



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

**“CRECIMIENTO CRISTALINO DE DI-TIOUREA CLORURO DE
CADMIO ASISTIDO POR RADIACIÓN ULTRAVIOLETA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

P R E S E N T A:

Ing. Luis Eduardo Trujillo Villanueva

Bajo la dirección de

Director:

Dr. Edgar Arturo Chávez Urbiola

Co-director:

Dr. Felipe Legorreta García

Titular:

M. en C. Alberto Arenas Flores

Suplente:

Dr. Ventura Rodríguez Lugo

Mineral de la Reforma, Hidalgo. México. Enero del 2018



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Institute of Basic Sciences and Engineering
Dirección
Dean

Mineral de la Reforma, Hgo., a 24 de noviembre de 2017.

Número de control: ICBI-D/1384/2017
 Asunto: Impresión de tesis

M. en C. Julio César Leines Medécigo
 Director de Administración Escolar

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante, de la Maestría en Ciencias de los Materiales, **Luis Eduardo Trujillo Villanueva**, con número de cuenta **162855**, quien presenta el trabajo de tesis titulado **“Crecimiento cristalino de di-tiourea cloruro de cadmio asistido por radiación ultravioleta.”**, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

PRESIDENTE: Dr. Felipe Legorreta García

SECRETARIO: M. en C. Alberto Arenas Flores

VOCAL: Dr. Edgar Arturo Chávez Urbiola

SUPLENTE: Dr. Ventura Rodríguez Lugo

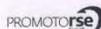
Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
“Amor, Orden y Progreso”

Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
 Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo fue estudiado el efecto que tiene la radiación ultravioleta ($\lambda=367$ nm) en la reacción de síntesis para la di-tiourea cloruro de cadmio mediante la técnica de baño químico. Los resultados obtenidos se analizaron y caracterizaron por diferentes técnicas: microscopia electrónica de barrido, dispersión Raman, difracción de rayos X y análisis termogravimétrico. Se encontró que el efecto de la radiación ultravioleta (UV) sobre los cristales fue de un crecimiento preferencial en los planos (001) y (020) así como una reducción en los planos (220) y (200) a diferencia de un crecimiento no preferencial cuando no fue sometido a radiación UV. La tasa de crecimiento se incrementa al incorporar radiación ultravioleta a la reacción, también se encontró un incremento en los enlaces cadmio-cloro y cadmio-sulfuro favorecidas por la asistencia electromagnética; se observa un cambio morfológico en los cristales asistidos mediante radiación UV. Finalmente, se encontró que la descomposición de los cristales inicia a partir de los 497 K transformando así a la di-tiourea cloruro de cadmio en sulfuro de cadmio.

Agradecimientos

Doy gracias primeramente a Dios porque me permitió llegar a este punto en el transcurso de mi vida y lograr concluir con éxito cada objetivo hasta el día de hoy. Doy gracias a mis familiares en especial a mi madre por el apoyo incondicional en cada etapa de mi vida y desarrollo profesional. Así mismo agradezco a mis asesores, amigos y personas que directa e indirectamente contribuyeron en cada etapa de este trabajo. Para mí es un honor contar con su apoyo y amistad esperando conservarla por mucho tiempo.

Agradezco de forma especial el apoyo recibido por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) el cual promueve y estimula el desarrollo científico y tecnológico en México.

Agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo que apertura programas enfocados en el desarrollo tecnológico y que permiten que muchos estudiantes continúen con su formación profesional.

Por último y no menos importante, agradezco al centro de investigación y de estudios avanzados (CINVESTAV) Querétaro, en el cual pude realizar una estancia que fue crucial en la conclusión de este trabajo.

Estoy infinitamente agradecido con su apoyo. Muchas gracias y que Dios los bendiga.

Índice	Págs.
Resumen	III
Agradecimientos	IV
Índice	5
Índice de tablas	7
Índice de figuras	8
Introducción	10
Abreviaturas	12
CAPÍTULO I	13
1.1 Definición del tema	13
1.2 Planteamiento del problema	13
1.3 Justificación	14
1.4 Objetivo de la investigación	15
1.4.1 Objetivo general	15
1.4.2 Objetivos específicos	15
1.5 Hipótesis	16
1.6 Antecedentes	17
1.6.1 Cristales	17
1.6.2 Deposición en baño químico (CBD)	20
1.6.3 Deposición en foto baño químico (PCBD)	21
1.6.7 Di-tiourea cloruro de cadmio	23
	5

1.6.8 Precursores para la síntesis	25
CAPÍTULO II	27
2.1 Desarrollo Experimental	27
2.1.1 Materiales	27
2.1.2 Arreglo experimental	27
2.1.3 Síntesis de Di-tiourea cloruro de cadmio	28
CAPÍTULO III	31
3.1 Resultados	31
3.1.1 Fuente ultravioleta	31
3.1.2 Cristales obtenidos	33
3.1.3 Absorbancia y emisión	34
3.1.4 Microscopía electrónica de barrido	36
3.1.5 Microscopía Raman	37
3.1.6 Difracción de rayos X	39
3.1.7 Calcinación de la di-tiourea cloruro de cadmio	44
CAPÍTULO IV	48
4.1 Discusión de resultados	48
Conclusiones	52
Anexos	53
Referencias	60

Índice de tablas

Tabla 1 Sistemas cristalinos	18
Tabla 2 Redes cristalinas	19
Tabla 3 Comparación de vibraciones para la $\text{CS}(\text{NH}_2)_2\text{-CdCl}_2$ mediante CBD y PCBD	39
Tabla 4 Datos de los cristales sin asistencia ultravioleta	42
Tabla 5 Datos de los cristales con asistencia ultravioleta	43

Índice de figuras

Figura 1 Rango de ondas electromagnéticas	21
Figura 2 Esquema del arreglo experimental PCD por R. Suriakarthick [4,5]	22
Figura 3 Esquema del arreglo experimental PCD por R. Kumaresan [8]	22
Figura 4 Mono cristales de di-tiourea formiato de cadmio [9,10]	23
Figura 5 DTCC a) pH 4 a 6; b) pH menor a 4	24
Figura 6 Esquemas del arreglo experimental, a) CBD, b) PCBD	28
Figura 7 a) Disociación de cloruro de cadmio (CdCl_2), b) Disociación de Tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$).	29
Figura 8 Arreglo experimental a) CBD, b) PCBD	30
Figura 9 Distancia de la fuente UV con respecto a la solución	32
Figura 10 a) Cristales obtenidos mediante CBD, b) Cristales obtenidos mediante PCBD	33
Figura 11 Absorbancia de los precursores a) CdCl_2 , b) $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, c) $\text{CS}(\text{NH}_2)_2\text{-CdCl}_2$ y emisión de la fuente UV	35
Figura 12 MEB a) y c) Cristales obtenidos mediante CBD, b) y d) Cristales obtenidos mediante PCBD	37
Figura 13 Raman a) Cristales obtenidos mediante CBD, b) Cristales obtenidos mediante PCBD	38
Figura 14 DRX a) Cristales obtenidos mediante CBD, b) Cristales obtenidos mediante PCBD	40
Figura 15 Comparación de cristales mediante MEB y DRX	41
Figura 16 a) Calcinación de cristales obtenidos por CBD, b) Calcinación de cristales obtenidos por PCBD	45
Figura 17 MEB a) y c) Cristales obtenidos mediante CBD calcinados, b) y d) Cristales obtenidos mediante PCBD calcinados	46
Figura 18 DRX a) Cristales obtenidos mediante CBD calcinados, b) Cristales obtenidos mediante PCBD calcinados	47

Figura 19 Esquema sobre la interacción UV en la DTCC	49
Figura 20 Raman comparación de intensidades, CBD vs PCBD	50
Figura 21 Esquema tridimensional de los planos (001) y (020) VESTA	50

Introducción

La interacción que puede tener la radiación electromagnética en caso particular la radiación ultravioleta sobre la materia da pauta a realizar investigaciones más exhaustivas sobre tales efectos. Estudios realizados sobre sulfatos muestran una interacción al aplicar asistencia ultravioleta al momento de llevarse a cabo la reacción química. Aplicar esta misma técnica en la síntesis de la di-tiourea cloruro de cadmio y analizar los efectos de la radiación electromagnética son algunos de los objetivos para la presente tesis, en la cual se realizó el crecimiento de cristales de di-tiourea cloruro de cadmio asistidos con radiación electromagnética en caso específico radiación ultravioleta y se compararon con cristales obtenidos sin la asistencia electromagnética. Las aplicaciones que podría tener la di-tiourea sobre áreas de comunicación, almacenamiento de información y óptica no lineal dan apertura a la investigación de este órgano-metal. La estructura con la cual se abordarán los temas se ven distribuidos en cuatro capítulos de la siguiente forma:

En el Capítulo I se define el tema de estudio en el cual se plantea que existe una interacción sobre la reacción química cuando es asistida con una radiación electromagnética en caso específico radiación ultravioleta. Una extensa revisión bibliográfica aporta información sobre las características, propiedades y métodos de síntesis para la di-tiourea cloruro de cadmio y diversos estudios de reacciones químicas en sulfatos exponen resultados sobre la existencia de una interacción entre la materia y la asistencia de radiación electromagnética, por lo tanto exponer a la di-tiourea cloruro de cadmio a una fuente de radiación ultravioleta y conocer sus efectos sería considerado unos de los primeros estudios en relación a una asistencia electromagnética.

En el Capítulo II se da a conocer la metodología experimental, los materiales y reactivos empleados así como el arreglo experimental en la cual fue necesaria la construcción de un equipo de radiación ultravioleta que asistiera a la reacción química sin alterar otras condiciones necesarias para la realización de la síntesis de di-tiourea cloruro de cadmio.

En el Capítulo III se muestran los resultados obtenidos al caracterizar los cristales de di-tiourea cloruro de cadmio obtenido por la técnica sin asistencia ultravioleta y al ser asistido con radiación ultravioleta, aplicando distintas técnicas de caracterización se analizaron los resultados obtenidos. Mediante espectrometría se observaron las propiedades de absorbancia de las soluciones precursoras así como el rango de emisión de la fuente ultravioleta; mediante microscopía electrónica de barrido se observaron las diferencias en la morfología de los cristales; por difracción de rayos X se analizaron ambos patrones exponiendo datos relevantes sobre la interacción ultravioleta en la estructura del cristal; mediante el espectro Raman se analizaron los distintos enlaces que componen la estructura de di-tiourea cloruro de cadmio obteniendo datos relevantes para los asistidos por radiación electromagnética. Finalmente se analizaron los cristales al ser calcinados comprobando resultados anteriormente reportados sobre el comportamiento de la di-tiourea cloruro de cadmio al formar sulfuro de cadmio el cual fue analizando mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

En el Capítulo IV y para finalizar se describen las conclusiones a las que se llegaron y una posible explicación de cómo interactúa la radiación electromagnética sobre la di-tiourea cloruro de cadmio.

Abreviaturas

A	Amper
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
Anh.	Anhídrido
CAS	Chemical Abstracts Service
CBD	Chemical Bath deposition
DRX	Difracción de rayos X
DTCC	Di-tiourea cloruro de cadmio
EPA	Environmental Protection Agency
Gr	Gramos
K	Grados Kelvin
MEB	Microscopía electrónica de barrido
Mol	Molaridad
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
Nm	Nanómetro
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PCBD	Photochemical bath deposition
pH	Potencial hidrógeno
TGA	Análisis termogravimétrico
UV	Ultravioleta
W	Watts

CAPÍTULO I

1.1 Definición del tema

El tema que trata la presente tesis es acerca de la síntesis de un órgano-metal conocido como di-tiourea cloruro de cadmio, en el cual se analizó la influencia de la radiación electromagnética al momento de llevarse a cabo la reacción química. Existen distintas técnicas para la síntesis de la di-tiourea cloruro de cadmio (DTCC) por su fórmula $\text{Cd}.[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2.\text{Cl}_2$, una de esas técnicas es la deposición en baño químico (CBD, chemical bath deposition, por sus siglas en inglés), la variación de la técnica CBD al ser asistida con una fuente de radiación electromagnética, en caso específico radiación ultravioleta (UV), se le conoce como deposición en foto baño químico (PCBD, photochemical bath deposition, por sus siglas en inglés) y en el cual se hace una comparación entre ambas técnicas.

1.2 Planteamiento del problema

El estudio de cristales de di-tiourea cloruro de cadmio se ha desarrollado por muchos años debido a sus posibles aplicaciones en materiales ópticos no lineales para las áreas de tecnología láser, opto-electrónica y para el almacenamiento de información. Por tal motivo buscar las condiciones experimentales que permitan modificar de alguna forma el crecimiento de los cristales de di-tiourea cloruro de cadmio permiten que la investigación de este órgano-metal sea viable. Conocer de qué forma podría interactúa la asistencia de radiación electromagnética en el crecimiento de los cristales, caracterizar y comparar los

resultados para generar conocimiento general sobre cómo afecta la interacción de la radiación electromagnética en la di-tiourea cloruro de cadmio.

1.3 Justificación

La transformación cultural en la que vivimos y gracias al desarrollo tecnológico abre puertas para la investigación en distintas áreas. Optimizar la tecnología desarrollada hace años son algunos de los objetivos que se intentan alcanzar en la actualidad. El desarrollo de materiales que tienen la factibilidad de ser empleados en distintos campos ópticos y electrónicos son puntos críticos considerados en la investigación mundial.

Conocer los factores que están involucrados en el desarrollo de los materiales, modificarlos y aplicarlos obteniendo resultados que podrían mejorar el producto final son parte del desarrollo tecnológico. Al modificar tales factores los resultados obtenidos aportan conocimiento general del producto final lo que permite futuras aplicaciones de forma específica.

En este caso y para el desarrollo de esta tesis se analizará y comparará el comportamiento de la di-tiourea cloruro de cadmio al añadir y modificar los factores que por años han sido la base para su síntesis, las aplicaciones de este órgano-metal son variadas, pero, más que centrar la investigación en sus aplicaciones será analizada la vía de síntesis y de cómo interactúa la radiación electromagnética en la reacción química.

1.4 Objetivo de la investigación

1.4.1 Objetivo general

Realizar el crecimiento de cristales de di-tiourea cloruro de cadmio modificando la técnica de obtención tradicional aplicando asistencia con radiación ultravioleta y observar los efectos en la reacción química caracterizando mediante distintas técnicas que permitan analizar y comparar la interacción de la radiación sobre el producto final.

1.4.2 Objetivos específicos

Realizar un diseño experimental que permita controlar simultáneamente las variables como temperatura, agitación y pH, que intervienen con la reacción química.

Integrar una fuente UV para lograr la aplicación de la radiación electromagnética sobre la solución que permita la irradiación sin intervenir con las variables antes mencionadas.

1.5 Hipótesis

El control de las variables como la temperatura de solución, radiación incidente, precursores de iones, el pH de la solución, cantidad relativa de reactivos, velocidad de agitación, las cuales interactúan al momento de la reacción química. Son factores clave para la obtención de cristales de (DTCC) por lo tanto surge la siguiente pregunta de investigación:

¿Es posible obtener una diferencia en los cristales sintetizados de di-tiourea cloruro de cadmio al ser asistidos mediante radiación electromagnética, en específico radiación ultravioleta, sin modificar las distintas variables en la reacción química que permiten la obtención de los cristales?

1.6 Antecedentes

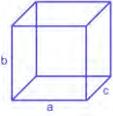
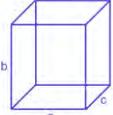
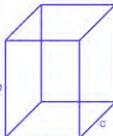
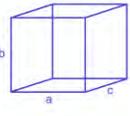
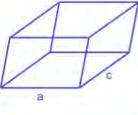
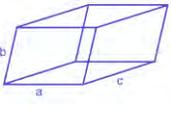
1.6.1 Cristales

Los cristales son materiales cuyas uniones atómicas se acomodan en distintos arreglos geométricos los cuales se repiten de forma continua a través del material para formar una estructura cristalina en los cuales actúan diferentes tipos de fuerzas interatómicas, como enlace metálico, iónico, covalente y enlace de Van der Waals dependiendo de la naturaleza del material. [1]

Un pequeño grupo de átomos que son muestra de la estructura geométrica completa es referenciado como celda unitaria, al desplazar la celda unitaria a lo largo de los ejes, las posiciones de los átomos mantienen su simetría. De este modo la celda unitaria es la unidad estructural que define mediante su geometría y posición de los átomos dentro de ella a la estructura cristalina.

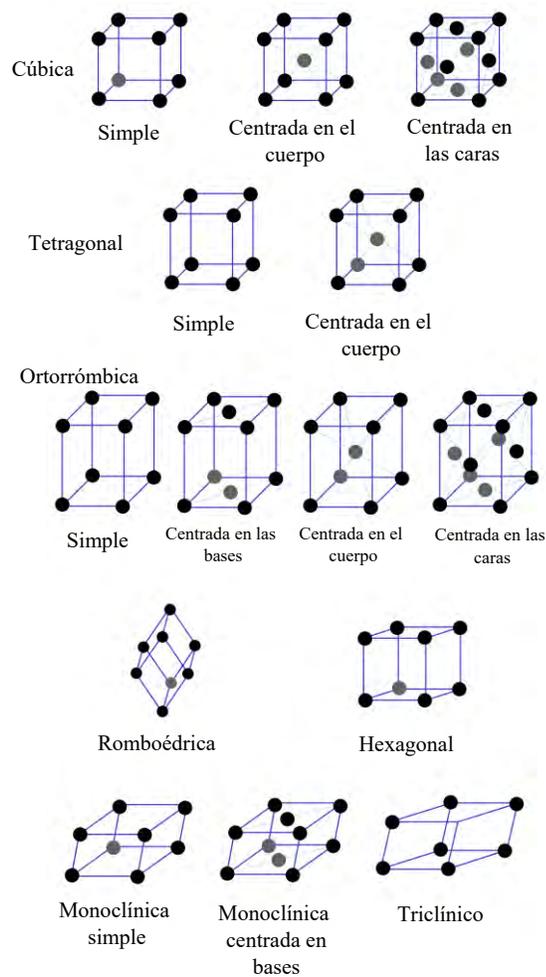
Debido a que existen muchas estructuras cristalinas podemos clasificarlas en grupos según su configuración de celda unitaria y la posición atómica. Al establecer un sistema de coordenadas (x, y, z) podemos establecer de forma paralela 6 parámetros [2], los cuales son: La distancia de 3 aristas las cuales pueden ser (a, b, c) y 3 ángulos (α , β , γ) a lo que en conjunto se le denomina parámetros de red como se aprecian en la Tabla 1.

Tabla 1 Sistemas cristalinos

Sistema	Distancia y ángulos	Geometría
Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tetragonal	$a = c \neq b, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Romboédrica	$a = b = c, \alpha = \gamma = \beta \neq 90^\circ$	
Hexagonal	$a = c \neq b, \beta = 120^\circ, \alpha = \gamma = 90^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \neq \gamma$	
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Dentro de la celda unitaria los átomos pueden tomar distintas posiciones, A.J. Bravais demostró que existen 14 redes que podían describir todas las estructuras posibles, en otras palabras, para los siete sistemas cristalinos existen 14 redes de Bravais las cuales se pueden observar en la Tabla 2.

Tabla 2 Redes cristalinas



Las reglas que describen la geometría en una celda unitaria y sus alrededores utilizan una notación para describir las posiciones en la red, se expresan como fracciones o múltiplos de las dimensiones de la celda unitaria. Por lo tanto, una posición determinada en una red al ser trasladada es similar en cualquier otra celda dentro de la estructura en múltiplos enteros a lo largo de los ejes cristalográficos.

Es importante conocer aspectos básicos de los cristales, debido a que ciertas técnicas de caracterización tales como la difracción de rayos X (DRX) son empleadas para analizar la estructura del cristal, la cual se ve afectada directamente por el sistema cristalino del material. La estructura estudiada pertenece a un sistema ortorrómbico, durante la calcinación de la (DTCC) se forma CdS en estructura hexagonal y cubica.

1.6.2 Deposición en baño químico (CBD)

La técnica de deposición en baño químico (CBD) o los métodos de depósito en solución, son bien conocidos por ser sencillos y económicos. Esta técnica consiste en la combinación de reactivos en solución, para llevar a cabo una reacción química, en la cual el producto puede ser obtenido en las paredes de un sustrato inmerso dentro de la solución o como un precipitado [3], sin embargo, existen diferentes variables que pueden interferir en el resultado. Entre los factores que controlan el depósito de las películas o los precipitados en la técnica CBD, encontramos la temperatura de solución, la cual interfiere directamente con la velocidad de reacción y muchas veces con la solubilidad de algunos reactivos; el tipo de agente complejante, el cual tiene como función intervenir directamente con las propiedades fisicoquímicas de algunos reactivos; la cantidad relativa de reactivos que son precursores de iones, los cuales son la fuente principal para la generación de un producto; el pH de la solución que interviene directamente con la velocidad de formación de productos; la velocidad de agitación que permite una dispersión homogénea de los reactivos.

1.6.3 Deposición en foto baño químico (PCBD)

La técnica de deposición en foto baño químico es una variante de la técnica CBD tradicional, en la cual, además de los factores mencionados que intervienen durante la reacción, se añade una fuente de radiación electromagnética, caso específico una fuente de radiación ultravioleta (rangos menores de longitud de onda a 300 nm) Figura 1.

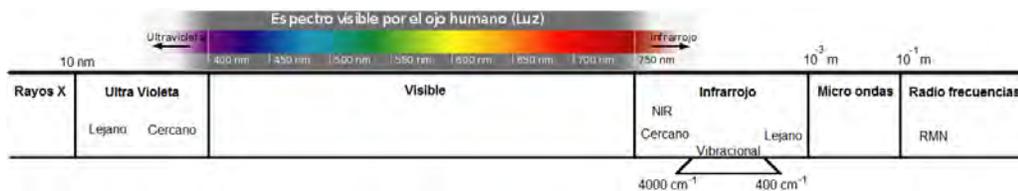


Figura 1 Rango de ondas electromagnéticas

Se han reportado trabajos en los cuales se usó luz ultravioleta para sintetizar películas, en 2005 y 2014 R. Suriakarthick y colaboradores [4,5], utilizan la técnica PCBD para realizar películas de sulfuro de cobre (Cu_xS) donde se presenta un arreglo experimental donde interviene la reacción tradicional del CBD más una radiación incidente a través de una lente esférica simple como se indica en la Figura 2, logrando el recubrimiento del sustrato mediante la asistencia de radiación ultravioleta; M. Gunasekaran y colaboradores [6], realizan películas de sulfuro de zinc (ZnS) nuevamente con la asistencia de radiación electromagnética logrando el recubrimiento de los sustratos, utilizaron un arreglo experimental similar al que R. Suriakarthick usó en la formación de películas de sulfuro de cobre; Masaya Ichimura y colaboradores [7], realizaron el mismo arreglo para la obtención de sulfuro de cadmio (CdS); R. Kumaresan y colaboradores [8], empleó el mismo sistema experimental pero para la síntesis de sulfuro de indio (InS), el esquema utilizado se muestra en la Figura 3.

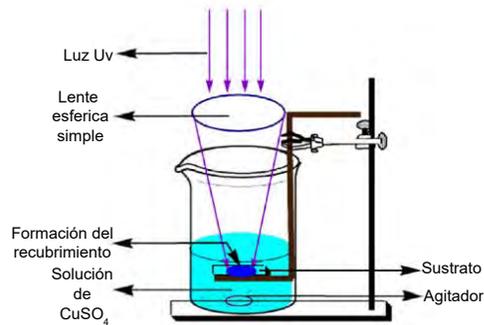


Figura 2 Esquema del arreglo experimental PCD por R. Suriakarthick [4,5]

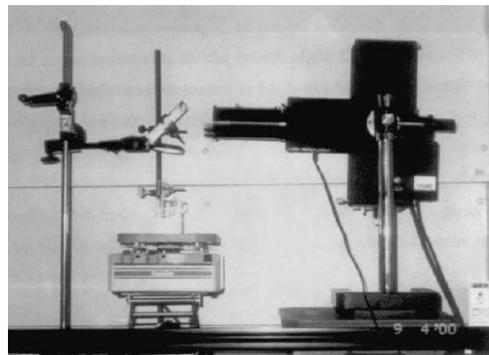


Figura 3 Esquema del arreglo experimental PCD por R. Kumaresan [8]

Ichimura y Gunasekaran presentan en su trabajo de PCBD, que las soluciones precursoras de sulfatos tienen un borde de absorción cerca de los 300 nm, por tal razón se aplica una radiación ultravioleta más energética (longitud de onda menor a 300 nm) con lo cual se promueven reacciones en la solución y la tasa de crecimiento de las películas depositadas.

1.6.7 Di-tiourea cloruro de cadmio

La DTCC ha sintetizado en medios acuosos, distintos tipos de órgano-metales como: di-tiourea formiato de cadmio realizado por S. Selvakumar y colaboradores [9,10] obteniendo mono cristales de 1.5 cm en promedio Figura 4, empleando oxido de cadmio (CdO) ácido fórmico (2[HCOOH]) y tiourea (CS[NH₂]₂); I.S. Prameela Kumari y colaboradores sintetizaron cristales de yodato de cadmio [11] y ambos presentan propiedades similares a la di-tiourea cloruro de cadmio reportadas por V. Venkataramanan y colaboradores [12] donde presenta la factibilidad y estabilidad de este órgano-metal.

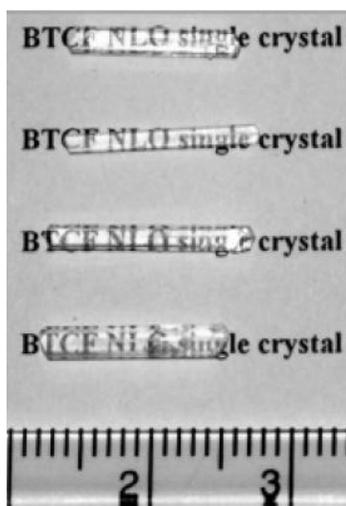
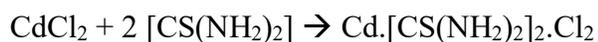


Figura 4 Mono cristales de di-tiourea formiato de cadmio [9,10]

La di-tiourea cloruro de cadmio se forma a partir de dos precursores, cloruro de cadmio y tiourea como lo indica la siguiente ecuación de reacción química:



Bajo condiciones específicas, la variable que influye directamente en la estructura de los cristales es el pH, P.M. Ushasree y colaboradores reportan que, para un pH menor a 6 se

obtienen la formación de mono cristales; en un rango de 4 a 6 se obtienen cristales con una estructura hexagonal y para un pH menor a 4 se obtienen cristales con una estructura ortorrómbica [13] como se muestra en la figura 5 a) pH 4 a 6; b) pH menor a 4.

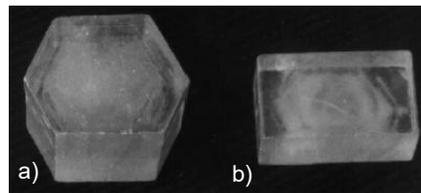


Figura 5 DTCC a) pH 4 a 6; b) pH menor a 4

Otra propiedad de este material reportada por P.M. Ushasree y Rama Gaur, es la degradación que presenta al ser calentado, dando como resultado la formación de sulfuro de cadmio (CdS) por medio de la siguiente ecuación de reacción:



Durante este proceso de degradación se genera ácido tiocianurico y diversos tiocianatos, [14, 15].

En el presente trabajo se evaluaron los efectos de la luz ultravioleta sobre el crecimiento de cristales de di-tiourea cloruro de cadmio, ya que no existen reportes previos sobre tal fenómeno.

1.6.8 Precursores para la síntesis

Para la síntesis de la di-tiourea cloruro de cadmio $\text{Cd}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2\text{Cl}_2$ se requieren precursores específicos como lo son: cloruro de cadmio (CdCl_2), tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) y agua desionizada.

Agua desionizada

Debido a la naturaleza de disociación en el cloruro de cadmio en iones cadmio (Cd^{+2}) y cloro (Cl^-) y a su afinidad para formar hidróxido de cadmio se requiere que los iones de cadmio se encuentren libres en la solución, por tal motivo se aconseja trabajar con agua desionizada.

Cloruro de cadmio

Las propiedades fisicoquímicas del cloruro de cadmio (CAS: 10108-64-2), es un polvo inodoro e incoloro con peso molecular de 183.3 g/mol, densidad de 4.1 g/cm³, punto de fusión de 568 °C (841 K) y soluble en agua. La sustancia se puede absorber por inhalación y/o ingestión, afecta el riñón y tracto respiratorio, dando lugar a alteraciones renales y lesiones del tejido. Esta sustancia es carcinógena para los seres humanos, ha sido citada por los siguientes organismos: OSHA, ACGIH NIOSH y EPA. Se deben seguir los protocolos de seguridad para su correcta manipulación.

Tiourea

Las propiedades fisicoquímicas de la tiourea (CAS: 62-56-6), son cristales sin olor y color blanco, con peso molecular de 76.12 g/mol, densidad de 1.405 g/cm³, con punto de auto ignición a 440° C (713 K) y parcialmente soluble en agua. La sustancia se puede absorber por inhalación, ingestión y piel, el contacto prolongado o constante puede producir sensibilización de la piel. Puede tener efectos sobre la médula ósea, dando lugar a anemia. Esta sustancia es posiblemente carcinógena para los seres humanos, ha sido citada por los siguientes organismos: OSHA, ACGIH NIOSH y EPA. Para su manejo, se deben seguir rigurosamente las especificaciones establecidas.

CAPÍTULO II

2.1 Desarrollo Experimental

El presente trabajo comprende el estudio del efecto que tiene la radiación electromagnética. Se realizó la síntesis de la (DTCC) con radiación ultravioleta (PCBD) y sin radiación ultravioleta (CBD).

2.1.1 Materiales

Para la síntesis de la di-tiourea cloruro de cadmio se empleó cloruro de cadmio Anh. ACS. de la marca Fermont al 99.4% de pureza y Tiourea de grado técnico de la marca Reasol; para realizar el cambio de pH se empleó ácido clorhídrico de la marca J.T. Baker al 36.5% de concentración, diluyendo en agua desionizada en relación 0.3 ml de HCl en 500 ml de agua desionizada logrando así un pH de 3.2.

2.1.2 Arreglo experimental

Para el desarrollo experimental sin la asistencia de radiación electromagnética se utilizó una parrilla con control automático de la temperatura y agitación magnética como se muestra en la Figura 6 a). Para el desarrollo experimental con asistencia electromagnética se empleó una cámara recubierta por espejos en su parte interna y con una fuente de luz UV en la parte superior central como se indica en la Figura 6 b).

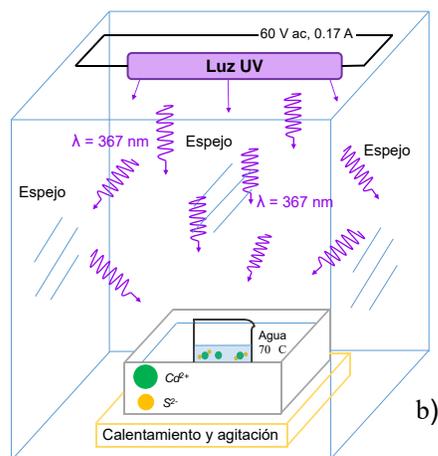
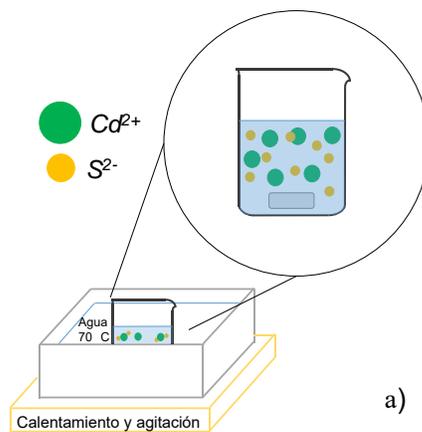


Figura 6 Esquemas del arreglo experimental, a) CBD, b) PCBD

2.1.3 Síntesis de Di-tiourea cloruro de cadmio

La síntesis de la di-tiourea cloruro de cadmio se realizó mediante condiciones establecidas como temperatura de 343 K, agitación magnética moderada y la solución empleada a un pH de 3.2. Se empleó agua desionizada a la cual se le agregó ácido clorhídrico (HCl) con una relación de 0.6 ml / L para reducir hasta 3.2 el pH esto es con el fin de evitar la

formación de hidróxido de cadmio Figura 7 a) y evitar la descomposición de la tiourea Figura 7 b).

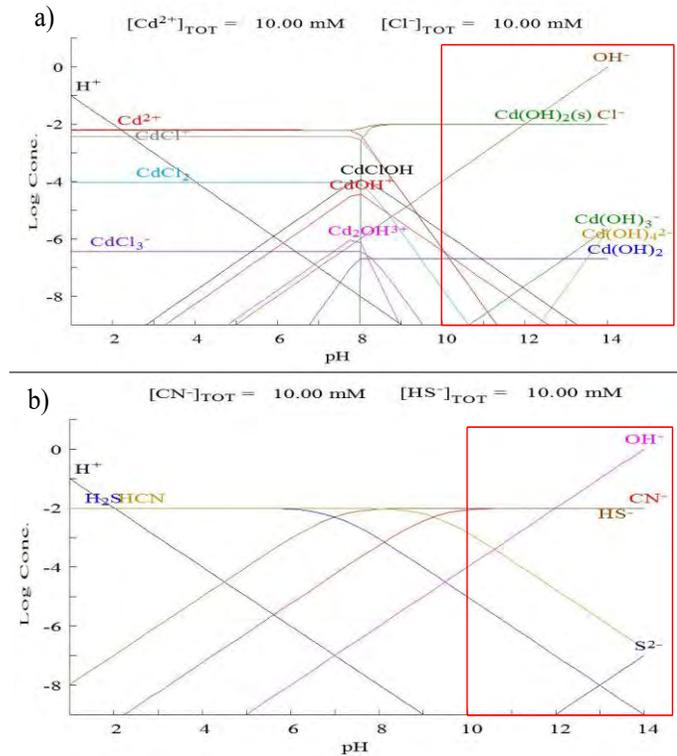


Figura 7 a) Disociación de cloruro de cadmio (CdCl_2), b) Disociación de Tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$).

Se prepararon dos soluciones de 50 ml con el agua desionizada a un pH de 3.2 las condiciones para ambas soluciones fueron 343 K y con agitación moderada a las cuales se añadió 2.29 gr (0.25 mol) de cloruro de cadmio (CdCl_2) hasta lograr una disolución total del reactivo en ambas soluciones, posteriormente se añadió 1.33 gr (0.35 mol) de tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) en ambas soluciones y se mantuvieron las condiciones de temperatura y agitación durante 2 horas, a una de las soluciones se le añadió la fuente de radiación electromagnética externa Figura 8 b) y a otra solución se realizó sin asistencia UV Figura 8 a).



Figura 8 Arreglo experimental a) CBD, b) PCBD

Al finalizar el tiempo de reacción ambas soluciones son filtradas utilizando papel filtro de la marca Whatman (4) 150 mm y el crecimiento se comienza a dar a los pocos minutos de iniciar la filtración como precipitado en la solución filtrada.

CAPÍTULO III

3.1 Resultados

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la síntesis de di-tiourea cloruro de cadmio comparando los cristales obtenidos mediante la asistencia electromagnética y los obtenidos sin la asistencia electromagnética, ambos cristales son analizados por técnicas de caracterización que nos permiten comparar la diferencia entre ambos cristales.

3.1.1 Fuente ultravioleta

La fuente externa de radiación empleada para la asistencia electromagnética es comúnmente utilizada en la foto polimerización de uñas acrílicas la cual consta de una lámpara marca Philips modelo PL-S 9W UV-A/2P 1CT/6X10CC con una potencia de 8.6 W en general y 1.66 W en el rango UV-A, con una corriente de 0.17 A y trabajando a 60 volts. Para calcular la radiación total que emite la lámpara se requiere conocer la distancia a la cual se encuentra la fuente con respecto a la solución como se indica en la Figura 9.

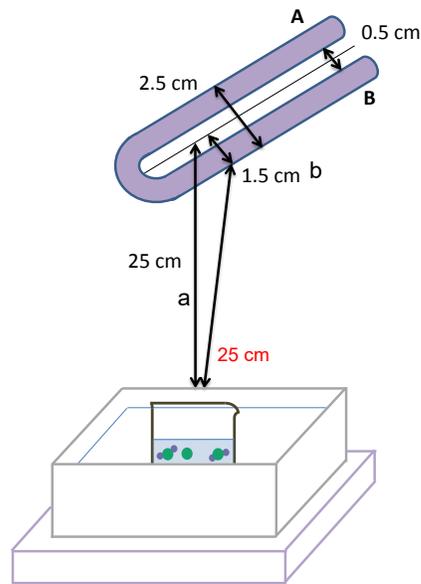


Figura 9 Distancia de la fuente UV con respecto a la solución

Una vez conocidas las distancias entre la fuente y la solución, y para conocer la radiación total se aplica la fórmula $C = \sqrt{a^2 + b^2}$ la cual nos permite conocer el radio de emisión desde el borde límite de la lámpara, donde (a) es la distancia central desde la fuente UV (25cm) y (b) la distancia del centro al borde externo de la lámpara (1.5 cm) aplicando en la ecuación obtenemos un radio de $C = \sqrt{25^2 + 1.5^2} = 25$ cm. Ahora emplearemos la formula ($Radiación = \frac{Potencia}{Radio^2}$) la potencia de la lámpara antes mencionada en el rango UV-A es de 1.66 W y el radio de 25 cm. Por lo tanto, obtenemos una radiación total emitida por la fuente UV de $R_{A.B} = \frac{8.6 W}{(0.25m)^2} = 26.56 \frac{W}{m^2}$ la cual es la radiación que interviene en la asistencia electromagnética.

3.1.2 Cristales obtenidos

Al finalizar las dos horas de reacción ambas soluciones (con y sin asistencia UV) son retiradas de la temperatura y la agitación, se filtran dejando enfriar a temperatura ambiente. La formación de cristales comienza cuando la temperatura de 70 °C (343 K) desciende a los pocos minutos. Los cristales obtenidos se observan en la Figura 10 a) cristales sin asistencia UV y Figura 10 b) cristales con asistencia UV.

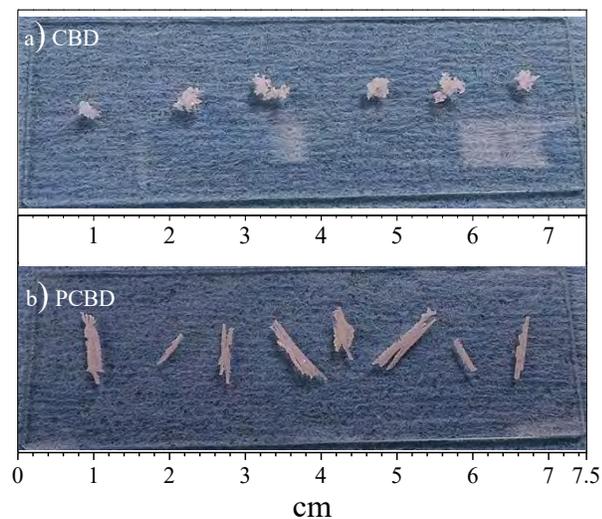


Figura 10 a) Cristales obtenidos mediante CBD, b) Cristales obtenidos mediante PCBD

Físicamente es apreciable el cambio morfológico entre ambos cristales, los que fueron asistidos por radiación UV presentan un crecimiento promedio de 1 cm de largo x 0.2 cm de ancho con forma geométrica acicular, muy distinto a los cristales sin la asistencia de radiación UV. El tamaño obtenido de los cristales sin asistencia de la radiación UV muestran un tamaño promedio de 0.2 cm de diámetro. El efecto de la radiación ultravioleta es evidente, el tamaño obtenido con radiación UV es 5 veces más que el tamaño obtenido sin luz ultravioleta.

3.1.3 Absorbancia y emisión

Para comprender el efecto que tiene la radiación sobre la solución es necesario conocer los rangos de absorción de cada uno de los reactivos y su comportamiento al ser combinados. Así mismo es necesario conocer los rangos de longitud de onda que trabaja la fuente ultravioleta mencionada en el apartado (Fuente ultravioleta).

La medición de emisión de la fuente UV se realizó con un espectrómetro de la marca Ocean View modelo USB 4000, mientras que la medición de la absorbancia de las soluciones se midió con un espectrómetro de la marca Ocean View modelo DT-1000 CE UV/VIS, obteniendo los siguientes datos Figura 11.

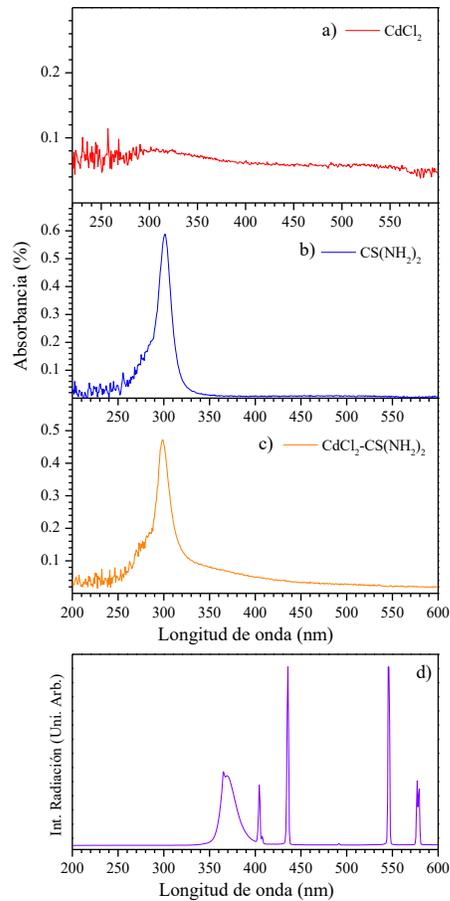


Figura 11 Absorbancia de los precursores a) CdCl₂, b) CS(NH₂)₂, c) CS(NH₂)₂-CdCl₂ y emisión de la fuente UV

Se puede apreciar en el espectro Figura 11 a) la absorbancia de la solución de cloruro de cadmio (CdCl₂) con una absorbancia continua en un rango de 250 hasta 600 nm; en la tiourea (CS(NH₂)₂) Figura 11 b) un rango de absorción de 250 hasta 350 nm con un máximo de absorción en 300 nm; al combinar ambas soluciones podemos observar una sumatoria en los rangos de absorción iniciando en 250 nm con un máximo en 300 nm y termina en un rango de 600 nm. Para la fuente de emisión ultravioleta tenemos un máximo

a 365 nm el cual se encuentra dentro del rango de las soluciones combinadas. Esto indica que la interacción entre la radiación electromagnética y la solución se está llevando a cabo entre en el rango de 350 a 400 nm.

3.1.4 Microscopía electrónica de barrido

Una de las técnicas para la caracterización de los cristales es microscopía electrónica de barrido (MEB), la cual permite observar la morfología de los cristales y realizar una comparación entre ambos, para este estudio de caracterización se utilizó un equipo Philips XL30 ESEM.

Mediante MEB se visualizaron los detalles de la morfología de los cristales obtenidos, los cuales se muestran en la Figura 12 para el apartado a) se muestran los cristales sin asistencia de UV y en la Figura 12 b) con asistencia UV, ambos con una magnificación de 50x y una distancia de trabajo (WD) de 10.1 y en la Figura 12 para el apartado c) se muestran los cristales sin asistencia de UV y en la Figura 12 d) con asistencia UV, ambos con una magnificación de 100x y una distancia de trabajo (WD) de 10.1. Como se puede observar los cristales sin radiación UV (a y c) muestra cristales con estructuras bien definidas y densas de tipo ortorrómbicas [11], [13], mientras que con la radiación UV (b y d) los cristales son de mayor tamaño (3-6 veces más) y con una morfología de placas unidas por laminas que forman cavidades en el cristal debido a un crecimiento preferencial. El espaciamiento observado entre láminas o placas dentro del cristal es de 25-50 μm las cuales muestran un largo de hasta 200 μm y un ancho de 25 -50 μm .

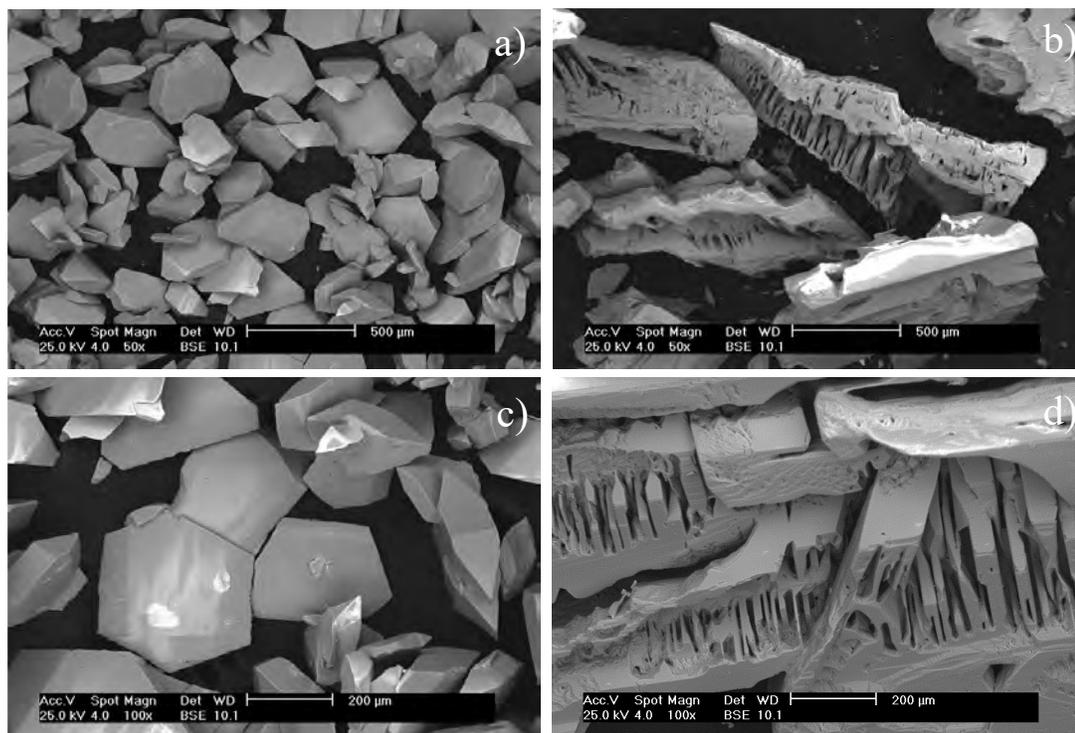


Figura 12 MEB a) y c) Cristales obtenidos mediante CBD, b) y d) Cristales obtenidos mediante PCBD

3.1.5 Microscopía Raman

La técnica de dispersión Raman permite conocer los distintos enlaces que conforman el material. Se realizó con un equipo marca LabRAM HR Evolution Jobin Yvon Technology. En la Figura 13 a) se muestran los resultados de los cristales sin radiación UV y en la Figura 13 b) con radiación UV. Ambos cristales presentan similitud en comparación a reportes previos sobre el estudio vibracional de la di-tiourea cloruro de cadmio [15], [16], [17]. Como se observa en los cristales con asistencia por UV es apreciable un incremento de intensidad para la unión Cd-Cl y Cd-S las cuales tienen una vibración característica en 141 cm^{-1} y 217 cm^{-1} respectivamente.

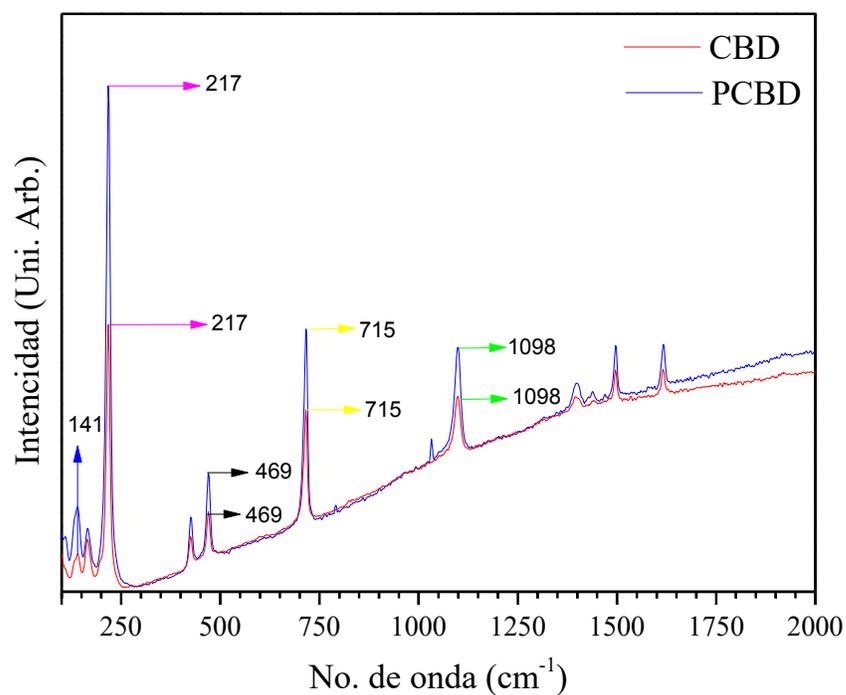


Figura 13 Raman a) Cristales obtenidos mediante CBD, b) Cristales obtenidos mediante PCBD

En la Tabla 3 se muestra una comparación completa de los modos vibracionales encontrados en ambos cristales, se puede observar que ambos modos son iguales, pero existen mayores intensidades en el modo correspondiente a 141 cm^{-1} el cual corresponde al enlace Cd-Cl y en el modo 217 cm^{-1} del enlace Cd-S.

Tabla 3 Comparación de vibraciones para la CS(NH₂)₂-CdCl₂ mediante CBD y PCBD

Especies	CS(NH ₂) ₂ -CdCl ₂ [cm ⁻¹] (CBD)	CS(NH ₂) ₂ -CdCl ₂ [cm ⁻¹] (PCBD)
(N-H) _v	3426	3426
(N-H) _v	3391	3391
(NH ₂) _v	3333	3333
(NH ₂) _{v s}	3287	3287
(NH ₂) _{v as}	3204	3204
(X) _{v s}	2175	2175
(C=N) _{v as}	1616	1616
(CN) _{v s}	1496	1496
(C-S) _{v as}	1395	1395
(C-S) _v	1098	1098
(C-S) _{vs}	715	715
(N-C-S) _{δs}	469	469
(N-C-N) _{δs}	425	425
(Cd-S) _v	217	217
L V C	165	165
(Cd-Cl) _v	141	141

v Extención, *s* Simetrico, *as* Asimetrico *δ* Doble

3.1.6 Difracción de rayos X

En la Figura 14 se muestran los patrones de difracción de rayos X (DRX). Se empleó un equipo de la marca (Equinox 2000 Inel) con fuente de cobalto, de los cristales obtenidos de la reacción sin radiación UV Figura 14 a) y con radiación UV Figura 14 b) ambos difracto gramas coinciden con el patrón de difracción de polvos (PDF) 18-1962 que corresponde a CS(NH₂)₂-CdCl₂ lo cual es reportado por trabajos similares [18], [19]. El crecimiento preferencial en un cristal consiste en un cambio de intensidades relativas al patrón de difracción de polvos. El principal cambio consiste en un incremento de la intensidad relativa para los planos (001) y (020) y un decremento en la intensidad relativa del plano (220). En los cristales obtenidos sin la asistencia de radiación UV son similares a las reportadas.

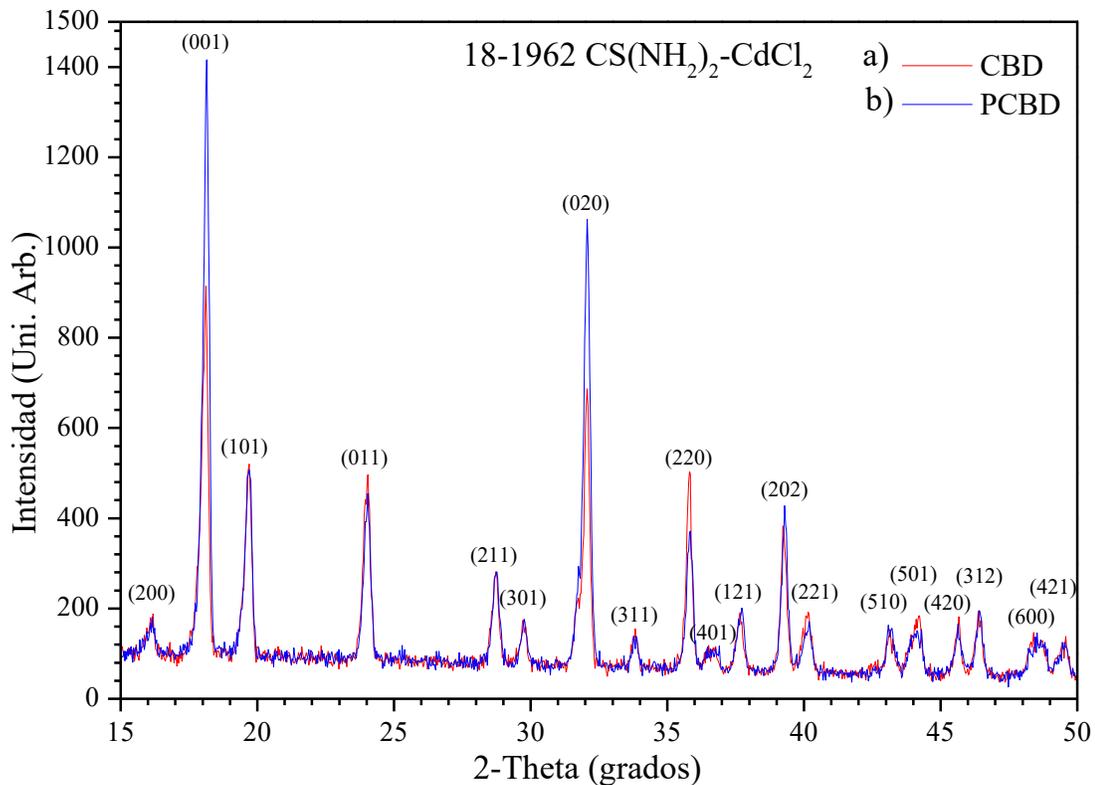


Figura 14 DRX a) Cristales obtenidos mediante CBD, b) Cristales obtenidos mediante PCBD

El crecimiento preferencial en los cristales asistidos mediante radiación UV Figura 15 d) y e) se desarrolla en los planos (001) y (020) lo que propicia el alargamiento de la estructura cristalina y se reducen los laterales del cristal delimitado por los planos (011) y al ser cristales en terminación de punta el plano (220) también se ve reducido. Los pilares internos del cristal dan señales que el crecimiento alargado es en forma laminar dando estabilidad interna al cristal en la Figura 15 a), b) y c) mediante MEB se aprecian 3 diferentes morfologías para el mismo cristal donde, sus puntas tienen distintas terminaciones.

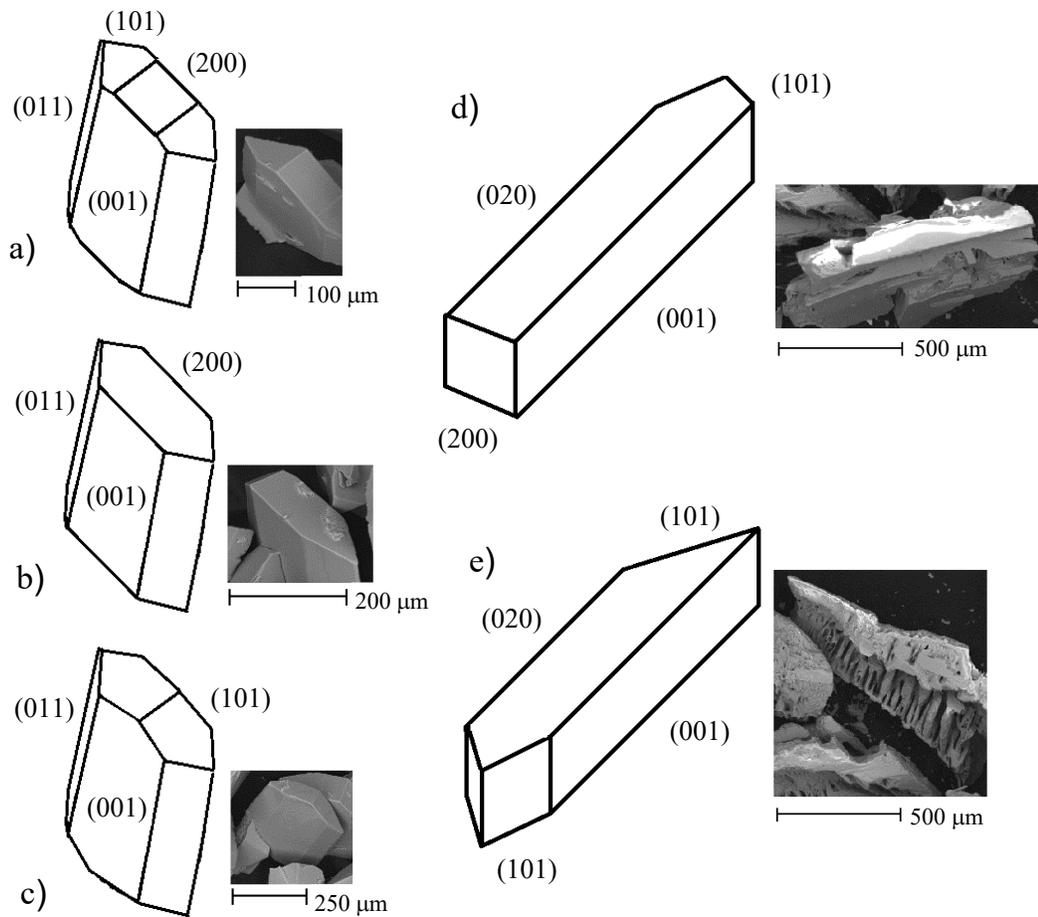


Figura 15 Comparación de cristales mediante MEB y DRX

Una estimación del tamaño de cristal mediante los patrones de difracción de rayos X fue realizada con el software Jade-6, en el cual muestra el tamaño para cada plano $[XS(\text{\AA})]$ que caracteriza al patrón de difracción completo, además de otros datos como el ángulo de difracción (2-Theta) y el plano que representa (HKL). En la Tabla 4 se exponen los datos para los cristales obtenidos sin la asistencia electromagnética (CBD) y analizando de forma particular los planos que componen al cristal (001), (011) y (101) mencionados anteriormente podemos determinar un estimado del tamaño del cristal, los valores para

cada plano son: 340 Å, 350 Å y 361 Å respectivamente. Al determinar un aproximado del volumen para el cristal conformado por esos planos da como resultado $v=0.4295 \text{ cm}^3$.

Tabla 4 Datos de los cristales sin asistencia ultravioleta

2-Theta	HKL	XS(Å)
16.102	(200)	302
18.071	(001)	340
19.66	(101)	361
24.001	(011)	350
28.7	(211)	394
29.726	(301)	434
32.04	(020)	371
33.791	(311)	313
35.787	(220)	501
36.662	(401)	302
37.648	(121)	371
39.251	(202)	484
40.118	(221)	343
43.127	(510)	299
44.157	(501)	274
45.623	(420)	481
46.385	(312)	403
48.625	(600)	176
49.51	(421)	294

En la Tabla 5 se exponen los datos para los cristales obtenidos con la asistencia electromagnética (PCBD) y analizando de forma particular los planos que componen al cristal (200), (001) y (020) mencionados anteriormente podemos determinar un estimado del tamaño del cristal, los valores para cada plano son: 250 Å (se multiplica por 2 debido al plano), 350 Å y 361 Å (se multiplica por 2 debido al plano) respectivamente. Al determinar un aproximado del volumen para el cristal conformado por esos planos da como resultado $v=1.4887 \text{ cm}^3$.

Tabla 5 Datos de los cristales con asistencia ultravioleta

<u>2-Theta</u>	<u>HKL</u>	<u>XS(Å)</u>
16.117	(200)	250
18.121	(001)	409
19.674	(101)	368
24.013	(011)	367
28.725	(211)	368
29.754	(301)	378
32.052	(020)	364
33.814	(311)	347
35.814	(220)	448
37.683	(401)	376
39.282	(121)	500
40.14	(202)	444
43.139	(221)	332
44.128	(510)	219
45.63	(501)	351
46.417	(420)	487
48.687	(312)	135
49.518	(600)	361
51.559	(421)	281

Podemos observar que los resultados de la aproximación para el tamaño del cristal obtenidos muestran un mayor tamaño para los cristales asistidos mediante radiación ultravioleta. Otros datos que podemos obtener mediante el software Jade-6 es el tipo de estructura, señalando como ortorrómbica primitiva (Pm21n 31) ambos cristales.

3.1.7 Calcinación de la di-tiourea cloruro de cadmio

Otra propiedad de este material es la degradación que presenta al ser calentado dando como resultado la formación de sulfuro de cadmio (CdS) por medio de la siguiente reacción (1):



Durante este proceso de degradación se genera ácido tiocianurico y diversos tiocianatos [14, 15].

3.1.7.1 Termogravimetría

Mediante un análisis termogravimétrico realizado con un equipo marca Mettler Toledo DSC822 en un rango de 303 K hasta 673 K Figura 16, se puede observar la degradación que presenta la di-tiourea cloruro de cadmio, muestra un comportamiento similar para ambos cristales. Confirmando el mismo efecto obtenido en estudios reportados anteriormente sobre la calcinación de la DTCC. El estudio se realizó en un rango de 303 K hasta 673 K la calcinación puede continuar hasta los 1023 K. [14]

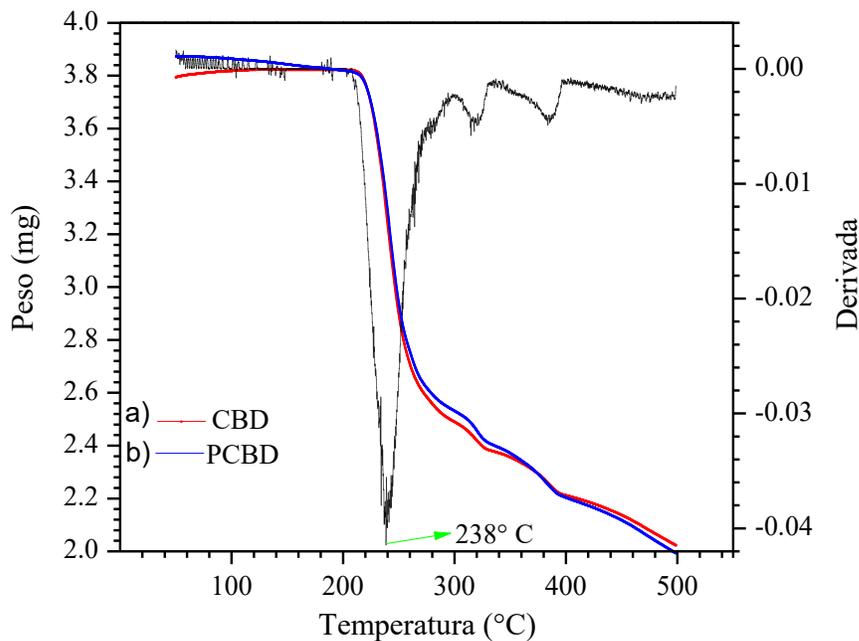


Figura 16 a) Calcinación de cristales obtenidos por CBD, b) Calcinación de cristales obtenidos por PCBD

Microscopía electrónica de barrido

Mediante MEB se observaron los detalles de la calcinación de los cristales obtenidos Figura 17; apartado a) se muestran los cristales calcinados sin asistencia de UV, en la Figura 17 b) con asistencia UV, ambos a una magnificación de 500x y una distancia de trabajo (WD) de 10. En la Figura 17 c) se exponen los cristales calcinados sin asistencia de UV, en la Figura 17 d) con asistencia UV, ambos con una magnificación de 1000x y una distancia de trabajo (WD) de 10.

Como se puede observar los cristales calcinados sin radiación UV (a y c) presentan una morfología similar a los asistidos con radiación UV (b y d). Un tamaño entre 25 a 50 μ m en ambos casos.

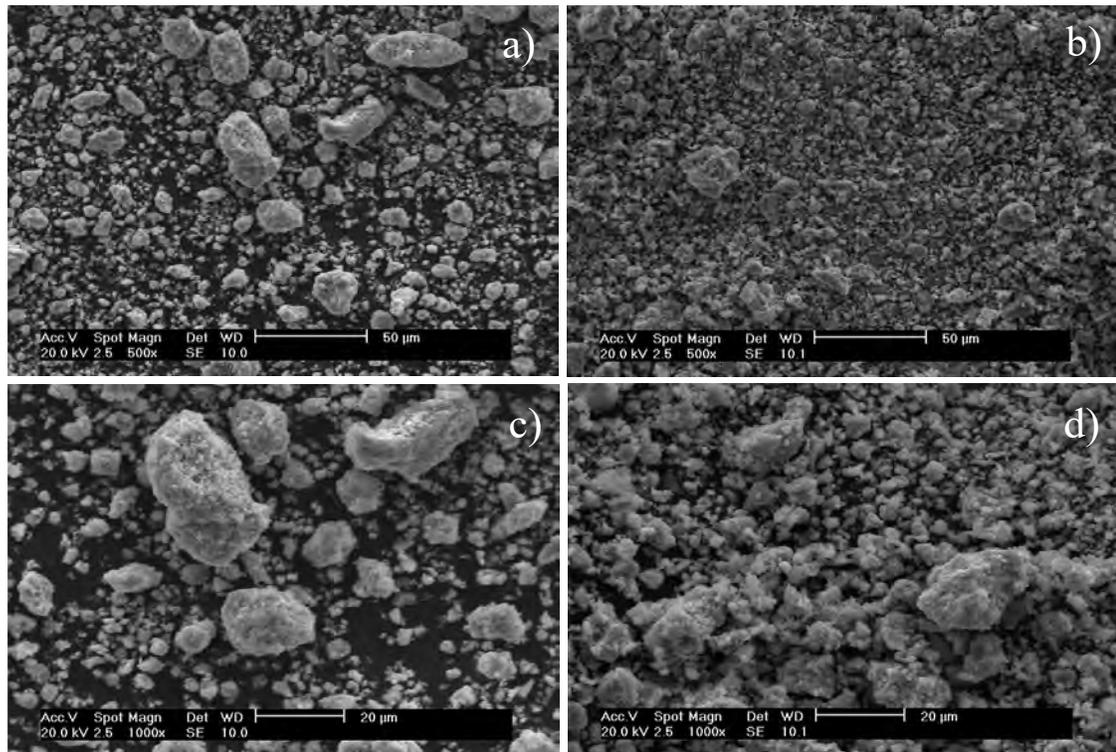


Figura 17 MEB a) y c) Cristales obtenidos mediante CBD calcinados, b) y d) Cristales obtenidos mediante PCBD calcinados

3.1.7.2 Difracción de rayos X

Se realizaron mediciones de XRD después de la calcinación de ambos tipos de cristales: los obtenidos sin radiación UV Figura 18 a) y con radiación Figura 18 b), ambos polvos obtenidos presentan el mismo patrón de difracción el cual coinciden con fases de sulfuro de cadmio CdS 41-1049 hexagonal (Greenockite) señalada con (◆) y 21-0829 cubica señalada con (■). Los resultados obtenidos de la calcinación son similares a los reportados por R. Elilarassi y S. Maheshwari [20]. La morfología alargada del cristal no afecta a la obtención del polvo de CdS, obtenidos al finalizar la calcinación.

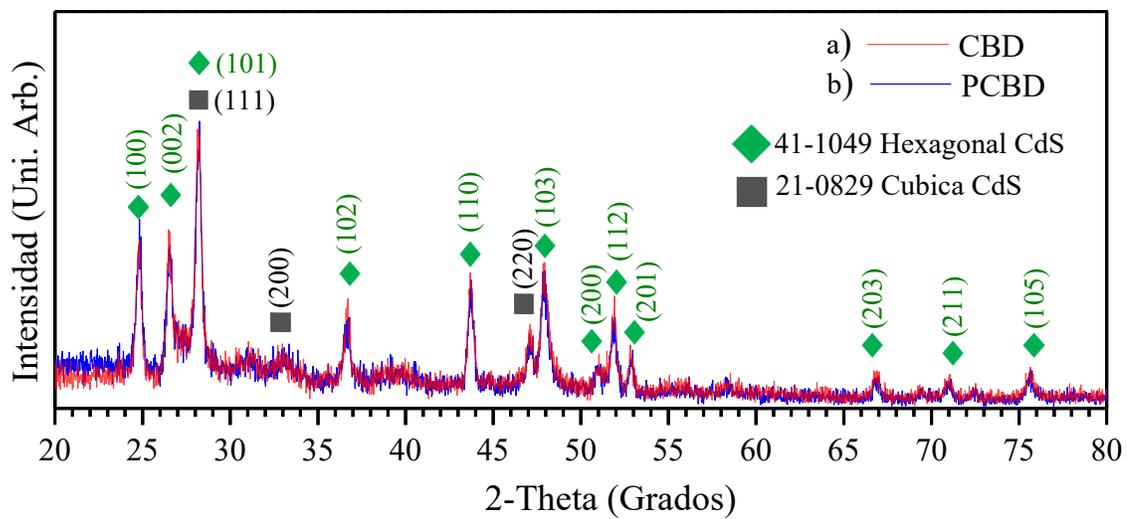


Figura 18 DRX a) Cristales obtenidos mediante CBD calcinados, b) Cristales obtenidos mediante PCBD calcinados

CAPÍTULO IV

Para dar conclusión al presente tema a continuación se expone la discusión de los resultados obtenidos y observados en el capítulo anterior.

4.1 Discusión de resultados

Los resultados de absorbancia óptica muestran que la solución de reacción tiene un rango de absorción de 250 a 450 nm, la cual tiene un máximo en 300 nm atribuida a la absorción de la tiourea. La luz UV utilizada para el crecimiento tiene una emisión principal en 365nm por lo cual es absorbida por la solución de reacción. En la Figura 19 observamos el esquema de como posiblemente este interactuando la radiación electromagnética con la solución precursora donde encontramos a la tiourea Figura 19 a), la cual interactúa con la radiación emitida por la lámpara UV en una longitud de onda a 367 nm, la cual es probable que esté interactuando en el azufre añadiendo energía adicional para la formación de un Zwitterión Figura 19 b) el cual es un compuesto químico eléctricamente neutro pero que tiene cargas formales positivas y negativas sobre átomos diferentes.

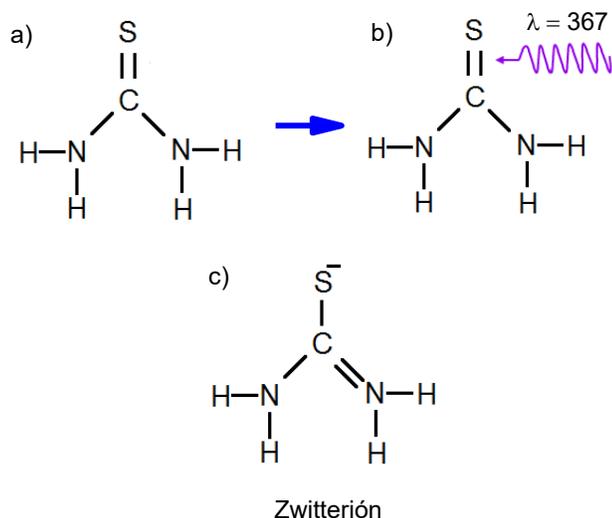


Figura 19 Esquema sobre la interacción UV en la DTCC

Los efectos observados en la morfología son bastante evidentes ya que el cristal aumenta su tasa de crecimiento alcanzando un tamaño de 3-6 veces más que el cristal obtenido sin radiación ultravioleta, las imágenes obtenidas por MEB muestran que existe un efecto notorio en el cambio de la morfología en cristal.

Los resultados de Raman muestran un incremento en la intensidad para los enlaces asociados al Cd-Cl (141 cm^{-1}) y C-S (217 cm^{-1}) en los cristales asistidos por luz UV esto es debido a un mayor conteo de enlaces Cl-Cd-S que permanecen juntos en la estructura final de la di-tiourea cloruro de cadmio. Si bien existen los mismos enlaces para la técnica sin asistencia UV tales intensidades son menores lo cual indica un menor número de enlaces como se observa en la Figura 20.

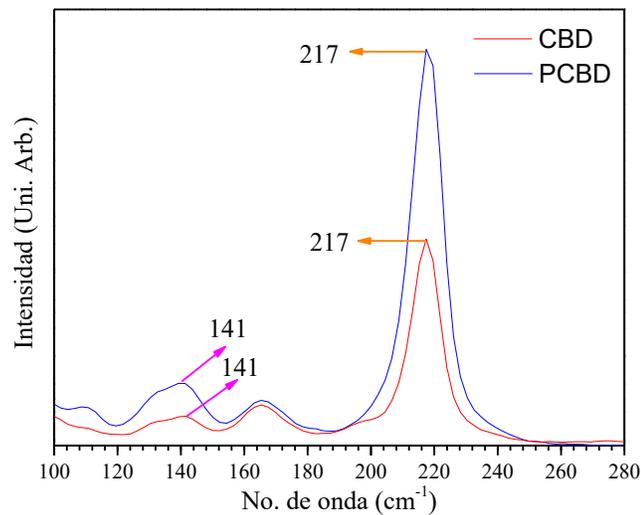


Figura 20 Raman comparación de intensidades, CBD vs PCBD

Los datos obtenidos mediante XRD muestran un crecimiento preferencial en los planos (001) y (020) los cuales corresponden respectivamente a los átomos de cadmio y azufre dentro de la estructura, la Figura 21 realizada mediante software VESTA, muestra la siguiente estructura donde las esferas de color morado representan átomos de cadmio, las esferas amarillas azufre y las de color verde átomos de cloro.

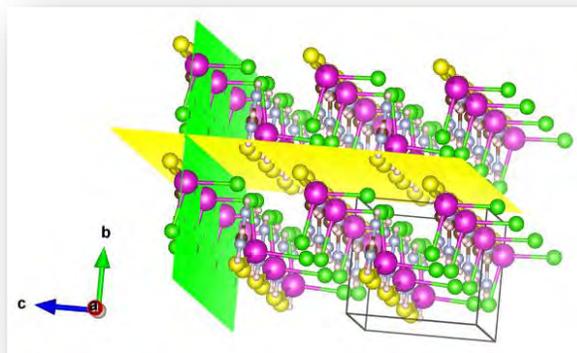


Figura 21 Esquema tridimensional de los planos (001) y (020) VESTA

El proceso de crecimiento no modifica la estructura de la celda unitaria el cual podemos confirmar mediante difracción de rayos X al no existir desplazamientos laterales de las intensidades indexadas ni ensanchamientos. Solo es apreciable el cambio de intensidad indicando un crecimiento preferencial para los asistidos mediante radiación UV esto es una repetición de la celda unitaria en un solo eje.

Conclusiones

Al analizar todos los resultados se puede concluir que la incidencia de luz ultravioleta sobre la solución química tiene un efecto en el crecimiento de los cristales, el cual logra modificar el tamaño del cristal permitiendo un crecimiento preferencial comparado con los cristales que no fueron asistidos con radiación electromagnética, también la función de la asistencia UV es facilitar la incorporación de azufre a los iones cadmio y por tal motivo lograr mayores longitudes preferenciales del cristal al permitir un mejor enlace del azufre sobre el cadmio.

Los estudios que posteriormente se pueden realizarán a la di-tiourea cloruro de cadmio es la incorporación entre las columnas que crecen dentro del cristal algún material semiconductor como el óxido de titanio (TiO_2) con una posible habilitación a puntos cuánticos, controlar el tamaño de los espaciamientos internos entre las columnas del cristal asistido con UV, un defecto en el cristal no siempre es malo ya que tienen distintas aplicaciones tales defectos. En otro rumbo también existe la posibilidad de mejorar la continuidad del mono cristal evitando la formación de columnas internas permitiendo de ser posible una aplicación sobre el mono cristal en las distintas áreas de oportunidad mencionadas en capítulos anteriores. Finalmente, los resultados obtenidos fueron publicados en el Journal of Crystal Growth, volumen 478, pág. 140-145, con el nombre de “Di-thiourea cadmium chloride crystals synthesis under UV radiation influence”.ISSN: 00220248. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.09.004>. Ver anexo

Anexos



Di-thiourea cadmium chloride crystals synthesis under UV radiation influence



L.E. Trujillo^a, E.A. Chávez-Urbiola^{b,*}, F. Legorreta^a, I.R. Chávez-Urbiola^c, F.J. Willars-Rodríguez^c, R. Ramírez-Bon^c, M. Ramírez-Cardona^a

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo – Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma 42184, HGO, Mexico

^b CONACYT – Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo – Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma 42184, HGO, Mexico

^c CINVESTAV-IPN, Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente 2000, 76230 Querétaro, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 August 2017

Received in revised form 31 August 2017

Accepted 2 September 2017

Available online 7 September 2017

Communicated by Keshra Sangwal

Keywords:

A1 Crystal morphology

A1 X-ray diffraction

A2 Growth from solutions

B1 Cadmium compounds

B1 Metalorganic compounds

ABSTRACT

In this work, the effect of ultraviolet radiation ($\lambda = 367$ nm) on the synthesis of di-thiourea cadmium chloride crystals by the chemical bath technique was studied. The results were analyzed and characterized by different techniques: X-ray diffraction (XRD), Raman scattering, scanning electron microscopy (SEM) and thermo-gravimetric analysis (TGA). It was found that the effect of ultraviolet radiation (UV) on the crystals causes a preferential growth in the (0 0 1) and (0 2 0) planes due to an increase in the formation of the Cd–Cl and CS bonds caused by UV radiation. A morphological change was observed in the crystals assisted by UV radiation, and finally, it was found that the decomposition of the crystals starts from 497 K thus transforming the di-thiourea cadmium chloride into cadmium sulfide. Also, the growth rate is increased by incorporating ultraviolet radiation into the reaction.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

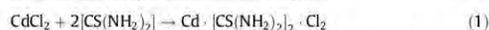
1. Introduction

Chemical bath deposition (CBD) and the deposition in solution techniques are well known for being economical and simple [1]. However, there are a large number of variables which may interfere with the outcome of the deposit. In the CBD technique, the most important factors controlling the synthesis are solution temperature, type of complexing, incident radiation, ions precursor, the potential of Hydrogen in solution (pH), the relative amount of reagents, stirring rate, among others.

Ultraviolet light has been used to synthesize films of CuSx [2,3], ZnS [4], CdS [5], InS [6] among other materials as well as crystals [7,8]. Gunasekaran and Ichimura [4,5] reported a photochemical bath deposition (PCBD) technique in which the sulfate precursor solution has an absorption edge near 300 nm. It is because of this that a more energetic ultraviolet radiation (wavelength less than 300 nm) is applied, which promotes reactions in the solution and the growth rate increase of deposited films. On the other hand, different types of organometallic materials have been synthesized in aqueous media such as di-thiourea cadmium iodate and cadmium

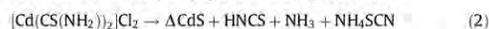
formate, and both have properties similar to di-thiourea cadmium chloride [9–11].

Di-thiourea cadmium chloride can be formed from two precursors: cadmium chloride and thiourea, as shown in cadmium chloride and thiourea, as shown in the reaction.



Monocrystals growth has been studied as an alternative option in non-linear optical materials in laser technology, optoelectronics, information storage [12] among others. This organometallic research has been developed under different reaction conditions, namely pH and temperature [7,8] but never UV radiation influence.

It has been reported that the effect of pH is related to the crystal structure. For a pH of less than 6 the formation of monocrystals is obtained, for a pH in the range of 4–6 hexagonal structures are obtained, while at pH less than 4 the crystalline structure formed is orthorhombic [13,14]. The acid pH is related to the dissociation in Cd^{2+} and Cl^- ions which favor the union of a cadmium atom to two free radicals of the sulfur and joining two chlorine atoms to stabilize the cadmium. Another property of this material is the degradation it presents upon heating by resulting in the formation of cadmium sulfide (CdS) by the following reaction:



* Corresponding author.

E-mail address: chavez_urbiola@gmail.com (E.A. Chávez-Urbiola).

During this degradation process, thiocyanuric acid and various thiocyanates are generated [15,16]. In this work, we studied the effects of ultraviolet light on the growth of crystals of di-thiourea cadmium chloride.

2. Experimentation

For the di-thiourea cadmium chloride synthesis, cadmium chloride (Fermont, 99.4% purity) and thiourea (Reasol, technical grade) were used. For the change in pH, hydrochloric acid (J.T. Baker at 36.5% concentration, 99.9% purity) was used in relation to 0.3 ml/500 ml (pH 3.2).

X-ray diffraction characterization was performed using an equipment of the brand Inel (Equinox 2000) with cobalt source was used. Then, the diffuse reflectance spectrophotometry, an ocean optics spectrometer model DT-1000 CE UV/VIS was used. For the thermal gravimetric analysis a Mettler Toledo DSC822 was utilized in a range of 303–773 K; For Raman dispersion, a Lab-

RAM HR Evolution Jobin Yvon Technology and finally, the scanning electron microscopy was carried out using a Philips XL30 ESEM.

The synthesis of the di-thiourea cadmium chloride was performed by CBD technique at a temperature of 343 K. In addition to the CBD technique, it was assisted with ultraviolet radiation (PCBD), at a pH of 3.2, temperature 343 K and magnetic stirring. For the solution, deionized water to which hydrochloric acid (HCl) (0.6 ml/L) was used to reduce the pH to 3.2. In 50 ml of the solution, 2.29 g of CdCl_2 (0.25 mol) and 1.33 g of $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (0.35 mol) with magnetic stirring and at a temperature of 343 K were added.

A schematic representation of both processes is presented in Fig. 1. Growth was developed by CBD (without UV assistance) (a) and PCBD which is exposed to ultraviolet (b) for 2 h while maintaining agitation and temperature. The classic photochemical bath setting is used to generate films on substrates. In this scheme, the ultraviolet radiation is focused on a substrate submerged in the solution of 1–5 cm where the solution is stirred [4]. In this configuration, Fresnel lenses are not used to focus ultraviolet light.

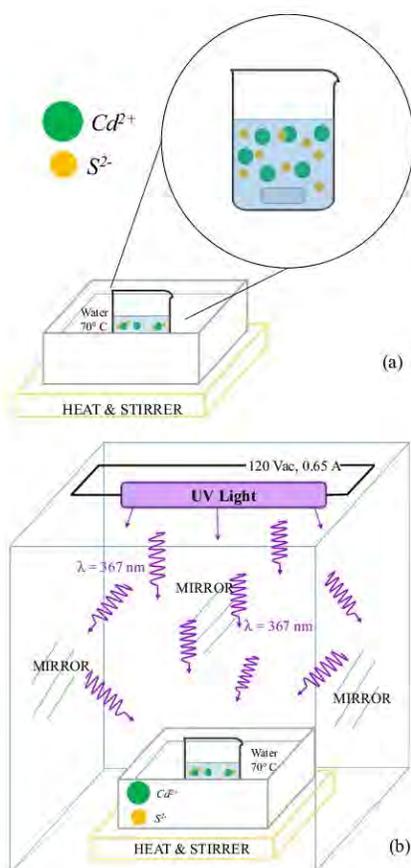


Fig. 1. Experimental scheme (a) CBD and (b) PCBD.

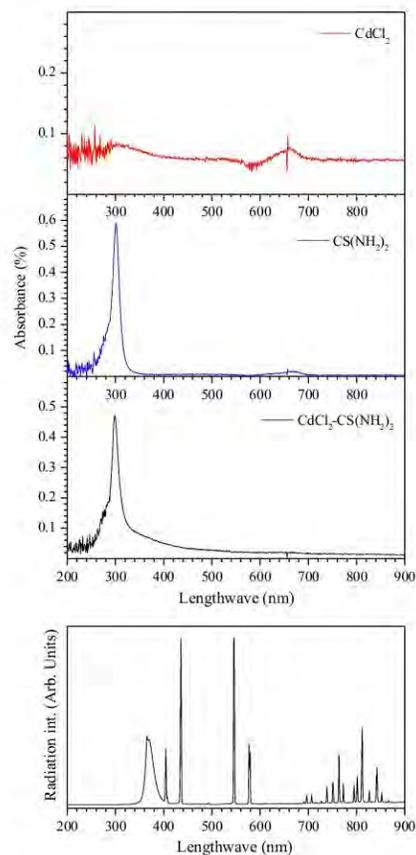


Fig. 2. Absorbance spectra in solution: (a) CdCl_2 , (b) $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, (c) $\text{CS}(\text{NH}_2)_2\text{-CdCl}_2$, and (d) UV source emission.

After two hours the solution is removed from the UV source (in the case of PCBD), and both solutions are withdrawn from the agitation and temperature. They are then allowed to cool to room temperature by natural convection.

During the cooling process, the growth of crystals begins. Subsequently, the calcination of the obtained crystals was carried out, by the ultraviolet light assistance and without it. The crystals were subjected to a heat treatment at 673 K for 2 h at atmospheric conditions. After the heat treatment, a yellow powder was obtained.

3. Results and discussion

It is called photoassisted process due to the use of an ultraviolet radiation source that interacts with the solution at the time of the addition of the reagents. This light remains lit during the reaction.

The radiation range of the UV source is observed in Fig. 2(d) which corresponds to a lamp used for the curing of photocatalytic polymers model PL-S 9W UV-A/2P 1CT/6X10CC by Philips. This radiation was measured using an Ocean View USB 4000 spectrometer averaging ten measurements. The light power incident into the reaction was 35 W/m^2 in the UV-A range. This data was obtained using geometrical calculations departing from the performance reported by the manufacturer and the experimental setup.

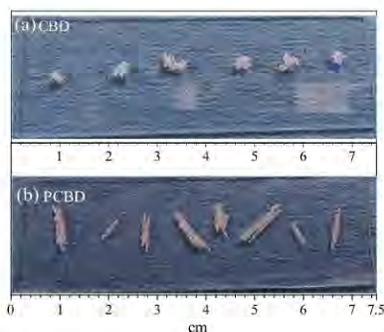


Fig. 3. $\text{CS}(\text{NH}_2)_2\text{-CdCl}_2$ crystals obtained by (a) PCBD and (b) CBD.

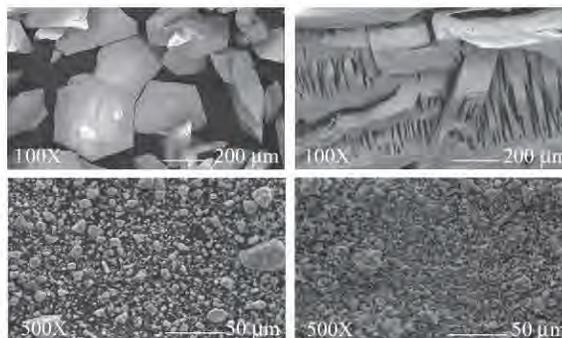


Fig. 4. $\text{CS}(\text{NH}_2)_2\text{-CdCl}_2$ crystal morphology by (a) CBD, (b) PCBD and cadmium sulfide obtained after calcination (c) CBD and (d) PCBD.

The absorption spectrum of the components in solution (thiourea 0.5 mol and cadmium chloride 0.5 mol) and the reaction solution that is shown in Fig. 2 were studied. The thiourea spectrum, Fig. 2(b), has a major absorption peak in the ultraviolet ranging from 243 to 332 nm and a visible secondary one ranging from 600 to 700 nm. The cadmium chloride, Fig. 2(a), shows a slight absorption in the range measured with two bands in the ranges of 290–380 nm and 600–700 nm. Finally the reaction solution, Fig. 2(c), shows the addition of the absorption spectra of thiourea and cadmium chloride showing the main absorption in the range of 250–500 nm. Therefore, the ultraviolet light used (365 nm peak intensity) is in the absorption range of the reaction solution as illustrated in Fig. 2, so the emission lamp spectra are in the solution absorption range.

In Fig. 3(a) the crystals that were obtained without UV radiation assistance are shown whereas in Fig. 5(b) the crystals those were made with the UV assist. In both cases, the precursor solution of di-thiourea cadmium chloride was cooled by natural convection at room temperature from 343 K to 298 K.

Physically, it is appreciable the morphological change between both crystals, those that were assisted by UV radiation present an average growth of 1 cm long \times 0.2 cm wide with an acicular geometric shape very different to the crystals without the assistance of UV. The size obtained in the crystals without the aid of the UV radiation is of 0.2 cm of diameter. The effect of ultraviolet radiation is evident, and the size achieved with UV radiation is 3–6 times more than the size obtained without ultraviolet light.

3.1. Scanning electron microscopy (SEM) study

The details of the morphology of the obtained crystals were examined by using SEM, as shown in Fig. 4. Fig. 4(a) and (b) shows crystals produced without and with UV assistance, respectively. It is observed that the crystals without UV radiation show well defined and dense structures of orthorhombic type, similar in form to those obtained before [14,16]. With UV radiation the crystals are larger (3–6 times more), and the plates are joined by sheets that form cavities in the glass due to preferential growth. The spacing observed between sheets or plates within the crystal is 25–50 μm showing a length of up to 200 μm and a width of 25–50 μm .

Both crystals were calcined at 673 K whereby CdS was obtained; this was confirmed by XRD. The observed morphology shows similarity in both crystals, so no apparent change between the two was observed at the end of calcination for both crystals without UV assistance (Fig. 4(c)) and with UV assistance (Fig. 4(d)).

3.2. Raman study

The crystals obtained by the Raman technique were compared, the results are shown in Fig. 5. The results of the crystals without UV radiation are shown in Fig. 5(a) and in Fig. 5(b) with UV radiation. Both crystals exhibit similarity compared to previous reports on the vibrational study of di-thiourea cadmium chloride [16–18]. As can be observed in the crystals with UV assistance, an increase in intensity is seen in the 217 cm^{-1} and 715 cm^{-1} peaks related to the characteristic vibrations of the Cd–Cl and C–S joints, respectively.

Table 1 shows a comparison of the vibration modes found in both crystals, which are the same.

3.3. X-ray diffraction (XRD) study

Fig. 6 shows the XRD patterns of the crystals obtained from the reaction without UV radiation (Fig. 6(a)) and with UV radiation (Fig. 6(b)). Both diffractograms coincide with the pattern of powder diffraction (PDF) 18-1962 corresponding to $\text{CS}(\text{NH}_2)_2\text{-CdCl}_2$ which is reported by similar works [7,19]. Preferential growth of a crystal is expressed as a change of relative intensities in the powder diffraction pattern. The main change caused by the UV radiation is an increase in relative intensity for (001) and (020) planes and a decrease in relative intensity of plane (220). The crystals obtained without the assistance of UV radiation are similar to those reported previously [7,13,19]. XRD measurements were made after calcination of both types of crystals. Those obtained

without UV radiation (Fig. 6(c)) and with radiation (Fig. 6(d)), both powders obtained have the same diffraction pattern which coincides with phases of cadmium sulfide Cds 41-1049 hexagonal (Greenockite) and cubic 21-0829. The obtained results from the

Table 1
CS(NH₂)₂-CdCl₂ by CBD and PCBD vibration peaks.

Species	CS(NH ₂) ₂ -CdCl ₂ [cm^{-1}] (CBD)	CS(NH ₂) ₂ -CdCl ₂ [cm^{-1}] (PCBD)
(N–H) _v	3426	3426
(N–H) _s	3391	3391
(NH ₂) _v	3333	3333
(NH ₂) _{v,as}	3287	3287
(NH ₂) _{v,as}	3204	3204
(X) _{v,s}	2175	2175
(C=N) _{v,as}	1616	1616
(CN) _{v,s}	1496	1496
(C–S) _{v,as}	1395	1395
(C–S) _v	1098	1098
(C–S) _{as}	715	715
(N–C–S) _{as}	469	469
(N–C–N) _{as}	425	425
(Cd–Cl) _v	217	217
L V C	165	165
Latt Vi cryst	141	141

v (Stretching), s (Symmetric), as (Asymmetric) δ (Bending).

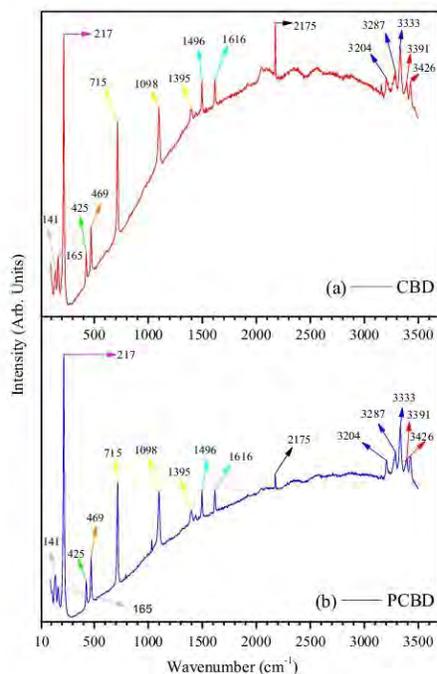


Fig. 5. CS(NH₂)₂-CdCl₂ Raman spectra at pH 3 by (a) CBD and (b) PCBD.

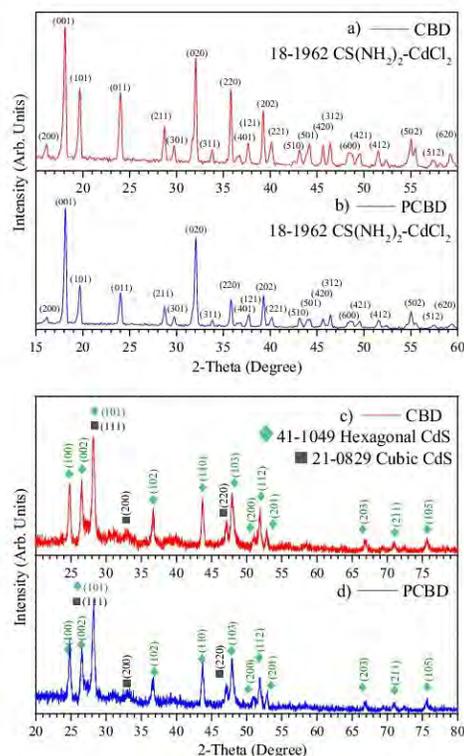


Fig. 6. XRD patterns of CS(NH₂)₂-CdCl₂ at pH 3 by CBD (a), PCBD (b) and for CS(NH₂)₂-CdCl₂ calcined at 400 °C, CBD (c) and PCBD (d).

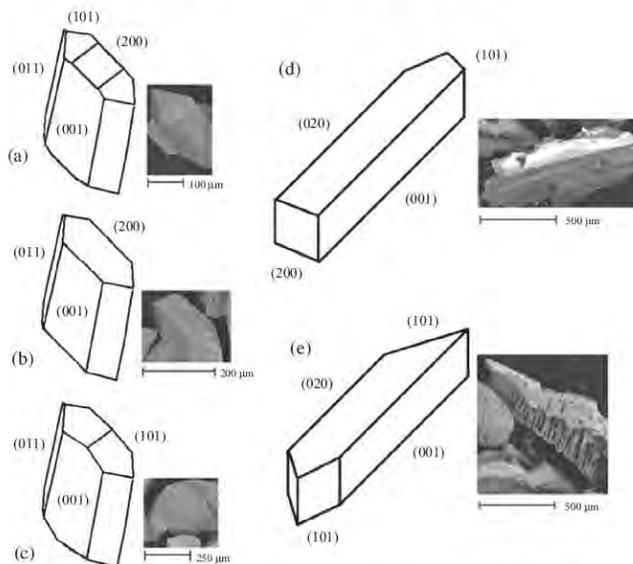


Fig. 7. Orthorhombic crystal variations of $\text{CS}(\text{NH}_2)_2\text{-CdCl}_2$ by CBD (a)-(c) and PCBD (d)-(e).

calcination are similar to those reported in [15,20]. The acicular morphology of the crystal does not affect the obtaining of the powder of CdS, achieved at the end of the calcination.

The preferential growth of the crystals assisted by UV radiation (Fig. 7) is developed in the (0 0 1) and (0 2 0) planes which promotes the elongation of the crystal structure. The sides of the crystal delimited by the (2 2 0) plane are reduced, additionally when the crystals are in tipped termination the (2 0 0) plane is also reduced. The internal pillars of the crystal give signs that the elongated growth is in laminar shape, giving internal stability to the crystal.

4. Conclusions

The results obtained in this study provide evidence that UV radiation assistance on di-thiourea cadmium chloride favors the preferential growth of the crystal structure. The observed effects on the morphology are quite evident since the crystal increases its rate of growth reaching a size of 3–6 times more than the crystal obtained without ultraviolet radiation. SEM images show that there is a noticeable effect on the morphology of the crystal. The Raman results show an increase in intensity for the bonds associated with Cd–Cl and C–S in the crystals assisted by UV light. Data obtained by XRD show preferential growth in the (0 0 1) and (0 2 0) planes which are associated with the cadmium and sulfur atoms within the crystal structure, respectively. The results of optical absorbance show that the reaction solution has an absorption range of 250–450 nm, which has a maximum at 300 nm attributed to the absorption of the thiourea. The UV light used for growth has a primary emission at 365 nm, so it is absorbed by the reaction solution. Therefore, the incidence of ultraviolet light assists in the incorporation of cadmium and sulfur.

Acknowledgments

We acknowledge the technical assistance of C.A. Avila Herrera, M.A. Hernández Landaverde, J.E. Urbina Álvarez, and A. Jiménez Nieto.

References

- [1] S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, O. Joo, C.D. Lokhande, Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 117–161, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2010.07.007>.
- [2] R. Suriakarthick, V.N. Kumar, T.S. Shyju, R. Gopalakrishnan, Investigation on post annealed copper sulfide thin films from photochemical deposition technique, *Mater. Sci. Semicond. Process* 26 (2014) 155–161, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.04.024>.
- [3] J. Podder, R. Kolsayashi, M. Ichimura, Photochemical deposition of Cu x S thin films from aqueous solutions, *Thin Solid Films* 472 (2005) 71–75, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.06.137>.
- [4] M. Gunasekaran, R. Gopalakrishnan, P. Ramasamy, Deposition of ZnS thin films by photochemical deposition technique, *Mater. Lett.* 58 (2004) 67–70, [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00416-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00416-6).
- [5] M. Ichimura, F. Goto, Y. Ono, E. Arai, Deposition of CdS and ZnS from aqueous solutions by a new photochemical technique, *J. Cryst. Growth* 198 (1999) 308–312, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00985-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00985-3).
- [6] R. Kumaresan, M. Ichimura, N. Sato, P. Ramasamy, Application of novel photochemical deposition technique for the deposition of indium sulfide, *Mater. Sci. Eng., B* 96 (2002) 37–42, [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00322-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00322-7).
- [7] V. Venkataramanan, S. Maheswaran, J.N. Sherwood, H.L. Bhat, Crystal growth and physical characterization of the semiorganic bis (thiourea) cadmium chloride, *J. Cryst. Growth* 179 (1997) 605–610, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00137-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00137-1).
- [8] P.M. Ushasree, R. Muralidharan, R. Jayavel, P. Ramasamy, Growth of bis (thiourea) cadmium chloride single crystals a potential NLO material of organometallic complex, *J. Cryst. Growth* 218 (2000) 365–371, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00593-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00593-5).
- [9] S. Selvakumar, S.M. Ravi Kumar, K. Rajarajan, A. Joseph Arul Pragasam, S.A. Rajasekar, K. Thamizharasan, P. Sagayaraj, Growth and characterization of a novel organometallic nonlinear optical crystal: bis(thiourea) cadmium formate, *Cryst. Growth Des.* 6 (11) (2006) 2607–2610, <http://dx.doi.org/10.1021/cg060414p>.

- [10] S.M. Ravi Kumar, N. Melikechi, S. Selvakumar, P. Sagayaraj, Studies on the optical, thermal and electrical properties of bis(thiourea) cadmium formate NLO crystals, *Physica B: Condens. Matter* 403 (23–24) (2008) 4160–4163, <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2008.08.022>.
- [11] I.S. Prameela Kumari, C.K. Mahadevan, Formation and characterization of mixed crystals based on bis(thiourea) cadmium chloride and bis(thiourea) cadmium iodide, *J. Eng. Res. Appl.* 7 (2014) 125–144.
- [12] V. Venkataramanan a, S. Maheswaran a, J.N. Sherwood b, H.L. Bhat A, Crystal growth and physical characterization of the semioorganic bis(thiourea) cadmium chloride, *J. Cryst. Growth* 179 (1997) 605–610.
- [13] P.M. Ushasree, R. Muralidharan, R. Jayavel, P. Ramasamy, Growth of bis(thiourea) cadmium chloride single crystals a potential NLO material of organometallic complex, *J. Cryst. Growth* 218 (2000) 365–371.
- [14] P.M. Ushasree, R. Jayavel, Growth and micromorphology of as-grown and etched bis(thiourea) cadmium chloride (BTCC) single crystals, *Opt. Mater.* 21 (2002) 569–604, [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00208-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00208-2).
- [15] Rama Gaur, P. Jeevanandam, Evolution of different morphologies of CdS nanoparticles by thermal decomposition of bis(thiourea)cadmium chloride in various solvents, *J. Nanopart. Res.* 17 (156) (2015) 1–13, <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-015-2961-1>.
- [16] G. Pabitha, R. Dhanasekaran, Growth and characterization of a nonlinear optical crystal – bis thiourea cadmium chloride, *Int. J. Innovative Res. Sci., Eng. Technol.* 4 (2015) 34–38, ISSN (Online): 2319–8753.
- [17] S. Selvasekarapandkia, K. Vivekananda, P. Kolandaivel, T.K. Gundurao, Vibrational studies of bis(thiourea) cadmium chloride and tris(thiourea) zinc sulphate semioorganic non-linear optical crystals, *Cryst. Res. Technol.* 32 (1997) 299–309, <http://dx.doi.org/10.1002/crat.2170320214>.
- [18] V. Venkataramanan, H.L. Bhat, M.R. Srinivasan, P. Ayyub, M.S. Multani, Vibrational spectroscopic study of the semioorganic nonlinear optical crystal bis(thiourea)cadmium chloride, *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 779–784.
- [19] Sandhya Ravi, S. Chenthamarai, Growth and characterization of single crystals of thiourea based compounds, *Indian J. Sci. Res.* 9 (2014) 051–057, <http://dx.doi.org/10.5958/2250-0138.2014.00009.1>.
- [20] R. Elilarassi, S. Maheshwari, G. Chandrasekaran, Structural and optical characterization of CdS nanoparticles synthesized using a simple chemical reaction route, *Optoelectron. Adv. Mater. – Rapid Commun.* 4 (3) (2010) 309–312.

Referencias

- [1] D. W. Richerson, “Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design,” Cap. 4 “Atomic Bonding and Crystal Structure”. Third Edition, Taylor & Francis. November 4, 2005.
- [2] D. W. Richerson, “Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design,” Cap. 5 “Crystal Chemistry and Specific Crystal Structures”. Third Edition, Taylor & Francis. November 4, 2005.
- [3] S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, O. Joo, C.D. Lokhande, Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 117–161, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2010.07.007>.
- [4] R. Suriakarthick, V.N. Kumar, T.S. Shyju, R. Gopalakrishnan, Investigation on post annealed copper sulfide thin films from photochemical deposition technique, *Mater. Sci. Semicond. Process* 26 (2014) 155–161, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.04.024>.
- [5] J. Podder, R. Kobayashi, M. Ichimura, Photochemical deposition of Cu x S thin films from aqueous solutions, *Thin Solid Films* 472 (2005) 71–75, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.06.137>.
- [6] M. Gunasekaran, R. Gopalakrishnan, P. Ramasamy, Deposition of ZnS thin films by photochemical deposition technique, *Mater. Lett.* 58 (2004) 67–70, [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00416-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00416-6).
- [7] M. Ichimura, F. Goto, Y. Ono, E. Arai, Deposition of CdS and ZnS from aqueous solutions by a new photochemical technique, *J. Cryst. Growth* 198 (1999) 308–312, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00985-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00985-3).
- [8] R. Kumaresan, M. Ichimura, N. Sato, P. Ramasamy, Application of novel photochemical deposition technique for the deposition of indium sulfide, *Mater. Sci. Eng., B* 96 (2002) 37–42, [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00322-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00322-7).
- [9] S. Selvakumar, S.M. Ravi Kumar, K. Rajarajan, A. Joseph Arul Pragasam, S.A. Rajasekar, K. Thamizharasan, P. Sagayaraj, Growth and characterization of a novel organometallic nonlinear optical crystal: bis(thiourea) cadmium formate, *Cryst. Growth Des.* 6 (11) (2006) 2607–2610, <http://dx.doi.org/10.1021/cg060414p>.
- [10] S.M. Ravi Kumar, N. Melikechi, S. Selvakumar, P. Sagayaraj, Studies on the optical, thermal and

- electrical properties of bis(thiourea) cadmium formate NLO crystals, *Physica B: Condens. Matter* 403 (23–24) (2008) 4160–4163, <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2008.08.022>.
- [11] I.S. Prameela Kumari, C.K. Mahadevan, Formation and characterization of mixed crystals based on bis(thiourea) cadmium chloride and bis (thiourea) cadmium iodide, *J. Eng. Res. Appl.* 7 (2014) 125–144.
- [12] V. Venkataramanan, S. Maheswaran, J.N. Sherwood, H.L. Bhat, Crystal growth and physical characterization of the semiorganic bis (thiourea) cadmium chloride, *J. Cryst. Growth* 179 (1997) 605–610, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00137-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00137-1).
- [13] P.M. Ushasree, R. Muralidharan, R. Jayavel, P. Ramasamy, Growth of bis (thiourea) cadmium chloride single crystals a potential NLO material of organometallic complex, *J. Cryst. Growth* 218 (2000) 365–371, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00593-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00593-5).
- [14] P.M. Ushasree, R. Jayavel, Growth and micromorphology of as-grown and etched bis(thiourea) cadmium chloride (BTCC) single crystals, *Opt. Mater.* 21 (2002) 569–604, [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00208-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00208-2).
- [15] R. Gaur, P. Jeevanandam, Evolution of different morphologies of CdS nanoparticles by thermal decomposition of bis(thiourea)cadmium chloride in various solvents, *J. Nanopart. Res.* 17 (156) (2015) 1–13, <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-015-2961-1>.
- [16] G. Pabitha, R. Dhanasekaran, Growth and characterization of a nonlinear optical crystal - bis thiourea cadmium chloride, *Int. J. Innovative Res. Sci., Eng. Technol.* 4 (2015) 34–38, ISSN (Online): 2319–8753.
- [17] S. Selvasekarapandkia, K. Vivekananda, P. Kolandaivel, T.K. Gundurao, Vibrational studies of bis(thiourea) cadmium chloride and tris(thiourea) zinc sulphate semiorganic non-linear optical crystals, *Cryst. Res. Technol.* 32 (1997) 299–309, <http://dx.doi.org/10.1002/crat.2170320214>.
- [18] V. Venkataramanan, H.L. Bhat, M.R. Srinivasan, P. Ayyub, M.S. Multani, Vibrational spectroscopic study of the semiorganic nonlinear optical crystal bis(thiourea)cadmium chloride, *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 779–784.
- [19] S. Ravi, S. Chenthamarai, Growth and characterization of single crystals of thiourea based compounds, *Indian J. Sci. Res.* 9 (2014) 051–057, <http://dx.doi.org/10.5958/2250-0138.2014.00009.1>.
- [20] R. Elilarassi, S. Maheshwari, G. Chandrasekaran, Structural and optical characterization of CdS

nanoparticles synthesized using a simple chemical reaction route, *Optoelectron. Adv.Mater. – RapidCommun.* 4 (3) (2010) 309–312.

- [21] IUPAC. , IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic Version. Retrieved November 12, 2006.