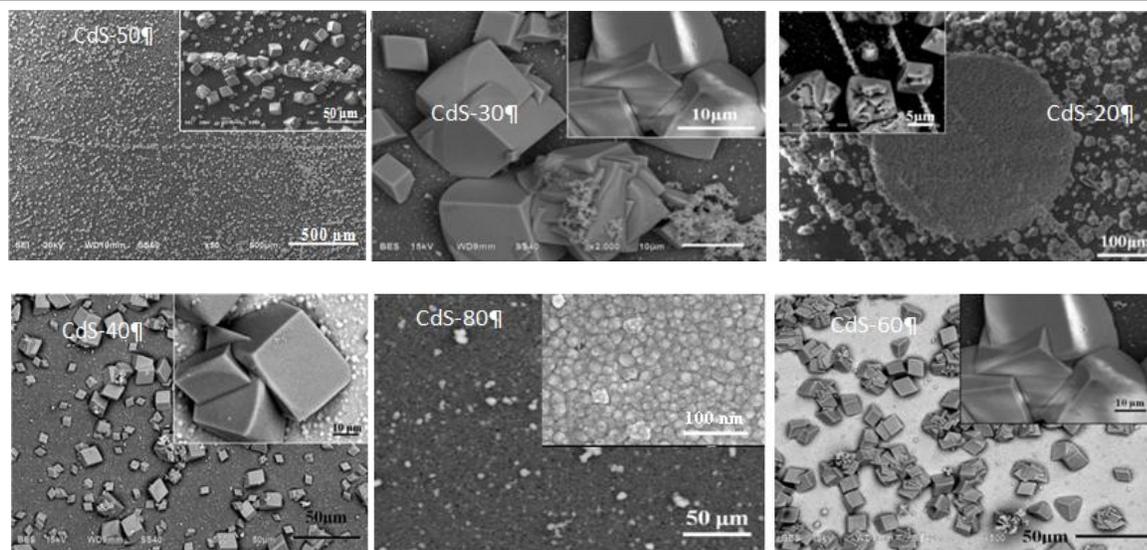


Figura 1. Micrografías de las películas obtenidas mediante MEB, en la parte superior se muestra el recuadro de la amplificación correspondiente en una región de la misma.

En las películas obtenidas para $T_d \leq 70^\circ\text{C}$ se cuantifican los cristales con geometría cubica con longitud de una arista de $\sim 10\text{-}20 \mu\text{m}$. Sin embargo para la película CdS50, se observa un largo apilamiento lineal de cristales largos formado por cubos de varios cientos de micras. Se observa que la disminución de la T_d incrementa el tamaño de los cristales generando cambios significativos en una variedad de cubos incluyendo cubos truncados en los vértices, alambres y círculos casi simétricos. Los microcristales son compactos con superficies planas

y vértices afilados como lo muestra claramente la amplificación de las imágenes. Se aprecia claramente una gran cantidad de cristales que presentan esquinas ligeramente truncadas. En el recuadro de la imagen de la película CdS50 muestra cubos ligeramente truncados. Para la película CdS20, se observa un círculo casi simétrico y un alambre largo que lo cruza y paralelamente otro alambre largo de longitud no cuantificada mediante esta técnica de MEB. El alambre largo está formado por pequeños cristales alineados, apilamientos



similares en otros materiales fueron reportados (S.

Para explorar la influencia de los iones S^{2-} y CO_3^{2-} y la T_d en la morfología cristalina en nuestras condiciones experimentales de trabajo; proponemos lo siguiente: (i) Se utilizó la tiourea como fuente de iones S^{2-} y CO_3^{2-} , para cristalizar los materiales CdS o $CdCO_3$ de acuerdo a las reacciones químicas (4) y (5) (ii) al variar el parámetros T_d se obtiene cristales con diferentes geometría. Por lo tanto; T_d es un parámetro clave en la formación gradual de cristales de $CdCO_3$, con forma de círculos y alambres largos. Para explicar este fenómeno requiere de un estudio más profundo, sin embargo la T_d investigado en este trabajo, es un parámetro significativo en cambios morfológicos y las propiedades estructurales como se investigara más adelante. La película CdS20 presenta una característica interesante en la que se aprecia un conglomerado circular casi simétrico formado de numerosas partículas de $CdCO_3$ y en los extremos se encuentran cristales cúbicos no orientados. Termodinámicamente, la formación de cristales se fundamenta principalmente en dos parámetros: (a) los estados energéticos de las superficies cristalinas en contacto cristal-cristal y (b) el crecimiento cristalino se realiza en forma gradual, con el estado de mínima energía superficial de acuerdo a la teoría de Ostwald. Este modelo teórico predice que sólo las facetas con las mismas o similares energías superficiales y orientaciones cristalinas, interaccionan entre sí en las fronteras cristal-cristal y presentan la misma orientación cristalina. Los cristales de $CdCO_3$ poseen diferentes geometrías así como orientaciones, la probabilidad de orientación dependerá de los cristales localizados en las superficies adyacentes. La estructura de mínima energía en el cristal es un parámetro crítico para el crecimiento de $CdCO_3$ con interacción de más y más cristales con geometría semejante generados de la

Ashoka, 2010).

misma manera y por lo tanto; la estructura lineal y circular se genera lentamente (O. Portillo, 2011). Por lo tanto, los alambres largos y círculos de $CdCO_3$ crecen de acuerdo al mecanismo de agregación orientada. En general, la disminución de T_d está relacionada con un el tamaño y la cantidad de cristales de $CdCO_3$. La transición del tamaño de cristal y morfología se produce por disminución de la T_d e influye significativamente en la transición gradual y la generación de cristales CdS a $CdCO_3$ con diferente arquitectura. La disposición geométrica de las partículas obedece la predicción tradicional del modelo de crecimiento estructural de cristales (C. Kiely, 2000). Afortunadamente, el reciente progreso ha demostrado que la adecuada manipulación de los parámetros de crecimiento en la obtención de estructuras complejas, incluyendo nano-rodillo y nano-alambres se ha observado en el $BaCrO_4$ la formación de cadenas ordenadas, atribuidos a las interacciones tenso-activos localizados en la superficie adyacentes de estos nanomateriales (Peidong Yang, 2002). Nikoobakht y colaboradores sugirieron que en los ensambles de los nano-rodillos, las fuerzas de interacción que determina la alineación geométrica de manera paralela, son mayores que la fuerzas laterales capilares de van der Waals de atracción y repulsión Coulombiana y así como apantallamiento entre los nanomateriales (B. Nikoobakht, 2000). Los cubos son estructuras metaestables y el hecho de que las partículas puedan formar estas estructuras por auto-ensambles puede considerarse una ventana en la investigación y comprensión de una gama de procesos, pero también una posible vía para la creación de nuevos materiales con propiedades estructurales únicas. La investigación del efecto de la T_d en este trabajo, ha creado un ambiente de investigación del fenómeno de nucleación,



crecimiento de cristales inorgánicos y el equilibrio químico que conduce a la obtención de materiales con geometría inesperada y una variedad de estructuras novedosas. También se considera que la rotación y colisiones iónicas en el proceso del crecimiento cristalino, las partículas son impulsadas mediante movimientos térmicos aleatorios y se da lugar a disminución energética en las superficies cristalinas adyacentes. Las interacciones eléctricas dipolo-dipolo de las partículas adyacentes también pueden desempeñar un papel importante en la alineación de los cristales (M. Becerril, 2013) donde las caras de los cristales poseen momento dipolar perpendicular a los planos de cristal. El momento dipolar atrae partículas vecinas y también se debe señalar que las superficies determinan las morfologías del cristal: a baja T_d presentan alineamiento preferencial. Por lo tanto, los ángulos de rotación necesarios para alcanzar las diferentes arquitecturas de los cristales son pequeños. Incluso, una pequeña orientación preferencial, a baja T_d , modifica la orientación en las fronteras cristalinas durante la interacción incrementa la alineación cristalina. La alineación con máxima orientación preferencial de partículas sólo posible para dar una explicación de nuestros resultados experimentales. Las imágenes de la película obtenida CdS20, podemos observar un conglomerado de cristales en forma de círculo simétrico. La formación de estas superestructuras al inicio de la reacción y continúa, sin embargo, es difícil entender el comportamiento que conduce a formación gradual de los cubos y seguir el proceso de formación de cubos, círculos y alambres paso a paso es bastante difícil, ya que varios tipos diferentes de partículas coexistentes en diferentes regiones en las películas.

3.2. Difracción de Rayos-X (DRX)

Los patrones de Difracción de Rayos-X para las películas CdS80-20 son ilustradas en la Figura 2. La película CdS80 presenta estructura cristalina dominante en fase hexagonal o wurzita (WZ). Los dos picos pequeños a los lados del pico de reflexión correspondiente al plano cristalino (002) que definen el triplete correspondiente a la fase WZ para CdS, de acuerdo a los estándares reportados en la literatura científica [JDPDS-ICDD X-ray-cards10-454 y 6-314].

La película CdS70, muestra un pico de máxima intensidad localizado en: $2\theta = (26.5)$, con dos pequeños picos laterales correspondiente al plano cristalino (002) y otras dos líneas pequeñas de baja intensidad localizadas en las posiciones angulares: $2\theta = 23,5^\circ$ y $30,3^\circ$. Estas posiciones angulares son identificadas de acuerdo a los estándares como CdCO_3 en fase romboédrica y conforme la T_d disminuye, los mencionados picos se incrementan en intensidad. Sin embargo los picos asociados a la fase WZ del CdS, presentan disminución gradual en intensidad hasta su total desaparición. En las películas: CdS-60 y CdS-50, son identificadas las intensidades localizadas en las posiciones angulares: $2\theta = (23.4, 26.5, 30.2, 33.4, 36.5, 44.1, 43.8, 49.5)$, el pequeño corrimiento angular en 2θ de los correspondientes picos de estos materiales es un parámetro que asocia la coexistencia de una solución sólida de CdS- CdCO_3 de acuerdo a lo reportado previamente por nosotros (O. Portillo, 2005, M. Becerril, 2013, O. Portillo, 2011).

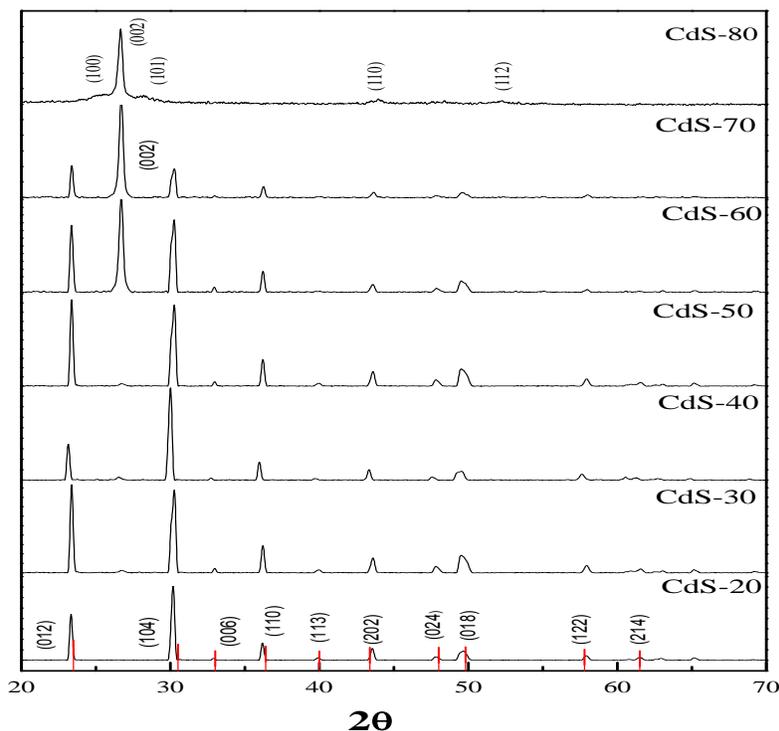


Figure 2. Difractogramas de DRX de las películas CdS20-80 crecidas a diferentes temperaturas de depósito.

Los espectros de DRX en las películas CdS-30 a CdS-20, es posible localizar la T_d para la transición semiconductor dieléctrico: $CdS \rightarrow CdCO_3$. La película CdS20 presenta los picos de DRX localizados en las posiciones angulares: $2\theta = (23.4, 30.2, 36.4, 40.1, 43.8, 48.0, 49.5, 49.9, 58.2, 61.7, 62.9, 65.5)$ todas estas reflexiones son comparadas y asignadas a la octava en fase cristalina romboédrica de acuerdo a los estándares [JCPDS 042-1342]. La ausencia de picos del CdS en el patrón de DRX en la película CdS20 confirma que el CdS no existe para esta T_d .

4. Conclusión

Se presenta un estudio termodinámico de equilibrio químico para los procesos de reacción en la transición Semiconductor-dieléctrico ($CdS \rightarrow CdCO_3$) observado de acuerdo a las

imágenes de MEB. Este fenómeno se puede atribuirse a la estabilidad al disminuir la T_d del ion CO_3^{2-} que en este trabajo es parámetro de crecimiento asociado con la T_d y produce un efecto importante en el crecimiento de CdS o $CdCO_3$, es decir el ion S^{2-} es desplazado gradualmente por el ion CO_3^{2-} . Al variar gradualmente el parámetro T_d se identifican cristales con geometría cúbica y círculos, así como cristales con diferentes formas y facetas. El caso de particular interés se presenta en la película CdS20 en la que se identifica $CdCO_3$ en forma pura con transformación gradual de una solución sólida de CdS a $CdCO_3$ de acuerdo al patrón de DRX asignada a la estructura cristalina romboédrica.



Referencias

- A. Kylner**, J. Lindgren and L. Stolt, (1996), Impurities in Chemical Bath Deposited CdS Films for Cu (In, Ga)Se₂ Solar Cell in their stability, J. Electrochem. Soc., **143**:2662-2669.
- A. Geoffrey**, Ozin, (1992), Nanochemistry: Synthesis in diminishing dimensions, Adv. Mater. **4**: 612-649.
- A. J. Bethune** and N.A.S: Loud, “Standard Aqueous Potential and Temperature Coefficients at 25°C”, C. A. Hampel, Skokie, 1964. III.
- B. Nikoobakht**, Z. L. Wang, M. A. El Sayed, (2003), Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method, J. Chem. Mater. B., **15**:1957-1962.
- C. Kiely**, J. Fink, J. G. Zheng, M. Brust, D. Bathell, D. J. Schiffrin. (2000), Ordered colloidal nanoalloys, Adv. Mat. **12**: 640-645.
- Gary Hodes**, (2007), Semiconductor and ceramic nanocomposite films, Phys. Chem. Chem. Phys., **9**: 2181-2186.
- M. Becerril**, O. Portillo Moreno, R. Lozada Morales, R. Ramírez Bon, R. Ochoa Landin, F. Sánchez Sinencio, J. Santoyo Salazar, O. Zelaya Ángel, (2013), Crystallization of II-IV Semiconductor Compounds Forming Long Microcrystalline Linear Assemblies, Mat. Res., **15**:1-7
- M. Kokotov** and Gary Hodes. (2010), Influence of Selective Nucleation on the One step Chemical Bath of CdS/ZnO and CdS/ZnS Composite Films, Deposition Chem. Mater., **22**:5483-5491.
- O. Portillo Moreno**, A. Vega Rojas, J. Hernández Tecorralco, B. Rebollo Plata, M. Chávez Portillo, S. Rosas Castillo, G. Abarca Ávila, R. Meléndrez Luévano, M. Zamora Tototzintle, J. Martínez Juárez. (2011), Transformation on CdS→CdCO₃ Thin Films by Chemical Bath and CdCO₃→CdO Annealing Thermal in Atmosphere Air, J. of Mat. Sci. and Engin, **A 1**: 991-999.
- O. Portillo Moreno**, H. Lima Lima, R. Lozada Morales, R. Palomino Merino, O. Zelaya Ángel. (2005), Cd(S_(1-x) + CO_{3(x)}) thin films by chemical bath synthesis, J. of Mat. Sci., **40**:4489-4492.
- O. Portillo Moreno**, H. Lima Lima, V. Ramirez Falcón, J. Martínez Juárez, G. Juárez Diaz, R. Lozada Morales, R. Rebollo Plata, R. Palomino Merino, A. B. Soto Guzmán, O. Zelaya Ángel, (2006), Growth of CdS:Cu Nanocrystals by Chemical Synthesis, J. of Electrochem. Soc., **153**: 926-930.
- O. Portillo Moreno**, G. Abarca Ávila, J. R. Cerna, J. Hernández Tecorralco, M. Chávez Portillo, J. Martínez Juárez, R. Lozada Morales, O. Zelaya Ángel. (2010), Characterization of Chemical Bath Deposited CdS, CdSe and PbS, J. of Mat. Sci. and Engin. **A 1**: 692-704.
- Peidong Yang** and Franklin Kim, (2002), Langmuir- Blodgett Assembly of one-Dimensional Nanostructures, Chem. Phys. Chem., **3**: 503-506.
- Y. Yin**, A. P. Alivisatos, (2005), Colloidal nanocrystals synthesis and organic-inorganics interface, Nature, **437**: 664-670.
- S. Gorer** and G. Hodes, (1994), Quantum size effects in the study of chemical solution deposition mechanisms of semiconductor films, J. Phys. Chem., **98**: 5338-5348.
- S. Ashoka**, G. Nagaraju, K. V. Thipperudraiah, G. T. Chandrappa, (2010) Controlled synthesis of cadmium carbonate nanowires, nanoribbons, nanoring and sphere like architectures via hydrothermal method, Mat. Res. Bull. **45**: 1736-1740.