



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**PELÍCULAS DELGADAS DE CALCOGENUROS METÁLICOS A PARTIR DE  
PRECURSORES UNIMOLECULARES CONSTRUIDOS CON LIGANTES  
INORGÁNICOS.**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA**  
**M. en C. IVÁN DARÍO ROJAS MONTOYA**

TUTORA: DRA. VERÓNICA GARCÍA MONTALVO  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

COMITÉ TUTOR:  
DRA. PILAR CARREÓN CASTRO (INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM)  
DRA. MARÍA ELENA SÁNCHEZ VERGARA (UNIVERSIDAD ANAHUAC)

MÉXICO, D. F. OCTUBRE 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO**

Presidente: Dr. Jesús Valdés Martínez.

Vocal: Dra. Margarita Rivera Hernandez.

Vocal: Dra. María Elena Sánchez Vergara.

Vocal: Dra. América Rosalba Vázquez Olmos.

Secretario: Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro.

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 2-8 del departamento de química inorgánica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría de la Dra. Verónica García Montalvo.

Los resultados obtenidos en este trabajo fueron presentados en los siguientes eventos:

- Encuentro de Química Inorgánica 2011 (EQUI-2011), que se llevó a cabo en Guadalajara, Jalisco, del 29 al 2 de julio de 2011, cartel: “Síntesis de precursores unimoleculares tipo PNC para películas delgadas de calcogenuros metálicos del grupo 12”. Autores: I. D. Rojas-Montoya, V. García-Montalvo, M. A. Muñoz-Hernández.
- Quimicuba 2012, que se llevó a cabo en la Habana, Cuba, del 9 al 12 de octubre de 2012, cartel: “Precursores unimoleculares inorgánicos para películas delgadas de calcogenuros metálicos de Zn, Cd y Ga”. Autores: I. D. Rojas-Montoya, V. García-Montalvo, M. A. Muñoz-Hernández, M. Rivera-Hernández.
- 50° Congreso Mexicano de Química, que se llevó a cabo en Querétaro, Querétaro, del 7 al 10 de octubre de 2015, Cartel: “Compuestos de coordinación con ligantes tipo PNC, como precursores de una sola fuente”. V. García Montalvo, A. A. Bautista, V. Flores-Romero, I. D. Rojas Montoya.

Durante el desarrollo de este trabajo de investigación, se generó la siguiente publicación:

- I. D. Rojas-Montoya, A. Santana-Silva, V. Garcia-Montalvo, M.-A. Munoz-Hernandez and M. Rivera. “N-(Chalcogen)phosphorylated (chalcogen)ureas of zinc and cadmium(II): SSPs for group 12–16 thin films”. *New J. Chem.* **2014**, 38, 4702-4710.

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y su posgrado en Ciencias Químicas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado y la beca mixta otorgada para la realización de la estancia de investigación en la Universidad de TUFTS, Boston, USA. (No. de becario: 235493).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por los fondos otorgados a través del Proyecto 167462 “Estudio comparativo de compuestos metálicos a partir de ligantes calcogenados propuestos como precursores de materiales y modelos en química básica”.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por los fondos otorgados a través del proyecto DGAPA IN201311.

Al Instituto de Química, en cuyas instalaciones se realizó el presente trabajo doctoral.

A la Dra. Verónica García Montalvo, por aceptarme en su grupo de investigación y ayudarme a consolidar esta nueva etapa de mi vida, además de brindarme su invaluable amistad.

A la Dra. Margarita Rivera Hernández, quien estuvo presta en todo momento para colaborar con el presente trabajo.

A la Dra. Elena Rybak del departamento de química de la universidad de TUFTS, por todo el apoyo y colaboración durante mi estancia de investigación.

A los técnicos y académicos del Instituto de Química: Q. F. B. María del Rocío Patiño Maya (IR), Dr. Francisco Javier Pérez Flores (EM-IE), M.C. Eréndira García Ríos (AE) y Dr. Rubén Luis Gaviño Ramírez por su apoyo en el área de RMN.

Al Dr. Carlos R. Magaña Zabala por su apoyo con la microscopía de barrido electrónico.

Al Q. A. Martín Adelaido Hernández Landaverde y al Dr. Omar Jiménez Sandoval, miembros del Cinvestav Unidad Querétaro, por su apoyo con la técnica de difracción de rayos-X de ángulo rasante.

Al personal del posgrado en ciencias químicas, por todo el apoyo administrativo.

A los miembros del comité tutorial, Dra. María del Pilar Carreón Castro y Dra. María Elena Sánchez Vergara, por su valiosa guía durante el transcurso de mi doctorado.

A los miembros del H. Jurado, por sus importantes aportaciones para mejorar este escrito.

A los estudiantes de licenciatura Alejandra Bautista y Víctor Flores Romero, por su valioso apoyo en la parte final del trabajo experimental de mi doctorado.

A mi esposa, amiga y compañera de vida, porque con su sonrisa siempre calmó mi cansancio, porque sus brazos me consolaron cada vez que sentí que todo iba mal, además de que siempre fue la perfecta compañera para hablar de temas científicos.

A las personas que hicieron más fácil y ameno todo este proceso, David León, Natalia Alzate, Alfredo Rosas, Morelia López, Marisol Bermúdez, Diego Tapias, Fabio Vengoechea, Sandra Ramirez, Clara Durango, Mauricio Rojas.

Al Dr. Moyocoyani Molina Espíritu por enseñarme que los hermanos nos son solamente aquellos de sangre.

A mis hermanos Sandra Marcela y Juan Pablo quienes han sido siempre una motivación.

A mis padres por ser la luz que siempre ilumina mi camino.

*Para toda mi familia...*

## Índice

	Página
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>HIPÓTESIS</b>	<b>3</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO 1: SÍNTESIS DE PRECURSORES UNIMOLECULARES</b>	<b>7</b>
1.1 Precursores Unimoleculares o de una Sola Fuente (SSPs)	<b>9</b>
1.2 Películas Delgadas de Calcogenuros Metálicos a Partir de SSPs	<b>10</b>
1.2.1 SSPs para Películas Delgadas del Tipo 12 y 16	<b>10</b>
1.2.1.1 SSPs Con Ligantes Tiourea	<b>11</b>
1.2.1.2 SSPs Con Ligantes Calcogenolato	<b>11</b>
1.2.1.3 SSPs Con Ligantes Dicalcogenofosfinato	<b>14</b>
1.2.1.4 SSPs Con Ligantes dialquil-calcogenocarbamatos	<b>14</b>
1.2.1.5 SSPs Con Ligantes Xantato	<b>17</b>
1.2.1.6 SSPs Con Ligantes Dicalcogenoimidofosfinatos (PNP)	<b>18</b>
1.2.1.7 SSPs Con Ligantes tio y ditiobiuret	<b>23</b>
1.2.2 SSPs Con Ligantes que contienen dentro de su estructura calcógenos mixtos	<b>25</b>
1.3 Ligantes N-acilamidofosfinatos (PNC)	<b>26</b>
1.3.1 Compuestos de coordinación con ligantes PNC.	<b>31</b>
1.3.1.1 Compuestos de coordinación de ligantes PNC con metales del grupo representativo	<b>32</b>
1.3.1.2 Compuestos de Coordinación de ligantes PNC con metales de transición	<b>35</b>
1.4 Resultados y discusión	<b>41</b>
1.4.1 Síntesis y caracterización de ligantes tipo PNC con fórmula general: $iPr_2P(X)NHC(Y)NC_5H_{10}$ (X, Y = O, S, Se)	<b>41</b>
1.4.1.1 Caracterización de los ligantes por espectroscopia de RMN	<b>42</b>
1.4.1.2 Caracterización de los ligantes por Espectroscopía de Infrarrojo	<b>46</b>
1.4.1.3 Estructuras Cristalinas Ligantes $HL^{SO}$ y $HL^{SeO}$	<b>47</b>
1.4.2 Síntesis y caracterización de bisquelatos de Zn y Cd, con fórmula general $[M\{iPr_2P(X)NC(Y)NC_5H_{10-\eta^2-X,Y}\}_2]$ (M= Zn(II), Cd(II); X, Y = O, S, Se).	<b>49</b>
1.4.2.1 Caracterización de los compuestos de coordinación de Zn y Cd por espectroscopia de RMN	<b>50</b>
1.4.2.2 Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo de los compuestos de coordinación de Zn y Cd	<b>53</b>
1.4.2.3 Estructuras cristalinas de los compuestos de coordinación $ZnL^{SeO}$ , $ZnL^{OS}$ , $CdL^{SeO}$ , $CdL^{OS}$ , $CdL^{SS}$ y $CdL^{SeS}$	<b>54</b>
1.5 Notas y referencias	<b>61</b>



<b>CAPÍTULO 2: ESTANDARIZACIÓN DE LA TÉCNICA DE DEPÓSITO Y EVALUCACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN COMO PRECURSORES DE UNIMOLECULARES</b>	<b>65</b>
2.1 Películas Delgadas	67
2.1.1 Procesos de crecimiento de películas delgadas	68
2.1.2 Substratos	71
2.1.2.1 Limpieza de substratos	72
2.2 Técnicas de depósito de películas delgadas	73
2.2.1 Depósito químico en fase de vapor (CVD)	73
2.2.1 CVD asistido por aerosol (AACVD)	75
2.3 Resultados y Discusión	76
2.3.1 Estandarización de la técnica de depósito	76
2.3.1.1 Adecuación del equipo de AACVD	76
2.3.1.1.1 Equipo de AACVD, usando un aspersor como generador del aerosol	77
2.3.1.1.2 Equipo de AACVD, usando ultrasonido como generador del aerosol	78
2.4 Evaluación de los compuestos de coordinación como SSPs	80
2.4.1 TGA y DSC de los compuestos de coordinación de Zn y Cd	80
2.4.2 Experimentos de pirólisis monitoreados por FTIR	82
2.4.3 Análisis de los espectros de masas para los compuestos de Zn y Cd	83
2.5 Notas y Referencias	86
<b>CAPÍTULO 3: DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS A PARTIR DE LOS PRECURSORES UNIMOLECULARES SINTETIZADOS, POR MEDIO DE LA TÉCNICA AACVD</b>	<b>89</b>
3.1 Calcogenuros metálicos de Zn y Cd	91
3.1.1 Características de los sulfuros de Zn y Cd	92
3.1.2 Características de los selenuros de Zn y Cd	94
3.2 Resultados	96
3.2.1 Películas delgadas de ZnS	97
3.2.2 Películas delgadas de CdS	106
3.2.3 Películas delgadas de ZnSe	113
3.2.4 Películas delgadas de CdSe	117
3.2.5 Mapeos por elemento (ejemplo por cada material)	125
3.2.6 Discusión de resultados	126
3.2.7 Notas y referencias	133
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>137</b>
<b>SECCIÓN EXPERIMENTAL</b>	<b>141</b>
<b>ANEXOS 1</b>	<b>153</b>
<b>ANEXOS CAPÍTULO 2</b>	<b>161</b>



## Resumen

La investigación de nuevas rutas para construir semiconductores continúa atrayendo una considerable atención, es por esto que el uso de compuestos como precursores unimoleculares o SSPs (Single Source Precursors) juega un papel fundamental en la síntesis de películas delgadas y nanocristales. El uso de SSPs provee ventajas sobre otras rutas, como por ejemplo, la existencia de enlaces preformados sobre las moléculas de partida puede producir materiales con bajos defectos y un mejor manejo de la estequiometría. En el caso específico de las películas delgadas producidas por depósito químico en fase vapor o CVD (Chemical Vapor Deposition), se pueden manipular de manera simple las condiciones de temperatura mediante instalaciones sencillas. Además se puede evitar el desprendimiento de gases tóxicos como  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$  productos de técnicas que utilizan fuentes separadas (Multiple Source).

En este trabajo se sintetizaron diversos compuestos de coordinación con metales del grupo 12 (Zn y Cd), usando ligantes del tipo  $iPr_2P(X)NHC(Y)NC_5H_{10}$  ( $X, Y = O, S, Se$ ) y se evaluaron junto con compuestos del tipo  $M[iPr_2P(X)NC(Y)NC_4H_8]_2$  ( $M = Zn, Cd; X, Y = O, S, Se$ ) como SSPs para la síntesis de películas delgadas usando AACVD como método de depósito. Las películas obtenidas se caracterizaron por diferentes técnicas microscópicas y espectroscópicas.

De acuerdo a los resultados logrados, fue posible obtener materiales con buenas características morfológicas y de composición. Las películas, tuvieron diferentes fases cristalinas dependiendo del precursor usado, además en algunos casos se pudo cambiar esta fase por medio de procesos de recocido.

## Abstract

The investigation to build up semiconductors continues to attract considerable attention, for that reason, the employ of Single Source Precursors (SSPs) plays an important role in the synthesis of thin films and nanocrystals. The use of SSPs provide vantages over other routes, e.g. the existence of preformed bonds in the starting molecules, could produce materials with low defects and a better handling of the stoichiometry. In the specific case of thin films produced by chemical vapor deposition (CVD), it is possible to manipulate temperature issues with simple devices. Besides it can be possible avoid the production of toxic gases, such as  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $NH_3$ ,  $PH_3$ , and  $AsH_3$  which are products of multi-source techniques.

In the present work, were synthesized multiple complexes with metal of group 12 (Zn and Cd) using ligands as  $^iPr_2P(X)NHC(Y)NC_5H_{10}$  ( $X, Y = O, S, Se$ ), which were evaluated beside to compounds of the type  $M[^iPr_2P(X)NC(Y)NC_4H_8]_2$  ( $M = Zn, Cd; X, Y = O, S, Se$ ), as SSPs for the synthesis of thin films by the Aerosol Assisted CVD technique. The obtained films were characterized by microscopic and spectroscopic techniques.

According to the achieved results, it was possible to obtain materials with good morphological and composition characteristics. The films had different crystalline phases depending of the SSPs used, in addition, in some cases it was possible to change the crystallographic phase of the material using annealing processes.

## Introducción

El surgimiento de la nanotecnología molecular ha dado lugar a la construcción de nuevos materiales y dispositivos; en alguna medida esto ha sido posible por el uso de estrategias básicas de química de coordinación, con las cuales se han sintetizado algunos de los compuestos base para llevar a cabo lo anterior. Los precursores unimoleculares o de una sola fuente (SSPs por sus siglas en inglés) han tomado una alta relevancia para la síntesis de materiales nanoestructurados. Así pues se han realizado considerables esfuerzos para obtener y usar SSPs para la síntesis de películas delgadas de calcogenuros metálicos. Estos esfuerzos están basados en el hecho de que a partir de SSPs pueden ser obtenidos materiales semiconductores con combinación de elementos de los grupos 12-16, 13-15, 13-16 y 14-16; los cuales han sido usados en una amplia variedad de aplicaciones, entre las que se cuentan, receptores satelitales para TV, fibra óptica para dispositivos de comunicación, reproductores de discos compactos, lectores de códigos de barras, paneles de advertencia a color, celdas solares, etc. Así también las películas delgadas de este tipo de compuestos son de gran importancia debido a su simplicidad, bajo costo y posibilidad de uso en largas áreas de depósito, además se pueden utilizar una gran variedad de sustratos para su síntesis tales como aislantes, semiconductores o metales.

Los SSPs han sido obtenidos usando una gran variedad de ligantes, tales como seleno y tiocarbamatos, tiosfosfinatos, xantatos alquílicos, ditioacetilacetatos, tio y ditio biuret e imidodicalcogenofosfinatos. Los últimos son ligantes muy versátiles que han sido ampliamente usados para coordinar un número extenso de metales del grupo principal así como también de transicionales. Los ligantes dicalcogenados  $R_2P(X)NHC(Y)R'$  ( $HL^{X,Y}$  con  $X = O, S, Se$ ;  $Y = O, S$ ;  $R = OAlq, OAr, Ar$ ; y  $R' = Alq, Ar, ArNH, AlqNH, Alq_2N$ ) son similares a los imidodicalcogenofosfinatos, sin embargo han sido mucho menos estudiados y nunca han sido usados para formar compuestos de coordinación que sirvan para el depósito de películas delgadas de calcogenuros metálicos.

Por otro lado, al usar SSPs con calcógenos mixtos dentro de su estructura ( $X \neq Y$ ), para realizar depósitos de películas delgadas, en general se ha observado que el material final está compuesto, exclusivamente por el calcogenuro metálico más pesado y no por una mezcla de calcogenuros metálicos. Lo anterior abre un conjunto de posibilidades, en la que el diseño de

precursores por medio de estrategias de coordinación juega un papel importante, para lograr, a partir de los mismos, materiales específicos con características determinadas desde el momento en que se empieza la síntesis del precursor.

En este trabajo se sintetizaron diversos compuestos de coordinación con metales del grupo 12 (Zn y Cd), usando ligantes del tipo  $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10}$  (X, Y = O, S, Se) y se usaron como SSPs para el depósito de películas delgadas, utilizando AACVD como método de depósito.

Con el fin de facilitar la lectura del presente documento, se decidió organizar el mismo por temas, dividiéndose así en tres capítulos principales, además de estos se pueden encontrar apartados con relación a una introducción, materiales y métodos, hipótesis, objetivos y por último una sección dedicada a resaltar las principales conclusiones derivadas de los resultados expuestos.

El primer capítulo versa acerca del estado del arte con respecto a precursores unimoleculares o de una sola fuente, también se exponen los resultados obtenidos con relación a los ligantes y compuestos de coordinación sintetizados, además de una discusión acerca de su comportamiento químico.

En el segundo capítulo se pueden encontrar los antecedentes relacionados a los métodos de depósito de películas delgadas y técnicas de caracterización de las mismas. Así también se tratan los resultados obtenidos al estandarizar la técnica de depósito, además de brindar una detallada discusión con respecto a la viabilidad de usar los compuestos de coordinación sintetizados como precursores unimoleculares o de una sola fuente, para el depósito de películas delgadas de calcogenuros metálicos del grupo 12-16.

Por último, en el tercer capítulo se exhiben a manera de antecedentes, las propiedades más importantes de los semiconductores del grupo 12-16, presentándose además los resultados y discusión logrados con respecto al depósito de los precursores obtenidos, haciendo uso de la técnica de depósito AACVD.

### Hipótesis

Si en una serie de compuestos de coordinación  $M[R_2P(X)NC(Y)NR']_2$ , se fortalece el enlace  $C=Y$ , la unión  $M-Y$  se verá desfavorecida, privilegiando la unión  $M-X$  y el debilitamiento del enlace  $P=X$ , de modo que, cuando el compuesto se someta a un evento de descomposición térmica, sólo se obtendrá el calcogenuro metálico  $M-X$ . Por tanto se propone la síntesis de ligantes tipo PNC ( $R_2P(X)NHC(Y)NR'$ ; donde,  $X = Y$ ,  $X \neq Y$ ;  $X, Y = O, S, Se$ ) y sus derivados metálicos de  $Zn(II)$  y  $Cd(II)$  que tengan fijo sobre el átomo de carbono, oxígeno, valiéndonos de la energía de enlace  $C=O$ ; o también compuestos que tengan fijo sobre el carbono un átomo de azufre y sobre el fósforo el calcógeno objetivo a ser depositado. Lo anterior para evaluar el efecto de los calcógenos sobre la calidad morfológica y de composición de los materiales finales.

## OBJETIVOS

### Objetivo General

Estudiar la efectividad de los ligantes del tipo  $\text{PNC}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10}$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) como quelantes de metales del grupo 12 ( $\text{Zn}, \text{Cd}$ ) para obtener compuestos de coordinación que puedan ser utilizados como precursores para el depósito de películas delgadas de calcogenuros metálicos, mediante la técnica de AACVD. Además evaluar la calidad de las películas obtenidas por medio de técnicas microscópicas, espectrofotometría y análisis de rayos-X de ángulo rasante.

### Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar los ligantes tipo  $\text{PNC}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10}$  ( $\text{HL}^{\text{X,Y}}$ ;  $\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ).
- Coordinar los ligantes a metales del grupo 12 ( $\text{Zn}, \text{Cd}$ ) usando sus respectivos compuestos organometálicos.
- Caracterizar los compuestos de coordinación obtenidos mediante IR, RMN ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ), análisis químicos C, H, N, espectrometría de masas.
- Evaluar la efectividad de los compuestos de coordinación del tipo  $[\text{M}(\text{PNC}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10})_2]$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ;  $\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) como SSPs para obtener los respectivos calcogenuros metálicos, por medio de análisis termogravimétricos y experimentos térmicos seguidos por espectroscopia infrarroja.
- Realizar el depósito de los compuestos de coordinación por medio de la técnica AACVD para obtener películas delgadas de los respectivos calcogenuros metálicos del grupo 12.
- Caracterizar las películas obtenidas haciendo uso de las técnicas de SEM, AFM, perfilometría, espectrofotometría y rayos-X de ángulo rasante.





**CAPÍTULO 1:**  
**SÍNTESIS DE PRECURSORES UNIMOLECULARES**



## 1.1 Precursores Unimoleculares o de una Sola Fuente (SSPs)

Al ser usada la expresión “Precursor unimolecular o de una sola fuente” (SSPs, por sus siglas en inglés), esta puede tener varias acepciones, por tanto es necesario empezar por definir cuál de esas acepciones será la usada en el presente contexto. En nuestro caso SSP es un compuesto de coordinación (molécula metal-orgánica\*) que contiene todos los átomos deseados en un material objetivo dado, en ciertos casos con la misma estequiometría del material final. El caso ideal sería en el que el centro de coordinación del precursor se asemeje lo más posible a la estructura química del material deseado. Así, en pro de aprovechar de mejor manera la estructura molecular del SSP, los enlaces entre los elementos del centro metálico (*e.g.* Metal-Calcógeno) deben ser más fuertes que aquellos existentes entre el núcleo y el esqueleto orgánico, de tal manera que los grupos orgánicos unidos al núcleo podrán ser removidos limpiamente por el rompimiento selectivo de los enlaces, construyéndose así, un material que incluya la unidad estructural presente en ese centro metálico. La estructura del material, está entonces altamente influenciada por la estructura molecular del SSP.<sup>[1]</sup> Por el contrario se define como un proceso de fuentes separadas a aquel en el que precursores moleculares son introducidos en su fase de vapor a un reactor y es ahí donde estos reaccionan entre sí para producir un material final.<sup>[1b, 2]</sup>

El uso de SSPs provee ventajas sobre otras rutas, por ejemplo, la existencia de enlaces preformados sobre las moléculas de partida puede producir materiales con bajos defectos y un mejor manejo de la estequiometría. Así también, se puede evitar el desprendimiento de gases tóxicos como H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub> o AsH<sub>3</sub>, productos de técnicas que utilizan fuentes separadas.  
[1b, 3]

De acuerdo a Maury<sup>[1a]</sup> un SSP debe satisfacer criterios como: 1) buena volatilidad (preferiblemente mayor a 10<sup>-1</sup> torr a ~ 100°C), 2) buena estabilidad térmica durante la evaporación y transporte en la fase gaseosa, 3) se debe descomponer limpiamente durante la pirólisis (sin residuos contaminantes en el material final), 4) una alta pureza (debe ser fácilmente purificable), 5) no debe ser tóxico, ni pirofórico (tampoco lo deben ser los productos de

---

\* Nótese que el término hace referencia a un compuesto con centro metálico y un ligante que contiene una parte orgánica, sin embargo el mismo no tiene un enlace directo a un átomo de carbono, en cuyo caso se denominaría compuesto organometálico.

descomposición), 6) en el mejor de los casos líquido en lugar de sólido o gas, 7) debe ser estable por largos periodos de tiempo y 8) de fácil adquisición y bajo costo.

## **1.2 Películas Delgadas de Calcogenuros Metálicos a Partir de SSPs**

Los materiales generados a partir de calcogenuros metálicos han hecho que la investigación con respecto a los precursores de una sola fuente se haya convertido en un tópico de interés para la comunidad científica actual, esto debido en gran parte a sus potenciales aplicaciones en la industria de la electrónica y optoelectrónica.<sup>[1b, 3]</sup> Al usar SSPs es posible obtener materiales semiconductores calcogenados que contengan una gran variedad de elementos de la tabla periódica; ejemplos interesantes de éstos, son materiales que contienen elementos de los grupos 12 y 16 (II-VI), 13 y 16 (III-VI) y 14 y 16 (IV-VI), los cuales son actualmente usados como componentes de satélites, receptores de TV, dispositivos de comunicación de fibra óptica, lectores de discos compactos, lectores de códigos de barras, avisos de advertencia a color, celdas solares entre otros.<sup>[3-4]</sup>

Las películas delgadas de calcogenuros metálicos son de gran importancia debido a su simplicidad, bajo costo y posibilidad de uso en grandes áreas de depósito, además se puede utilizar una gran variedad de sustratos para su síntesis, como aislantes, semiconductores o metales<sup>[5]</sup>. Estas películas tienen un gran número de aplicaciones tales como filtros de interferencia, polarizadores, celdas solares, fotoconductores, detectores IR, recubrimientos solares, películas magnéticas, películas semiconductoras, películas anticorrosivas, dispositivos microelectrónicos entre otras.<sup>[5]</sup>

### **1.2.1 SSPs para Películas Delgadas del Tipo 12 y 16**

La producción de materiales nanoparticulados en forma de películas delgadas con elementos del grupo 12 y 16 de la tabla periódica dentro de su estructura, tuvo sus inicios a partir de que el grupo de Manasevit<sup>[6]</sup> usara compuestos organometálicos volátiles de zinc y cadmio ( $\text{Me}_2\text{Cd}$ ,  $\text{Me}_2\text{Zn}$ ) en combinación de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  y  $\text{Me}_2\text{Te}$  como fuentes de calcógeno e hidrógeno como gas acarreador para producir películas delgadas de  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdS}$  y  $\text{CdTe}$ , inventando y definiendo así, las bases para lo que se conoce hoy como depósito químico en fase de vapor a partir de compuestos metal-orgánicos (MOCVD por sus siglas en inglés).<sup>[3, 6]</sup> Este método de fuentes separadas requiere que los compuestos moleculares, tanto del metal como del calcógeno,

sean transportados en fase de vapor por acción de un gas de arrastre ( $N_2$ , Ar,  $H_2$ ) a una cámara de reacción donde serán mezclados para que la reacción tome lugar y el correspondiente calcogenuro metálico sea depositado. Esta técnica tiene desventajas como que el material particulado puede formarse antes de que el vapor alcance el substrato caliente, a este fenómeno se le conoce como “prereacción”; es usual que el sistema usado contenga fugas por acción de la alta volatilidad de los precursores usados, existiendo así, un riesgo alto por las características tóxicas de los mismos y de los subproductos de reacción, así también, la calidad de las películas formadas es un punto álgido en este caso, pues el crecimiento de las capas en algunos casos no es el más óptimo. Con el propósito, de combatir algunas de las desventajas de la técnica de fuentes separadas surge el uso de SSPs el cual se vuelve crucial<sup>[3]</sup>.

El empleo de SSPs para el depósito de películas delgadas del tipo 12-16 comprende una gran variedad de ligantes,<sup>[1b, 3-4]</sup> sin embargo en el presente texto, se hará referencia sólo a aquellos que han probado tener alguna eficacia en esta vía.

#### 1.2.1.1 SSPs Con Ligantes Tiourea

Los ligantes tiourea ( $SC(NH_2)_2$ ) fueron los primeros en ser usados por el grupo de Semyonov<sup>[7]</sup> para la síntesis de compuestos de coordinación con Cd para la producción de películas delgadas de CdS, este cometido fue logrado al hacer crecer el material particulado de CdS por medio de spray pirólisis, usando una mezcla acuosa del ligante y cloruro de cadmio ( $CdCl_2$ ) como fuente del metal, para formar compuestos de coordinación intermediarios del tipo  $[Cd(SC(NH_2)_2)_2Cl_2]$ ,  $[Cd(SC(NH_2)_2)Cl_2]$ ,  $[Cd(H_2O)(SC(NH_2)_2)_2Cl_2]$ , los precursores eran formados “*insitu*” por la reacción de los dos reactivos en la solución del spray,<sup>[1b]</sup> convirtiéndose este en el primer reporte del uso de un SSP para la síntesis de películas delgadas de calcogenuros metálicos. Este resultado fue confirmado años más tarde por Krunk y colaboradores,<sup>[8]</sup> quienes comprobaron la formación del compuesto de coordinación tetraédrico  $[Cd(SC(NH_2)_2)_2Cl_2]$  y concluyeron que no es posible obtener las películas delgadas de CdS sin impurezas de cloro.

#### 1.2.1.2 SSPs Con Ligantes Calcogenolato

SSPs de Zinc o Cadmio con ligantes tiolatos, generalmente producen estructuras poliméricas con centros de coordinación tetraédricos.<sup>[9]</sup> Sin embargo, se ha demostrado que numerosos compuestos precursores que contienen calcógenos dentro de su estructura llevan a la obtención

de materiales del tipo 12-16 después de ser sometidos a descomposición térmica, pero su falta de volatilidad conlleva a que no sea posible usarlos con técnicas como MOCVD, incluso usando bajas presiones.<sup>[3]</sup> La aproximación hecha por Steigerwald y colaboradores, soluciona esta encrucijada reduciendo la molecularidad de este tipo de compuestos de coordinación por la formación de aductos por medio de ligantes 1,2-bis-dietilfosfino-etano (DEPE por sus siglas en inglés); así reportaron la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación del tipo  $[M(XR)_2]$  ( $M = Zn, Cd, Hg$ ;  $X = S, Se, Te$ ).<sup>[10]</sup> Obtuvieron compuestos de coordinación con una o dos moles de fosfina, siendo los de 1:2 especies poliméricas y los de 1:1 dímeros; además lograron obtener las estructuras cristalinas para los compuestos de coordinación  $[Cd_2(SeC_6H_5)_4(depe)]_n$  y  $[Hg(SeC_6H_5)_2(depe)]_2$  (Figura 1.1). La descomposición térmica de  $[Cd_2(SeC_6H_5)_4(depe)]_n$  en disolventes con altos puntos de ebullición tales como 4-etilpiridina, produce el depósito de agregados a escala nanométrica de CdSe.<sup>[10]</sup>

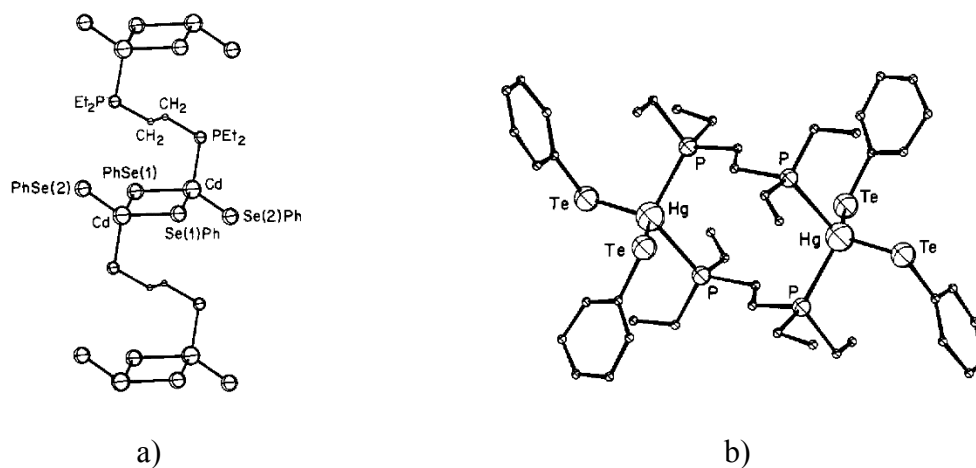


Figura 1.1: a) Estructura cristalina  $[Cd_2(SeC_6H_5)_4(depe)]_n$ <sup>[10]</sup>; b) Estructura cristalina  $[Hg(SeC_6H_5)_2(depe)]_2$ <sup>[10]</sup>.

Por su parte Hampden-Smith y colaboradores,<sup>[11]</sup> obtuvieron un compuesto de coordinación del tipo  $[Zn(SET)Et]_{10}$  (Figura 1.2(a)) al insertar un átomo de azufre entre el enlace Zn-C del  $ZnEt_2$ , esto lo lograron al someter  $ZnEt_2$  a reflujo con un equivalente de S elemental usando tolueno como disolvente. A pesar de que este tiolato decamérico posee una estructura con un arreglo hexagonal similar al encontrado en la Wurtzita (Figura 1.2(b)), la pirólisis del mismo a 250 °C, da lugar a ZnS predominantemente cúbico del tipo Blenda; sin embargo, el depósito del SSP por

depósito químico en fase de vapor asistido por aerosol (AACVD por sus siglas en inglés) produce ZnS Hexagonal.

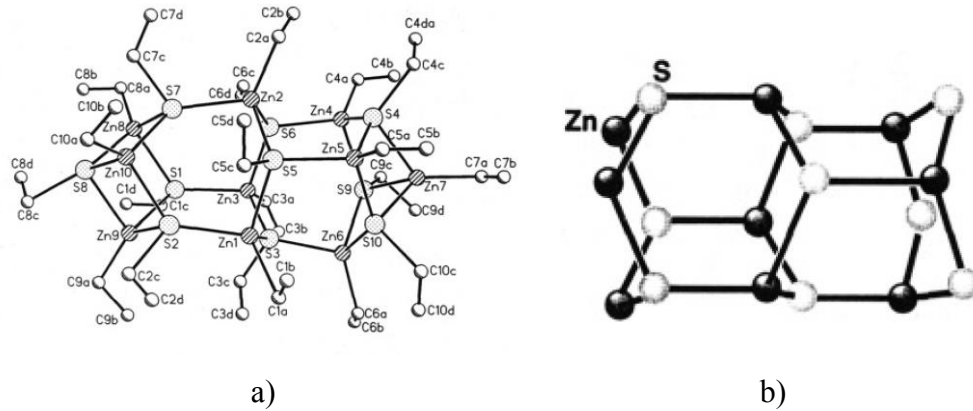
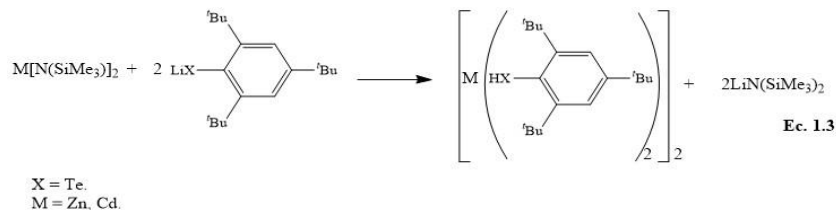
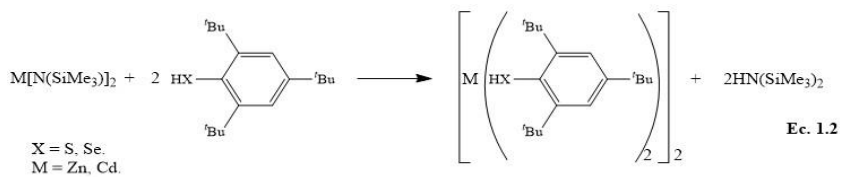
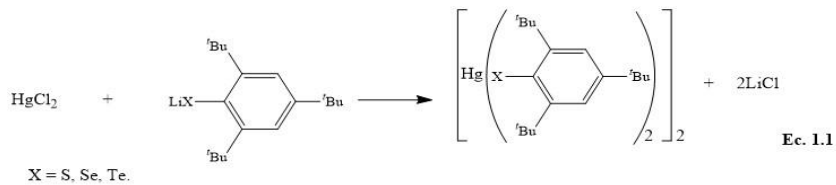


Figura 1.2: a) Estructura cristalina  $[Zn(SEt)Et]_{10}$ <sup>[11]</sup> b) Porción de la estructura tipo wurtzita<sup>[11]</sup>.

Otro de los intentos por reducir la molecularidad de este tipo de compuestos se llevó a cabo por Dilworth y colaboradores<sup>[12]</sup> al usar ligantes calcogenados voluminosos del tipo 2,4,6-triisopropilbencenotiol (TIPT, por sus siglas en inglés). Por su parte Bockmann y colaboradores<sup>[13]</sup> produjeron una serie de SSPs para materiales 12-16, basados en ligantes 2,4,6-tri-terbutilfenilcalcogenolatos. El método general de preparación se ilustra en las ecuaciones 1.1-1.3.





Este tipo de compuestos son dímeros, incluso en fase de vapor y fueron usados para el depósito de películas delgadas por medio de MOCVD a baja presión<sup>[1b, 3]</sup> (LP-MOCVD por sus siglas en inglés).

### 1.2.1.3 SSPs Con Ligantes Dicalcogenofosfinatos

Compuestos que contienen fósforo como  $\text{Cd}[(\text{CH}_3)_2\text{PS}_2]_2$ ,<sup>[14]</sup>  $\text{Cd}[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PS}_2]_2$ ,<sup>[15]</sup> y  $\text{M}[(t\text{Bu})_2\text{P}(\text{X})\text{NR}]_2$  ( $\text{R} = i\text{Pr}, c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ ;  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ;  $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ )<sup>[16]</sup> fueron usados para el depósito de películas delgadas de calcogenuros metálicos, dando como resultado materiales sin incorporación de impurezas de fósforo. En estos tres estudios, las películas fueron depositadas en vacío, con intervalos de temperatura de 400-450 °C. Tanto Takahashi y colaboradores<sup>[14]</sup> como Evans y colaboradores<sup>[15]</sup> reportan que la premetalización de la superficie de los substratos de vidrio o (111)InP, facilita en gran medida el depósito de CdS. Así también Bwembya y colaboradores<sup>[16]</sup> propusieron el siguiente proceso de descomposición:



Los derivados de telurio de este tipo de compuestos se encuentran entre los pocos propicios para obtener telururos de Cadmio y Zinc.<sup>[1b]</sup>

### 1.2.1.4 SSPs Con Ligantes dialquil-calcogenocarbamatos

Otros de los precursores de una sola fuente ampliamente usados para el depósito de películas delgadas de calcogenuros metálicos del tipo 12 y 16, han sido los compuestos de coordinación de Zn y Cd a partir de ligantes bidentados del tipo dialquilditio y diselenocarbamatos. Estos compuestos de coordinación con fórmula general  $[(\text{M}(\text{X}_2\text{CNR}_2)_2]$  (simétricos) o  $[\text{M}(\text{X}_2\text{CNRR}')_2]$  (asimétricos) ( $\text{R}, \text{R}' = \text{alquilo}, \text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ;  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ), son en todos los casos sólidos cristalinos con buena volatilidad.<sup>[3]</sup> El primer ejemplo encontrado en la literatura en donde se usan compuestos de este tipo para el depósito de películas delgadas de calcogenuros metálicos, es el aportado por Saunders y colaboradores, quienes por medio de un compuesto del tipo  $[\text{M}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}$ ) obtienen películas delgadas de ZnS y CdS por la técnica

LPMOCVD.<sup>[3]</sup> Por su parte Frigo y colaboradores,<sup>[17]</sup> depositaron películas de CdS y  $Zn_xCd_{1-x}S$ , partiendo de  $[Zn(S_2CNEt_2)_2]$  y  $[Cd(S_2CNEt_2)_2]$  sobre sustratos de GaAs altamente orientado (100) o InP por LPMOCVD, concluyendo que al usar el primer precursor, las películas obtenidas fueron amorfas.

El depósito de ZnS por medio de MOCVD, normalmente da a lugar a una fase hexagonal de  $\alpha$ -ZnS, tipo wurtzita.<sup>[3, 18]</sup> Sin embargo, Nomura y colaboradores<sup>[19]</sup> llevaron a cabo un crecimiento epitaxial sobre sustratos de Si altamente orientado (111) obteniendo como resultado la fase cúbica de  $\beta$ -ZnS, tipo blenda, a partir de  $[Zn(S_2CNEt_2)_2]$  y usando una variación de la técnica LPMOCVD, en donde en lugar de usar baja presión se emplea un gas inerte de arrastre. Ellos concluyen que el depósito llevado a cabo a una presión de  $10^{-2}$  Torr, produce  $\alpha$ -ZnS con una muy baja calidad morfológica, problema que se ve resuelto al hacer uso de un gas de arrastre ( $N_2$ ), produciendo de esta manera  $\beta$ -ZnS (111) de buena calidad morfológica. Así también Fainer y colaboradores<sup>[20]</sup> producen CdS a partir de  $[Cd(S_2CNEt_2)_2]$  usando como gases acarreadores He o  $H_2$ , usando sustratos de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , Si (111) y InP (111).

Los compuestos dialquilditio y diselenocarbamatos de Zn y Cd, han tenido una ventaja de estabilidad térmica por años, sin embargo un factor importante es su volatilidad, además al ser usados para el depósito de selenuros de Zn y Cd, las películas en muchos casos carecen de calidad morfológica así como también contaminación de Se elemental<sup>[3]</sup>. Una manera de hacer frente a este tipo de problemas ha sido el propuesto por O'Brien y colaboradores<sup>[21]</sup>, quienes al usar compuestos asimétricos del tipo  $[M(Se_2CNRR')_2]$  ( $M = Cd, Zn$ ;  $RR' =$  grupos alquilo) han producido películas delgadas de ZnSe y CdSe de buenas calidades y a partir de precursores que descomponen limpiamente sin dejar contaminación de Se elemental en el material final. Este mismo grupo reporta la síntesis de una serie de compuestos carbamato<sup>[22]</sup> asimétricos que fueron usados como SSPs para el depósito de películas delgadas, un ejemplo de estos es el ilustrado en la figura 1.3.

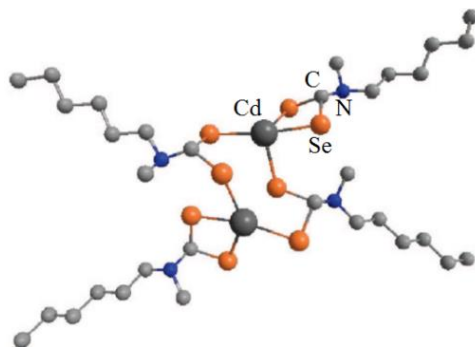
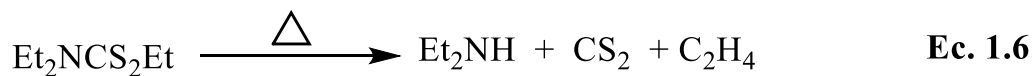


Figura 1.3: Estructura molecular de  $[\text{Cd}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_2]_2$ <sup>[22]</sup>.

Dado que este tipo de compuestos y sus derivados han sido bastante usados para el depósito de películas delgadas, O'Brien y colaboradores,<sup>[23]</sup> llevaron a cabo estudios mecanísticos para analizar su descomposición. Ellos analizaron el compuesto  $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$  usando cromatografía de gases acoplada a masas, concluyendo que la descomposición del precursor efectivamente produce ZnS (Ec. 1.5 y Ec. 1.6), sin embargo, la ruta de descomposición es un tanto diferente a la fragmentación observada en los espectros de masas de impacto electrónico para el precursor (Ec. 1.7). Así pues atribuyeron esta discordancia a la diferencia inherente de las dos técnicas usadas.



En contraste, los compuestos análogos dietilselenocarbamatos ( $\text{Se}_2\text{CNEt}_2$ ), han mostrado ser fuentes poco viables para el depósito de películas delgadas de ZnSe o CdSe. Bajo condiciones similares ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  Torr, 370-420 °C), los precursores dietil-selenocarbamatos, producen depósitos de ZnSe, fuertemente contaminados con Se elemental.<sup>[24]</sup> Sin embargo, mezclas de

compuestos alquildiselenocarmatos de Zn y Cd, han sido usados con éxito para el depósito de películas delgadas de CdSe o ZnSe.<sup>[25]</sup>

### 1.2.1.5 SSPs Con Ligantes Xantato

Películas delgadas de ZnS (Figura 1.5(a)) y CdS (Figura 1.5(b)) nanocristalinos, han sido depositadas en sustratos de Si o SiO<sub>2</sub> usando como técnica de depósito CVD, por Barreca y colaboradores,<sup>[26]</sup> ellos estudiaron intervalos de temperaturas entre 200-450 °C, partiendo de compuestos del tipo  $[M(S_2COR)_2]$  (Xantatos) (M = Zn, Cd; R = *i*Pr, Et) (Figura 1.4), la estructura cristalina del compuesto  $[Cd(O-*i*PrXan)_2]$  fue informada por Tiekink<sup>[27]</sup> y se ilustra en la figura 1.6. Así también han sido investigados sus patrones de fragmentación por análisis elemental y espectrometría de masas. En la figura 1.5, se pueden apreciar las imágenes de AFM logradas para los depósitos de ZnS (Figura 1.5(a)) y CdS (Figura 1.5(b)), a partir de los precursores  $[Zn(O-*i*PrXan)_2]$  y  $[Cd(O-*i*PrXan)_2]$  respectivamente, los autores concluyen que las películas depositadas a partir de estos compuestos tuvieron una buena morfología con rugosidades menores a 5 nm.

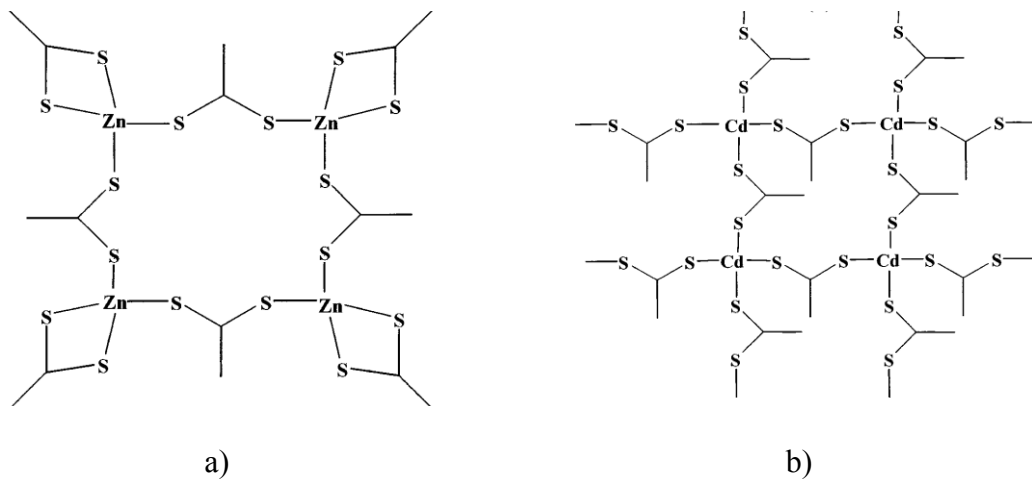


Figura 1.4: a) Esquema del precursor  $Zn(O-*i*PrXan)_2$ <sup>[26b]</sup>; b) Esquema del precursor  $Cd(O-*i*PrXan)_2$ <sup>[26b]</sup>.

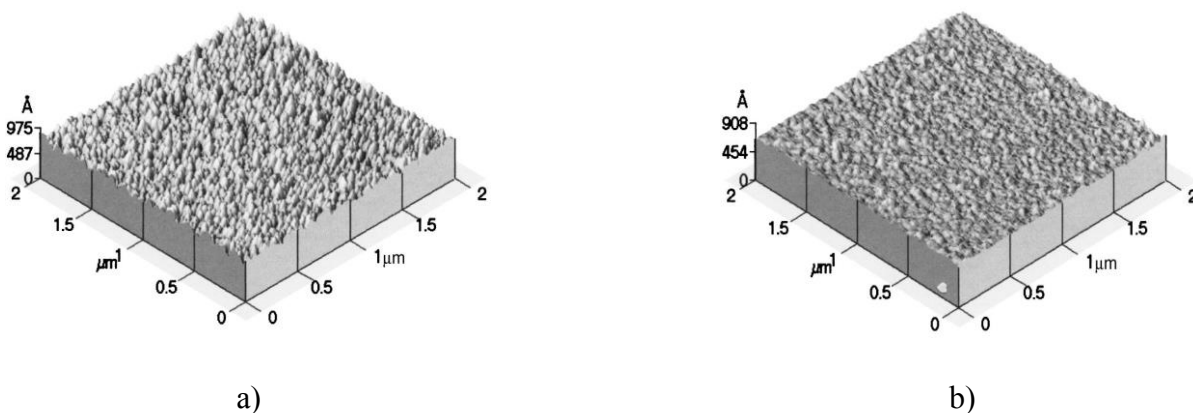


Figura 1.5: Imágenes de AFM a) depósito de ZnS a partir del precursor  $[\text{Zn}(\text{O}^i\text{PrXan})_2]$ <sup>[26b]</sup>; b) Depósito de CdS a partir del precursor  $[\text{Cd}(\text{O}^i\text{PrXan})_2]$ <sup>[26b]</sup>.

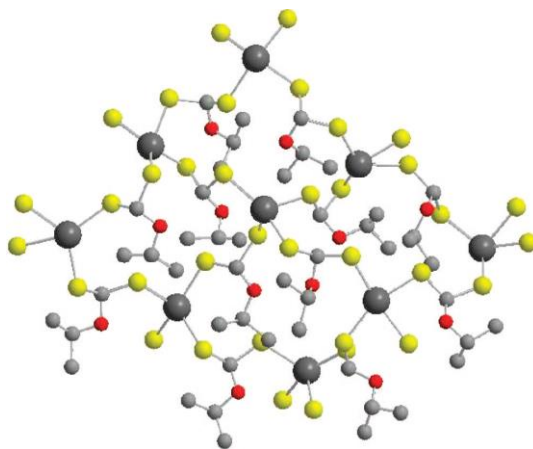


Figura 1.6: Estructura cristalina  $[\text{Cd}(\text{O}^i\text{PrXan})_2]$ <sup>[27]</sup>.

### 1.2.1.6 SSPs Con Ligantes Dicalcogenoimidofosfinatos (PNP)

Los ligantes PNP (Figura 1.7), fueron sintetizados por primera vez por Schmidpeter y colaboradores en la década del 60.<sup>[28]</sup> En 1995, Woollins y colaboradores<sup>[29]</sup> iniciaron la química de los análogos de selenio, al coordinar este tipo de compuestos a metales del grupo 10 (Pd, Pt). La mayoría de la investigación enfocada hacia el enlace de este tipo de ligantes a metales del grupo principal<sup>[30]</sup> y metales de transición<sup>[31]</sup> se llevó a cabo sobre derivados fenólicos.

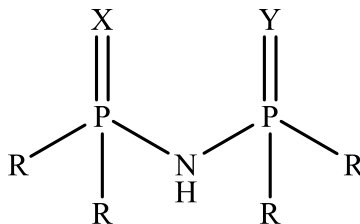


Figura 1.7: Ligantes Dicalcogenoimidodifosfinatos (PNP) (X, Y = O, S, Se, Te; R = Alquilo, arilo)

En 1997, el grupo de Cea-Olivares reportó el uso de ligantes  $\text{NH}(\text{PPh}_2\text{Se})_2$  para sintetizar bisquelatos de Zn y Cd del tipo  $[\text{M}(\text{N}(\text{PPh}_2\text{Se})_2)_2]$  (Figura 1.8). La estructura cristalina de la figura 1.8 exhibe un compuesto de coordinación, en el cual el centro metálico está coordinado a 4 átomos de Se, por medio de dos ligantes bidentados, teniendo así un bisquelato con anillos de seis miembros formados por cada ligante.<sup>[32]</sup>

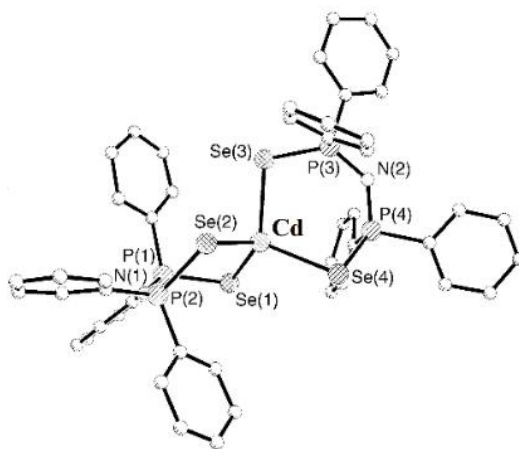


Figura 1.8: Estructura cristalina compuesto de coordinación  $[\text{Cd}(\text{N}(\text{PPh}_2\text{Se})_2)_2]$ <sup>[32]</sup>.

En el 2002, O'Brien y colaboradores usaron el compuesto anterior para el depósito de películas delgadas por medio de la técnica LPCVD<sup>[33]</sup>, siendo este el primer reporte del empleo de este tipo de compuestos como precursores unimoleculares para el depósito de materiales 12-16. Los autores concluyen que fue posible obtener películas delgadas de calcogenuros metálicos a partir de este tipo de precursores, sin embargo la baja volatilidad del compuesto usado, debida a los

sustituyentes fenílicos, los obligó a tener temperaturas de depósito por encima de los 500 °C. Por otro lado reportaron que los materiales logrados tienen una buena composición química sin contaminación de Se elemental o fósforo. Las películas que obtuvieron de ZnSe (Figura 1.9(a)) se componen de Zn 49 % y 51 % Se; a pesar de esto, la morfología de la película carecía de uniformidad. El depósito de CdSe (Figura 1.9(b)), produjo un depósito en forma de “rods” distribuidos sobre la superficie del substrato de vidrio<sup>[33]</sup>.

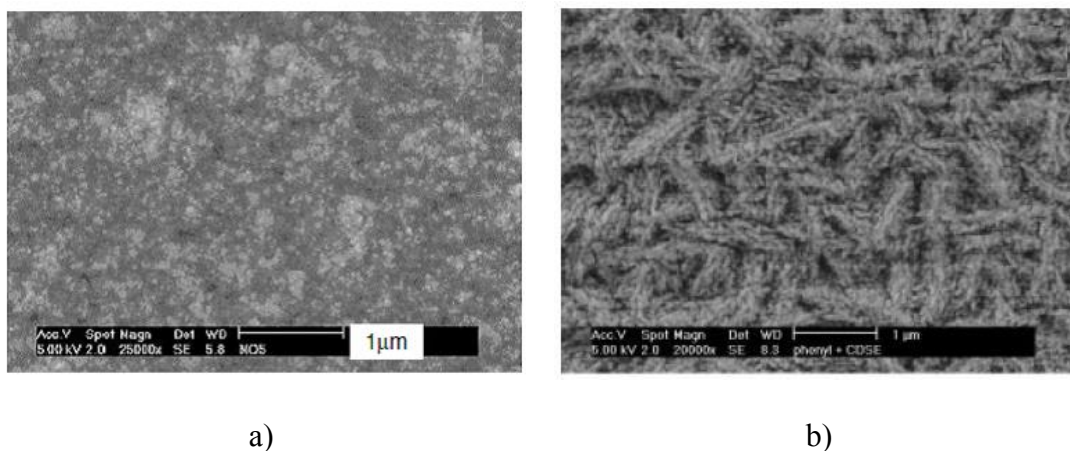
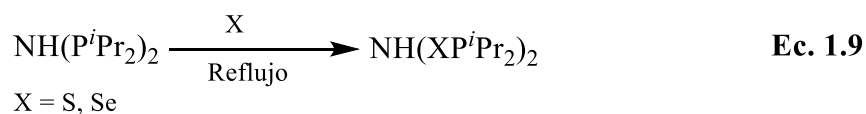
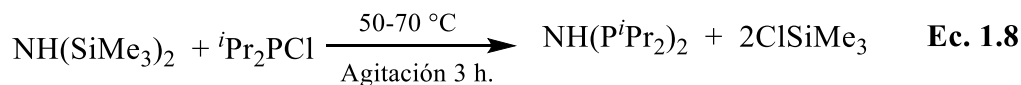


Figura 1.9: Imágenes SEM : a) ZnSe a partir compuesto  $[Zn((SeP^iPr_2)N)_2]$ <sup>[33]</sup>; b) CdSe a partir compuesto  $[Zn((SeP^iPr_2)N)_2]$ <sup>[33]</sup>.

Entre el 2003 y 2004, el mismo O'Brien<sup>[34]</sup> demostró que al incorporar grupos más volátiles como isopropilos dentro de la estructura de los PNP, estos se convertían en ligantes apropiados para construir precursores más volátiles y por tanto viables para el depósito de películas delgadas de calcogenuros metálicos. Los Sulfuros y Selenuros de los ligantes PNP son preparados de manera sencilla por la inserción oxidativa de estos calcógenos en estado elemental a  $NH(P^iPr_2)_2$ <sup>[35]</sup>. Compuestos del tipo  $[M((XP^iPr_2)N)_2]$  ( $M = Zn, Cd; X = S, Se$ ) fueron preparados por primera vez por el grupo de Woollins<sup>[35]</sup> usando  $iPr_2PCl$  en una estrategia de tres pasos (Ec. 1.8-1.10).

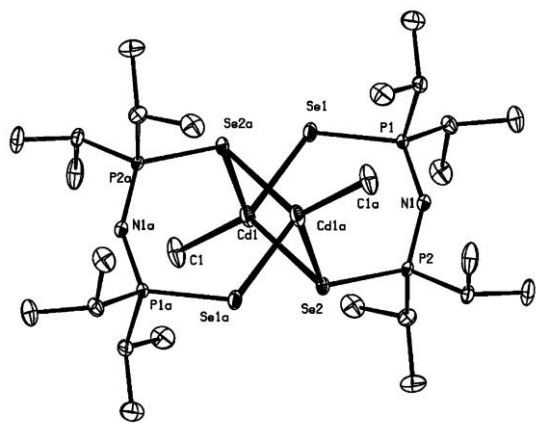


M = Zn, Cd

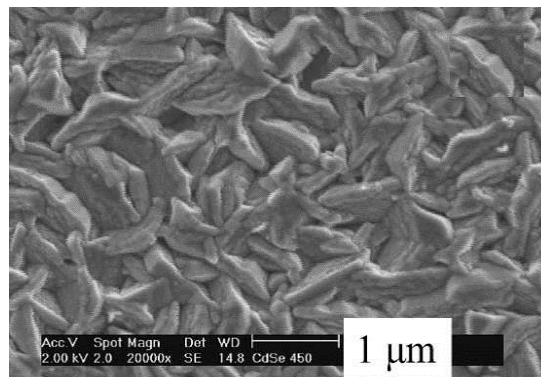
El depósito del SSP  $[\text{MeCd}((\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{N})_2]$ <sup>[34b]</sup> (Figura 1.10a) sobre sustratos de vidrio, por medio de la técnica LPMOCVD, produjo plaquetas irregulares de CdSe (Figura 1.10(b)) con fase hexagonal y de tamaños superiores a 1  $\mu\text{m}$  sobre la superficie del sustrato, además reportan que la composición de la película es 52 % Se y 48 % Cd; así también es importante resaltar que el uso de isopropilos como sustituyentes sobre el precursor de partida, permitió a los autores, mantener en 285  $^\circ\text{C}$  la temperatura de volatilización del precursor.

El depósito de precursores del tipo  $[\text{M}((\text{XP}^i\text{Pr}_2)_2\text{N})_2]$  (M = Zn, Cd; X = S, Se) (Figura 1.10(c)), se llevó a cabo por medio de LPMOCVD sobre sustratos de vidrio<sup>[34c]</sup>. El SSP  $[\text{Cd}((\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{N})_2]$ , dio lugar a películas delgadas de CdS en fase hexagonal y con una composición 52 % Cd, 46 % S y 2 % P. Las micrografías SEM (Figura 1.10(d)), exhibieron un depósito compuesto por microcristales pero con una topografía irregular con ranuras sobre la superficie. El SSP  $[\text{Zn}((\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{N})_2]$  al ser depositado, produjo ZnS hexagonal y las micrografías SEM del depósito (Figura 1.10(e)), permiten observar agregados esféricos con tamaños irregulares sobre la superficie del sustrato. Al usar el precursor  $[\text{Cd}((\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{N})_2]$  los autores reportan que obtuvieron CdSe hexagonal con una composición 54 % Cd y 46 % Se. Por su parte las micrografías SEM del material obtenido (Figura 1.10(f)) muestran una topografía completamente irregular compuesta por placas de tamaños irregulares, con el compuesto  $[\text{Zn}((\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{N})_2]$  no se reportaron resultados.

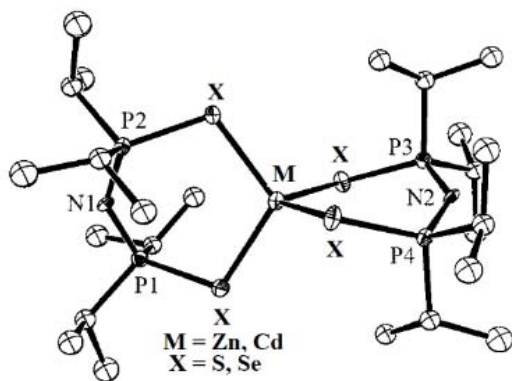




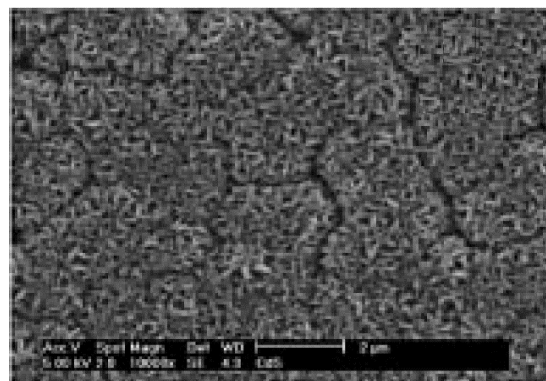
a)



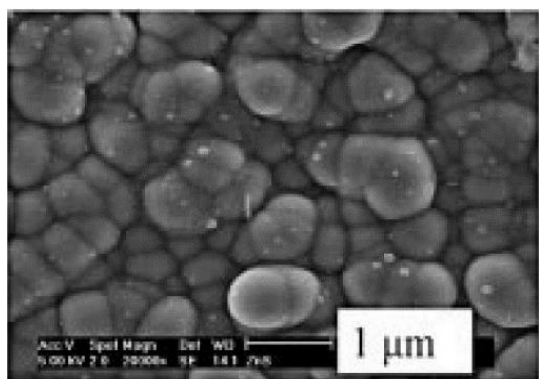
b)



c)



d)



e)



f)

Figura 1.10: a) Estructura cristalina  $[\text{MeCd}((\text{SeP}'\text{Pr}_2)_2\text{N})_2]^{[34b]}$ ; b) Imagen SEM depósito CdSe a partir de  $[\text{MeCd}((\text{SeP}'\text{Pr}_2)_2\text{N})_2]^{[34b]}$ ; c) Estructura general compuestos  $[\text{M}((\text{XP}'\text{Pr}_2)_2\text{N})_2]$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) $^{[34c]}$ ; d) Imagen SEM depósito CdS a partir de  $[\text{Cd}((\text{SP}'\text{Pr}_2)_2\text{N})_2]^{[34c]}$ ; e) Imagen SEM depósito ZnS a partir de  $[\text{Zn}((\text{SP}'\text{Pr}_2)_2\text{N})_2]^{[34c]}$ ; f) Imagen SEM depósito CdSe a partir de  $[\text{Cd}((\text{SeP}'\text{Pr}_2)_2\text{N})_2]^{[34c]}$ .

### 1.2.1.7 SSPs Con Ligantes tio y ditiobiuret

Los ligantes tio y ditiobiuret ligados a metales como Co, Ni, Fe, Zn, Cd, In y Cu (Figura 1.11), han sido recientemente explorados como precursores unimoleculares para el depósito de películas delgadas de calcogenuros metálicos.<sup>[36]</sup> Armstrong y colaboradores<sup>[37]</sup> describieron en el 2004, la síntesis de compuestos de Zn unidos a ligantes tiobiuret.

La reacción entre Cloruro de N,N'-dialquilcarbamoilo, tiocianato de sodio y dialquil amina produce el ligante 1,1,5,5-tetraalquil-1-1-tiobiuret, con un alto rendimiento. La adición de una solución metanólica de un acetato metálico (Zn, Cd), produce los compuestos de coordinación correspondientes (Ec. 1.11).

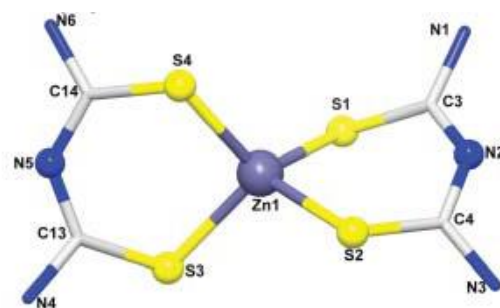
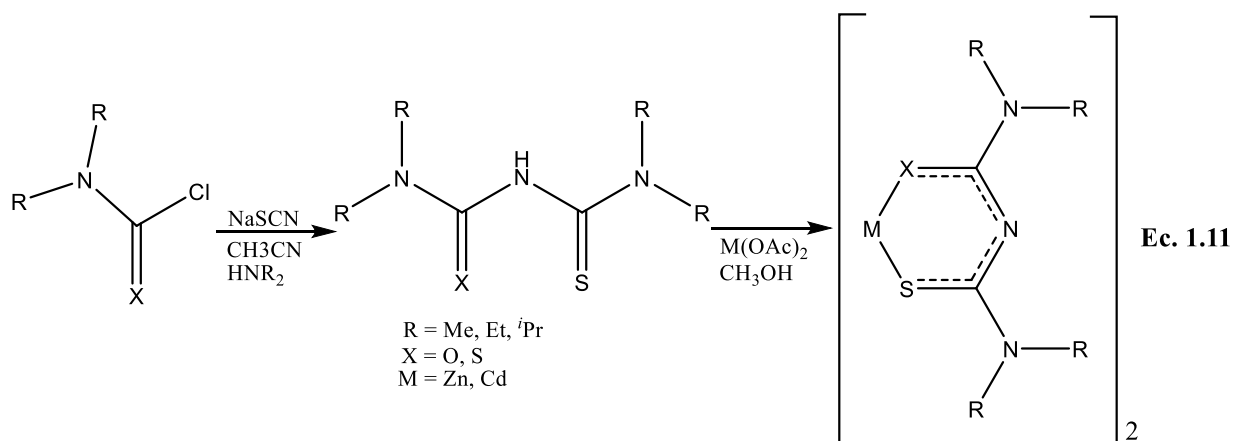


Figura 1.11: Estructura cristalina [Zn(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[36]</sup>.



El depósito de  $[\text{Zn}(\text{N}(\text{SCNEt}_2)_2)_2]$  (Figura 1.12(a)) y  $[\text{Cd}(\text{N}(\text{SCNMe}_2)_2)_2]$  (Figura 1.12(b)), produce ZnS y CdS respectivamente.<sup>[38]</sup> Las imágenes de AFM para ZnS (Figura 1.12(c)) muestra una superficie regular compuesta por partículas alargadas en escala nanométrica, los análisis de EDX para hallar su composición determinan que la película está compuesta por 42 % de Zn, 43 % de S y 5 % de C a una temperatura de 300 °C, mientras que si la temperatura de depósito es aumentada a 500 °C la composición es 50 % Zn y % 50 S. En la figura 1.12(d) se observan las imágenes de AFM para las películas de CdS, estas permiten observar nanopartículas soportadas sobre el substrato con un arreglo regular y forma alargada. Los autores reportan, que los análisis de EDX a temperaturas bajas de nuevo presentan composiciones con contaminación de C y que esa contaminación es abolida al aumentar la temperatura de depósito.

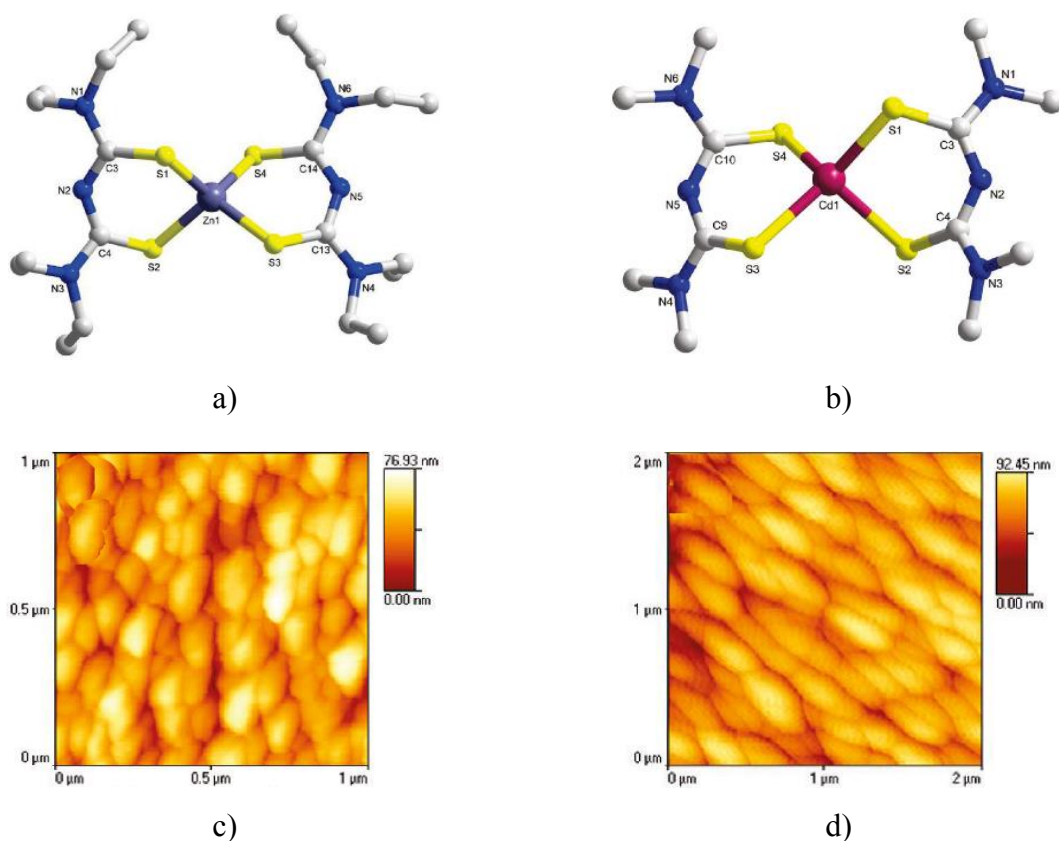


Figura 1.12: a) Estructura cristalina  $[\text{Zn}(\text{N}(\text{SCNEt}_2)_2)_2]$ <sup>[38]</sup>; b) Estructura cristalina  $[\text{Cd}(\text{N}(\text{SCNMe}_2)_2)_2]$ <sup>[38]</sup>; c) Imagen de AFM depósito ZnS obtenido a partir de  $[\text{Zn}(\text{N}(\text{SCNEt}_2)_2)_2]$ <sup>[38]</sup>; d) Imagen de AFM depósito CdS obtenido a partir de  $[\text{Cd}(\text{N}(\text{SCNMe}_2)_2)_2]$ <sup>[38]</sup>.

### 1.2.2 SSPs Con Ligantes que contienen dentro de su estructura calcógenos mixtos

Dentro de la búsqueda bibliográfica realizada, existen pocos ejemplos del uso de SSPs con calcógenos mixtos dentro de su estructura. Uno de ellos es el aportado por O'Brien y colaboradores<sup>[39]</sup>, quienes usan ligantes PNP coordinados a metales como Co y Ni, para formar compuestos del tipo  $[M(-Se,S-(^iPr_2PN)_2)_2]$  ( $M = Co, Ni$ ) (Figura 1.13(a)) para ser usados como SSPs en el depósito de películas delgadas de calcogenuros metálicos. Los autores reportan que los depósitos obtenidos en los dos casos siempre produjeron varios productos de descomposición dentro de las películas obtenidas, además a pesar de usar calcógenos diferentes dentro de la estructura de los SSPs, el principal producto de descomposición en la estructura del material final correspondía solo al del calcogeno más pesado o sea  $M_aSe_b$  y no  $M_aS_b$ . Al realizar análisis de cromatografía de gases acoplada a masas a los residuos de pirolisis del precursor  $[Ni(-Se,S-(^iPr_2PN)_2)_2]$  obtuvieron los picos correspondientes a fragmentos de  $Ni_2P$  (149  $m/z$ ) y  $NiSe$  (132  $m/z$ ); así mismo al realizar análisis de SEM-EDX a las películas obtenidas a partir de ese precursor (Figura 1.13(b)) encuentran dentro de la composición de la misma solo estos dos componentes.

[39]

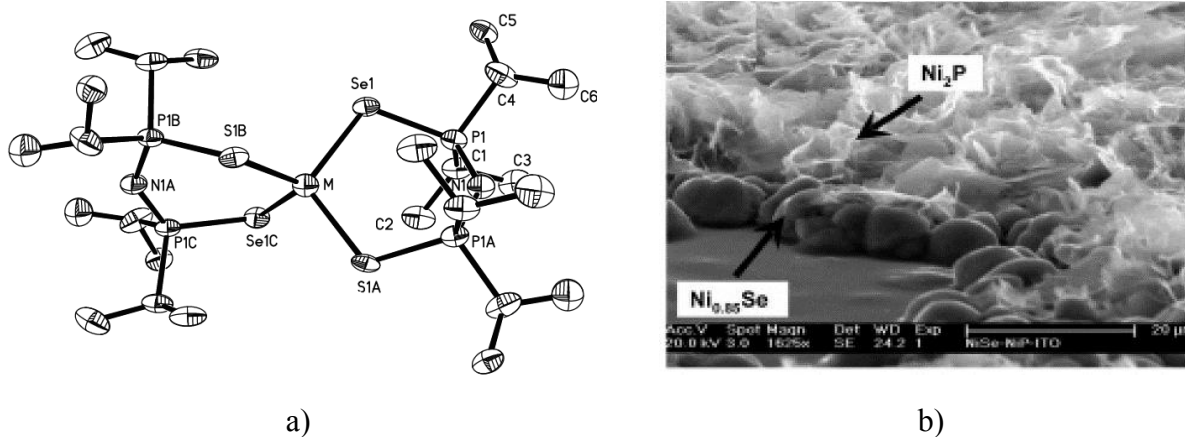
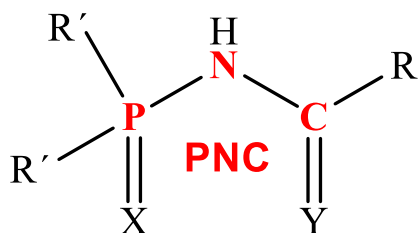


Figura 1.13: a) estructura molecular general compuestos  $[M(-Se,S-(^iPr_2PN)_2)_2]$  ( $M = Co, Ni$ )<sup>[39]</sup>; b) Imagen SEM y composición obtenida por EDX a partir del SSP  $[Ni(-Se,S-(^iPr_2PN)_2)_2]$ <sup>[39]</sup>.

El mismo grupo, reporta el uso de ligantes tiobiuret enlazados a metales como Zn y Cd ( $[M(SON(CN^iPr_2)_2)_2]$ ), con calcógenos mixtos dentro de su estructura.<sup>[38]</sup> Al realizar los depósitos a partir de los compuestos anteriores, obtienen los calcogenuros más pesados de los dos metales, ZnS y CdS respectivamente, en este caso estos son los únicos productos de la descomposición. En este trabajo los autores no discuten la causa de estos resultados.

### 1.3 Ligantes N-acilamidofosfinatos (PNC)

La investigación de las propiedades de compuestos de coordinación que contienen aniones organofosforados es un importante tópico en la química de coordinación moderna<sup>[31]</sup>. La aplicación de técnicas espectroscópicas como RMN, IR y UV para el estudio de la estructura y procesos dinámicos en solución de estos compuestos, permiten la investigación de la naturaleza de los enlaces en el anión conjugado del organofosforado y abre vías para la creación de nuevos tipos de agentes quelantes selectivos.<sup>[40]</sup> Ejemplos de este tipo de compuestos son los N-acilamidofosfatos y N-acilamidofosfinatos (PNC por los átomos que componen su esqueleto) con sus tio y seleno análogos de fórmula general  $[RC(Y)NHP(X)R'_2]$  ( $X, Y = O, S, Se$ ;  $R = Alq, Ar, CCl_3, Het, NR^1_2, NR^1R^2$ ;  $R' = Ar, Alq, OAlq, OAr, SAlq, NAlq_2, NHAr$ ), los cuales contienen 2 átomos donadores X, Y y un nitrógeno amida, tioamida o selenoamida respectivamente, que pueden ser involucrados en reacciones de formación de compuestos de coordinación<sup>[4, 31, 40]</sup> (Figura 1.14).



( $X, Y = O, S, Se$ ;

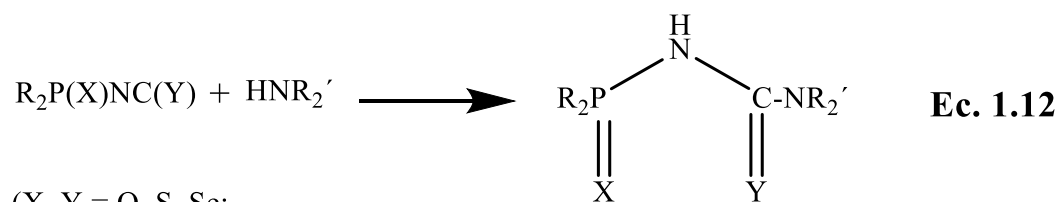
$R = Alq, Ar, CCl_3, Het, NR^1_2, NR^1R^2$ ;

$R' = Ar, Alq, OAlq, OAr, SAlq, NAlq_2, NHAr$ )

Figura 1.14: Esquema general de los ligantes.

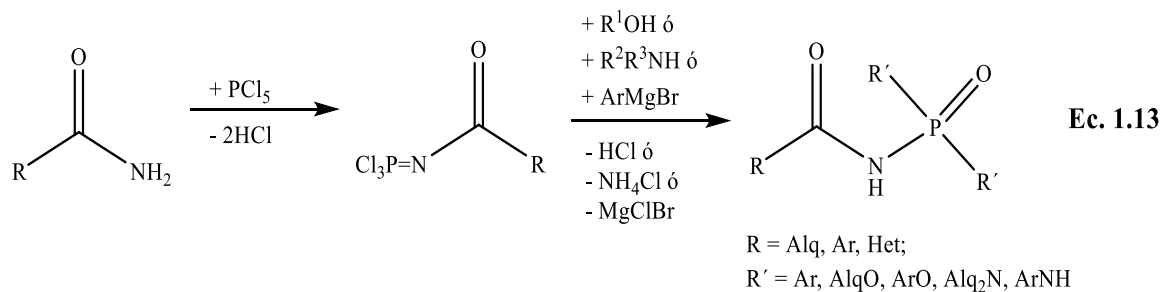
Los métodos sintéticos más utilizados en la obtención de ligantes PNC se pueden clasificar en 7 grupos, estos se describirán a continuación y fueron tomados de los trabajos de revisión de Woollins y colaboradores<sup>[31]</sup> y de Kamalov y colaboradores<sup>[41]</sup>:

1. Adición de una amina primaria o secundaria a un ácido dialquil-calcofenosforil-calcofenocianato (Ec. 17). Esta reacción procede a través del ataque nucleofílico de la amina hacia el átomo de carbono del isocalcofenocianato, seguido del intercambio del protón de la amina hacia el nitrógeno del isocalcofenocianato.

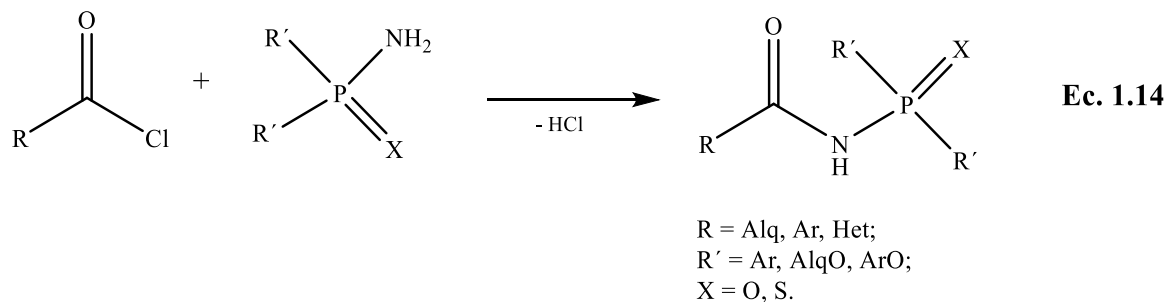


(X, Y = O, S, Se;  
R = Ar, OAlq, OAr, SAlq, NAlq<sub>2</sub>, NHAr;  
R' = Alq, Ar, CCl<sub>3</sub>, NR<sub>2</sub>)

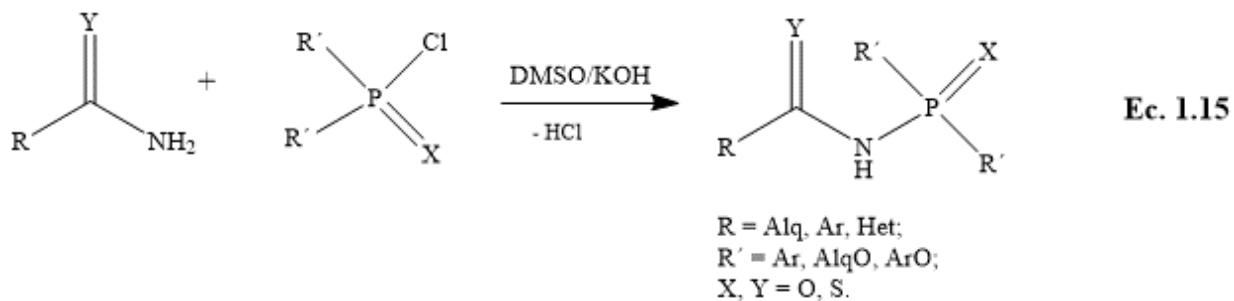
2. Hidrólisis de tricloruros de acilfosforamidas obtenidas por la reacción de Kirsanov (Ec. 1.13). En este caso la reacción no es aplicable a la síntesis de tio o seleno derivados.



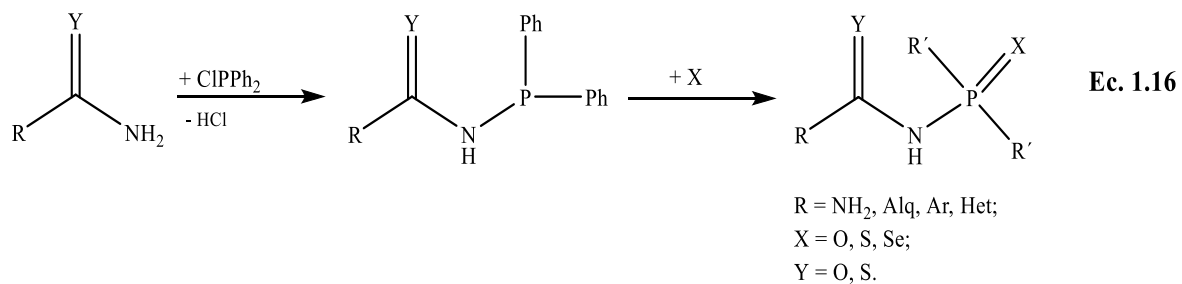
3. Acilación de fosforamidatos y tiofosforamidatos (Ec. 1.14).



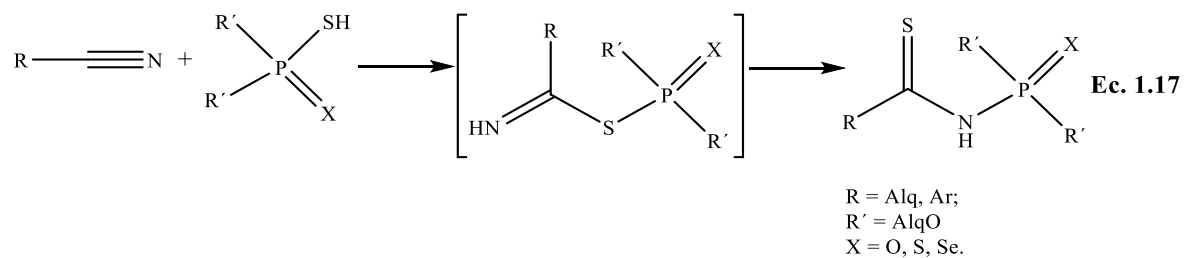
4. Fosforilación de amidas y tioamidas usando cloro dialquilcalcogenuros de fósforo (V) (Ec. 1.15).



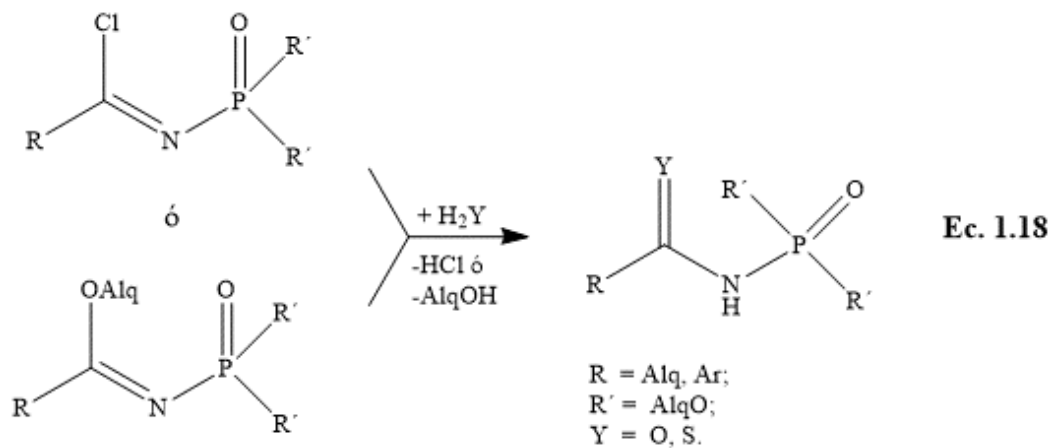
5. Fosforilación de amidas, ureas o sus tioanálogos usando difenilclorofosfina, seguida de la oxidación del producto aislado con el correspondiente calcogenuro (Ec. 1.16). Este método permite la obtención de productos fosfinílicos, tiofosfinílicos y selenofosfinílicos.



6. Adición de ditiofosforos ácidos a nitrilos (Ec. 1.17).



7. Hidrólisis de cloruros de imidoil N-fosforilados o imino ésteres (Ec. 1.18).





Estos ligantes pueden existir en tres formas tautoméricas (Figura 1.15), sin embargo, los datos obtenidos por IR y RMN, al igual que los estudios de rayos X, sugieren que estos compuestos se encuentran predominantemente en la forma “*enamina*” parte (b) de la figura 1.15.

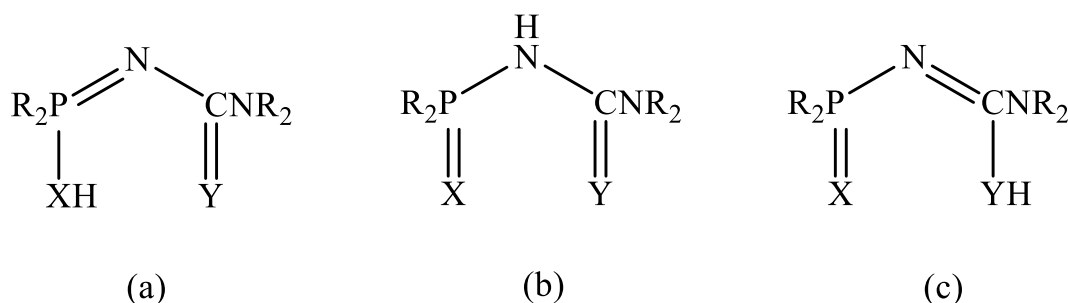


Figura 1.15: a, b y c representan las 3 formas tautoméricas de los ligantes NAAP; X, Y = S, O, Se<sup>[31]</sup>.

Los espectros de IR de estos compuestos muestran bandas de absorción alrededor de  $\tilde{\nu}$  3200  $\text{cm}^{-1}$  indicando la presencia de un enlace N-H. Las bandas de absorción alrededor de  $\tilde{\nu}$  1665  $\text{cm}^{-1}$  son indicativas del doble enlace  $\nu(\text{C}=\text{O})$  y a 1110  $\text{cm}^{-1}$  podrían indicar el doble enlace  $\nu(\text{C}=\text{S})$ , aunque, en general no se puede localizar una banda pura para la elongación  $\nu(\text{C}=\text{S})$  o  $\nu(\text{C}=\text{Se})$ , debido a que se ha observado que en compuestos que contienen los grupos tioamino o selenoamino ( $\text{N}(\text{H})-\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{N}(\text{H})-\text{C}=\text{Se}$ ) y/o tioureídos ( $\text{N}_2\text{C}=\text{S}$ ), las vibraciones de elongación  $\text{C}=\text{S}$  y  $\text{C}=\text{Se}$  aparecen mezcladas con las vibraciones  $\text{C}-\text{N}$ ,  $\text{C}-\text{C}$  y  $\text{N}-\text{H}$ .<sup>[42]</sup> Las bandas en  $\tilde{\nu}$  1470  $\text{cm}^{-1}$  son características del enlace sencillo  $\nu(\text{C}-\text{N})$ , las cuales están por debajo de  $\tilde{\nu}$  1650  $\text{cm}^{-1}$ , vibración característica para el enlace  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . Todos estos ligantes presentan bandas cercanas a  $\tilde{\nu}$  850  $\text{cm}^{-1}$ , como resultado del carácter de enlace sencillo  $\nu(\text{P}-\text{N})$  comparado con la vibración del doble enlace que se encuentra a mayores frecuencias, alrededor de  $\tilde{\nu}$  1300  $\text{cm}^{-1}$ . Más aún, las vibraciones en  $\tilde{\nu}$  630  $\text{cm}^{-1}$  para  $\nu(\text{P}=\text{S})$  apoyan la idea de que estos compuestos se encuentran en la forma imino en estado sólido.<sup>[43]</sup>

### 1.3.1 Compuestos de coordinación con ligantes PNC

Los primeros trabajos de investigación sobre la química de coordinación de los PNC fueron informados a finales de los años 60, por los grupos de Schmidpeter<sup>[44]</sup> e Inamoto<sup>[45]</sup> y se renovó el interés sobre estos a finales de la década de los 90.<sup>[30-31, 40]</sup> Estos compuestos se comportan como ligantes bidentados formando un gran número de compuestos de coordinación, ya sea en su forma neutra o desprotonada. La forma de coordinación de los ligantes desprotonados puede darse en dos patrones diferentes, con enlaces localizados o deslocalizados (patrón (b) y (c), respectivamente, en la Figura 1.16).

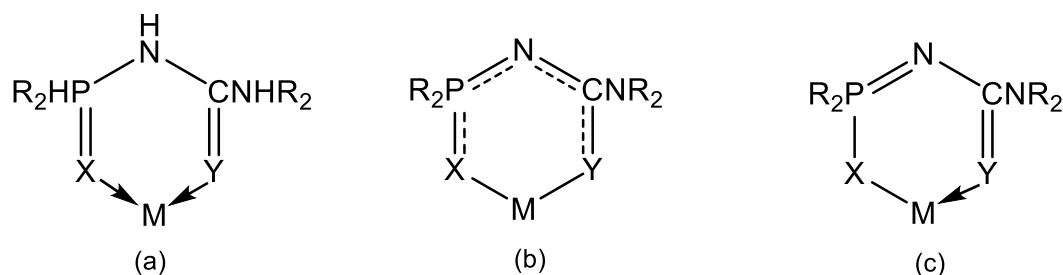


Figura 1.16: a, b y c representan las formas de coordinación de los ligantes PNC; X, Y = S, O, Se<sup>[31]</sup>.

Al llevarse a cabo la formación del compuesto de coordinación, es posible observar cambios en las bandas de los espectros de infrarrojo como resultado de la quelatación, con lo que se puede obtener información sobre la estructura del anillo formado. En general, las bandas  $\nu(\text{P-N})$  se desplazan hacia mayores longitudes de onda, indicando un incremento en el orden de enlace PN, en comparación con el ligante libre. La señal encontrada entre  $\tilde{\nu}$  650-600  $\text{cm}^{-1}$  para  $\nu(\text{P=S})$  tiende a encontrarse a menores valores, esto debido a la formación del enlace MS, el cual debilita al enlace PS provocando una reducción en su orden de enlace. Además, es posible observar en muchos casos que la banda  $\nu(\text{C-N})$  cercana a  $\tilde{\nu}$  1500  $\text{cm}^{-1}$  se desplaza hacia la frecuencia de vibración del enlace C=N, este incremento se debe a que al realizarse la coordinación, el doble enlace puede ser distribuido dentro del anillo. Así los datos proporcionados por el infrarrojo claramente nos pueden indicar que la formación del anillo da como resultado cambios en el orden

de enlace, sugiriendo una redistribución de la densidad electrónica en el esqueleto XPNCY.<sup>[31, 40, 42a]</sup>

### 1.3.1.1 Compuestos de coordinación de ligantes PNC con metales del grupo representativo

Los ligantes PNC han sido ampliamente estudiados con metales del grupo 1, sin embargo en el caso de metales de los grupos 12, 13, 14 y 15 los ejemplos son más reducidos, mientras que al parecer no existen reportes con elementos del grupo 2, 16 y 17.<sup>[40]</sup>

Los ligantes libres interactúan con hidróxidos, alcóxidos o hidruros de metales alcalinos para formar sales solubles en agua y en disolventes polares, estos compuestos de coordinación tienen potenciales usos como sustratos para reacciones de complejación y alquilación, así como antivirales.<sup>[46]</sup> En la figura 1.17 se ilustran algunos ejemplos de esta clase de compuestos, en los que se muestran estructuras con cadenas tridimensionales.

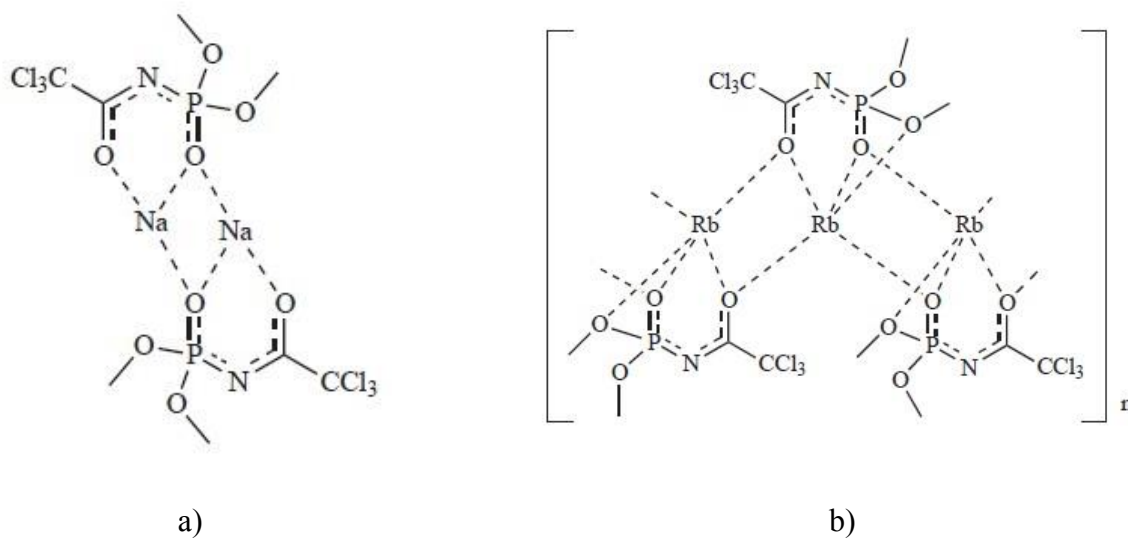


Figura 1.17: a y b representan ejemplos de compuestos de coordinación con metales del grupo 1<sup>[40]</sup>.

Otro ejemplo de este tipo de ligantes con metales del grupo representativo es el aportado por Muñoz-Hernandez y colaboradores<sup>[47]</sup>, en el que obtienen un quelato organometálico de Ga, a partir de la reacción del ligante  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{S})(\text{NC}_9\text{H}_{10})$  con  $\text{Me}_3\text{Ga}$  (Figura 1.18).

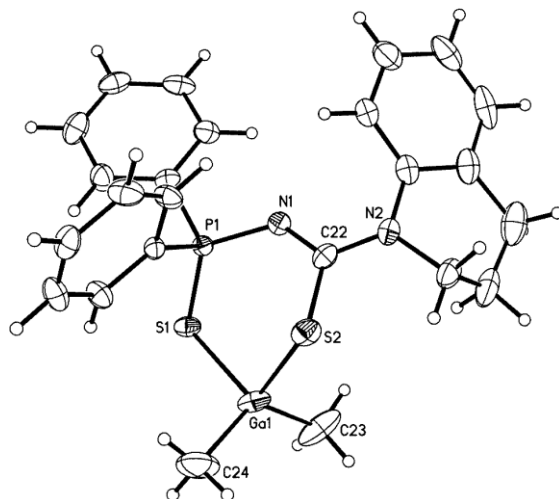


Figura 1.18: estructura cristalina del compuesto  $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})(\text{NC}_9\text{H}_{10}))]$ <sup>[47]</sup>.

Por su parte López-Honorato<sup>[48]</sup> y Rico-Sánchez<sup>[49]</sup> reportan la obtención de compuestos con In, López-Honorato a partir de un ligante del tipo  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_6$  obtuvo un trisquelato con geometría octaédrica sobre el centro de coordinación (Figura 1.19(a)) y Rico-Sánchez a partir de un ligante del tipo  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_6$ , obtiene un bisquelato con geometría piramidal cuadrada, con un átomo de Cl apical enlazado al átomo de In (Figura 1.19(b)).

Dichos autores, reportan también compuestos de coordinación con Bi, López-Honorato reporta la obtención de un trisquelato de Bi (Figura 1.20(a)), el cual presenta una estructura de octaedro distorsionado<sup>[48]</sup>. Por otro lado Rico-Sánchez reporta la obtención de un compuesto dimérico de Bi, la estructura cristalina de este compuesto se presenta en la figura 1.20(b), en esta se puede apreciar como por medio de una molécula de disolvente (1,4 dioxano) se unen las dos unidades metálicas. La autora concluye que el centro de coordinación tiene una geometría de bipirámide trigonal<sup>[49]</sup>.

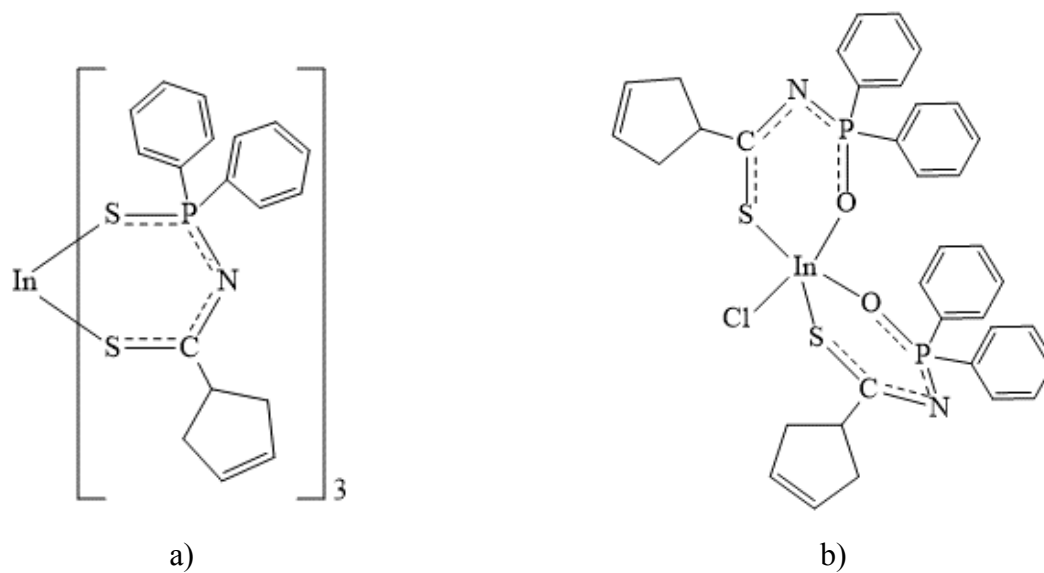


Figura 1.19: a) Esquema compuesto  $[\text{In}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_6)_3]^{[48]}$ ; b) Esquema compuesto  $[\text{In}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_6)_2\text{Cl}]^{[49]}$ .

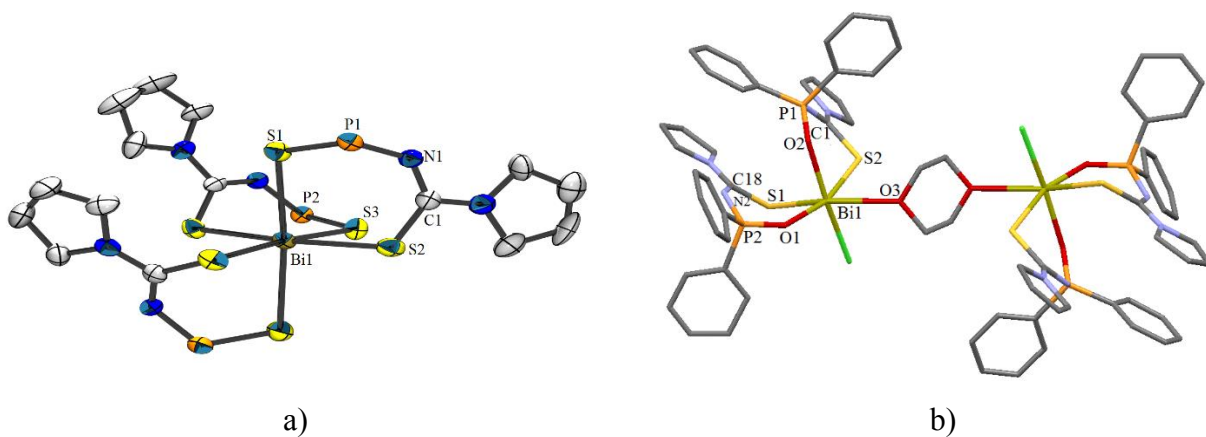


Figura 1.20: a) Estructura molecular del compuesto  $[\text{Bi}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_6)_3]^{[48]}$ ; Estructura molecular del arreglo dimérico  $[\text{Bi}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_6)_2\text{Cl}]_2[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_2^{[49]}$ .

### 1.3.1.2 Compuestos de Coordinación de ligantes PNC con metales de transición

La química de coordinación con metales de transición para este tipo de ligantes no está tan explorada como para sus análogos los ligantes PNP<sup>[31]</sup>, sin embargo si es posible encontrar algunos ejemplos interesantes en esta vía. Sañín y colaboradores<sup>[50]</sup> reportan la obtención de un compuesto de cobalto del tipo  $[\text{Co}(\text{AdNHC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{O}^i\text{Pr})_2)_2]$  ( $\text{Ad} = \text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , adamantano) y reportan su estructura de r-X (Figura 1.21), se trata de un bisquelato con una geometría tetraédrica distorsionada sobre el centro metálico, con 4 azufres en la esfera de coordinación ( $\text{CoS}_4$ ). Dentro del mismo reporte, los autores hacen referencia a la obtención de un compuesto del tipo  $[\text{Co}(\text{AdNHC}(\text{S})\text{NP}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2)_2]$ , similar al anterior pero con oxígeno sobre el fósforo en lugar de azufre. Dentro de los análisis realizados para el trabajo, llevaron a cabo la medición del momento magnético efectivo ( $\mu_{\text{eff}}$ ), encontrando para el primero un valor de  $5.10 \mu_{\text{B}}$  y para el segundo  $4.82 \mu_{\text{B}}$ , los autores concluyen que valores de  $\mu_{\text{eff}}$  entre 4.4 y 5.2 son usuales para compuestos de  $\text{Co}(\text{II})$  tetraédricos mononucleares de alto espín, lo anterior según el reporte, es atribuido al acoplamiento de espín orbita de los iones  $\text{Co}(\text{II})$ .

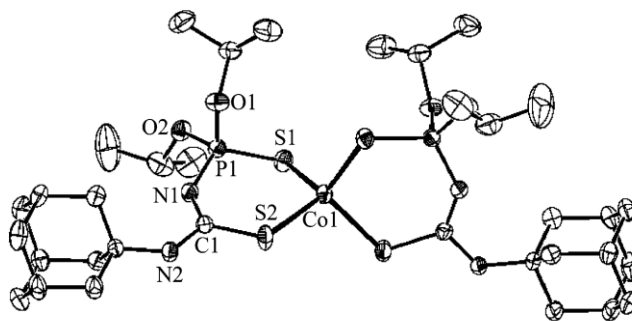


Figura 1.21: Estructura molecular del compuesto  $[\text{Co}(\text{AdNHC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{O}^i\text{Pr})_2)_2]$ <sup>[50]</sup>.

Para el grupo 10 (Ni, Pd y Pt) se reportan ejemplos de compuestos de coordinación; con respecto a Ni, Babashkina<sup>[51]</sup> y colaboradores presentan un ejemplo bastante interesante, en el cual a partir de compuestos del tipo  $[\text{Ni}(2\text{-PyNHC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{O}^i\text{Pr})_2)]$ ,  $[\text{Ni}(2\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NHC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{O}^i\text{Pr})_2)_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{PhC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{O}^i\text{Pr})_2)_2]$  obtienen nanopartículas de Ni para el primero y nanopartículas de NiS a partir del segundo y tercero. El procedimiento usado por este grupo, comprende el uso de

un disolvente de alto punto de ebullición (trioctil fosfina, TOP), en el cual se disuelven los compuestos para posteriormente a temperatura de ebullición del disolvente inducir la termólisis, en ese momento un estabilizante de las nanopartículas se agrega (n-hexadecilamina), para de esta manera obtener nanopartículas de Ni o de NiS “capeadas” por las moléculas de n-hexadecilamina que impiden el que las nanopartículas se agreguen.

En el caso de Pd y Pt, el grupo de Wollins y colaboradores<sup>[43a]</sup> se ha encargado de informar sus hallazgos y reportan estructuras de r-X para Pt (Figura 1.22); en este caso muestran dos estructuras, a partir del ligante (Ph<sub>2</sub>P(S)NHC(S)NH<sub>2</sub>). La primera (Figura 1.22(a)) es un bisquelato con configuración *trans* de los ligantes y geometría tetraédrica sobre el metal, en esta estructura uno de los ligantes se mantiene protonado, lo que genera una interacción con un átomo de Cl; mientras que la segunda (Figura 1.22(b)), es también un bisquelato pero con geometría cuadrado plana sobre el metal y configuración *cis* de los ligantes, por su parte en esta estructura los dos ligantes están en su estado aniónico. El cambio en la geometría se da, porque la protonación del ligante en el primer caso, cambia la densidad electrónica en el ligante, causando un cambio en el campo cristalino del compuesto de coordinación y por ende un cambio en la geometría sobre el metal.

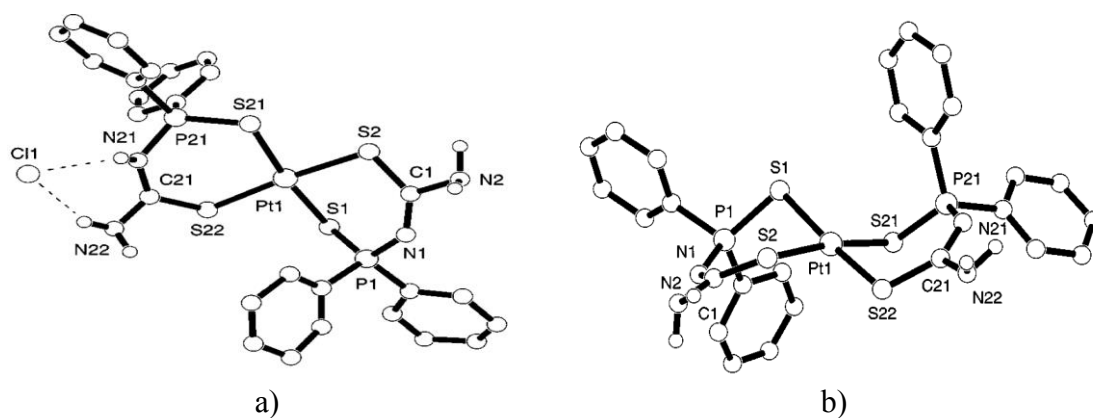


Figura 1.22: a) Estructura molecular del compuesto de coordinación *trans*-[Pt{H<sub>2</sub>NC(S)NP(S)P{H<sub>2</sub>NC(S)NHP(S)Ph<sub>2</sub>}<sup>+</sup>Cl]<sup>[43a]</sup>; b) Estructura molecular del compuesto de coordinación *cis*-[Pt(H<sub>2</sub>NC(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[43a]</sup>

También se encontraron ejemplos de coordinación de ligantes del tipo PNC a metales del grupo 11 (Cu y Ag); para cobre como se ilustra en la figura 1.23, han sido reportados por distintos grupos de investigación, compuestos en los cuales los ambientes de coordinación son muy distintos. En la figura 1.23(a) se observa una estructura con centro de coordinación trigonal, producto de la reacción de la sal de potasio del ligante  $\text{PhC(O)NHP(S)Ph}_2$  con  $[\text{Cu(PPh}_3)_2]$ , el resultado es el compuesto de coordinación  $[\text{Cu(PhC(O)NP(S)Ph}_2)(\text{PPh}_3)]$  en donde el cobre es parte de un heterociclo de 6 miembros.<sup>[43a]</sup> Luckay y colaboradores<sup>[52]</sup> reportan la obtención de un hexámero de cobre  $[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{NC(S)NP(S)(O}^i\text{Pr)}_2)_6]$ , el cual tiene una unidad central Hexagonal-Prismática  $\text{C}_6\text{S}_{12}$  (Figura 1.23(b)). La estructura de r-X muestra que los átomos de Cu están enlazados a los ligantes PNC desprotonados a través de los átomos donadores de azufre, formando anillos de 6 miembros. La unidad hexamérica está formada por medio de las interacciones Cu-S de los grupos tiocarbonilos y no por los tiofosforilos. Por su parte Sokolov y colaboradores<sup>[53]</sup> informan la obtención de un compuesto de Cu con centro de coordinación tetraédrico (Figura 1.23(c)), en el cual el cobre está quelado al ligante  $[\text{PhNHC(O)NP(S)(O}^i\text{Pr)}_2]^-$ , por medio de los grupos carbonilo y tiofosforilo, además el cobre está enlazado a dos moléculas de trifenil fosfina, generando la geometría antes descrita.

Por otro lado Safin y colaboradores<sup>[54]</sup> publicaron el uso de compuestos de coordinación de plata con ligantes PNC para la obtención de películas delgadas y nanopartículas de plata a partir de dichos compuestos. En este trabajo hacen referencia a compuestos como el ilustrado en la figura 1.24  $[\text{Ag(PPh}_3)_2(\text{H}_7\text{C}_{10}\text{NHC(O)NP(S)(O}^i\text{Pr)}_2)]$ , el cual fue obtenido por la reacción entre  $[\text{Ag(PPh}_3)_2\text{NO}_3]$  y la sal de potasio del ligante  $\text{H}_7\text{C}_{10}\text{NHC(O)NHP(S)(O}^i\text{Pr)}_2$ . El centro metálico presenta una geometría tetraédrica, en la cual el átomo de Ag tiene enlazado 2 moléculas de trifenilfosfina y un ligante desprotonado por medio de los átomos donadores de S. Las nanopartículas de Ag son obtenidas siguiendo un procedimiento similar al usado para las nanopartículas de Ni<sup>[51]</sup> mencionadas anteriormente. Por su parte las películas delgadas de Ag, fueron logradas por medio de la técnica AACVD.

Así también se encuentran ejemplos de compuestos de coordinación con un derivado de los ligantes PNC, el cual mantiene el fósforo en estado de oxidación (III) ( $\text{Ph}_2\text{PNHC(O)CNC}_4\text{H}_4$ ). Los metales de transición utilizados son rutenio, rodio e iridio<sup>[55]</sup>.



$[\text{RuCl}_2(p\text{-Cimeno})(\text{Ph}_2\text{PNHC}(\text{O})\text{CNC}_4\text{H}_4)]$ , se sintetizó a partir de  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-Cimeno})]_2$  y  $\text{Ph}_2\text{PNHC}(\text{O})\text{CNC}_4\text{H}_4$ , para producir un sólido rojo (Figura 1.25(a)), en este compuesto el ligante se desprotona para enlazarse por medio de los átomos de fósforo y oxígeno. Los compuestos de coordinación de rodio e iridio fueron sintetizados por la reacción de  $\text{Ph}_2\text{PNHC}(\text{O})\text{CNC}_4\text{H}_4$  con  $[\text{MCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$  ( $\text{M} = \text{Rh}$  o  $\text{Ir}$ ), para dar compuestos de coordinación del tipo  $[\text{MCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Ph}_2\text{PNHC}(\text{O})\text{CNC}_4\text{H}_4)]$  ( $\text{M} = \text{Rh}$ , o  $\text{Ir}$  Figura 1.25(b)), en estos compuestos el ligante permanece protonado quelándose al átomo metálico sólo por el átomo de fósforo.

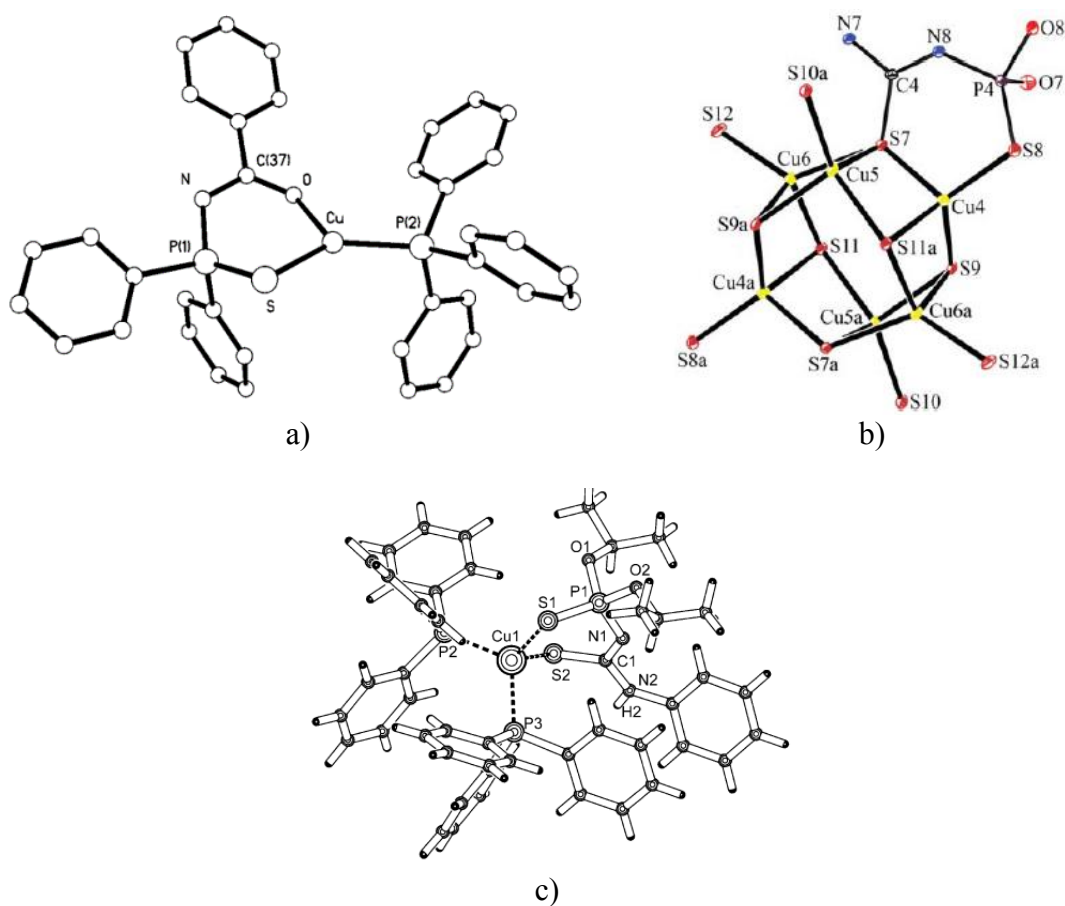


Figura 1.23: a) Estructura molecular del compuesto de coordinación  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{PhC}(\text{O})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2)]^{[43a]}$ ; b) estructura molecular del centro de coordinación  $\text{Cu}_6\text{S}_{12}$  para el compuesto  $[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{O}'\text{Pr})_2)_6]^{[52]}$ ; Estructura molecular compuesto  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{PhNHC}(\text{O})\text{NP}(\text{S})(\text{O}'\text{Pr})_2)]^{[53]}$ .

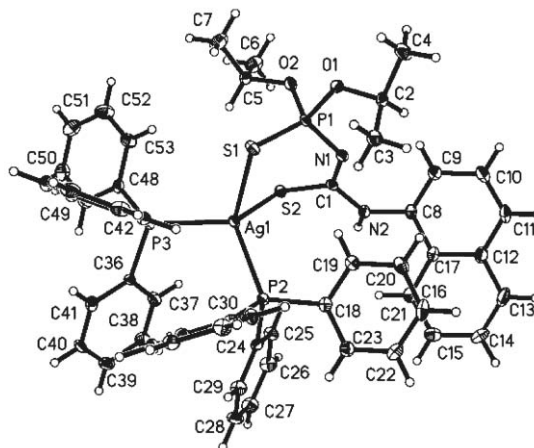


Figura 1.24: Estructura molecular del compuesto de coordinación  $[Ag(PPh_3)_2(H_7C_{10}NHC(O)NP(S)(O'Pr)_2)]^{[54]}$ .

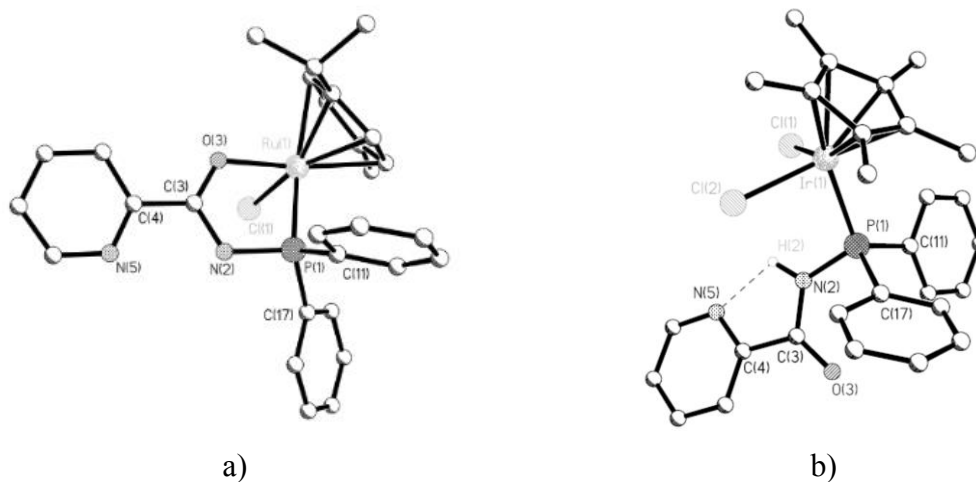


Figura 1.25: a) Estructura molecular del compuesto de coordinación  $[RuCl_2(p\text{-Cimeno})(Ph_2PNC(O)CNC_4H_4)]^{[55]}$ ; b) Estructura molecular del compuesto de coordinación  $[IrCl_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(Ph_2PNHC(O)CNC_4H_4)]^{[55]}$ .

Además es posible encontrar reportes acerca del uso de ligantes PNC ligados a metales del grupo 12 (Zn, Cd), un ejemplo de los compuestos de Zn, es el aportado por Wollins y colaboradores<sup>[43a]</sup>, quienes reportan un bisquelato del tipo  $[Zn(H_2NC(S)NP(S)Ph_2)_2]$  (Figura 1.26(a)), el cual adopta una conformación de bote con una geometría tetraédrica sobre el metal. Por su parte Safin y

colaboradores<sup>[56]</sup> reportan un compuesto con Cd del tipo  $[\text{Cd}(\text{}^i\text{PrO}_2\text{P}(\text{O})\text{NC}(\text{S})\text{Ph})_2(\text{}^i\text{PrO}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{Ph})_2]$  (Figura 1.26(b)), en el que el centro metálico tiene una geometría octaédrica, con las posiciones ecuatoriales ocupadas por dos ligantes  $[\text{}^i\text{PrO}_2\text{P}(\text{O})\text{NC}(\text{S})\text{Ph}]^-$ , los cuales están enlazados por los átomos de oxígeno y azufre, mientras que las posiciones axiales están ocupadas por dos ligantes protonados enlazados por medio del átomo de oxígeno ligado al fósforo.

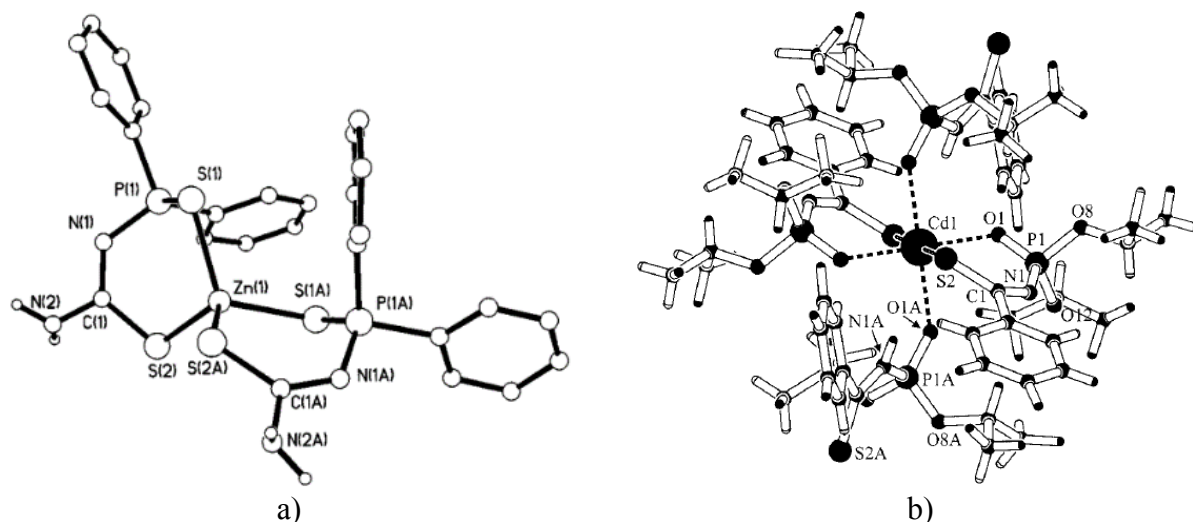


Figura 1.26: a) Estructura molecular del compuesto de coordinación  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph})_2]$ <sup>[42a]</sup>; b) Estructura del compuesto de coordinación  $[\text{Cd}(\text{}^i\text{PrO}_2\text{P}(\text{O})\text{NC}(\text{S})\text{Ph})_2(\text{}^i\text{PrO}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{Ph})_2]$ <sup>[56]</sup>.

Los ligantes PNC son compuestos con estructuras intermedias entre los ligantes PNP y biuret; con esto en mente y con la capacidad de estos para formar compuestos de coordinación estables con cationes de distintos metales, se usaron sus derivados metálicos como precursores unimoleculares para el depósito de películas delgadas nanoestructuradas de calcogenuros metálicos. Vale la pena resaltar, que hasta la realización de este trabajo no existían reportes del uso de este tipo de compuestos para la formación de películas delgadas con metales del grupo 12 (Zn y Cd); dentro de la búsqueda realizada, sólo se encontraron los ejemplos ya mencionados para la obtención de nanopartículas de Ni y NiS<sup>[51]</sup> y nanopartículas y películas delgadas de Ag<sup>[54]</sup>.

## 1.4 Resultados y discusión

### 1.4.1 Síntesis y caracterización de ligantes tipo PNC con fórmula general:



Los ligantes fueron sintetizados en un primer paso por la oxidación directa de  ${}^i\text{Pr}_2\text{P}\text{Cl}$  (utilizando S y Se (Ec. 1.19), o utilizando  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (Ec. 1.20) cuando el propósito era obtener oxígeno enlazado al fósforo) con tolueno como disolvente, seguida de la reacción con  $\text{KYCN}$  ( $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$ ) y  $\text{MeCN}$  como disolvente, obteniéndose en todos los casos  $\text{KCl}$  como subproducto (Ec. 1.21). Los ligantes se obtuvieron finalmente al agregar  $\text{HNC}_5\text{H}_{10}$  al seno de la reacción (Ec. 1.22) y se extrajeron utilizando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  (ver sección experimental). Los ligantes fueron caracterizados utilizando RMN de  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y de  ${}^{77}\text{Se}$ , espectroscopia IR, espectrometría de masas (Impacto Electrónico) y análisis elemental. Los rendimientos y los puntos de fusión de los ligantes se enlistan en la tabla 1.1.

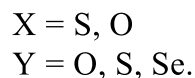
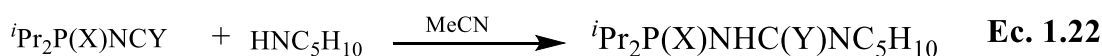
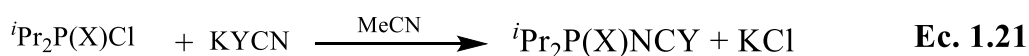
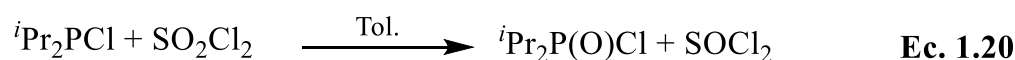
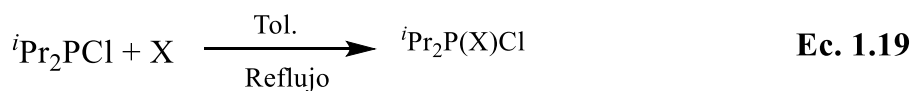


Tabla 1.1: Puntos de fusión y rendimientos de los ligantes del tipo  ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10}$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ )

Compuesto	Clave	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (%)
${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{O})\text{NC}_5\text{H}_{10}$	$\text{HL}^{\text{SO}}$	69-71	85
${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHC}(\text{O})\text{NC}_5\text{H}_{10}$	$\text{HL}^{\text{SeO}}$	77-79	85
${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}$	$\text{HL}^{\text{OS}}$	98-99	80
${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}$	$\text{HL}^{\text{SS}}$	103-105	90
${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}$	$\text{HL}^{\text{SeS}}$	99-101	90

### 1.4.1.1 Caracterización de los ligantes por espectroscopia de RMN

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , se aprecian las señales que se pueden relacionar con cada una de las partes de las moléculas (en la Figura 1.27 se ilustra a manera de ejemplo la caracterización por RMN de protón del ligante  $\text{HL}^{\text{SeO}}$ ) encontrándose en todos los casos dos dobles de dobles atribuibles a los  $\text{CH}_3$  de los isopropilos en un intervalo entre 0.99-1.45 ppm (Tabla 1.2). Estas señales se obtienen debido al efecto diasterotópico de éstos, existe un acoplamiento H-H a tres enlaces por parte de los metilos con el protón CH de cada isopropilo y otro acoplamiento mayor también a tres enlaces con el fósforo (Tabla 1.3). Al observar las señales correspondientes al CH del isopropilo, se obtiene en todos los casos un doble de septupletes entre 2.72 y 3.77 ppm. Los septupletes se observan como resultado del acoplamiento a tres enlaces con los metilos de los isopropilos y el acoplamiento a dos enlaces con el fósforo (Tabla 1.3).

Las señales de la piperidina tienen una tendencia parecida en el grupo de ligantes (Tabla 1.2), en la cual se observa una señal amplia a campo alto que se encuentra en general en un intervalo entre 1.00 y 1.67 ppm y que integra para 6 protones, esta es correspondiente a los  $\text{CH}_2$  posicionados en la parte terminal del anillo; en el caso de los ligantes  $\text{HL}^{\text{SeO}}$  y  $\text{HL}^{\text{SeS}}$  esta señal aparece ubicada a frecuencias muy bajas, incluso anteriores a aquellas atribuidas a los metilos de los isopropilos. Así también, se encuentra otra señal propia del anillo de piperidina, misma que en general se observa en un intervalo de 2.81 a 3.92 ppm y que se puede asignar a los protones ubicados en los carbonos contiguos al nitrógeno del anillo de piperidina. La señal del protón unido al nitrógeno también se observa como un singulete ancho y varía entre 4.90 y 5.26 (Tabla 1.2).

Los ligantes en general mostraron en RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  una señal, la cual es indicativo del único fósforo que se encuentra en la estructura de los ligantes. Estas señales tienen un intervalo de aparición de 63.3 hasta 106.8 ppm (Tabla 1.2).

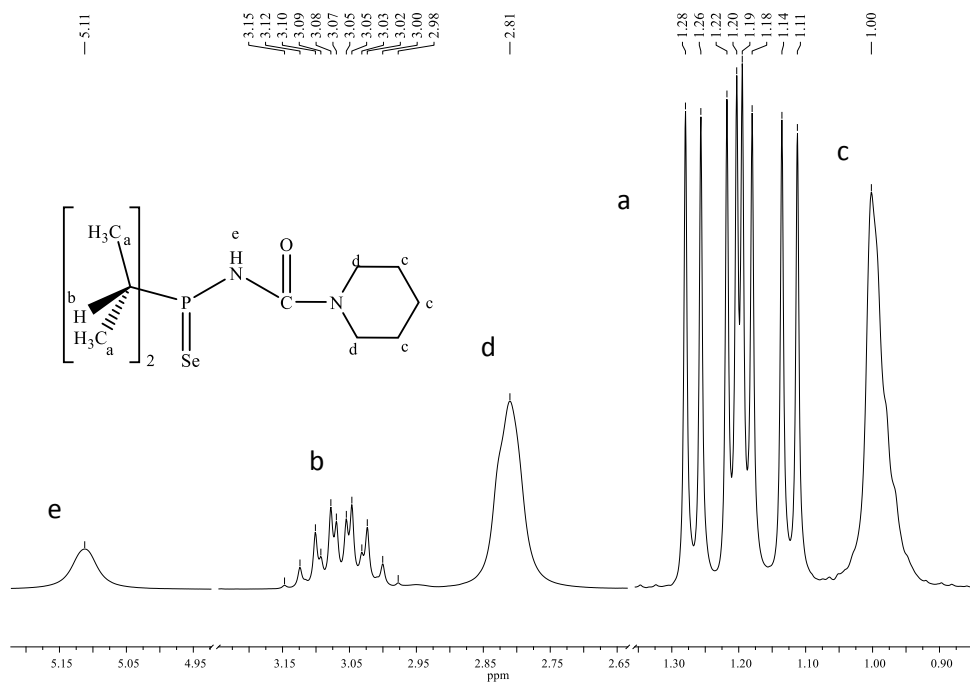


Figura 1.27: Caracterización por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  del ligante  $\text{HL}^{\text{SeO}}$ .

Se pueden observar tendencias con respecto al desplazamiento de las señales en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Si observamos la familia de ligantes, empezando por el que tiene el grupo PS ( $\text{HL}^{\text{SS}}$ ), nos damos cuenta que la señal en el RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  aparece a 101.8 ppm y si evaluamos al ligante análogo que contiene el fragmento PO ( $\text{HL}^{\text{OS}}$ ), la señal se encuentra a 63.3 ppm, lo cual iría en contra de lo esperado, si pensamos en que el oxígeno es más electronegativo que el azufre y por tanto que la señal de RMN de  $^{31}\text{P}$  para el fragmento PO debería estar a campo más bajo en comparación con el fragmento PS. Pero si evaluamos lo encontrado desde el punto de vista del concepto de la hiperconjugación negativa<sup>[57]</sup> vemos que lo ocurrido sería lo esperado para esta clase de sistemas, ya que hay una interacción electrónica desde un orbital  $-p$  lleno del oxígeno al orbital de antienlace  $\sigma^*$  del fósforo adyacente, produciendo un aumento en la densidad electrónica del fósforo y por ende, un desplazamiento a campo más alto con respecto al ligante que tiene un azufre unido al fósforo. La misma tendencia se observa al comparar los ligantes que tienen unido al fósforo  $\text{HL}^{\text{SO}}$  y  $\text{HL}^{\text{SeO}}$ , pues se obtiene desplazamiento a campo bajo de 106.8 ppm en la RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para el ligante que contiene el enlace  $\text{P}=\text{Se}$ , lo cual indica una

disminución en la fuerza de enlace al bajar en el grupo de calcogenuros unidos al fósforo y por ende una disminución en la densidad electrónica del mismo.

Tabla 1.2: Caracterización de los ligantes por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{77}\text{Se}$  y  $^1\text{H}$ .

Clave	$\delta = ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\delta = ^{77}\text{Se}$	$\delta = ^1\text{H}$				
			<i>i</i> Pr		Piperidina		NH
			CH <sub>3</sub> (12H)	CH (2H)	CH <sub>2</sub>	NCH <sub>2</sub>	
HL <sup>SO</sup>	94.4 (s)	----	1.08-1.24 (m)	2.83 (d. sep)	1.40-1.63 (m, 6H)	3.19-3.40 (m, 4H)	4.90
HL <sup>SeO</sup>	106.8 (s)	-469.4 (d)	1.15-1.34 (m)	3.01 (d. sep)	1.00 (br, 6H)	2.81 (br, 4H)	5.11
HL <sup>OS</sup>	63.3 (s)	----	0.99-1.45 (m)	3.38 (d. sep)	1.45-1.67 (m, 6H)	3.90-3.92 (m, 4H)	5.26
HL <sup>SS</sup>	101.8 (s)	----	1.08-1.24 (m)	3.53 (d. sep)	1.58-1.61 (m, 6H)	3.74 (br, 4H)	5.24
HL <sup>SeS</sup>	99.7 (s)	-441.6 (d)	1.15-1.34 (m)	3.68 (d. sep)	1.01 (br, 6H),	2.59-2.63 (m, 4H)	5.08

Al analizar los ligantes HL<sup>SeO</sup> y HL<sup>SeS</sup>, desde el punto de vista de sus desplazamientos en la RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , se presenta una tendencia descendente en la protección del fósforo cuando se cambia el fragmento, CO>CS (Tabla 1.2). Ésto indica que la deslocalización electrónica sobre el fósforo disminuye y por ende la fuerza de enlace.

Tabla 1.3: Valores de constantes de acoplamiento para los ligantes.

Clave	P=Se	CH <sub>3</sub> <i>i</i> Pr				CH <i>i</i> Pr		
		$^1\text{J}_{\text{P-Se}}$ (Hz)	$^3\text{J}_{\text{H-H}}$ (Hz)		$^3\text{J}_{\text{H-P}}$ (Hz)		$^3\text{J}_{\text{H-H}}$ (Hz)	$^2\text{J}_{\text{H-P}}$ (Hz)
			CH <sub>3</sub> - <i>i</i> Pr <sup>a*</sup>	CH <sub>3</sub> - <i>i</i> Pr <sup>b*</sup>	CH <sub>3</sub> - <i>i</i> Pr <sup>a*</sup>	CH <sub>3</sub> - <i>i</i> Pr <sup>b*</sup>		
HL <sup>SO</sup>	-----	6.00	6.00	18.00	15.00	6.00	21.00	
HL <sup>SeO</sup>	751.8	6.00	6.00	15.00	21.00	6.00	9.00	
HL <sup>OS</sup>	-----	6.00	6.00	15.00	18.00	6.00	9.00	
HL <sup>SS</sup>	-----	6.00	6.85	18.00	21.00	6.00	10.00	
HL <sup>SeS</sup>	733.5	6.00	6.00	18.00	21.00	6.00	12.00	

\* *i*Pr<sup>a</sup>, *i*Pr<sup>b</sup> representan los dos isopropilos disterotópicos presentes en las moléculas de los ligantes.

En la RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Tabla 1.4) se pueden observar todas las señales correspondientes a los carbonos presentes en las estructuras de los ligantes. Las señales correspondientes a los CH y CH<sub>3</sub> de los isopropilos aparecen en todos los casos como señales dobles, esto debido al

acoplamiento existente entre estos y el átomo de P de la fosfina (Tabla 1.4). En el caso de las señales correspondientes al anillo de piperidina, encontramos que en todos los casos hay una señal alrededor de 24 ppm que se puede asignar al carbono terminal del anillo, otra señal en torno a 25 ppm correspondiente a los carbonos de la mitad del anillo y una última señal cercana 46 ppm que se puede asignar a los carbonos unidos al nitrógeno del anillo (Tabla 1.4). Así también se pueden observar tendencias similares a las encontradas para fósforo al analizar los desplazamientos para los fragmentos C=Y (Y = O, S). El desplazamiento C=O aparece a campo más alto con respecto a los ligantes con fragmentos C=S, sugiriendo probablemente la existencia de un equilibrio ceto-enol en disolución para este ligante. Al comparar los ligantes que contienen el fragmento tiocarbonilo constante y se varía el fragmento P=X (X= O, S, Se), encontramos que no hay una diferencia significativa en los desplazamientos del tiocarbonilo en la RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

Para el caso de los ligantes  $\text{HL}^{\text{SeO}}$  y  $\text{HL}^{\text{SeS}}$ , se obtuvieron los espectros de  $^{77}\text{Se}$  (Tabla 1.2), encontrándose en los dos casos un doble, debido al acoplamiento a un enlace con el fósforo, los valores de las constantes de acoplamiento (Tabla 1.3) están acorde a lo encontrado en la literatura para este tipo de ligantes.<sup>[35, 43a]</sup>

En general los espectros de Resonancia Magnética Multinuclear para los ligantes, soportan la idea de que estos se encuentran en la forma “*enamina*” (Figura 1.15b).

Tabla 1.4: Caracterización de los ligantes por RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los ligantes.

Clave	$\delta = ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$				
	<i>i</i> Pr		Piperidina		C = Y (Y = O, S, Se)
	CH <sub>3</sub>	CH	CH <sub>2</sub>	NCH <sub>2</sub>	
<b>HL<sup>SO</sup></b>	18.4 (d), $^2J_{\text{C-P}} = 15.2$ Hz	29.2 (d), $^1J_{\text{C-P}} = 57.9$ Hz	24.1, 25.8	45.6	153.6
<b>HL<sup>SeO</sup></b>	17.6 (d), $^2J_{\text{C-P}} = 16.1$ Hz	29.1 (d), $^1J_{\text{C-P}} = 50.2$ Hz	24.1, 25.8	45.7	153.7
<b>HL<sup>OS</sup></b>	16.4 (d), $^2J_{\text{C-P}} = 6.0$ Hz	27.6 (d), $^1J_{\text{C-P}} = 81.3$ Hz	24.2, 25.9	49.8	179.9
<b>HL<sup>SS</sup></b>	17.2 (d), $^2J_{\text{C-P}} = 14.9$ Hz	29.2 (d), $^1J_{\text{C-P}} = 57.2$ Hz	24.0, 25.7	49.8	177.9
<b>HL<sup>SeS</sup></b>	17.8 (d), $^2J_{\text{C-P}} = 14.1$ Hz	29.3 (d), $^1J_{\text{C-P}} = 50.2$ Hz	23.5, 25.3	46.3	178.7



### 1.4.1.2 Caracterización de los ligantes por Espectroscopía de Infrarrojo

De acuerdo a Woollins y colaboradores<sup>[43a]</sup> estos ligantes pueden existir en tres formas tautoméricas (Figura 1.15). Los espectros de infrarrojo (Resumen: Tabla 1.5) sugieren, que en estado sólido la estructura que prevalece es la forma “*enamina*”, ilustrada en la parte (b) de la figura 1.15, debido a que presentan, bandas atribuibles a las vibraciones de  $\nu(\text{NH})$ , que para este grupo de ligantes en particular aparecen desde los  $\tilde{\nu}$  3088 a 3364  $\text{cm}^{-1}$ . En el infrarrojo, las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{S})$  o  $\nu(\text{C}=\text{Se})$ , han sido asignadas en un intervalo amplio como  $\tilde{\nu}$  510-1550  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[58]</sup> Se ha observado que cuando los grupos tio- y selenocarbonilo están directamente unidos a un átomo de nitrógeno,  $\text{N}-\text{C}=\text{S}/\text{Se}$ , las vibraciones de elongación  $\nu(\text{C}=\text{S}/\text{Se})$  están acopladas con la de  $\nu(\text{C}-\text{N})$  y como resultado varias señales, al menos parcialmente, pueden asociarse a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{S}/\text{Se})$ . Por lo tanto, tioamidas, tioureas, tiosemicarbazonas y tiazoles presentan tres bandas de absorción en la región  $\tilde{\nu}$  1570-1395, 1420-1260, 1140-940  $\text{cm}^{-1}$ , que en parte se deben a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{S})$ . El fragmento  $\text{HN}-\text{C}=\text{O}$  si presenta una banda propia de elongación  $\text{C}=\text{O}$  y en este caso corresponde 1630 ( $\text{HL}^{\text{SO}}$ ) y 1624  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{HL}^{\text{SeO}}$ ). Las vibraciones  $\nu(\text{C}-\text{N})$  también pueden tener contribuciones  $\nu(\text{N}-\text{H})$ , en estos ligantes se encuentran entre un intervalo de  $\tilde{\nu}$  1440 a 1503  $\text{cm}^{-1}$ , siendo de frecuencias menores que las correspondientes a  $\nu(\text{C}=\text{N})$  (alrededor de  $\tilde{\nu}$  1650  $\text{cm}^{-1}$ ).

Tabla 1.5: Resumen espectroscopia IR para los ligantes.

Clave	$\nu$ : NH ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ : CH ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ : CN/CS ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ : CO	$\nu$ : PN ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ : PX (X= O, S, Se) ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{HL}^{\text{SO}}$	3158	2874, 2928, 2963	1440	1630	910, 901	694, 664
$\text{HL}^{\text{SeO}}$	3240	2950, 2938, 2857	1439	1624	930, 914	697, 661
$\text{HL}^{\text{OS}}$	3364	2965, 2925, 2868	1501, 1280, 1013	-----	879, 856	698, 674
$\text{HL}^{\text{SS}}$	3088	2869, 2964	1503, 1284, 1018	-----	882, 852	520, 500
$\text{HL}^{\text{SeS}}$	3229	2959, 2928, 2857	1488, 1277, 1020	-----	882, 852	697, 663

Todos estos compuestos producen igualmente señales alrededor de los  $\tilde{\nu}$  870  $\text{cm}^{-1}$  atribuibles a la vibración  $\nu(\text{P-N})$ , que se encuentran a menor frecuencia que las señales para  $\nu(\text{P=N})$  que aparecen alrededor de los  $\tilde{\nu}$  1300  $\text{cm}^{-1}$ . Además, se encuentran las vibraciones de elongación propias para  $\text{P=X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) con un intervalo de aparición entre  $\tilde{\nu}$  500 y 698  $\text{cm}^{-1}$ . Lo anterior es consistente con la existencia en estado sólido de la estructura tautomérica (b) de la figura 1.15.

#### 1.4.1.3 Estructuras Cristalinas Ligantes $\text{HL}^{\text{SO}}$ y $\text{HL}^{\text{SeO}}$

De los ligantes  $\text{HL}^{\text{SO}}$  (Figura 1.28(a)) y  $\text{HL}^{\text{SeO}}$  (Figura 1.28(b)) se pudo obtener cristales adecuados para difracción de rayos X. Estos compuestos cristalizaron en soluciones de hexano a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En la tabla 1.6 se hallan enlistados los principales datos cristalográficos, mientras que en la figura 1.28 están las distancias y ángulos de enlace más importantes.

Para los ligante  $\text{HL}^{\text{SO}}$  y  $\text{HL}^{\text{SeO}}$ , no se observan contactos intermoleculares significantes. Las estructuras cristalinas de estos dos ligantes confirman que el tautómero predominante en estado sólido para este tipo de compuestos es la forma “*enamina*” (figura 1.15b), lo cual fue corroborado también por espectroscopia IR y RMN. Los átomos de S y O en el ligante  $\text{HL}^{\text{SO}}$  están en una orientación *anti* y se encuentran coplanares al plano formado por el fragmento P1-N2-C1. Esta configuración muy probablemente es la que provoca, interacciones débiles entre el S y el Hidrógeno imino de la estructura (2.658 Å) y además una interacción entre el oxígeno y un hidrógeno (2.530 Å) del fragmento isopropilo rico en electrones. La situación anterior ocurre de manera muy similar también para el ligante  $\text{HL}^{\text{SeO}}$ . Los hallazgos anteriores son similares a los encontrados por Woollins y colaboradores<sup>[55]</sup> quienes reportan la estructura cristalina de un ligante  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_8\text{N}$  con interacciones similares a las encontradas en el presente trabajo.

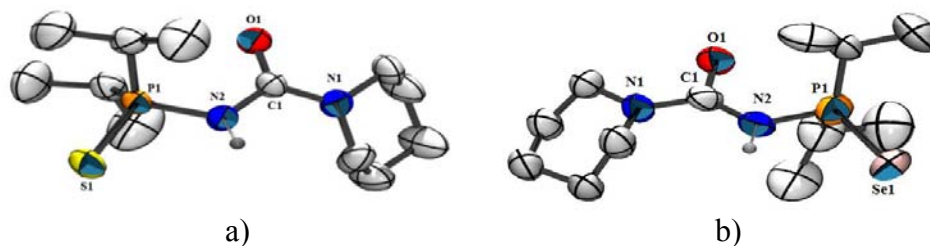


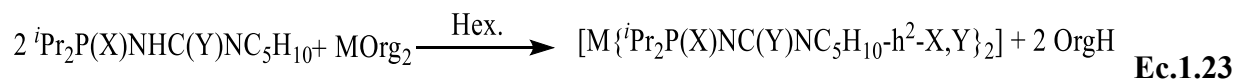
Figura 1.28: Estructuras moleculares de los Ligantes  $HL^{SO}$  a) y  $HL^{SeO}$  b) al 50% de probabilidad, la mayoría de átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Se presentan las principales distancias de enlace en (Å) y los principales ángulos de enlace en ( $^{\circ}$ ). **a)** P1-S1 1.9494(7), P1-N2 1.6891(17), N2-C1 1.384(2), N2-H2 0.889(7), C1-O1 1.226(2), C1-N1 1.350(3); P1-N2-C1 123.63(14), N2-P1-S1 107.49(7), N2-C1-O1 119.88(18). **b)** P1-Se1 2.037(6), P1-N2 1.673(3), N2-C1 1.399(3), N2-H2 0.887(5), C1-O1 1.223(3), C1-N1 1.287(8); P1-N2-C1 124.0(2), N2-P1-Se1 111.9(3), N2-C1-O1 119.1(3).

Tabla 1.6: Principales datos cristalográficos para los ligantes  $HL^{SO}$  y  $HL^{SeO}$ .

Compuesto	$HL^{SO}$	$HL^{SeO}$
<b>Fórmula empírica</b>	$C_{12}H_{25}N_2PSO$	$C_{12}H_{25}N_2PSeO$
<b>PM</b>	276.37	323.27
<b>Temp. reco. datos (K)</b>	298(2)	298(2)
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico	Ortorrónico
<b>Grupo espacial</b>	C 2/c	P b c a
<b>a (Å)</b>	10.0025(6)	10.2215(6)
<b>b (Å)</b>	18.7416(11)	16.4357(9)
<b>c (Å)</b>	17.4507(10)	19.6716(10)
<b><math>\alpha</math> (<math>^{\circ}</math>)</b>	90	90
<b><math>\beta</math> (<math>^{\circ}</math>)</b>	96.041	90
<b><math>\gamma</math> (<math>^{\circ}</math>)</b>	90	90
<b><math>U</math> (Å<sup>3</sup>)</b>	3253.2(3)	3304.8(3)
<b>Z</b>	8	8
<b><math>D_{calc.}</math> (Mgm<sup>-3</sup>)</b>	1.129	1.299
<b><math>\mu</math> (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.287	2.359
<b><math>F(000)</math></b>	1200	1344
<b>Reflexiones medidas</b>	19321	18078
<b>Reflexiones independietes (<math>R_{int}</math>)</b>	2981 (0.0395)	3020 (0.0804)
<b><math>R</math> <math>R'</math> Finales</b>	0.0467, 0.1274	0.0358, 0.0631
<b><math>GF</math></b>	1.054	0.819

### 1.4.2 Síntesis y caracterización de bisquelatos de Zn y Cd, con fórmula general $[M\{^iPr_2P(X)NC(Y)NC_5H_{10-\eta^2-X,Y}\}_2]$ (M= Zn(II), Cd(II); X, Y = O, S, Se)

En general los compuestos de coordinación de Zn y Cd se obtuvieron por medio de técnicas *Schlenk*, al hacer reaccionar 1 g de cada uno de los ligantes, en relación 2:1 con cada compuesto organometálico (ZnEt<sub>2</sub> y CdMe<sub>2</sub>) y usando hexano como disolvente (Como se muestra en la Ec. 1.23). Los puntos de fusión y los rendimientos de cada compuesto de coordinación se enlistan en la tabla 1.7.



X, Y = O, S, Se

Org = Me, Et.

M = Zn(II), Cd(II).

Tabla 1.7: Puntos de fusión y rendimientos de los compuestos de coordinación  $[M\{^iPr_2P(X)NC(Y)NC_5H_{10-\eta^2-X,Y}\}_2]$  (M= Zn(II), Cd(II); X, Y = O, S, Se).

Compuesto	Clave	Punto de fusión (°C)	Rendimientos (%)
$[Zn\{^iPr_2P(S)NC(O)NC_5H_{10-\eta^2-S,O}\}_2]$	ZnL <sup>SO</sup>	105-107	90
$[Zn\{^iPr_2P(Se)NC(O)NC_5H_{10-\eta^2-Se,O}\}_2]$	ZnL <sup>SeO</sup>	113-115	87
$[Zn\{^iPr_2P(O)NC(S)NC_5H_{10-\eta^2-O,S}\}_2]$	ZnL <sup>OS</sup>	165-167	85
$[Zn\{^iPr_2P(S)NC(S)NC_5H_{10-\eta^2-S,S_2}\}_2]$	ZnL <sup>SS</sup>	112-114	80
$[Zn\{^iPr_2P(Se)NC(S)NC_5H_{10-\eta^2-Se,S}\}_2]$	ZnL <sup>SeS</sup>	122-124	89
$[Cd\{^iPr_2P(S)NC(O)NC_5H_{10-\eta^2-S,O}\}_2]$	CdL <sup>SO</sup>	135-137	90
$[Cd\{^iPr_2P(Se)NC(O)NC_5H_{10-\eta^2-Se,O}\}_2]$	CdL <sup>SeO</sup>	120-122	93
$[Cd\{^iPr_2P(O)NC(S)NC_5H_{10-\eta^2-O,S}\}_2]$	CdL <sup>OS</sup>	156-158	89
$[Cd\{^iPr_2P(S)NC(S)NC_5H_{10-\eta^2-S,S_2}\}_2]$	CdL <sup>SS</sup>	116-118	92
$[Cd\{^iPr_2P(Se)NC(S)NC_5H_{10-\eta^2-Se,S}\}_2]$	CdL <sup>SeS</sup>	119-121	95

### 1.4.2.1 Caracterización de los compuestos de coordinación de Zn y Cd por espectroscopia de RMN

Los compuestos de Zn y Cd, generaron espectros de RMN de  $^1\text{H}$  con características similares a las encontradas en los ligantes libres, diferenciándose en que, en ninguno de los espectros, ni para los compuestos de Zn ni para los de Cd, se observó la señal de la amina NH, señal que es claramente distinguible en los ligantes libres.

En la tabla 1.8 se muestran enlistados los resultados obtenidos en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{77}\text{Se}$  y  $^1\text{H}$  para los compuestos de coordinación de Zn y Cd.

Al observar los desplazamientos en las señales asignadas para los  $\text{CH}_3$  de los isopropilos, se encuentra que no hay una diferencia significativa con respecto a lo encontrado en los ligantes libres, sin embargo al evaluar los desplazamientos de los CH de los isopropilos, observamos que en todos los casos se van a frecuencias más bajas con respecto a los ligantes libres, lo que se puede atribuir a una acción protectora producida por la redistribución de densidad electrónica en el anillo XPNCY debida al incremento en el orden de enlace en el esqueleto de los ligantes quelatados.

Ahora, al evaluar las señales que se pueden atribuir a los metilenos de la piperidina de cada ligante, observamos que los compuestos de coordinación con los ligantes  $\text{HL}^{\text{SO}}$ ,  $\text{HL}^{\text{SeO}}$ ,  $\text{HL}^{\text{OS}}$ , no sufren un cambio significativo en su desplazamiento; sin embargo para los compuestos de coordinación de Zn y Cd con los dos ligantes restantes ( $\text{HL}^{\text{SS}}$ ,  $\text{HL}^{\text{SeS}}$ ), los  $\text{CH}_2$  unidos al nitrógeno producen dos señales, y tanto el metileno terminal como los otros dos del medio del anillo producen otras dos respectivamente.

En los espectros de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos de coordinación tanto de Zn como de Cd (Tabla 1.8), se pueden observar en general desplazamientos a frecuencias más bajas con respecto a los ligantes libres, debido a la protección producida por la redistribución electrónica dentro del esqueleto XPNCY al coordinarse al centro metálico. No obstante, en ambas familias de compuestos de coordinación se siguen observando en general las mismas tendencias de aparición de las señales para  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , encontradas en los ligantes libres,  $\text{PO} < \text{PS} < \text{PSe}$ .

Tabla 1.8: Caracterización de los Compuestos de Coordinación por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$ .

Clave	$\delta = ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\delta = ^{77}\text{Se}$	$\delta = ^1\text{H}$			
			<i>i</i> Pr		Piperidina	
			$\text{CH}_3$ (24H)	CH (4H)	$\text{CH}_2$	$\text{NCH}_2$
<b>ZnL<sup>SO</sup></b>	61.4 (s)	----	1.12-1.20 (m)	2.01-2.15 (m)	1.73 (m, 12H)	3.26 (br, 8H)
<b>ZnL<sup>SeO</sup></b>	54.6 (s) $^1\text{J}_{\text{P-Se}} = 488.8 \text{ Hz}$	-370.5 (d) $^1\text{J}_{\text{Se-P}} = 488.8 \text{ Hz}$	1.32-1.41 (m)	2.05-2.24 (m)	1.52 (m, 12H)	3.71 (br, 8H)
<b>ZnL<sup>OS</sup></b>	49.7 (s)	----	1.02-1.12 (m)	1.83-1.98 (m)	1.46 (br, 4H), 1.53 (br, 8H)	3.72 (br, 8H)
<b>ZnL<sup>SS</sup></b>	65.2 (s)	----	1.15-1.30 (m)	2.41-2.10 (m)	1.40-1.50 (m, 4H), 1.54-1.60 (m, 8H)	3.60-3.80 (m, 4H), 3.82-4.00 (m, 4H)
<b>ZnL<sup>SeS</sup></b>	61.8 (s) $^1\text{J}_{\text{P-Se}} = 524.3 \text{ Hz}$	-330.0 (d) $^1\text{J}_{\text{Se-P}} = 524.3 \text{ Hz}$	1.12-1.20 (m)	2.21-2.40 (m)	1.23 (br, 4H), 1.33 (br, 8H)	3.55 (br, 4H), 3.93 (br, 4H)
<b>CdL<sup>SO</sup></b>	60.0 (s)	----	1.10-1.18 (m)	1.95-2.17 (m)	1.39-1.47 (m, 12H)	3.40 (br, 8H)
<b>CdL<sup>SeO</sup></b>	52.6 (s) $^1\text{J}_{\text{P-Se}} = 476.7 \text{ Hz}$	-366.4 (d) $^1\text{J}_{\text{Se-P}} = 476.7 \text{ Hz}$	1.25-1.33 (m)	2.00-2.17 (m)	1.43 (br, 12H)	3.64 (br, 8H)
<b>CdL<sup>OS</sup></b>	47.2 (s)	----	1.02-1.12 (m)	1.87-2.01 (m)	1.47 (br, 4H), 1.53 (br, 8H)	3.79 (br, 8H)
<b>CdL<sup>SS</sup></b>	64.9 (s)	----	1.12-1.21 (m)	2.27-2.40 (m)	1.48 (br, 4H), 1.54 (br, 8H)	3.67 (br, 4H), 3.96 (br, 4H)
<b>CdL<sup>SeS</sup></b>	60.7 (s) $^1\text{J}_{\text{P-Se}} = 523.0 \text{ Hz}$	-337.7 (d) $^1\text{J}_{\text{Se-P}} = 523.0 \text{ Hz}$	1.12-1.20 (m)	2.32-2.47 (m)	1.22 (br, 4H), 1.35 (br, 8H)	3.35 (br, 4H), 3.98 (br, 4H)

De acuerdo a la búsqueda realizada no fue posible encontrar en la literatura reportes sobre la RMN de  $^{77}\text{Se}$  en solución o en estado sólido para compuestos metálicos (Zn, Cd) con ligantes del tipo PNC, sin embargo si se encontraron reportes que contuvieran dicha técnica para compuestos metálicos de Zn y Cd con ligantes análogos como PNP<sup>[59]</sup> y selenocarboxilatos<sup>[60]</sup>, o en su defecto que se indicaran los valores de las constantes de acoplamiento  $\text{J}^1_{\text{P-Se}}$ <sup>[35, 61]</sup>. Los desplazamientos químicos de  $^{77}\text{Se}$  para los compuestos PNP hallados, tienen un intervalo de -242 a -534 ppm para los compuestos de Zn y de -276 a -626 ppm para los compuestos de Cd<sup>[59]</sup>; en el caso de los selenocarboxilatos se encuentran entre -305 a -340 ppm para los compuestos de Zn mientras que los de Cd aparecen entre -363 y -346 ppm<sup>[60]</sup>. Los compuestos reportados en el presente documento tienen señales que se encuentran dentro de estos intervalos de  $\delta$ , lo cual resulta congruente ya que se trata de compuestos análogos estructuralmente hablando (Tabla 1.8).

Los valores de las constantes de acoplamiento  $J^1_{P-Se}$  (Tabla 1.8) también son congruentes con lo encontrado en la literatura en donde se hallan valores de alrededor de 500 Hz para compuestos similares.<sup>[35, 59, 61]</sup> Los espectros de RMN de  $^{77}Se$  para los compuestos  $ZnL^{SeO}$ ,  $ZnL^{SeS}$ ,  $CdL^{SeO}$  y  $CdL^{SeS}$  (Tabla 1.8) mostraron en todos los casos desplazamientos a frecuencias más altas con respecto a los ligantes libres (Tabla 1.2), esto debido a la redistribución electrónica suscitada en la estructura de los ligantes tras la quelatación.

En la tabla 1.9 se presentan los resultados obtenidos en la RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  para los compuestos de coordinación de Zn y Cd, se puede observar que en general para ambos tipos de compuestos de coordinación, las señales correspondientes a  $C=Y$  ( $Y = O, S, Se$ ) aparecen a menores frecuencias, debido a la protección recibida por el carbono al disminuir el orden de enlace carbono-calcógeno, producto de la quelatación. Otra diferencia significativa con respecto a los ligantes libres, es que se pueden observar dos señales para los carbonos cercanos al nitrógeno de la piperidina, esto debido probablemente a un efecto de anclaje suscitado al momento de la quelatación.

Tabla 1.9: Caracterización de los Compuestos de Coordinación por RMN de  $^{13}C\{^1H\}$

Clave	$\delta = ^{13}C\{^1H\}$				
	$^iPr$		Piperidina		C=X (O, S)
	CH <sub>3</sub>	CH	CH <sub>2</sub>	NCH <sub>2</sub>	
<b>ZnL<sup>SO</sup></b>	15.1 (d), $^2J_{C-P} = 4.53$ Hz	29.8 (d), $^1J_{C-P} = 72.53$ Hz	23.9 (s), 25.0 (s)	43.0 (s), 44.7 (s)	163.1(s)
<b>ZnL<sup>SeO</sup></b>	17.1 (d), $^2J_{C-P} = 4.53$ Hz	31.6 (d), $^1J_{C-P} = 53.64$ Hz	25.4 (s), 26.6 (s)	49.5 (s), 51.9 (s)	163.1 (s)
<b>ZnL<sup>OS</sup></b>	15.8 (d), $^2J_{C-P} = 3.77$ Hz	26.0 (d), $^1J_{C-P} = 61.95$ Hz	24.8 (s), 27.2 (s)	46.4 (s), 48.6 (s)	170.8 (s)
<b>ZnL<sup>SS</sup></b>	16.7 (d), $^2J_{C-P} = 5.28$ Hz	31.1 (d), $^1J_{C-P} = 71.02$ Hz	24.9 (s), 26.1 (s)	46.6 (s), 49.1 (s)	173.0 (s)
<b>ZnL<sup>SeS</sup></b>	16.1 (d), $^2J_{C-P} = 14.3$ Hz	30.7 (d), $^1J_{C-P} = 63.47$ Hz	23.7 (s), 24.9 (s)	45.6 (s), 48.4 (s)	174.3 (s)
<b>CdL<sup>SO</sup></b>	16.9 (d), $^2J_{C-P} = 10.57$ Hz	31.4 (d), $^1J_{C-P} = 68.75$ Hz	24.8 (s), 25.9 (s)	43.5 (s), 44.0 (s)	164.3 (s)
<b>CdL<sup>SeO</sup></b>	16.8 (d), $^2J_{C-P} = 12.58$ Hz	31.8 (d), $^1J_{C-P} = 65.73$ Hz	25.15 (s), 26.24 (s)	45.18 (s)	164.5 (s)
<b>CdL<sup>OS</sup></b>	15.5 (d), $^2J_{C-P} = 11.22$ Hz	26.7 (d), $^1J_{C-P} = 68.8$ Hz	23.8 (s), 25.4 (s)	46.3 (s), 47.6 (s)	168.8 (s)
<b>CdL<sup>SS</sup></b>	17.0 (d), $^2J_{C-P} = 9.06$ Hz	31.5 (d), $^1J_{C-P} = 71.78$ Hz	24.8 (s), 26.1 (s)	46.9 (s), 49.6 (s)	173.0 (s)
<b>CdL<sup>SeS</sup></b>	16.4 (d), $^2J_{C-P} = 19.64$ Hz	31.1 (d), $^1J_{C-P} = 62.71$ Hz	23.8 (s), 25.0 (s)	45.8 (s), 48.8 (s)	174.2 (s)

### 1.4.2.2 Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo de los compuestos de coordinación de Zn y Cd

Al llevarse a cabo la formación de los compuestos de coordinación se observan cambios en las bandas de los espectros de infrarrojo con respecto a los espectros de los ligantes libres, lo que da muestra de la estructura del anillo formado. En primer lugar se encuentra la ausencia de la banda correspondiente a la vibración  $\nu(\text{NH})$ , lo cual es consistente con la forma aniónica de los ligantes al estar quelados a los respectivos metales. Al comparar las bandas asignadas para las vibraciones  $\nu(\text{P-N})$  en los ligantes y en los compuestos de coordinación, observamos que en los compuestos de coordinación en general se desplazan estas bandas hacia mayores números de onda, encontrando un intervalo de aparición para los compuestos de Zn desde  $\tilde{\nu}$  966 a 912  $\text{cm}^{-1}$  y para los compuestos de Cd de  $\tilde{\nu}$  964 a 915  $\text{cm}^{-1}$  (Tabla 1.10), mientras que para los ligantes (Tabla 1.5) se encuentra alrededor de  $\tilde{\nu}$  870  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabla 1.10: Resumen espectroscopia IR para los Compuestos de Coordinación.

Clave	$\nu$ : CH ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ : CN/CX (X= S, Se) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ : CO ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ : PN ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ : PX (X= O, S, Se) ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>ZnL<sup>SO</sup></b>	2960, 2929, 2868	1476	1428	930, 912	683, 662
<b>ZnL<sup>SeO</sup></b>	2961, 2926, 2849	1429	1476	966, 930	676, 525
<b>ZnL<sup>OS</sup></b>	2958, 2932, 2869	1498, 1249, 1000	-----	962, 917	664
<b>ZnL<sup>SS</sup></b>	2964, 2934, 2869	1492, 1246, 999	-----	949, 917	684, 664
<b>ZnL<sup>SeS</sup></b>	2960, 2928, 2863	1491, 1244, 1019	-----	966, 930	688, 650
<b>CdL<sup>SO</sup></b>	2960, 2929, 2851	1488	1430	932, 917	691, 664
<b>CdL<sup>SeO</sup></b>	2959, 2926, 2848	1429	1487	950, 915	559, 481
<b>CdL<sup>OS</sup></b>	2956, 2929, 2854	1507, 1248, 1020	-----	959, 922	662
<b>CdL<sup>SS</sup></b>	2963, 2933, 2852	1490, 1245, 999	-----	964, 917	680, 660
<b>CdL<sup>SeS</sup></b>	2959, 2929, 2863	1488, 1243, 1019	-----	963, 932	686, 655

Esto indica que al momento de la quelatación se da un incremento en el orden de enlace PN en comparación con el ligante libre. Las señales encontradas entre  $\tilde{\nu}$  698 y 500  $\text{cm}^{-1}$  para  $\nu(\text{P=X})$  en los ligantes (Tabla 1.5), tienden a encontrarse a menores valores en los compuestos de coordinación, encontrándose de ésta manera valores entre  $\tilde{\nu}$  688 y 525  $\text{cm}^{-1}$  para los compuestos de coordinación de Zn y  $\tilde{\nu}$  680 a 481  $\text{cm}^{-1}$  para los compuestos de coordinación de Cd (Tabla 1.10), lo que se debe a la formación del enlace MX, que debilita al enlace PX y provoca una reducción en su orden de enlace, resultando en frecuencias más bajas.



También al observar las bandas  $\nu(\text{CN})$ , se desplazan hacia frecuencias más altas en los compuestos de coordinación de Zn y Cd (Tabla 1.10) lo que demuestra el aumento del orden de enlace C–N. En general este cambio en las frecuencias de vibración de los compuestos de coordinación, se da debido a que al realizarse la coordinación, la densidad electrónica puede ser distribuida dentro del anillo y se genera una resonancia que aumenta o disminuye el orden de enlace en el esqueleto XPNCY según sea el caso.

#### 1.4.2.3 Estructuras cristalinas de los compuestos de coordinación $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$ , $\text{ZnL}^{\text{OS}}$ , $\text{CdL}^{\text{SeO}}$ , $\text{CdL}^{\text{OS}}$ , $\text{CdL}^{\text{SS}}$ y $\text{CdL}^{\text{SeS}}$

De los Compuestos  $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$  y  $\text{ZnL}^{\text{OS}}$  (Figura 1.29),  $\text{CdL}^{\text{OS}}$ ,  $\text{CdL}^{\text{SS}}$  y  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$  (Figura 1.30) y  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$  (Figura 1.31), fue posible obtener cristales adecuados para difracción de rayos X. Todos estos compuestos cristalizaron por difusión, con mezclas de disolventes diclorometano/hexano a  $-10^\circ\text{C}$ . En la tabla 1.11 se enlistan los principales datos cristalográficos, en la tabla 1.12 se pueden apreciar los principales ángulos y distancias de enlace para todos los compuestos, menos para el compuesto  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$ , para el cual se tienen los valores en forma de lista en la figura 1.31.

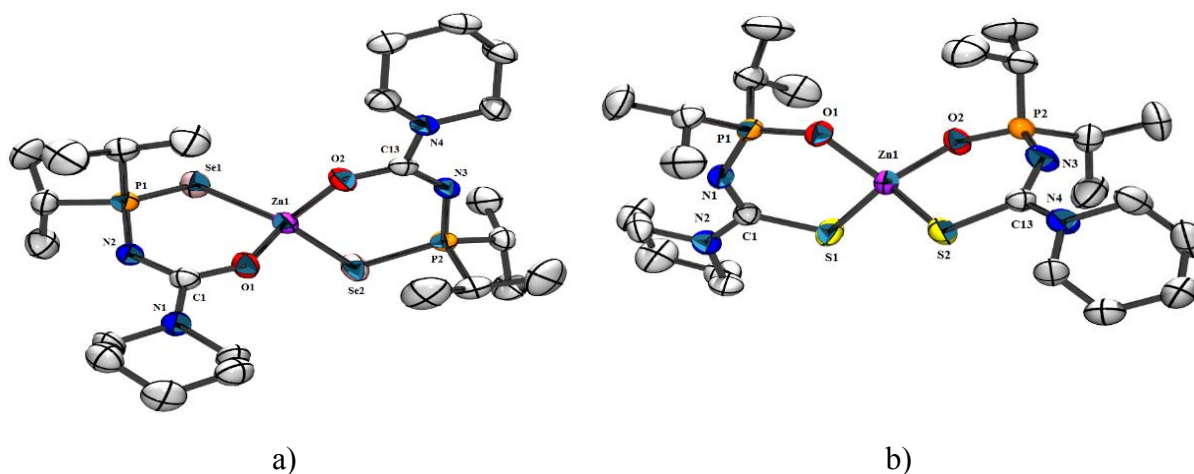


Figura 1.29: Estructuras moleculares de los Compuestos de Coordinación  $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$  a) y  $\text{ZnL}^{\text{OS}}$  b) al 50% de probabilidad, todos los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Las estructuras moleculares de los compuestos de coordinación  $ZnL^{SeO}$  (Figura 1.29(a)),  $ZnL^{OS}$  (Figura 1.29(b)),  $CdL^{OS}$  (Figura 1.30(a)),  $CdL^{SS}$  (Figura 1.30(b)) y  $CdL^{SeS}$  (Figura 1.30(c)), pueden ser descritas como bisquelatos con una geometría tetraédrica distorsionada, formados por dos anillos de 6 miembros con conformaciones de media-silla, en las cuales los átomos de fósforo están en la posición apical. Los promedios de ángulos de enlace son  $109.36^\circ$ ,  $109.53^\circ$ ,  $109.45^\circ$ ,  $109.54^\circ$ ,  $109.51^\circ$  respectivamente. Como se esperaría el promedio de ángulos de mordida es más agudo ( $105.95^\circ$  para  $ZnL^{SeO}$ ,  $104.01^\circ$  para  $ZnL^{OS}$ ,  $99.4^\circ$  para  $CdL^{OS}$ ,  $106.45^\circ$  para  $CdL^{SS}$  y  $105.64^\circ$  para  $CdL^{SeS}$ ) esto debido probablemente a la constricción impuesta por los ligantes alrededor de los centros metálicos. Por su parte, el promedio de distancias de enlace Zn-S en el compuesto  $ZnL^{OS}$  es  $2.2977 \text{ \AA}$ , mientras que el promedio para Zn-O en el mismo compuesto es  $1.9577 \text{ \AA}$ , estos valores están acordes con lo encontrado en la literatura, donde Safin y colaboradores<sup>[56]</sup> reportan un compuesto del tipo  $[Zn\{^iPrO_2P(O)NC(S)C_6H_5-\eta^2-O,S\}_2]$  con promedio de enlace Zn-S y Zn-O  $2.288$  y  $1.962 \text{ \AA}$  respectivamente.

Tabla 1.11: Principales datos cristalográficos para los compuestos de coordinación de Zn y Cd.

Compuesto	ZnL <sup>SeO</sup>	ZnL <sup>OS</sup>	CdL <sup>SeO</sup>	CdL <sup>OS</sup>	CdL <sup>SS</sup>	CdL <sup>SeS</sup>
<b>Fórmula empírica</b>	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> Zn	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Zn	C <sub>48</sub> H <sub>96</sub> N <sub>8</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cd <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cd	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Cd	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cd
<b>PM</b>	709.98	616.09	1513.84	663.12	695.24	789.04
<b>Temp. reco. datos (K)</b>	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	P -1	P 2 <sub>1</sub> /n	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /n	P -1	C 2/c
<b>a (Å)</b>	9.0915(3)	11.9623(2)	11.8582(11)	11.9249	9.9720(2)	16.1883(2)
<b>b (Å)</b>	11.0372(3)	11.1902(2)	13.3662(12)	11.0983(2)	13.3201(2)	17.1917(2)
<b>c (Å)</b>	16.6969(5)	23.5940(3)	21.3305(18)	24.2600(5)	13.5216(2)	13.48050(10)
<b>α (°)</b>	98.7490(10)	90	90	90	86.0570(10)	90
<b>β (°)</b>	91.2890(10)	91.540(1)	102.189(5)	90.3960(10)	68.82	113.1140(10)
<b>γ (°)</b>	102.3670(10)	90	90	90	82.7220(10)	90
<b>U (Å<sup>3</sup>)</b>	1614.89(8)	3157.17(9)	3304.6(5)	3210.64(10)	1660.70(5)	3450.52(7)
<b>Z</b>	2	4	2	4	2	4
<b>D<sub>calc.</sub> (Mgm<sup>-3</sup>)</b>	1.460	1.296	1.521	1.372	1.390	1.519
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	3.139	1.038	2.986	0.936	1.025	2.976
<b>F(000)</b>	728	1312	1528	1384	724	1592
<b>Reflexiones medidas</b>	14088	27833	18822	15124	19444	14591
<b>Reflexiones independietes (R<sub>int</sub>)</b>	5926 (0.0456)	5765 (0.0399)	6013 (0.0681)	5884 (0.0365)	6095 (0.0281)	3157 (0.0433)
<b>R R' Finales</b>	0.0295, 0.0607	0.0296, 0.0751	0.0359, 0.0578	0.0298, 0.0597	0.0288, 0.0757	0.0312, 0.0792
<b>GF</b>	0.920	1.036	0.874	0.948	1.051	0.988

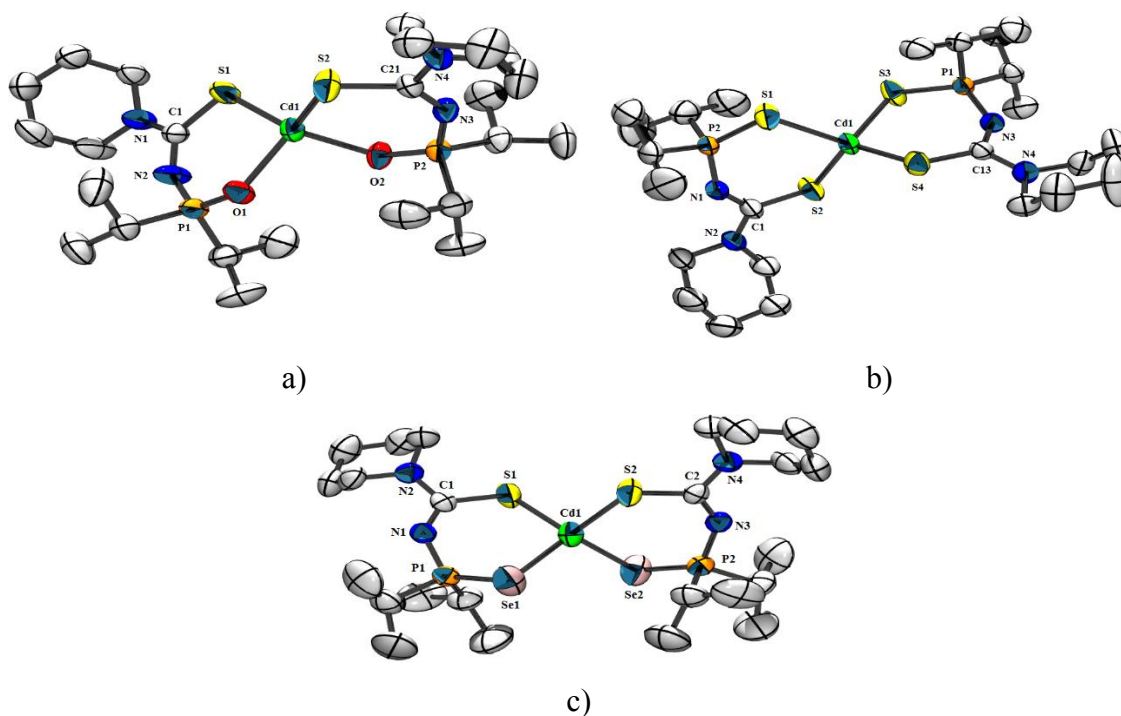


Figura 1.30: Estructuras moleculares de los Compuestos de Coordinación  $\text{CdL}^{\text{OS}}$  a),  $\text{CdL}^{\text{SS}}$  b) y  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$  al 50% de probabilidad, todos los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

En el compuesto  $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$  (Figura 1.29(a)), el promedio de distancias de enlace Zn-O es 1.9489 Å, la cual es dos centésimas más pequeña que su contraparte en el compuesto  $\text{ZnL}^{\text{OS}}$  (Figura 1.29(b)), sin embargo es una diferencia demasiado pequeña para representar una diferencia significativa, esta distancia está acorde con lo encontrado en el compuesto  $[\text{Zn}(\text{SON}(\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2)_2]$ ,<sup>[38]</sup> reportado por el grupo de O'Brien, en donde el promedio de distancias de enlace Zn-O es 1.972 Å. Así mismo el promedio de distancias de enlace Zn-Se en el mismo compuesto es 2.4194 Å, la cual es un tanto más corta que la reportada por Afzaal y colaboradores, para el compuesto  $[\text{Zn}\{(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{N}\}_2]$ <sup>[34c]</sup> que está alrededor de 2.475 Å.

Por otro lado las distancias de enlace Cd-S encontradas en los compuestos  $\text{CdL}^{\text{OS}}$ ,  $\text{CdL}^{\text{SS}}$  y  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$  están en el intervalo de 2.4534-2.526 Å y son todas comparables a las reportadas para  $[\text{Cd}\{\text{p-BrC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{S})\text{NHP}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_2]$ <sup>[62]</sup> y  $[\text{Cd}(\text{N}(\text{SCNR}_2)_2)_2]$  (R = Me, Et)<sup>[38]</sup> de 2.534

y 2.5065 Å respectivamente. En el mismo sentido, los promedios de distancias de enlace de Cd-O y Cd-Se en los compuestos CdL<sup>OS</sup> y CdL<sup>SeS</sup> son 2.1765 y 2.6326 Å respectivamente y son comparativamente acordes a las encontradas para los compuestos [Cd{p-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(S)NHP(O)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>[62]</sup> (2.3785 Å) y [MeCd{(SePiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}]<sub>2</sub><sup>[34b]</sup> (2.78 Å).

Tabla 1.12: Principales distancias y ángulos de enlace para las estructuras moleculares de los compuestos de coordinación.

Clave	Principales distancias de enlace (Å)	Principales ángulos de enlace (°)
ZnL <sup>SeO</sup>	Zn1-O1 1.9482(17), Zn1-O2 1.9497(17), Zn1-Se1 2.4225(4), Zn1-Se2 2.4163(4), Se1-P1 2.1846(7), P1-N2 1.595(2), N2-C1 1.332(3), C1-O1 1.276(3)	O1-Zn1-O2 101.13(8), O1-Zn1-Se1 105.07(5), O1-Zn1-Se2 112.37(6), O2-Zn1-Se1 116.46(5), O2-Zn1-Se2 106.83(5), Se1-Zn1-Se2 114.301(16), C1-O1-Zn1 132.87(16), P1-Se1-Zn1 92.60(2), Se1-P1-N2 119.66(3), P1-N2-C1 128.30(18)
ZnL <sup>OS</sup>	Zn1-O1 1.9524(12), Zn1-O2 1.9631(13), Zn1-S1 2.2942(6), Zn1-S2 2.3012(6), P1-O1 1.5148(12), P1-N1 1.5996(16), N1-C1 1.304(2), C1-S1 1.7530(19)	O1-Zn1-O2 104.61(6), O1-Zn1-S1 104.68(4), O1-Zn1-S2 117.64(4), O2-Zn1-S1 116.22(4), O2-Zn1-S2 103.33(4), S1-Zn1-S2 110.72(2), C1-S1-Zn1 107.15(7), P1-O1-Zn1 123.00(82), O1-P1-N1 119.44(3), P1-N1-C1 134.55(14)
CdL <sup>OS</sup>	Cd1-O1 2.1826(17), Cd1-O2 2.1705(16), Cd1-S1 2.4592(7), Cd1-S2 2.4534(8), O1-P1 1.5114(18), P1-N2 1.599(2), N2-C1 1.294(3), C1-S1 1.749(3)	O1-Cd1-O2 103.22(7), O1-Cd1-S1 98.88(5), O1-Cd1-S2 116.53(5), O2-Cd1-S1 119.17(5), O2-Cd1-S2 99.93(5), S1-Cd1-S2 118.94(3), Cd1-O1-P1 121.41(10), O1-P1-N2 120.20(11), P1-N2-C1 140.0(2), N2-C1-S1 127.18(3), C1-S1-Cd1 107.19(9)
CdL <sup>SS</sup>	Cd1-S1 2.5201(7), Cd1-S2 2.4994(7), Cd1-S3 2.5157(7), Cd1-S4 2.526(6), S1-P2 2.0065(8), P2-N1 1.5999(19), N1-C1 1.309(3), C1-S2 1.751(2)	S1-Cd1-S2 106.75(2), S1-Cd1-S3 114.05(3), S1-Cd1-S4 100.16(14), S2-Cd1-S3 104.93(3), S2-Cd1-S4 126.2(2), S3-Cd1-S4 105.15(19), Cd1-S1-P2 99.78(3), S1-P2-N1 121.46(8), P2-N1-C1 139.06(17), N1-C1-S2 127.39(5), C1-S2-Cd1 107.49(3)
CdL <sup>SeS</sup>	Cd1-S1 2.5056(8), Cd1-Se2 2.6326(4), Se2-P1 2.1658(8), P1-N2 1.596(2), N2-C1 1.314(3), C1-S1 1.749(3),	S1-Cd1-S1(#1) 114.08(4), S1-Cd1-Se2 105.645(18), Se2-Cd1-Se2(#1) 116.67(2), Cd1-Se2-P1 90.58(2), Se2-P1-N2 117.33(9), P1-N2-C1 133.36(1), N2-C1-S1 127.0(2), C1-S1-Cd1 110.40(9)

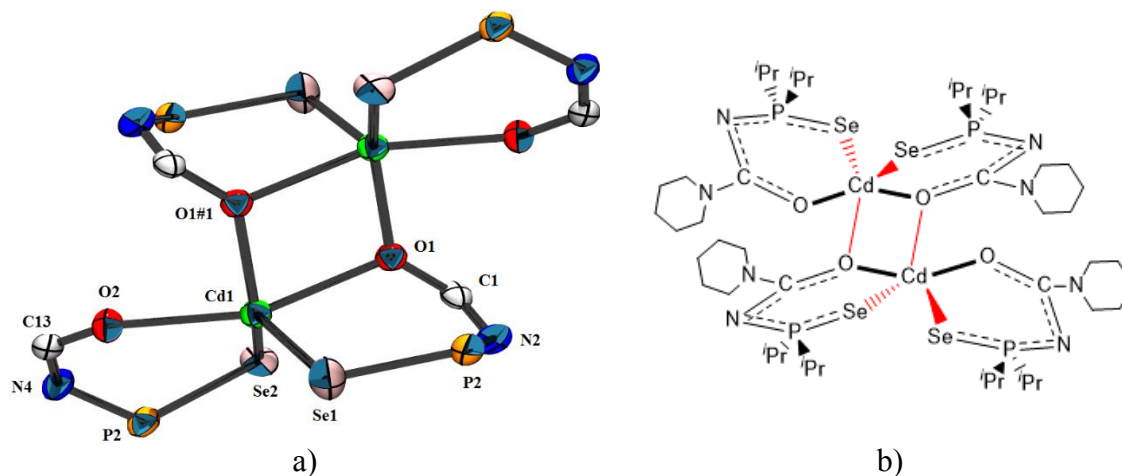


Figura 1.31: a) Estructura molecular del compuesto  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$  al 30% de probabilidad, todos los átomos de hidrógeno y los sustituyentes han sido omitidos para mayor claridad. Principales distancias de enlace en (Å) y principales ángulos de enlace en ( $^{\circ}$ ): Cd1-O1 2.402(2), Cd1-O1(#1) 2.272(2), Cd1-O2 2.259(2), Cd1-Se1 2.6153(6), Cd1-Se2 2.638(2), O2-C13 1.270(4), C13-N4 1.330(4), N4-P2 1.596(3), P2-Se2 2.248(3), O1-Cd1-O2 156.92(8), O1-Cd1-Se1 92.16(6), O1-Cd1-Se2 89.38(8), O1-Cd1-O1(#1) 71.25(9), O2-Cd1-O1(#1) 87.26(8), O2-Cd1-Se1 103.86(7), O2-Cd1-Se2 95.73(8), Se1-Cd1-O1(#1) 111.63(6), Se1-Cd1-Se2 122.34(15), Se2-Cd1-O1(#1) 123.14(16); (b) Representación esquemática del compuesto bimetalico  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$ .

En la figura 1.31 (a) se puede apreciar la estructura molecular para el compuesto  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$ , la estructura representa un compuesto bimetalico centrosimétrico, constituido por la interacción de dos moléculas de  $[\text{Cd}\{\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NC}(\text{O})\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{-}\eta^2\text{-Se}_2\text{O}\}_2]$  por medio del fragmento  $\text{C}=\text{O}$ ; esto difiere de lo encontrado en la literatura para compuestos similares de Cd,<sup>[56, 62-63]</sup> para los cuales se reportan estructuras bimetalicas donde los fragmentos que sirven como puente son  $\text{C}=\text{S}$ . El compuesto  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$  contiene dos tipos diferentes de ligantes aniónicos, dos tridentados que permiten el puente entre los átomos de cadmio y dos bidentados terminales.

Los cationes de Cd(II) se encuentran en un ambiente trigonal-bipiramidal distorsionado con centro de coordinación  $\text{CdSe}_2\text{O}_3$ . Para hallar el lugar en el cual se encuentra posicionada esta estructura con respecto a la transición de bipirámide-trigonal  $\leftrightarrow$  tetraedro, se calculó el valor de  $\Delta\Sigma\theta$  a partir de la ecuación 1.23:

$$\Delta\Sigma\theta = \Sigma\theta_{ec} - \Sigma\theta_{ax}. \quad \text{Ec. 1.24}$$

donde  $\Sigma\theta_{ec}$  se refiere a la sumatoria de ángulos de enlace ecuatoriales y  $\Sigma\theta_{ax}$  hace alusión a la sumatoria de ángulos de enlace axiales, siendo un  $\Delta\Sigma\theta = 0^\circ$  un tetraedro perfecto y un  $\Delta\Sigma\theta = 90^\circ$  una bipirámide trigonal perfecta.<sup>[64]</sup> Sustituyendo en la ecuación los valores encontrados a partir de la estructura representada en la figura 1.31 se tiene:

$$\Delta\Sigma\theta = 357.11^\circ - 286.85^\circ$$

$$\Delta\Sigma\theta = 70.26^\circ$$

El resultado encontrado, apunta a que como se puede apreciar evidentemente en la figura 1.31, la estructura tiene una tendencia hacia la bipirámide-trigonal.

En la figura 1.31 (b) se ilustran en rojo los átomos ecuatoriales. El ángulo de enlace (O1-Cd1-O2) entre los átomos apicales de las estructuras bipiramidales es más agudo ( $156.92^\circ$ ) que el de una estructura bipiramidal perfecta ( $180^\circ$ ), sin embargo el promedio de los ángulos de enlace de los átomos ecuatoriales con respecto a los apicales es  $89.94^\circ$ , siendo este valor bastante cercano a los  $90^\circ$ . Estos valores son congruentes con lo encontrado por Safin y colaboradores,<sup>[56]</sup> quienes en un compuesto de Cd con estructura bipiramidal similar ( $CdO_2S_3$ ), pero con átomos de azufre puenteando (C=S) y como segundo átomo donador oxígeno (P=O), reportan un ángulo entre los átomos apicales de S de  $143.94^\circ$  y un promedio de ángulos de enlace de los átomos ecuatoriales con respecto de los ecuatoriales de  $89.5^\circ$ .

La distancia de enlace Cd1-O1 ( $2.401 \text{ \AA}$ ) es más larga que la distancia Cd1-O1(#1) ( $2.272 \text{ \AA}$ ), probablemente debido a que la interacción entre los dos fragmentos  $[Cd\{^iPr_2P(Se)NC(O)NC_5H_{10}-\eta^2-Se,O\}_2]$ , se da por medio del alargamiento del enlace Cd-O del ligante que participa en el puente, para hacer posible el enlace “extra” entre el oxígeno de la función C=O y el átomo de Cd de la otra molécula.

En general las distancias de enlace descritas para todas las estructuras obtenidas, son iguales o mayores a las sumatorias de los radios covalentes (Zn-O ( $1.91 \text{ \AA}$ ), Zn-S ( $2.30 \text{ \AA}$ ), Zn-Se ( $2.42 \text{ \AA}$ ), Cd- ( $2.10 \text{ \AA}$ ), Cd-S ( $2.49 \text{ \AA}$ ) y Cd-Se ( $2.64 \text{ \AA}$ )<sup>[65]</sup>), evidenciando así la presencia de un enlace sencillo metal-calcógeno en todos los casos.

## 1.5 Notas y referencias

---

- [1] a) F. Maury, *Chem. Vap. Deposition* **1996**, *2*, 113-116; b) A. N. Gleizes, *Chem. Vap. Deposition* **2000**, *6*, 155-173; c) S. L. Cumberland, K. M. Hanif, A. Javier, G. A. Khitrov, G. F. Strouse, S. M. Woessner and C. S. Yun, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1576-1584.
- [2] D. Barreca, E. Tondello, D. Lydon, T. R. Spalding and M. Fabrizio, *Chem. Vap. Deposition* **2003**, *9*, 93-98.
- [3] M. A. Malik, M. Afzaal and P. O'Brien, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *110*, 4417-4446.
- [4] I. D. Rojas-Montoya, A. Santana-Silva, V. Garcia-Montalvo, M.-A. Munoz-Hernandez and M. Rivera, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 4702-4710.
- [5] R. S. Mane and C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* **2000**, *65*, 1-31.
- [6] H. M. Manasevit, *J. Cryst. Growth* **1981**, *55*, 1-9.
- [7] V. N. Semyonov, E. M. Averbach and L. A. Michalyeva, *Zh. Neorg. Khim.* **1979**, *24*, 911-915.
- [8] M. Krunk, E. Mellikov and E. Sork, *Thin Solid Films* **1986**, *145*, 105-109.
- [9] a) I. G. Dance, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1037-1104; b) M. B. Hursthouse, O. F. Z. Khan, M. Mazid, M. Motevalli and P. O'Brien, *Polyhedron* **1990**, *9*, 541-544; c) O. F. Z. Khan and P. O'Brien, *Polyhedron* **1991**, *10*, 325-332.
- [10] a) J. G. Brennan, T. Siegrist, P. J. Carroll, S. M. Stuczynski, L. E. Brus and M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4141-4143; b) J. G. Brennan, T. Siegrist, P. J. Carroll, S. M. Stuczynski, P. Reynders, L. E. Brus and M. L. Steigerwald, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 403-409.
- [11] D. Zeng, M. J. Hampden-Smith and E. N. Duesler, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5376-5377.
- [12] P. J. Blower, J. R. Dilworth, J. P. Hutchinson and J. A. Zubietta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1533-1541.
- [13] a) M. Bochmann, G. C. Bwembya, R. Grinter, A. K. Powell, K. J. Webb, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik and M. A. Mazid, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2290-2296; b) M. Bochmann, K. Webb, M. Harman and M. B. Hursthouse, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 638-639; c) M. Bochmann and K. J. Webb, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2325-2329; d) M. Bochmann, K. J. Webb, M. B. Hursthouse and M. Mazid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2317-2323.
- [14] Y. Takahashi, R. Yuki, M. Sugiura, S. Motojima and K. Sugiyama, *J. Cryst. Growth* **1980**, *50*, 491-497.
- [15] M. A. H. Evans and J. O. Williams, *Thin Solid Films* **1982**, *87*, L1-L2.
- [16] G. C. Bwembya, X. Song and M. Bochmann, *Chem. Vap. Deposition* **1995**, *1*, 78-80.
- [17] D. M. Frigo, O. F. Z. Khan and P. O'Brien, *J. Cryst. Growth* **1989**, *96*, 989-992.
- [18] R. D. Pike, H. Cui, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, T. N. Blanton, A. A. Wernberg and H. J. Gysling, *Thin Solid Films* **1993**, *224*, 221-226.
- [19] R. Nomura, T. Murai, T. Toyosaki and H. Matsuda, *Thin Solid Films* **1995**, *271*, 4-7.
- [20] N. I. Fainer, M. L. Kosinova, Y. M. Rumyantsev, E. G. Salman and F. A. Kuznetsov, *Thin Solid Films* **1996**, *280*, 16-19.
- [21] M. Chunggaze and J. McAleese, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **1998**, 833-834.
- [22] B. Ludolph and M. A. Malik, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **1998**, 1849-1850.
- [23] M. Chunggaze, M. Azad Malik and P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2433-2437.
- [24] M. B. Hursthouse, M. A. Malik, M. Motevalli and P. O'Brien, *Polyhedron* **1992**, *11*, 45-48.
- [25] a) M. A. Malik and P. O'Brien, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1994**, *3*, 171-175; b) M. B. Hursthouse, M. A. Malik, M. Motevalli and P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 949-955.
- [26] a) D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maragno, R. Seraglia, E. Tondello, A. Venzo, V. Krishnan and H. Bertagnolli, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 59-67; b) D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maragno and E. Tondello, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, G428-G435.



- [27] E. Tiekink, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2000**, *56*, 1176.
- [28] a) A. Schmidpeter, R. Böhm and H. Groeger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 704-704; b) A. Schmidpeter and K. Stoll, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 252-253; c) A. Schmidpeter and K. Stoll, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 549-550.
- [29] P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams and J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2489-2495.
- [30] C. Silvestru and J. E. Drake, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 117-216.
- [31] T. Q. Ly and J. D. Woollins, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 451-481.
- [32] V. Garcia-Montalvo, J. Novosad, P. Kilian, J. Derek Woollins, A. M. Z. Slawin, P. Garcia y Garcia, M. Lopez-Cardoso, G. Espinosa-Perez and R. Cea-Olivares, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1025-1030.
- [33] a) M. Afzaal, S. M. Aucott, D. Crouch, P. O'Brien, J. D. Woollins and J. H. Park, *Chem. Vap. Deposition* **2002**, *8*, 187-189; b) M. Afzaal, D. Crouch, P. O'Brien and J.-H. Park, *MRS Online Proceedings Library* **2002**, *730*, null-null.
- [34] a) D. J. Crouch, P. O'Brien, M. A. Malik, P. J. Skabara and S. P. Wright, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2003**, 1454-1455; b) M. Afzaal, D. Crouch, M. A. Malik, M. Motevalli, P. O'Brien and J.-H. Park, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 639-640; c) M. Afzaal, D. Crouch, Mohammad A. Malik, M. Motevalli, P. O'Brien, J.-H. Park and J. D. Woollins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 171-177; d) M. Afzaal, D. J. Crouch, P. O'Brien, J. Raftery, P. J. Skabara, A. J. P. White and D. J. Williams, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 233-237.
- [35] D. Cupertino, D. J. Birdsall, A. M. Z. Slawin and J. D. Woollins, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *290*, 1-7.
- [36] K. Ramasamy, M. A. Malik, P. O'Brien and J. Raftery, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1460-1463.
- [37] K. E. Armstrong, J. D. Crane and M. Whittingham, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 784-787.
- [38] K. Ramasamy, M. A. Malik, M. Helliwell, J. Raftery and P. O'Brien, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1471-1481.
- [39] M. A. Malik and P. O'Brien, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2009**, *1148-PP07-06*.
- [40] F. D. Sokolov, V. V. Brusko, N. G. Zabiroy and R. A. Cherkasov, *Curr. Org. Chem.* **2006**, *10*, 27-42.
- [41] R. M. Kamalov, M. G. Zimin and A. N. Pudovik, *Russ. Chem. Rev.* **1985**, *54*, 1210-1226.
- [42] a) N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley in *CHAPTER 12 - COMPOUNDS CONTAINING BORON, SILICON, PHOSPHORUS, SULFUR, OR HALOGEN*, Eds.: N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley), Academic Press, San Diego, **1990**, pp. 355-385; b) G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, **2001**, p. 366.
- [43] a) D. J. Birdsall, J. Green, T. Q. Ly, J. Novosad, M. Necas, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins and Z. Zak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1445-1452; b) A. Ziegler, V. P. Botha and I. Haiduc, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *15*, 123-128; c) T. Q. Ly, A. M. Z. Slawin and J. D. Woollins, *Polyhedron* **1999**, *18*, 1761-1766; d) R. Spence, J. Swan and S. Wright, *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 2359-2370; e) I. Ojima, K.-y. Akiba and N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2559-2562.
- [44] a) H. Groeger and A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3216-3224; b) A. Schmidpeter and H. Groeger, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3052-3062.
- [45] I. Ojima, T. Iwamoto, T. Onishi, N. Inamoto and K. Tamaru, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1501-1502.
- [46] V. A. Trush, K. E. Gubina, V. M. Amirkhanov, J. Swiatek-Kozłowska and K. V. Domasevitch, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1007-1014.
- [47] V. Montiel-Palma, E. Huitrón-Rattinger, S. Cortés-Llamas, M.-Á. Muñoz-Hernández, V. García-Montalvo, E. López-Honorato and C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 3743-3750.

- [48] E. L. Honorato. *Estudio comparativo de los complejos  $MX_6E$  de Bismuto(III) con los complejos de Indio(III), empleando ligantes quelato inorgánicos*. Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), 2002, p. 75.
- [49] A. Y. R. Sánchez. *Estudio comparativo de la estereoactividad del par electrónico libre en complejos de Bi e In, utilizando ligantes  $Ph_2P(O)NHC(S)NR_2$  y  $Ph_2P(O)NHP(S)Ph_2$* . Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Tlaxcala, 2005, p. 95.
- [50] D. Safin, M. Bolte and M. Babashkina, *Transition Met. Chem. (London)* **2009**, *34*, 43-49.
- [51] M. G. Babashkina, D. A. Safin and Y. Garcia, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2234-2236.
- [52] R. C. Luckay, X. Sheng, C. E. Strasser, H. G. Raubenheimer, D. A. Safin, M. G. Babashkina and A. Klein, *Dalton Trans.* **2009**, 4646-4652.
- [53] F. D. Sokolov, M. G. Babashkina, F. Fayon, A. I. Rakhmatullin, D. A. Safin, T. Pape and F. Ekkehardt Hahn, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 167-172.
- [54] D. A. Safin, P. S. Mdluli, N. Revaprasadu, K. Ahmad, M. Afzaal, M. Helliwell, P. O'Brien, E. R. Shakirova, M. G. Babashkina and A. Klein, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4233-4240.
- [55] H. L. Milton, M. V. Wheatley, A. M. Z. Slawin and J. D. Woollins, *Polyhedron* **2004**, *23*, 3211-3220.
- [56] F. D. Sokolov, D. A. Safin, N. G. Zabiroy, V. V. Brusko, B. I. Khairutdinov, D. B. Krivolapov and I. A. Litvinov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 2027-2034.
- [57] O. K. hl, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy : a Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic chemist*, Springer, Berlin, **2008**, p. 131.
- [58] C. N. R. Rao and R. Venkataraghavan, *Spectrochimica Acta* **1962**, *18*, 541-547.
- [59] B. A. Demko and R. E. Wasylshen, *Dalton Trans.* **2008**, 481-490.
- [60] M. T. Ng, P. A. W. Dean and J. J. Vittal, *Dalton Trans.* **2004**, 2890-2894.
- [61] M. Bochmann, G. C. Bwembya, M. B. Hursthouse and S. J. Coles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2813-2817.
- [62] D. A. Safin, A. Klein, M. G. Babashkina, H. Nöth, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov and H. Kozlowski, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1504-1510.
- [63] D. A. Safin, M. G. Babashkina, A. Klein, H. Nöth, M. Bolte and D. B. Krivolapov, *Polyhedron* **2010**, *29*, 1837-1841.
- [64] a) U. Kolb, M. Beuter and M. Draeger, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4522-4530; b) R. Cea-Olivares, V. García-Montalvo and M. M. Moya-Cabrera, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 859-872.
- [65] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan and S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.



**CAPÍTULO 2:**  
**ESTANDARIZACIÓN DE LA TÉCNICA DE DEPÓSITO Y EVALUCACIÓN DE**  
**LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN COMO PRECURSORES**  
**UNIMOLECULARES**



## 2.1 Películas Delgadas

Dentro de la literatura se encuentran diversas aproximaciones referentes al término “películas delgadas” (Thin Films por el término en inglés),<sup>[1]</sup> dentro de estas el común denominador está en que una película delgada es un material con un espesor que va desde unos pocos nanómetros hasta máximo 10  $\mu\text{m}$ , el cual puede ser creado por la condensación, reacción atómica, iónica o molecular de especies sobre un sustrato dado. La discusión acerca del espesor de una película delgada lleva incluso a dar tres subdivisiones dentro de la definición anterior, 1) películas ultra delgadas (espesor desde unos pocos  $\text{\AA}$  hasta máximo 100  $\text{\AA}$ ), 2) películas delgadas o muy delgadas (espesor desde 100  $\text{\AA}$  hasta 1000  $\text{\AA}$ ) y 3) películas comparativamente más gruesas a los anteriores dos tipos (espesor desde 1000  $\text{\AA}$  hasta máximo 10  $\mu\text{m}$ ).<sup>[1a]</sup>

Sin importar cuál sea el límite usado para encuadrar una película delgada, idealmente esta puede ser definida de manera matemática, como un material sólido contenido entre dos planos paralelos, extendido infinitamente en dos direcciones (digamos  $x,y$ ) pero restringido a lo largo de una tercera dirección ( $z$ ), la cual es perpendicular a los planos  $x-y$ . La dimensión a lo largo de la dirección  $z$  se conoce como el espesor ( $d$  o  $t$ ) de la película. Esta magnitud puede variar desde el límite de  $d \rightarrow 0$  hasta máximo 10  $\mu\text{m}$ . Sin embargo una película real, se desvía considerablemente del caso ideal ya que estos dos planos (superficies tanto del sustrato como de la película formada) nunca son exactamente paralelos, incluso aunque estén construidos bajo las más estrictas condiciones experimentales de depósito, debido a todas las imperfecciones a escala nanométrica o incluso micrométrica existentes tanto en el sustrato de depósito como en la película formada.<sup>[1a]</sup>

Históricamente las películas delgadas han sido usadas por más de 50 años en la construcción de dispositivos electrónicos, como recubrimientos ópticos, como recubrimientos para partes decorativas entre otras.<sup>[1c]</sup> Las películas delgadas son depositadas en un sustrato por evaporación térmica, descomposición química y/o la evaporación de materiales por la irradiación de especies energéticas o fotones. El crecimiento de las películas delgadas exhibe las siguientes características<sup>[1b]</sup>:

- a) El inicio de una película delgada se da por el proceso de nucleación aleatoria, seguida del crecimiento en islas.

- b) La nucleación y el crecimiento de islas, están sujetas a varias condiciones de depósito, como la temperatura de depósito, la tasa de crecimiento, la química del sustrato.
- c) La microestructura de la película (defectos y vacancias etc.) depende de las condiciones de depósito y de los estadios de nucleación.
- d) Las propiedades básicas de la película, tales como la composición, fase cristalina y orientación, espesor y microestructura están controladas por las condiciones de depósito.

Estos materiales exhiben propiedades únicas que no pueden ser observadas en el material volumétrico, mismas que son derivadas en gran parte de los procesos de crecimiento atómico o molecular brindado por las diferentes técnicas de depósito, por ejemplo, efectos de confinamiento cuántico debidos al tamaño.<sup>[1c]</sup>

### **2.1.1 Procesos de crecimiento de películas delgadas**

Una película delgada es siempre formada por un proceso que envuelve la nucleación y crecimiento de la misma. El término nucleación se refiere a la fase inicial de crecimiento de un depósito, en el cual se lleva a cabo la adsorción por parte del sustrato de pequeños grupos de átomos (*clusters*) llamados núcleos. Un núcleo de acuerdo a su tamaño puede ser, subcrítico, crítico o súper crítico. Por debajo de cierto tamaño un núcleo es subcrítico porque su crecimiento no es energéticamente favorable. Por el contrario, un núcleo de tamaño crítico tiene una probabilidad más alta de crecer que de desaparecer. Un núcleo supercrítico resulta de un núcleo crítico que ha ganado uno o más átomos.<sup>[2]</sup> En la figura 25 se puede encontrar una secuencia de crecimiento de una película delgada seguida por imágenes de microscopía de transmisión electrónica. Después de que un sustrato se somete a un vapor incidente, se puede observar una distribución uniforme de *clusters* o islas que se mueven rápidamente por la superficie del sustrato, en esta etapa los primeros núcleos incorporan para sí átomos y núcleos de tamaño subcrítico para que el crecimiento de islas se haga cada vez más favorable (Figura 2.1(a)). El siguiente estadio envuelve el surgimiento de islas por el fenómeno de coalescencia, el cual en ciertos casos es líquido especialmente a presiones altas (Figura 2.1(b)). La coalescencia decrece la densidad de islas, resultando en partes desnudas del sustrato donde enseguida el proceso de nucleación va a ocurrir de nuevo (Figura 2.1(c)). Las fases cristalográficas y las orientaciones son frecuentemente preservadas en las islas y

en interfaces entre partículas desorientadas que coalescen. La coalescencia continua resulta en el desarrollo de redes que se conectan a través de canales (Figura 2.1(d)). Con el subsecuente depósito de más material proveniente de la fase de vapor, los canales se llenan dejando atrás los huecos que antes existían hasta obtener una película continua (Figura 2.1(e)). Esta secuencia de eventos ocurre dentro de las primeras etapas del depósito, típicamente dentro de los primeros cientos de angstroms de espesor.<sup>[3]</sup>

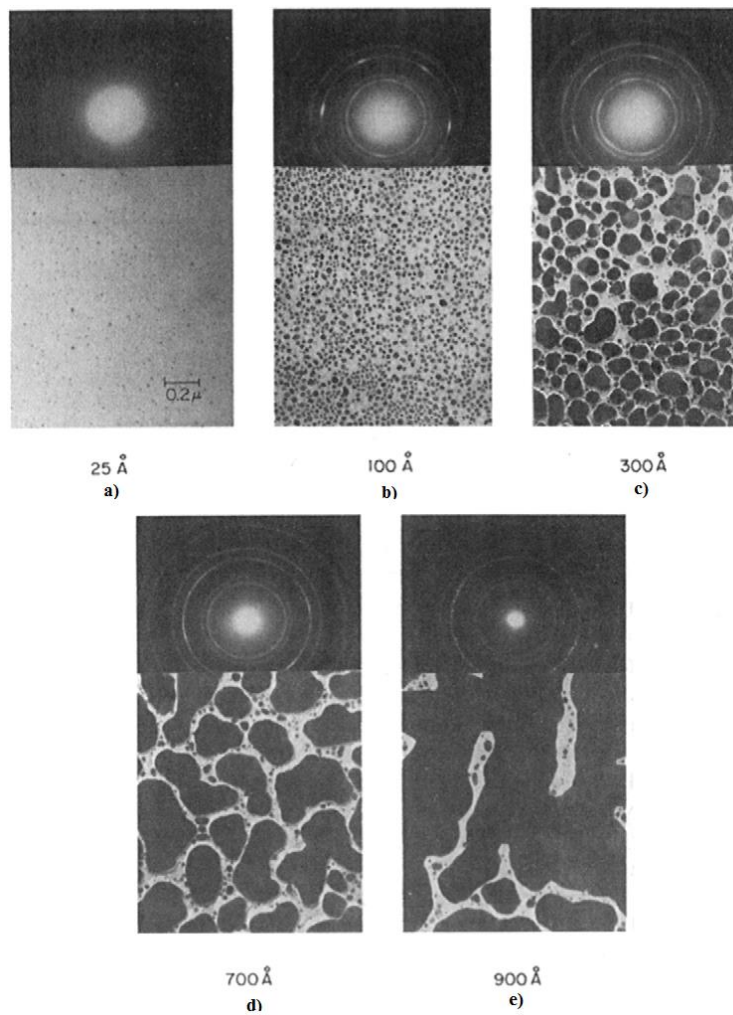


Figura 2.1: Imágenes TEM de los procesos de nucleación, crecimiento y coalescencia de películas de Ag sobre sustratos de NaCl (111) <sup>[3]</sup>.



El crecimiento y subsecuente formación de una película delgada está enmarcada dentro de tres posibles modos de crecimiento básicos, 1) por islas (Volmer-Weber), 2) capas (Frank-Vander Merwe) o 3) Stranski-Krastanov.<sup>[3]</sup> Los modos de crecimiento pueden observarse en la figura 2.2 y se explican a continuación.

1. Modelo de islas (Volmer-Weber): el crecimiento de islas se da cuando pequeños *clusters* estables sufren nucleación sobre el sustrato y crecen en tres dimensiones para formar islas. Esto sucede cuando los átomos o las moléculas usadas en el depósito tienen una energía de enlace mayor entre ellos mismos que con el sustrato. Películas depositadas de metales o semiconductores sobre óxidos forman inicialmente este tipo de islas.
2. Modelo de capas (Frank-Vander Merwe): en este tipo de crecimiento, los núcleos de tamaño crítico y súper crítico crecen principalmente en dos dimensiones, lo que da como resultado la formación de hojas planas o capas, aquí la energía de enlace es mayor entre los átomos y el sustrato que entre ellos mismos. El crecimiento cristalino epitaxial de un semiconductor es el ejemplo más representativo de este tipo de modelo.
3. Modelo de Stranski-Krastanov: Aquellas películas que crecen como una mezcla de los dos modelos anteriores, se dice que presentan un crecimiento capa más isla o modo Stranski- Krastanov. Este ha sido observado en depósito metal-metal o metal-semiconductor.

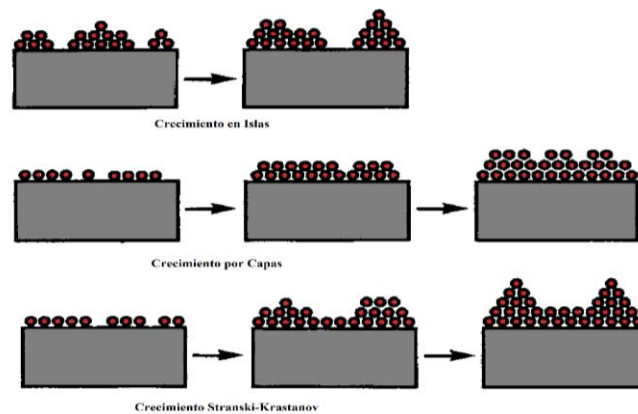


Figura 2.2: Tipos de crecimiento de películas delgadas<sup>[3]</sup>.

### 2.1.2 Substratos

Gran parte del éxito en el proceso de depósito de una película delgada, está gobernado por los substratos y por los procesos físicos y químicos que se suscitan sobre la superficie de estos, dichos procesos dan paso a la formación de la película y a las subsecuentes características que de las mismas derivan.

Un Substrato es una estructura sólida sobre la cual se fijan o depositan materiales, producto de técnicas como el CVD, PVD entre otras. Teóricamente un substrato debe proveer solo soporte mecánico y no debe existir entre película-substrato más que una fuerza de adhesión, sin embargo en la práctica el substrato ejerce una influencia considerable sobre las características finales de la película delgada. Los substratos usados en las técnicas de depósito de películas delgadas, pueden ser clasificados de acuerdo a los siguientes criterios.<sup>[4]</sup>

1. Cristalinidad; materiales amorfos (vidrio o sílice), policristalinos (alumina o metales) y monocristalinos (semiconductores elementales y compuestos, zafiro, espinela).
2. Conductividad eléctrica; conductores (metales), semiconductores (Si, Ge, materiales compuesto del tipo 13-15, 12-16, 14-16) y aislantes (zafiro, espinela).
3. Composición química; Elementos (Si, Ge, Metales), óxidos (zafiro, espinela, sílice o vidrio), sulfuros (ZnS, CdS o PbS), selenuros (ZnSe o CdSe), Telururos (ZnTe o CdTe), fosfuros (GaP o InP), arsenuros (GaAs, InAs), entre otros.
4. Campo de aplicación; substratos usados para dispositivos pequeños y circuitos integrados (Si, Ge, zafiro o GaAs), en el campo de la optoelectrónica (GaAs, GaP), dispositivos de microondas y circuitos (GaAs, Si, alumina, zafiro) entre muchos otros.
5. Por su capacidad de absorción o transmisión de luz; Transparente (vidrio, zafiro, espinela) y materiales opacos.
6. Por la cristalinidad transmitida al material final; substratos usados para crecimiento homoepitaxial (substratos monocristalinos), heteroepitaxial (substratos aislantes, semiconductores y cristalinos), policristalino (prácticamente cualquier substrato) o amorfo (cualquier substrato).

7. Estabilidad térmica; substratos que son estables para depósitos solo a temperaturas bajas ( $\leq 500$  °C, vidrio, InSb), intermedias ( $\leq 700-900$  °C, GaAs, GaSb, InP, InAs) o en un intervalo completo ( $\leq 1250$  °C, Si, zafiro, espinela, sílice).

La elección del sustrato debe hacerse dependiendo del uso específico del material a obtener, de esa manera estos deben tener propiedades específicas que encajen de manera adecuada con los materiales a ser depositados. En general los sustratos deben cumplir con: cristalinidad (deben tener pocos defectos cristalinos y deben ajustarse a la red cristalina del material objetivo); el coeficiente de expansión térmica debe ser similar al del material depositado; en lo posible debe ser químicamente inerte a las condiciones de crecimiento de la película; debe tener una alta estabilidad química, mecánica y térmica. Sustratos que cumplan con los requerimientos anteriores permitirán un subsecuente crecimiento de películas delgadas con bajos defectos, menos contaminación debida al sustrato y por último con la capacidad de resistir futuros procedimientos.<sup>[4]</sup>

#### **2.1.2.1 Limpieza de sustratos**

La limpieza de los sustratos representa un factor crucial a la hora del depósito de una película delgada. Para poder obtener un sustrato en condiciones óptimas para el depósito, se necesita que en primer lugar desde la manufactura del mismo se hayan tomado las precauciones necesarias, para evitar que impurezas o malformaciones en el sustrato entorpezcan el procedimiento de depósito. Así mismo, la manipulación del sustrato se debe realizar con sumo cuidado, debido a que el polvo del ambiente, la respiración o incluso la grasa de las manos, pueden dejar impurezas en el sustrato que se traduzcan en defectos del material final<sup>[5]</sup>. La limpieza de los sustratos depende en gran medida del tipo de impurezas encontradas sobre los sustratos. En general el proceso de remoción de estas impurezas se lleva a cabo por medio de métodos físicos, mecánicos y/o con soluciones limpiadoras. Así por ejemplo las impurezas orgánicas encontradas en algunos sustratos (vidrio, silicio, cuarzo entre otros) son removidas por la acción de ácidos fuertes ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), seguida del uso de solventes orgánicos (alcohol isopropílico, cloroformo, acetona) y de ultrasonido. Las impurezas inorgánicas, se remueven usando HF (sustratos de silicio) o usando soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HNO}_3$  (sustratos de cuarzo y vidrio). Una secuencia de limpiado debe incluir los siguientes tres pasos : 1) remoción de impurezas orgánicas, 2) eliminación

de óxidos de la superficie y 3) sometimiento de los substratos a un lavado con agua desionizada o destilada con un baño ultrasónico.<sup>[4]</sup>

## 2.2 Técnicas de depósito de películas delgadas

Ya que el proceso de depósito gobierna de manera decisiva las propiedades del material final, elegir una técnica para la obtención de la película delgada, se vuelve uno de los tópicos más importantes según sea el caso del material o precursor de partida. Así pues existen docenas de técnicas para la formación de películas delgadas, sin embargo hay tres procesos básicos en los que se pueden clasificar todos los métodos para la obtención de recubrimientos en esta forma, tecnologías puramente físicas como los métodos de evaporación, técnicas puramente químicas como los procesos químicos en fase gas o líquida y por último un considerable número de técnicas que están basadas en métodos de descarga luminiscente y *sputtering* reactivo que combinan los dos anteriores, estos reciben el nombre de procesos físico-químicos.<sup>[6]</sup> En el presente trabajo nos centraremos en hacer mención de los procesos llevados a cabo por medio de la vía química, más exactamente en procesos químicos en fase gas.

### 2.2.1 Depósito químico en fase de vapor (CVD por sus siglas en inglés)

La técnica de CVD es un proceso de síntesis de materiales, donde los materiales de partida reaccionan químicamente en un substrato o cerca de él, para formar un producto sólido.<sup>[6-7]</sup> La formación de hollín por la oxidación incompleta de materia orgánica en combustión desde la época prehistórica, es probablemente el ejemplo más antiguo de la formación de materiales por medio de la técnica de CVD.<sup>[8]</sup> La explotación industrial de esta técnica puede ser rastreada hasta una patente de Lodyguine en 1983<sup>[9]</sup> quien depositó tungsteno sobre filamentos de carbono de lámparas incandescentes a través de la reducción de  $WCl_6$  por  $H_2$ .<sup>[7-8]</sup> Esta tecnología se ha convertido en uno de los más importantes medios para la creación de películas delgadas y recubrimientos de una gran variedad de materiales esenciales para el avance de la tecnología, en especial en el campo de la electrónica de estado sólido, en donde son necesarios los más altos estándares de pureza y composición. La principal característica del CVD es la versatilidad para sintetizar tanto sistemas complejos como simples, dando como resultado películas delgadas que van desde los metales, semiconductores, compuestos inorgánicos hasta compuestos orgánicos, con la posibilidad de usar temperaturas

relativamente bajas. Por medio de esta técnica resulta factible el manipular tanto la composición química como la estructura física de los materiales finales, mediante el control de las condiciones de reacción y de depósito.<sup>[6-7]</sup>

Los principios fundamentales del CVD comprenden un amplio intervalo de disciplinas como la química de reacciones en fase gas, la termodinámica, cinética, mecanismos de transporte, fenómenos de superficie (nucleación y crecimiento de la película) y la ingeniería de reactores.<sup>[7]</sup> De esta manera el término CVD se convierte en un conjunto de técnicas, las cuales son definidas generalmente por el tipo de precursor usado, la manera en que el precursor es transportado a la cámara de reacción y la forma de iniciar la reacción química. El nombre de la técnica de CVD es tomada usualmente de uno de los tres aspectos anteriores, así los nombres de CVD mejorado por plasma (PECVD\*) y CVD foto asistido (PACVD\*) describen la manera de iniciar la reacción, CVD a baja presión (LPCVD\*) y CVD asistido por aerosol (AACVD\*) representan la manera de transportar el precursor y por su parte el CVD metal orgánico (MOCVD\*) constituye el tipo de precursor usado<sup>[8, 10]</sup>. Además se pueden hacer otras divisiones, al contemplar el CVD de una sola fuente (SSCVD\*) o el CVD de múltiples fuentes (MSCVD\*) donde dependiendo del número de precursores usados y el tipo de reacción suscitada en el seno de la cámara de reacción se puede hacer la distinción entre estas dos técnicas.<sup>[10]</sup>

Sin importar el tipo de CVD usado, hay una secuencia de pasos que ocurre en cualquier proceso de CVD.<sup>[7]</sup> Esta se esquematiza en la figura 2.3 y se enumera a continuación:

- 1) Transporte por convección y difusión de los reactantes llevado a cabo por el gas de arrastre desde la entrada del reactor hasta la zona de reacción.
- 2) Reacciones químicas en la fase gas para producir nuevas especies reactivas y subproductos.
- 3) Transporte de los reactantes iniciales y sus productos a la superficie del sustrato.
- 4) Adsorción (química y física) y difusión de estas especies a la superficie del sustrato.
- 5) Reacciones heterogéneas catalizadas por la superficie, las cuales dan paso a la formación de la película.

---

\* Por sus siglas en inglés.

- 6) Desorción de los subproductos volátiles de la superficie de reacción.
- 7) Transporte por convección y difusión de los subproductos de reacción afuera de la zona de reacción.

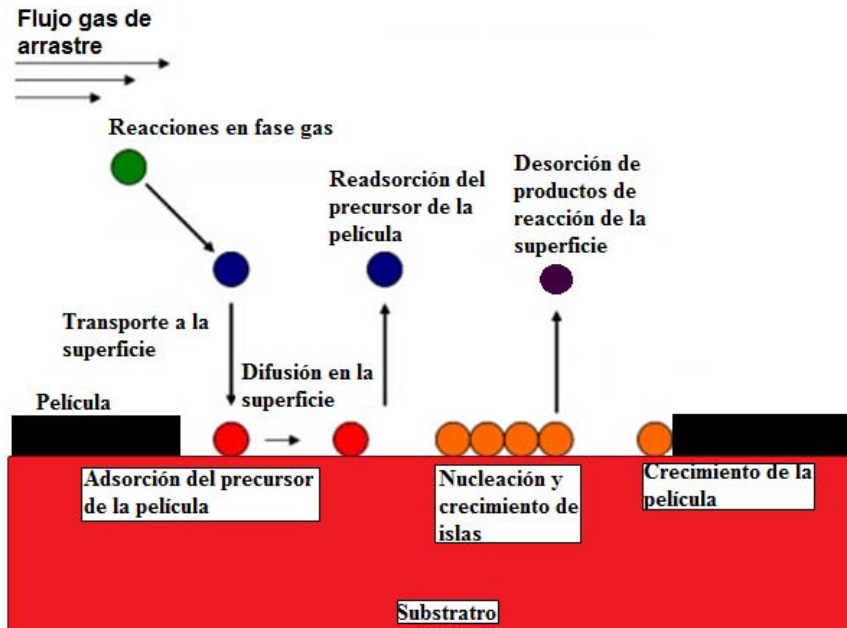


Figura 2.3: Secuencia de transporte de gas y proceso de reacción que contribuye al crecimiento de la película delgada<sup>[7]</sup>.

### 2.2.1.1 CVD asistido por aerosol (AACVD por sus siglas en inglés)

La técnica de AACVD es una variante del CVD convencional, la cual envuelve la atomización de un precursor líquido o sólido que se encuentra disuelto entre gotas de tamaño submicrométrico de aerosol.<sup>[11]</sup> El aerosol es subsecuentemente transportado a una zona caliente de reacción por la acción de un gas de arrastre (inerte o reactivo), donde el solvente experimenta una rápida evaporación y/o descomposición, dejando por su parte el vapor del precursor para que sufra la reacción deseada (descomposición, oxidación etc.) en las cercanías o sobre la superficie de un sustrato, para que posteriormente se forme la película delgadas deseada.<sup>[8, 12]</sup> En este caso no se necesita que los precursores sean volátiles ni tampoco excesivamente estables térmicamente, solo que sean solubles en un solvente (tolueno, acetona, THF etc.), a partir del cual el aerosol va a ser generado. Esto ofrece una

excelente ruta para producir películas y recubrimientos, cuando los precursores convencionales para CVD prueban no ser lo suficientemente volátiles o térmicamente estables, para sintetizar materiales específicos con costos más bajos<sup>[11]</sup>. Comparado con el método convencional de CVD, la técnica de AACVD ofrece las siguientes ventajas<sup>[8, 11]</sup>:

- 1) La posibilidad de elección entre una gran cantidad de precursores para la obtención de materiales de gran calidad a bajo costo, lo cual es un asunto bastante álgido cuando se trata de una producción en masa.
- 2) La simplificación de la manera de transporte y vaporización del precursor por la formación del aerosol.
- 3) Una tasa de depósito alta, lo cual puede ser logrado por la manipulación de la concentración de la solución que contiene el precursor, o también por la aplicación de diferentes velocidades de flujo del gas de arrastre.
- 4) Un ambiente reacción más flexible, ya que esta técnica puede ser operada con bajas presiones, a presión atmosférica o incluso en un reactor abierto a la atmósfera.
- 5) El uso de precursores del tipo de una sola fuente (SSPs) con esta técnica, puede llevar a un mejor manejo de la estequiometría del material final.

## **2.3 Resultados y Discusión**

### **2.3.1 Estandarización de la técnica de depósito**

Para la estandarización de la técnica de depósito se usaron y se evaluaron como SSPs los compuestos de coordinación tipo  $M[iPr_2P(X)NHC(Y)NC_4H_8]_2$  ( $M = Zn, Cd$ ;  $X, Y = O, S, Se$ ) obtenidos con anterioridad por el autor del presente documento.<sup>[13]</sup>

En el proceso de elegir la técnica adecuada para realizar el depósito de los calcogenuros metálicos, se realizaron pruebas preliminares haciendo uso de un equipo de LPCVD, encontrándose que después del depósito los compuestos no sufrían el proceso de descomposición esperado, por tanto se decidió usar otra técnica de depósito, AACVD.

#### **2.3.1.1 Adecuación del equipo de AACVD**

Antes de obtener el equipo adecuado para realizar los depósitos, se pasó por varios prototipos, a continuación se detallan los dos prototipos finales. El primero dio lugar al primer artículo

de doctorado<sup>[14]</sup> y el segundo es el dispositivo final con el cual se han obtenido los resultados concluyentes del trabajo doctoral.

### 2.3.1.1.1 Equipo de AACVD, usando un aspersor como generador del aerosol

En esta versión del dispositivo, se usó un aspersor mecánico como generador del aerosol, el flujo de gas de arrastre se controló por medio de un rotámetro mecánico de balín y la cámara de reacción se introdujo en un horno cilíndrico para inducir térmicamente la reacción de descomposición.

Uno de los resultados obtenidos mediante el uso de este dispositivo a partir del precursor  $[\text{Cd}\{\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\eta^2\text{-S}_2\text{O}\}_2]$  se ilustra en la figura 2.4. En estas imágenes de SEM se puede apreciar la superficie nanoestructurada obtenida a partir de la técnica de depósito (Figura 2.4(b)), así también es evidente que el tamaño de gota generado por el aspersor produce además partículas de mayor tamaño sobre esa superficie (Figura 2.4(a)); sin embargo, un resultado bastante interesante es la obtención de CdS en una proporción de 48.4 % S y 51.6 % Cd, logrado por el análisis de EDX, lo cual fue una prueba de la efectividad de los precursores como generadores de calcogenuros metálicos.<sup>[14]</sup>

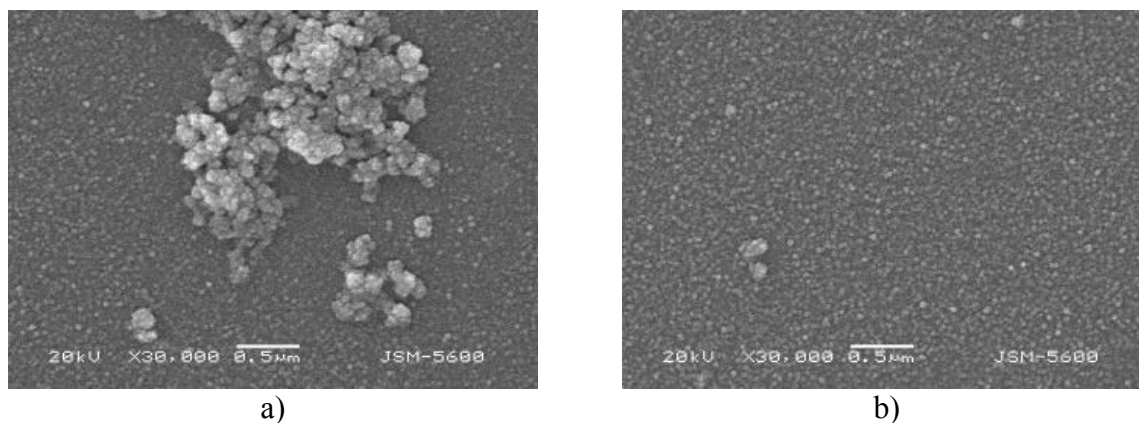


Figura 2.4: Imágenes SEM de los depósitos obtenidos a partir del compuesto de coordinación  $[\text{Cd}\{\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\eta^2\text{-S}_2\text{O}\}_2]$ <sup>[14]</sup>, a) partículas de mayor tamaño sobre una superficie nanoestructurada, b) superficie uniforme de nanopartículas.



### 2.3.1.1.2 Equipo de AACVD, usando ultrasonido como generador del aerosol

Debido a la baja uniformidad morfológica ofrecida por el dispositivo anterior, se decidió mejorar la versión del mismo y el resultado es el dispositivo ilustrado en la figura 2.5. En esta versión el aerosol fue generado por medio del modulador piezoeléctrico de un humidificador ultrasónico *Vitallys*<sup>®</sup>; el flujo del aerosol hacia el reactor se controló y se mantuvo constante (en general 300 sccm) por medio de un flujómetro electrónico *Bronkhorst*<sup>®</sup>. Aquí el reactor de cuarzo fue mantenido a dos diferentes temperaturas, la primera, una temperatura baja, denominada “*warm zone*” (alrededor de 120 °C) y generada por un cinturón de calentamiento que se usa para prevenir la condensación y destrucción del aerosol en las puertas del horno cilíndrico, en donde se establece la segunda temperatura denominada “*hot zone*”, dictada por el TGA de cada compuesto y la cual induce la reacción de descomposición de los SSPs. Esto produce una capa fina y uniforme de calcogenuro metálico depositado sobre los substratos emplazados dentro del reactor y sobre el mismo reactor como se ilustra en la figura 2.5.

Uno de los resultados producto de la estandarización del dispositivo, obtenido a partir del compuesto de coordinación  $[\text{Cd}\{\text{}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\eta^2\text{-S,S}\}_2]$  se ilustra en la figura 2.6, en estas micrografías de SEM se puede apreciar claramente la uniformidad de la superficie obtenida, la imagen (a) 15kX, muestra una superficie uniforme compuesta de nanopartículas distribuidas en todo el segmento del substrato; la imagen (b), a 30kX, muestra nanopartículas de forma esférica con un tamaño inferior a 100 nm.

Una vez estandarizada la técnica de depósito se procedió a realizar el depósito de cada uno de los compuestos de coordinación obtenidos, las condiciones de depósito siguen los lineamientos relatados en la sección de metodología, los resultados obtenidos para estos depósitos se trataran en el siguiente dos capítulo.

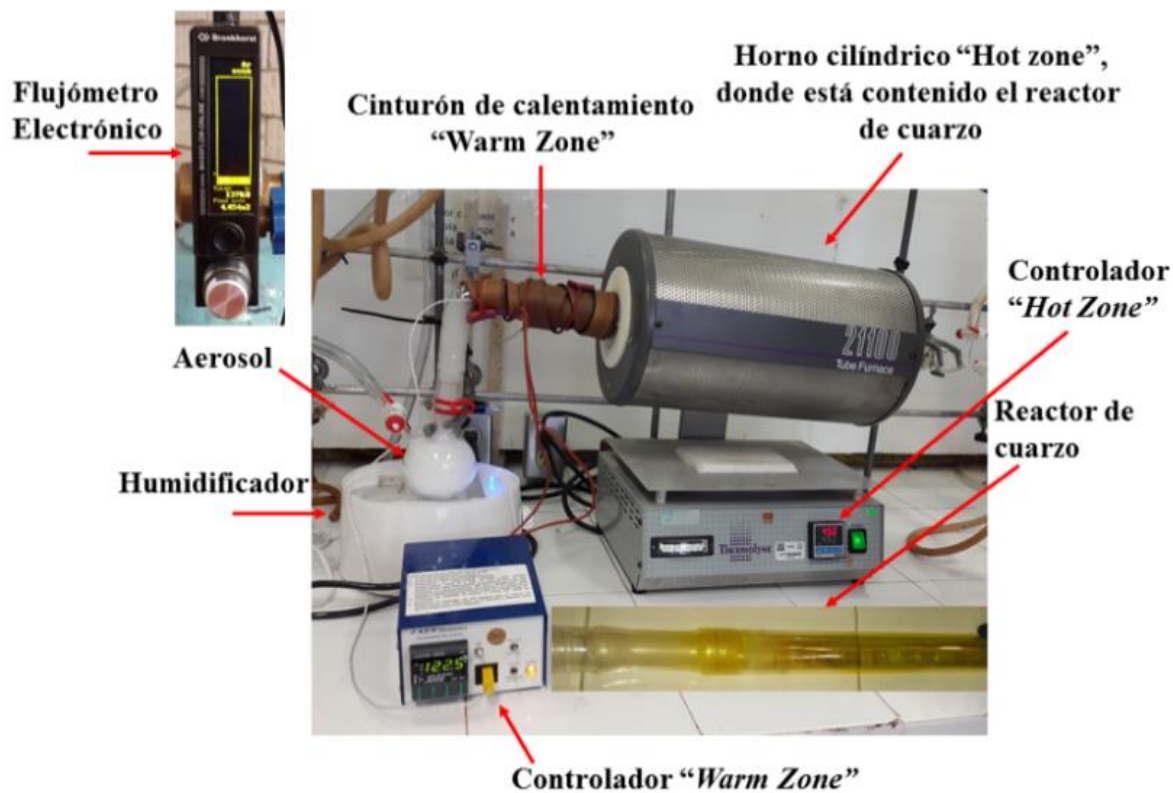


Figura 2.5: Equipo de depósito de AACVD, aerosol generado por ultrasonido.

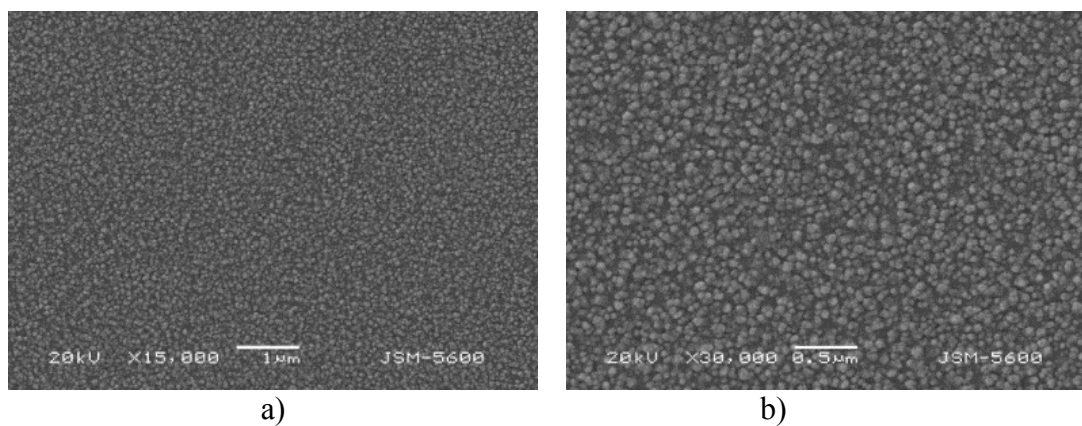


Figura 2.6: Imágenes SEM de los depósitos obtenidos a partir del compuesto de coordinación  $[\text{Cd}\{\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\eta^2\text{-S}_2\text{S}\}_2]$ .

## 2.4 Evaluación de los compuestos de coordinación como SSPs

### 2.4.1 TGA y DSC de los compuestos de coordinación de Zn y Cd

Los análisis termogravimétricos (TGA\*) y de calorimetría de barrido diferencial (DSC\*) hacen parte de las pruebas preliminares para conocer la factibilidad de usar un compuesto de coordinación como SSP, ya que por medio de éstos, se pueden conocer los cambios en el peso del material estudiado, así como también los eventos termodinámicos experimentados por el mismo al ser aumentada la temperatura. A partir de los datos aportados por estas técnicas, es posible encontrar la temperatura mínima de depósito de un precursor, el tipo de material obtenido a partir de ese precursor (por la relación de peso entre el material y el residuo obtenido) e incluso si existen o no cambios de fase en el residuo logrado después de que la descomposición ha sucedido.<sup>[15]</sup> Las gráficas de TGA y DSC para cada uno de los compuestos de coordinación sintetizados se pueden encontrar a partir de los anexos 2.1 a 2.7.

En general los estudios de TGA y DSC (En la tabla 2.1 se enlistan los resultados de los análisis de TGA y DSC) para los compuestos de coordinación fueron tomados en un intervalo de temperatura de 25-600°C, a partir de estos se determinó que en general los compuestos de Zn y Cd se comportan de manera similar. En los TGA de ambos tipos de compuestos se puede observar una estabilidad térmica hasta alrededor de 225 °C para los compuestos de Zn y Cd. A altas temperaturas los dos tipos de compuestos descomponen limpiamente, la finalización del evento de descomposición se encuentra en un intervalo de 325-450 °C para los compuestos de Zn y en un intervalo de 375-450 °C para los de Cd. En todos los casos los residuos finales pudieron ser relacionados con los calcogenuros metálicos correspondientes y en el caso de los compuestos de coordinación en cuya estructura existen dos tipos de calcógeno ( $ML^{X,Y}$ ;  $X \neq Y$ ) el residuo siempre se pudo relacionar con el calcógeno más pesado.

En la figura 2.7 se ilustran las gráficas de TGA (curva verde) y DSC (curva azul) para el compuesto de coordinación  $CdL^{SS}$ . En la curva de TGA se puede observar como el compuesto tiene una estabilidad térmica hasta 225 °C, por encima de esta temperatura y hasta

---

\* Por sus siglas en inglés.

alrededor de 375 °C el compuesto sufre una descomposición en un solo paso, que da lugar a un residuo del 17.27 % de la masa inicial, este valor está bastante cerca del residuo teórico encontrado para CdS (20.97 %), por lo que se piensa que la cantidad obtenida experimentalmente está acorde con el valor teórico. Después de 375 °C hasta un valor de 600 °C la curva de TGA permanece constante, esto quiere decir que el residuo obtenido no sufre una pérdida de peso posterior. En la curva de DSC se pueden observar eventos endotérmicos que se pueden relacionar el primero, con el punto de fusión (116-118 °C), el segundo, con el proceso de descomposición (225-375 °C); además se observa un evento exotérmico que sucede después de que la descomposición ha tomado lugar y la curva de TGA es constante (375-600 °C), este evento corresponde a cambios de fase que sufre el material final (CdS) y fue la razón por la que se resolvió el realizar recocidos a los depósitos obtenidos.

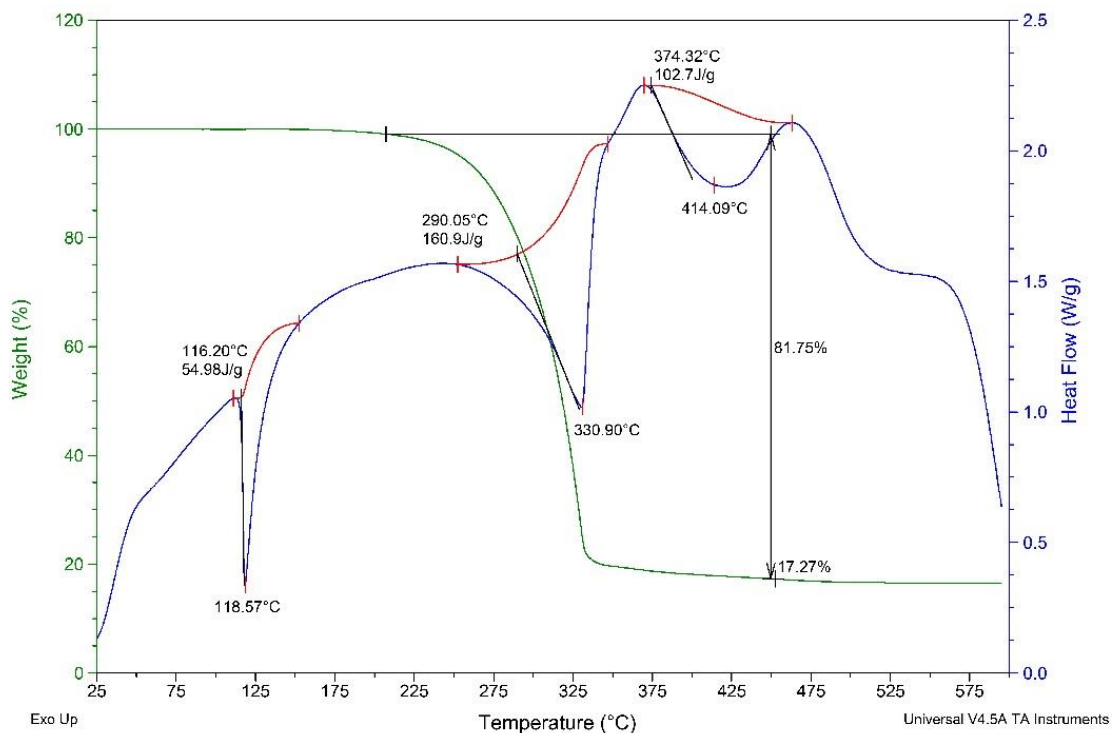


Figura 2.7: Gráficas de TGA (curva verde) y DSC (curva azul) del compuesto de coordinación CdL<sup>SS</sup>.

Tabla 2.1: Resumen de resultados de los Análisis de TGA y DSC para cada compuesto de coordinación.

Clave	Pasos de descomp.		Intervalo de descomp. (°C)	Temp. de máx. vel. de descomp. dada por el DSC.	Punto de fusión (°C)	Residuo obtenido (%)
	1 Paso (°C)	2 Paso (°C)				
ZnL <sup>SO</sup>	175	450	275	294	105	32.4
ZnL <sup>SeO</sup>	175	450	275	297	113	20.6
ZnL <sup>OS</sup>	200	450	250	313	165	20.51
ZnL <sup>SS</sup>	200	400	200	300	112	24.6
ZnL <sup>SeS</sup>	225	325	100	294	122	19.64
CdL <sup>SO</sup>	150	450	300	249	116	39.1
CdL <sup>SeO</sup>	175	400	225	299	120	22.0
CdL <sup>OS</sup>	150	375	225	275	157	26.6
CdL <sup>SS</sup>	225	375	150	330	116	17.2
CdL <sup>SeS</sup>	150	350	200	271	119	27.6

#### 2.4.2 Experimentos de pirólisis monitoreados por FTIR

Dentro de la evaluación de los compuestos de coordinación como SSPs, se realizaron pruebas del comportamiento térmico por medio de experimentos de pirólisis seguidos por FTIR (Figura 2.8). En primer lugar se tomó un IR de las muestras a temperatura ambiente. En la Curva (a) de la figura 2.8 se muestra el experimento realizado para el compuesto  $[\text{Zn}\{\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\eta^2\text{-S}_2\text{O}\}_2]$ . Aquí se observan las bandas normales para este tipo de compuestos y una banda ancha correspondiente a agua de hidratación alrededor de los  $3500\text{ cm}^{-1}$ . En segundo lugar las muestras fueron llevadas a una temperatura menor que el punto de descomposición dictado por el TGA (Curva (b) Figura 2.8), encontrándose en todos los casos solo la pérdida del agua de hidratación existente en los compuestos. En una tercera fase, los compuestos fueron llevados a la temperatura propia de la máxima velocidad de descomposición mostrada por el TGA (Curva (c) Figura 2.8), en este punto se puede observar claramente el desvanecimiento de casi todas las bandas relacionadas con la parte orgánica del compuesto de coordinación, mientras que ciertas señales correspondientes a las vibraciones Metal-Calcógeno empiezan a aumentar,  $\nu(\text{M-Calcógeno})\ 500\text{ cm}^{-1}$ . En una

corrida final las muestras fueron llevadas a 550 °C (Curva (d) Figura 2.8), en este punto de acuerdo al TGA de los compuestos solo queda el residuo. Aquí el espectro de IR muestra la completa ausencia de vibraciones correspondientes a partes orgánicas, mientras que las atribuidas a Metal-Calcógeno se hacen mucho más visibles<sup>[14]</sup>, lo anterior va acorde con respecto a lo encontrado en la literatura para este tipo de vibraciones<sup>[16]</sup>.

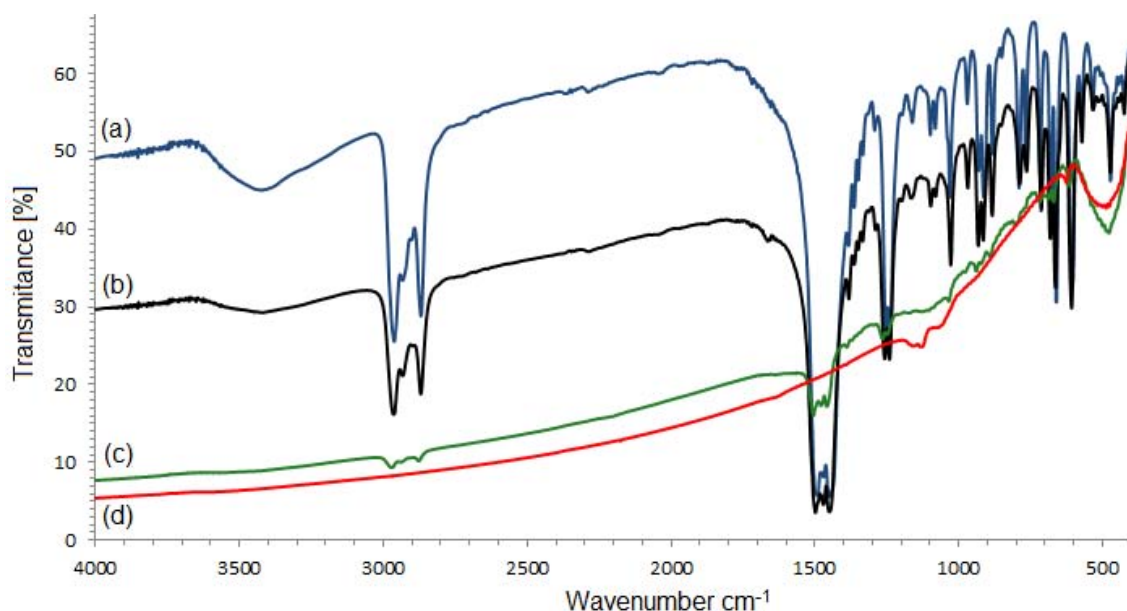


Figura 2.8: FTIR a diferentes temperaturas del compuesto de coordinación  $[\text{Zn}\{\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\eta^2\text{-S}_2\text{O}\}_2]$ <sup>[14]</sup> (a) Temperatura ambiente; (b) 190 °C; (c) 275 °C; (d) 550 °C.

### 2.4.3 Análisis de los espectros de masas para los compuestos de Zn y Cd

A partir de los espectros de masas (Anexos 2.11-2.20) de los compuestos de coordinación de Zn y Cd se puede hallar la ruta de fragmentación para los mismos. Esta ruta de fragmentación puede dar una idea de los eventos que se llevan a cabo en fase gas en el momento en que el proceso de descomposición está tomando lugar, para producir la película delgada del correspondiente calcógeno metálico. De acuerdo a lo encontrado los compuestos de Zn y Cd se comportan de manera similar a excepción de lo hallado para los compuestos  $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$  y  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$ , en la figura 2.9 se exhibe el patrón de fragmentación sugerido para la mayoría de

compuestos y en la tabla 12 se pueden observar los valores de  $m/z$  para los fragmentos. Como se puede apreciar en la figura 2.9, en primer lugar estos compuestos sufren una pérdida de masa de 84  $m/z$ , correspondiente al fragmento  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ , dando lugar en todos los casos a un fragmento del tipo  $[\text{M}\{^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NC}(\text{Y})\}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}]$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}; \text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) (los valores de  $m/z$  se pueden corroborar en la Tabla 2.2); acto seguido el fragmento anterior, sufre una ruptura para generar dos especies, la primera  $^i\text{PrP}(\text{X})\text{NC}(\text{Y})$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) y la segunda  $[\text{M}(^i\text{PrP}(\text{X})\text{NC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10})]$  (Tabla 2.2), por último el complejo anterior genera por su parte una especie calcogenada  $^i\text{PrPNC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10}$  ( $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$ ) y el correspondiente calcogenuro metálico  $\text{MX}$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) (Tabla 2.2). Además corroborando lo encontrado en el TGA para cada compuesto de coordinación (Sección 2.4.1), en aquellos compuestos en cuya estructura existen dos tipos de calcógeno ( $\text{ML}^{\text{X},\text{Y}}; \text{X} \neq \text{Y}$ ) el fragmento encontrado corresponde siempre al del calcogenuro más pesado.

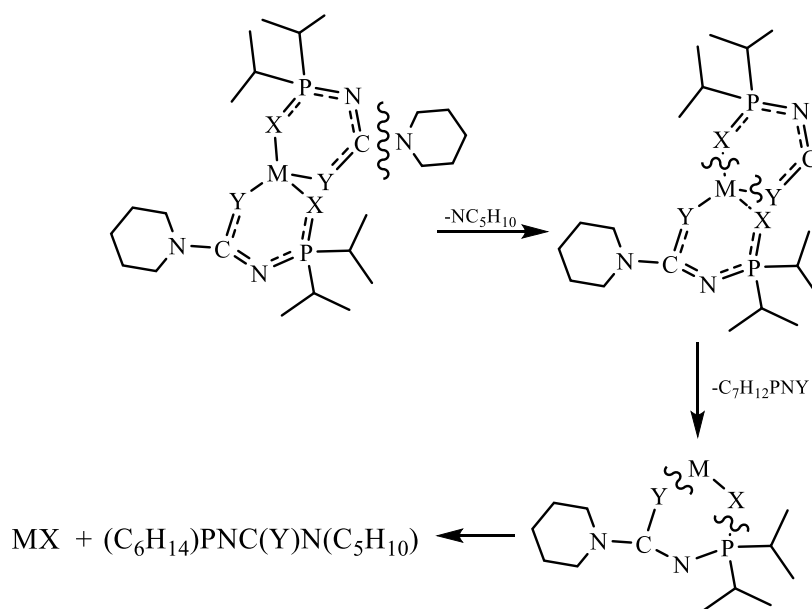
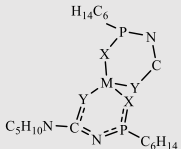
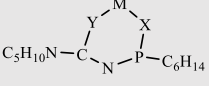
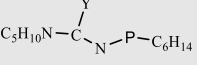


Figura 2.9: Patrón de fragmentación propuesto para la mayoría de compuestos de coordinación de Zn y Cd.

Tabla 2.2: Valores de  $m/z$  para la fragmentación de la mayoría de los compuestos de coordinación de Zn y Cd.

Clave	$m/z$ Ión molecular	$m/z$ : 	$m/z$ : 	$m/z$ : 	$m/z$ : MX
ZnL <sup>X=S, Y=O</sup>	614	530	339	243	96
ZnL <sup>X=O, Y=S</sup>	614	530	339	243	96
ZnL <sup>X=S, Y=S</sup>	646	562	355	259	96
ZnL <sup>X=Se, Y=S</sup>	742	658	403	259	144
CdL <sup>X=S, Y=O</sup>	664	580	389	243	146
CdL <sup>X=O, Y=S</sup>	664	580	389	243	146
CdL <sup>X=S, Y=S</sup>	696	612	405	259	146
CdL <sup>X=Se, Y=S</sup>	792	708	452	259	193

Por su parte en la figura 2.10 se puede observar el patrón de fragmentación propuesto para los compuestos de coordinación ZnL<sup>SeO</sup> y CdL<sup>SeO</sup>, estos en un primer paso sufren también la pérdida de un fragmento con masa de 84  $m/z$ , generándose fragmentos con  $m/z$  626 [Zn{<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(Se)NC(O)}<sub>2</sub>NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>] (para el compuesto con clave ZnL<sup>SeO</sup>) y 676 [Cd{<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(Se)NC(O)}<sub>2</sub>NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>] (para el compuesto con clave CdL<sup>SeO</sup>) (Figura 2.10); en un segundo paso de fragmentación los dos compuestos pierden todos los sustituyentes, quedando bisquelatos con  $m/z$  370 [Zn(P(Se)NC(O))<sub>2</sub>] y 419 [Cd(P(Se)NC(O))<sub>2</sub>] (Figura 2.10); esos bisquelatos tienen de nuevo una ruptura para producir especies con  $m/z$  216 [ZnP(Se)NC(O)] y 266 [CdP(Se)NC(O)]; en un paso final esos fragmentos producen el correspondiente selenuro metálico con  $m/z$  144 (ZnSe) y 193 (CdSe).

Los hallazgos anteriores se relacionan con lo publicado por O'Brien y colaboradores<sup>[17]</sup> quienes valiéndose de la técnica de cromatografía de gases acoplada a masas, hallan el patrón de fragmentación del compuesto [Zn(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] y concluyen que por medio de esta técnica les fue posible elucidar un mecanismo de descomposición plausible que los lleva a la obtención en su fase final de ZnS.

Con las pruebas ilustradas en este capítulo se llegó a la conclusión de que los compuestos propuestos son aptos para ser usados como SSPs en el depósito de películas delgadas de



calcogenuros metálicos, los resultados obtenidos en esta vía serán ilustrados en el capítulo 3 del presente documento.

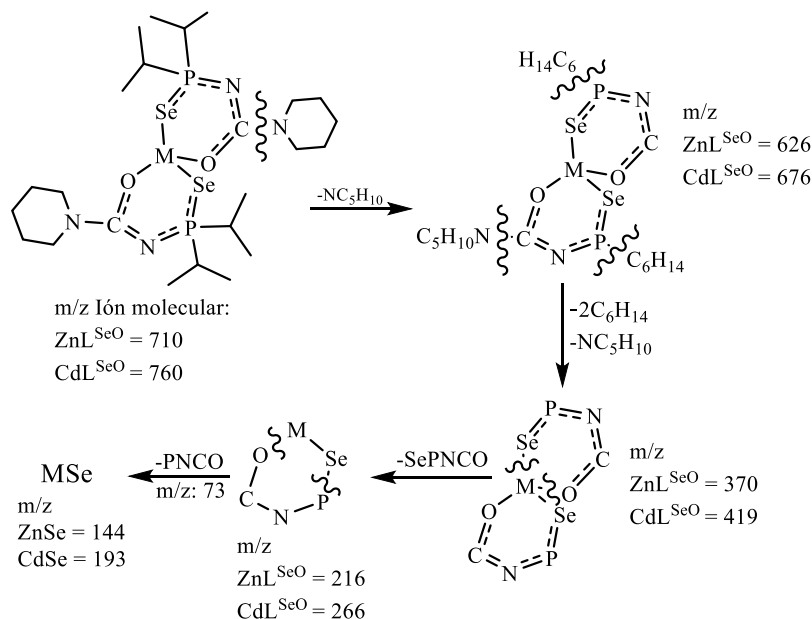


Figura 2.10: Patrón de fragmentación propuesto para los compuestos de coordinación ZnL<sup>SeO</sup> y CdL<sup>SeO</sup>.

## 2.5 Notas y Referencias

- 
- [1] a) A. Goswami, *Thin Film Fundamentals*, New Age International Pub, **1996**, p. 556; b) O. N. B. Sundaram, *Thin Film Techniques and Applications*, Allied Publishers, **2004**, p. 141; c) K. Wasa, M. Kitabatake and H. Adachi, *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials*, William Andrew Pub., **2004**, p. 518; d) J. Poortmans and V. Arkhipov, *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications*, Wiley, **2006**, p. 502; e) H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Springer Berlin Heidelberg, **2010**, p. 580.
- [2] C. E. Morosanu in *Chapter 7 of Thin Films by Chemical Vapour Deposition*, (Ed. C. E. Morosanu), Elsevier, Amsterdam, **1990**, pp. 163-176.
- [3] M. Ohring in *Chapter 7 of Materials Science of Thin Films (Second Edition)*, (Ed. M. Ohring), Academic Press, San Diego, **2002**, pp. 357-415.
- [4] C. E. Morosanu in *Chapter 11 of Thin Films by Chemical Vapour Deposition*, (Ed. C. E. Morosanu), Elsevier, Amsterdam, **1990**, pp. 345-372.
- [5] J. D. Rancourt, *Optical Thin Films: User Handbook*, SPIE Optical Engineering Press, **1996**, p. 289.
- [6] W. Kern and K. K. Schuegraf in *Chapter 1 of Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques (Second Edition)*, (Ed. K. Seshan), William Andrew Publishing, Norwich, NY, **2001**, pp. 11-43.

- [7] M. Ohring in *Chapter 6 of Materials Science of Thin Films (Second Edition)*, (Ed. M. Ohring), Academic Press, San Diego, **2002**, pp. 277-355.
- [8] K. L. Choy, *Prog. Mater. Sci.* **2003**, *48*, 57-170.
- [9] A. De Lodyguine in *Illuminant for incandescent lamps, Vol.* US Patent 575002 A, **1897**.
- [10] R. G. Palgrave and I. P. Parkin, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 505-514.
- [11] X. Hou and K. L. Choy, *Chem. Vap. Deposition* **2006**, *12*, 583-596.
- [12] X. Hou, K.-L. Choy, V. Serín and N. Fleischer, *ECS Trans.* **2009**, *25*, 1135-1141.
- [13] I. D. Rojas-Montoya. *Síntesis de precursores unimoleculares tipo PNC para películas delgadas de calcogenuros metálicos del grupo 12*. Tesis de Maestría, UNAM, 2011, p. 85.
- [14] I. D. Rojas-Montoya, A. Santana-Silva, V. Garcia-Montalvo, M.-A. Muñoz-Hernandez and M. Rivera, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 4702-4710.
- [15] a) M. E. Brown, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Practice*, Elsevier Science, **1998**, p. 722; b) P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Wiley, **2008**, p. 480.
- [16] a) C. P. Rezende, J. B. d. Silva and N. D. S. Mohallem, *Brazilian Journal of Physics* **2009**, *39*, 248-251; b) F. Li, Q. Li and Y. Chen, *J. Lumin.* **2012**, *132*, 2114-2121.
- [17] M. Chunggaze, M. Azad Malik and P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2433-2437.



### **CAPÍTULO 3:**

**DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS A PARTIR DE LOS PRECURSORES UNIMOLECULARES SINTETIZADOS, POR MEDIO DE LA TÉCNICA AACVD**



### 3.1 Calcogenuros metálicos de Zn y Cd

Los calcogenuros metálicos del grupo 12 (Zn y Cd), son compuestos semiconductores con *band gap* (por el término en inglés) directo que han constituido durante las últimas décadas un área de gran interés dentro del campo de la investigación de materiales semiconductores. Son numerosas y variadas las aplicaciones tecnológicas que presentan estos compuestos, lo que hizo de ellos la alternativa más fuerte a los semiconductores de las familias 13-15 y 14-15 a principios de los años 60.<sup>[1]</sup> No obstante, aún hoy existen algunas dificultades tanto en su fabricación como en relación con la degradación de los dispositivos construidos que han supuesto un límite para su uso a escala industrial.<sup>[2]</sup>

Todos los materiales que forman parte de esta familia presentan un intervalo de energías prohibidas directo que varía desde 1.4 eV para el CdTe hasta 3.6 eV para el ZnS.<sup>[3]</sup> Pueden cristalizar tanto en una estructura cúbica tipo “blenda” como en una hexagonal de tipo “wurtzita”, aunque a temperatura ambiente una de las dos estructuras es termodinámicamente más estable para cada uno de los materiales.<sup>[4]</sup> En la tabla 3.1 se resumen los materiales más estudiados de esta familia junto con los valores del intervalo de energías prohibidas y estructuras cristalinas que presentan a 300 K.

Una propiedad interesante de este tipo de compuestos, es el hecho de que a presión atmosférica pueden sufrir una transición de fase sólido-sólido por debajo de su punto de fusión.<sup>[4]</sup> Así, pueden pasar de una estructura tipo hexagonal a una cúbica o viceversa por efecto de la temperatura.<sup>[4-5]</sup> Sin embargo, sólo se conocen experimentalmente las temperaturas de transición sólido-sólido para ZnS y CdS, mientras que para ZnSe, CdSe se conocen valores teóricos<sup>[4]</sup>. Esto debido a que los cristales de estos compuestos no se encuentran en la naturaleza en un estado estructuralmente homogéneo.<sup>[4]</sup> Las temperaturas de transición son, ZnS 1273 K, para el CdS 1089 K, ZnSe 1869 K, CdSe 1634 K.<sup>[4]</sup>

Tabla 3.1: *Bandgap* y estructura cristalina a 300 K de Calcogenuros de Zn y Cd<sup>[6]</sup>.

Material	Energías prohibidas ( <i>Bandgap</i> )	Estructura cristalina
ZnO	3.2	Wurtzita
ZnS	3.6	Blenda
ZnSe	2.7	Blenda
ZnTe	2.2	Blenda
CdS	2.5	Wurtzita
CdSe	1.7	Wurtizita
CdTe	1.4	Blenda

En vista de estas propiedades, la aplicación fundamental de estos materiales en la actualidad la podemos encontrar en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, tanto diodos emisores de luz (Light Emitting Diodes, LED) como diodos láser (Laser Diodes, LD). Lo cual es así, debido a que todos ellos presentan un intervalo de energías prohibidas directo junto con una alta eficiencia cuántica de emisión de luz. Además, se puede abarcar un amplio intervalo de longitudes de onda utilizando todos los compuestos que forman esta familia, desde el infrarrojo cercano en el caso del CdTe, hasta el ultravioleta con el ZnO y el ZnS.<sup>[1-2, 4, 7]</sup>

### 3.1.1 Características de los sulfuros de Zn y Cd

Los sulfuros de Zn y Cd son compuestos inorgánicos semiconductores, los dos casos representan la manera más abundante de obtener los metales respectivos en la naturaleza, para el ZnS como el mineral esfalerita<sup>[8]</sup> y para el CdS en los minerales greenockita y hawleyita.<sup>[9]</sup> Los dos existen como dos polimorfos principales (hexagonal tipo wurtzita y cúbica tipo blenda;<sup>[10]</sup> Figura 3.1), siendo la estructura cúbica tipo blenda la más estable termodinámicamente para el ZnS, mientras que para el CdS la fase más estable es la hexagonal tipo wurtzita. Para los dos, estas formas cristalinas corresponden a sólidos enlazados covalentemente.<sup>[8]</sup>

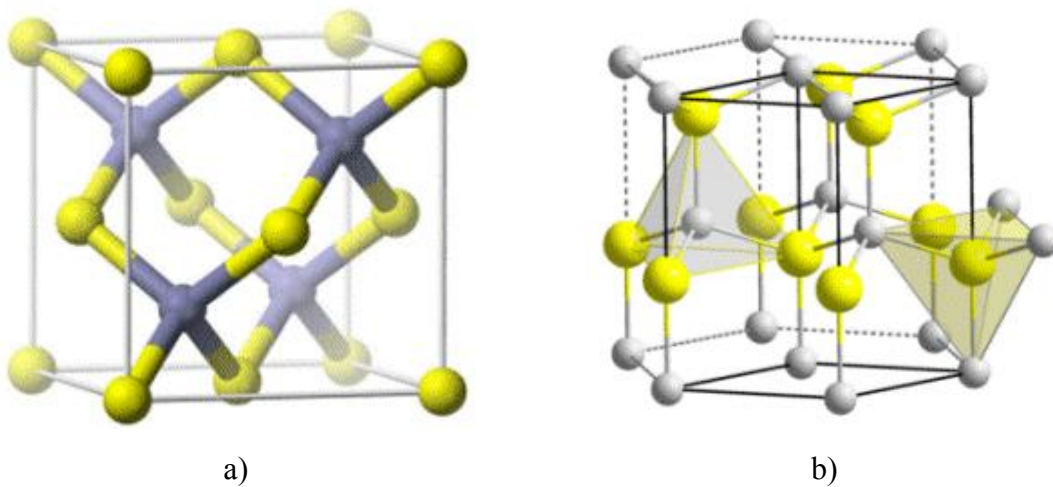


Figura 3.1: Estructuras polimórficas, a) Cúbica tipo blenda; b) Hexagonal tipo wurtzita.

El sulfuro de zinc fue uno de los primeros semiconductores en ser descubierto y es considerado uno de los materiales más importantes en la industria electrónica, teniendo un gran número de aplicaciones,<sup>[11]</sup> entre ellas en la construcción de diodos de emisión de luz, como compuesto luminiscente para pantallas planas, en dispositivos de óptica no lineal, etc.<sup>[8, 11]</sup> De acuerdo a Wang y colaboradores<sup>[11b]</sup> el ZnS nanoestructurado depositado con un espesor de alrededor de 10 nm, puede adoptar a temperatura y presión ambiente la fase cristalina hexagonal tipo wurtzita. El mecanismo de estabilización para la fase metaestable hexagonal del ZnS es posible debido al control de tamaño de las partículas depositadas y a la manipulación de la morfología de la película.<sup>[11b]</sup> Como se mencionó con anterioridad, la estructura tipo blenda del ZnS macrométrico (*bulk*, por el término en inglés), es la más estable a temperatura ambiente y puede sufrir una transformación a su forma hexagonal a temperaturas elevadas.<sup>[11a]</sup> Sin embargo, la forma hexagonal es la más requerida a la hora de hacer una elección de acuerdo a sus propiedades ópticas.<sup>[11]</sup> En la tabla 3.2 se exponen algunas de las características de las dos fases cristalinas para el ZnS en *bulk*.

Tabla 3.2: Principales características de las fases cristalinas para el ZnS<sup>[12]</sup>.

<b>ZnS</b>		
<b>Estructura cristalina</b>	Blenda (Cúbica)	Wurtzita (Hexagonal)
<b>Parámetros de red</b>	$a = 5.4102 \text{ \AA}$	$a = 3.814 \text{ \AA}, c = 6.2576 \text{ \AA}$
<b>Densidad a 300 K</b>	$4.0879 \text{ g/cm}^3$	$4.0855 \text{ g/cm}^3$
<b>Punto de fusión</b>	1020 K	2196 K
<b>Calor específico</b>	0.515 J/gK	-----
<b>Conductividad térmica</b>	0.272 W/cmK	0.17 W/cmK
<b>Coef. de exp. térmica</b>	$\alpha_a = 6.71 \times 10^{-6}/\text{K}$	$\alpha_a = 6.54 \times 10^{-6}/\text{K}, \alpha_c = 4.59 \times 10^{-6}/\text{K}$
<b>Microdureza</b>	1.78 GPa	1.78 GPa
<b>Velocidad del sonido</b>	$5.81 \times 10^5 \text{ cm/s}$	$5.0 \times 10^5 \text{ cm/s}$
<b>Band Gap a 300 K</b>	3.66 eV	3.71 eV

Las propiedades que presenta el CdS pueden tener aplicaciones tecnológicas para la construcción de interruptores ópticos, láseres basados en puntos cuánticos o dispositivos emisores de luz,<sup>[13]</sup> así el CdS nanoestructurado ha sido uno de los materiales usados como “ventana” en celdas solares debido a su alto coeficiente de absorción,<sup>[14]</sup> incluso recientemente se piensa que puede ser prometedor en el área de cómputo cuántico.<sup>[15]</sup> Las propiedades ópticas inusuales que exhibe el CdS nanoestructurado, lo hacen un atractivo candidato para dispositivos de óptica no lineal y fotoluminiscencia.<sup>[16]</sup> Además, en recientes estudios, el CdS nanoestructurado y funcionalizado con biomoléculas, fue usado



satisfactoriamente como sonda fluorescente en substitución de sondas fluorescentes moleculares.<sup>[15, 17]</sup> En la tabla 3.3 se pueden encontrar algunas de las características para el CdS en *bulk*.

Tabla 3.3: Principales características de las fases cristalinas para el CdS<sup>[12]</sup>.

<b>CdS</b>		
<b>Estructura cristalina</b>	Blenda (Cúbica)	Wurtzita (Hexagonal)
<b>Parámetros de red</b>	$a = 5.825 \text{ \AA}$	$a = 4.1367 \text{ \AA}, c = 6.7161 \text{ \AA}$
<b>Densidad a 300 K</b>	$4.855 \text{ g/cm}^3$	$4.8208 \text{ g/cm}^3$
<b>Punto de fusión</b>	1748 K	1748 K
<b>Calor específico</b>	-----	-----
<b>Conductividad térmica</b>	-----	0.381 W/cmK
<b>Coef. de exp. térmica</b>	-----	$\alpha_a = 5.0 \times 10^{-6}/\text{K}, \alpha_c = 3.5 \times 10^{-6}/\text{K}$
<b>Microdureza</b>	-----	1.21 GPa
<b>Velocidad del sonido</b>	$3.98 \times 10^5 \text{ cm/s}$	$4.43 \times 10^5 \text{ cm/s}$
<b>Band Gap a 300 K</b>	2.50 eV	2.57 eV

### 3.1.2 Características de los selenuros de Zn y Cd

El ZnSe es un compuesto inorgánico de color amarillo claro, en el cual el átomo de Zn tiene un ambiente de coordinación tetraédrico. El ZnSe es un compuesto que no se encuentra de manera abundante en la naturaleza, sin embargo es posible hallarlo en el mineral estilleita. Este compuesto puede existir tanto en forma hexagonal (wurtzita) como cúbica (blenda), aunque a presión y temperatura ambiente la estructura más estable es la cúbica tipo blenda.<sup>[18]</sup>

Por su parte el CdSe es un compuesto de color negro rojizo, como su análogo de Zn es muy raro que se encuentre en la naturaleza, siendo encontrado en el escaso mineral cadmosellita.<sup>[19]</sup> Comparte las características de los compuestos integrantes de la familia 12-16 y presenta como fase termodinámicamente estable la hexagonal tipo wurtzita.<sup>[20]</sup>

El ZnSe es un material empleado en los campos de la fotoluminiscencia, electroluminiscencia, energía solar, dispositivos láser, detectores de infrarrojo, en dispositivos emisores de luz azul o verde, además de que puede ser usado como material “ventana”.<sup>[18, 21]</sup> En la tabla 3.4 se pueden hallar algunas características para el ZnSe en *bulk*.

Tabla 3.4: Principales características de las fases cristalinas para el ZnSe<sup>[12]</sup>.

<b>ZnSe</b>	
<b>Estructura cristalina</b>	Blenda (Cúbica)
<b>Parámetros de red</b>	$a = 5.6692 \text{ \AA}$
<b>Densidad a 300 K</b>	$5.2621 \text{ g/cm}^3$
<b>Punto de fusión</b>	1793 K
<b>Calor específico</b>	-----
<b>Conductividad térmica</b>	0.19 W/cmK
<b>Coef. de exp. térmica</b>	$\alpha_{th} = 7.8 \times 10^{-6}/\text{K}$
<b>Microdureza</b>	1.37-1.83 GPa
<b>Velocidad del sonido</b>	$4.04 \times 10^5 \text{ cm/s}$
<b>Band Gap a 300 K</b>	2.72 eV

El intervalo de absorción para el CdSe es de 460-530 nm, el cual equivale a un valor de *band gap* de 1.74 eV.<sup>[22]</sup> En la tabla 3.5 se pueden encontrar enlistadas algunas de las propiedades de este semiconductor. Este material ha sido de interés por su uso en dispositivos optoelectrónicos, fotocatalisis, conversión de energía solar, diodos láser, nanosensores e imagenología biomédica.<sup>[23]</sup>

Uno de los intereses alrededor del CdSe es la síntesis de puntos cuánticos, siendo este uno de los materiales más estudiados, debido a la variedad de tamaños que es posible obtener a partir de este.<sup>[23]</sup> Lo anterior hace posible que sea usado como sistema modelo para investigar un amplio intervalo de procesos electrónicos, ópticos, optoelectrónicos y químicos a escala nanoscópica.<sup>[24]</sup> Así también, el CdSe fue el primer ejemplo de un semiconductor formando una súper red de nanocristales autoensamblados.<sup>[25]</sup>

Tabla 3.5: Principales características de las fases cristalinas para el CdSe<sup>[12]</sup>.

<b>CdSe</b>		
<b>Estructura cristalina</b>	Blenda (Cúbica)	Wurtzita (Hexagonal)
<b>Parámetros de red</b>	$a = 6.077 \text{ \AA}$	$a = 4.2999 \text{ \AA}, c = 7.0109 \text{ \AA}$
<b>Densidad a 300 K</b>	$5.664 \text{ g/cm}^3$	$5.6615 \text{ g/cm}^3$
<b>Punto de fusión</b>	1512 K	1512 K
<b>Calor específico</b>	-----	-----
<b>Conductividad térmica</b>	-----	0.09 W/cmK
<b>Coef. de exp. térmica</b>	-----	$\alpha_a = 4.13 \times 10^{-6}/\text{K}, \alpha_c = 2.76 \times 10^{-6}/\text{K}$
<b>Microdureza</b>	-----	0.90 GPa
<b>Velocidad del sonido</b>	$3.43 \times 10^5 \text{ cm/s}$	$3.86 \times 10^5 \text{ cm/s}$
<b>Band Gap a 300 K</b>	2.680 eV	2.176 eV

El CdSe se ha obtenido a partir de síntesis químicas y electroquímicas que controlan tanto el tamaño como la forma del material,<sup>[23b]</sup> por ejemplo, ha sido posible obtener nanobarras,<sup>[26]</sup> nanoalámbres,<sup>[27]</sup> nanotubos<sup>[28]</sup> y nanosierras.<sup>[23b]</sup>

### 3.2 Resultados

A partir de los diez precursores de una sola fuente descritos en el capítulo 1, se obtuvieron películas delgadas, representadas en 4 materiales base, con diferencias morfológicas, estructurales y de composición, de acuerdo al precursor usado, la temperatura de depósito y el recocido. Los precursores:  $ZnL^{SO}$ ,  $ZnL^{OS}$  y  $ZnL^{SS}$  dieron lugar a ZnS;  $CdL^{SO}$ ,  $CdL^{OS}$  y  $CdL^{SS}$  produjeron CdS; mientras que  $ZnL^{SeO}$  y  $ZnL^{SeS}$  generaron ZnSe y por último a partir de los compuestos  $CdL^{SeO}$  y  $CdL^{SeS}$  se logró obtener CdSe.

El depósito de las películas delgadas a partir de cada precursor se llevó a cabo usando el reactor descrito en el capítulo 2, sección 2.4.1.1.2 y apegándose a la siguiente metodología: En una corrida típica 0.2 g de SSP se disolvieron en 40 mL de tolueno usando un matraz tipo Schlenk, por medio del cual se hizo pasar argón hacia la solución para que sirviera de gas acarreador del aerosol. Este matraz se conectó al reactor por medio de una pieza de vidrio dispuesta en “L” con las conexiones adecuadas. El flujo de argón se controló con un flujómetro (*Bronkhorst*®) manteniendo el flujo a 300 sccm durante todo el procedimiento (aproximadamente 2 horas). 10 substratos de cuarzo (111) (aprox. de 1x1 cm) se distribuyeron en un reactor tubular de cuarzo, el cual estaba posicionado dentro de un horno cilíndrico (*Thermoline*®) y mantenido a una temperatura adecuada. El aerosol fue generado por medio del modulador piezoeléctrico de un humidificador ultrasónico (*Vitallys*®) y fue acarreado al reactor por medio del gas de arrastre. El reactor posee dos zonas de calentamiento a temperaturas diferentes, una zona “tibia”, mantenida siempre a 120 °C para evitar la condensación y una zona “caliente”, mantenida a la temperatura dada por el TGA de cada compuesto. Una vez el aerosol alcanza la zona “caliente” del reactor, ambos, disolvente y precursor son evaporados, acto seguido, el precursor alcanza la superficie del sustrato caliente y toma lugar la reacción de descomposición, la acumulación de sucesivos productos de descomposición pesados forman la película delgada del calcogenuro metálico correspondiente. Por su parte, los productos volátiles debidos a la descomposición siguen su curso hasta la salida del reactor. Los depósitos se estandarizaron a 450 °C para todos los

compuestos, menos para el compuesto  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$ , por razones que serán discutidas en la sección 3.2.4. Además, de acuerdo a los análisis de TGA y DSC discutidos en el capítulo 2, sección 2.4.1, se realizaron recocidos a 600 °C para 4 substratos, 1 del principio del reactor, dos del centro y 1 del final de cada depósito realizado, lo anterior se realizó por las razones descritas en el capítulo 2, sección 2.3.1.

Las películas delgadas se caracterizaron usando: Microscopía de barrido electrónico y de fuerza atómica, EDX, r-X de ángulo rasante, espectroscopia de Uv-Visible y Raman. A partir de la perfilometría practicada a los depósitos obtenidos con todos los precursores, se logró saber que el espesor de los mismos es de alrededor de 300 nm. A continuación se describirán los resultados obtenidos discriminándolos por tipo de material obtenido.

### 3.2.1 Películas delgadas de ZnS

Cómo se mencionó con anterioridad, este material fue obtenido a partir de 3 precursores diferentes,  $\text{ZnL}^{\text{SO}}$ ,  $\text{ZnL}^{\text{OS}}$  y  $\text{ZnL}^{\text{SS}}$  representados en forma esquemática en la figura 3.2. Las películas delgadas obtenidas fueron en todos los casos transparentes, reflejantes y adherentes al substrato. Los hallazgos obtenidos a partir de cada uno de estos precursores anteriores se expondrán a continuación.

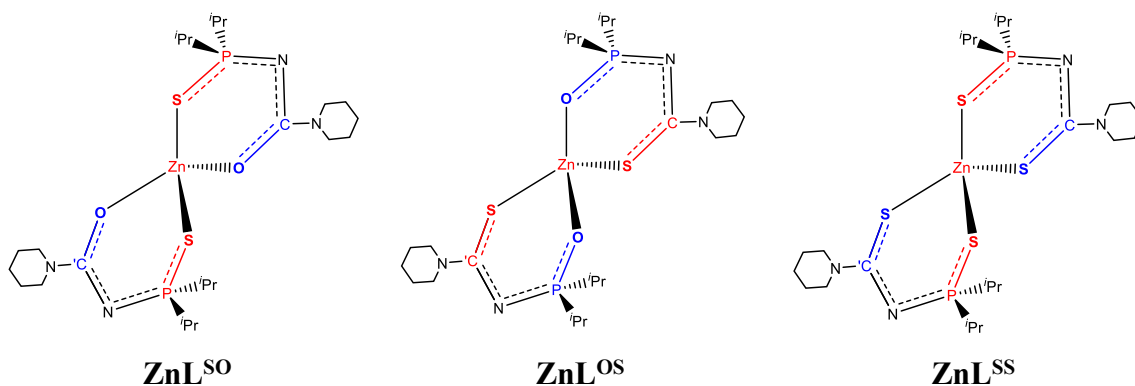


Figura 3.2: Representación esquemática de los precursores  $\text{ZnL}^{\text{SO}}$ ,  $\text{ZnL}^{\text{OS}}$  y  $\text{ZnL}^{\text{SS}}$ .

De acuerdo a los análisis de TGA y DSC (Anexos 2.1,  $\text{ZnL}^{\text{SO}}$ ; 2.3,  $\text{ZnL}^{\text{OS}}$ ; 2.4,  $\text{ZnL}^{\text{SS}}$ , Tabla 2.1), estos precursores presentan una estabilidad térmica hasta alrededor de 200 °C,

temperatura después de la cual tienen un proceso de descomposición en un solo paso, el cual termina en general alrededor de 450 °C, dejando como resultado en los 3 casos un residuo que puede ser relacionado con ZnS (calcogenuro metálico más pesado, Tabla 2.1). El DSC muestra dos eventos endotérmicos principales para los 3 precursores, el primero se puede relacionar con el punto de fusión y el segundo está directamente ligado con la descomposición; por otro lado se observó que para el caso de los precursores mixtos ZnL<sup>SO</sup> y ZnL<sup>OS</sup>, el DSC no presenta evidencia de procesos exotérmicos después de que la descomposición ha tomado lugar y la curva de TGA es constante; mientras que para el precursor ZnL<sup>SS</sup> es evidente la presencia de un proceso exotérmico cercano a 600 °C, el cual se presume es debido a un cambio de fase sufrido por el residuo, después de que la descomposición se ha llevado a cabo. Por tanto, se realizaron procesos de recocido a las películas delgadas logradas a partir de los tres precursores, para corroborar los hallazgos obtenidos por medio de la técnica de DSC.

En la figura 3.3 se pueden observar las imágenes de SEM obtenidas tanto para los depósitos a 450°C, como para los recocidos a 600 °C, de los precursores ZnL<sup>SO</sup> (Figura 3.3 a) y 3.3 b)); ZnL<sup>OS</sup> (Figura 3.3 c) y 3.3 d)) y ZnL<sup>SS</sup> (Figura 3.3 e) y 3.3 f)). En estas se puede ver cómo las imágenes con una magnificación de 10kX correspondientes a los depósitos, presentan superficies completamente uniformes para los precursores ZnL<sup>SO</sup> y ZnL<sup>SS</sup>, mientras que para el precursor mixto ZnL<sup>OS</sup> (Figura 3.3 c)) la superficie presenta cúmulos de mayor tamaño. Las imágenes incrustadas a 60kX dan muestra de pequeñas partículas apiñadas en las superficies con tamaños inferiores a 50 nm en el caso de los materiales obtenidos a partir de los precursores ZnL<sup>SO</sup> y ZnL<sup>SS</sup>, por su parte esta misma magnificación para el depósito obtenido a partir del precursor ZnL<sup>OS</sup> enseña que las partículas aglomeradas en la superficie tienen tamaños cercanos a 100 nm. Las imágenes a 10kX correspondientes a los recocidos a 600 °C, muestran que los cúmulos en la superficie han sufrido un aumento de tamaño y están esparcidas uniformemente sobre la superficie. Al revisar las imágenes a 60kX (parte superior derecha), se corrobora que las partículas han incrementado su tamaño por haber sido sometidas al recocido. Lo anterior, puede ocurrir presumiblemente debido a que con el aumento de temperatura las nanopartículas sufren una nucleación y coalescen unas con otras generando partículas de mayor tamaño.

Los análisis de EDX realizados para los depósitos obtenidos a partir de los distintos precursores, muestran en general 4 elementos Zn, S, Si y O. Debido a que el depósito se realiza sobre cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y las películas tienen un espesor de alrededor de 300 nm, las señales propias del substrato se pueden apreciar en estos análisis, sin embargo, si se toman los porcentajes debidos al Zn y al S únicamente, se puede hallar que los materiales depositados tienen 51.3 % de Zn y 48.6 % de S (depósito a partir de  $\text{ZnL}^{\text{SO}}$ ), 51.4 % de Zn y 48.5 % de S (depósito a partir de  $\text{ZnL}^{\text{SS}}$ ) y 33.4 % de Zn, 33.3 % de S, 29.4 % de C y 3.7 % de fósforo (depósito a partir de  $\text{ZnL}^{\text{OS}}$ ). Para los precursores  $\text{ZnL}^{\text{SO}}$  y  $\text{ZnL}^{\text{SS}}$  se puede apreciar que la descomposición genera únicamente ZnS en proporciones casi estequiométricas, sin rastros de contaminantes propios de los compuestos de partida, lo que podría dar muestra de la uniformidad de las películas encontrada en el análisis de SEM. Por su parte las impurezas descubiertas en el análisis de EDX para la película obtenida a partir del precursor  $\text{ZnL}^{\text{OS}}$ , exhiben que el cambio en la estructura del precursor influye directamente en la composición del material final, así como también en la diferencia en materia de morfología hallada a partir de los análisis de SEM.

El conjunto de imágenes contenidas en la figura 3.4 muestran los análisis de AFM conseguidos para los materiales a partir de los precursores  $\text{ZnL}^{\text{SO}}$  (Figura 3.4 a) y 3.4 b));  $\text{ZnL}^{\text{OS}}$  (Figura 3.4 c) y 3.4 d)) y  $\text{ZnL}^{\text{SS}}$  (Figura 3.4 e) y 3.4 f)). Las micrografías de 10  $\mu\text{m}$  de lado correspondientes a los depósitos a 450 °C (a), c) y e)), indican que en general estos son uniformes, a pesar de que se ven algunas imperfecciones, producto probablemente de la técnica de depósito. Las rugosidades y las alturas promedio para estas micrografías son: 2.7 y 14.5 nm,  $\text{ZnL}^{\text{SO}}$ ; 3.4 y 37.4 nm  $\text{ZnL}^{\text{OS}}$  y 4.7 y 15.7 nm  $\text{ZnL}^{\text{SS}}$ . Las imágenes incrustadas de 1  $\mu\text{m}$  de lado, permiten observar que los precursores  $\text{ZnL}^{\text{SO}}$  y  $\text{ZnL}^{\text{SS}}$  generaron cúmulos en la superficie que están ordenados uniformemente a través de ellas. En el caso del precursor  $\text{ZnL}^{\text{OS}}$  se ve como los agregados tienen espacios entre ellos. La medición lateral de los cúmulos en superficie para las micrografías de 1  $\mu\text{m}$  de lado (Anexos 3.23  $\text{ZnL}^{\text{SO}}$ , 3.24  $\text{ZnL}^{\text{OS}}$  y 3.25  $\text{ZnL}^{\text{SS}}$ ), arrojan que en promedio estos cúmulos tienen un tamaño de 70 nm ( $\text{ZnL}^{\text{SO}}$  y  $\text{ZnL}^{\text{OS}}$ ) y 35 nm ( $\text{ZnL}^{\text{SS}}$ ).

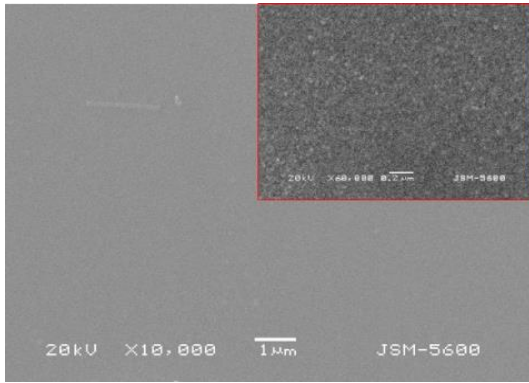
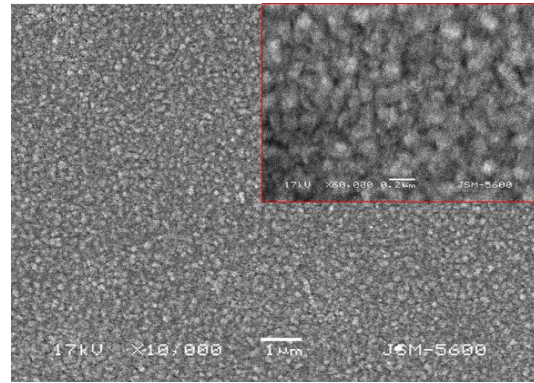
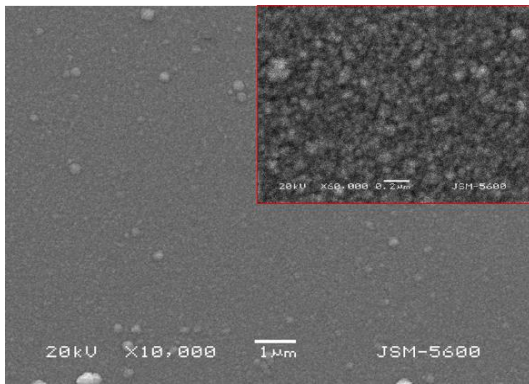
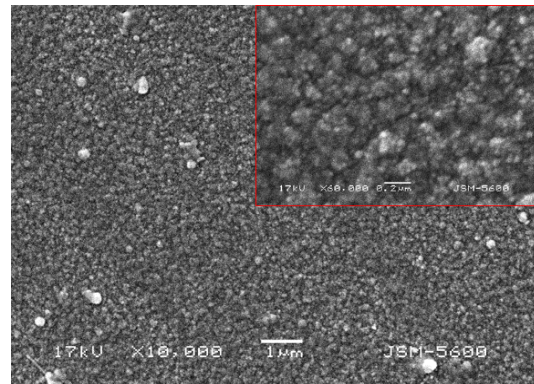
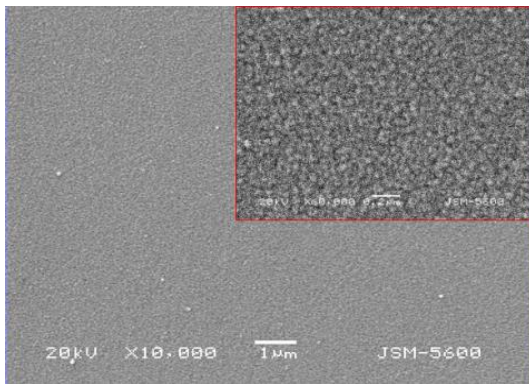
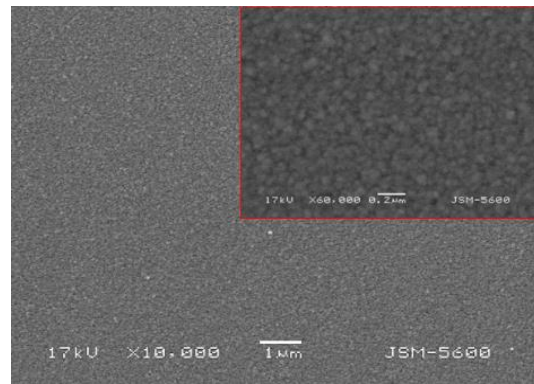
a) Depósito 450 °C a partir del precursor ZnL<sup>SO</sup>b) Recocido 600 °C películas a partir del precursor ZnL<sup>SO</sup>c) Depósito 450 °C a partir del precursor ZnL<sup>OS</sup>d) Recocido 600 °C películas a partir del precursor ZnL<sup>OS</sup>e) Depósito 450 °C a partir del precursor ZnL<sup>SS</sup>f) Recocido 600 °C películas a partir del precursor ZnL<sup>SS</sup>

Figura 3.3: Imágenes de SEM para los depósitos y recocidos obtenidos a partir de los precursores ZnL<sup>SO</sup>, ZnL<sup>OS</sup> y ZnL<sup>SS</sup>.

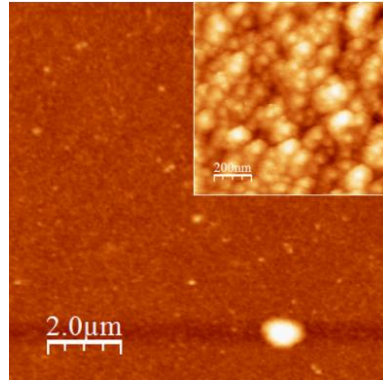
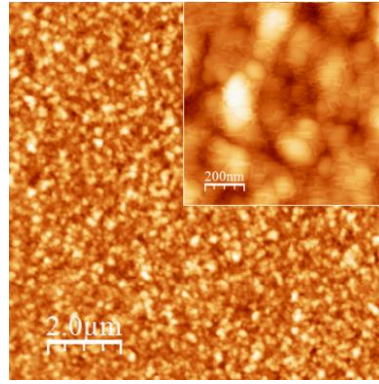
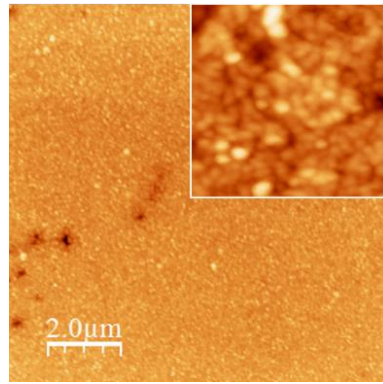
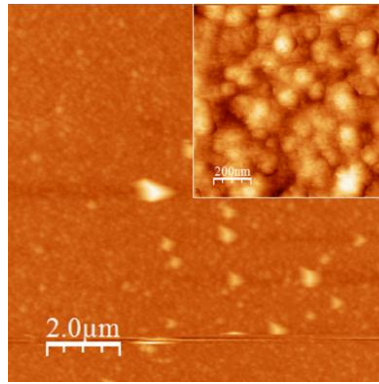
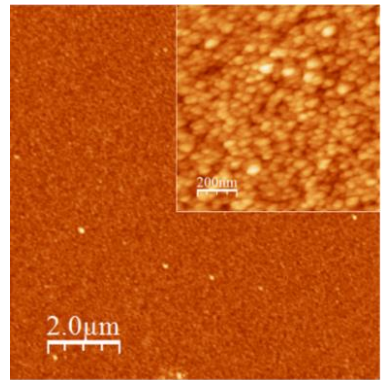
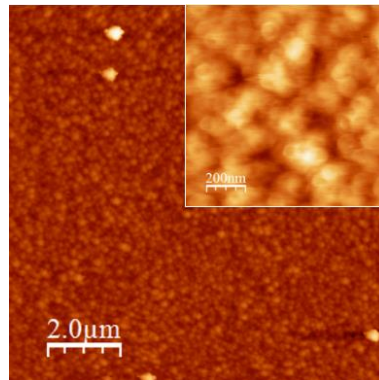
a) Depósito 450 °C a partir del precursor  $\text{ZnL}^{\text{SO}}$ b) Recocido 600 °C películas a partir del precursor  $\text{ZnL}^{\text{SO}}$ c) Depósito 450 °C a partir del precursor  $\text{ZnL}^{\text{OS}}$ d) Recocido 600 °C películas a partir del precursor  $\text{ZnL}^{\text{OS}}$ e) Depósito 450 °C a partir del precursor  $\text{ZnL}^{\text{SS}}$ f) Recocido 600 °C películas a partir del precursor  $\text{ZnL}^{\text{SS}}$ 

Figura 3.4: Imágenes de AFM para los depósitos y recocidos obtenidos a partir de los precursores  $\text{ZnL}^{\text{SO}}$ ,  $\text{ZnL}^{\text{OS}}$  y  $\text{ZnL}^{\text{SS}}$ .



Las micrografías correspondientes a los recocidos a 600 °C (Imágenes b), d) y f)) confirman lo encontrado por SEM, ya que se pueden observar partículas evidentemente de mayor tamaño constituyendo las superficies de las películas. La medición realizada (Anexos 3.23 ZnL<sup>SO</sup>, 3.24 ZnL<sup>OS</sup> y 3.25 ZnL<sup>SS</sup>) muestra que tienen un tamaño de 120 nm (ZnL<sup>SO</sup> y ZnL<sup>OS</sup>) y 90 nm (ZnL<sup>SS</sup>). Los análisis de rugosidad y altura promedio, dan ejemplo del evidente incremento de tamaños, ya que las rugosidades promedio han aumentado a 12.05 nm (ZnL<sup>SO</sup>), 13.8 nm (ZnL<sup>OS</sup>) y 5.1 nm (ZnL<sup>SS</sup>), mientras que las alturas promedio de las películas se sitúan en 48.25 nm (ZnL<sup>SO</sup>), 88.3 nm (ZnL<sup>OS</sup>) y 17.7 nm (ZnL<sup>SS</sup>). Lo anterior, como se explicó con antelación, es debido presumiblemente a la nucleación sufrida por los materiales al ser expuestos al proceso de recocido. La calidad morfológica presente en los materiales obtenidos a partir del precursor ZnL<sup>OS</sup> difiere con respecto a los otros precursores, debido muy probablemente a las impurezas presentes como resultado del cambio en la estructura del precursor.

Los patrones de difracción correspondientes a los depósitos y recocidos de los materiales derivados de los precursores ZnL<sup>SO</sup> (Anexos 3.1) y ZnL<sup>OS</sup> (Anexos 3.2), ponen a la vista en los dos casos, que en un principio la estructura obtenida para los depósitos de ZnS es cúbica tipo blenda (JCPDS 80-0020) con reflexiones principales a lo largo del eje (111). Por su parte los procesos de recocido para los materiales depositados no produjeron cambios en la fase de los materiales, aunque como se evidencia en las gráficas fue posible obtener patrones de difracción con reflexiones mejor definidas y más intensas. Por otro lado, en la figura 3.5 se pueden encontrar las gráficas de  $\theta$ -X de ángulo rasante para el depósito a 450 °C (azul) y el recocido a 600 °C (rojo) para las películas de ZnS alcanzadas a partir del precursor ZnL<sup>SS</sup>. Estos resultados muestran que en primera instancia el depósito del compuesto a 450 °C genera una estructura cúbica tipo blenda (JCPDS 80-0020) de ZnS, con reflexiones principales a lo largo del eje (111). De manera interesante después del recocido esta estructura sufre una transición de fase a hexagonal tipo wurtzita (JCPDS 75-1534) con reflexiones principales a lo largo del eje (100), (002), (101) y (103). Estos resultados son congruentes con lo encontrado en los análisis de TGA y DSC para los diferentes precursores, ya que en estos análisis para los dos primeros precursores no hay evidencia de eventos exotérmicos después de que se ha llevado a cabo la descomposición; por el contrario en el caso del precursor ZnL<sup>SS</sup> este evento si está presente en la gráfica de DSC (Anexos 2.4).

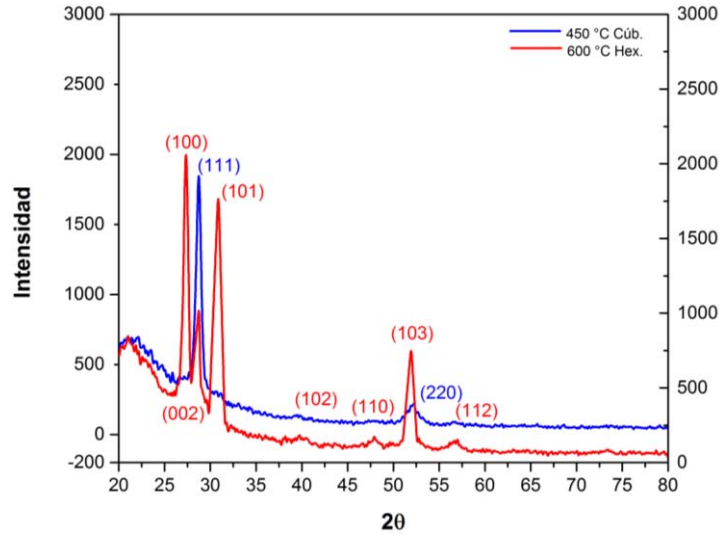


Figura 3.5: Gráfica de r-X de ángulo rasante para el depósito a 450 °C (azul) y para el recocido a 600 °C (rojo), obtenidos a partir del precursor  $ZnL^{SS}$ .

En el mismo contexto, a partir de los patrones de difracción fue posible calcular el tamaño de grano presente en los depósitos y recocidos por medio de la ecuación de Debay-Scherrer, la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, conforme a:

$$D = 0.94\lambda/\beta\cos\theta_{\beta} \quad \text{Ec. 3.1.}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda del r-X incidente y equivale a 1.542 Å,  $\beta$  es el ancho medio del pico considerado para el cálculo y  $\theta_{\beta}$  representa el ángulo correspondiente con el máximo del pico ( $2\theta_{\beta}$ ).<sup>[16]</sup> Los valores encontrados según esta ecuación para los depósitos y recocidos respectivamente son: 9.41 y 16.47 nm ( $ZnL^{SO}$ ), 16.16 y 24.28 nm ( $ZnL^{OS}$ ) y 12.42 y 14.24 nm ( $ZnL^{SS}$ ). Estos valores exhiben la naturaleza policristalina de los materiales, infiriendo que una agrupación de cristales de estas dimensiones se unen entre sí para formar los cúmulos presentes en las superficies de los materiales expuestos. Además se mantiene el hecho de que después del recocido los cristales que forman las películas delgadas aumentan su tamaño debido a una nucleación suscitada durante el proceso.

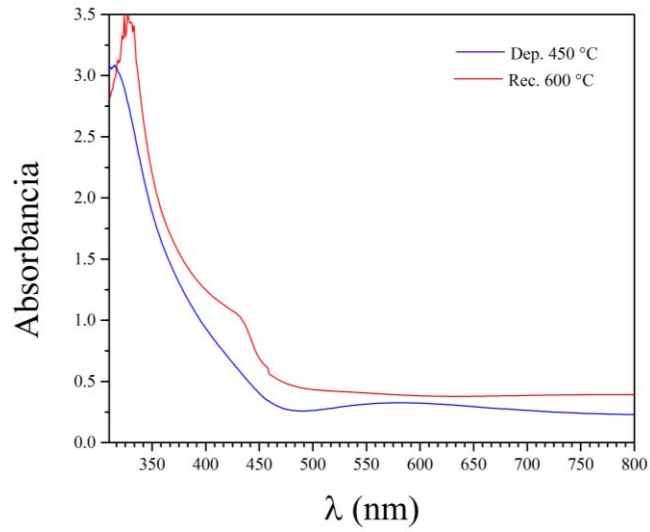


Figura 3.6: Espectros UV-VIS, gráfica azul depósito 450 °C; gráfica roja recocido a 600 °C. Correspondientes a los materiales obtenidos a partir del precursor  $\text{ZnL}^{\text{SO}}$ .

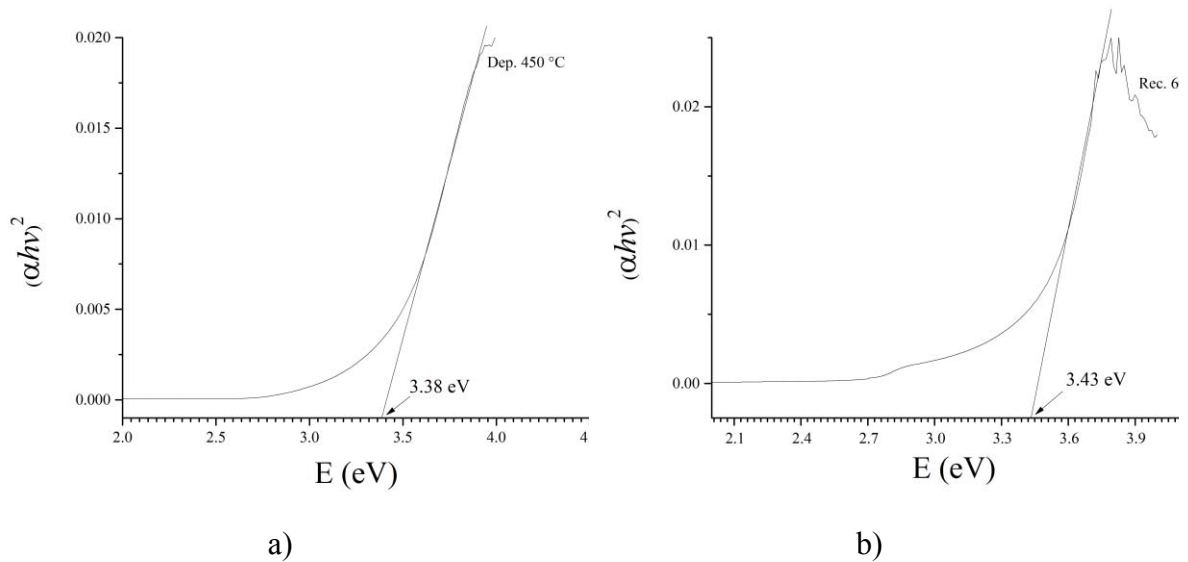


Figura 3.7: *Band gap* óptico para los materiales obtenidos a partir del compuesto  $\text{ZnL}^{\text{SO}}$ , a) depósito a 450 °C; b) recocido a 600 °C. Correspondientes a los materiales obtenidos a partir del precursor  $\text{ZnL}^{\text{SO}}$ .

Para estimar los valores de *band gap* óptico, se obtuvieron los espectros de absorción para cada uno de los materiales logrados a partir de los respectivos precursores. Los espectros de

absorción y la estimación del *band gap* óptico para los recubrimientos obtenidos a partir de los precursores ZnL<sup>OS</sup> y ZnL<sup>SS</sup> se pueden encontrar en los anexos 3.8 y 3.9 respectivamente, por su parte a manera de ejemplo los espectros de UV-Vis y la estimación del *band gap* óptico para los materiales producto de la descomposición del precursor ZnL<sup>SO</sup>, se pueden observar en las figuras 3.6 y 3.7 respectivamente.

De manera general, los depósitos muestran en todos los casos una fuerte absorción alrededor de 380 nm, lo cual va acorde a lo encontrado en la literatura para películas delgadas de ZnS<sup>[29]</sup>, sin embargo, es importante recalcar que los materiales conseguidos a partir del precursor ZnL<sup>OS</sup>, muestran un corrimiento de aproximadamente 20 nm hacia el rojo (a mayor  $\lambda$ ). La absorción alrededor de 380 nm, está relacionada con la transición electrónica desde la banda de valencia llena del sulfuro (S 3p) a la banda vacía de conducción, la cual posee un fuerte carácter 4s del Zn (II) en el ZnS<sup>[29a, b]</sup>. Por otro lado los espectros de absorción correspondiente a los recocidos, presentan en todos los casos, un corrimiento hacia el rojo, lo cual puede estar relacionado con el incremento en el tamaño de grano producto del proceso térmico al cual fueron sometidos los materiales.

Por su parte los *band gap* ópticos estimados a partir de los espectros de absorción para los depósitos y recocidos, fueron hallados a partir del coeficiente de absorción  $\alpha$ , el cual se evaluó a partir de la relación dada en la ecuación 3.2.

$$\alpha t \approx \ln(T^{-1}) \quad \text{Ec. 3.2.}$$

Donde  $t$  es el espesor de la película y  $T$  es la transmitancia. Al encontrar el valor  $\alpha$ , el *band gap* óptico, puede ser estimado a partir de la ecuación 3.3.

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_G)^n \quad \text{Ec. 3.3.}$$

Donde  $E_G$  es el *band gap* y  $n$  es un valor que depende de la naturaleza de las transiciones electrónicas para cada material. Para los calcogenuros metálicos del grupo 12-16, el valor experimental más adecuado para  $n$  en la ecuación 3.3 es  $\frac{1}{2}$ , el cual corresponde a transiciones electrónicas directas permitidas.<sup>[30]</sup> De esta manera, una gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$ , produce una porción lineal, la cual al ser extrapolada al eje X, da la posibilidad de obtener el valor del *band gap* óptico para las películas obtenidas.<sup>[29]</sup> Los valores para los depósitos a 450 °C y los recocidos a 600 °C respectivamente son: 3.38 y 3.43 eV ( $\text{ZnL}^{\text{SO}}$ ), 2.91 y 2.90 eV ( $\text{ZnL}^{\text{OS}}$ ) y 3.48 y 3.58 eV ( $\text{ZnL}^{\text{SS}}$ ). El incremento en el *band gap* al igual que los valores logrados están acorde a lo encontrado en la literatura para películas delgadas de ZnS, producidas a partir de precursores de una sola fuente.<sup>[29a]</sup> Por otro lado, es evidente que el cambio en la estructura del precursor, al posicionar el calcógeno objetivo a ser depositado sobre el átomo de C ( $\text{ZnL}^{\text{OS}}$ ), influye de manera directa en las características de los materiales finales.

### 3.2.2 Películas delgadas de CdS

Al igual que para los materiales de ZnS, se depositaron películas delgadas de CdS a partir de 3 precursores distintos  $\text{CdL}^{\text{SO}}$ ,  $\text{CdL}^{\text{OS}}$  y  $\text{CdL}^{\text{SS}}$ , la representación esquemática de estos precursores se puede encontrar en la figura 3.8. Las películas delgadas obtenidas fueron en todos los casos de color amarillo translucido, reflejantes y adherentes al sustrato. Los resultados logrados a partir de cada uno de los precursores anteriores se exhibirán a continuación.

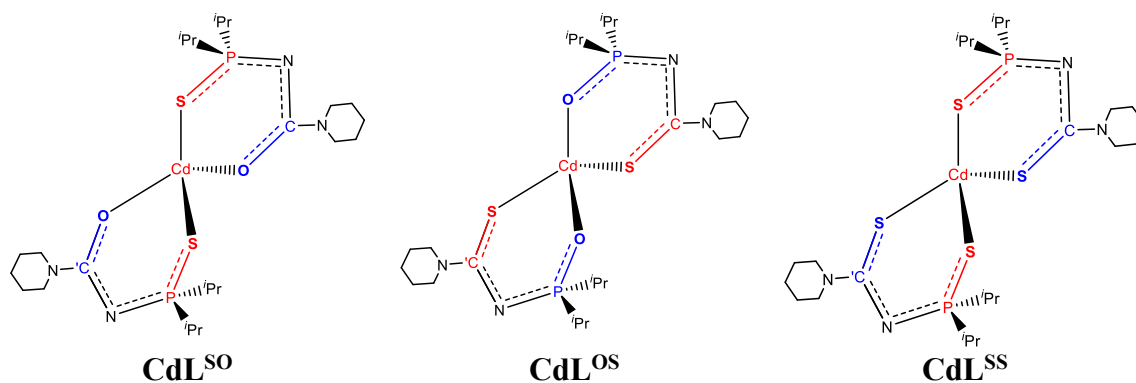


Figura 3.8: Representación esquemática de los precursores  $\text{CdL}^{\text{SO}}$ ,  $\text{CdL}^{\text{OS}}$  y  $\text{CdL}^{\text{SS}}$ .

Los análisis de TGA para los precursores CdL<sup>SO</sup> (Anexos 2.6), CdL<sup>OS</sup> (Anexos 2.8) y CdL<sup>SS</sup> (Anexos 2.9), muestran que los dos primeros tienen una estabilidad térmica hasta 150 °C, mientras que el tercero la conserva hasta 225 °C. Después de alcanzar estas temperaturas, los precursores experimentan procesos de descomposición en un solo paso y generan residuos que se relacionan siempre con CdS. Los análisis de DSC para estos precursores, muestran los correspondientes eventos endotérmicos relacionados con el punto de fusión y descomposición, además es importante resaltar que cuando los residuos se han formado, en todos los casos se hace presente un proceso exotérmico, que como ya se ha mencionado con anterioridad, se relaciona con un cambio de fase.

Los análisis de SEM para estos materiales (Figura 3.9), muestran como los precursores CdL<sup>SO</sup> y CdL<sup>SS</sup> generan depósitos a 450 °C con superficies altamente ordenadas y cúmulos esféricos de tamaños regulares; adicionalmente, los recocidos demuestran de nuevo como estos agregados aumentan su tamaño, además de que en el recocido para las películas provenientes del precursor CdL<sup>SS</sup> se observan espacios producto de la nucleación sufrida a partir de este proceso. Por otro lado el depósito del precursor CdL<sup>OS</sup> ostenta una morfología en superficie completamente diferente a los otros dos recubrimientos, siendo aquí barras distribuidas de forma aleatoria, que además tienen agregados con tamaños diferentes sobre la superficie; el recocido de estas películas muestra que las barras anteriores han desaparecido, quedando cúmulos sin forma aparente. EL EDX realizado enseña que los compuestos de partida CdL<sup>SO</sup> y CdL<sup>SS</sup> produjeron depósitos sin contaminaciones de fósforo, nitrógeno o carbono, 49.9 % Cd, 50.1 % S (CdL<sup>SO</sup>); 52.2 % Cd, 47.8 % S (CdL<sup>SS</sup>). Las composiciones obtenidas en estos dos casos demuestran ser cercanas a los valores estequiométricos esperados. El mismo análisis llevado a cabo al depósito producto de la descomposición del precursor CdL<sup>OS</sup> arrojó que contenía 43.9 % de Cd, 41.1 % de S, 1.7 % de C y 13.2 % de P. De manera reiterativa se hace evidente que a partir de los precursores mixtos, que contienen el átomo de S sobre el carbono, se obtienen películas con impurezas, las cuales afectan sus características morfológicas y estructurales.

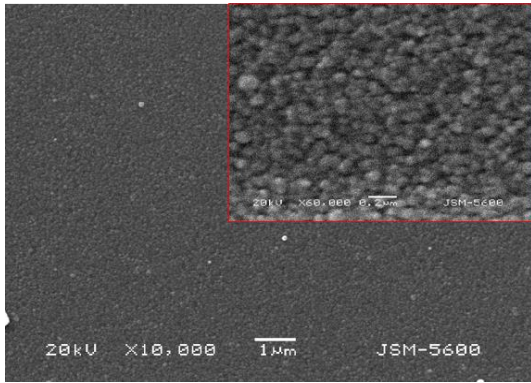
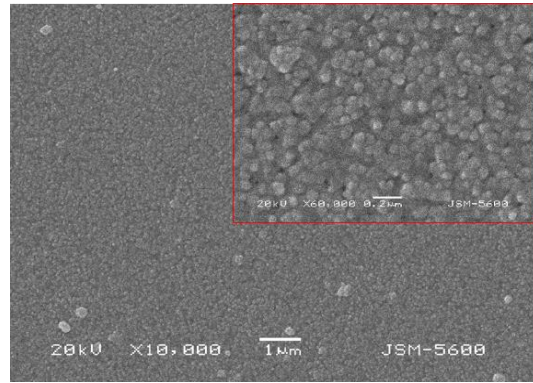
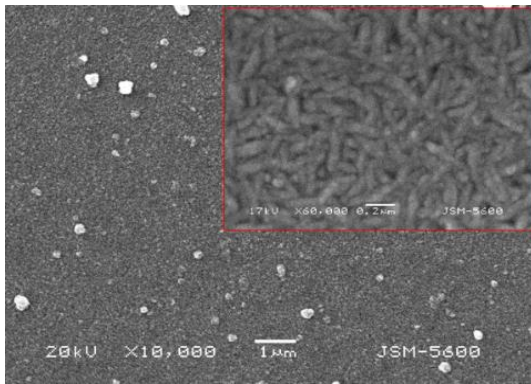
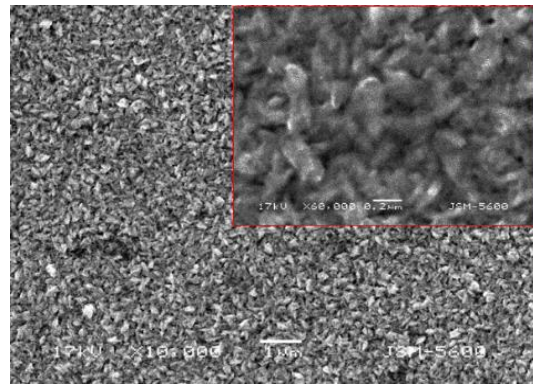
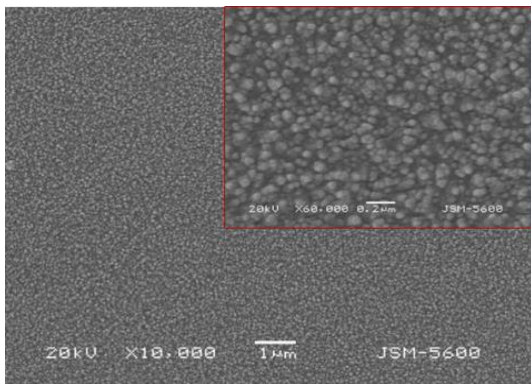
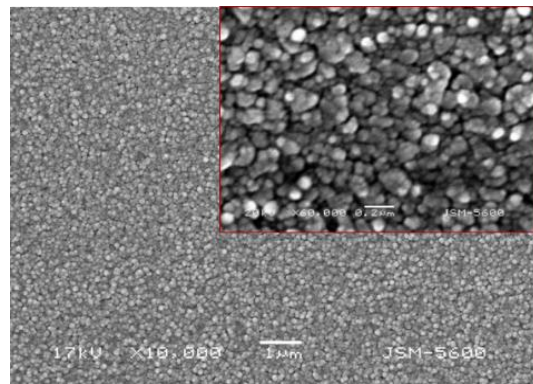
a) Depósito 450 °C a partir del precursor CdL<sup>SO</sup>b) Recocido 600 °C películas a partir del precursor CdL<sup>SO</sup>c) Depósito 450 °C a partir del precursor CdL<sup>OS</sup>e) Recocido 600 °C películas a partir del precursor CdL<sup>OS</sup>e) Depósito 450 °C a partir del precursor CdL<sup>SS</sup>f) Recocido 600 °C películas a partir del precursor CdL<sup>SS</sup>

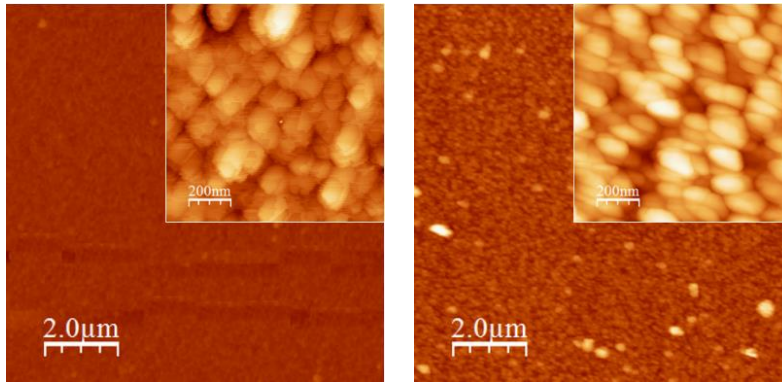
Figura 3.9: Imágenes de SEM para los depósitos y recocidos obtenidos a partir de los precursores CdL<sup>SO</sup>, CdL<sup>OS</sup> y CdL<sup>SS</sup>.

En la figura 3.10 se exhiben las imágenes de AFM obtenidas para las películas producto de los depósitos y posteriores recocidos de estos compuestos de partida. Como ya fue evidente en los análisis de SEM, en estas micrografías se puede ver que los depósitos a 450 °C producto de los precursores CdL<sup>SO</sup> y CdL<sup>SS</sup> presentan una superficie regular y compacta, con rugosidades y alturas promedio de 6.8 y 25.6 nm para CdL<sup>SO</sup> y de 7.5 y 49.6 nm para CdL<sup>SS</sup>. La medición lateral de los cúmulos en superficie realizada para las micrografías de 1 μm de lado para estos dos casos (Anexos 3.26, CdL<sup>SO</sup> y 3.28, CdL<sup>SS</sup>) muestra que tienen tamaños promedio de 90 nm (CdL<sup>SO</sup>) y 50 nm (CdL<sup>SS</sup>). En lo referente al depósito del precursor CdL<sup>OS</sup> se puede ver como las barras que componen la superficie están distribuidas de manera aleatoria, estas tienen una longitud y ancho promedios de 150 nm y 80 nm respectivamente (Anexos 3.27). La rugosidad en esta película es de 8.9 nm y su altura promedio de 36.8 nm.

En la imagen correspondiente al recocido para el precursor CdL<sup>OS</sup> se observa un cambio de morfología dramático, obteniéndose ahora agregados sin forma en la superficie; en los otros dos casos como se esperaba, hubo un aumento de tamaño. Los tamaños respectivos de los cúmulos en superficie son: 150 nm (CdL<sup>SO</sup> y CdL<sup>SS</sup>) y aproximadamente 100 nm (CdL<sup>OS</sup>). Las rugosidades y alturas promedio se sitúan ahora en: 25.0 y 71.4 nm (CdL<sup>SO</sup>), 22.6 y 96.5 nm (CdL<sup>OS</sup>) y 17.1 y 52.8 nm (CdL<sup>SS</sup>).

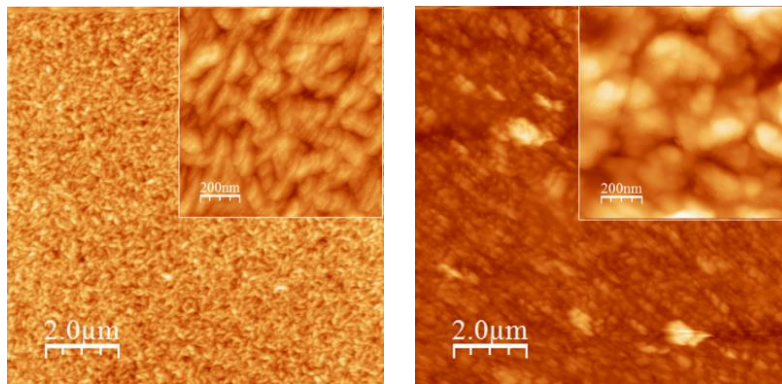
Los análisis de r-X de ángulo rasante para los materiales de los precursores CdL<sup>SO</sup> y CdL<sup>OS</sup> se pueden encontrar en los anexos 3.3 y 3.4 respectivamente. En estos se puede observar que el primero produjo un depósito de CdS con una mezcla de fases hexagonal (JCPDS 80-0006) y cúbica (JCPDS 75-0581), mientras que el segundo produjo un depósito de CdS hexagonal (JCPDS 80-0006), con reflexiones a lo largo de los ejes (100), (101), (110), (103) y (112). En contraste la fase obtenida para el recocido de las películas producto del precursor CdL<sup>SO</sup>, es cúbica (JCPDS 75-0581), con reflexiones principales a lo largo del eje (111). En el caso del recocido de las películas obtenidas a partir del precursor CdL<sup>OS</sup>, se obtuvo una mezcla de fases cúbica y hexagonal. De igual manera, la figura 3.11 muestra este mismo análisis para el depósito (Azul) y el recocido (rojo) del compuesto CdL<sup>SS</sup>; los resultados confirman que con el depósito se obtiene CdS, con un sistema cristalino hexagonal tipo wurtzita (JCPDS 80-0006) y una reflexión principal a lo largo del eje (101). En oposición, la gráfica que corresponde al recocido, muestra que se cambia la estructura de hexagonal tipo wurtzita a cúbica tipo esfalerita (JCPDS 75-0581) con una reflexión principal a lo largo del eje (111).





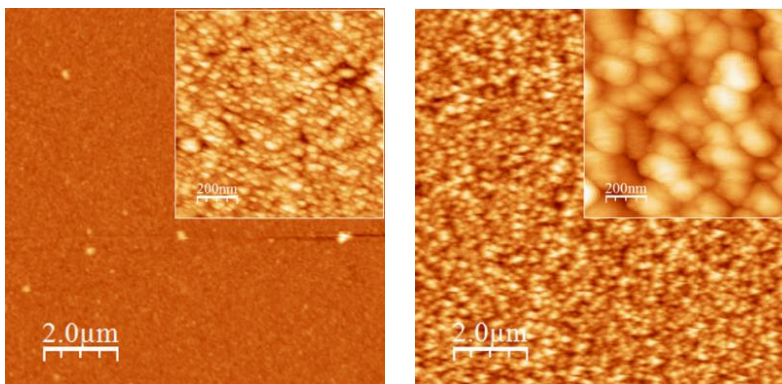
a) Depósito 450 °C a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SO}}$

b) Recocido 600 °C películas a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SO}}$



c) Depósito 450 °C a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{OS}}$

e) Recocido 600 °C películas a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{OS}}$



e) Depósito 450 °C a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SS}}$

f) Recocido 600 °C películas a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SS}}$

Figura 3.10: Imágenes de AFM para los depósitos y recocidos obtenidos a partir de los precursores  $\text{CdL}^{\text{SO}}$ ,  $\text{CdL}^{\text{OS}}$  y  $\text{CdL}^{\text{SS}}$ .

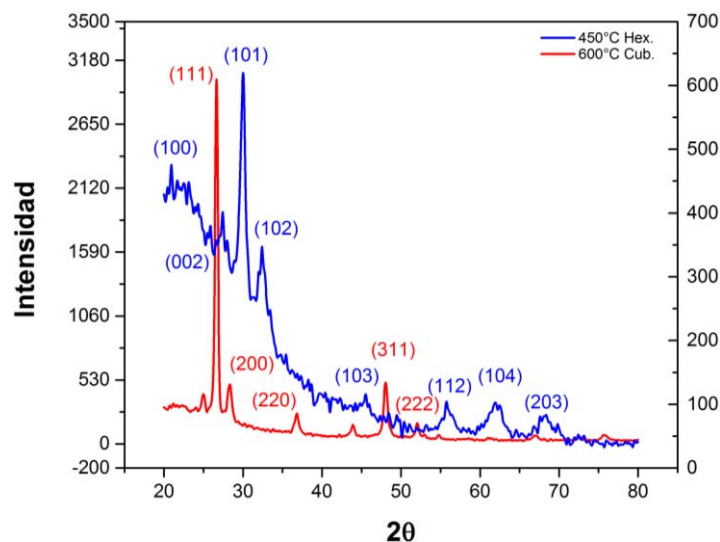


Figura 3.11: Gráfica de r-X de ángulo rasante para el depósito a 450 °C (azul) y para el recocido a 600 °C (rojo), del precursor CdL<sup>SS</sup>.

Los tamaños de grano estimados a partir de los patrones de difracción para los depósitos y posteriores recocidos en los tres casos son: 12.05 y 14.24 nm (CdL<sup>SO</sup>), 24.79 y 22.6 nm (CdL<sup>OS</sup>) y 8.86 y 20.8 (CdL<sup>SS</sup>).

Los espectros de absorción para cada uno de los materiales se pueden encontrar en los anexos 3.10 (CdL<sup>SO</sup>), 3.11 (CdL<sup>OS</sup>) y 3.12 (CdL<sup>SS</sup>). En estos se puede observar que los materiales sufren una fuerte absorción alrededor de los 450 nm propia del CdS, estos espectros están en concordancia con lo hallado en la literatura para películas delgadas de CdS.<sup>[15, 29a, b, 31]</sup> Al igual que para su análogo con Zn, esta absorción está relacionada con la transición electrónica desde la banda de valencia llena del sulfuro (S 3p) a la banda vacía de conducción, la cual posee un fuerte carácter 5s del Cd (II) en el CdS.<sup>[29a, b]</sup> Las gráficas correspondientes a los recocidos tienen una absorción con un corrimiento hacia el rojo, con respecto a la gráfica de los depósitos a 450 °C, indicando de nuevo que el tratamiento de recocido realizado a los materiales puede incrementar el tamaño de los cristales y por ende aumentar la longitud de onda a la cual aparece la absorción mayoritaria del material.

Las gráficas de las estimaciones de *band gap* a partir de los espectros de absorción se pueden encontrar en los anexos 3.10 (CdL<sup>SO</sup>), 3.11 (CdL<sup>OS</sup>) y 3.12 (CdL<sup>SS</sup>). Los valores hallados para los depósitos y recocidos son: 2.38 y 2.42 eV (CdL<sup>SO</sup>), 2.24 y 2.20 eV (CdL<sup>OS</sup>) y 2.34 y 2.44 eV (CdL<sup>SS</sup>). Los cuales son similares a los encontrados en la literatura para películas

delgadas de CdS.<sup>[15, 29a, b, 31]</sup> El *band gap* óptico estimado a partir de los espectros de absorción presenta una disminución en el caso del precursor CdL<sup>OS</sup>, con respecto a los encontrados en las películas obtenidas a partir de los otros compuestos. Además, este valor disminuye para el recocido con respecto al del depósito. Estos hallazgos son un indicio de lo que producen los defectos estructurales presentes en el recocido.

En la figura 3.12 se puede encontrar a manera de ejemplo el espectro Raman para los materiales obtenidos a partir del precursor CdL<sup>SO</sup>, para los otros precursores se pueden encontrar en los anexos 3.17 (CdL<sup>OS</sup>) y 3.18 (CdL<sup>SS</sup>). En general se puede ver que hay dos señales principales en estos espectros, alrededor de 300 cm<sup>-1</sup> y 600 cm<sup>-1</sup>, estas están acorde con lo encontrado en la literatura para CdS nanoestructurado<sup>[32]</sup> y corresponden a los modos de vibración del fonón óptico longitudinal (LO) para CdS, así la señal a 300 cm<sup>-1</sup> corresponde a 1LO y la de 600 cm<sup>-1</sup> corresponde a 2LO.<sup>[32]</sup> En el caso de los materiales obtenidos a partir del precursor CdL<sup>OS</sup>, el espectro obtenido para el recocido presenta una intensidad mucho menor que la obtenida para el depósito a 450 °C, además las señales correspondientes a los modos de vibración del fonón óptico longitudinal en el recocido, están desplazadas hacia longitudes de onda mayores, esto como se evidenció en los espectros de absorción, se debe presumiblemente a la baja uniformidad presente en el material producto del proceso de recocido.

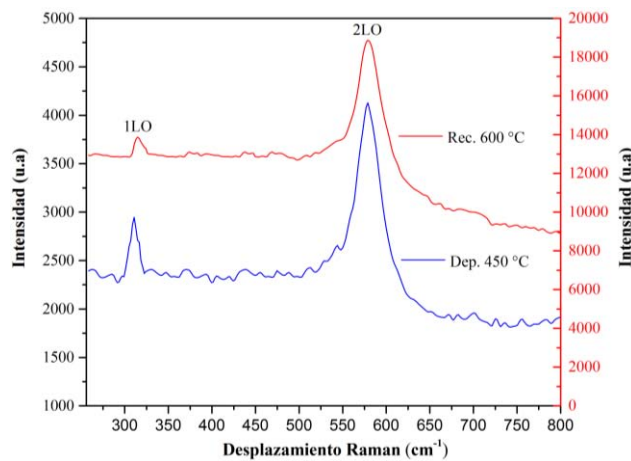


Figura 3.12: Espectro Raman para el depósito a 450 °C (azul) y para el recocido a 600 °C (rojo), obtenidos a partir del precursor CdL<sup>SO</sup>.

### 3.2.3 Películas delgadas de ZnSe

Las películas delgadas de ZnSe se lograron a partir de dos precursores diferentes  $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$ , y  $\text{ZnL}^{\text{SeS}}$  (Figura 3.13). Éstas fueron en todos los casos de color amarillo claro, reflejantes y adherentes al sustrato. Los resultados logrados a partir de cada uno de los precursores anteriores se exhibirán a continuación.

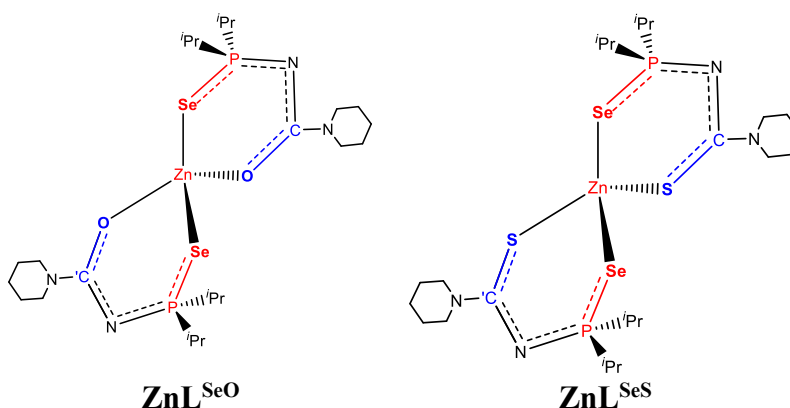


Figura 3.13: Representación esquemática de los precursores  $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$  y  $\text{ZnL}^{\text{SeS}}$ .

Los análisis de TGA para estos precursores (Anexos 2.2,  $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$  y 2.5  $\text{ZnL}^{\text{SeS}}$ ) muestran una estabilidad térmica hasta alrededor de 200 °C, a partir de esta temperatura el proceso de descomposición toma lugar y se extiende hasta aproximadamente 450 °C. El DSC (Anexos 2.2 y 2.5 respectivamente) presenta en los dos casos, además de los dos eventos endotérmicos, los eventos exotérmicos que se relacionan con cambios de fase sufridos por los residuos.

La figura 3.14 enseña las imágenes de SEM para los materiales obtenidos a partir de estos compuestos. En la imagen a) correspondiente al depósito a 450 °C para el precursor  $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$ , se puede apreciar una superficie uniforme, en la misma imagen, la ampliación a 60kX permite observar que las partículas no tienen una forma definida. En la imagen b) que representa el depósito para el compuesto  $\text{ZnL}^{\text{SeS}}$ , la superficie está compuesta por pequeños aglomerados, a excepción de algunas partículas de mayor tamaño, en general toda la superficie tiene cúmulos con tamaños regulares, en la ampliación a 60kX, se puede ver de mejor manera que

estos cúmulos, tienen forma de barra y están dispuestos de manera aleatoria a lo largo y ancho de la superficie analizada. Por su parte en el recocido correspondiente al precursor  $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$  el proceso ha generado aglomerados de tamaños superiores a  $1 \mu\text{m}$  de diámetro, estos aglomerados de mayor tamaño están soportados en una superficie compacta de partículas con tamaños mucho menores, la ampliación a 60kX muestra que las partículas de menor tamaño tienen una forma irregular. En la imagen d) correspondiente al recocido del material logrado a partir del compuesto  $\text{ZnL}^{\text{SeS}}$ , se observa una superficie completamente homogénea, en donde las barras del depósito han aumentado su tamaño y es posible percibir, incluso en la imagen de 10kX, la forma de los aglomerados en superficie; la ampliación a 60kX muestra de mejor manera el material obtenido y se pueden notar pequeños espacios entre un aglomerado y otro, producto del proceso al que fue sometido el material. Los análisis de EDX para los depósitos de los dos precursores exhiben la obtención de  $\text{ZnSe}$  sin residuos provenientes de los compuestos de partida, en el caso del depósito para el precursor  $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$  la proporción es 55.0 % de Zn y 45.0 % de Se, mientras que para su contraparte fue de 46.58 % Zn y 53.41 % Se. Para el primer precursor, el depósito muestra estar enriquecido en Zn, mientras que para el segundo el depósito está enriquecido en Se.

Los análisis de AFM para estos materiales pueden encontrarse en la figura 3.154. En la imagen a) correspondiente al depósito a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  producto del precursor  $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$ , se puede apreciar una superficie uniforme, compuesta por agregados con aparente forma redonda y que están distribuidos de manera regular por toda la superficie, por su parte la ampliación de  $1 \mu\text{m}$  de lado, permite observar de mejor manera la forma de los cúmulos presentes en la superficie de la película, teniendo estos una forma alargada pero sin llegar a ser barras, los tamaños promedio para estas partículas en superficie están alrededor de los 70 nm (Anexos 3.29), la rugosidad promedio para la micrografía de  $10 \mu\text{m}$  es de 11 nm, mientras que su altura promedio es de 33.9 nm. En este caso estos hallazgos van de la mano a lo encontrado por medio de la microscopía de barrido electrónico, donde las micrografías permiten ver también superficies bastante ordenadas.

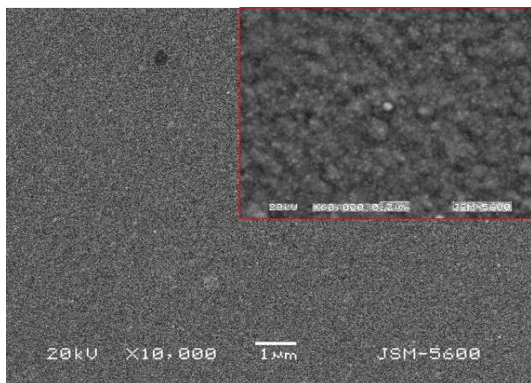
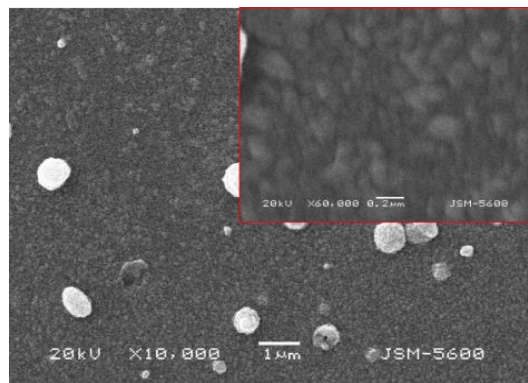
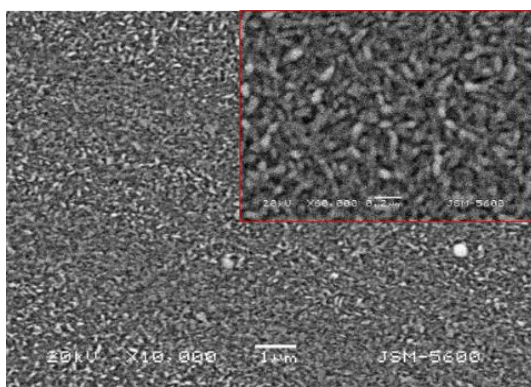
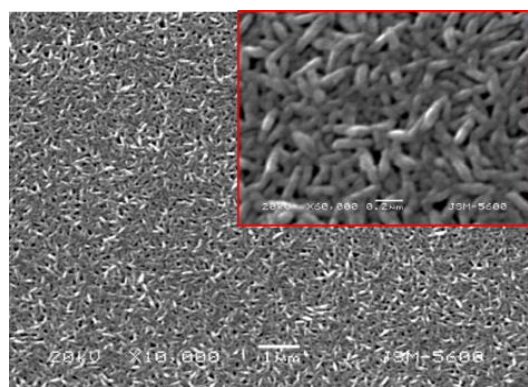
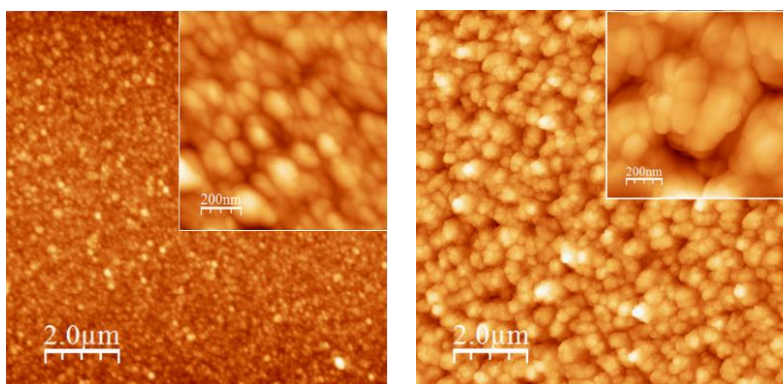
a) Depósito 450 °C a partir del precursor  $ZnL^{SeO}$ b) Recocido 600 °C películas a partir del precursor  $ZnL^{SeO}$ c) Depósito 450 °C a partir del precursor  $ZnL^{SeS}$ d) Recocido 600 °C películas a partir del precursor  $ZnL^{SeS}$ 

Figura 3.14: Imágenes de SEM para los depósitos y recocidos obtenidos a partir de los precursores  $ZnL^{SeO}$ ,  $ZnL^{SeS}$ .

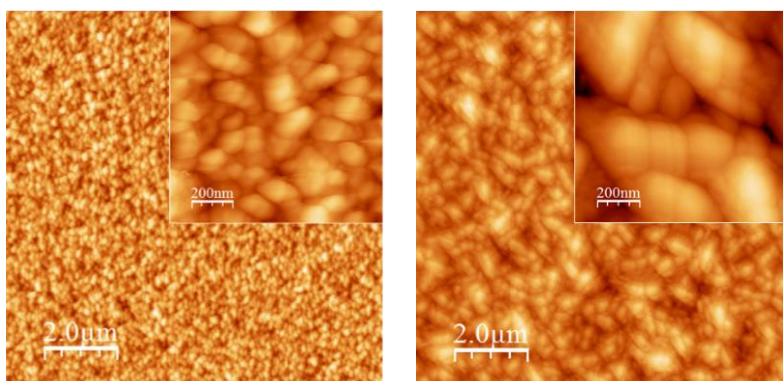
En la imagen b) correspondiente al recocido a 600 °C para este mismo precursor, se puede apreciar que los agregados han sufrido un drástico aumento de tamaño, incrementado también la rugosidad de la película, siendo ahora de 74.36 nm y así mismo la altura promedio, la cual es ahora de 288.6 nm. La ampliación de  $1 \mu m^2$ , permite valorar como las partículas se han fundido entre sí, aunque se puede ver como existen brechas entre los conjuntos de cúmulos producto del proceso recocido, la medición lateral de las partículas en superficie, muestra que estas tienen aproximadamente 120 nm (Anexos 3.29). Las micrografías obtenidas por SEM y AFM, difieren entre sí, ya que en las micrografías de AFM, las partículas en superficie, parecen tener en general tamaños aproximadamente similares y no se observan

agregados de mayor tamaño encima de la superficie, como es claro en las micrografías de SEM (Figura 3.14 b)), sin embargo, esto puede deberse, a que en las micrografías de SEM de 10kX, el área analizada es mayor que la que se puede apreciar en las micrografías de 10  $\mu\text{m}$  de lado.



a) Depósito 450 °C a partir del precursor  $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$

b) Recocido 600 °C películas a partir del precursor  $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$



c) Depósito 450 °C a partir del precursor  $\text{ZnL}^{\text{SeS}}$

d) Recocido 600 °C películas a partir del precursor  $\text{ZnL}^{\text{SeS}}$

Figura 3.15: Imágenes de AFM para los depósitos y recocidos obtenidos a partir de los precursores  $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$ ,  $\text{ZnL}^{\text{SeS}}$ .

Por su parte la figura 3.15 c) que corresponde al depósito obtenido del precursor  $\text{ZnL}^{\text{SeS}}$ , presenta una superficie completamente uniforme, con una rugosidad promedio de 9.2 nm y una altura promedio de 27.2 nm; en la imagen incrustada, se muestra como los aglomerados

en la superficie de la película tienen una forma alargada y están presentes de manera aleatoria en la superficie, los tamaños de estos aglomerados están alrededor de 150 nm (Anexos 3.30). Las micrografías para el recocido (Figura 3.15 d)) dan muestra del aumento de tamaño de las partículas en superficie; la rugosidad promedio en este caso es de 55.8 nm y la altura promedio es de 175.5 nm; la medición realizada muestra partículas con tamaños promedio de 230 nm (Anexos 3.30).

En los anexos 3.5 y 3.6 se pueden encontrar los análisis de r-X de ángulo rasante tanto para los depósitos como para los recocidos, en estos se puede observar que en los dos casos los depósitos tuvieron una mezcla de fases entre hexagonal tipo wurtzita (JCPDS 08-0454) y cúbica tipo blenda (JCPDS 88-2345), mientras que después del proceso de recocido, la fase que prevaleció en los dos casos fue la cúbica. El tamaño de grano estimado a partir de la ecuación de Debay-Scherrer tanto para los depósitos como para los recocidos resultó ser de: 10.2 y 24.4 nm en el caso de los materiales del precursor  $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$  y 19.36 y 24.35 nm para el precursor  $\text{ZnL}^{\text{SeS}}$ .

Las gráficas de absorción y la estimación del *band gap* óptico, para las películas delgadas obtenidas a partir de estos precursores, se pueden hallar en los anexos 3.13 y 3.14. En los espectros de UV-Vis se observa en general para todos los casos, una absorción alrededor de 400 nm, misma que es característica para  $\text{ZnSe}$ .<sup>[31a, 33]</sup> El valor de *band gap* óptico estimado para los depósitos fue de 2.53 eV ( $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$ ) y 2.60 eV ( $\text{ZnL}^{\text{SeS}}$ ), mientras que para los recocidos fue de 2.63 eV ( $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$ ) y 2.60 eV ( $\text{ZnL}^{\text{SeS}}$ ), estos valores están acorde con lo encontrado en la literatura para películas delgadas de  $\text{ZnSe}$ .<sup>[31a, 33]</sup>

Los espectros Raman obtenidos para estos materiales (Anexos 3.19,  $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$  y 3.20,  $\text{ZnL}^{\text{SeS}}$ ), muestran que hay dos señales principales, correspondientes a los modos de vibración del fonón óptico longitudinal, la primera alrededor de  $225 \text{ cm}^{-1}$  (1LO) y la segunda como una señal ancha cercana a  $450 \text{ cm}^{-1}$ , estas señales corresponden con lo encontrado en la literatura para películas delgadas de  $\text{ZnSe}$ .<sup>[34]</sup>

### 3.2.4 Películas delgadas de CdSe

Las películas delgadas de CdSe fueron obtenidas partiendo de dos precursores distintos  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$ , y  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$  (Figura 3.16).



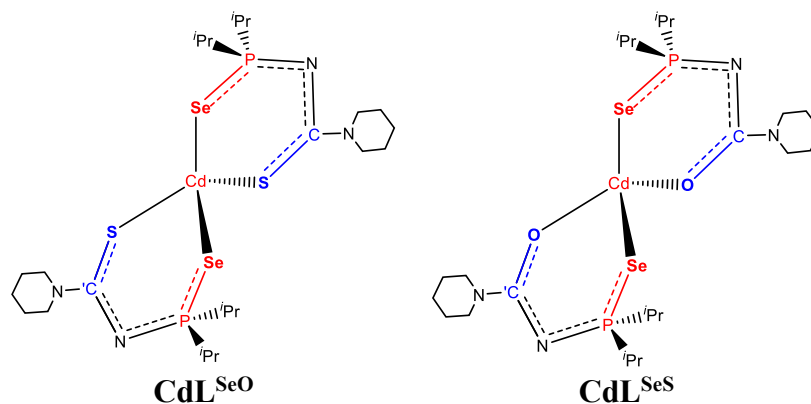
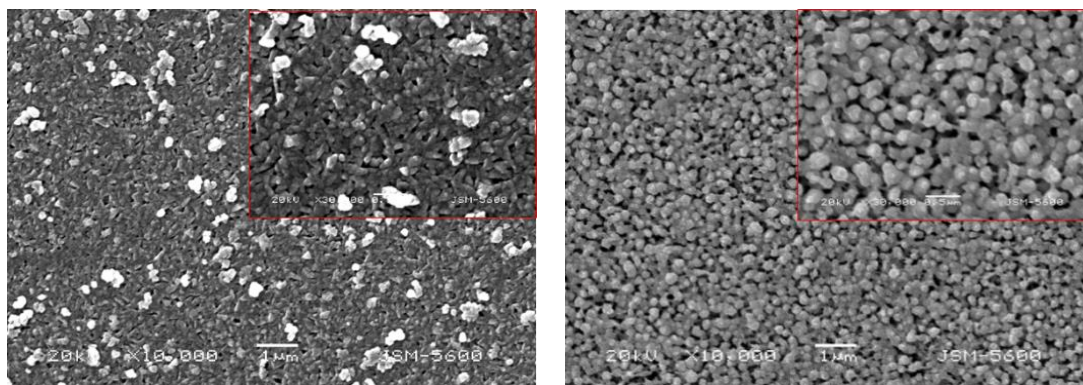


Figura 3.16: Representación esquemática de los precursores  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$  y  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$ .

Las películas delgadas obtenidas en estos casos, fueron de color café rojizo, en general los sustratos ubicados en la entrada del reactor, dieron lugar a depósitos opacos, mientras que los sustratos hacia la mitad del reactor fueron reflejantes, además en todos los casos fueron adherentes al sustrato. Los resultados logrados a partir de cada uno de los precursores anteriores se mostrarán a continuación.

De acuerdo al TGA de estos precursores (Anexos 2.7,  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$  y 2.10,  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$ ), la estabilidad térmica se extiende hasta aproximadamente  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$  en los dos casos. El primero ( $\text{CdL}^{\text{SeO}}$ ) tiene una descomposición en un solo paso y no hay presencia en la gráfica de DSC de eventos exotérmicos para el residuo; mientras que el segundo ( $\text{CdL}^{\text{SeS}}$ ) sufre una descomposición principal hasta  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , generando un residuo con un 29.45 % del peso inicial, al aumentarse la temperatura hasta  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  se obtiene un residuo de 27.53 %, siendo el residuo teórico para CdSe de 24.27 %. Por su parte el DSC para este compuesto, muestra los eventos endotérmicos propios para el punto de fusión y los dos procesos de descomposición. Además se evidencia un proceso exotérmico alrededor de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Con lo anterior se decidió realizar dos depósitos a diferentes temperaturas,  $375\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  para el precursor ( $\text{CdL}^{\text{SeS}}$ ), así también del depósito obtenido en la segunda temperatura se tomaron sustratos para realizar un recocido a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



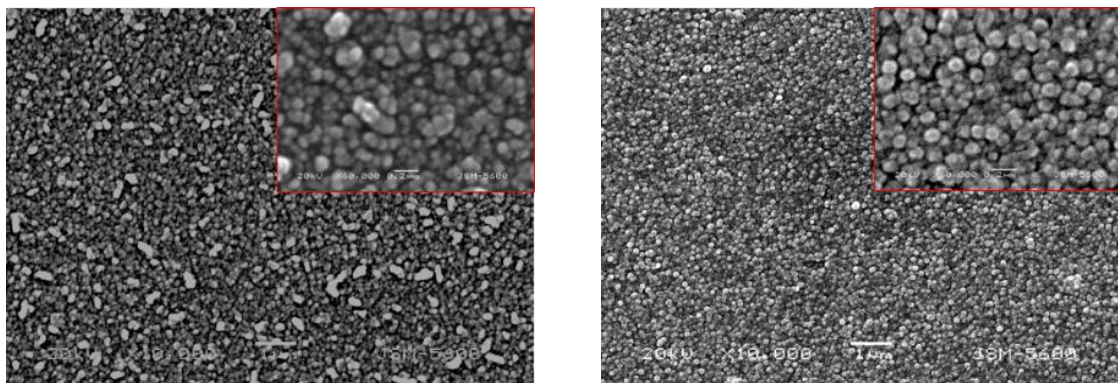
a) Depósito 450 °C a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$

b) Recocido 600 °C películas a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$

Figura 3.17: Imágenes de SEM para el depósito y recocido obtenidos a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$ .

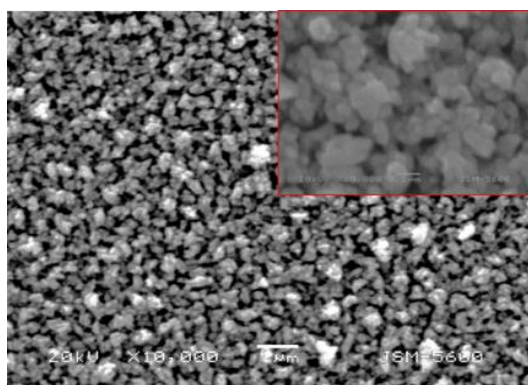
Las micrografías de SEM en la figura 3.17, corresponden a los materiales obtenidos a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$ , en la imagen a) se puede observar como el depósito tiene una superficie heterogénea, en la cual hay agregados de mayor tamaño esparcidos encima de esta superficie. El acercamiento de 60Kx muestra que los agregados no tienen una forma regular. La imagen b) correspondiente al recocido muestra como el proceso ha dejado espacios entre los agregados, en la imagen incrustada se puede ver que los agregados resultantes después del proceso de recocido tienen un tamaño regular aunque no una forma definida. El EDX para el depósito a 450 °C muestra que la película está enriquecida en Cd, con un 50.4 % de este y un 49.6% de Se.

Las imágenes de SEM de los depósitos y el recocido obtenidos a partir del compuesto  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$  se encuentran agrupadas en la figura 3.18. La imagen a) (Depósito a 375 °C) exhibe en la parte de 10kX una superficie con agregados de diferentes tamaños, lo que se confirma en la imagen incrustada, en donde se puede ver que las partículas que componen la superficie no son homogéneas. Por su parte el EDX para este depósito revela que la composición química es 40.28 % Se, 41.0 % Cd y 18.72 % C, esto muestra que a esta temperatura la descomposición del precursor no fue completa.



a) Depósito 375 °C a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$

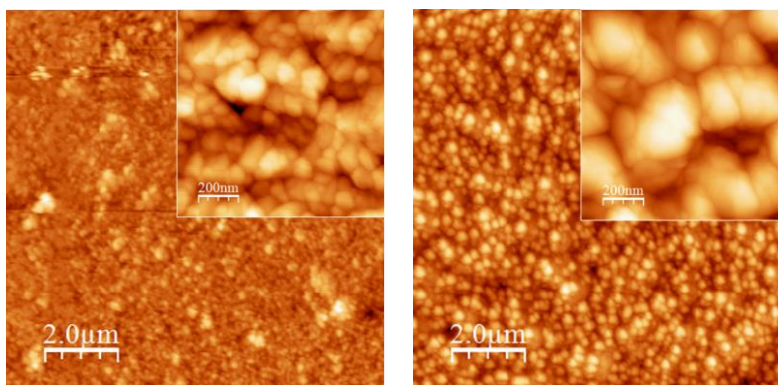
b) Depósito 450 °C a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$



c) Recocido 600 °C películas a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$

Figura 3.18: Imágenes de SEM para los depósitos y el recocido obtenidos a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$ .

La imagen b) (Depósito a 450 °C), permite observar aglomerados en superficie distribuidos de manera homogénea, en la ampliación se puede ver que estos aglomerados tienen tamaños semejantes y forma esférica. El EDX para este depósito contrasta con el anterior al no encontrarse rastros de carbono sobre la superficie de la película, la composición es 51.1 % Cd, 48.9 % Se. En la imagen (c) correspondiente al recocido, el ordenamiento y el tamaño de los agregados cambian con respecto a los encontrados en los depósitos anteriores, esto como se ha mencionado con anterioridad, está ligado al tratamiento térmico llevado a cabo.



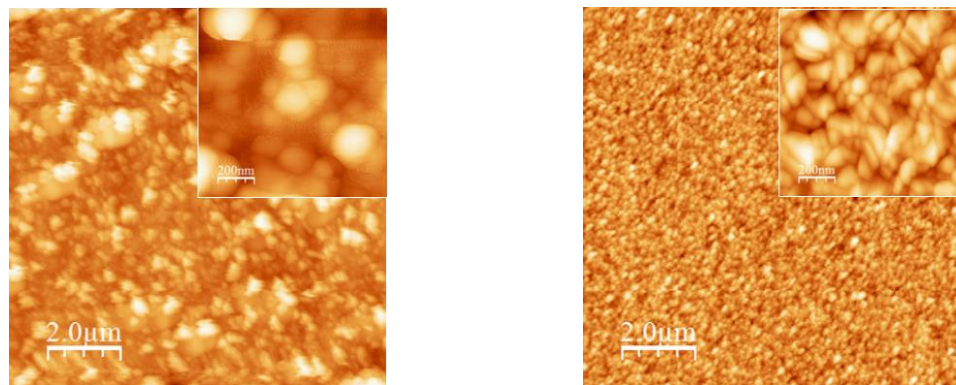
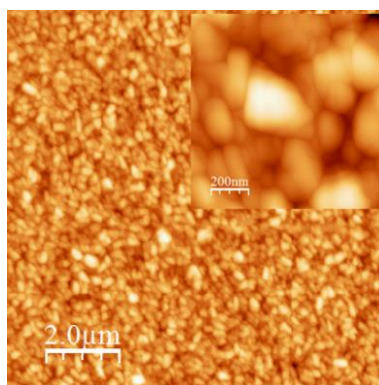
a) Depósito 450 °C a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$

b) Recocido 600 °C películas a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$

Figura 3.19: Imágenes de AFM para el depósito y recocido obtenidos a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$ .

En la figura 3.19 se encuentran las imágenes de AFM para los materiales del precursor  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$ , en la imagen a) que corresponde al depósito a 450 °C, se puede observar que la superficie no es homogénea, confirmando lo encontrado por SEM, sin embargo en esta ocasión es posible ver que los agregados tienen una forma alargada, la rugosidad promedio para la imagen de 10  $\mu\text{m}$  de lado es de 27.7 nm, mientras que la altura promedio es de 119.1 nm. La medición lateral de los cúmulos en superficie (Anexos 3.31) arroja que estos tienen en promedio 90 nm. La imagen b), muestra que después del proceso de recocido la superficie además de tener cúmulos de evidente mayor tamaño, estos también están más ordenados; en la ampliación se ve como los agregados mantienen una forma alargada pero de mayor tamaño, respecto a los obtenidos en el depósito, la rugosidad promedio para la imagen de 10  $\mu\text{m}$  es de 46.1 nm y su altura promedio de 154.8 nm, mientras que el tamaño de los agregados es aproximadamente de 170 nm (Anexos 3.31).

La figura 3.20 tiene las micrografías de AFM para los materiales logrados a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$ , en la imagen a) correspondiente al depósito a 375 °C se encontró una superficie irregular, compuesta por agregados de diferentes tamaños ( $\approx 150$  nm, Anexos 3.32); la rugosidad promedio para la película de 10  $\mu\text{m}$  de lado es de 71.23 nm y su altura promedio de 236.0 nm.

a) Depósito 375 °C a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$ b) Depósito 450 °C a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$ c) Recocido 600 °C películas a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$ Figura 3.20: Imágenes de AFM para los depósitos y el recocido obtenidos a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$ .

Por su parte la imagen c) (Depósito 450 °C), permite observar una superficie más ordenada y granulada, la ampliación muestra que los agregados en superficie tienen tamaños similares y una forma alargada, lo que contrasta con lo encontrado en las micrografías de SEM, en donde estos agregados tienen una forma más esférica. Estos tienen en promedio un tamaño de 122 nm (Anexos 3.32); la rugosidad promedio en este caso fue de 12.1 nm y la altura promedio de 51.6 nm. Al observar las imágenes correspondientes al recocido (Figura 3.20 c)), se ve que la película no ha perdido uniformidad, a pesar del evidente aumento en el tamaño de los agregados en superficie, la rugosidad promedio en este caso fue de 24.07 nm y la altura promedio de 99.8 nm, estos valores como es de esperarse son más altos que los del depósito a 450 °C, sin embargo son mucho menores a los encontrados para el depósito a

375 °C, el cual de manera interesante presenta una morfología en superficie bastante irregular, lo que hace que tanto la rugosidad promedio como la altura se vean aumentadas.

En los anexos 3.7 se pueden encontrar los patrones de difracción para los materiales obtenidos a partir del compuesto  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$ , en estos se puede ver que la fase obtenida, tanto en el depósito como después del recocido fue cúbica tipo blenda (JCPDS 88-2346), con reflexiones principales a lo largo del eje (111). El tamaño de grano calculado a partir de los patrones de difracción y haciendo uso de la ecuación de Debye-Scherrer fue de 30.50 nm para el depósito y 31.51 nm para el recocido.

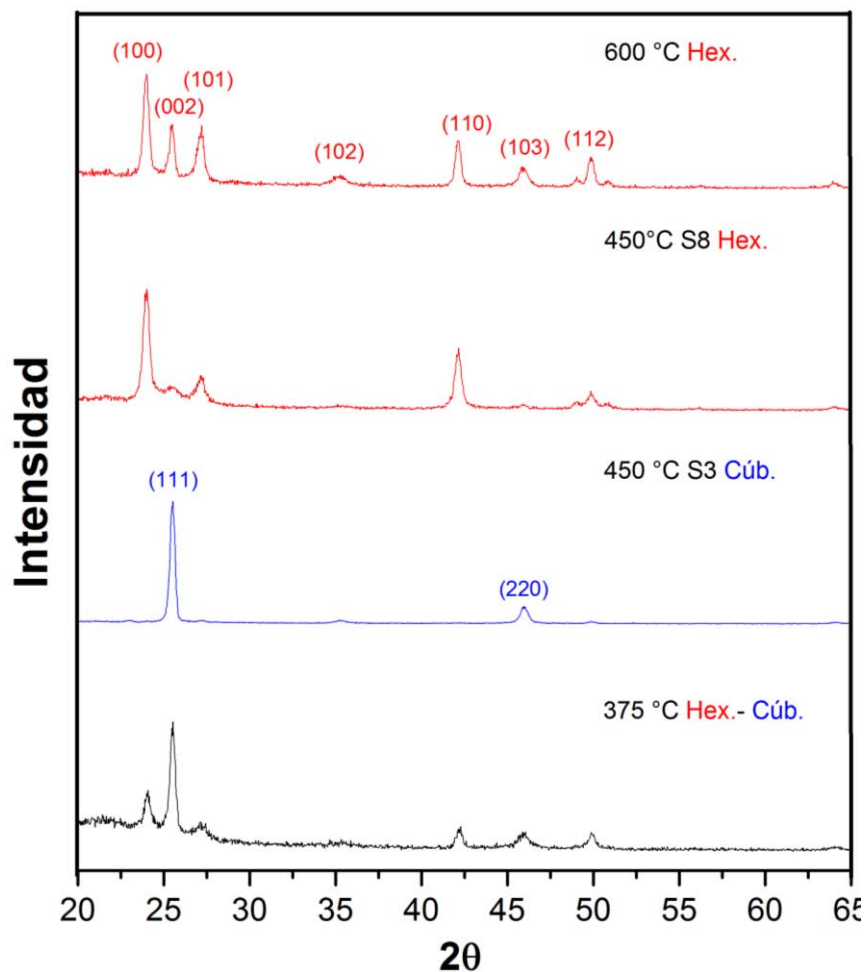


Figura 3.21: Gráfica de r-X de ángulo rasante para el depósito a 375 °C (Negro), a 450 °C (Azul substrato 3), 450 °C (Rojo substrato 8) y para el recocido a 600 °C (Rojo), obtenidos a partir del precursor  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$ .

En la figura 3.21 están los análisis de r-X de ángulo rasante para los materiales obtenidos a partir del compuesto  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$ ; los difractogramas para estas películas revelaron una situación bastante interesante, en primer lugar a  $375^\circ$  el depósito tuvo una mezcla de fases hexagonal-cúbica, en donde la reflexión (002) con un 70 % de intensidad (según la carta cristalográfica 08-0459 fase hexagonal), está traslapada con la reflexión (111) de intensidad 100 % en el sistema cúbico (JCPDS 88-2346); al aumentar la temperatura del depósito a  $450^\circ\text{C}$  se tienen dos situaciones, la primera un depósito a la entrada del reactor (Substrato 3) para el cuál se obtiene una fase cúbica (JCPDS 88-2346) con una reflexión principal a lo largo del eje (111) y la segunda un depósito en el centro del reactor (Substrato 8) para el cual la fase encontrada es hexagonal (JCPDS 08-0459), con una reflexión principal a lo largo del eje (100). Al realizar el proceso de recocido, se encuentra que solo se mantiene la fase hexagonal, además se observa una mejor definición de las reflexiones. El tamaño de grano estimado a partir de los difractogramas fue de 16.06 nm para el depósito a  $375^\circ\text{C}$ , 14.4 nm para el depósito a  $450^\circ\text{C}$  (Cúbico) y de 20.7 nm para el recocido a  $600^\circ\text{C}$ .

En los anexos 3.15 ( $\text{CdL}^{\text{SeO}}$ ) y 3.16 ( $\text{CdL}^{\text{SeS}}$ ) se pueden apreciar tanto los espectros de absorción como el *band gap* óptico estimado para las películas logradas; en los primeros se puede ver que los materiales tienen una fuerte absorción aproximadamente a 650 nm, misma que está acorde con lo encontrado en la literatura para  $\text{CdSe}$ <sup>[35]</sup>. Por su parte los valores estimados de *band gap* para depósitos y recocidos son: 1.64 y 1.65 eV ( $\text{CdL}^{\text{SeO}}$ ), 1.63, 1.66 y 1.71 eV ( $\text{CdL}^{\text{SeO}}$ ); estos valores son coherentes con los encontrados en la literatura, en donde se encuentran valores cercanos a 1.7 eV para películas delgadas de  $\text{CdSe}$  <sup>[31a, 36]</sup>.

Los espectros Raman para los materiales obtenidos (Anexos 3.21,  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$  y 3.22,  $\text{CdL}^{\text{SeS}}$ ), muestran como en los demás compuestos del tipo 12-16, que hay dos señales principales correspondientes a los modos de vibración del fonón óptico longitudinal, la primera alrededor de  $200\text{ cm}^{-1}$  (1LO) y la segunda cercana a  $425\text{ cm}^{-1}$ , estas señales corresponden a lo encontrado en la literatura para películas delgadas de  $\text{CdSe}$ .<sup>[37]</sup>

### 3.2.5 Mapeos por elemento (ejemplo por cada material)

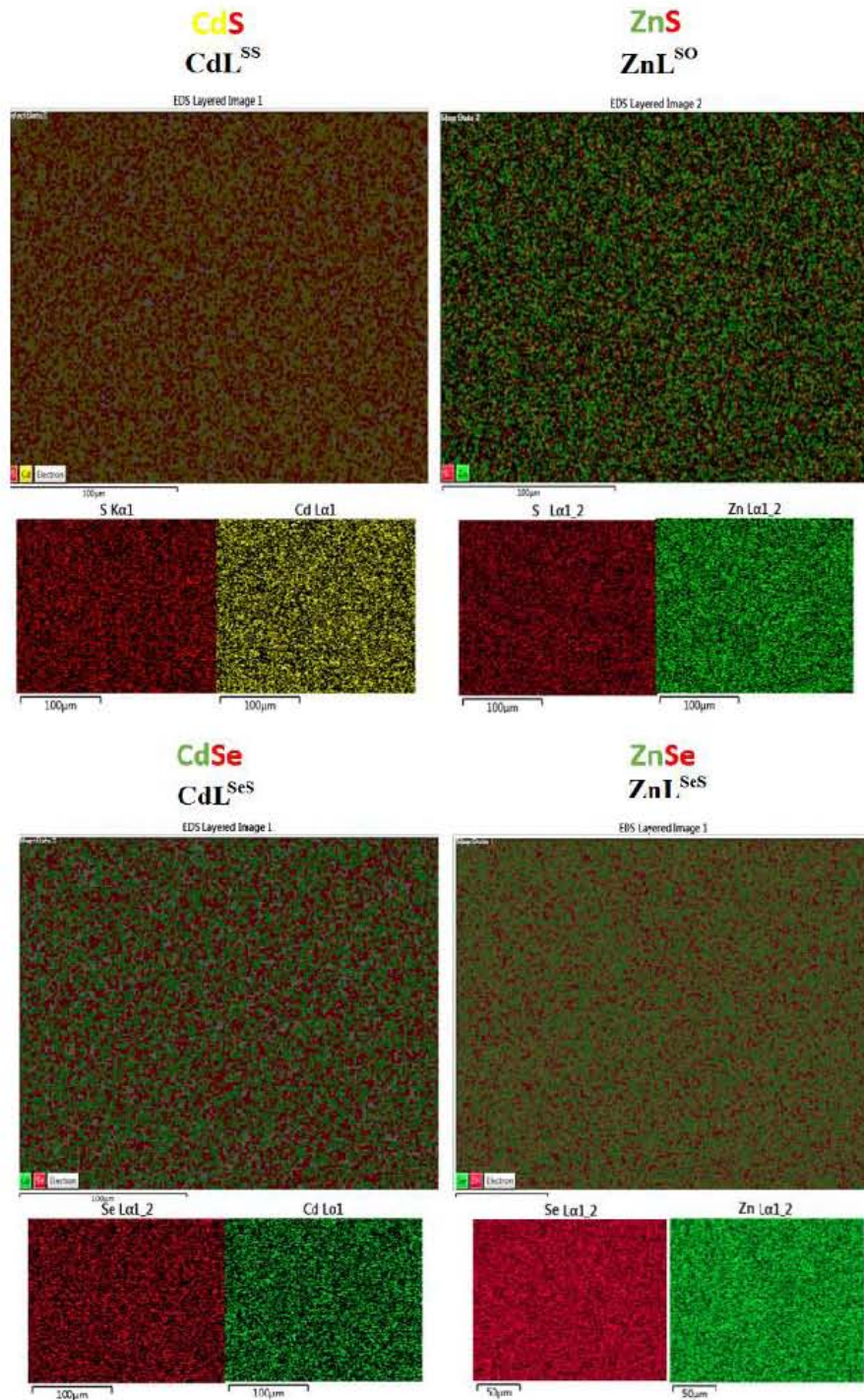


Figura 3.22: imágenes de SEM a las cuales se les cuantificó por medio de EDX la composición elemental, los colores muestran la abundancia relativa de cada elemento en la superficie.



La figura 3.22 muestra las cuantificaciones por EDX para los distintos materiales obtenidos, en estas se muestra la abundancia relativa de cada elemento por medio de colores; como puede observarse en cada una de las imágenes las superficies de las películas delgadas están compuestas en su totalidad por el calcogenuro metálico del cual se hace mención en cada imagen. Este resultado da muestra de la alta calidad obtenida en las películas delgadas por medio de la técnica AACVD.

### 3.2.6 Discusión de resultados

De acuerdo a la hipótesis de investigación se esperaba que con el diseño de precursores del tipo  $M[{}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10}]_2$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ;  $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$ ;  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ), se pudiese fortalecer el enlace  $\text{C}=\text{Y}$ , de tal manera que la unión  $\text{M}-\text{Y}$  se viese desfavorecida, privilegiando la unión  $\text{M}-\text{X}$  y el debilitamiento del enlace  $\text{P}=\text{X}$ , para que cuando los precursores se sometieran a un evento de descomposición térmica, el calcogenuro metálico obtenido fuese  $\text{M}-\text{X}$  y no  $\text{M}-\text{Y}$ . Además se sustenta el anterior postulado, en que de acuerdo a la literatura al usar un precursor, por ejemplo  $[\text{M}(-\text{X}, \text{Y}-(\text{R}_2\text{PN})_2)_2]$  o  $[\text{M}(-\text{X}, \text{Y}-\text{N}(\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2)_2]$  con  $\text{X}$  más pesado que  $\text{Y}$ , el depósito que se obtendría sería el del calcogenuro más pesado,  $\text{M}-\text{X}$ .<sup>[29a, 38]</sup>

Basados en lo anterior, se realizó el depósito con los 10 precursores de una sola fuente por medio de la técnica AACVD, obteniendo a partir de estos los resultados antes descritos. Se observó que al utilizar los precursores  $\text{ML}^{\text{SO}}$ ,  $\text{ML}^{\text{SS}}$ ,  $\text{ML}^{\text{SeO}}$  y  $\text{ML}^{\text{SSe}}$  ( $\text{M} = \text{Zn}$  y  $\text{Cd}$ ), las películas obtenidas no contenían residuos de fósforo o carbono dentro de su composición (Tabla 3.6), además las composiciones, salvo por algunas excepciones ( $\text{ZnL}^{\text{SeO}}$ ,  $\text{ZnL}^{\text{SeS}}$ ), corresponden a la proporción casi estequiométrica del correspondiente calcogenuro metálico.

Por otro lado, los precursores  $\text{ZnL}^{\text{OS}}$  y  $\text{CdL}^{\text{OS}}$  produjeron materiales que contenían residuos de fósforo y carbono en su composición. Los resultados obtenidos sustentan la hipótesis, ya que a partir de aquellos precursores, en los cuales se posicionó el átomo del grupo 16 más liviano ( $\text{O}, \text{S}$ ) sobre el carbono y sobre el fósforo el calcógeno objetivo para formar el correspondiente calcogenuro metálico más pesado, produjeron materiales sin residuos y una mejor morfología estructural. Mientras que aquellos precursores en los que se posicionó el calcogeno objetivo sobre el carbono ( $\text{ZnL}^{\text{OS}}$  y  $\text{CdL}^{\text{OS}}$ ), produjeron películas con impurezas dentro de su estructura.

Tabla 3.6: Composición química de las películas obtenidas a partir del depósito de cada precursor.

Precursor	Material obtenido	Composición			
		% M (Zn, Cd)	% Calcogeno	% C	% P
ZnL <sup>SO</sup>	ZnS	51.3	48.6	0	0
ZnL <sup>OS</sup>	ZnS	33.4	33.3	29.4	3.7
ZnL <sup>SS</sup>	ZnS	51.4	48.5	0	0
CdL <sup>SO</sup>	CdS	49.9	50.1	0	0
CdL <sup>OS</sup>	CdS	43.9	41.1	1.7	13.2
CdL <sup>SS</sup>	CdS	52.2	47.8	0	0
ZnL <sup>SeO</sup>	ZnSe	55.0	45.0	0	0
ZnL <sup>SeS</sup>	ZnSe	46.6	53.4	0	0
CdL <sup>SeO</sup>	CdSe	50.4	49.6	0	0
CdL <sup>SeS 375°C</sup>	CdSe	41.0	40.3	18.7	0
CdL <sup>SeS 450°C</sup>	CdSe	51.1	48.9	0	0

El hecho de que los precursores mixtos, produzcan depósitos correspondientes al calcógeno más pesado, ha sido estudiado por Akhtar y colaboradores,<sup>[39]</sup> quienes realizaron cálculos teóricos por medio de la teoría de los funcionales de la densidad, para encontrar el por qué, al usar un compuesto del tipo  $[\text{Pb}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSe}\}_2]$  como SSP para el depósito de películas delgadas, el resultado en todos los casos son películas de PbSe, sin rastro de PbS. Ellos concluyeron que es más fácil romper el enlace P=Se que el enlace P=S (basados en la fuerza de enlace), lo que da como resultado en todos los casos el depósito de películas delgadas de PbSe, siendo la formación de este un factor termodinámico más que cinético. A partir de lo anterior y extrapolándolo al actual contexto, al usar precursores por ejemplo del tipo  $\text{M}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{O})\text{NC}_5\text{H}_{10}]_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ), se tiene que la fuerza de enlace C=O es de 789.9 KJ/mol,<sup>[40]</sup> mientras que la fuerza de enlace P=S es de 335 KJ/mol,<sup>[40]</sup> lo que indicaría que a la hora de llevarse a cabo una descomposición por acción de la temperatura, sería más fácil romper el enlace P=S que el C=O, dando como resultado la formación de un sulfuro metálico (Calcogenuro más pesado) y no de un óxido, siendo esto lo que se evidenció de manera experimental. Adicionalmente al usar los isómeros estructurales  $\text{M}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}]_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ), la situación que se presenta es la siguiente, C=S 573 KJ/mol,<sup>[40]</sup> P=O 544 KJ/mol,<sup>[40]</sup> los valores de energía de enlace en estos casos son muy cercanos, lo que podría dar lugar a la formación de una mezcla de sulfuros y óxidos metálicos, sin embargo los resultados demuestran que en todos los casos la formación de los sulfuros prevalece con respecto a la de los óxidos, aunque los materiales como se ha comprobado, presentan impurezas de fósforo y carbono en su composición.

Por otro lado, dentro de los resultados descritos, se pudo observar que dependiendo del precursor usado se pueden tener diferentes características estructurales. En la tabla 3.8 se pueden encontrar las diferentes fases cristalográficas encontradas para los depósitos a 450 °C y posteriores recocidos a 600 °C, obtenidos para los materiales logrados.

Tabla 3.7: Películas delgadas de los diferentes materiales reportadas en la literatura.

Precursor	Técnica de depósito	Material obtenido	Fase cristalina	Band gap	Ref.
$[Zn\{SP^iPr_2N\}_2]$	LPMOCVD	ZnS	< 475 °C hexagonal; > 475 °C amorfo.	Hexagonal 3.64 eV.	30a
$Zn(O^iPrXan)_2$	LPMOCVD	ZnS	> 250 °C mezcla hex. cúb.	3.30 eV.	29b
$Zn(O-EtXan)_2$	LPMOCVD	ZnS	Amorfo	3.30 eV.	40
$[Zn\{N(SCNMe_2)_2\}_2]$	AACVD	ZnS	350 °C cúbico; > 400 °C hexagonal.	350 °C 3.34 eV; 450 °C 3.36 eV.	29a
$[Zn\{N(SCNEt_2)_2\}_2]$	AACVD	ZnS	350 °C cúbico; > 400 °C hexagonal.	350 °C 3.07 eV; 450 °C 3.21 eV.	29a
$[Zn\{SON(CN^iPr_2)_2\}_2]$	AACVD	ZnS	Hexagonal en todas las temp.	350 °C 3.29 eV; 450 °C 3.31 eV.	29a
$ZnCl_2 + (NH_2)_2CS$	Depósito electrostático asistido por aerosol	ZnS	450 °C hexagonal; recocido mezcla hex. cúb.	450 °C 3.35 eV; recocido 3.46 eV.	29c
$Cd(NO_3)_2 + (NH_2)_2CS$	Sol-gel	CdS	Mezcla hex. cúb.	450 °C 2.71 eV; recocido 2.26 eV.	17
$Cd(NO_3)_2 + Na_2S$	Sol-gel	CdS	Mezcla hex. cúb.	300 °C 2.38 eV; recocido 2.42 eV.	16
$[Cd\{(SP^iPr_2)_2N\}_2]$	LPMOCVD	CdS	Hexagonal a cualquier temp.	2.30 eV.	30a
$Cd(O^iPrXan)_2$	LPMOCVD	CdS	Mezcla hex. cub.	2.5 eV.	29b

$\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$	LPMOCVD	CdS	450-550 °C hexagonal	----	41
CdS	PVD	CdS	Hexagonal a cualquier temp.	2.38-2,41 eV.	30b
$[\text{Cd}\{\text{N}(\text{SCNMe}_2)_2\}_2]$	AACVD	CdS	Hexagonal a cualquier temp.	350 °C 2.31 eV; 450 °C 2.39 eV.	29a
$[\text{Cd}\{\text{N}(\text{SCNEt}_2)_2\}_2]$	AACVD	CdS	Hexagonal a cualquier temp.	350 °C 2.32 eV; 450 °C 2.40 eV.	29a
$[\text{Cd}\{\text{SON}(\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2\}_2]$	AACVD	CdS	Hexagonal a cualquier temp.	350 °C 2.34 eV; 450 °C 2.39 eV.	29a
$[\text{Zn}\{(\text{SePPh}_2)_2\text{N}\}_2]$	LPMOCVD	ZnSe	Hexagonal a cualquier temp.	2.66 eV.	21
$[(\text{MeZnSe}_2\text{CNEt}_2)_2]$	LPMOCVD	ZnSe	Hexagonal a cualquier temp.	2.75 eV.	42
$[(\text{EtZnSe}_2\text{CNEt}_2)_2]$	LPMOCVD	ZnSe	Hexagonal a cualquier temp.	2.75 eV.	42
$[\text{Zn}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_2]$	LPMOCVD	ZnSe	Cúbica a cualquier temp.	2.58 eV.	32b
ZnSe	PVD	ZnSe	Cúbica	2.65 eV.	32c
$[\text{Zn}\{(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{N}\}_2]$	LPMOCVD	ZnSe	Hexagonal	2.63 eV.	30a
ZnSe	PVD	ZnSe	Cúbica	2.73 eV.	32d
$[\text{Zn}\{(\text{SePPh}_2)_2\text{N}\}_2]$	LPMOCVD	CdSe	Hexagonal	1.70 eV	21
CdSe	PVD	CdSe	220 °C hexagonal; recocido mezcla hex. cúb.	----	24
$[\text{Cd}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_2]$	CVD	CdSe	Hexagonal	----	32a
$[\text{Cd}(\text{Se}_2\text{CNMe}^n\text{Hex})_2]$	LPMOCVD	CdSe	Hexagonal	1.70 eV.	32b

En la literatura se puede constatar que es posible obtener una estructura hexagonal, cúbica o una mezcla de fases para los diferentes materiales ( $\text{ZnS}$ ,<sup>[29-31]</sup>  $\text{CdS}$ ,<sup>[16-17, 29a, b, 31a, b, 41]</sup>  $\text{ZnSe}$ ,<sup>[21, 31a, 33, 34b]</sup>  $\text{CdSe}$ <sup>[21, 24, 31a, 33a, b, 35]</sup>), dependiendo el tipo de precursor usado, la temperatura de depósito o si se realiza un proceso de recocido o no (Tabla 3.7).

Tabla 3.8: Estructuras cristalinas obtenidas a partir de los depósitos a 450 °C y después del proceso de recocido a 600°C.

Precursor	Material obtenido	Estructura 450 °C	Estructura 600 °C
$\text{ZnL}^{\text{SO}}$	ZnS	Cúbica	Cúbica
$\text{ZnL}^{\text{OS}}$	ZnS	Cúbica	Cúbica
$\text{ZnL}^{\text{SS}}$	ZnS	Cúbica	Hexagonal
$\text{CdL}^{\text{SO}}$	CdS	Mezcla hex.-cúb.	Cúbica
$\text{CdL}^{\text{OS}}$	CdS	Hexagonal	Mezcla hex.-cúb.
$\text{CdL}^{\text{SS}}$	CdS	Hexagonal	Cúbica
$\text{ZnL}^{\text{SeO}}$	ZnSe	Mezcla hex.-cúb.	Cúbica
$\text{ZnL}^{\text{SeS}}$	ZnSe	Mezcla hex.-cúb.	Cúbica
$\text{CdL}^{\text{SeO}}$	CdSe	Cúbica	Cúbica
$\text{CdL}^{\text{SeS}}$	CdSe	Cúbica	Hexagonal

Así por ejemplo O'Brien y colaboradores<sup>[31a]</sup> en el 2004 reportan la obtención de películas delgadas de ZnS a partir de un compuesto del tipo  $[\text{Zn}\{\text{SP}^i\text{Pr}_2\text{N}\}_2]$ , haciendo uso de LP-MOCVD como técnica de depósito; ellos encuentran que al depositar el precursor por debajo de 475 °C, el material resultante tiene una estructura hexagonal, mientras que si el depósito ocurre con una temperatura del sustrato mayor a 475 °C, la película resulta ser amorfa. Por su parte Barreca *et al.*,<sup>[29b]</sup> a partir del precursor  $\text{Zn}(O^i\text{PrXan})_2$  y por medio de la técnica de depósito LP-MOCVD, a temperaturas de sustratos mayores a 250 °C, obtuvieron en todos los casos películas delgadas de ZnS con una mezcla de fases hexagonal-cúbica. Así también, el mismo O'Brien y colaboradores en el 2011,<sup>[29a]</sup> reportan la obtención de diferentes fases dependiendo del precursor usado y de la temperatura de depósito, cuando usaron los precursores  $[\text{Zn}\{\text{N}(\text{SCNMe}_2)_2\}_2]$  y  $[\text{Zn}\{\text{N}(\text{SCNEt}_2)_2\}_2]$ , obtuvieron a una temperatura de 350 °C una fase cúbica del material, mientras que si la temperatura se incrementaba por encima de 400 °C, la fase obtenida en los dos casos fue hexagonal; en contraste con los resultados anteriores, al usar el precursor  $[\text{Zn}\{\text{SON}(\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2\}_2]$ , la fase obtenida en las diferentes temperaturas siempre fue hexagonal. En adición a lo anterior, Choy *et al.*,<sup>[29c]</sup> por medio de una técnica de fuentes separadas, usando  $\text{ZnCl}_2$  como fuente del metal y  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  como fuente de azufre, lograron obtener una fase hexagonal al realizar el depósito a 450 °C,

mientras que al llevar a cabo un recocido a 550 °C a las películas obtenidas, encontraron una mezcla de fases hexagonal-cúbica en el material final.

Con respecto a CdS, Abdolahzadeh *et al.*<sup>[17]</sup> y Jin y colaboradores<sup>[16]</sup> por separado, usando como técnica de depósito sol-gel, el primero Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como fuente de cadmio y (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS como fuente de azufre y el segundo Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como fuente de cadmio y Na<sub>2</sub>S como fuente de azufre, obtienen mezclas hexagonal-cúbica en los materiales finales. Por su parte, el grupo de Pal<sup>[31b]</sup> usando depósito físico en fase de vapor (PVD) como técnica de depósito y partiendo de CdS en polvo, obtienen con depósitos a diferentes temperaturas de sustrato (25 °C hasta 300 °C), una fase hexagonal en las películas delgadas.

Para ZnSe, O'Brien y colaboradores a partir de los precursores [Zn{(SePPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}<sub>2</sub>]<sup>[21]</sup> [(MeZnSe<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[42]</sup> y [(EtZnSe<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[42]</sup> usando LP-MOCVD como técnica depósito, obtienen una fase hexagonal en los depósitos realizados; mientras que a partir del precursor [Zn(Se<sub>2</sub>CNMe<sup>n</sup>Hex)<sub>2</sub>]<sup>[33b]</sup> obtienen una fase cúbica.

En relación a CdSe, de nuevo O'Brien *et al.*<sup>[33b]</sup> a partir del precursor [Cd(Se<sub>2</sub>CNMe<sup>n</sup>Hex)<sub>2</sub>], obtiene una fase hexagonal para las películas obtenidas. Además, Bawendi y colaboradores<sup>[24]</sup> partiendo de CdSe en polvo, obtiene a una temperatura de 220 °C una fase hexagonal, mientras que al realizar un recocido a aproximadamente 460 °C, obtienen una mezcla de fases hexagonal y cúbica.

De acuerdo a la literatura, la temperatura de depósito o las condiciones de post-depósito usadas (temperatura de recocido, atmósfera), la naturaleza del sustrato usado, así como su orientación (lo que causa un crecimiento epitaxial), son parámetros decisivos, que determinan si un material depositado adopta una fase cúbica o hexagonal.<sup>[43]</sup> Además, las fases cristalinas de un material están influenciadas por la tensión superficial, el tamaño de grano y la distribución de los átomos en superficie.<sup>[29a]</sup> Por otro lado, al realizar un proceso de recocido, es posible obtener una transición de fase, debido a la nucleación sufrida por los granos del material que generan un posterior crecimiento cristalino en el material macro.<sup>[43b]</sup>

Los resultados obtenidos en el presente trabajo, muestran que la fase cristalina lograda en un principio para cada depósito está altamente ligada a un crecimiento epitaxial, dictado por el sustrato (cuarzo (111)) y a un arreglo propio del material, ya que en el caso de ZnS, con los tres precursores usados para el depósito a 450 °C se obtuvo una fase cúbica, la cual concuerda

con la fase del sustrato. Para CdS a partir de los precursores CdL<sup>OS</sup> y CdL<sup>SS</sup>, se logró una fase hexagonal, arreglo cristalino propio del material a bajas temperaturas, sin embargo a partir del precursor CdL<sup>SO</sup>, se tuvo una mezcla de fases, lo que podría haber sucedido por un crecimiento epitaxial de acuerdo al sustrato y a un arreglo propio del material. Por su parte, el ZnSe se obtuvo con una mezcla de fases a partir de los dos precursores usados, lo que indicaría una competencia entre un crecimiento epitaxial y un arreglo del material. Adicionalmente, el CdSe se consiguió a partir de los dos precursores a 450 °C, con un arreglo cúbico, coincidiendo con un crecimiento epitaxial.

Por otro lado, se encontró que todos los materiales que tuvieron transiciones de fase tras el proceso de recocido, presentan una correspondencia con eventos exotérmicos hallados en los análisis de DSC de los precursores, mientras que aquellos materiales que no exhiben transiciones de fase, en la gráfica de DSC de sus precursores no se observan dichos eventos exotérmicos; situación que resulta interesante, ya que de acuerdo a la búsqueda realizada no se encontró ningún reporte que relacionara los dos sucesos. Lo anterior podría llevar a pensar que dependiendo de la naturaleza del precursor se le pueden conferir determinadas características a los materiales obtenidos. En el mismo contexto, las transiciones de fase suscitadas en los materiales después de llevarse a cabo los procesos de recocido, están ligadas a la nucleación de los granos que generan en el material macro un arreglo preferente, relacionado con la interacción del depósito y el sustrato usado.

En la tabla 3.9 se encuentran enlistados los valores de *band gap*, tamaño de grano estimado, rugosidad promedio y altura promedio encontrados para los materiales obtenidos.

De acuerdo a la literatura, el *band gap* aumenta con el aumento de la temperatura de depósito o como resultado de procesos de recocido,<sup>[16, 29a]</sup> el valor de *band gap* puede verse influenciado por tensión residual en la superficie de las películas, por defectos del material, por impurezas, desorden en la distribución de los granos en el material depositado, así como también por el tamaño de grano.<sup>[29a]</sup> El tamaño de grano también se ve influenciado por la temperatura de depósito o por procesos de recocido, encontrándose que a mayor temperatura el tamaño de grano aumenta, aumentando también la rugosidad promedio de las películas.<sup>[29a,</sup>

b]

Tabla 3.9: valores de *band gap* (*Bg*), tamaño de grano estimado (*Tg*), rugosidad promedio (*Rp*) y altura promedio (*Ap*), encontrados para los materiales obtenidos.

Precursor	Material obtenido	450 °C				600 °C			
		<i>Bg</i> (eV)	<i>Tg</i> (nm)	<i>Rp</i> (nm)	<i>Ap</i> (nm)	<i>Bg</i> (eV)	<i>Tg</i> (nm)	<i>Rp</i> (nm)	<i>Ap</i> (nm)
ZnL <sup>SO</sup>	ZnS	3.38	9.41	2.7	14.5	3.43	16.47	12.0	48.25
ZnL <sup>OS</sup>	ZnS	2.91	16.16	3.4	37.4	2.90	24.28	13.8	88.3
ZnL <sup>SS</sup>	ZnS	3.48	12.42	4.7	15.7	3.58	14.24	5.1	17.7
CdL <sup>SO</sup>	CdS	2.38	12.05	6.8	25.6	2.42	23.7	25.0	71.4
CdL <sup>OS</sup>	CdS	2.24	24.79	8.9	36.8	2.20	15.45	22.6	96.5
CdL <sup>SS</sup>	CdS	2.34	8.86	7.5	49.6	2.44	20.8	17.1	52.8
ZnL <sup>SeO</sup>	ZnSe	2.53	10.2	11.0	33.9	2.63	24.4	74.4	288.6
ZnL <sup>SeS</sup>	ZnSe	2.60	19.36	9.2	27.2	2.68	24.35	55.8	175.5
CdL <sup>SeO</sup>	CdSe	1.64	30.50	27.7	119.1	1.65	31.51	46.1	154.8
CdL <sup>SeS</sup>	CdSe	1.66	14.4	12.1	51.6	1.71	20.7	24.07	99.8

Los valores de *band gap* encontrados, muestran que al realizar el proceso de recocido estos aumentan, como resultado del aumento en el tamaño de grano sufrido por los materiales al ser expuestos al proceso mencionado. Así también se encontró que en todos los casos aumentaron tanto la rugosidad promedio de las películas, como su altura promedio, lo cual está ligado a los procesos de nucleación de los granos que componen las películas delgadas tras ser sometidas al proceso de recocido. Además se observó que en los casos en los que se usaron los precursores ZnL<sup>OS</sup> y CdL<sup>OS</sup>, los valores de *band gap* fueron menores que los hallados para sus contrapartes, esto pudo haber sucedido por las impurezas encontradas en los materiales, las cuales como es sabido pueden provocar una disminución en los valores de *band gap*. Así mismo se observó que los materiales con más defectos en superficie tuvieron valores de *band gap* menores, comparados con aquellos en los cuales las superficies eran más ordenadas.

### 3.2.7 Notas y referencias

- 
- [1] D. R. Vij and N. Singh, *Luminescence and Related Properties of II-VI Semiconductors*, Nova Science Publishers, **1998**, p. 389.
- [2] P. K. Bajpai, S. Yadav, A. Tiwari and H. S. Virk, *Solid State Phen.* **2015**, 222, 187-233.
- [3] A. I. U. Quiroga. *MICRO- Y NANOCARACTERIZACIÓN DE ZnSe y ZnO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y MICROSCOPIAS DE CAMPO PRÓXIMO*. Tesis de Doctorado, UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, 2003, p. 180.
- [4] D. A. Barlow, *J. Phys. Chem. Solids* **2013**, 74, 406-409.
- [5] V. V. Shchennikov and S. V. Ovsyannikov, *physica status solidi (b)* **2007**, 244, 437-442.



- [6] M. J. Anc, N. L. Pickett, N. C. Gresty, J. A. Harris and K. C. Mishra, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, 2, R3071-R3082.
- [7] a) X. Xinlong, Z. Qing, Z. Jun, Z. Yixuan and X. Qihua, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2014**, 47, 394009; b) D. Smith, *J. Electron. Mater.* **2013**, 42, 3168-3174.
- [8] X. Fang, Y. Bando, U. K. Gautam, T. Zhai, H. Zeng, X. Xu, M. Liao and D. Golberg, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2009**, 34, 190-223.
- [9] H. E. Pemberton, *Minerals of California*, Springer US, **2012**, p. 591.
- [10] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, Clarendon Press, **1984**, p. 1382.
- [11] a) X. FANG and L. ZHANG, *J. Mater. Sci. Technol.* **2006**, 22, 721-736; b) Z. W. Wang, *Nature Mater.* **2005**, 4, 922-927.
- [12] S. Adachi, *Handbook on Physical Properties of Semiconductors*, Kluwer Academic Publishers, **2004**, p. 472.
- [13] J. He, W. Ji, G. H. Ma, S. H. Tang, H. I. Elim, W. X. Sun, Z. H. Zhang and W. S. Chin, *J. Appl. Phys.* **2004**, 95, 6381-6386.
- [14] V. S. Taur, R. A. Joshi, A. V. Ghule and R. Sharma, *Renew. Energy* **2012**, 38, 219-223.
- [15] S. Ikhmayies, *JOM* **2014**, 66, 46-60.
- [16] J. Chu, Z. Jin, S. Cai, J. Yang and Z. Hong, *Thin Solid Films* **2012**, 520, 1826-1831.
- [17] A. Abdolazhadeh Ziabari and F. E. Ghodsi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, 105, 249-262.
- [18] C. X. Liu, Z. Y. Jian and M. Zhu, *Advanced Materials Research* **2010**, 156-157, 1101-1104.
- [19] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh and M. C. Nichols, *Handbook of mineralogy*, Mineral Data Publishing, **1995**, p. 458.
- [20] L. I. Berger, *Semiconductor Materials*, Taylor & Francis, USA, **1996**, p. 496.
- [21] M. Afzaal, S. M. Aucott, D. Crouch, P. O'Brien, J. D. Woollins and J. H. Park, *Chem. Vap. Deposition* **2002**, 8, 187-189.
- [22] M. C. Tamargo, *II-VI Semiconductor Materials and their Applications*, Taylor & Francis, **2002**, p. 240.
- [23] a) P. K. Sudeep and T. Emrick, *ACS Nano* **2009**, 3, 4105-4109; b) C. Ma, Y. Ding, D. Moore, X. Wang and Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 708-709.
- [24] M. G. Bawendi, A. R. Kortan, M. L. Steigerwald and L. E. Brus, *The Journal of Chemical Physics* **1989**, 91, 7282-7290.
- [25] C. B. Murray, C. R. Kagan and M. G. Bawendi, *Science* **1995**, 270, 1335-1338.
- [26] a) J. Hu, L.-s. Li, W. Yang, L. Manna, L.-w. Wang and A. P. Alivisatos, *Science* **2001**, 292, 2060-2063; b) X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich and A. P. Alivisatos, *Nature* **2000**, 404, 59-61.
- [27] X. S. Peng, J. Zhang, X. F. Wang, Y. W. Wang, L. X. Zhao, G. W. Meng and L. D. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 343, 470-474.
- [28] X. Jiang, B. Mayers, T. Herricks and Y. Xia, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2003**, 15, 1740-1743.
- [29] a) K. Ramasamy, M. A. Malik, M. Helliwell, J. Raftery and P. O'Brien, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 1471-1481; b) D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maragno and E. Tondello, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, G428-G435; c) B. Su and K. L. Choy, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 949-952.
- [30] D. Barreca, E. Tondello, D. Lydon, T. R. Spalding and M. Fabrizio, *Chem. Vap. Deposition* **2003**, 9, 93-98.
- [31] a) M. Afzaal, D. Crouch, Mohammad A. Malik, M. Motevalli, P. O'Brien, J.-H. Park and J. D. Woollins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 171-177; b) U. Pal, R. Silva-González, G. Martínez-Montes, M. Gracia-Jiménez, M. A. Vidal and S. Torres, *Thin Solid Films* **1997**, 305, 345-350; c) P. Němec, I. Němec, P. Nahálková, Y. Němcová, F. Trojánek and P. Malý, *Thin Solid Films* **2002**, 403-404, 9-12; d) C. T. Tsai, D. S. Chuu, G. L. Chen and S. L. Yang, *J. Appl. Phys.* **1996**, 79, 9105-9109.
- [32] a) P. Kumar, N. Saxena, F. Singh and A. Agarwal, *Physica B: Condensed Matter* **2012**, 407, 3347-3351; b) A. Phuruangrat, T. Thongtem and S. Thongtem, *Mater. Lett.* **2012**, 80, 114-116; c) C. Hu, X. Zeng, J. Cui, H. Chen and J. Lu, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 20998-21005.

- [33] a) G. C. Bwembya, X. Song and M. Bochmann, *Chem. Vap. Deposition* **1995**, *1*, 78-80; b) M. Chunggaze and J. McAleese, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **1998**, 833-834; c) M. J. Kim, S. H. Lee, H. T. Kim and S. H. Sohn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2013**, *586*, 129-137; d) A. P. Pardo Gonzalez, H. G. Castro-Lora, L. D. López-Carreño, H. M. Martínez and N. J. Torres Salcedo, *J. Phys. Chem. Solids* **2014**, *75*, 713-725.
- [34] a) D. Nesheva, M. J. Scepanovic, S. Askrabic, Z. Levi, I. Bineva and Z. V. Popovic, *A. Phys. Pol. A* **2009**, *116*, 75-77; b) H.-Z. An, Q. Zhao and W.-M. Du, *Chinese Physics* **2004**, *13*, 1753.
- [35] a) S. R. VISHWAKARMA, A. KUMAR, S. PRASAD and R. S. N. TRIPATHI, *Chalcogenide Lett.* **2013**, *10*, 393-402; b) K. Giriya, S. Thirumalairajan, S. M. Mohan and J. Chandrasekaran, *IJAPLett.* **2009**, *2*, 21-24.
- [36] M. Afzaal, D. Crouch, M. A. Malik, M. Motevalli, P. O'Brien and J.-H. Park, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 639-640.
- [37] a) V. M. Dzhagan, M. Y. Valakh, A. E. Raevskaya, A. L. Stroyuk, S. Y. Kuchmiy and D. R. T. Zahn, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 285701; b) R. Venugopal, P.-I. Lin, C.-C. Liu and Y.-T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11262-11268; c) S. Banerjee, S. Jia, D. I. Kim, R. D. Robinson, J. W. Kysar, J. Bevk and I. P. Herman, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 175-180.
- [38] M. A. Malik and P. O'Brien, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2009**, *1148-PP07-06*.
- [39] J. Akhtar, M. Afzaal, M. A. Vincent, N. A. Burton, J. Raftery, I. H. Hillier and P. O'Brien, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16904-16909.
- [40] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter and O. K. Medhi, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Pearson Education, **2006**, p. 808.
- [41] N. I. Fainer, M. L. Kosinova, Y. M. Rumyantsev, E. G. Salman and F. A. Kuznetsov, *Thin Solid Films* **1996**, *280*, 16-19.
- [42] M. A. Malik and P. O'Brien, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 999-1000.
- [43] a) R. D. Pike, H. Cui, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, T. N. Blanton, A. A. Wernberg and H. J. Gysling, *Thin Solid Films* **1993**, *224*, 221-226; b) S. Fujihara, C. Sasaki and T. Kimura, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *180*, 341-350.



### Conclusiones

- Se sintetizaron 5 nuevos ligantes PNC ( $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10}$  ( $\text{HL}^{\text{X,Y}}$ ; X, Y = O, S, Se)) y a partir de estos se obtuvieron los correspondientes compuestos de coordinación de Zn (II) y Cd (II) [ $\text{M}(i\text{Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10})_2$ ] (M = Zn, Cd; X, Y = O, S, Se). De acuerdo a la evidencia experimental obtenida por las diferentes técnicas de caracterización, se puede afirmar que se obtuvieron los compuestos diseñados.
- La evidencia encontrada a partir de la espectrofotometría de IR para los ligantes, muestra que la forma que prevalece en el estado sólido para éstos, es principalmente la *ceto*. Así también, las señales halladas para los ligantes difieren, como es de esperarse, de aquellas encontradas para los compuestos de coordinación, pues al suceder la quelatación por medio de los calcogenuros, las señales PX y CY se desplazan en general a menores longitudes de onda, como resultado de la disminución en los órdenes de enlace. Las vibraciones correspondientes al resto del esqueleto PNC, en general se desplazan a mayores longitudes de onda, demostrándose así el aumento en el orden de enlace del anillo formado, debido a la resonancia existente después de la quelatación.
- Las estructuras cristalinas obtenidas, muestran cómo en general los compuestos de coordinación son bisquelatos con una geometría tetraédrica distorsionada, formados por dos anillos de 6 miembros con conformaciones de media-silla, en las cuales los átomos de fósforo están en la posición apical. Así también se encontró que el compuesto  $\text{CdL}^{\text{SeO}}$ , resultó ser un compuesto bimetalico centrosimétrico, constituido por la interacción de dos moléculas de  $[\text{Cd}\{i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NC}(\text{O})\text{NC}_5\text{H}_{10}-\eta^2-\text{Se},\text{O}\}_2]$  por medio del fragmento C=O. En donde los cationes de Cd(II) se encuentran en un ambiente trigonal-bipiramidal distorsionado con centro de coordinación  $\text{CdSe}_2\text{O}_3$ .
- Los análisis de TGA y DSC llevados a cabo para los precursores, establecen un intervalo de trabajo apropiado para el depósito de películas delgadas de calcogenuros metálicos de los grupos 12-16. Además la estabilidad térmica de los compuestos reveló que éstos descomponen súbitamente a una temperatura adecuada para ser utilizados como SSPs, con la técnica AACVD. Los residuos obtenidos después de la pirólisis están relacionados con los correspondientes calcogenuros de Zn y Cd. Por otro lado, a

partir de los análisis de DSC se pudo establecer que en todos los casos los precursores presentan dos eventos endotérmicos, relacionados el primero con el punto de fusión y el segundo con el punto de descomposición de los mismos; además en algunos casos se observó que existen eventos exotérmicos después de que la descomposición ha sucedido y la curva de TGA es constante, estos eventos se relacionan con cambios de fases sufridos por los residuos obtenidos y se confirmó al realizar procesos de recocido a los materiales finales.

- Con los espectros de masas obtenidos para los compuestos de coordinación, se determinó que todos sin excepción tienen rutas de fragmentación que dan lugar a los correspondientes calcogenuros metálicos de los grupos 12-16.
- Al estandarizar la técnica de depósito (AACVD), se determinó que tanto la velocidad del gas acarreador (Argón) como el tamaño de gota del spray son decisivos en la calidad de los materiales depositados por medio de la técnica usada.
- A partir de cada uno de los precursores sintetizados, fue posible obtener películas delgadas de los correspondientes calcogenuros metálicos de los grupos 12-16, con tamaños de grano que pueden permitir llamar a los materiales obtenidos como nanoestructurados.
- Al usar precursores mixtos (con átomos del grupo 16 diferentes dentro de su estructura) para el depósito de las películas delgadas, se obtuvo en todos los casos, depósitos correspondientes al calcogenuro metálico más pesado y no una mezcla, lo cual confirmó la hipótesis propuesta en el presente trabajo. Así se concluyó que lo anterior sucedía por la tendencia a formar compuestos más estables.
- Los precursores  $ZnL^{OS}$  y  $CdL^{OS}$  produjeron películas delgadas que contenían residuos de fósforo y carbono en su composición, resultados que llevan a pensar que la posición de los calcógenos objetivo dentro de la estructura del precursor, tiene inferencia dentro de las características físicas y de composición de los materiales finales.
- Se pudo predecir a partir de los análisis de DSC realizados para los precursores, los materiales que podrían sufrir cambios de fase al ser sometidos a procesos de recocido; además se determinó que las fases obtenidas para los materiales depositados, estaban

altamente ligadas a crecimientos epitaxiales, así como también a arreglos propios de los materiales estudiados.

- Se comprobó experimentalmente que los valores de *band gap* óptico hallados para las películas delgadas obtenidas, se ven afectados por un aumento en el tamaño de grano debido a los procesos de recocido, además estos valores se ven disminuidos por las impurezas encontradas en los materiales.



## Sección experimental

### Condiciones experimentales

La síntesis de los ligantes y compuestos de coordinación metálicos se realizó utilizando técnicas *Schlenk* estándar, en el caso de los compuestos de coordinación se sintetizaron a partir de los correspondientes compuestos organometálicos ( $\text{ZnEt}_2$ ,  $\text{CdMe}_2$ ). Todos los reactivos comerciales se usaron como fueron recibidos, sin tratamientos posteriores. Los disolventes utilizados se trataron previamente bajo atmósfera de argón para eliminar la humedad y oxígeno atmosférico que contenían.

Los espectros de RMN fueron obtenidos utilizando un espectrómetro Bruker Avance 300 MHz, la referencia de los desplazamientos químicos fueron el  $\text{SiMe}_4$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) y el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% ( $^{31}\text{P}$ ) y se reportan en ppm.

Los espectros de IR se determinaron en pastillas de KBr utilizando un espectrómetro BRUKER Tensor 27, los resultados reportados están dados en  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de masas se obtuvieron en un Espectrómetro de Masas Marca Jeol, MStation JMS-700.

Los análisis TGA (Thermogravimetric Analysis) y DSC (Differential Scanning Calorimetry) se realizaron utilizando flujo de nitrógeno ( $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) y una relación de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , con un aparato TA INSTRUMENTS SDT Q600 V8.2 BUILD 100.

Los análisis elementales se determinaron con un aparato Exeter Analytical CE-400 CHN VARIOEL V2.9, sin tomar precauciones inherentes a una atmósfera controlada.

Las estructuras de r-X fueron logradas con un Difractómetro marca Bruker APEX CCD, con radiación  $\text{Mo-K}\alpha$ . Las estructuras fueron refinadas usando el paquete de software SHELXTL versión 6.1<sup>[1]</sup>. Todos los átomos no Hidrógenos fueron refinados anisotrópicamente. Los átomos de Hidrógeno fueron puestos en posiciones calculadas. Las correcciones de absorción en todos los casos fueron aplicadas usando SADABS<sup>[2]</sup> o psi-scan con XPREP.

Los análisis de rayos-X de ángulo rasante se llevaron a cabo en un Difractómetro de Polvos Marca RIGAKU Dmax2100.

Los espectros RAMAN para las películas se lograron usando un Espectrómetro Nicolet



Almega XR, con una línea de energía de 532 nm.

Los espesores de las películas delgadas se estimaron usando un perfilómetro Bruker DektarXT, usando una fuerza en el stylus de 3 mg/Cm<sup>2</sup>.

Las imágenes de SEM se obtuvieron usando un Microscopio Electrónico de Barrido marca Jeol JSM5600 LV, acoplado a un espectrómetro EDS NORAN TRABAJANDO A 20 KeV.

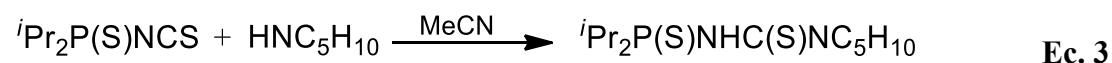
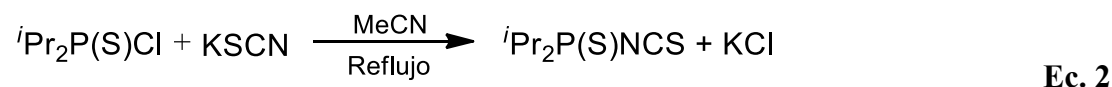
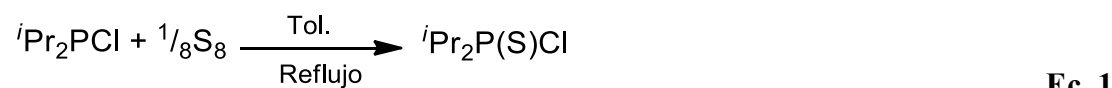
Las imágenes de AFM se lograron usando un Microscopio Electrónico de Fuerza Atómica y de Tunelamiento marca Jeol JSPM-4210.

Los mapeos por elemento se realizaron usando un Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra-Alta Resolución marca Jeol JSM-7800F de emisión de Campo.

### Síntesis de los ligantes.

Se sintetizaron 5 ligantes (*i*Pr<sub>2</sub>P(S)NHC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub> (**HL<sup>SS</sup>**), *i*Pr<sub>2</sub>P(S)NHC(O)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub> (**HL<sup>SO</sup>**), *i*Pr<sub>2</sub>P(O)NHC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub> (**HL<sup>OS</sup>**), *i*Pr<sub>2</sub>P(Se)NHC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub> (**HL<sup>SeS</sup>**), *i*Pr<sub>2</sub>P(Se)NHC(O)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub> (**HL<sup>SeO</sup>**).<sup>[3]</sup> ***i*Pr<sub>2</sub>P(S)NHC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub> (**HL<sup>SS</sup>**)**

La síntesis se realizó de acuerdo con los siguientes esquemas:



- En un *schlenk* limpio y previamente seco se agregaron 40 mL de tolueno, 6.60 mL (40 mmol) de *i*Pr<sub>2</sub>P(III)Cl y 1.28 g (40 mmol) de azufre elemental. La mezcla se sometió a reflujo durante 6 horas en atmósfera de argón, tiempo en el cual todo el S se solubilizó y la solución se tornó amarilla clara, el disolvente se removió bajo presión reducida y quedó un líquido amarillo viscoso (Ecuación 1).
- El líquido obtenido (*i*Pr<sub>2</sub>P(III)(S)Cl) es sometido a reflujo durante 6 horas con 60 mL de MeCN y 3.88 g KSCN (40 mmol), todo bajo atmósfera de argón. La mezcla obtenida

se tornó de un color rojo-amarillo hasta llegar a temperatura de ebullición, momento en el cual el color se va desapareciendo y se empieza a generar un precipitado blanco, quedando el líquido transparente (Ecuación 2).

- c) Después del tiempo de reacción del inciso anterior, se agregaron 20 mL más de MeCN, así como también, 3.40 mL (40 mmol) de HNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>. La mezcla produjo una reacción exotérmica y se tornó amarilla, esta se dejó agitar por 4 horas más (Ecuación 3). Cumplido el tiempo, el disolvente fue evaporado a presión reducida y se agregaron 30 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se filtró en atmósfera inerte y el filtrado fue evaporado nuevamente a presión reducida quedando un líquido muy viscoso de color café oscuro al cual se le agregó hexano para inducir la precipitación.

Se obtuvo un sólido blanco con punto de fusión de 103-105 °C, con rendimiento de 90 %. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 121.65 MHz): δ = 101.8 (s); <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 300 MHz): δ = 1.16 (2dd, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr<sup>a</sup> <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6 Hz, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr<sup>a</sup> <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 18 Hz, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr<sup>b</sup> <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6 Hz, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr<sup>b</sup> <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 21 Hz 12H), 1.58-1.61 (m, 6H, CH<sub>2</sub>-piperidina), 3.53 (dsep, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 10 Hz, 2H, CH-<sup>i</sup>Pr), 3.74 (br, 4H, NCH<sub>2</sub>-piperidina), 5.24 (s, NH); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 75.56 MHz): δ = 17.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 14.9 Hz, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr), 24.0 (CH<sub>2</sub>-piperidina), 25.7 (CH<sub>2</sub>-piperidina), 29.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 57.2 Hz, CH-<sup>i</sup>Pr), 49.8 (NCH<sub>2</sub>-piperidina), 177.9 (C=S); IR:  $\tilde{\nu}$  = 3364 (NH), 2965, 2925, 2868 (CH), 1501, 1280, 1013 (CN/C=S), 879, 856 (PN), 698, 674 (P=S); IE (m/z): 292; Análisis Elemental (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>P): Calculado: N = 9.60, C = 49.31, H = 8.56. Encontrado: N = 9.79, C = 49.72, H = 8.95.

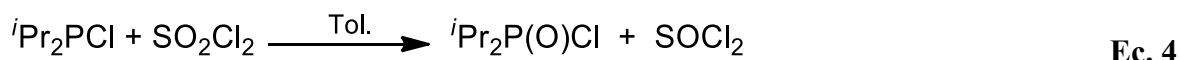
### **<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(S)NHC(O)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub> (HL<sup>S0</sup>)**

Siguiendo la metodología anterior, se pusieron a reflujo en atmósfera inerte 4.97 mL (30 mmol) de <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCL y 0.96 g (30 mmol) de azufre elemental en 40 mL de tolueno, la reacción transcurrió según lo detallado para el ligante anterior hasta el inciso a, en ese momento se agregaron 60 mL de MeCN y 2.43 g (30 mmol) de KOCN, se aplicó reflujo durante 6 horas y continuando con dicha metodología, se extrajo el ligante obteniéndose un sólido de color blanco con un rendimiento del 85 % y un punto de fusión de 69-71 °C. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 121.65 MHz): δ = 94.4 (s); <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 300 MHz): δ = 1.16 (2dd, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr<sup>a</sup> <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6 Hz, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr<sup>a</sup> <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 18 Hz, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr<sup>b</sup> <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6 Hz, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr<sup>b</sup> <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 15 Hz,

12H), 1.40-1.63 (m, 6H, CH<sub>2</sub>-piperidina), 2.83 (dsep, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 21 Hz, 2H, CH-<sup>i</sup>Pr), 3.19-3.40 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>-piperidina), 4.90 (s, NH); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 75.56 MHz): δ = 17.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 15.2 Hz, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr), 24.1 (s, CH<sub>2</sub>-piperidina), 25.8 (s, CH<sub>2</sub>-piperidina), 29.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 57.9 Hz, CH-<sup>i</sup>Pr), 45.6 (NCH<sub>2</sub>-piperidina), 153.6 (C=O); IR:  $\tilde{\nu}$  = 3158 (NH), 2874, 2928, 2963 (CH), 1630 (C=O), 1440 (CN), 910, 901 (PN), 694, 664 (P=S); IE (m/z): 276; Análisis Elemental (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>SOP): Calculado: N = 10.14, C = 52.17, H = 9.06. Encontrado: N = 10.44, C = 52.37, H = 9.26. Para este ligante se obtuvieron cristales aptos para difracción de r-X de monocristal de una solución de Hexano/Diclorometano.

### <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(O)NHC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub> (HL<sup>OS</sup>)

En un *schlenk* de dos bocas limpio, seco y previamente purgado con Argón, se agregaron 3.00 mL (19 mmol) de <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCl a 30 mL de tolueno con agitación constante. Usando un embudo de adición conectado al *schlenk*, se agregaron 2.17 mL (27 mmol) de SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en 20 mL de tolueno durante 80 minutos a temperatura ambiente. Después de la adición total del SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> la reacción se dejó agitar durante una hora más, acto seguido los residuos volátiles se eliminaron bajo presión reducida, quedando un líquido de color cereza. La ecuación que describe la reacción es la siguiente:



El líquido anterior se redisolvió en MeCN y se siguió la misma metodología desde el inciso b utilizada para “HL<sup>SS</sup>”. El producto final fue un sólido de color amarillo con un 80 % de rendimiento y punto de fusión de 98-99 °C. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 121.65 MHz): δ = 63.3 (s); <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 300 MHz): δ = 1.22 (2dd, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr<sup>a</sup> <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6 Hz, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr<sup>a</sup> <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 15 Hz, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr<sup>b</sup> <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6 Hz, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr<sup>b</sup> <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 18 Hz, 12H), 1.45-1.67 (m, 6H, CH<sub>2</sub>-piperidina), 3.38 (dsep, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 9 Hz, 2H, CH-<sup>i</sup>Pr), 3.90-3.92 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>-piperidina), 5.26 (s, NH); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 75.56 MHz): δ = 16.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 6.0 Hz, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr), 24.2 (CH<sub>2</sub>-piperidina), 25.9 (CH<sub>2</sub>-piperidina), 27.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 81.32 Hz, CH-<sup>i</sup>Pr), 49.8 (NCH<sub>2</sub>-piperidina), 179.9 (C=S); IR:  $\tilde{\nu}$  = 3088 (NH), 2869, 2964 (CH), 1503, 1284, 1018 (CN/C=S), 882, 852 (PN), 520, 500 (P=O); IE (m/z): 276; Análisis Elemental (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>OSP): Calculado: N = 10.14, C = 52.17, H = 9.06. Encontrado: N = 9.74, C = 51.87, H = 8.56.

**$^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}$  ( $\text{HL}^{\text{SeS}}$ )**

A un *schlenk* limpio, seco, acondicionado con un refrigerante y purgado con argón se agregaron 50 mL de tolueno, 3.2 g (40 mmol) de selenio elemental y 6.60 mL (41 mmol) de  $^i\text{Pr}_2\text{P}\text{Cl}$ . La mezcla se sometió a reflujo durante 6 horas. Siguiendo las condiciones indicadas para “ $\text{HL}^{\text{SS}}$ ” se agregaron 60 mL de MeCN y 3.88 g (40 mmol) de KSCN para posteriormente obtener un sólido blanco con un rendimiento del 90 % y un punto de fusión de 99-101 °C. RMN:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 121.65 MHz):  $\delta = 99.7$  (s) ( $^1\text{J}_{\text{P-Se}} = 733.5$  Hz);  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 57.28 MHz):  $\delta = -441.6$  ( $^1\text{J}_{\text{Se-P}} = 733.5$  Hz);  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 300 MHz):  $\delta = 1.01$  (br, 6H,  $\text{CH}_2$ -piperidina), 1.24 (2dd,  $\text{CH}_3$ - $^i\text{Pr}^{\text{a}}$   $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6$  Hz,  $\text{CH}_3$ - $^i\text{Pr}^{\text{a}}$   $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 18$  Hz,  $\text{CH}_3$ - $^i\text{Pr}^{\text{b}}$   $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6$  Hz,  $\text{CH}_3$ - $^i\text{Pr}^{\text{b}}$   $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 21$  Hz, 12H), 3.26 (br, 4H,  $\text{NCH}_2$ -piperidina), 3.68 (dsep,  $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 6.0$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 12$  Hz, 2H,  $\text{CH}$ - $^i\text{Pr}$ ), 5.08 (s, NH);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 75.56 MHz):  $\delta = 17.8$  (d,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 14.1$  Hz,  $\text{CH}_3$ - $^i\text{Pr}$ ), 23.5 ( $\text{CH}_2$ -piperidina), 25.3 ( $\text{CH}_2$ -piperidina), 29.3 (d,  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 50.2$  Hz,  $\text{CH}$ - $^i\text{Pr}$ ), 46.3 ( $\text{NCH}_2$ -piperidina), 178.7 (C=S); IR:  $\tilde{\nu} = 3329$  (NH), 2959, 2928, 2857 (CH), 1488, 1277, 1020 (CN/C=S), 882, 852 (PN), 697, 663 (P=S); IE (m/z): 340; Análisis Elemental ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{SeSP}$ ): Calculado: N = 8.23, C = 42.35, H = 7.35. Encontrado: N = 8.73, C = 41.85, H = 7.55.

 **$^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8$  ( $\text{HL}^{\text{SeO}}$ )**

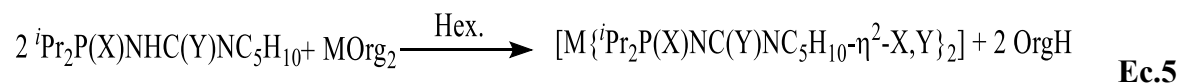
1.66 mL (10 mmol) de  $^i\text{Pr}_2\text{P}\text{Cl}$  y 0.79 g (10 mmol) de selenio elemental fueron agregados a 40 mL de tolueno, la reacción se sometió a reflujo durante 6 horas, después de este tiempo se evaporó el disolvente y se agregaron 50 mL de MeCN y 0.81g (10 mmol) de KOCN. Siguiendo las condiciones antes descritas se obtuvo un sólido blanco con un 85% de rendimiento y un punto de fusión de 77-79 °C. RMN:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 121.65 MHz):  $\delta = 106.8$  (s) ( $^1\text{J}_{\text{P-Se}} = 751.8$  Hz);  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 57.28 MHz):  $\delta = -469.4$  ( $^1\text{J}_{\text{Se-P}} = 751.8$  Hz);  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 300 MHz):  $\delta = 1.00$  (br, 6H,  $\text{CH}_2$ -piperidina), 1.19 (2dd,  $\text{CH}_3$ - $^i\text{Pr}^{\text{a}}$   $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6$  Hz,  $\text{CH}_3$ - $^i\text{Pr}^{\text{a}}$   $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 15$  Hz,  $\text{CH}_3$ - $^i\text{Pr}^{\text{b}}$   $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6$  Hz,  $\text{CH}_3$ - $^i\text{Pr}^{\text{b}}$   $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 21$  Hz, 12H), 2.81 (br, 4H,  $\text{NCH}_2$ -piperidina), 3.01 (dsep,  $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 6.0$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 9$  Hz, 2H,  $\text{CH}$ - $^i\text{Pr}$ ), 5.11 (s, NH);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 75.56 MHz):  $\delta = 17.6$  (d,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 16.05$  Hz,  $\text{CH}_3$ - $^i\text{Pr}$ ), 24.2 ( $\text{CH}_2$ -piperidina), 24.1 ( $\text{CH}_2$ -piperidina), 25.8 ( $\text{CH}_2$ -piperidina), 29.1 (d,  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 50.2$  Hz,  $\text{CH}$ - $^i\text{Pr}$ ), 45.7 ( $\text{NCH}_2$ -piperidina), 153.73 (s, C=O); IR:  $\tilde{\nu} = 3240$  (NH), 2950, 2938, 2857 (CH), 1439 (CN), 1624 (C=O), 930, 914 (PN), 697, 661 (PSe); IE (m/z): 324; Análisis Elemental

(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>SeOP): Calculado: N = 8.64, C = 44.44, H = 7.71 Encontrado: N = 8.90, C = 44.01, H = 7.92. Para este ligante se obtuvieron cristales aptos para difracción de r-X de monocristal de una solución de Hexano.

### Síntesis de los compuestos de coordinación.<sup>[3]</sup>

Se sintetizaron 5 compuestos de coordinación con Zn [Zn{<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(S)NC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-η<sup>2</sup>-S,S}₂] (**ZnL<sup>SS</sup>**), [Zn{<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(S)NC(O)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-η<sup>2</sup>-S,O}₂] (**ZnL<sup>SO</sup>**), [Zn{<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(O)NC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-η<sup>2</sup>-O,S}₂] (**ZnL<sup>OS</sup>**), [Zn{<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(Se)NC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-η<sup>2</sup>-Se,S}₂] (**ZnL<sup>SeS</sup>**), [Zn{<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(Se)NC(O)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-η<sup>2</sup>-Se,O}₂] (**ZnL<sup>SeO</sup>**) y 5 con Cd [Cd{<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(S)NC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-η<sup>2</sup>-S,S}₂] (**CdL<sup>SS</sup>**), [Cd{<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(S)NC(O)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-η<sup>2</sup>-S,O}₂] (**CdL<sup>SO</sup>**), [Cd{<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(O)NC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-η<sup>2</sup>-O,S}₂] (**CdL<sup>OS</sup>**), [Cd{<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(Se)NC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-η<sup>2</sup>-Se,S}₂] (**CdL<sup>SeS</sup>**), [Cd{<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(Se)NC(O)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-η<sup>2</sup>-Se,O}₂] (**CdL<sup>SeO</sup>**).

En general los compuestos de coordinación de Zn y Cd se obtuvieron por medio de técnicas *Schlenk*, al hacer reaccionar 1 g de cada uno de los ligantes con cantidades estequiométricas del correspondiente compuesto organometálico (ZnEt<sub>2</sub> y CdMe<sub>2</sub>) y usando hexano como disolvente. La síntesis general de los compuestos de coordinación se muestra en el esquema siguiente y los datos de las cantidades utilizadas para cada compuesto aparecen en la tabla 1.



X, Y = O, S, Se

Org = Me, Et.

M = Zn(II), Cd(II).

Tabla 1: Cantidades estequiométricas de los compuestos de coordinación.

Compuesto	PM ligante (g/mol)	Moles de ligante ( $\times 10^{-3}$ )	Moles de MOrg <sub>2</sub> ( $\times 10^{-3}$ )	g compuesto de coordinación obtenidos	% de rendimiento
ZnL <sup>SS</sup>	292	3.4	1.7	0.88	80
ZnL <sup>SO</sup>	276	3.6	1.8	1.00	90
ZnL <sup>OS</sup>	276	3.6	1.8	0.94	85
ZnL <sup>SeS</sup>	340	2.9	1.45	0.98	89
ZnL <sup>SeO</sup>	324	3.1	1.55	0.90	87
CdL <sup>SS</sup>	292	3.4	1.7	1.09	92
CdL <sup>SO</sup>	276	3.6	1.8	1.07	90
CdL <sup>OS</sup>	276	3.6	1.8	1.06	89
CdL <sup>SeS</sup>	340	2.9	1.45	1.08	95
CdL <sup>SeO</sup>	324	3.1	1.55	1.09	93

**[Zn<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(S)NC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>- $\eta^2$ -S,S]<sub>2</sub>] (ZnL<sup>SS</sup>)**

Sólido blanco con rendimiento de 80 % y punto de fusión 112-114 °C. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 121.65 MHz):  $\delta$  = 65.2 (s); <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 300 MHz):  $\delta$  = 1.15-1.30 (m, 24H, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr), 1.40-1.50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-piperidina), 1.54-1.60 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-piperidina), 2.41-2.10 (m, 4H, CH-<sup>i</sup>Pr), 3.60-3.80 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>-piperidina), 3.82-4.00 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>-piperidina); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 75.56 MHz):  $\delta$  = 16.7 (CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr), 24.9 (CH<sub>2</sub>-piperidina), 26.03 (CH<sub>2</sub>-piperidina), 31.1 (CH-<sup>i</sup>Pr), 46.7 (NCH<sub>2</sub>-piperidina), 49.2 (NCH<sub>2</sub>-piperidina), 173.1 (C=S); IR:  $\tilde{\nu}$  = 2964, 2934, 2869 (CH), 1492, 1246, 999 (CN/CS), 949, 917 (PN), 684-664 (PS); IE (m/z): 646; Análisis Elemental (C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Zn): Calculado: N = 8.66, C = 44.58, H = 7.43. Encontrado: N = 8.46, C = 44.78, H = 7.23.

**[Zn<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(S)NC(O)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>- $\eta^2$ -S,O]<sub>2</sub>] (ZnL<sup>SO</sup>)**

Sólido de color blanco con un rendimiento de 90 % y punto de fusión 105-107 °C. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 121.65 MHz):  $\delta$  = 61.5 (s); <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 300 MHz):  $\delta$  = 1.12-1.20 (m, 24H, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr), 1.73 (m, 12H, CH<sub>2</sub>-piperidina), 2.01-2.15 (m, 4H, CH-<sup>i</sup>Pr), 3.26 (br, 8H, NCH<sub>2</sub>-piperidina); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 75.56 MHz):  $\delta$  = 15.1 (CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr), 23.9 (CH<sub>2</sub>-piperidina), 25.0 (CH<sub>2</sub>-piperidina), 29.8 (CH-<sup>i</sup>Pr), 43.0 (NCH<sub>2</sub>-piperidina), 44.7

(NCH<sub>2</sub>-piperidina), 163.1 (CO); IR:  $\tilde{\nu}$  = 2960, 2929, 2868 (CH), 1476 (CN), 1428 (CO), 930, 912 (PN), 683, 662 (PS); IE (m/z): 614; Análisis Elemental (C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Zn): Calculado: N = 9.12, C = 46.90, H = 7.81. Encontrado: N = 9.32 C = 46.4, H = 6.06.

**[Zn{<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(O)NC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>- $\eta^2$ -O,S}<sub>2</sub>] (ZnL<sup>OS</sup>)**

Sólido de color Amarillo con rendimiento de 85 % y punto de fusión 165-167 °C. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 121.65 MHz):  $\delta$  = 49.8 (s); <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 300 MHz):  $\delta$  = 1.02-1.12 (m, 24H, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr), 1.46 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-piperidina), 1.53 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-piperidina), 1.83-1.98 (m, 4H, CH-<sup>i</sup>Pr), 3.72 (br, 8H, NCH<sub>2</sub>-piperidina); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 75.56 MHz):  $\delta$  = 15.8 (CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr), 24.8 (CH<sub>2</sub>-piperidina), 27.2 (CH<sub>2</sub>-piperidina), 26.0 (CH-<sup>i</sup>Pr), 46.4 (NCH<sub>2</sub>-piperidina), 48.6 (NCH<sub>2</sub>-piperidina), 170.8 (CS); IR:  $\tilde{\nu}$  = 2958, 2932, 2869 (CH), 1498, 1249, 1000 (CN/CS), 962, 917 (PN), 664 (PO); IE (m/z): 614; Análisis Elemental (C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Zn): Calculado: N = 9.12, C = 46.90, H = 7.81. Encontrado: N = 9.41, C = 47.1, H = 7.40. Para este compuesto se obtuvieron cristales aptos para difracción de r-X de monocristal de una solución de Diclorometano/Hexano.

**[Zn{<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(Se)NC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>- $\eta^2$ -Se,S}<sub>2</sub>] (ZnL<sup>SeS</sup>)**

Sólido de color blanco con rendimiento de 89 % y punto de fusión 122-124 °C. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 121.65 MHz):  $\delta$  = 61.8 (s) (<sup>1</sup>J<sub>P-Se</sub> = 524.31 Hz); <sup>77</sup>Se (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 57.28 MHz):  $\delta$  = -330.0 (<sup>1</sup>J<sub>Se-P</sub> = 524.31 Hz); <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 300 MHz):  $\delta$  = 1.12-1.20 (m, 24H, CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr), 1.23 (br, 4H, CH<sub>2</sub>-piperidina), 1.33 (br, 8H, CH<sub>2</sub>-piperidina), 2.21-2.40 (m, 4H, CH-<sup>i</sup>Pr), 3.55 (br, 4H, NCH<sub>2</sub>-piperidina), 3.93 (br, 4H, NCH<sub>2</sub>-piperidina); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>, 298 K, 75.56 MHz):  $\delta$  = 16.1 (CH<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Pr), 23.7 (CH<sub>2</sub>-piperidina), 24.8 (CH<sub>2</sub>-piperidina) 30.7 (CH-<sup>i</sup>Pr), 45.6 (NCH<sub>2</sub>-piperidina), 48.4 (NCH<sub>2</sub>-piperidina), 174.3 (CS); IR:  $\tilde{\nu}$  = 2960, 2928, 2863 (CH), 1491, 1244, 1019 (CN), 966, 930 (PN), 688, 650 (PSe); IE (m/z): 742; Análisis Elemental (C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Zn): Calculado: N = 7.54, C = 38.81, H = 6.47. Encontrado: N = 7.93, C = 38.50, H = 6.86.

**[Zn{<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(Se)NC(O)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>- $\eta^2$ -Se,O}<sub>2</sub>] (ZnL<sup>SeO</sup>)**

Sólido de color blanco con rendimiento de 87 % y punto de fusión 113-115 °C. RMN: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 121.65 MHz):  $\delta$  = 54.6 (s) (<sup>1</sup>J<sub>P-Se</sub> = 488.83 Hz); <sup>77</sup>Se (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K,

57. MHz):  $\delta = -370.5$  ( $^1J_{\text{Se-P}} = 488.83$  Hz);  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 300 MHz):  $\delta = 1.32$ -1.41 (m, 24H,  $\text{CH}_3$ - $^i\text{Pr}$ ), 1.52 (br, 12H,  $\text{CH}_2$ -piperidina), 3.71 (br, 8H,  $\text{NCH}_2$ -piperidina);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 75.56 MHz):  $\delta = 17.1$  ( $\text{CH}_3$ - $^i\text{Pr}$ ), 25.4 ( $\text{CH}_2$ -piperidina), 26.6 ( $\text{CH}_2$ -piperidina) 31.6 ( $\text{CH}$ - $^i\text{Pr}$ ), 49.5 ( $\text{NCH}_2$ -piperidina), 51.9 ( $\text{NCH}_2$ -piperidina), 163.1 (CS); IR:  $\tilde{\nu} = 2961, 2926, 2849$  (CH), 1429 (CN), 1476 (CO) 966, 930 (PN), 676, 525 (PSe); IE (m/z): 710; Análisis Elemental ( $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Se}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Zn}$ ): Calculado: N = 7.88, C = 40.56, H = 6.76. Encontrado: N = 8.09, C = 40.75, H = 7.01. Para este compuesto se obtuvieron cristales aptos para difracción de r-X de monocristal de una solución de Diclorometano/Hexano.

**[Cd $\{^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{-}\eta^2\text{-S,S}\}_2$ ] (CdL<sup>SS</sup>)**

Sólido blanco con rendimiento de 92 % y punto de fusión 116-118 °C. RMN:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 121.65 MHz):  $\delta = 64.9$  (s);  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 300 MHz):  $\delta = 1.12$ -1.21 (m, 24H,  $\text{CH}_3$ - $^i\text{Pr}$ ), 1.48 (br, 4H,  $\text{CH}_2$ -piperidina), 1.54 (br, 8H,  $\text{CH}_2$ -piperidina), 2.25-2.44 (m, 4H,  $\text{CH}$ - $^i\text{Pr}$ ), 3.67 (br, 4H,  $\text{NCH}_2$ -piperidina), 3.96 (br, 4H,  $\text{NCH}_2$ -piperidina);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 75.56 MHz):  $\delta = 17.0$  ( $\text{CH}_3$ - $^i\text{Pr}$ ), 24.8 ( $\text{CH}_2$ -piperidina), 26.1 ( $\text{CH}_2$ -piperidina), 31.5 ( $\text{CH}$ - $^i\text{Pr}$ ), 46.9 ( $\text{NCH}_2$ -piperidina), 49.6 ( $\text{NCH}_2$ -piperidina) 173. (CS); IR:  $\tilde{\nu} = 2963, 2933, 2842$  (CH), 1490, 1245, 999 (CN/CS), 964, 917 (PN), 680, 660 (PS); IE (m/z): 696; Análisis Elemental ( $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{S}_4\text{P}_2\text{Cd}$ ): Calculado: N = 8.04, C = 41.38, H = 6.90. Encontrado: N = 8.35, C = 41.13, H = 7.25. Para este compuesto se obtuvieron cristales aptos para difracción de r-X de monocristal de una solución de Diclorometano/Hexano.

**[Cd $\{^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{O})\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{-}\eta^2\text{-S,O}\}_2$ ] (CdL<sup>S<sup>0</sup></sup>)**

Sólido blanco con un rendimiento de 90 % y punto de fusión 135-137 °C. RMN:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 121.65 MHz):  $\delta = 60.1$  (s);  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 300 MHz):  $\delta = 1.10$ -1.18 (m, 24H,  $\text{CH}_3$ - $^i\text{Pr}$ ), 1.39-1.47 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ -piperidina), 1.95-2.17 (m, 4H,  $\text{CH}$ - $^i\text{Pr}$ ), 3.40 (m, 8H,  $\text{NCH}_2$ -piperidina);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 75.56 MHz):  $\delta = 16.9$  ( $\text{CH}_3$ - $^i\text{Pr}$ ), 24.8 ( $\text{CH}_2$ -piperidina), 25.9 ( $\text{CH}_2$ -piperidina), 31.4 ( $\text{CH}$ - $^i\text{Pr}$ ), 43.5 ( $\text{NCH}_2$ -piperidina), 44.0 ( $\text{NCH}_2$ -piperidina), 164.3 (CO); IR:  $\tilde{\nu} = 2960, 2929, 2851$  (CH), 1488 (CN), 1430 (CO) 932, 917 (PN), 691, 664 (PS); IE (m/z): 664; Análisis Elemental ( $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Cd}$ ): Calculado: N = 8.43, C = 43.37, H = 7.23. Encontrado: N = 8.20 C = 43.74, H = 7.60.

**[Cd $\{^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{-}\eta^2\text{-O,S}\}_2$ ] (CdL<sup>OS</sup>)**



Sólido de color amarillo con rendimiento de 89 % y punto de fusión 156-158 °C. RMN:  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 121.65 MHz):  $\delta = 47.2$  (s);  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 300 MHz):  $\delta = 1.02$ -1.12 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ - $i$ Pr), 1.47 (br, 4H,  $\text{CH}_2$ -piperidina), 1.53 (br, 4H,  $\text{CH}_2$ -piperidina), 1.87-2.01 (m, 4H,  $\text{CH}$ - $i$ Pr), 3.79 (br, 8H,  $\text{NCH}_2$ -piperidina);  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 75.56 MHz):  $\delta = 15.54$  ( $\text{CH}_3$ - $i$ Pr), 22.8 ( $\text{CH}_2$ -piperidina), 23.8 ( $\text{CH}_2$ -piperidina), 26.7 ( $\text{CH}$ - $i$ Pr), 46.0 ( $\text{NCH}_2$ -piperidina), 48.1 ( $\text{NCH}_2$ -piperidina), 168.8 (CS); IR:  $\tilde{\nu} = 2956, 2929, 2854$  (CH), 1507, 1248, 1020 (CN), 959, 922 (PN), 662 (PO); IE (m/z): 664; Análisis Elemental ( $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{Cd}$ ): Calculado: N = 8.43, C = 43.37, H = 7.23. Encontrado: N = 8.52 C = 43.12, H = 7.35. Para este compuesto se obtuvieron cristales aptos para difracción de r-X de monocristal de una solución de Diclorometano/Hexano.

**$[\text{Cd}\{\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{-}\eta^2\text{-Se,S}\}_2] (\text{CdL}^{\text{SeS}})$**

Sólido de color blanco con rendimiento de 95 % y punto de fusión 119-121 °C. RMN:  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 121.65 MHz):  $\delta = 60.8$  (s) ( $^1\text{J}_{\text{P-Se}} = 523.0$  Hz);  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 57.28 MHz):  $\delta = -337.7$  ( $^1\text{J}_{\text{Se-P}} = 523.0$  Hz);  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 300 MHz):  $\delta = 1.12$ -1.20 (m, 24H,  $\text{CH}_3$ - $i$ Pr), 1.22 (br, 4H,  $\text{CH}_2$ -piperidina), 1.35 (br, 8H,  $\text{CH}_2$ -piperidina), 2.32-2.47 (m, 4H,  $\text{CH}$ - $i$ Pr), 3.35 (br, 4H,  $\text{NCH}_2$ -piperidina) 3.98 (br, 4H,  $\text{NCH}_2$ -piperidina);  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 75.56 MHz):  $\delta = 16.43$  ( $\text{CH}_3$ - $i$ Pr), 23.8 ( $\text{CH}_2$ -piperidina), 25.0 ( $\text{CH}_2$ -piperidina), 31.1 ( $\text{CH}$ - $i$ Pr), 45.8 ( $\text{NCH}_2$ -piperidina), 48.8 ( $\text{NCH}_2$ -piperidina), 174.2 (CSe); IR:  $\tilde{\nu} = 2959, 2929, 2863$  (CH), 1488, 1243, 1019 (CN/CS), 963, 932 (PN), 686,655 (PS); IE (m/z): 792; Análisis Elemental ( $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Se}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{Cd}$ ): Calculado: N = 7.07, C = 36.36, H = 6.06. Encontrado: N = 7.22, C = 36.19, H = 6.23. Para este compuesto se obtuvieron cristales aptos para difracción de r-X de monocristal de una solución de Diclorometano/Hexano.

**$[\text{Cd}\{\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NC}(\text{O})\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{-}\eta^2\text{-Se,O}\}_2] (\text{CdL}^{\text{SeO}})$**

Sólido de color blanco con rendimiento del 93 % y punto de fusión de 120-122 °C. RMN:  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 121.65 MHz):  $\delta = 52.63$  (s) ( $^1\text{J}_{\text{P-Se}} = 476.70$  Hz);  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 57.28 MHz):  $\delta = -366.4$  ( $^1\text{J}_{\text{Se-P}} = 476.70$  Hz);  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 300 MHz):  $\delta = 1.25$ -1.33 (m, 24H,  $\text{CH}_3$ - $i$ Pr), 1.43 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ -piperidina), 2.00-2.17 (m, 4H,  $\text{CH}$ - $i$ Pr), 3.64 (m, 8H,  $\text{NCH}_2$ -piperidina);  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 75.56 MHz):  $\delta = 16.8$  ( $\text{CH}_3$ - $i$ Pr), 25.1 ( $\text{CH}_2$ -piperidina), 26.2 ( $\text{CH}_2$ -piperidina), 31.8 ( $\text{CH}$ - $i$ Pr), 45.18 ( $\text{NCH}_2$ -piperidina), 164.5 (CO);

IR:  $\tilde{\nu} = 2959, 2926, 2848$  (CH), 1429, (CN), 1487 (CO), 950, 915 (PN), 559, 423 (PSe); IE (m/z): 760; Análisis Elemental ( $C_{24}H_{48}N_4Se_2O_2P_2Cd$ ): Calculado: N = 7.36, C = 37.89, H = 6.31 Encontrado: N = 7.09, C = 37.92, H = 6.50. Para este compuesto se obtuvieron cristales aptos para difracción de r-X de monocristal de una solución de Diclorometano/Hexano.

### **Depósito de las Películas delgadas.**

En una corrida típica 0.2 g de SSP se disuelven en 40 mL de tolueno en un matraz redondo tipo Schlenk, por medio del cual se hace pasar argón hacia la solución para que sirva de gas acarreador del aerosol. Este matraz se conecta al reactor por medio de una pieza de vidrio dispuesta en “L” con las conexiones adecuadas. El flujo de argón se controla con un flujómetro (*Bronkhorst*®) manteniendo el flujo a 300 sccm durante todo el procedimiento (aproximadamente 2 horas). 10 substratos de cuarzo (aprox. de 1x1 cm) se distribuyen en un reactor tubular de cuarzo, el cual está posicionado dentro de un horno cilíndrico (*Thermoline*®) y mantenido a una temperatura adecuada. El aerosol es generado por medio del modulador piezoeléctrico de un humidificador ultrasónico (*Vitallys*®); el aerosol es acarreado al reactor por medio del gas de arrastre. El reactor posee dos zonas de calentamiento a temperaturas diferentes, una zona “tibia”, mantenida siempre a 120 °C para evitar la condensación y una zona “caliente”, mantenida a la temperatura dada por el TGA de cada compuesto. Una vez el aerosol alcanza la zona “caliente” del reactor, ambos disolvente y precursor son evaporados, acto seguido, el precursor alcanza la superficie del sustrato caliente y toma lugar la reacción de descomposición, la acumulación de sucesivos productos de descomposición pesados forma la película delgada del calcogenuro metálico correspondiente. Por su parte los productos volátiles producto de la descomposición siguen su curso hasta la salida del reactor. Este procedimiento está esquematizado en la figura 1.

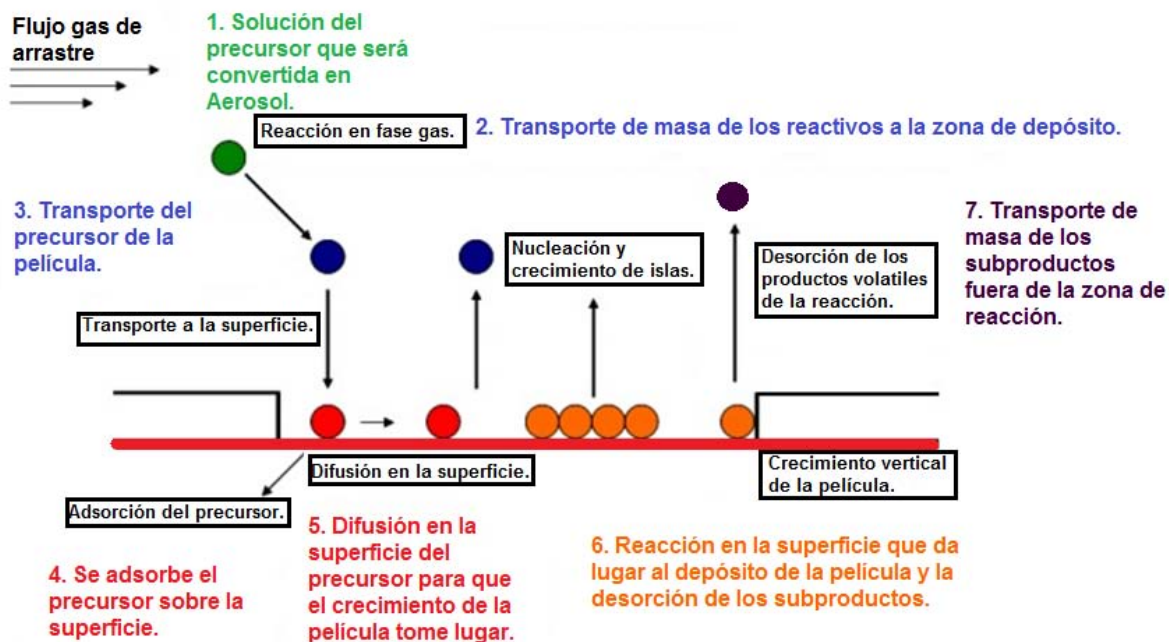


Figura 1: Esquema de la técnica AACVD, con la cual se obtuvieron las películas delgadas.

## Notas y referencias

- 
- [1] G. M. Sheldrick, *SHELXTL. Version 6.0, Bruker AXS, Inc., Madison, WI, USA, 2000.*
- [2] G. M. Sheldrick, *SAINT-Plus. Version 6.0, Bruker AXS, Inc., Madison, WI, USA, 2000.*
- [3] I. D. Rojas-Montoya, A. Santana-Silva, V. Garcia-Montalvo, M.-A. Munoz-Hernandez and M. Rivera, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 4702-4710.

## ANEXOS 1

### 1.1 Técnicas de caracterización de películas delgadas

Las disciplinas científicas son identificadas y diferenciadas por el tipo de equipos experimentales y mediciones que se lleven a cabo con estos, como es de esperarse lo mismo ocurre en el caso de la ciencia y tecnología de las películas delgadas.<sup>[1]</sup> Existen diversos tipos de técnicas y mediciones a la hora de investigar la calidad, composición y estructura de una película delgada, por ejemplo para obtener la composición química del material, es posible usar técnicas como la espectrometría por dispersión de energías de rayos-X (EDX por sus siglas en inglés); cuando se requiere saber las características morfológicas y de superficie es usual usar tecnologías como la microscopía de barrido electrónico (SEM\*), la microscopía de fuerza atómica (AFM\*), la microscopía de transmisión electrónica (TEM\*) entre otras; al momento de estudiar la fase cristalina del material depositado se encuentran técnicas como los r-X de polvos (PXRD\*) o su variante r-X de ángulo rasante (GAXRD\*); es importante también tener información acerca del espesor de la película, en este caso se usan técnicas como la perfilometría o la eliposometría; además las características electrónicas de estos materiales pueden ser medidas por técnicas como la espectroscopia U-V.<sup>[1-2]</sup> Es claro que se pueden encontrar muchos tipos de técnicas para estudiar las características de una película delgada, sin embargo en esta sección se hará una breve mención solamente de algunas de las técnicas empleadas para el desarrollo del presente trabajo.

### 1.2 Perfilometría<sup>[1]</sup>

Así como funciona la aguja de un fonógrafo, la perfilometría consiste en sensar electromagnéticamente el movimiento mecánico de una punta (*stylus*), mientras esta traza un escalón en la topografía de una película soportada sobre un sustrato, para así conocer el espesor del depósito. Este escalón puede ser producido antes del depósito (protegiendo una parte del sustrato para que quede sin depósito) o después del depósito (removiendo de alguna manera el depósito en parte del sustrato). Comercialmente es posible encontrar *stylus* de diamante con ángulos de cono entre 45 y 60 ° y con radios entre 0.2 y 25 μm. La fuerza con la que el *stylus* barre la muestra está en general en un intervalo de 0.1 a 50 mg. Por medio

---

\* Por sus siglas en inglés.

de esta técnica es posible obtener espesores desde 50 Å hasta 800 µm. Algunos de los factores que limitan la precisión de las medidas obtenidas por medio de esta técnica se enlistan a continuación:

1. La penetración del *stylus* en la película así como también las rayas producidas por el mismo sobre la superficie del material, es en algunas ocasiones un problema sobre todo en películas muy suaves como las de In o Sn.
2. La rugosidad del sustrato se convierte en un inconveniente, cuando no es posible determinar la posición del escalón para encontrar el espesor de la película, debido al exceso de ruido presente en la gráfica arrojada por el equipo.
3. Las formas que traen desde su manufactura los distintos sustratos, ya que es posible obtener sustratos cóncavos o convexos que dificultan el encontrar el escalón que determina el espesor.
4. Las vibraciones son un factor importante para obtener una lectura confiable, por esto es necesario mantener el equipo sobre superficies antivibratorias que las minimicen.

### **1.3 Microscopía de barrido electrónico (SEM por sus siglas en inglés)**

La microscopía de barrido electrónico (SEM) es probablemente la técnica más ampliamente usada para la caracterización morfológica de películas delgadas<sup>[1]</sup>. En un equipo SEM típico (Figura A1.1), un haz de electrones es emitido desde un cátodo, constituido por un filamento de tungsteno o LaB<sub>6</sub>, hacia un ánodo. Este haz de electrones es enfocado por dos lentes condensadoras sucesivas, generando un haz de electrones coherente con un tamaño (*spot size*) típicamente de 10 Å. Pares de bobinas deflectoras localizadas en las lentes objetivo permiten que el haz barra una superficie rectangular de la muestra<sup>[1,3]</sup>. Los voltajes usados normalmente en este tipo de microscopio van desde unos pocos KeV hasta 50 KeV, siendo un valor común de trabajo 30 KeV<sup>[1]</sup>.

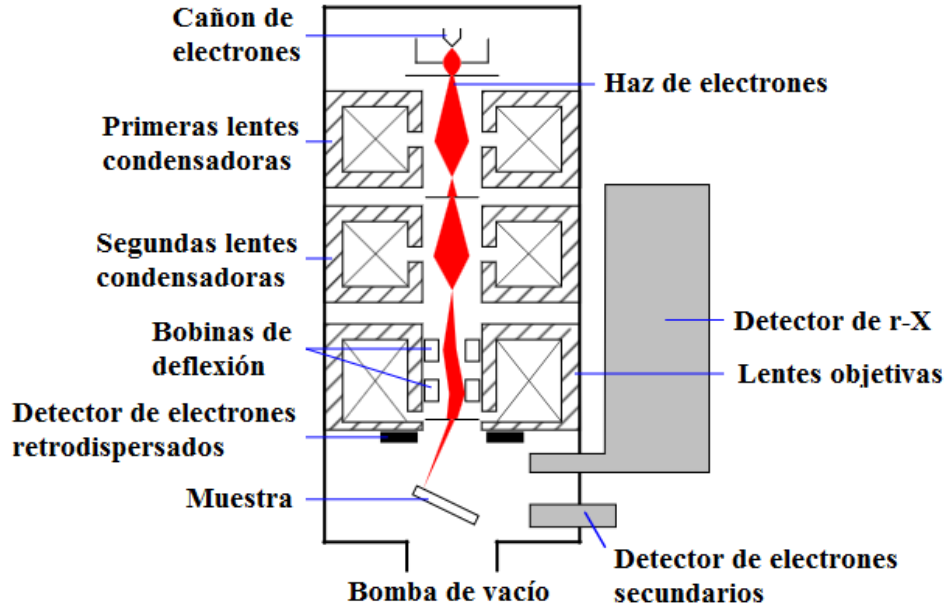


Figura A1.1: Representación esquemática de un equipo de microscopía de barrido electrónico<sup>[1]</sup>.

El haz de electrones al incidir sobre la muestra, produce una serie de interacciones entre estos y los átomos presentes en el material estudiado (Figura A1.2). La interacción puede resultar en la emisión de electrones secundarios, retrodispersados, Auger, rayos-X, entre otros fenómenos (Figura A1.2). El fenómeno más común es la emisión de electrones secundarios, que ocurre cuando un electrón incidente (primario) desplaza a un electrón de la superficie de la muestra. Los electrones secundarios son colectados, acelerados y atraídos hacia un detector especial, donde ocasionan la emisión de fotones desde un centellador. Los fotones emitidos viajan hasta un fotomultiplicador que los convierte en pulsos de electrones y amplifica la señal original, la cual se trasmite en forma digital hacia dispositivos que generan la imagen final que muestra la superficie de la muestra<sup>[1, 4]</sup>.

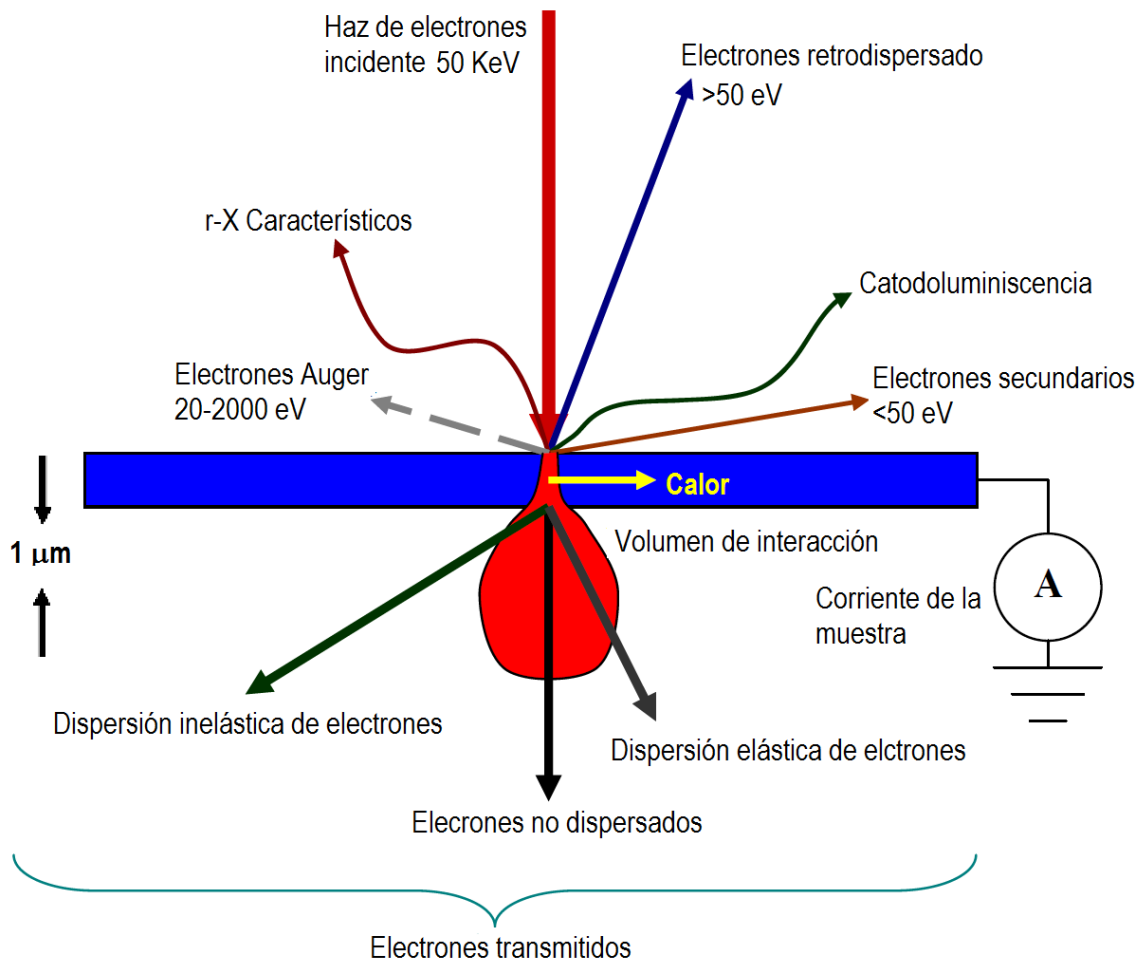


Figura A1.2: Interacciones resultantes entre un haz de electrones incidente y una muestra estudiada.

En general los equipos SEM están equipados con un dispositivo de espectrometría por dispersión de energías de rayos-X (EDX\*), el cual sirve para la detección cualitativa o cuantitativa de los elementos químicos que componen la muestra estudiada. El EDX aprovecha la producción de r-X resultantes de procesos de ionización de las capas más internas de los átomos, los cuales producen radiación electromagnética con longitud de onda característica del átomo del que provienen<sup>[4]</sup>.

#### 1.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM\*)

La microscopía de fuerza atómica es una variante de la microscopía de barrido por sonda (SPM). El uso de AFM permite la obtención de imágenes con una alta resolución. Fue

\* Por sus siglas en inglés.

inventada por Binnig y colaboradores<sup>[5]</sup> alrededor de 1985, y la propusieron como una combinación de la microscopía de efecto túnel y la perfilometría de punta. El mecanismo de AFM se basa en la detección de fuerzas atractivas y repulsivas en la superficie de la muestra.

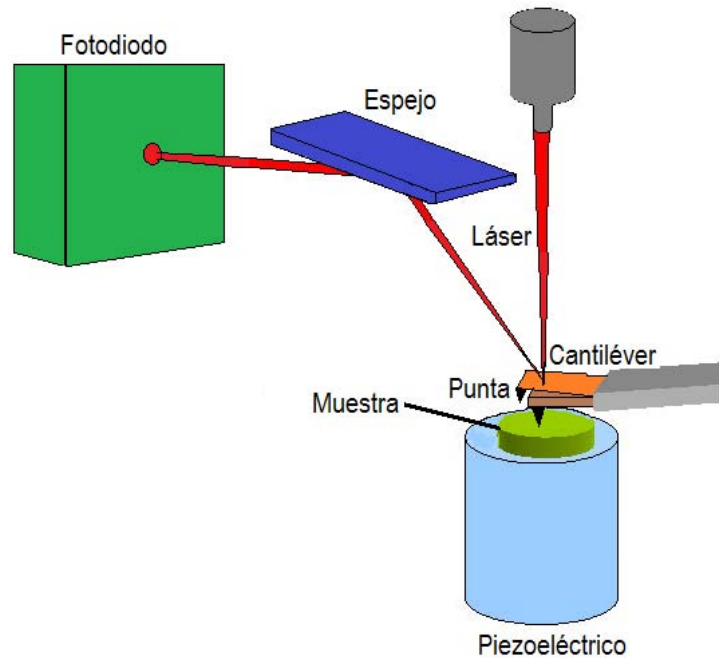


Figura A1.3: Mecanismo básico de funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica.

Como se ilustra en la figura A1.3, en el AFM, un rayo láser se enfoca sobre un “cantiléver” (micropalanca flexible) en la que se encuentra una punta muy afilada. La punta barre la superficie de la muestra, mientras que las fuerzas de atracción o repulsión entre ambas causan que el cantiléver se doble y se tuerza de manera proporcional a la fuerza de la interacción. El cantiléver refleja el rayo láser a través de un espejo hacia un detector llamado fotodiodo. La interacción de la muestra con la punta se mide mediante la variación en el punto de incidencia del reflejo del láser sobre el fotodiodo. La deflexión del cantiléver por la interacción con el relieve de la muestra se registra durante el barrido y se traduce en una imagen topográfica de la superficie<sup>[6]</sup>.



En el AFM, existen tres distintos modos de operación, dependiendo de la naturaleza del contacto entre la punta y la muestra. En el modo de *contacto*, la punta establece contacto físico con la muestra, mientras ocurre el barrido, las fuerzas de interacción repulsivas hacen que el cantiléver se adapte a los cambios en la topografía. En el modo de *no contacto*, la punta se encuentra entre 1 y 10 nm alejada de la muestra y durante el barrido se registran las fuerzas de atracción entre la punta y la muestra. El modo de contacto produce alta resolución pero puede dañar la superficie de la muestra, mientras que el modo de no contacto no es destructivo pero produce una resolución lateral baja. Finalmente, en el modo de *contacto intermitente*, la punta se encuentra oscilando a una altura de hasta 2 nm de la muestra, dando ligeros “toques” a la misma, este método produce una buena resolución sin ser destructivo<sup>[6]</sup>.

### **1.5 Rayos-X de ángulo rasante (GAXRD por sus siglas en inglés)**

Las técnicas basadas en la dispersión de r-X son bastante importantes dentro del área de la ciencia de materiales. En conexión a esto, la técnica de r-X convencional (PXRD), emplea la geometría de reflexión de la ley de Bragg, en la cual si se tiene un haz de rayos-X incidiendo sobre un cristal en forma especular, ocurrirá una dispersión de estos rayos de tal forma que se cumpla la condición de Bragg para la difracción (Figura A1.4(a)). La diferencia entre el camino recorrido por los dos haces reflejados es de  $2d[\text{Sen}(\theta)]$ . Para tener interferencia constructiva, la diferencia de camino debe ser igual a un número entero de veces la longitud de onda del haz ( $n\lambda$ ). Así, se tiene la condición para la difracción de Bragg (Ec. A1.1).

$$2d \text{Sen}(\theta) = n\lambda \quad (n= 1, 2, 3, 4\dots) \qquad \text{Ec. A1.1.}$$

Esta relación es conocida como la ley de Bragg. De este modo, sólo para ciertos valores del ángulo de incidencia habrán reflexiones desde los planos paralelos y estando todas ellas en fase se tiene un intenso haz de rayos reflejados en esa dirección particular<sup>[7]</sup>.

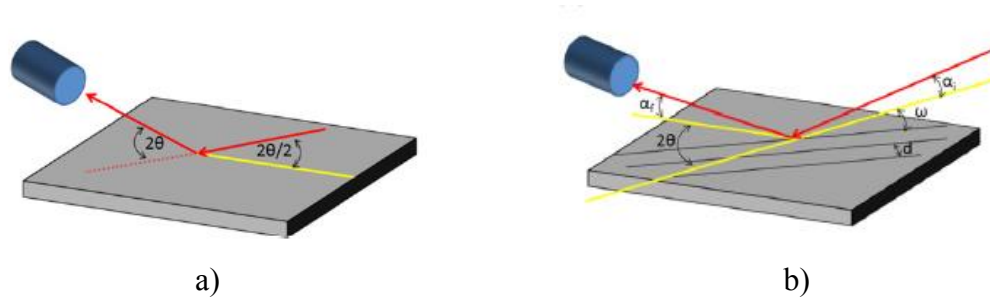


Figura 2.7: Geometrías de difracción de r-X en a) XPRD convencional b) GAXRD<sup>[8]</sup>.

Sin embargo, el gran poder de penetración del haz usado en la técnica de XPRD convencional, hace que al intentar caracterizar películas delgadas, dentro de las reflexiones obtenidas, se obtengan señales tanto para la película como para el sustrato usado, lo que hace que la técnica convencional no sea adecuada para dichos materiales<sup>[1]</sup>. Así, para evitar estas limitaciones se usa un derivado de la técnica típica de XPRD, denominada rayos-X de ángulo rasante (GAXRD), en la cual se optimizan las reflexiones provenientes del depósito más que las del sustrato sobre el cual está puesto el material. En la técnica GAXRD la ley de Bragg es modificada para generar una difracción asimétrica (Figura A1.4(b)), lo que permite obtener las reflexiones a profundidades pequeñas variando el ángulo de incidencia del haz de r-X. La técnica emplea un haz de r-X monocromático paralelo sobre la superficie de la muestra sin rotarla, con un ángulo de incidencia menor a  $10^\circ$ , recopilando así solo las reflexiones provenientes de la película delgada<sup>[7]</sup>.

## Notas y Referencias

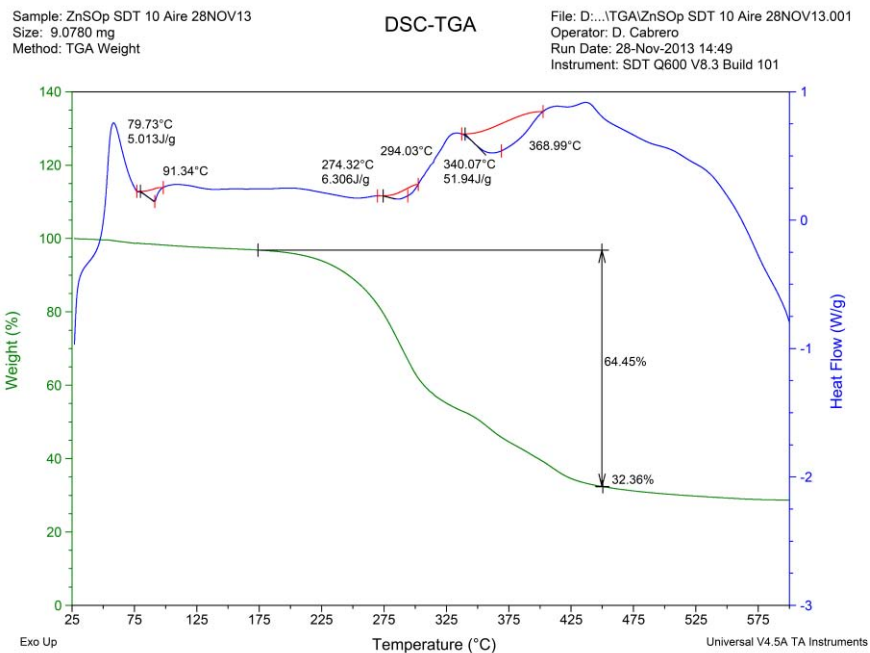
- 
- [1] M. Ohring in *Chapter 10 of Materials Science of Thin Films (Second Edition)*, (Ed. M. Ohring), Academic Press, San Diego, **2002**, pp. 559-640.
- [2] C. E. Morosanu in *Chapter 9 of Thin Films by Chemical Vapour Deposition*, (Ed. C. E. Morosanu), Elsevier, Amsterdam, **1990**, pp. 201-222.
- [3] a) K. C. A. Smith and C. W. Oatley, *Br. J. Appl. Phy.* **1955**, *6*, 391; b) D. A. Skoog, F. J. Holler and S. R. Crouch, *Principles of instrumental analysis, 6th Edition*, Brooks/Cole : Thomson Learning, Australia, **2007**, p. 1025.
- [4] P. J. Goodhew, J. Humphreys and R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis, Third Edition*, Taylor & Francis, **2000**, p. 254.
- [5] G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930-933.
- [6] M. R. Mozafari, C. J. Reed, C. Rostron and V. Hasirci, *J. Liposome Res.* **2005**, *15*, 93-107.

- [7] M. Bouroushian and T. Kosanovic, *Cryst. Struct. Theory Appl.* **2012**, *1*, 35-39.
- [8] T. G. Mendes-de-Sa, A. M. B. Goncalves, M. J. S. Matos, P. M. Coelho, R. Magalhaes-Paniago and R. G. Lacerda, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 475602.

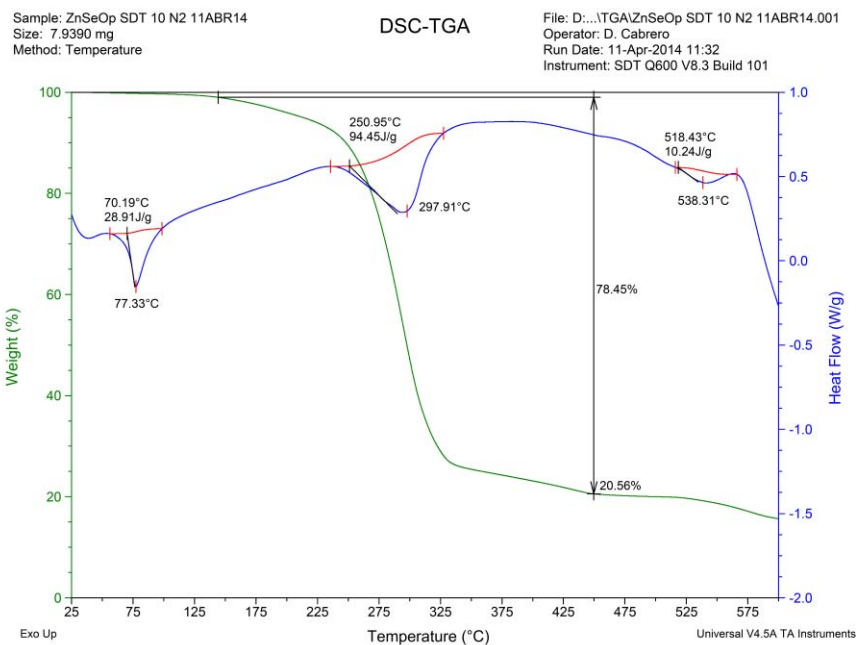
## Anexos Capítulo 2

### TGA y DSC Compuestos de Coordinación de Zn.

#### 2.1 TGA y DSC ZnL<sup>SO</sup>



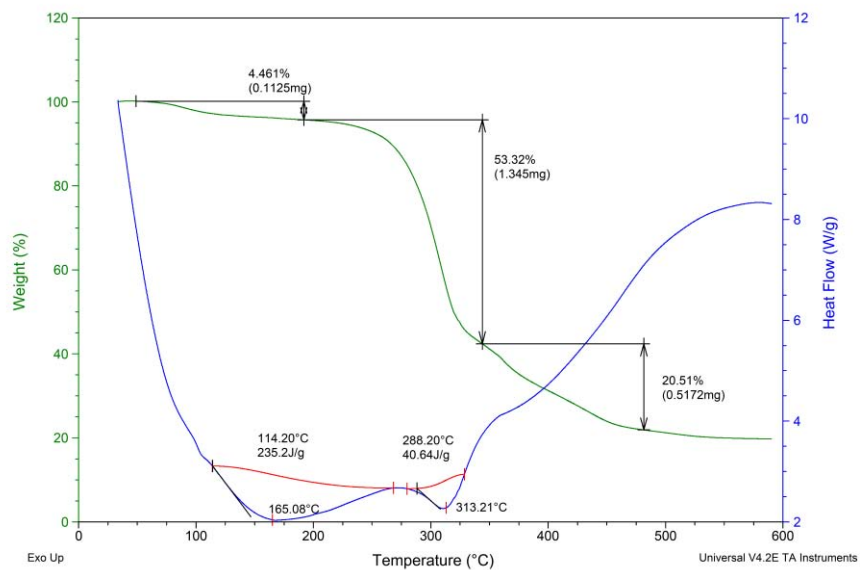
#### 2.2 TGA y DSC ZnL<sup>SeO</sup>



## 2.3 TGA y DSC ZnL<sup>OS</sup>

Sample: ZnOSp  
Size: 2.5220 mg

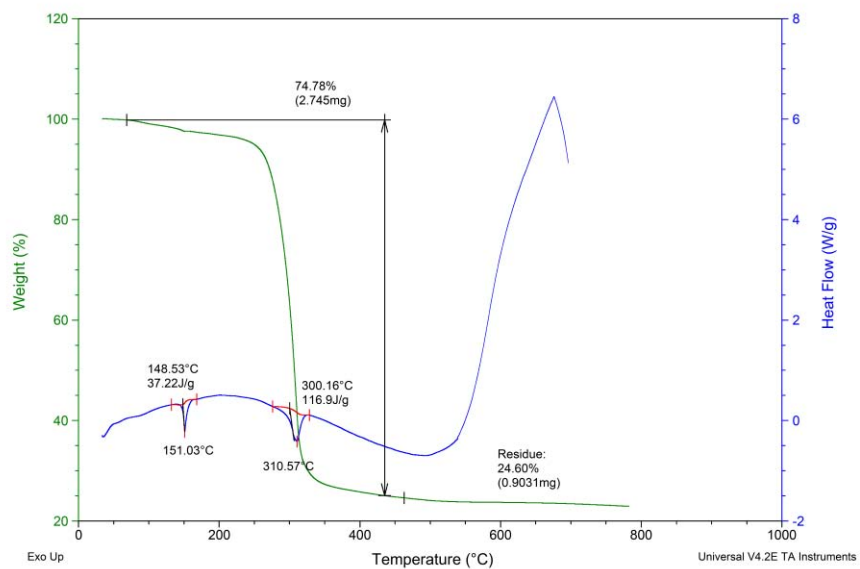
DSC-TGA



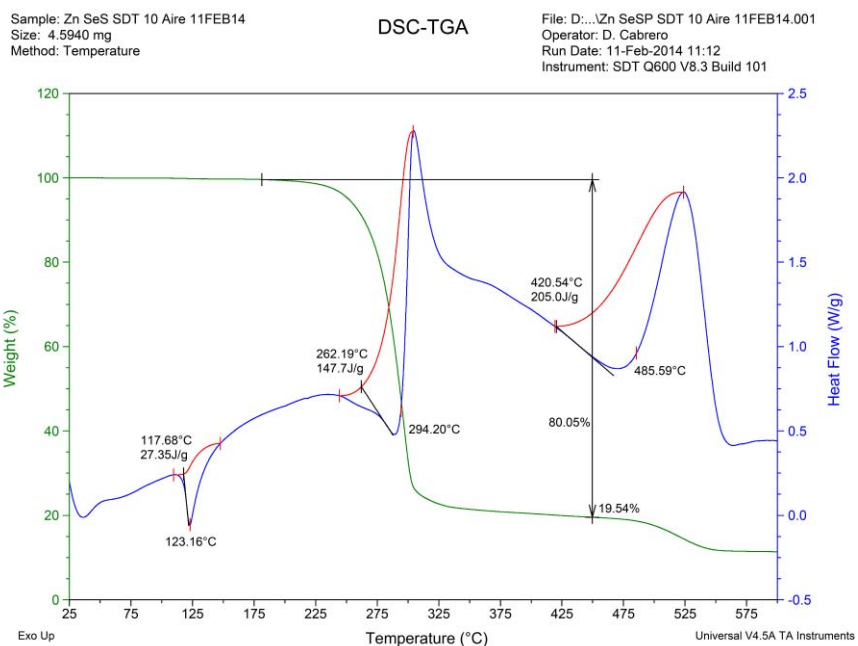
## 2.4 TGA y DSC ZnL<sup>SS</sup>

Sample: ZnSSp  
Size: 3.6710 mg  
Method: DSC Heatflow

DSC-TGA

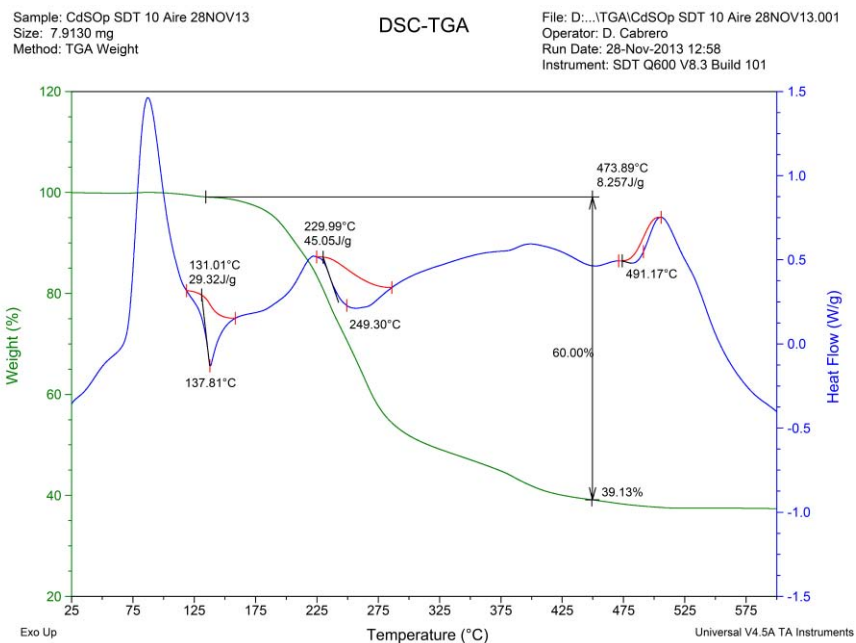


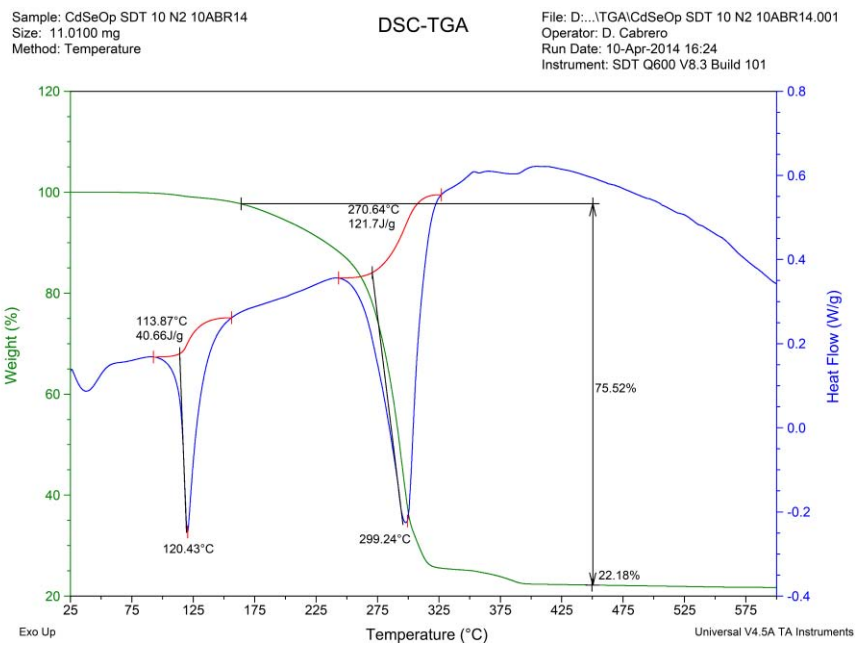
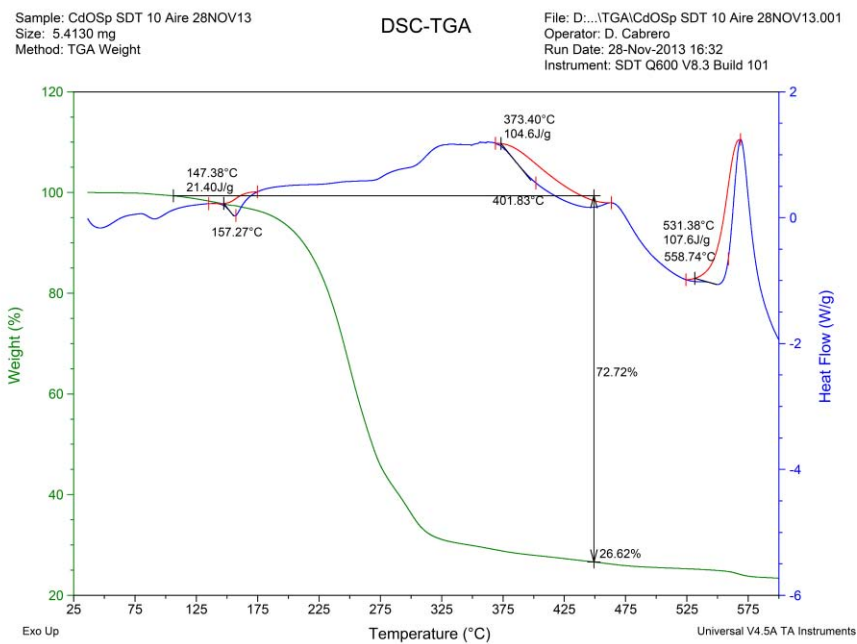
## 2.5 TGA y DSC ZnL<sup>SeS</sup>

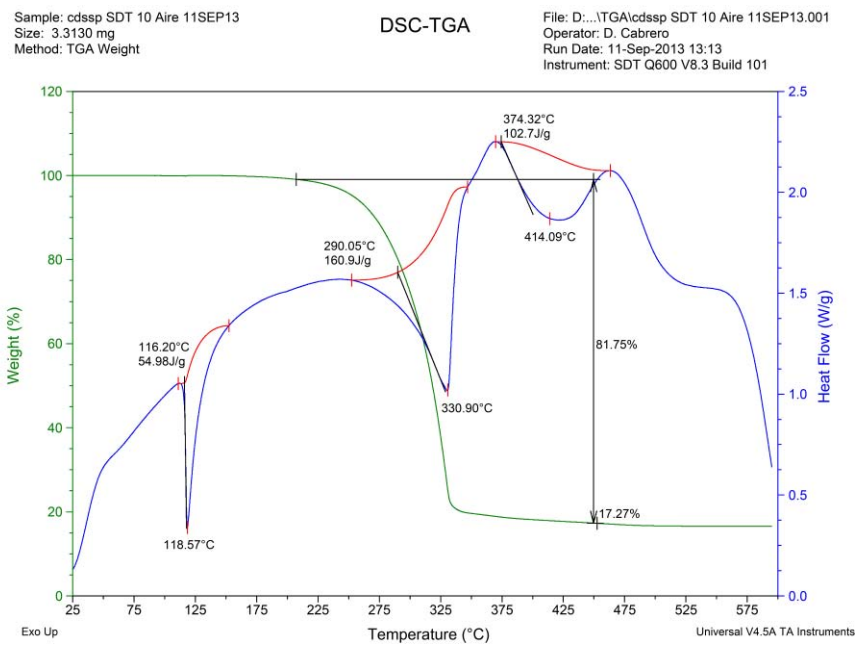
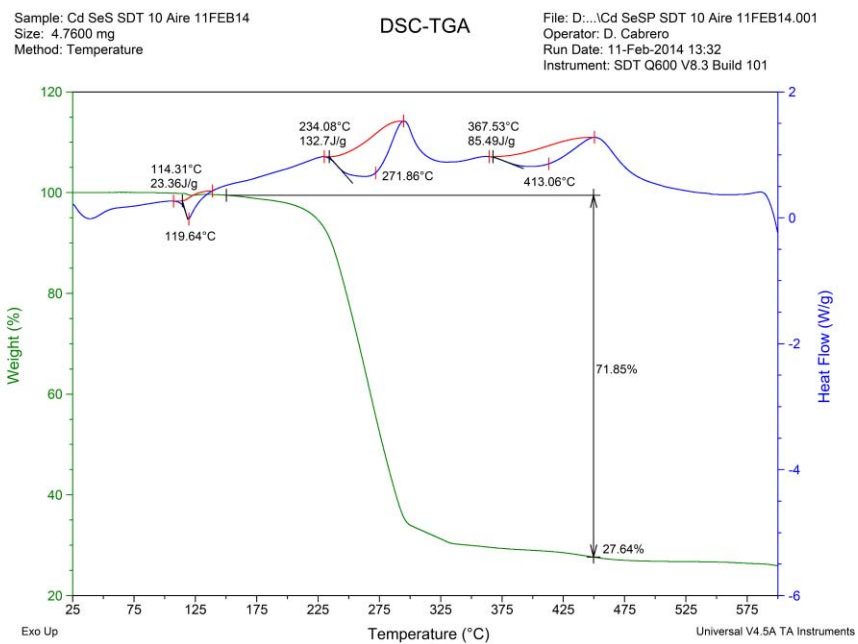


## TGA y DSC de los Compuestos de Coordinación de Cd.

### 2.6 TGA y DSC CdL<sup>SO</sup>



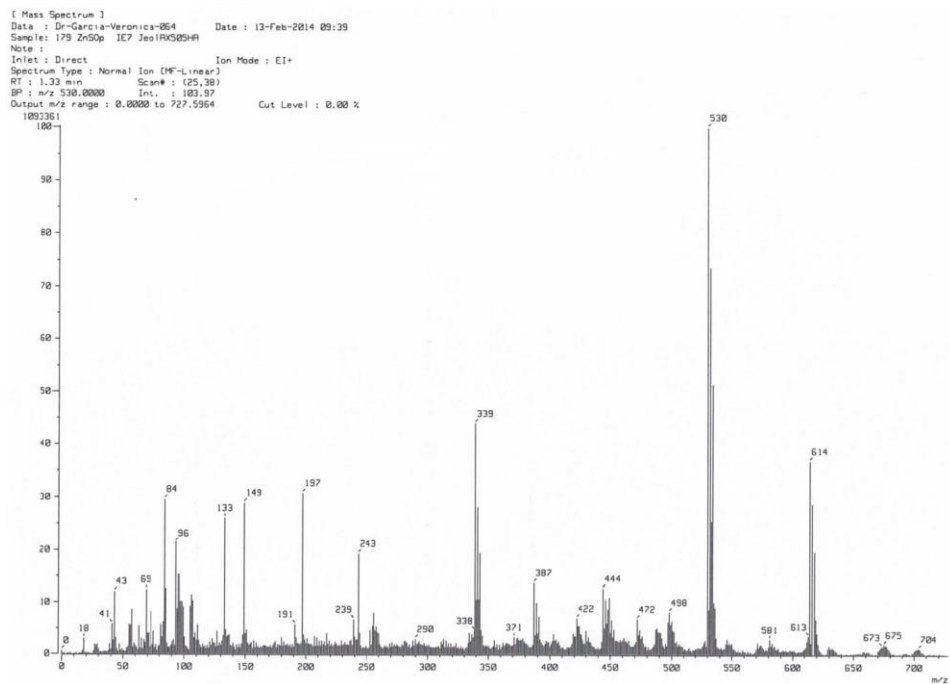
2.7 TGA y DSC CdL<sup>SeO</sup>2.8 TGA y DSC CdL<sup>OS</sup>

2.9 TGA y DSC CdL<sup>SS</sup>2.10 TGA y DSC CdL<sup>SeS</sup>

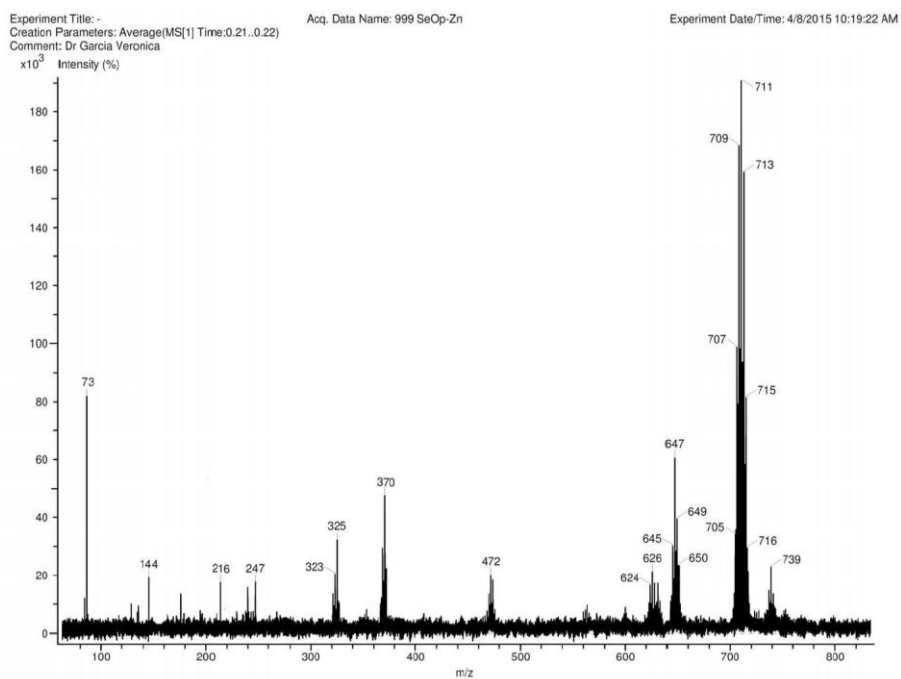


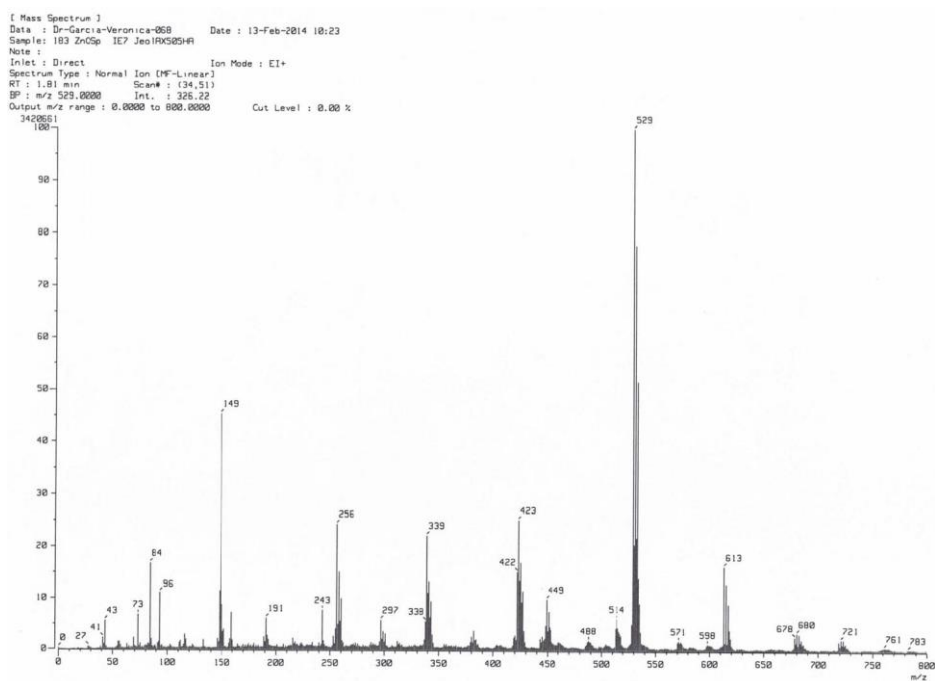
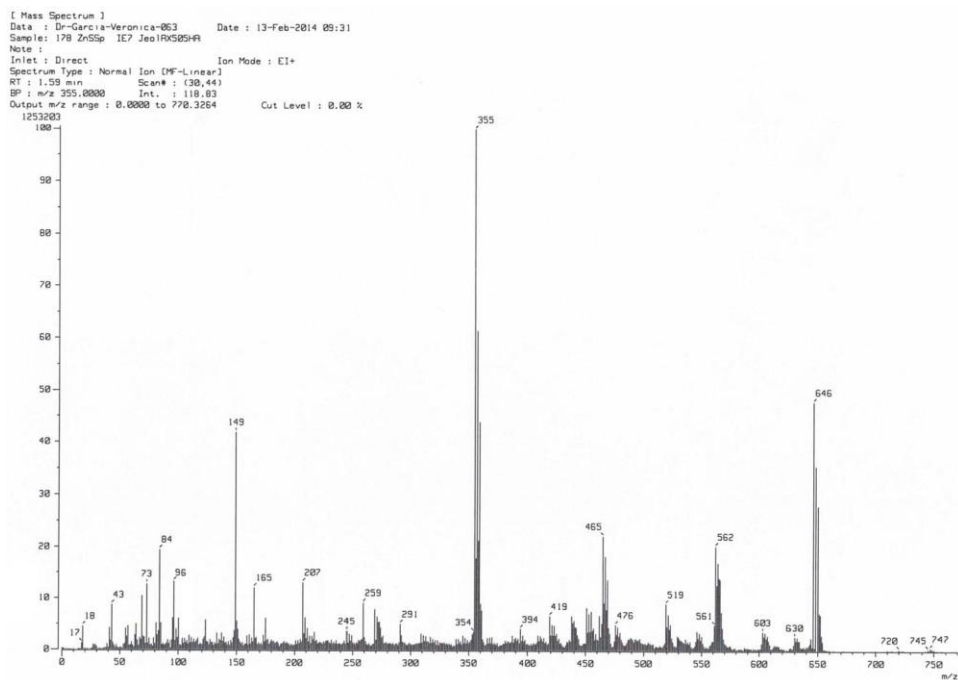
## Espectrometría de Masas para los Compuestos de Coordinación

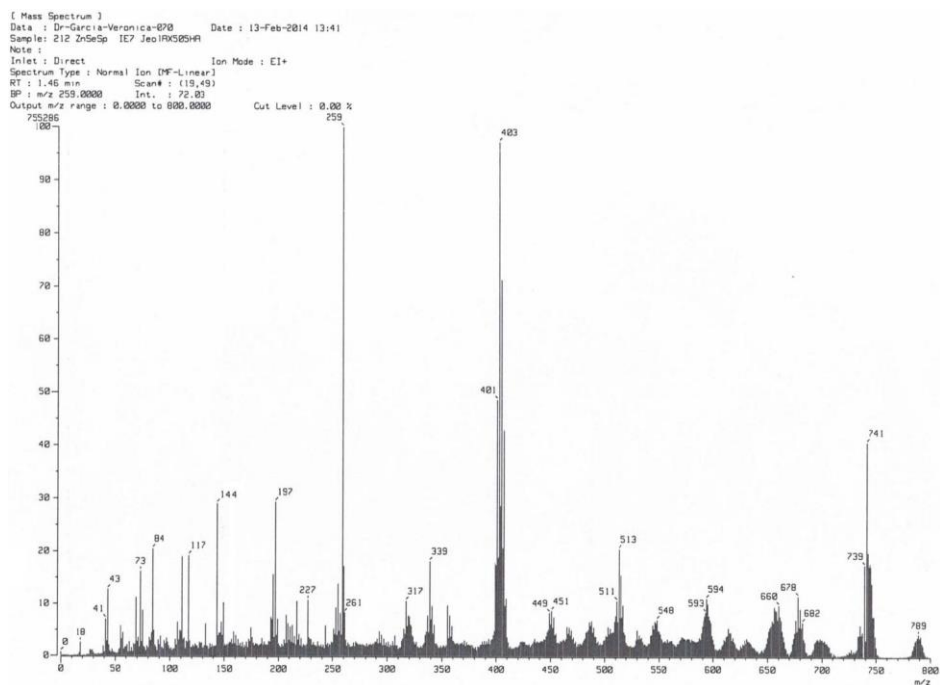
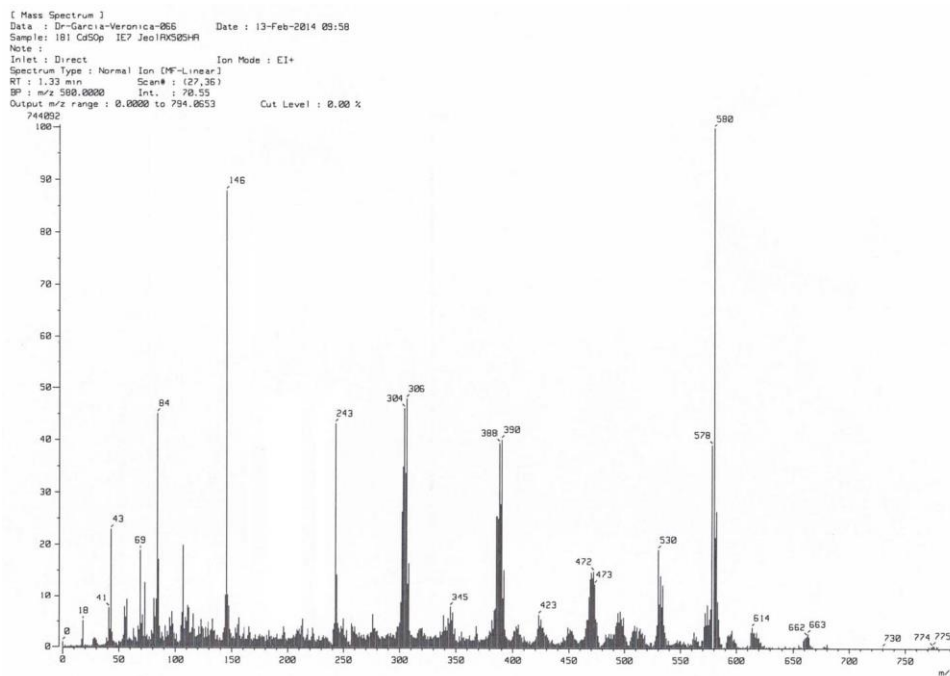
### 2.11 ZnL<sup>SO</sup>

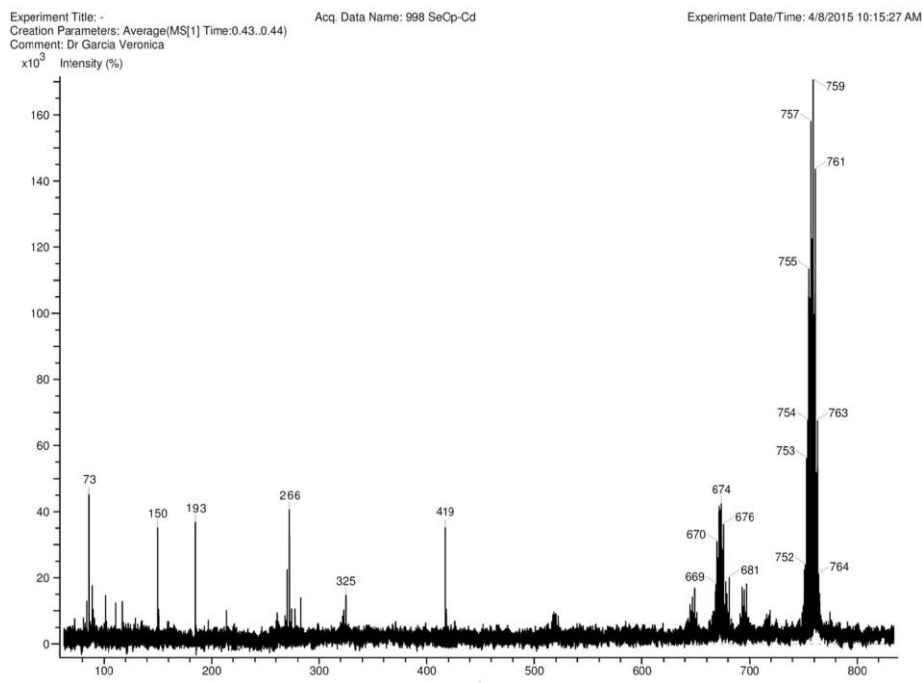
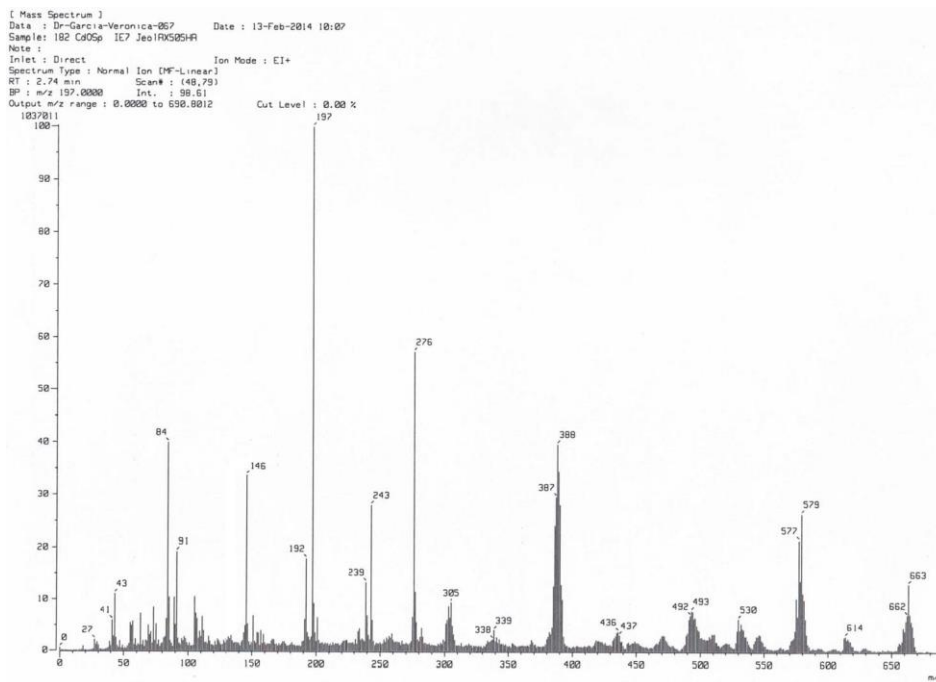


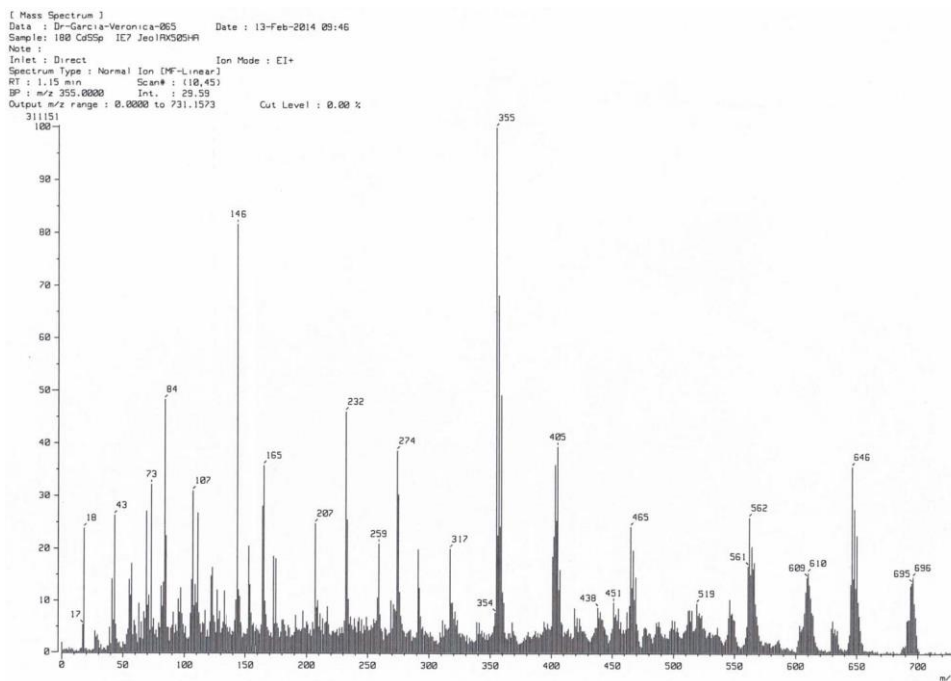
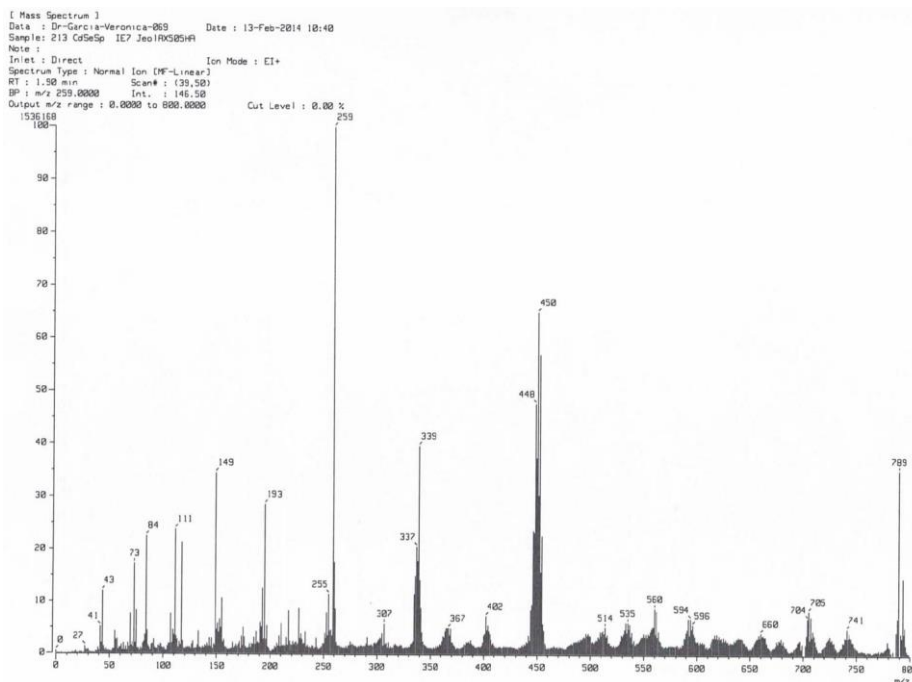
### 2.12 ZnL<sup>SeO</sup>



2.13 ZnL<sup>OS</sup>2.14 ZnL<sup>SS</sup>

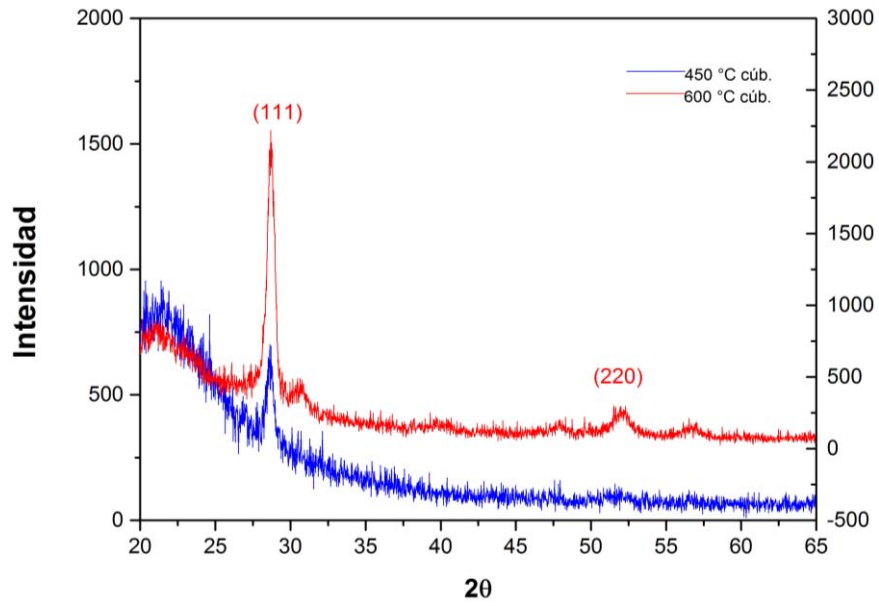
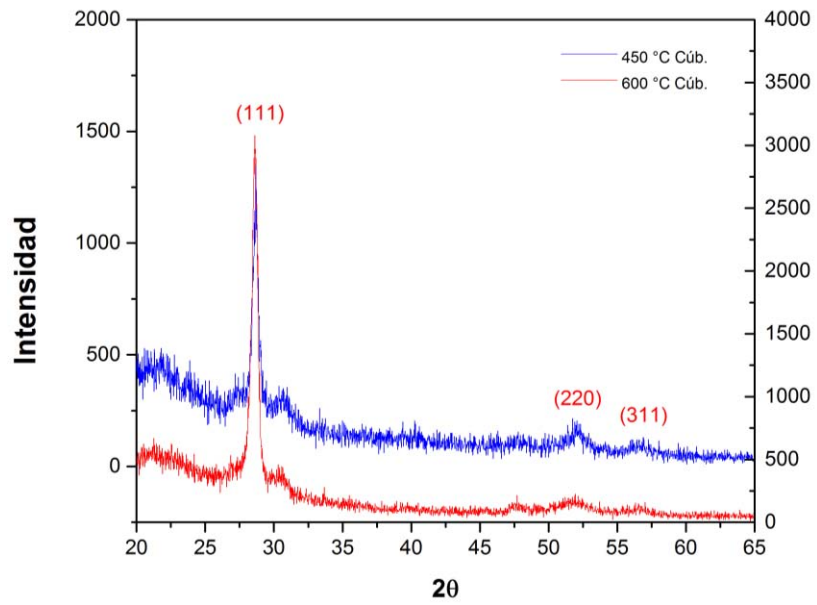
2.15 ZnL<sup>SeS</sup>2.16 CdL<sup>SO</sup>

2.17 CdL<sup>SeO</sup>2.18 CdL<sup>OS</sup>

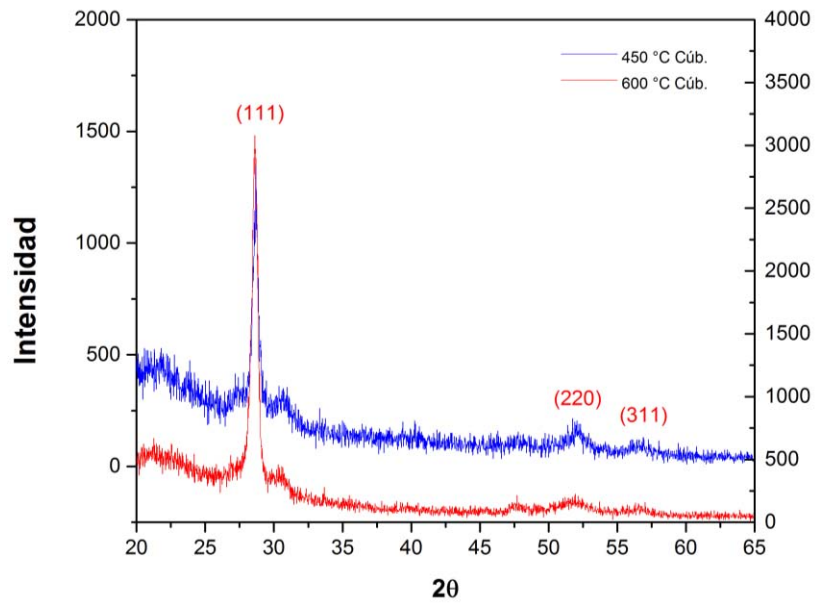
2.19 CdL<sup>SS</sup>2.20 CdL<sup>SeS</sup>

## Anexos Capítulo 3

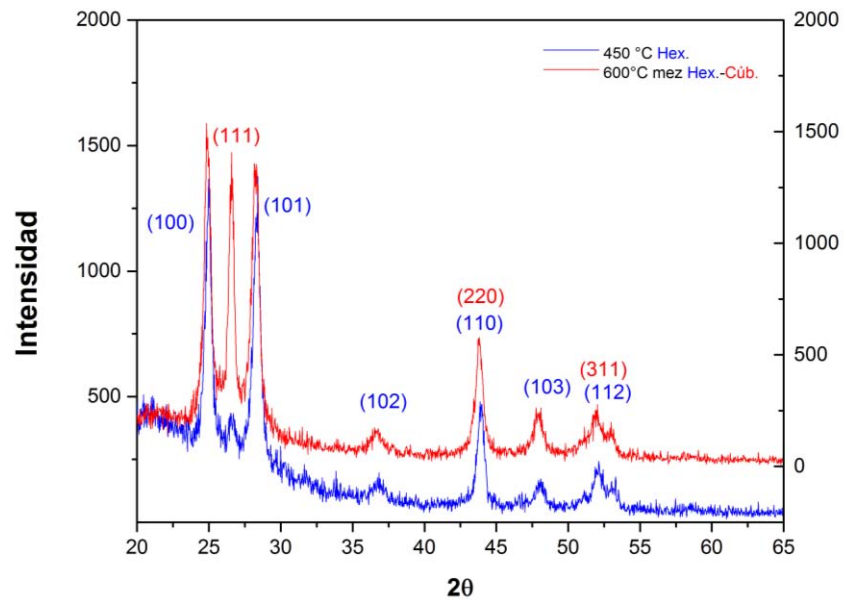
## Difracción de r-X de ángulo rasante

3.1 ZnL<sup>SO</sup>3.2 ZnL<sup>OS</sup>

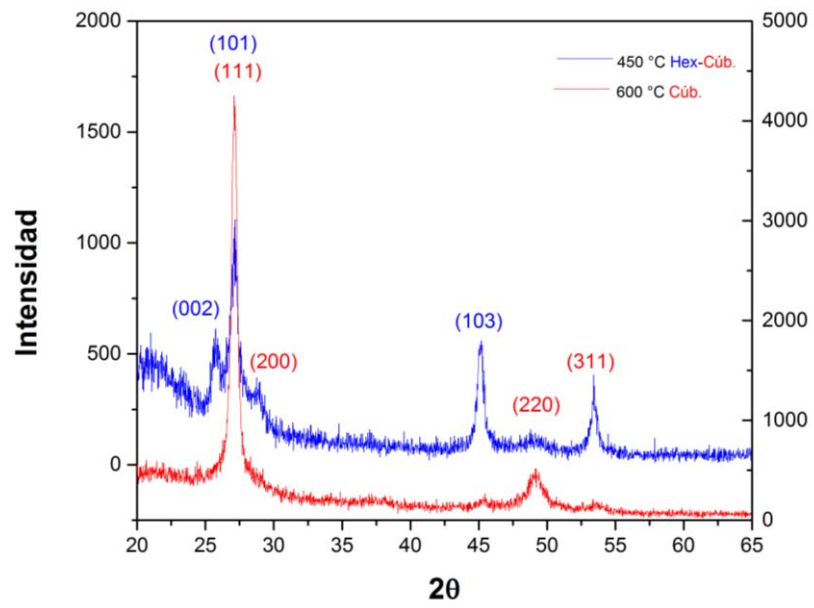
### 3.3 CdL<sup>SO</sup>



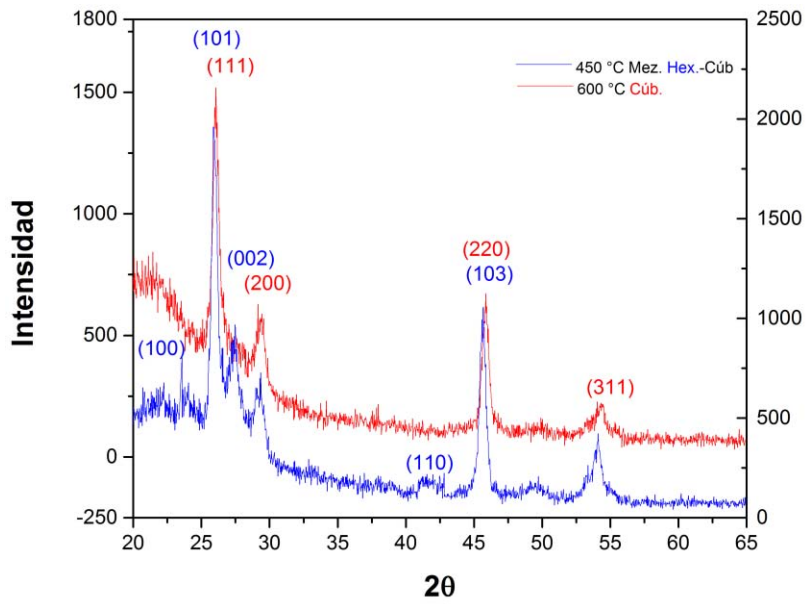
### 3.4 CdL<sup>OS</sup>



### 3.5 ZnL<sup>SeO</sup>

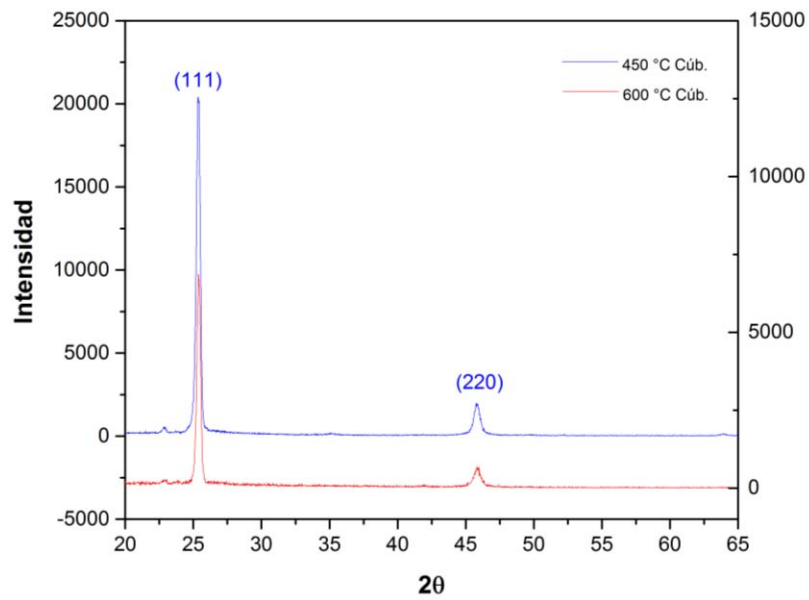


### 3.6 ZnL<sup>SeS</sup>



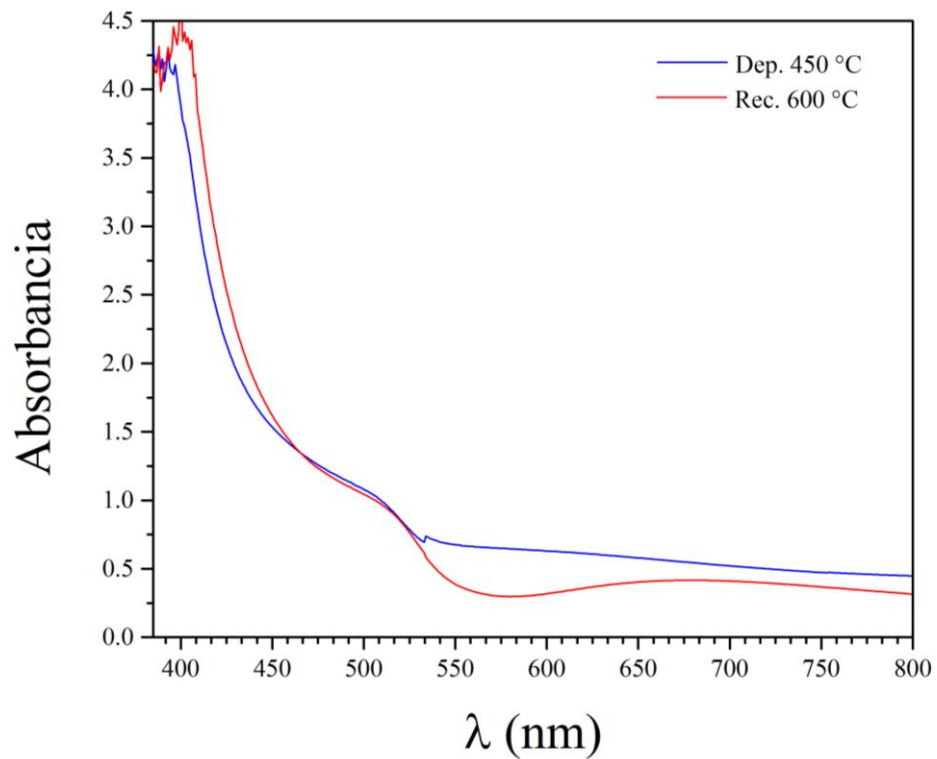


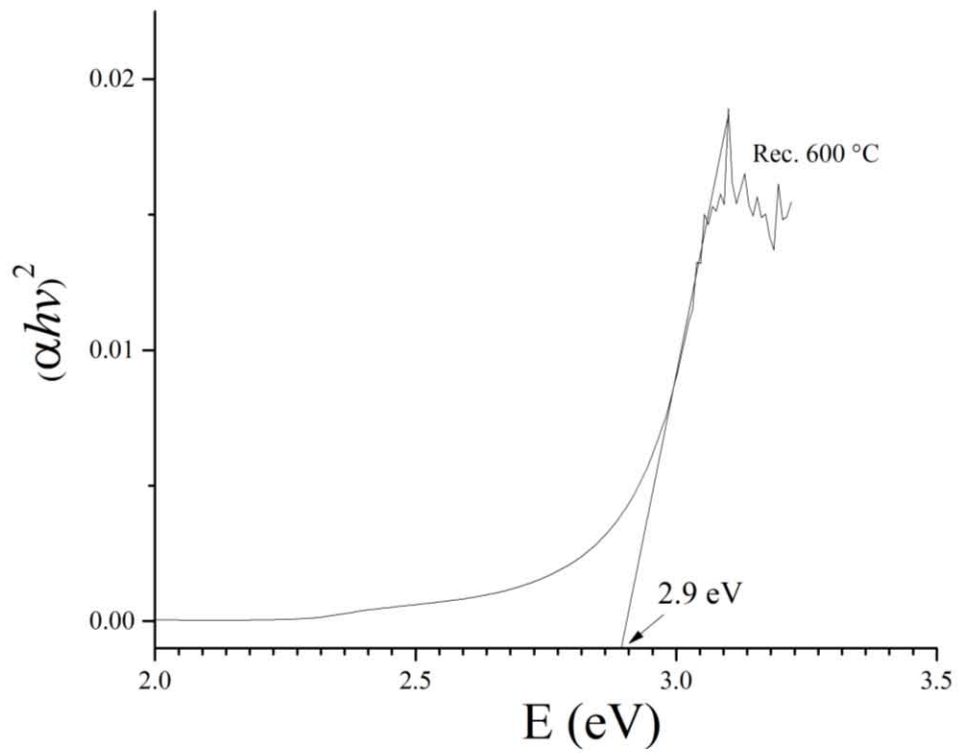
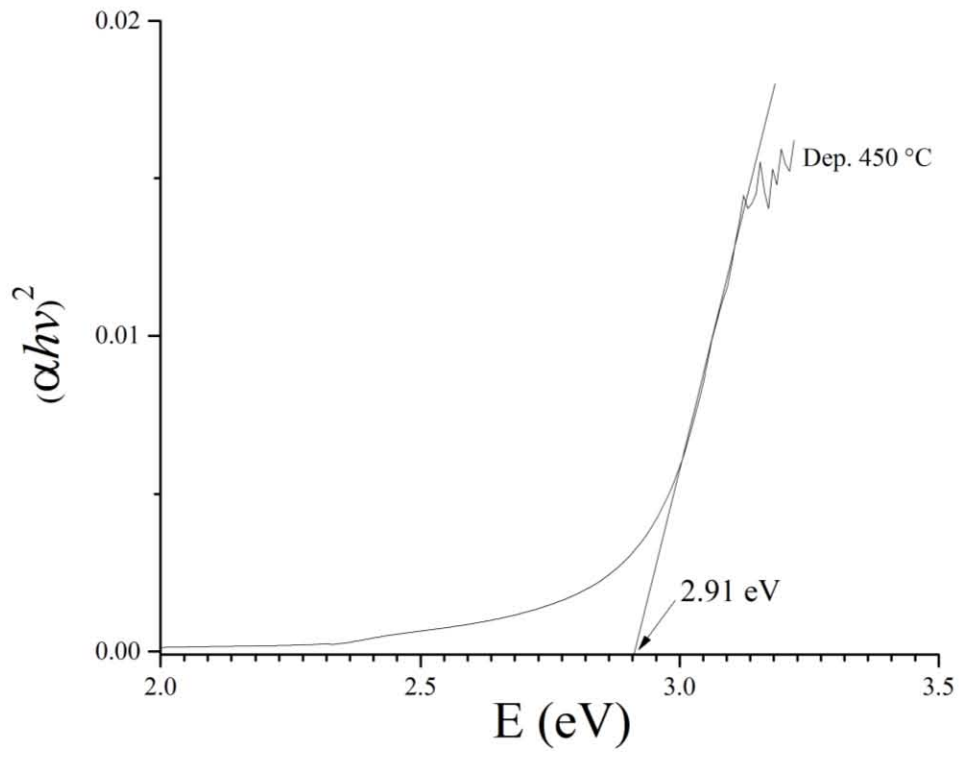
### 3.7 CdL<sup>SeO</sup>

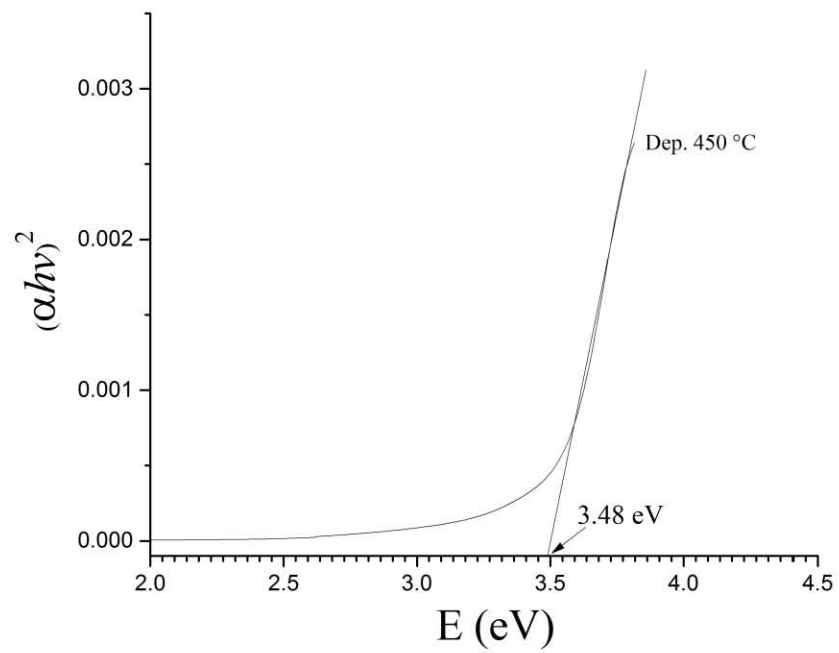
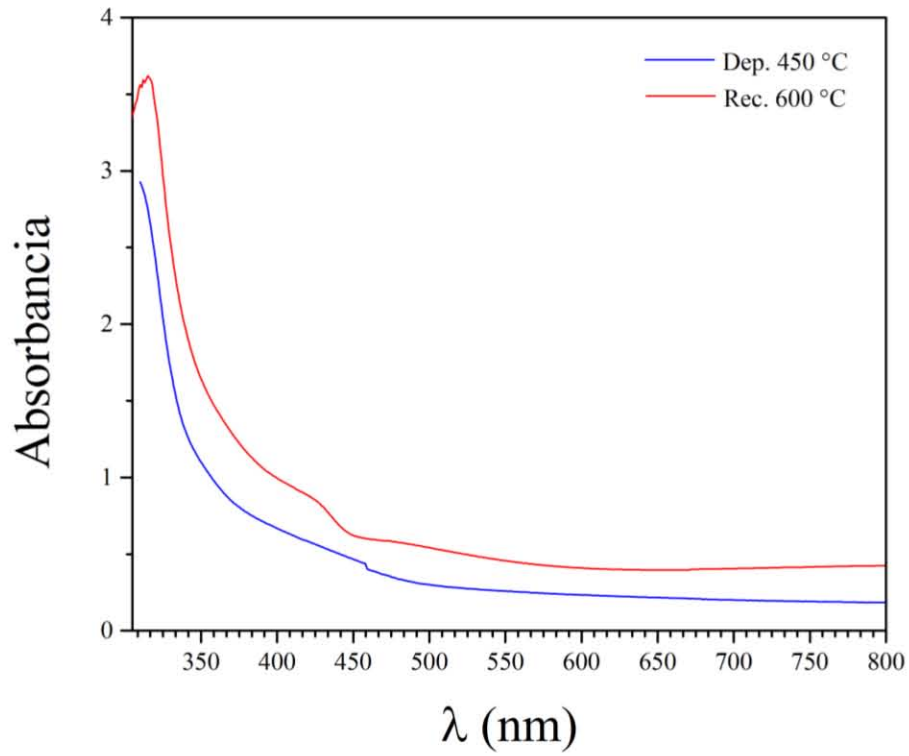


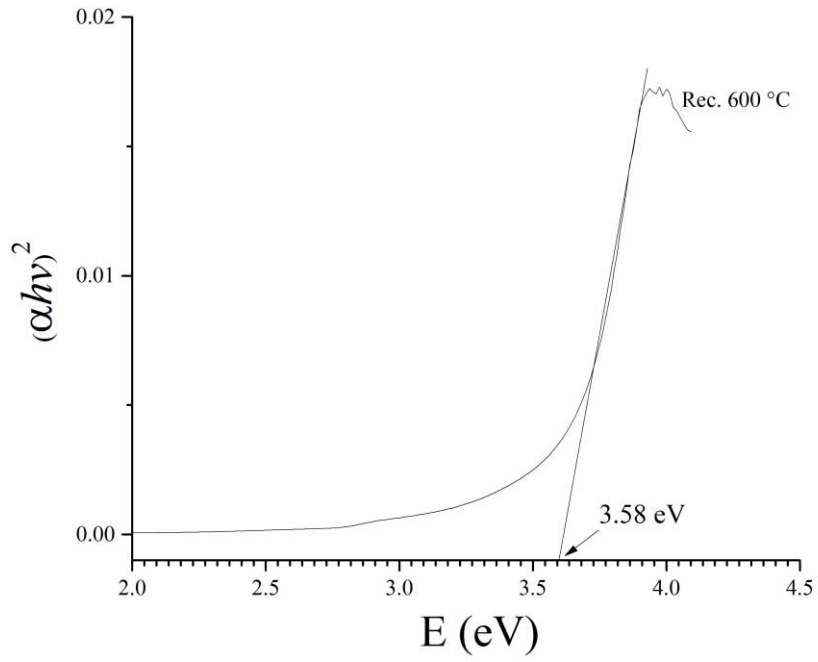
### Espectros de absorción y de *BG* óptico

### 3.8 Espectros de absorción y *BG* óptico, materiales a partir del precursor ZnL<sup>OS</sup>

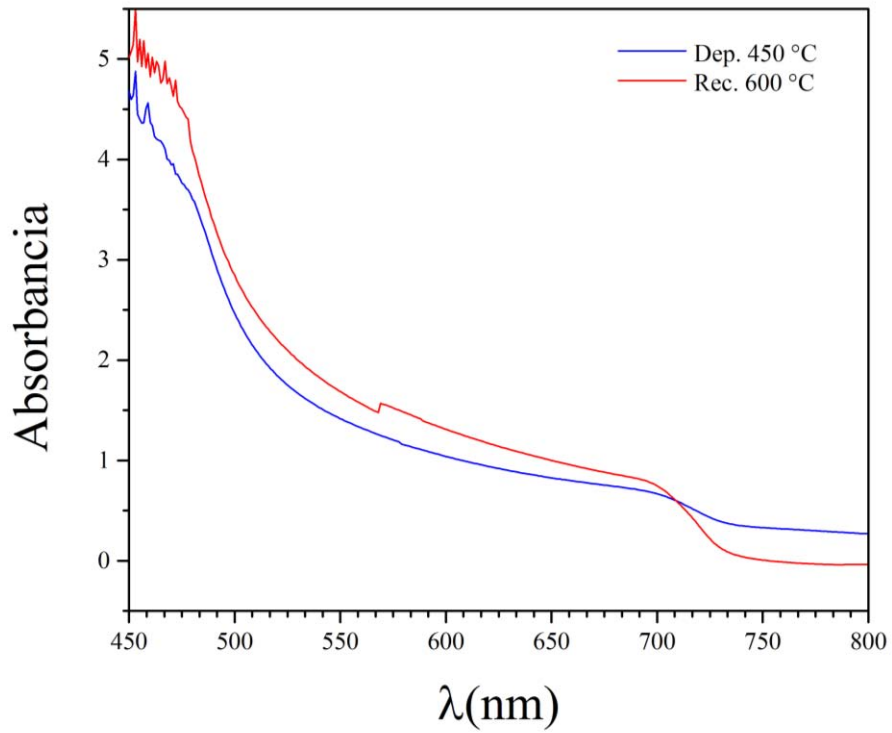


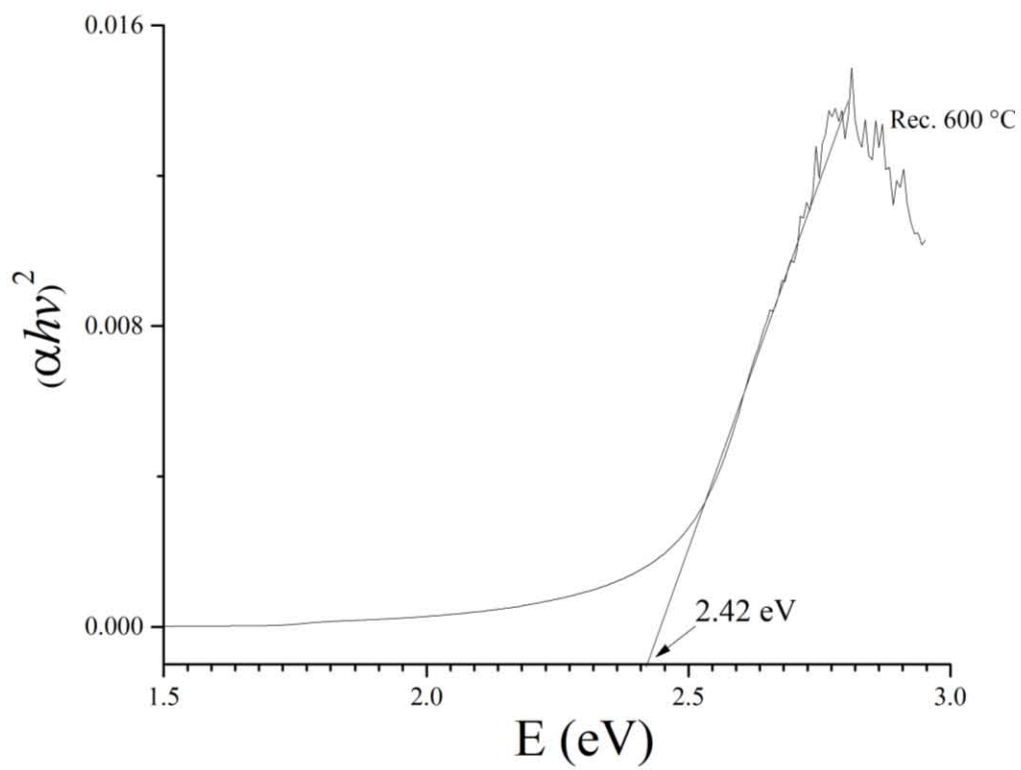
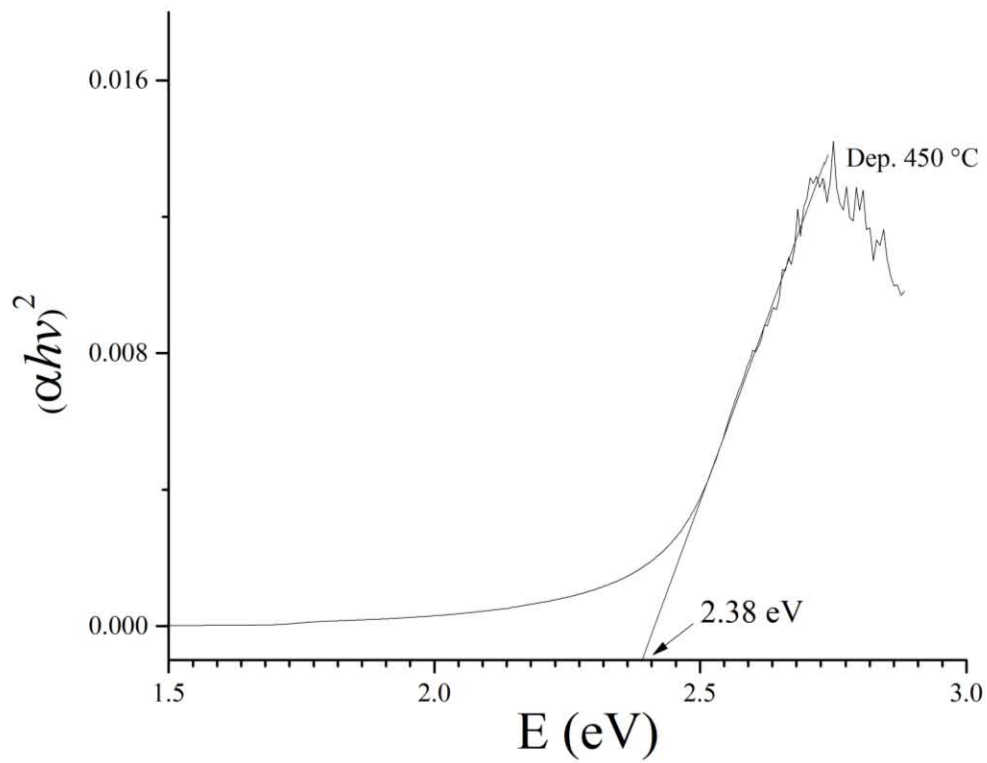


**3.9 Espectros de absorción y  $BG$  óptico, materiales a partir del precursor  $ZnL^{SS}$** 

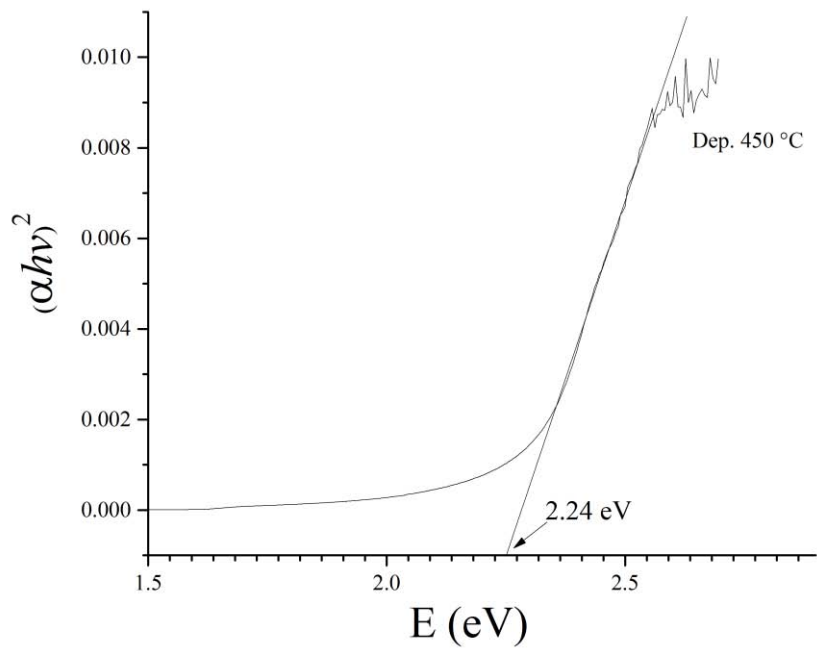
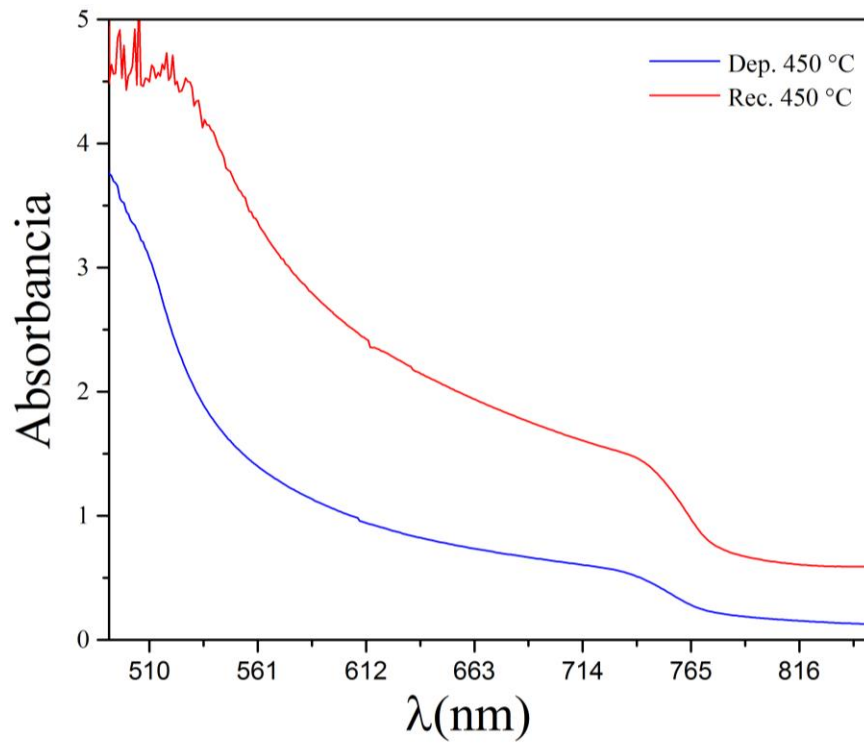


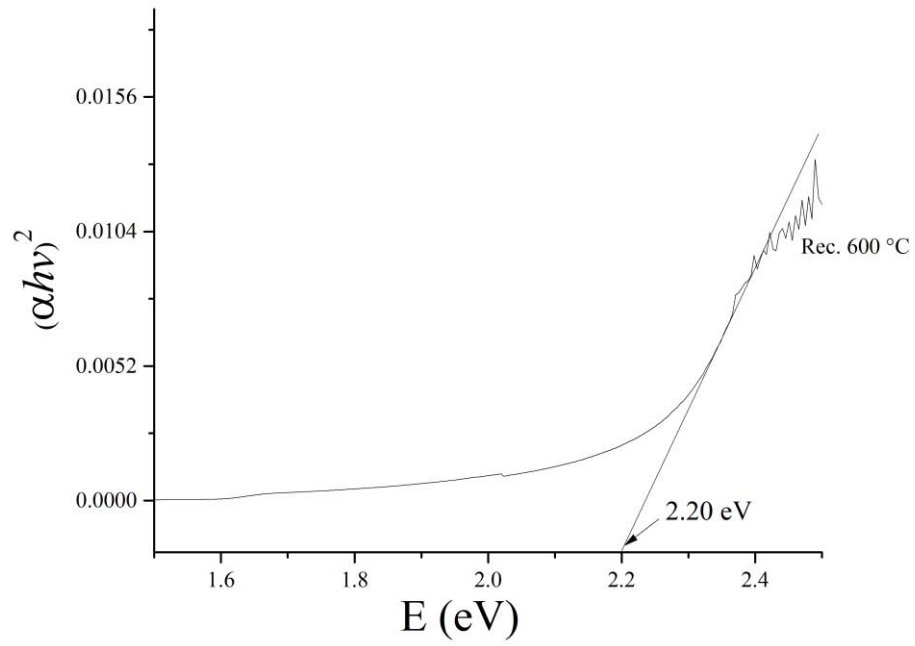
### 3.10 Espectros de absorción y *BG* óptico, materiales a partir del precursor $\text{CdL}^{\text{SO}}$



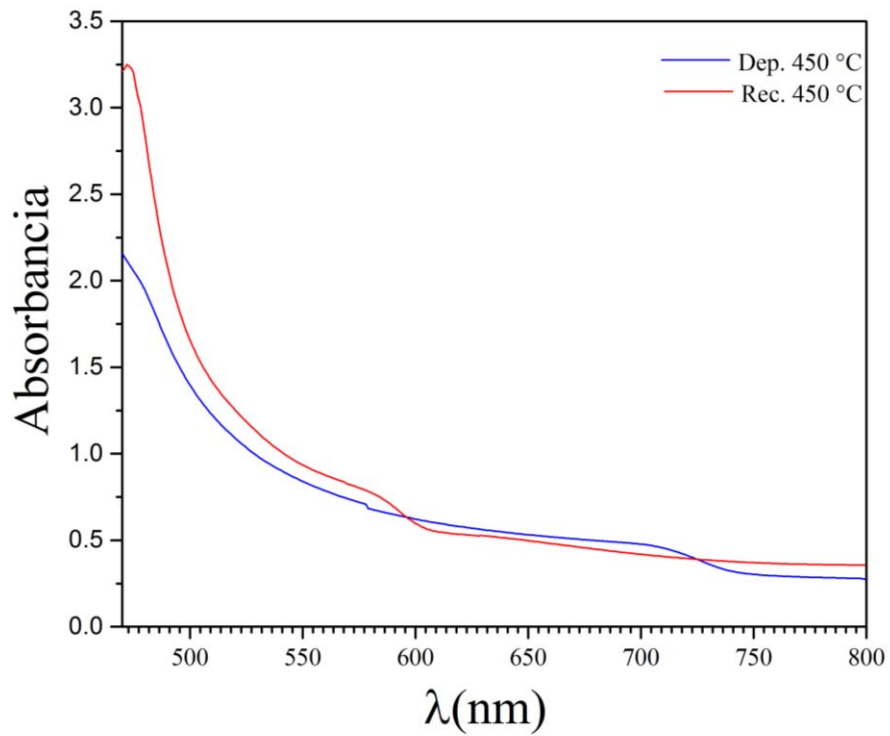


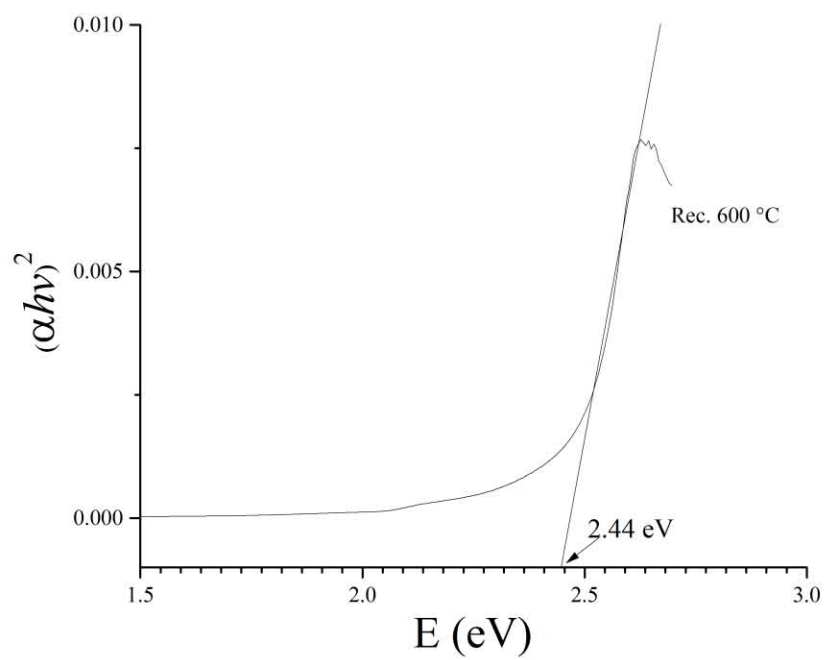
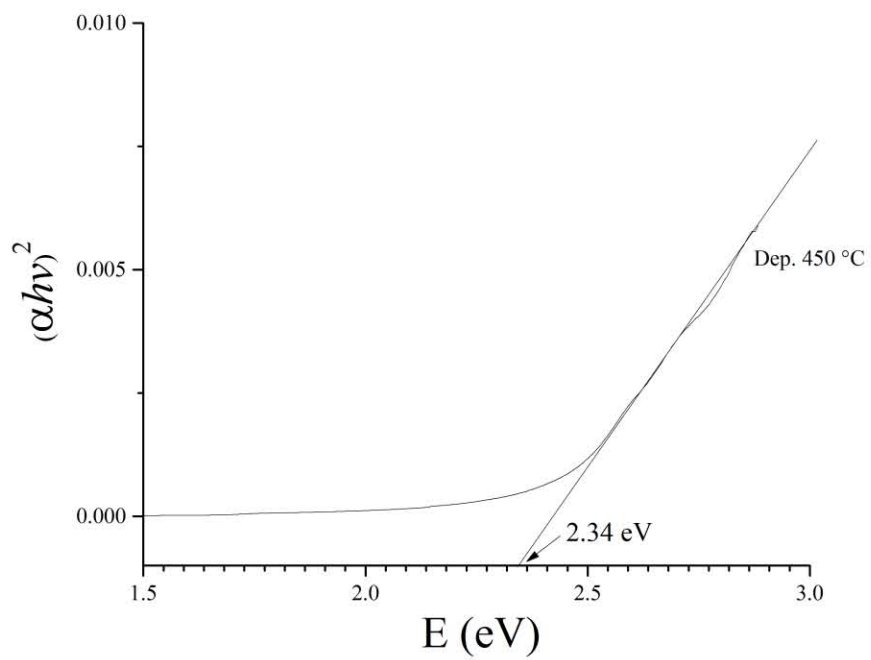
### 3.11 Espectros de absorción y *BG* óptico, materiales a partir del precursor CdL<sup>OS</sup>



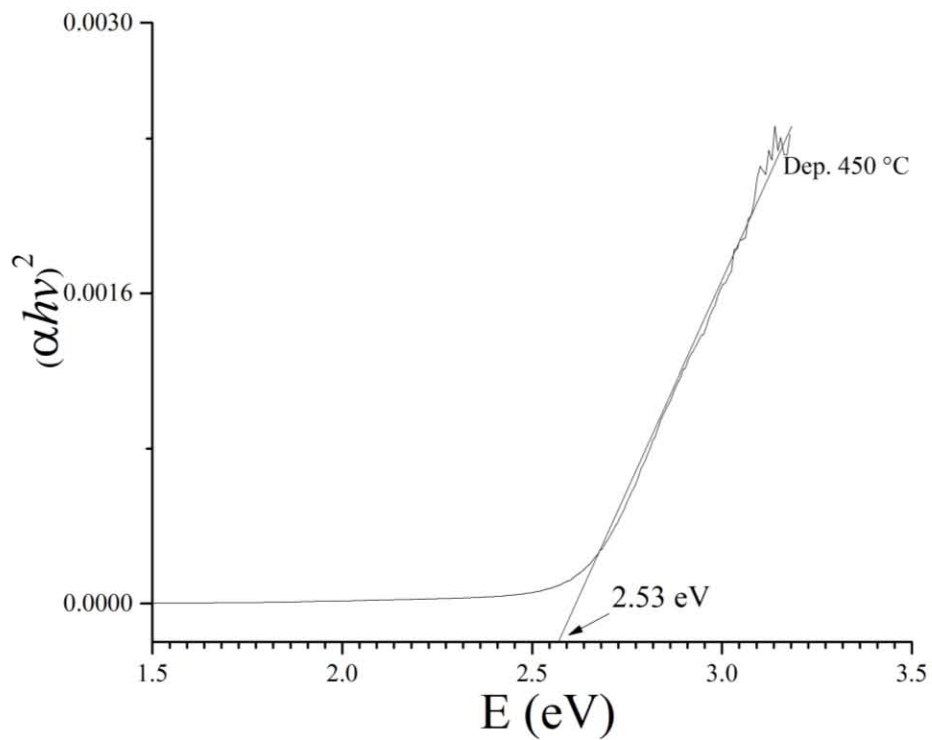
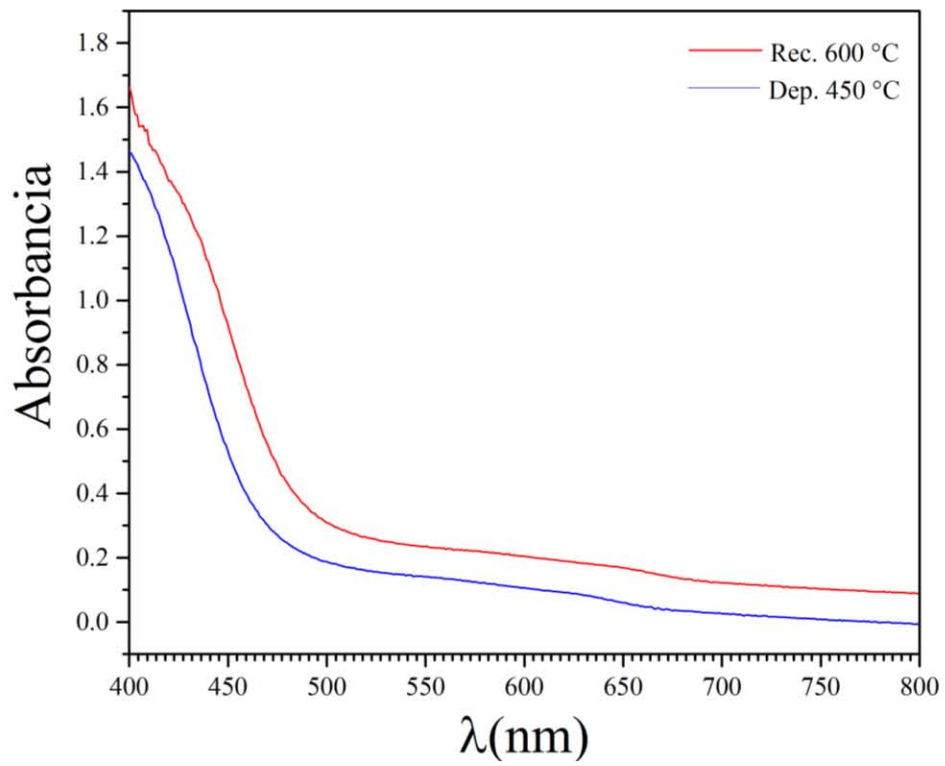


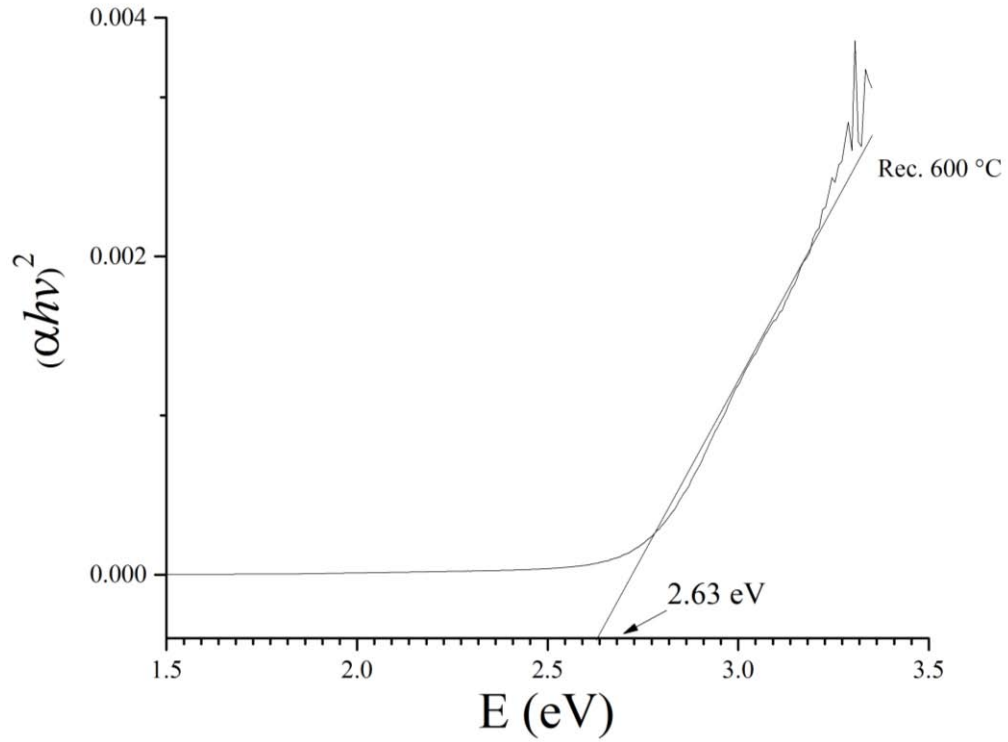
### 3.12 Espectros de absorción y $BG$ óptico, materiales a partir del precursor $\text{CdL}^{\text{SS}}$



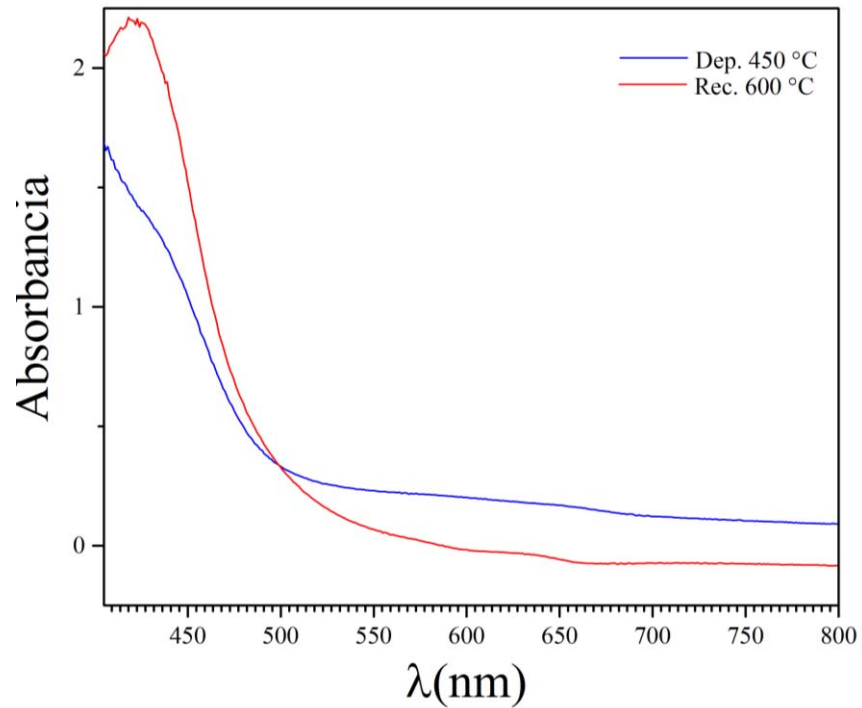


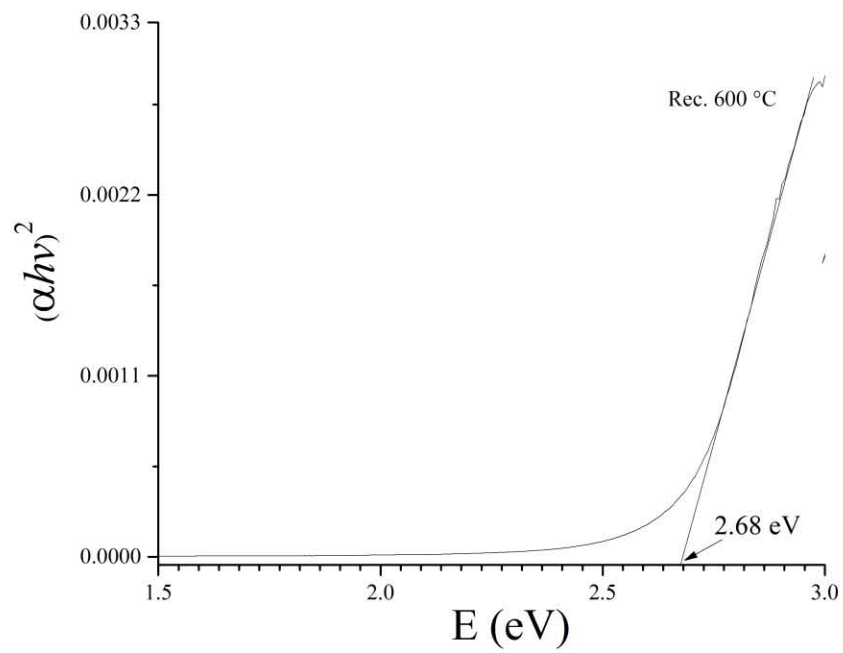
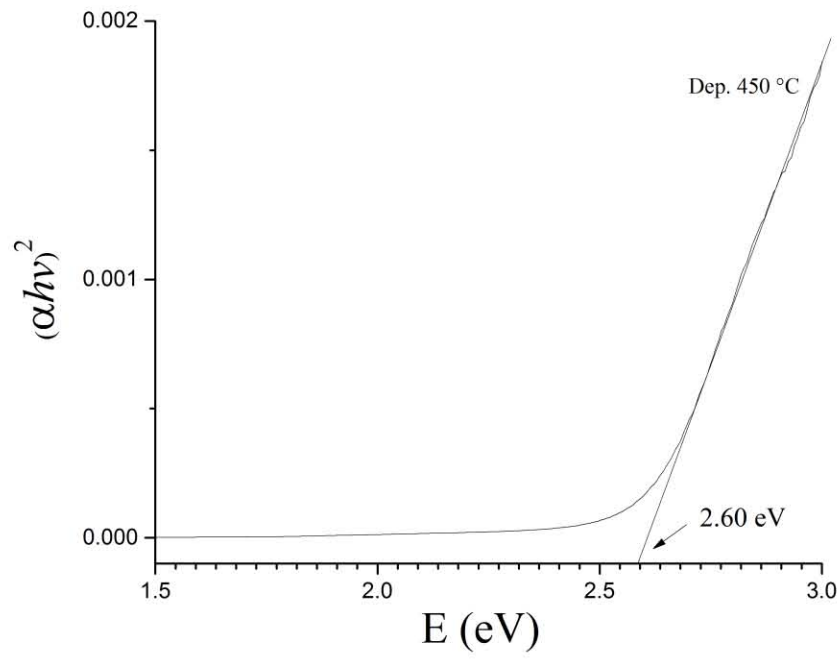


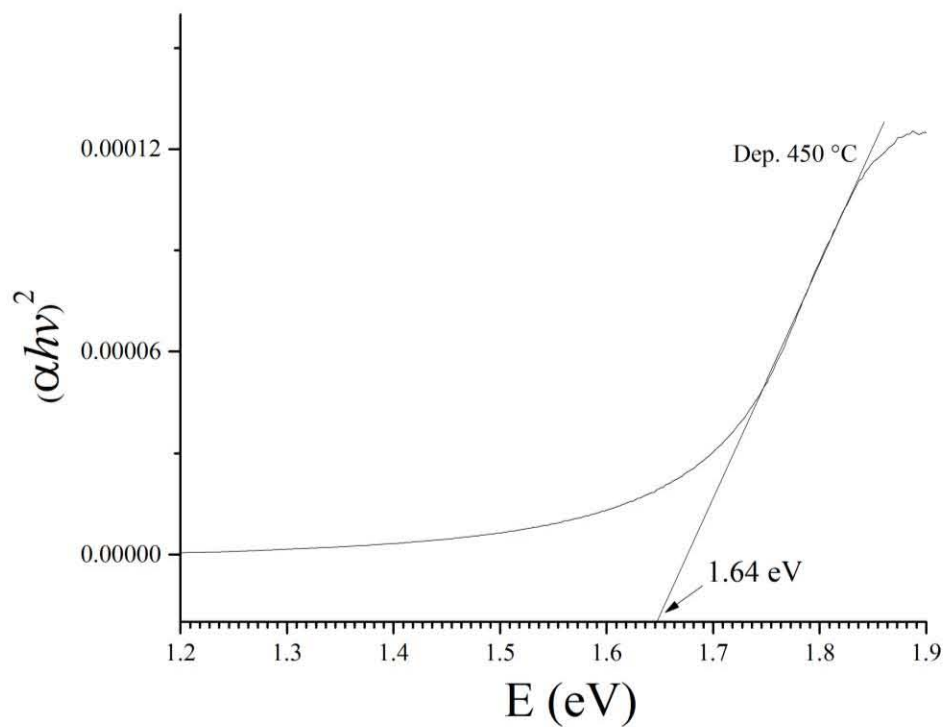
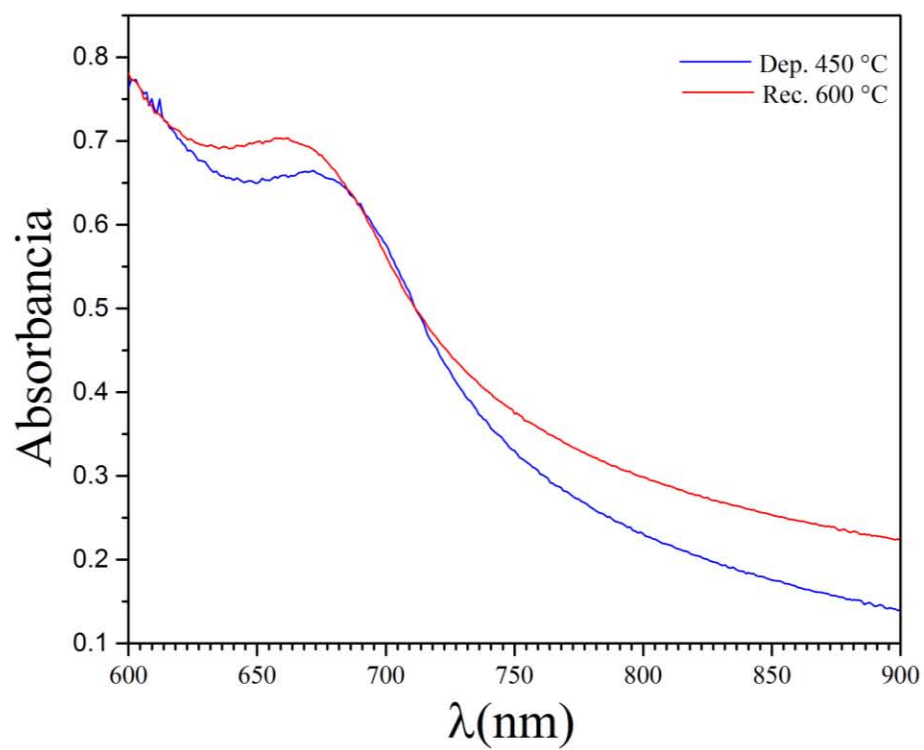
**3.13 Espectros de absorción y  $BG$  óptico, materiales a partir del precursor  $ZnL^{SeO}$** 

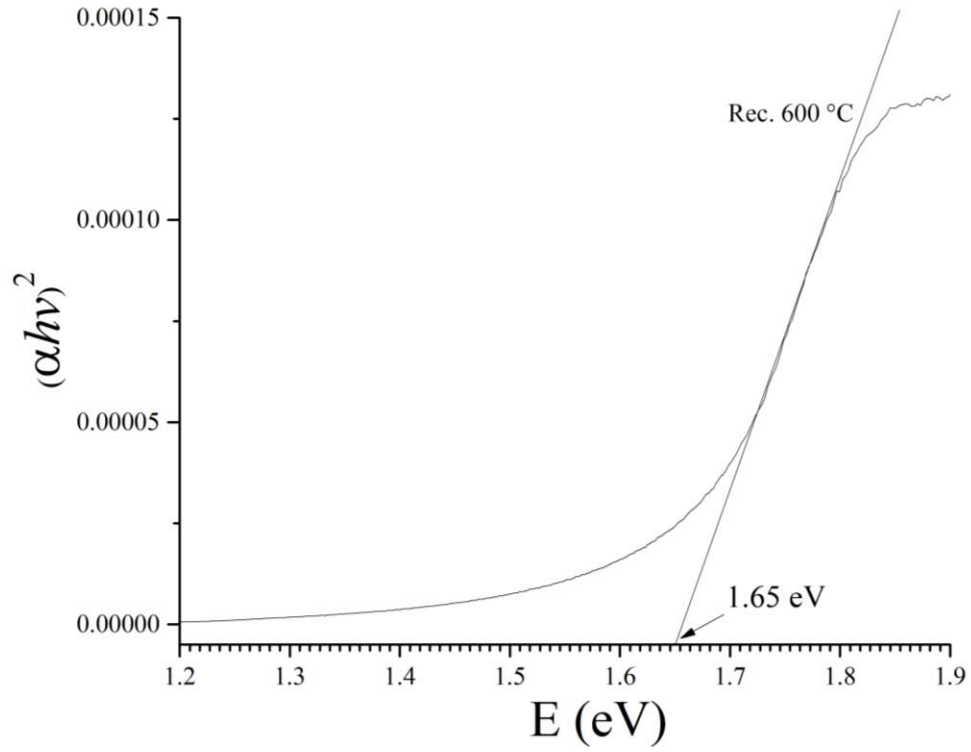


### 3.14 Espectros de absorción y $BG$ óptico, materiales a partir del precursor $\text{ZnL}^{\text{SeS}}$

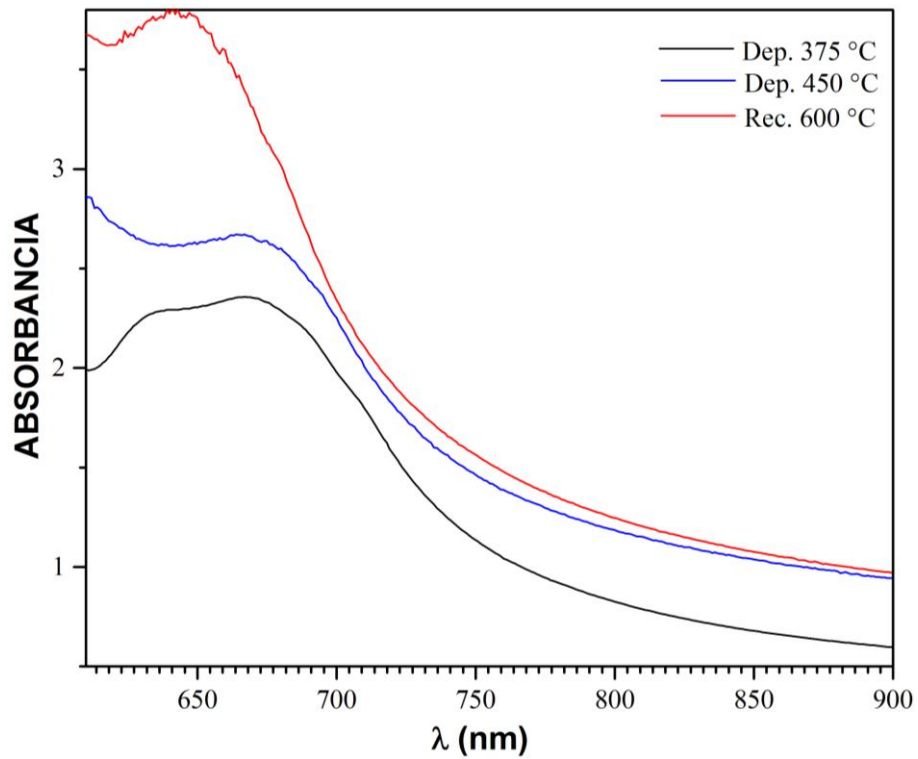


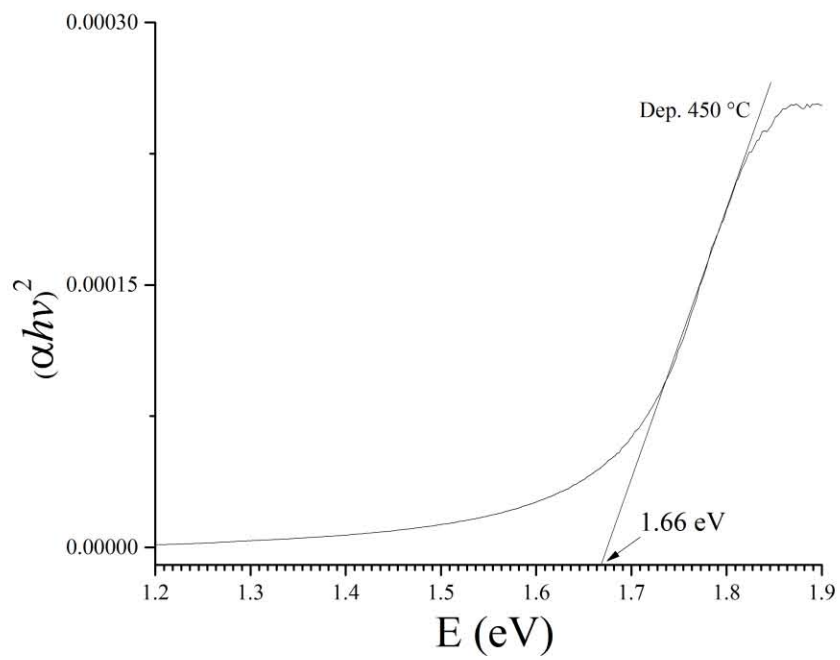
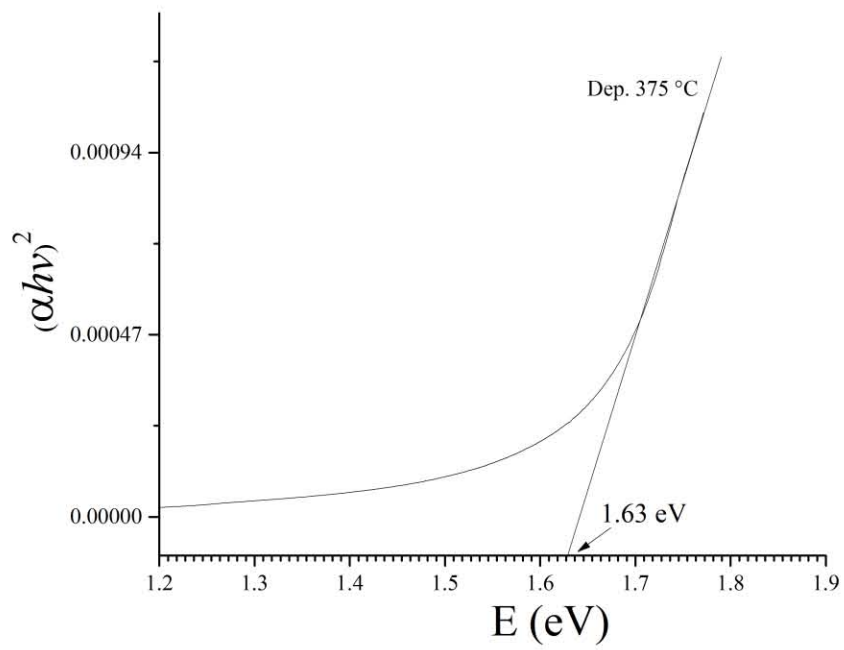


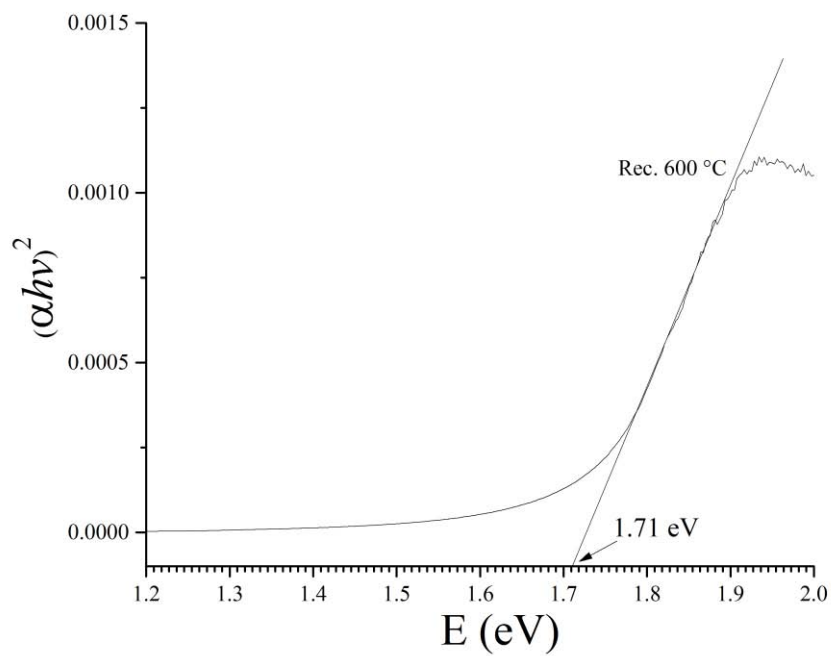
**3.15 Espectros de absorción y *BG* óptico, materiales a partir del precursor CdL<sup>Se</sup>O**



### 3.16 Espectros de absorción y *BG* óptico, materiales a partir del precursor CdL<sup>SeS</sup>

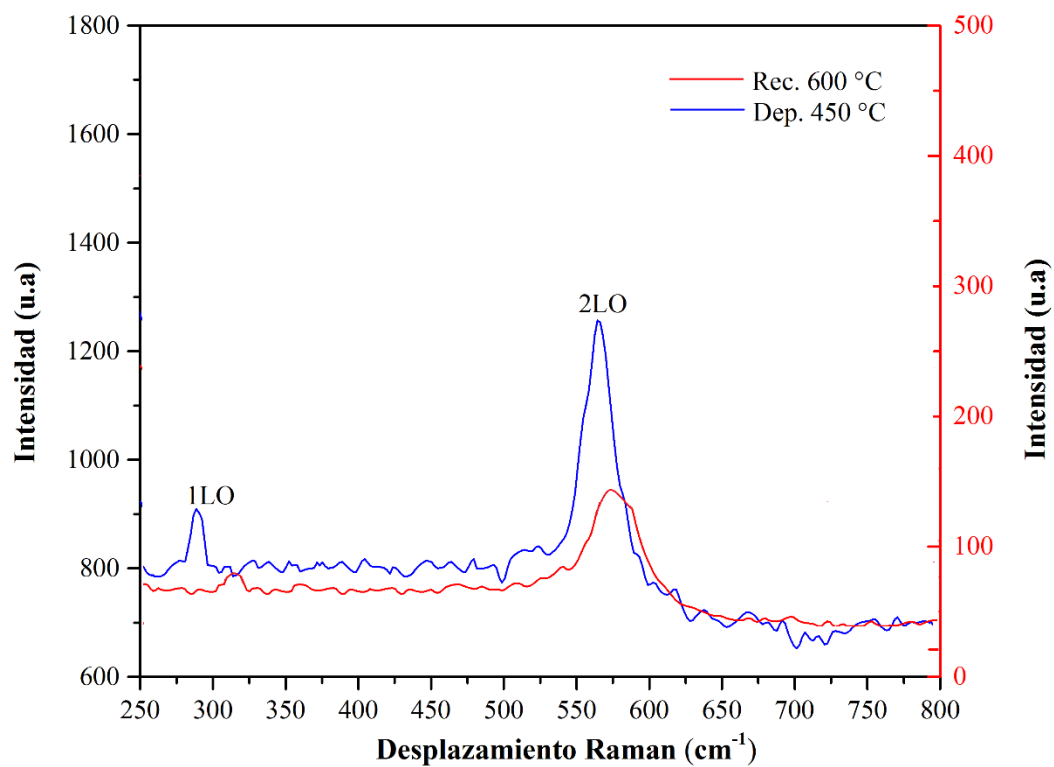


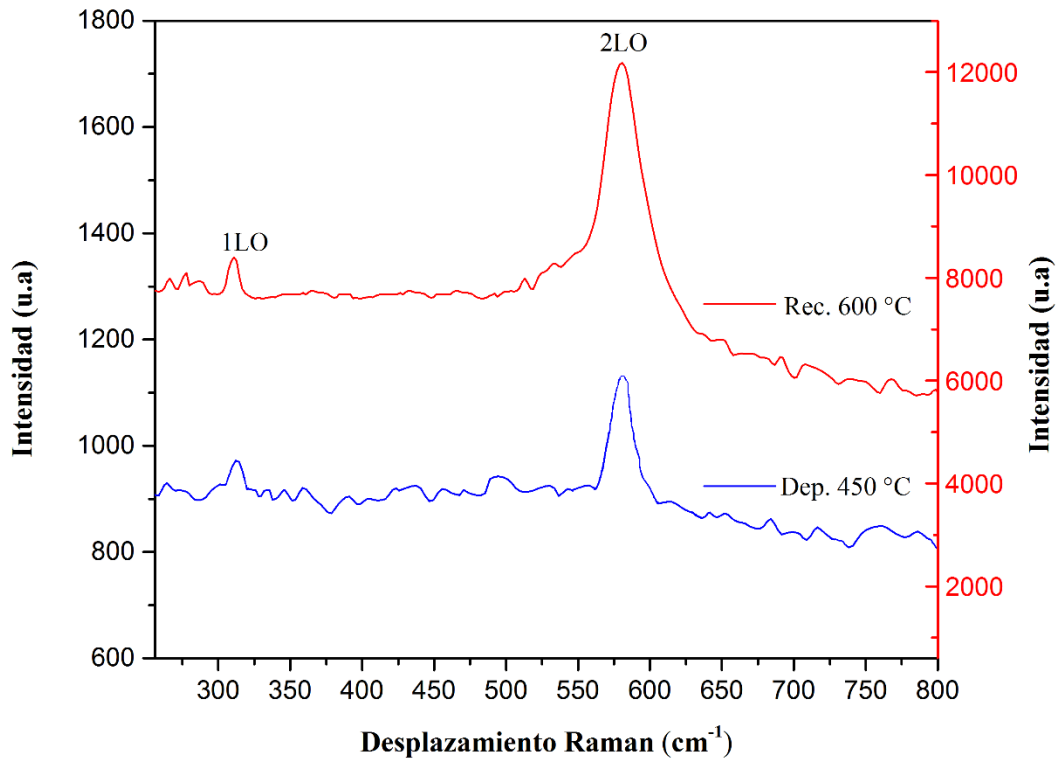
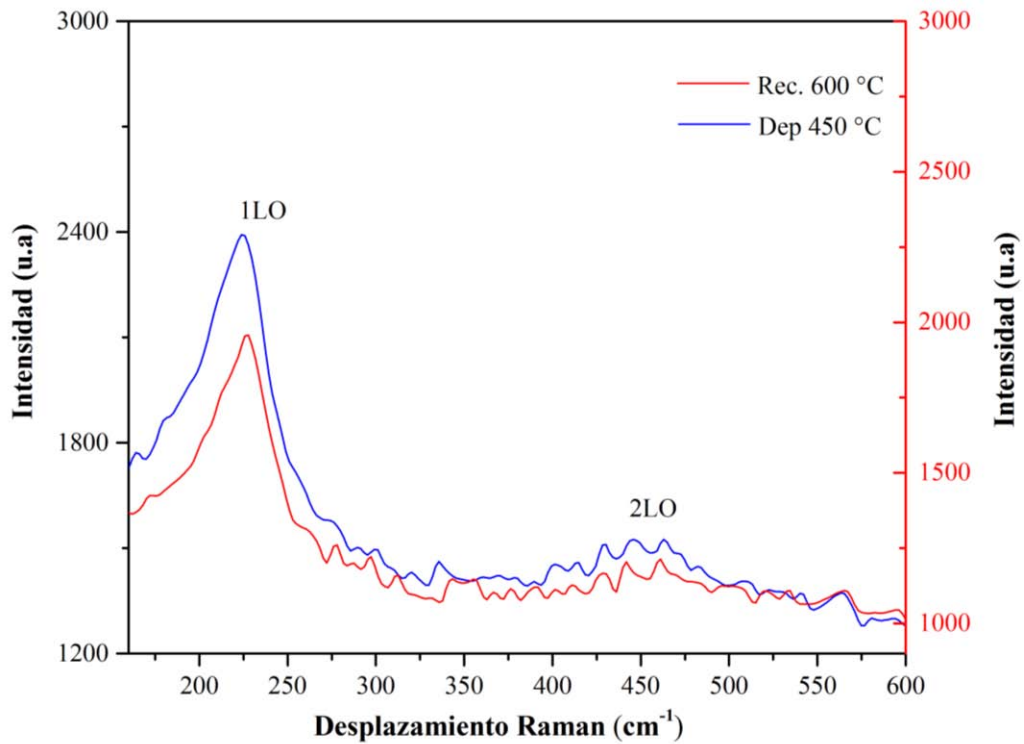




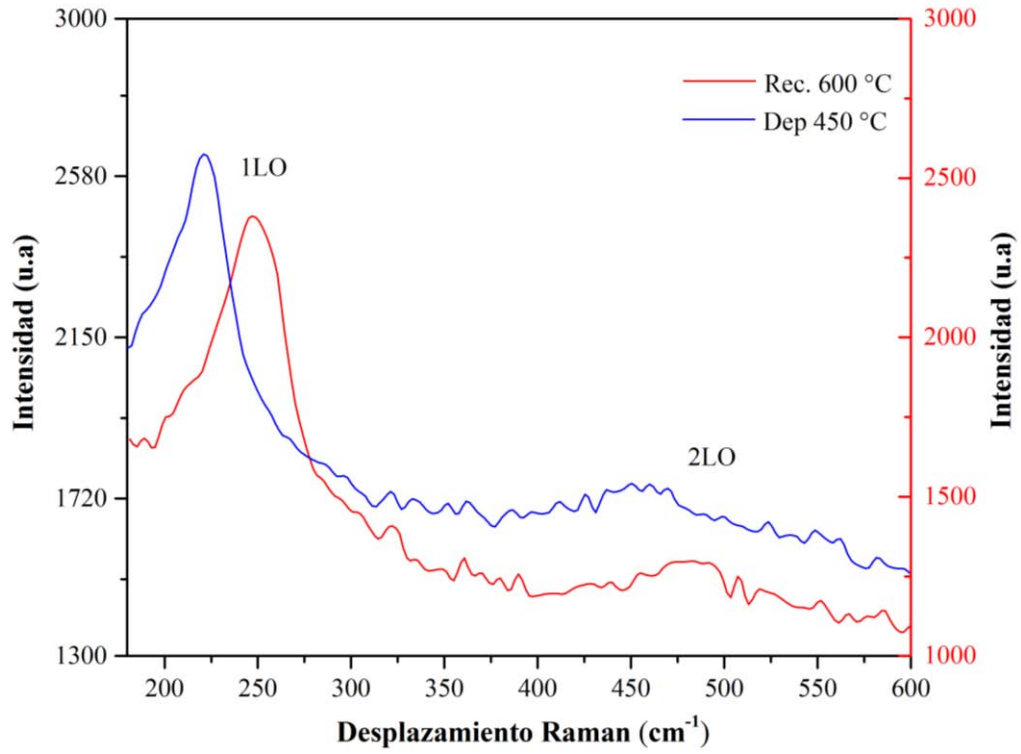
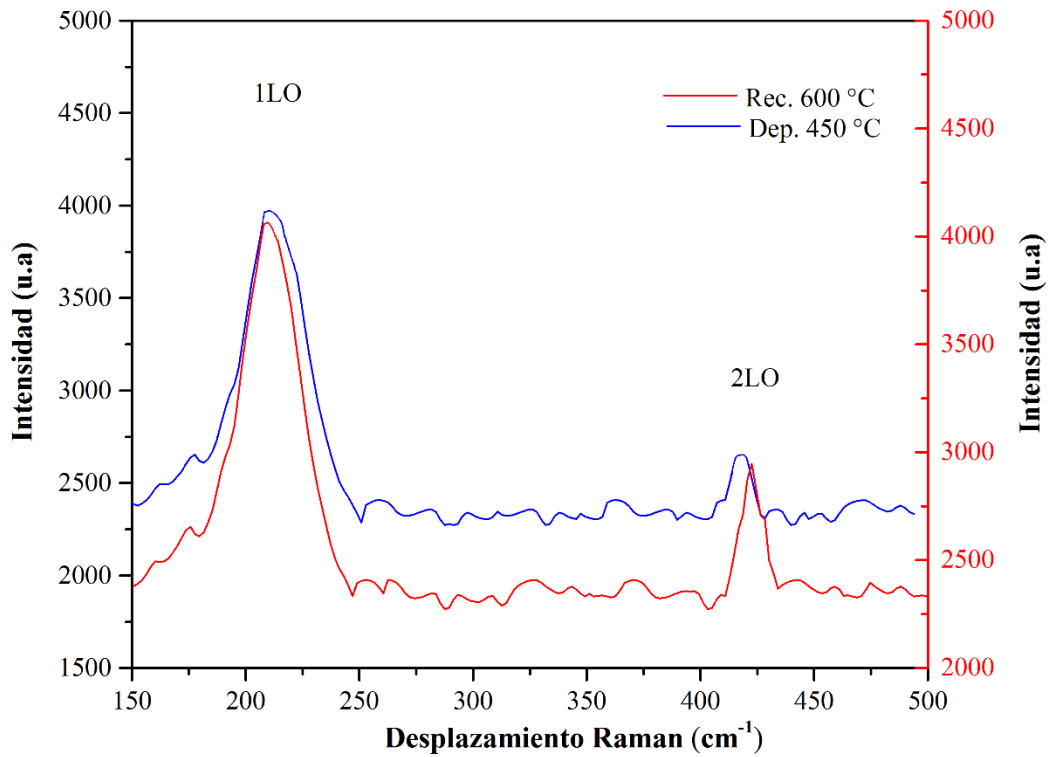
### Espectroscopia Raman

#### 3.17 CdL<sup>OS</sup>

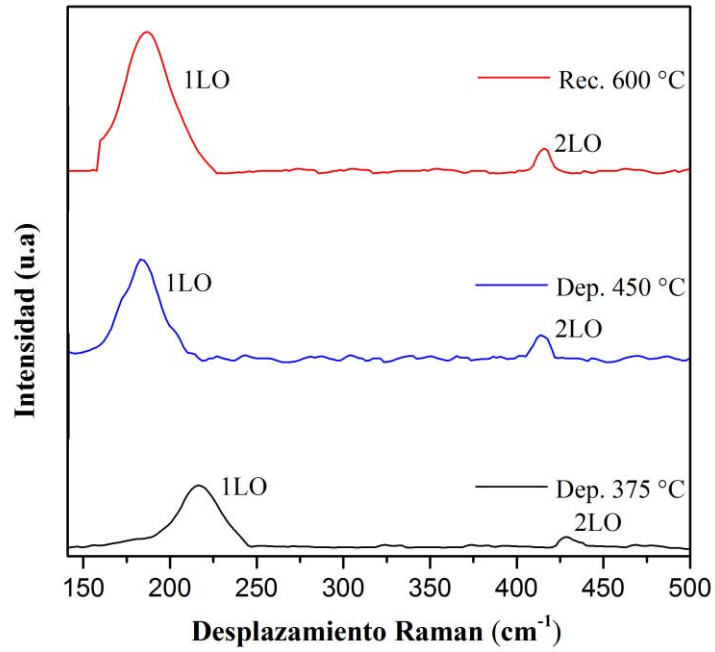


**3.18 CdL<sup>SS</sup>****3.19 ZnL<sup>SeO</sup>**



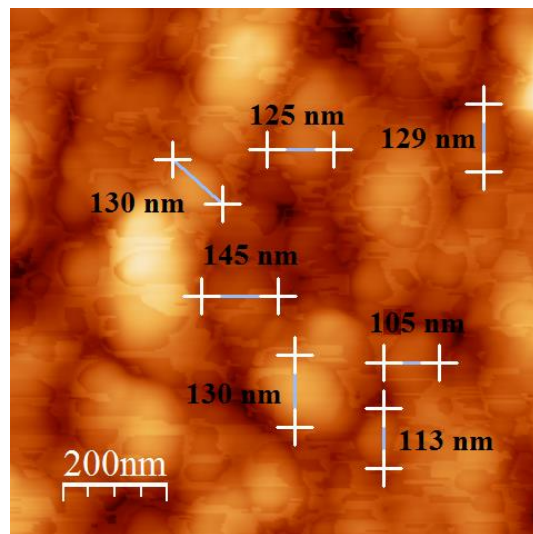
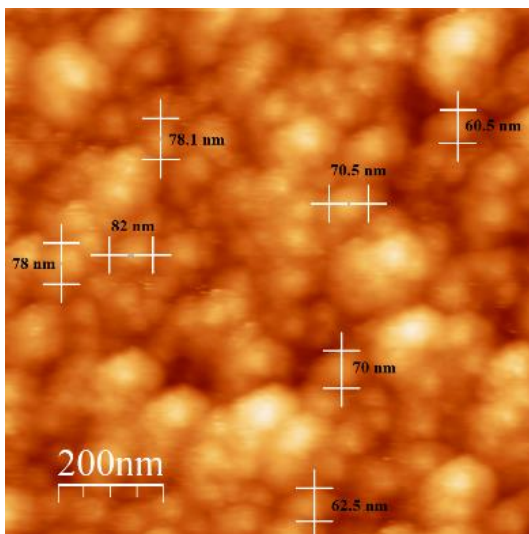
**3.20 ZnL<sup>SeS</sup>****3.21 CdL<sup>SeO</sup>**

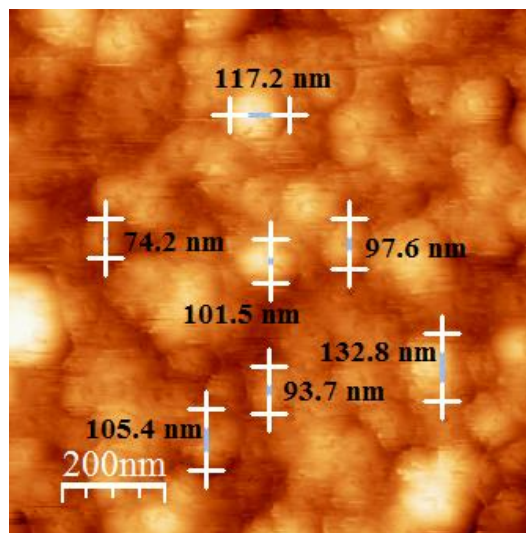
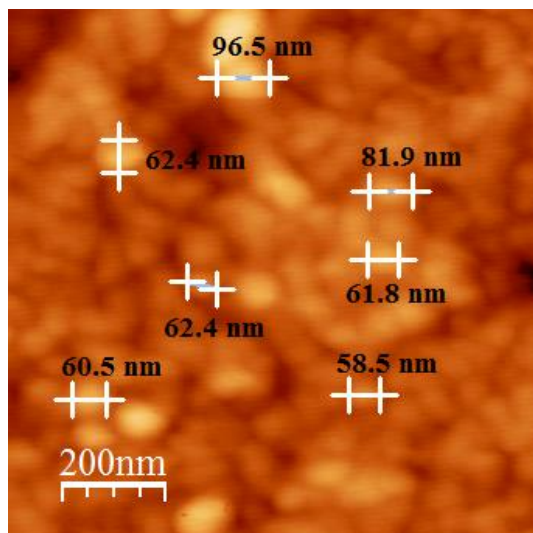
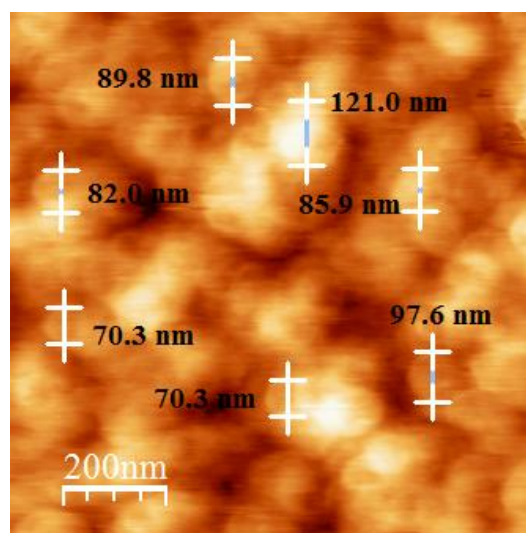
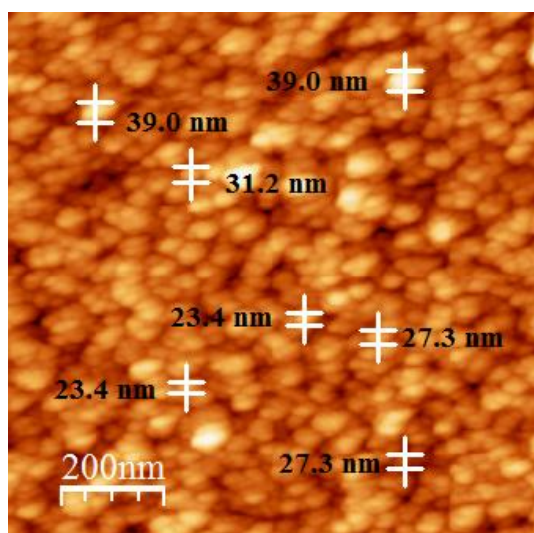
### 3.22 CdL<sup>SeS</sup>

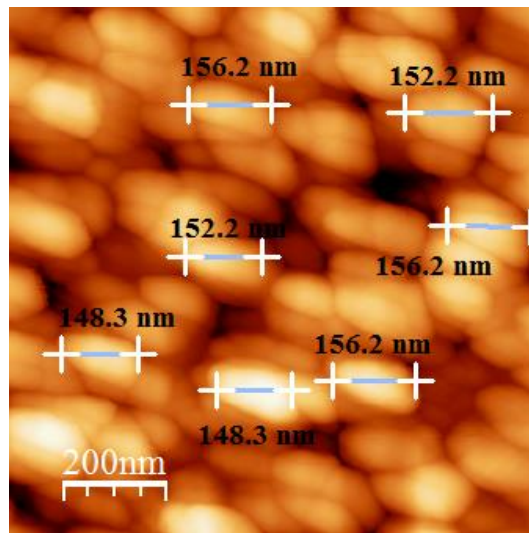
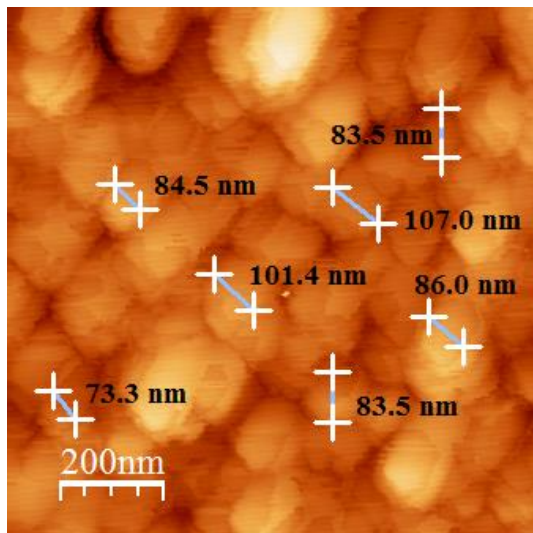
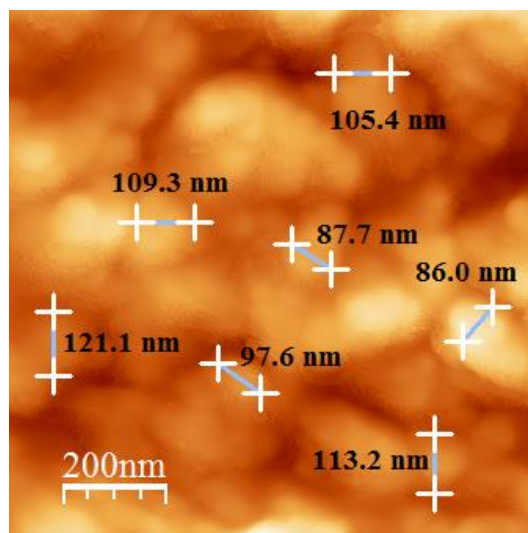
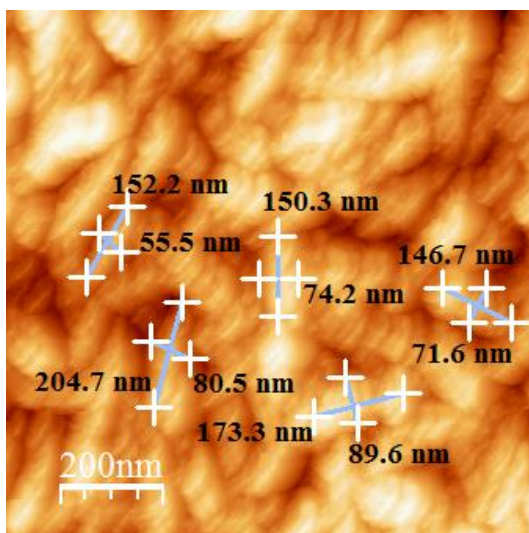


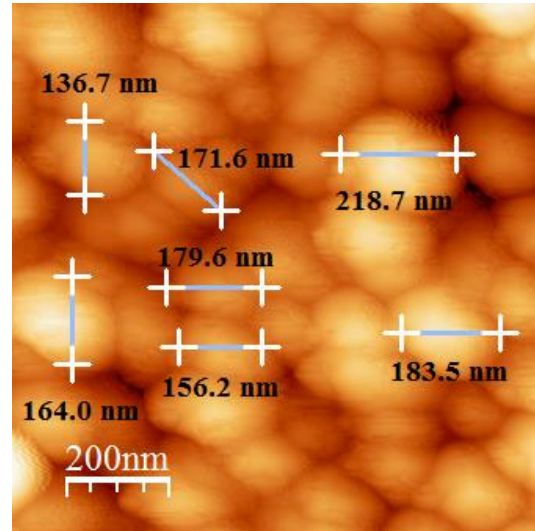
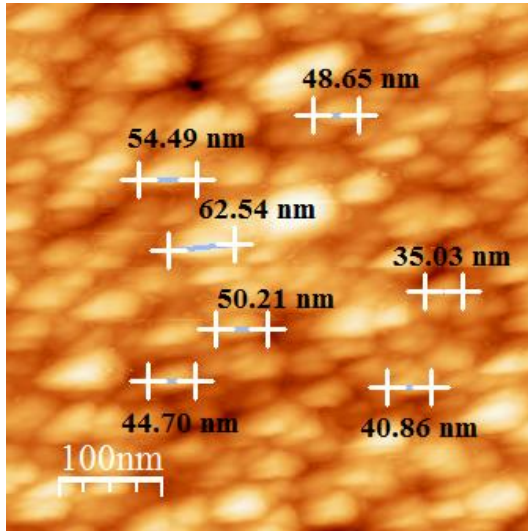
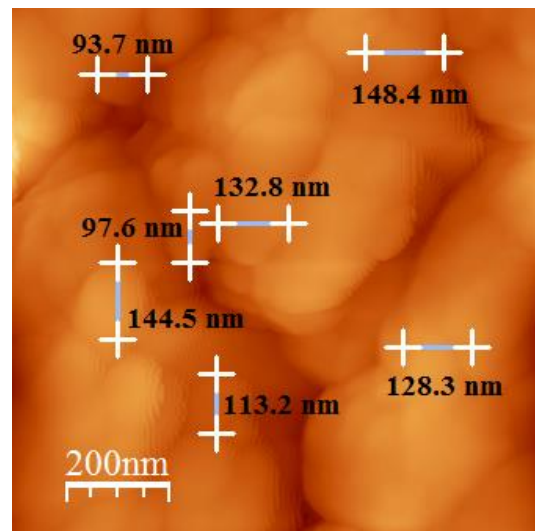
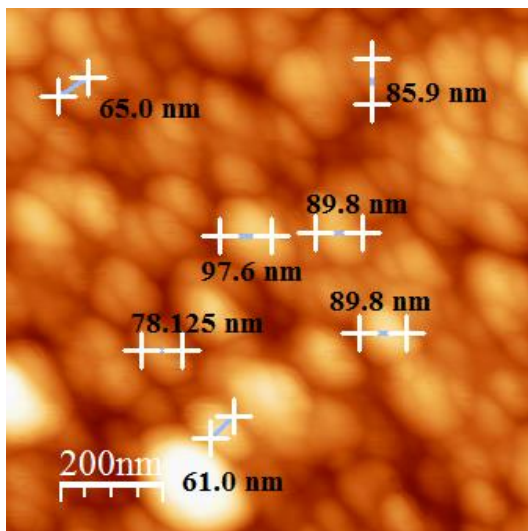
### Medición lateral de cúmulos en superficie

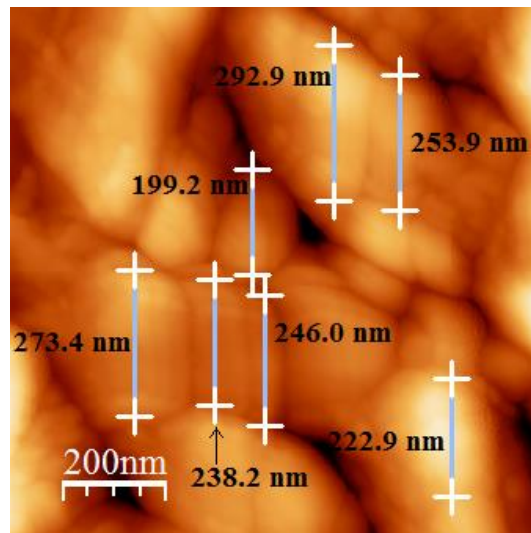
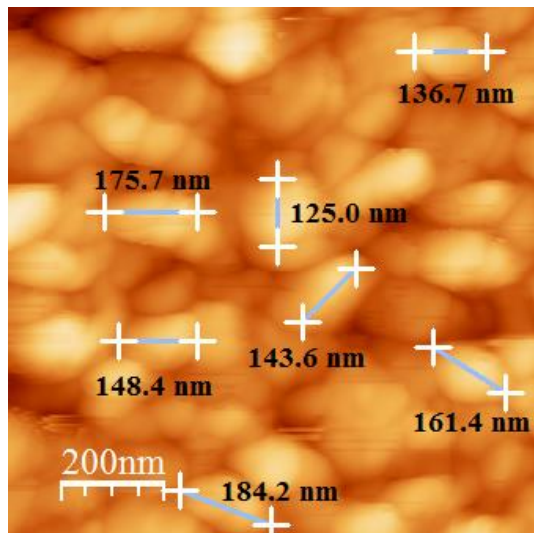
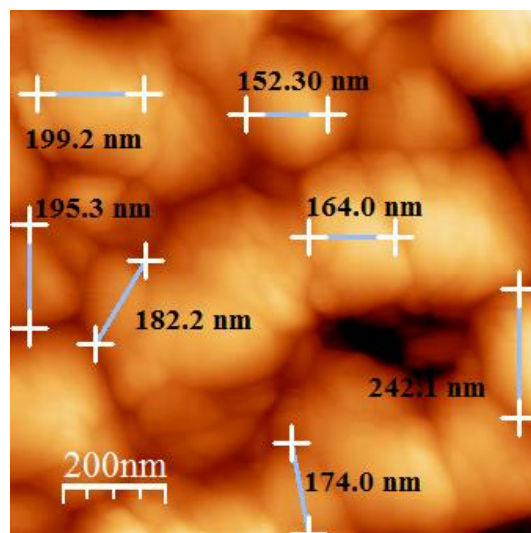
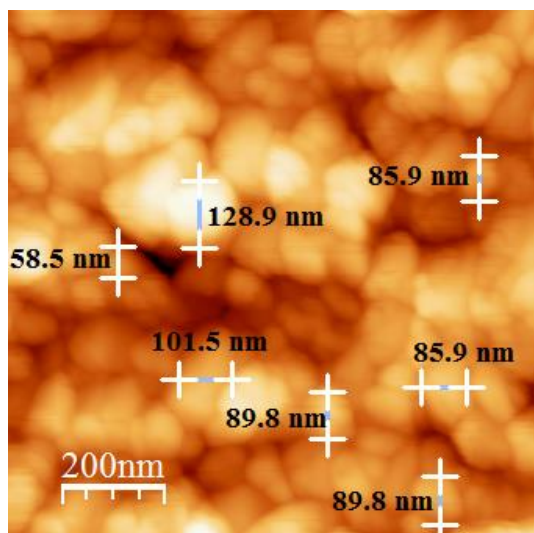
### 3.23 ZnL<sup>SO</sup>, izq. 450 °C, der. 600 °C

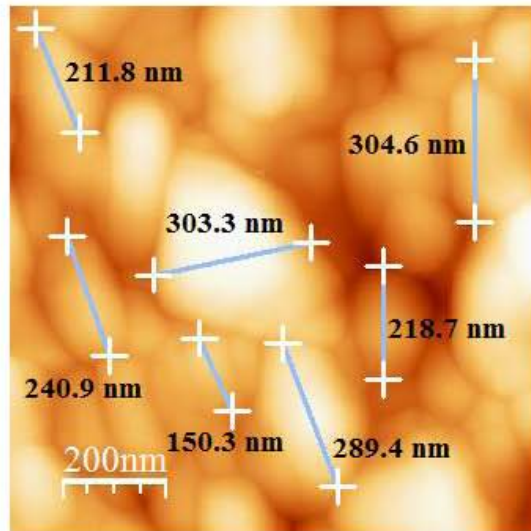
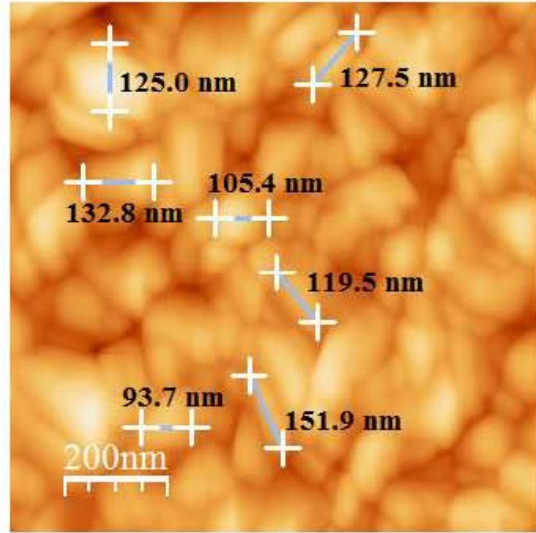
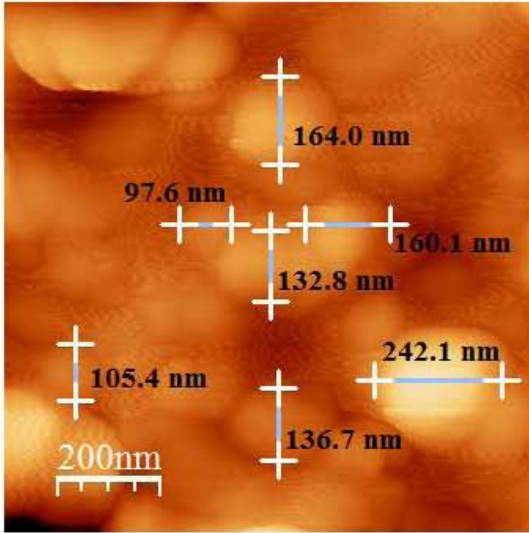


3.24 ZnL<sup>OS</sup>, izq. 450 °C, der. 600 °C3.25 ZnL<sup>SS</sup>, izq. 450 °C, der. 600 °C

3.26 CdL<sup>SO</sup>, izq. 450 °C, der. 600 °C3.27 CdL<sup>OS</sup>, izq. 450 °C, der. 600 °C

3.28 CdL<sup>SS</sup>, izq. 450 °C, der. 600 °C3.29 ZnL<sup>SeO</sup>, izq. 450 °C, der. 600 °C

3.30 ZnL<sup>SeS</sup>, izq. 450 °C, der. 600 °C3.31 ZnL<sup>SeO</sup>, izq. 450 °C, der. 600 °C

3.32 ZnL<sup>SeS</sup>, izq. 375 °C, der. 450 °C, abajo 600 °C



Cite this: *New J. Chem.*, 2014, **38**, 4702

# N-(Chalcogen)phosphorylated (chalcogen)ureas of zinc and cadmium(II): SSPs for group 12–16 thin films†

Iván D. Rojas-Montoya,<sup>a</sup> Alicia Santana-Silva,<sup>a</sup> Verónica García-Montalvo,<sup>\*a</sup> Miguel-Ángel Muñoz-Hernández<sup>\*b</sup> and Margarita Rivera<sup>c</sup>

The bis-chelates of zinc (**7–11**) and cadmium (**12–17**) with general formula  $[M\{R_2P(X)NC(Y)NR'-\eta^2-X,Y\}_2]$  were obtained from ligands **1–6** ( $^iPr_2P(X)NHC(Y)NC_4H_8$ : **1**: X = S, Y = S; **2**: X = S, Y = O; **3**: X = O, Y = S; **4**: X = S, Y = Se, **5**: X = Se, Y = S;  $Ph_2P(X)NC(Y)NC_5H_{10}$ : **6**: X = S, Y = S). **4** and cadmium complex **15** are the first examples of this ligand system with carbon-bonded selenium as a donor atom. All the compounds were characterized by FTIR and multi-nuclear NMR spectroscopies, and microanalysis. The molecular structures of complexes **1**, **7**, **8**, **11**, and **15** were elucidated by single crystal X-ray diffraction. Thermal gravimetric analysis (TGA) and thermolysis experiments were carried out for the metal complexes. Selected pyrolysis residues were analyzed by scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and X-ray powder diffraction (XRPD). Remarkably, cadmium complex **13** gave a few crystals of CdS encrusted on the surface of CdO. Preliminary studies using the O,S-mixed cadmium complexes (**13** and **14**) as single source precursors (SSPs) were carried out for the deposition of thin films via AA-CVD. The results show that CdS films are obtained from both complexes, and in the case of **14** (the complex containing a P=O fragment), persistent high carbon content was detected.

Received (in Victoria, Australia)  
28th March 2014,  
Accepted 25th June 2014

DOI: 10.1039/c4nj00482e

www.rsc.org/njc

## Introduction

The rise of molecular nanotechnology has opened up many possibilities for using the basic strategies of coordination chemistry to build up new materials and devices.<sup>1</sup> Molecular precursors are becoming a major focus of interest for both the synthesis and design of traditional and nanostructured materials. Considerable efforts have been made to synthesize and use molecular compounds as single source precursors (SSPs) to obtain metal chalcogenides as thin films or nanocrystals.<sup>2–4</sup> Using SSPs, it is feasible to achieve semiconductors containing a wide variety of elements, including combinations from groups 12 and 16 (II–VI),

13 and 15 (III–V), 13 and 16 (III–VI), and 14 and 16 (IV–VI), which are currently used in components of satellites, TV receivers, optical fiber communications devices, compact disk players, barcode readers, full color advertising displays, and solar cells, among others.<sup>5</sup> SSPs comprise a large variety of ligands, such as seleno and thiocarbamates,<sup>6–10</sup> thiophosphinates,<sup>11</sup> silyl tellurates,<sup>12</sup> alkyl-xanthates,<sup>13,14</sup> dithioacetylacetonates,<sup>15</sup> thio and seleno-carboxylates,<sup>16</sup> thio and dithio-biuret<sup>17–22</sup> and imidodichalcogen-phosphinates.<sup>23,24</sup> The latter are very versatile ligands with general formula  $R_2P(X)NHP(Y)R_2$  (X, Y = O, S, Se, Te), and have been widely used to coordinate an extensive number of main group and transition metals.<sup>25,26</sup>

The variation in which one phosphorus atom is replaced with a carbon atom,  $R_2P(X)NHC(Y)R'$  ( $LH^{X,Y}$  with X = O, S, Se; Y = O, S; R = Oalkyl, Oaryl, aryl; and R' = alkyl, aryl, arylNH, alkylNH, alkyl<sub>2</sub>N)<sup>25,27,28</sup> also contain a P–N fragment, and their anions have the ability to form stable metal coordination compounds.<sup>25,27–36</sup> Some examples are the tetrahedral bis-chelates of Co(II), Zn(II), and Cd(II),<sup>4,29,30,33</sup> planar derivatives of Ni(II), Pd(II), and Pt(II),<sup>4,31,32</sup> lanthanide tris-chelates that possess optical properties,<sup>34</sup> components of ion-selective electrodes,<sup>35</sup> and diorganotin(IV) complexes.<sup>36</sup>

Herein we report the synthesis and characterization of ligands with general formula  $R_2P(X)NHC(Y)R'$ ; R = <sup>i</sup>Pr, R' = pyrrolidine for **1** (X, Y = S), **2** (X, Y = S, O), **3** (X, Y = O, S), **4** (X, Y = S, Se),

<sup>a</sup> Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México D.F. 04510, México. E-mail: vgm@unam.mx; Fax: +52-55-56-16-22-03

<sup>b</sup> Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos C.P. 62209, México

<sup>c</sup> Instituto de Física, Dpto. Materia Condensada, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México D.F. 04510, México

† Electronic supplementary information (ESI) available: TGA/DSC analyses of all complexes (Fig. S6). CCDC 986590–986594 for **1**, **7**, **8**, **11** and **15**. Details of the X-ray structure analyses (Table S1). XRPD patterns of ZnO obtained from pyrolysis of **8** (Fig. S2) and of the CdO and CdS mixture obtained from pyrolysis of **13** (Fig. S3). GAXRD pattern of CdS film obtained from **13** (Fig. S4). SEM images of CdS thin film obtained from **14** (Fig. S5a and b). For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c4nj00482e



5 (X, Y = Se, S) and R = Ph, R' = piperidine for **6** (X, Y = S) and their complexes,  $M(L^{X,Y})_2$ ; M = Zn(II), **7–11** and Cd(II), **12–17**. **1**, **7**, **8**, **11**, and **15** were analyzed by X-ray crystallography. **4** is the first example of this type of ligand containing Y = Se, and **15** is the first complex with this ligand. TGA and decomposition experiments in the solid state followed by FTIR were carried out for **7–17** in order to evaluate them as suitable SSPs for metal chalcogenide thin films. Preliminary thin film depositions using **13** and **14** as SSPs were performed by aerosol-assisted chemical vapor deposition (AA-CVD).

## Experimental

### Materials

All reactions were performed under an oxygen- and moisture-free argon atmosphere using standard Schlenk and glove-box techniques. Chemicals of commercial grade were purchased from Aldrich and were used as supplied. Solvents were dried by standard methods and freshly distilled prior to use.  $Ph_2P(S)Cl$ ,  $^iPr_2P(X)Cl$  (X = O,  $^{37}S$ ,  $^{38}Se$ ),  $Ph_2P(S)NC(S)^{40}$  and  $^iPr_2P(X)NC(Y)$  (Y = O,  $^{37}S$ ,  $^{40}Se$ ) were synthesized according to literature methods for similar compounds. The  $K[R_2P(X)NC(Y)NR']$  salts were prepared by treating the free ligands with potassium *tert*-butoxide.

### Measurement of physical properties

NMR data ( $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$  and  $^{31}P\{^1H\}$ ) were obtained using Jeol-Eclipse 300 MHz and Varian-Inova 400 MHz instruments at 20 °C. Chemical shifts (ppm) are reported relative to  $SiMe_4$  for  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR, and 85%  $H_3PO_4$  for  $^{31}P$  NMR. The chemical composition was determined using an Elementar Vario EL III instrument in the CHNS operation mode. The FTIR spectra were recorded in the 4000–400  $cm^{-1}$  range on a Bruker Equinox 55 Spectrometer using KBr pellets. The mass spectra were recorded on a JEOL JMS-700 instrument. The TGA and differential scanning calorimetry (DSC) analyses were obtained using a TA INSTRUMENTS SDT Q600 V8.2 BUILD 100 instrument, using a nitrogen flux of 100  $cm^3 min^{-1}$  and a temperature ramp of 10 °C  $min^{-1}$ ; in all cases the temperature interval was from ambient temperature to 600 °C. The pyrolysis experiments were carried out in a Thermo Scientific Thermolyne Furnace Small Benchtop Muffle. In a typical experiment, 100 mg of KBr was mixed with 1 mg of the corresponding complex to make a pellet. The pellet was placed in the muffle, and the temperature was increased to the desired temperature according to the corresponding TGA; an FTIR spectrum was recorded during every step. XRPD analysis was performed on a Bruker D8 ADVANCE diffractometer. SEM images were recorded using a Jeol JSM5600 LV coupled to a NORAN Energy Dispersive Spectrophotometer working at 20 keV. Preliminary AA-CVD thin film deposits were obtained from **13** and **14**; the spray was generated in a glass airbrush connected to a quartz reaction chamber using Ar as a carrier gas. In a typical deposition, ~0.2 g of the SSP was dissolved in 40 mL of toluene, and the spray was directed along the reaction chamber inside a cylindrical

Thermolyne™ 21100 furnace with a fixed temperature according to the TGA (400 °C for **13** and 500 °C for **14**). The chamber contained 10 quartz substrates (1  $cm^2$ ) on which the decomposition reactions and film depositions took place in ~15 min. The argon flow rate was controlled by an INFRA™ rotameter. Grazing angle X-ray diffraction (GAXRD) analysis was performed on a Siemens D-500 diffractometer  $\theta$ -2 $\theta$  with a grazing angle component and a scintillation counter detector.

### General synthesis procedures

**$^iPr_2P(S)NHC(S)NC_4H_8$  (1).** Pyrrolidine (3.34 mL, 40 mmol) was added to a stirred solution of  $^iPr_2P(S)NC(S)$  (8.28 g, 40 mmol) in MeCN (60 mL). After 4 hours, the solvent was removed under vacuum, dichloromethane was added, and then the compound was precipitated with hexane. The obtained white solid was filtered off and dried under vacuum. Yield: 9.43 g (90%). M.p. 91–93 °C.  $^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 298 K, 121.65 MHz):  $\delta$  = 101.7 (s).  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 1.00–1.15 (m, 12H,  $CH_3$ - $^iPr$ ), 1.83 (q, 2H,  $CH_2$ -pyrrolidine), 1.98 (q, 2H,  $CH_2$ -pyrrolidine), 3.33 (t, 2H,  $NCH_2$ -pyrrolidine), 3.45 (dsep, 2H,  $CH$ - $^iPr$ ), 3.61 (t, 2H,  $NCH_2$ -pyrrolidine), 5.28 (s, 1H, NH).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 298 K, 75.56 MHz):  $\delta$  = 17.6 ( $CH_3$ - $^iPr$ ), 25.0 ( $CH_2$ -pyrrolidine), 26.5 ( $CH_2$ -pyrrolidine), 29.3 ( $CH$ - $^iPr$ ), 48.5 ( $NCH_2$ -pyrrolidine), 52.4 ( $NCH_2$ -pyrrolidine), 176.2 (C=S). FTIR:  $\nu$  = 3364  $\nu(NH)$ , 2965, 2925, 2868  $\nu(CH)$ , 1501, 1280, 1013  $\nu(CN/C=S)$ , 879, 856  $\nu(PN)$ , 698, 674  $\nu(P=S)$ . EI ( $m/z$ ): 278 corresponding to  $^iPr_2P(S)NHC(S)NC_4H_8$ . Microanalysis calculated for  $C_{11}H_{23}N_2S_2P$ : N = 10.06, C = 47.45, H = 8.33%. Observed: N = 9.66, C = 47.19, H = 8.22%. Crystals suitable for X-ray diffraction analysis were grown from hexane solution.

The remaining ligands (**2–6**) were obtained according to this procedure.

**$^iPr_2P(S)NHC(O)NC_4H_8$  (2).** Pyrrolidine (2.50 mL, 30 mmol) and  $^iPr_2P(S)NC(O)$  (5.73 g, 30 mmol). White solid. Yield: 6.68 g (85%). M.p. 99–101 °C.  $^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 298 K, 121.65 MHz):  $\delta$  = 94.3 (s).  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 1.10–1.30 (m, 12H,  $CH_3$ - $^iPr$ ), 1.93 (q, 4H,  $CH_2$ -pyrrolidine), 2.87 (dsep, 2H,  $CH$ - $^iPr$ ), 3.33 (t, 4H,  $NCH_2$ -pyrrolidine), 4.72 (s, NH).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 298 K, 75.56 MHz):  $\delta$  = 16.8 ( $CH_3$ - $^iPr$ ), 25.7 ( $CH_2$ -pyrrolidine), 29.5 ( $CH$ - $^iPr$ ), 46.2 ( $NCH_2$ -pyrrolidine), 153.1 (C=O). FTIR:  $\nu$  = 3158  $\nu(NH)$ , 2963, 2928, 2874  $\nu(CH)$ , 1630  $\nu(C=O)$ , 1440  $\nu(CN)$ , 910, 901  $\nu(PN)$ , 694, 664  $\nu(P=S)$ . EI ( $m/z$ ): 262 corresponding to  $^iPr_2P(S)NHC(O)NC_4H_8$ . Microanalysis calculated for  $C_{11}H_{23}N_2SOP$ : N = 10.68, C = 50.38, H = 8.77%. Observed: N = 10.57, C = 50.06, H = 8.34%.

**$^iPr_2P(O)NHC(S)NC_4H_8$  (3).** Pyrrolidine (1.58 mL, 19 mmol) and  $^iPr_2P(O)NC(S)$  (3.64 g, 19 mmol). Yellow solid. Yield: 3.98 g (80%). M.p. 105–106 °C. NMR:  $^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 298 K, 121.65 MHz):  $\delta$  = 65.0 (s).  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 298 K, 300 MHz):  $\delta$  = 1.08–1.24 (m, 12H,  $CH_3$ - $^iPr$ ), 1.88 (q, 2H,  $CH_2$ -pyrrolidine), 2.01 (q, 2H,  $CH_2$ -pyrrolidine), 3.10 (dsep, 2H,  $CH$ - $^iPr$ ), 3.60 (t, 2H,  $NCH_2$ -pyrrolidine), 3.70 (t, 2H,  $NCH_2$ -pyrrolidine), 7.11 (s, NH).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 298 K, 75.56 MHz):  $\delta$  = 16.5 ( $CH_3$ - $^iPr$ ), 24.9 ( $CH_2$ -pyrrolidine), 26.9 ( $CH$ - $^iPr$ ), 27.9 ( $CH_2$ -pyrrolidine), 49.1 ( $NCH_2$ -pyrrolidine), 52.5 ( $NCH_2$ -pyrrolidine),

177.0 (C=S). FTIR:  $\nu = 3088 \nu(\text{NH})$ , 2964, 2869  $\nu(\text{CH})$ , 1503, 673  $\nu(\text{CN/C}=\text{S})$ , 1182, 1148  $\nu(\text{P}=\text{O})$ , 882, 852  $\nu(\text{PN})$ . EI ( $m/z$ ): 262 corresponding to  ${}^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8$ . Microanalysis calculated for  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OSP}$ : N = 10.68, C = 50.38, H = 8.77%. Observed: N = 10.63, C = 50.11, H = 8.35%.

**${}^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{Se})\text{NC}_4\text{H}_8$  (4).** Pyrrolidine (0.82 mL, 10 mmol) and  ${}^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{Se})$  (2.54 g, 10 mmol). White solid. Yield: 2.44 g (75%). M.p. 109–110 °C.  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 121.65 MHz):  $\delta = 104.4$  (s).  ${}^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 300 MHz):  $\delta = 1.09$ – $1.25$  (m, 12H,  $\text{CH}_3$ - ${}^1\text{Pr}$ ), 1.93 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 2.11 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 3.36 (t, 2H,  $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine), 3.78 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine), 3.80 (dsep, 2H,  $\text{CH}^1\text{Pr}$ ), 5.66 (s, NH).  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 75.56 MHz):  $\delta = 16.4$  ( $\text{CH}_3$ - ${}^1\text{Pr}$ ), 22.0 ( $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 25.4 ( $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 28.4 ( $\text{CH}^1\text{Pr}$ ), 47.5 ( $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine), 54.3 ( $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine), 173.3 (s, C=Se). FTIR:  $\nu = 3342 \nu(\text{NH})$ , 2969, 2928, 2871  $\nu(\text{CH})$ , 1504, 1249, 984  $\nu(\text{CN/C}=\text{Se})$ , 879, 851  $\nu(\text{PN})$ , 673  $\nu(\text{PS})$ . EI ( $m/z$ ): 326 corresponding to  ${}^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{Se})\text{NC}_4\text{H}_8$ . Microanalysis calculated for  $(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{SSeP})$ : N = 8.61, C = 40.61, H = 7.07%. Observed: N = 8.90, C = 40.35, H = 6.85%.

**${}^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8$  (5).** Pyrrolidine (3.36 mL, 41 mmol) and  ${}^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHC}(\text{S})$  (10.41 g, 41 mmol). White solid. Yield: 12.02 g (90%). M.p. 86–88 °C.  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 121.65 MHz):  $\delta = 102.4$  (s).  ${}^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 300 MHz):  $\delta = 0.99$ – $1.20$  (m, 12H,  $\text{CH}_3$ - ${}^1\text{Pr}$ ), 1.89 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 2.02 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 3.33 (t, 2H,  $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine), 3.50 (t, 2H,  $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine), 3.60 (dsep, 2H,  $\text{CH}^1\text{Pr}$ ), 5.50 (s, NH).  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 75.56 MHz):  $\delta = 18.4$  ( $\text{CH}_3$ - ${}^1\text{Pr}$ ), 24.4 ( $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 26.4 ( $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 29.0 ( $\text{CH}^1\text{Pr}$ ), 48.5 ( $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine), 52.4 ( $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine), 176.3 (C=S). FTIR:  $\nu = 3351 \nu(\text{NH})$ , 2966, 2929, 2870  $\nu(\text{CH})$ , 1497, 1276, 1016  $\nu(\text{CN/C}=\text{S})$ , 880, 858  $\nu(\text{PN})$ , 488  $\nu(\text{P}=\text{Se})$ . EI ( $m/z$ ): 326 corresponding to  ${}^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8$ . Microanalysis calculated for  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{SeSP}$ : N = 8.61, C = 40.61, H = 7.07%. Observed: N = 8.66, C = 40.83, H = 6.95%.

**$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}$  (6).** Piperidine (3.0 mL, 30 mmol) and  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})$  (7.53 g, 30 mmol). White solid. Yield: 8.64 g (80%). M.p. 120–122 °C.  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 121.65 MHz):  $\delta = 53.1$  (s).  ${}^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 1.56$  (s (br), 6H,  $\text{CH}_2$ -piperidine), 3.76 (s (br), 4H,  $\text{NCH}_2$ -piperidine), 6.11 (s, 1H, NH), 7.36–7.41 (m, 6H, CH-phenyl), 7.87–7.95 (m, 4H, CH-phenyl).  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 75.56 MHz):  $\delta = 24.0$  ( $\text{CH}_2$ -piperidine), 25.7 ( $\text{CH}_2$ -piperidine), 49.7 ( $\text{NCH}_2$ -piperidine), 128.3 (CH-phenyl), 131.4 (CH-phenyl), 131.7 (CH-phenyl), 181.6 (C=S). FTIR:  $\nu = 3160 \nu(\text{NH})$ , 2952–2809  $\nu(\text{CH})$ , 1434, 1311, 1047  $\nu(\text{CN/C}=\text{S})$ , 918  $\nu(\text{PN})$ , 658, 509  $\nu(\text{P}=\text{S})$ . EI ( $m/z$ ): 360 corresponding to  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}$ . Microanalysis calculated for  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{PS}_2\text{N}_2$ : N = 7.77, C = 60.00, H = 5.83%. Observed: N = 7.53, C = 59.93, H = 5.55%.

**$[\text{Zn}\{^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\eta^2\text{-S}_2\text{O}_2\}]$  (7).** 0.3 g (1.07 mmol) of **1** was added to a stirred solution of  $\text{ZnEt}_2$  (0.065 g, 0.53 mmol) in 30 mL of toluene, causing vigorous gas evolution and the formation of a clear colorless solution, which was stirred for 4 h. Removal of the volatiles under reduced pressure produced a cream solid, which was treated with hexane (10 mL) to give a solid precipitate in the flask; the mixture was filtered and the

filtrate was evaporated to dryness, yielding a white solid (0.26 g, 78%). M.p. 138–140 °C.  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 121.65 MHz):  $\delta = 63.3$  (s).  ${}^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 300 MHz):  $\delta = 1.09$ – $1.25$  (m, 24H,  $\text{CH}_3$ - ${}^1\text{Pr}$ ), 1.81 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 2.15–2.30 (m, 4H,  $\text{CH}^1\text{Pr}$ ), 3.40 (t, 4H,  $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine), 3.65 (t, 4H,  $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine).  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 50.37 MHz):  $\delta = 17.1$  ( $\text{CH}_3$ - ${}^1\text{Pr}$ ), 25.9 ( $\text{CH}^1\text{Pr}$ ), 32.1 ( $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 32.2 ( $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 49.2 ( $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine), 49.9 ( $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine), 171.5 (C=S). FTIR:  $\nu = 2964$ , 2923, 2869  $\nu(\text{CH})$ , 1498, 1248, 994  $\nu(\text{CN/C}=\text{S})$ , 949, 917  $\nu(\text{PN})$ , 579  $\nu(\text{PS})$ . EI ( $m/z$ ): 618 corresponding to  $[\text{Zn}\{^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\eta^2\text{-S}_2\text{O}_2\}]$ . Microanalysis calculated for  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{N}_4\text{S}_4\text{P}_2\text{Zn}$ : N = 9.04, C = 42.62, H = 7.10%. Observed: N = 8.83, C = 42.33, H = 6.67%. Crystals suitable for X-ray diffraction analysis were grown from hexane solution.

The complexes **8** to **10** were synthesized using similar procedures.

**$[\text{Zn}\{^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\eta^2\text{-S}_2\text{O}_2\}]$  (8).** 0.30 g (1.14 mmol) of **2** and 0.07 g (0.57 mmol) of  $\text{ZnEt}_2$ . White solid. Yield: 0.21 g (65%). M.p. 91–92 °C.  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 121.65 MHz):  $\delta = 59.7$  (s).  ${}^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 300 MHz):  $\delta = 1.09$ – $1.25$  (m, 24H,  $\text{CH}_3$ - ${}^1\text{Pr}$ ), 1.73 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 1.96–2.07 (m, 4H,  $\text{CH}^1\text{Pr}$ ), 3.27 (m, 8H,  $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine).  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 50.37 MHz):  $\delta = 16.3$  ( $\text{CH}_3$ - ${}^1\text{Pr}$ ), 25.8 ( $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 29.8 ( $\text{CH}^1\text{Pr}$ ), 45.8 ( $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine), 162.0 (C=O). FTIR:  $\nu = 2960$ , 2870  $\nu(\text{CH})$ , 1470  $\nu(\text{CN})$ , 930, 913  $\nu(\text{PN})$ , 681, 662  $\nu(\text{PS})$ . EI ( $m/z$ ): 587 corresponding to  $[\text{Zn}\{^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\eta^2\text{-S}_2\text{O}_2\}]$ . Microanalysis calculated for  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Zn}$ : N = 9.53, C = 44.94, H = 7.4%. Observed: N = 9.22, C = 44.50, H = 6.98%. Crystals suitable for X-ray diffraction analysis were grown from hexane solution.

**$[\text{Zn}\{^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\eta^2\text{-O}_2\text{S}_2\}]$  (9).** 0.30 g (1.14 mmol) of **3** with 0.07 g (0.57 mmol) of  $\text{ZnEt}_2$ . Yellow solid. Yield: 0.25 g (75%). M.p. 198–199 °C.  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 121.65 MHz):  $\delta = 49.8$  (s).  ${}^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 400 MHz):  $\delta = 1.05$ – $1.01$  (m, 12H,  $\text{CH}_3$ - ${}^1\text{Pr}$ ), 1.79 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 1.90 (m, 4H,  $\text{CH}^1\text{Pr}$ ), 3.35 (t, 4H,  $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine), 3.62 (t, 4H,  $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine).  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 100.74 MHz):  $\delta = 15.9$  ( $\text{CH}_3$ - ${}^1\text{Pr}$ ), 25.4 ( $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 26.3 ( $\text{CH}^1\text{Pr}$ ), 27.2 ( $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 49.0 ( $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine), 49.5 ( $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine), 169.6 (C=S). FTIR:  $\nu = 2967$ , 2869  $\nu(\text{CH})$ , 1505, 1250, 987  $\nu(\text{CN/C}=\text{S})$ , 1074  $\nu(\text{PO})$ , 948, 917  $\nu(\text{PN})$ . EI ( $m/z$ ): 587 corresponding to  $[\text{Zn}\{^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\eta^2\text{-O}_2\text{S}_2\}]$ . Microanalysis calculated for  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{Zn}$ : N = 9.53, C = 44.94, H = 7.40%. Observed: N = 9.34, C = 44.50, H = 7.29%.

**$[\text{Zn}\{^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\eta^2\text{-Se}_2\text{S}_2\}]$  (10).** **5** (0.30 g, 0.92 mmol) and  $\text{ZnEt}_2$  (0.06 g, 0.46 mmol). White solid. Yield: 0.29 g (89%). M.p. 109–110 °C.  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 121.65 MHz):  $\delta = 58.7$  (s).  ${}^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 300 MHz):  $\delta = 1.04$ – $1.25$  (m, 24H,  $\text{CH}_3$ - ${}^1\text{Pr}$ ), 1.81 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 2.22–2.34 (m, 4H,  $\text{CH}^1\text{Pr}$ ), 3.41 (t, 4H,  $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine), 3.66 (t, 4H,  $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine).  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 75.56 MHz):  $\delta = 16.1$  ( $\text{CH}_3$ - ${}^1\text{Pr}$ ), 24.1 ( $\text{CH}^1\text{Pr}$ ), 30.0 ( $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 30.8 ( $\text{CH}_2$ -pyrrolidine), 47.9 ( $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine), 48.7 ( $\text{NCH}_2$ -pyrrolidine), 171.2 (C=S). FTIR:  $\nu = 2964$ , 2931, 2869  $\nu(\text{CH})$ , 1496, 1248, 994  $\nu(\text{CN/C}=\text{S})$ , 948, 915  $\nu(\text{PN})$ , 416  $\nu(\text{PSe})$ . EI ( $m/z$ ): 714 corresponding to

[Zn{<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P(Se)NC(S)NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-η<sup>2</sup>-Se,S<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]. Microanalysis calculated for C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Zn: N = 7.85, C = 37.03, H = 6.17%. Observed: N = 7.42, C = 36.80, H = 5.89%.

[Zn{Ph<sub>2</sub>P(S)NC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-η<sup>2</sup>-S,S<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (11). To an ethanolic solution of the potassium salt of **6** (0.77 g, 1.93 mmol) was added Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.20 g, 0.96 mmol); the mixture was stirred for 4 h. After this time, the solvent was removed under reduced pressure, and the solid was treated with hexane (15 mL). Some of the solid was soluble in the hexane, and was separated from the mixture by cannula filtration and evaporated to dryness to give a white solid. Yield: 0.61 g (82%). M.p. 191–193 °C. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.65 MHz): δ = 40.5 (s). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 300 MHz): δ = 1.57 (s (br), 12H, CH<sub>2</sub>-piperidine), 3.92 (s (br), 8H, NCH<sub>2</sub>-piperidine), 7.32 (m, 6H, CH-phenyl), 7.76 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 75.56 MHz): δ = 24.7 (CH<sub>2</sub>-piperidine), 26.17 (CH<sub>2</sub>-piperidine), 49.8 (NCH<sub>2</sub>-piperidine), 128.2 (CH-phenyl), 130.8 (CH-phenyl), 131.3 (CH-phenyl), 174.8 (C=S). FTIR: ν = 2933.54, 2853.40 ν(CH), 1492, 1298, 1005 ν(CN/C=S), 973 ν(PN), 580, 522, 485, 399 ν(PS). EI (*m/z*): 782 corresponding to [Zn{Ph<sub>2</sub>P(S)NC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-η<sup>2</sup>-S,S<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]. Microanalysis calculated for C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Zn: N = 7.14, C = 55.08, H = 5.10%. Observed: N = 6.96, C = 54.83, H = 5.05%. Crystals suitable for X-ray diffraction analysis were grown from dichloromethane/hexane solution.

The remaining cadmium complexes **12–17** were obtained analogously from CdCl<sub>2</sub>.

[Cd{<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P(S)NC(S)NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-η<sup>2</sup>-S,S<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (12). Potassium salt of **1** (0.44 g, 1.4 mmol) and CdCl<sub>2</sub> (0.13 g, 0.71 mmol). White solid. Yield: 0.28 g (60%). M.p. 128–129 °C. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 121.65 MHz): δ = 62.9 (s). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 300 MHz): δ = 1.12–1.22 (m, 24H, CH<sub>3</sub><sup>-1</sup>Pr), 1.82 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 2.22–2.33 (m, 4H, CH<sup>-1</sup>Pr), 3.40 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 3.66 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>-pyrrolidine). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 75.56 MHz): δ = 16.0 (CH<sub>3</sub><sup>-1</sup>Pr), 25.0 (CH<sup>-1</sup>Pr), 29.3 (CH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 31.0 (CH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 48.2 (NCH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 49.1 (NCH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 170.1 (C=S). FTIR: ν = 2964, 2932, 2869 ν(CH), 1495, 1248, 992 ν(CN/C=S), 948, 915 ν(PN), 681, 656 ν(PS). EI (*m/z*): 667 corresponding to [Cd{<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P(S)NC(S)NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-η<sup>2</sup>-S,S<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]. Microanalysis calculated for C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Cd: N = 8.40, C = 39.61, H = 6.60%. Observed: N = 8.29, C = 39.42, H = 6.47%.

[Cd{<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P(S)NC(O)NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-η<sup>2</sup>-S,O<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (13). Potassium salt of **2** (0.46 g, 1.52 mmol) and CdCl<sub>2</sub> (0.14 g, 0.76 mmol). White solid. Yield: 0.25 g (55%). M.p. 142–144 °C. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 81.1 MHz): δ = 60.9 (s). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 400 MHz): δ = 1.12–1.19 (m, 24H, CH<sub>3</sub><sup>-1</sup>Pr), 1.73 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 2.06–2.11 (m, 4H, CH<sup>-1</sup>Pr), 3.61 (m, 8H, NCH<sub>2</sub>-pyrrolidine). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 50.37 MHz): δ = 16.7 (CH<sub>3</sub><sup>-1</sup>Pr), 25.8 (CH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 31.0 (CH<sup>-1</sup>Pr), 45.6 (NCH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 163.7 (C=O). FTIR: ν = 2959, 2932, 2868 ν(CH), 1450 ν(CN), 930, 904 ν(PN), 681, 648 ν(PS). EI (*m/z*): 634 corresponding to [Cd{<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P(S)NC(O)NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-η<sup>2</sup>-S,O<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]. Microanalysis calculated for C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Cd: N = 8.82, C = 41.61, H = 6.93%. Observed: N = 8.53, C = 41.22, H = 6.83%.

[Cd{<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P(O)NC(S)NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-η<sup>2</sup>-O,S<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (14). 0.46 g (1.52 mmol) of the potassium salt of **3** and CdCl<sub>2</sub> (0.14 g, 0.76 mmol). Yellow solid. Yield: 0.33 g (70%). M.p. 178–179 °C. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR

(CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 81.1 MHz): δ = 47.9 (s). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 400 MHz): δ = 1.04–1.11 (m, 12H, CH<sub>3</sub><sup>-1</sup>Pr), 1.77–1.85 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 1.87–1.95 (m, 4H, CH<sup>-1</sup>Pr), 3.35 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 3.65 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>-pyrrolidine). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 100.74 MHz): δ = 16.3 (CH<sub>3</sub><sup>-1</sup>Pr), 25.4 (CH<sup>-1</sup>Pr), 26.7 (CH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 27.7 (CH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 49.4 (NCH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 49.9 (NCH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 168.4 (C=S). FTIR: ν = 2966, 2930, 2870 ν(CH), 1511, 1249, 987 ν(CN/C=S), 1078 ν(PO), 945, 915 ν(PN). EI (*m/z*): 634 corresponding to [Cd{<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P(O)NC(S)NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-η<sup>2</sup>-O,S<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]. Microanalysis calculated for C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Cd: N = 8.82, C = 41.61, H = 6.93%. Observed: N = 8.40, C = 41.58, H = 6.64%.

[Cd{<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P(S)NC(Se)NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-η<sup>2</sup>-S,Se<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (15). Potassium salt of **4** (0.44 g, 1.22 mmol) and CdCl<sub>2</sub> (0.12 g, 0.61 mmol). White solid. Yield: 0.31 g (66%). M.p. 150–151 °C. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 81.1 MHz): δ = 66.6 (s). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 400 MHz): δ = 1.13–1.22 (m, 24H, CH<sub>3</sub><sup>-1</sup>Pr), 1.81–1.86 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 2.32–2.42 (m, 4H, CH<sup>-1</sup>Pr), 3.41 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>-pyrrolidine) 3.70 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>-pyrrolidine). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 100.74 MHz): δ = 17.2 (CH<sub>3</sub><sup>-1</sup>Pr), 25.4 (CH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 31.9 (CH<sup>-1</sup>Pr), 49.5 (NCH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 51.9 (NCH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 163.1 (C=Se). FTIR: ν = 2963, 2932, 2868 ν(CH), 1501, 652 ν(CN/C=Se), 938, 907, 869 ν(PN), 690, 652 ν(PS). EI (*m/z*): 762 corresponding to [Cd{<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P(S)NC(Se)NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-η<sup>2</sup>-S,Se<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]. Microanalysis calculated for C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Cd: N = 7.34, C = 34.63, H = 5.77%. Observed: N = 7.01, C = 34.22, H = 5.68%. Crystals suitable for X-ray diffraction analysis were grown from dichloromethane/hexane solution.

[Cd{<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P(Se)NC(S)NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-η<sup>2</sup>-Se,S<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (16). Potassium salt of **5** (0.44 g, 1.22 mmol) and CdCl<sub>2</sub> (0.12 g, 0.61 mmol). White solid. Yield: 0.37 g (80%). M.p. 94–95 °C. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 81.1 MHz): δ = 61.3 (s). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 400 MHz): δ = 1.09–1.18 (m, 24H, CH<sub>3</sub><sup>-1</sup>Pr), 1.80 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 2.32–2.42 (m, 4H, CH<sup>-1</sup>Pr), 3.43 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 3.65 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>-pyrrolidine). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 100.74 MHz): δ = 17.9 (CH<sub>3</sub><sup>-1</sup>Pr), 25.8 (CH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 32.1 (CH<sup>-1</sup>Pr), 49.3 (NCH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 51.2 (NCH<sub>2</sub>-pyrrolidine), 177.7 (C=S). FTIR: ν = 2961, 2931, 2867 ν(CH), 1489, 1246, 994 ν(CN/C=S), 950, 916 ν(PN), 418 ν(PSe). EI (*m/z*): 762 corresponding to [Cd{<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P(Se)NC(S)NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-η<sup>2</sup>-Se,S<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]. Microanalysis calculated for C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Cd: N = 7.34, C = 34.63, H = 5.77%. Observed: N = 7.09, C = 34.59, H = 5.37%.

[Cd{Ph<sub>2</sub>P(S)NC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-η<sup>2</sup>-S,S<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (17). CdCl<sub>2</sub> (0.15 g, 0.45 mmol) and the potassium salt of **6** (0.52 g, 0.868 mmol). White solid. Yield: 0.832 g (87%). M.p. 224–226 °C. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 121.65 MHz): δ = 40.33 (s). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 300 MHz): δ = 1.58 (s (br), 12H, CH<sub>2</sub>-piperidine), 3.94 (s (br), 8H, NCH<sub>2</sub>-piperidine), 7.41 (m, 6H, CH-phenyl), 7.87 (m, 4H, CH-phenyl). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 75.56 MHz): δ = 24.7 (CH<sub>2</sub>-piperidine), 26.3 (CH<sub>2</sub>-piperidine), 47.40 (NCH<sub>2</sub>-piperidine), 128.26 (CH-phenyl), 130.84 (CH-phenyl), 131.19 (CH-phenyl), 174.7 (C=S). FTIR: ν = 2921–2853 ν(CH), 1495, 1278, 998 ν(CN/C=S), 969 ν(PN), 669, 580, 520 ν(PS). EI (*m/z*): 832 corresponding to [Cd{Ph<sub>2</sub>P(S)NC(S)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-η<sup>2</sup>-S,S<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]. Microanalysis calculated for C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Cd: N = 6.73, C = 51.96, H = 4.81%. Observed: N = 6.55, C = 51.79, H = 4.70%.

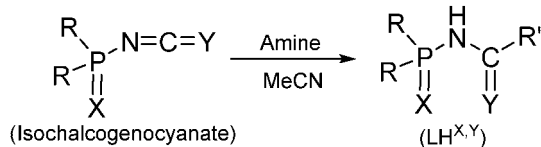
### X-ray crystallographic study

Crystals of compounds **1**, **7** and **8** suitable for X-ray diffraction were obtained from saturated hexane solutions, while compounds **11** and **15** were crystallized from dichloromethane/hexane solutions, as described above. X-ray data were collected with a Bruker APEX CCD diffractometer with Mo-K $\alpha$  radiation. The structures were refined using the software package SHELXTL vers. 6.1.<sup>41</sup> All of the non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were fixed in calculated positions. Absorption correction was applied with one of the following methods, specified in CCDC 986590–986594: multi-scan (SADABS<sup>42</sup>), psi-scan (XPREP<sup>41</sup>), or by face indexing with XPREP and SADABS for other CCD corrections. Further details of the structure analyses are given in Table S1 of the ESI.† **7** and **11** showed substitutional disorder. In the case of **7**, one <sup>i</sup>Pr substituent and a Me group of the other <sup>i</sup>Pr substituent on the phosphorus atom were modelled in two orientations with 50:50% occupancy. In **11**, a phenyl substituent on the phosphorus atom was modelled in two orientations with 58:42% occupancy. In both cases, the components of the disorder were refined anisotropically, applying appropriate restraints, and the hydrogen atoms were fixed in calculated positions with the same occupancies as the disordered non-hydrogen atoms.

## Results and discussion

Ligands **1–5** were prepared by the reaction of the corresponding isochalcogenocyanate (<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(X)NC(Y): **1**: X = S, Y = S; **2**: X = S, Y = O; **3**: X = O, Y = S; **4**: X = S, Y = Se; **5**: X = Se, Y = S) with pyrrolidine, while ligand **6** was obtained in the reaction of Ph<sub>2</sub>P(S)NC(S) with piperidine (Scheme 1). All ligands are air-stable solids except for **4** and **5**, which turn red over one day after exposure to air, although they can be stored under argon almost indefinitely.

Zinc complexes **7–10** were obtained in the reaction of diethylzinc (ZnEt<sub>2</sub>) with the corresponding ligand (**1–3**, **5**) in toluene at ambient temperature (Scheme 2). **11** and **12–17** were prepared in ethanol at room temperature by reacting the potassium derivatives of ligands **1–6** with Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and CdCl<sub>2</sub>, respectively (Scheme 3). All complexes are air-stable crystalline



R = <sup>i</sup>Pr, X = S, Y = S, R' = pyrrolidinyl (**1**)

R = <sup>i</sup>Pr, X = S, Y = O, R' = pyrrolidinyl (**2**)

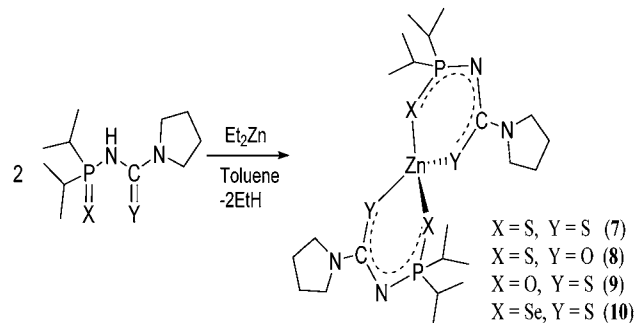
R = <sup>i</sup>Pr, X = O, Y = S, R' = pyrrolidinyl (**3**)

R = <sup>i</sup>Pr, X = S, Y = Se, R' = pyrrolidinyl (**4**)

R = <sup>i</sup>Pr, X = Se, Y = S, R' = pyrrolidinyl (**5**)

R = Ph, X = S, Y = S, R' = piperidinyl (**6**)

Scheme 1 Synthesis of ligands **1–6**.



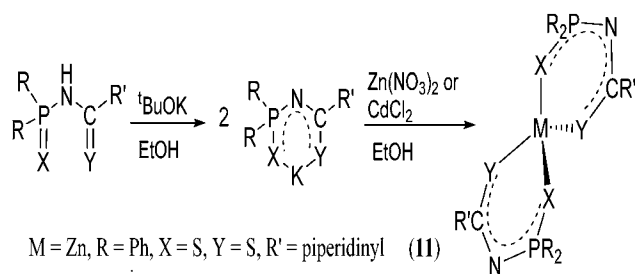
Scheme 2 Synthesis of complexes **7–10**.

solids and are soluble in a variety of solvents, such as hexane, acetonitrile, ethanol, toluene, tetrahydrofuran and dichloromethane.

### Spectroscopic and structural analyses

The FTIR spectra of ligands **1–6** show the keto form, R<sub>2</sub>P(X)NHC(Y)R (X, Y = O, S, Se), as the predominant tautomer in the solid state, which is consistent with previous reports relating to similar ligands.<sup>43</sup> Accordingly, the spectra exhibit absorptions at  $\approx 3226 \text{ cm}^{-1}$ , corresponding to  $\nu(\text{NH})$ ,  $1480 \text{ cm}^{-1}$ , indicative of  $\nu(\text{C–N})$ , and  $870 \text{ cm}^{-1}$ , which is characteristic of  $\nu(\text{P–N})$ . In the case of compounds containing N(H)–C=Y (Y = S, Se), the stretching vibration  $\nu(\text{C=Y})$  is strongly coupled to  $\nu(\text{C–N})$ , and several absorptions that may be associated with both vibration modes are observed.<sup>44,45</sup> Hence **1**, **3**, **5** and **6** show three absorptions for  $\nu(\text{CN/C=Y})$ , in the regions  $1570\text{--}1395 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1420\text{--}1260 \text{ cm}^{-1}$  and  $1140\text{--}940 \text{ cm}^{-1}$ , while **4** exhibits two absorptions in the regions  $1500\text{--}1400$  and  $700\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ . The absorptions related to the  $\nu(\text{C=O})$  and  $\nu(\text{P=X})$  are: **2**,  $\nu(\text{C=O})$   $1630 \text{ cm}^{-1}$ ; **3**,  $\nu(\text{P=O})$   $1148 \text{ cm}^{-1}$ ; **1**, **2**, **4**, and **6**,  $\nu(\text{P=S})$   $\sim 690 \text{ cm}^{-1}$ ; and **5**,  $\nu(\text{P=Se})$   $488 \text{ cm}^{-1}$ .

The FTIR spectra of **7–17** show the characteristic absorptions expected upon chelation of the anionic ligand to the metal center through the X and Y donors. After coordination, the  $\nu(\text{NH})$  absorption is absent, while the  $\nu(\text{P=X})$  and  $\nu(\text{C=Y})$



M = Zn, R = Ph, X = S, Y = S, R' = piperidinyl (**11**)

M = Cd, R = <sup>i</sup>Pr, X = S, Y = S, R' = pyrrolidinyl (**12**)

M = Cd, R = <sup>i</sup>Pr, X = S, Y = O, R' = pyrrolidinyl (**13**)

M = Cd, R = <sup>i</sup>Pr, X = O, Y = S, R' = pyrrolidinyl (**14**)

M = Cd, R = <sup>i</sup>Pr, X = S, Y = Se, R' = pyrrolidinyl (**15**)

M = Cd, R = <sup>i</sup>Pr, X = Se, Y = S, R' = pyrrolidinyl (**16**)

M = Cd, R = Ph, X = S, Y = S, R' = piperidinyl (**17**)

Scheme 3 Synthesis of complexes **11–17**.

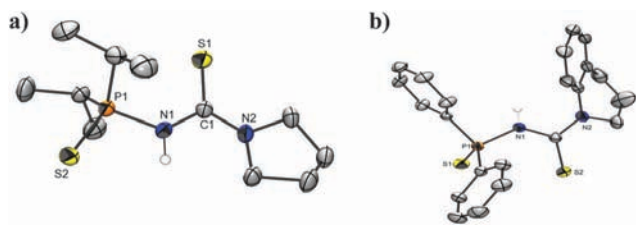
vibrations are shifted to lower wavenumbers, which is indicative of M–(X,Y) coordination. In addition, both the  $\nu(\text{P-N})$  and  $\nu(\text{C-N})$  absorptions are shifted to higher wavenumbers, which is in agreement with an increase in bond order due to the redistribution of the electronic density around the XPNCY ring skeleton.

In the multi-nuclear NMR study, all signals for ligands **1–6** are consistent with the proposed keto tautomers.  $^1\text{H}$  NMR spectra show the resonance assigned to the NH moiety in the range  $\delta$  4.72–7.11 ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra show a singlet resonance that is shifted to low-field on going from O to S to Se, consistent with decreased negative hyperconjugation on the phosphorus atom (**3**,  $\delta$  65.0 ppm ( $X = \text{O}$ ); **1**, **2**, and **4**,  $\delta$  94.1–101.7 ppm ( $X = \text{S}$ ); **5**,  $\delta$  102.4 ppm ( $X = \text{Se}$ ); and **6**,  $\delta$  53.1 ppm ( $X = \text{S}$ ,  $R = \text{Ph}$ )). In the  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra, the characteristic resonance of the C=Y fragment is observed at  $\delta$  153.1 ppm for **2** ( $Y = \text{O}$ ),  $\delta \sim 178.0$  ppm for **1**, **3**, **5**, and **6** ( $Y = \text{S}$ ), and  $\delta$  173.3 ppm for **4** ( $Y = \text{Se}$ ).

The NMR spectra of the Zn(II) and Cd(II) complexes show similar features to those of the ligands. It is noteworthy that the NH resonance signal is absent, and that resonances are shifted to high-field as result of chelate formation with concomitant electronic density redistribution along the XPNCY fragment.

Single crystals of **1** suitable for X-ray diffraction analysis were obtained from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ . Details of the crystal collection and refinement are given in Table S1 of the ESI.† The molecular structure is shown in Fig. 1, along with selected bond lengths and angles. **1** crystallizes in the monoclinic space group  $P2(1)/n$ , and no significant intermolecular contacts are observed. The molecular structure confirms that the predominant tautomer, both in the solid state and solution, is the ketoamine form, as observed in the FTIR and NMR spectra and as reported for the related  $\text{R}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{R}^{4,27,29-33}$  ligands and  $\text{R}_2\text{P}(\text{X})\text{NHP}(\text{Y})\text{R}_2$  imidophosphinates.<sup>26</sup> The sulfur atoms in **1** are oriented in an *anti* fashion and are almost coplanar to the plane subtended by the PNC moiety (deviation +0.27 Å S1, –0.24 Å S2). This configuration of the sulfur atoms may stem from a weak S··H intermolecular interaction (2.779 Å; S··N 3.501 Å) between the sulfur atom bound to the electron-rich diisopropylphosphine moiety and the hydrogen atom on the imide fragment.

The structure of the related ligand  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{S})(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N})^{40}$  also shows an *anti* disposition of the sulfur atoms, but in this case the dihedral angle of the main planes defined by the SPN



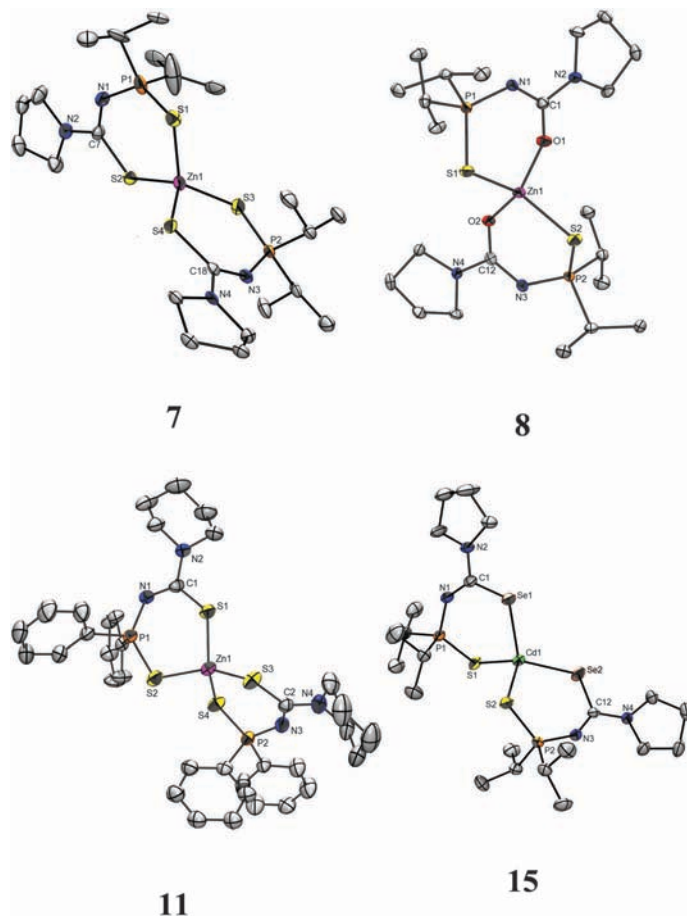
**Fig. 1** Molecular structures of **1** (a) and  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{S})(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N})^{40}$  (b) at the 50% probability level. Most hydrogen atoms have been omitted for clarity. The structure of (b) has been redrawn from CIF 236537. Selected bond lengths (Å) and angles ( $^\circ$ ) for **1**: P1–S2 1.9421(7), P1–N1 1.6993(15), N1–H1 0.878(18), N1–C1 1.373(2), C1–S1 1.6753(18), C1–N2 1.332(2), P1–N1–C1 130.38(12), S1–C1–N1 122.44(13), S2–P1–N1 106.31(6).

atoms and the SCN atoms is substantially more acute,  $65^\circ$  vs.  $171.5^\circ$  in **1**, which is most likely due to the additional stabilization of a weak  $\pi \cdots \pi$  interaction of 5.470 Å between the two phenyl rings on phosphorus and the tetrahydroquinoline (Fig. 1). The P–S, C–S, N–P, and N–C bond lengths are consistently shorter than the sum of covalent radii of the corresponding atoms ( $P_{\text{cov}} = 1.07$  Å,  $S_{\text{cov}} = 1.05$  Å,  $C_{\text{sp}^2\text{cov}} = 0.73$  Å,  $N_{\text{cov}} = 0.71$  Å),<sup>46</sup> which implies double bond character and therefore electron  $\pi$  delocalization along the entire SPNCSN fragment.

The molecular structures of **7**, **8**, **11** and **15** are depicted in Fig. 2. The coordination geometry about the metal centers is tetrahedral, with mean bond angles of  $110.5^\circ$ ,  $109.4^\circ$ ,  $109.5^\circ$ , and  $109.5^\circ$  for **7**, **8**, **11**, and **15**, respectively. The mean bite angles are more acute, as may be anticipated for the constrictions imposed by the ligand framework around the metal centers ( $104.9^\circ$  for **7**,  $105.8^\circ$  for **8**,  $108.9^\circ$  for **11**, and  $104.1^\circ$  for **15**). The Zn–S bond lengths found in **7**, **8** and **11** are in the range 2.3039(9)–2.4289(12) Å, while the Zn–O bond lengths in **8** are 1.949(2) and 1.967(2) Å. They all are comparable to those in  $[\text{Zn}\{\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\eta^2\text{-S}_2\text{S}_2\}]^{29}$  and  $[\text{Zn}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{S})\text{NP}(\text{O})\text{O}^-\text{Pr-}\eta^2\text{-S}_2\text{O}_2\}]^{44}$  (mean Zn–S, and Zn–O bond lengths: 2.2980 Å and 1.9599 Å, respectively). **15** exhibits mean Cd–S and Cd–Se bond lengths of 2.5474 and 2.6097 Å, respectively, which are comparable to those found in complexes  $[\text{Cd}(\text{N}(\text{SCNR}_2)_2)_2]$  ( $R = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ )<sup>22</sup> and  $[\text{Cd}(\text{N}(\text{Pr}_2\text{PSe})_2)_2]^{47}$  of 2.5065 and 2.6277 Å, respectively. In general, the bond lengths described so far are marginally longer than the sum of the respective covalent radii (Zn–S, 2.30 Å; Zn–O, 1.91 Å; Cd–S, 2.49 Å; Cd–Se, 2.64 Å), in accordance with single metal–chalcogen bonds.<sup>46</sup> All complexes can be described as spirocycles made of two fused six-membered rings with half-chair conformations, in which the phosphorus atoms are in the apex positions.

### Thermal behavior

Thermal analyses (TGA and DSC) in the range 25–600 °C were conducted to evaluate the thermal behavior of complexes **7–17**, and to ascertain the temperature of decomposition. The TGA/DSC results are tabulated in Table 1. Similar thermal behavior was consistently observed for all complexes. Thermal stability is observed up to 275 °C for the Zn complexes **7–11**, and up to 200 °C for the Cd complexes **12–17**. At higher temperatures, all complexes decompose cleanly, with just one pathway of decomposition that ends at  $\sim 400$  °C for the Zn complexes and at  $\sim 375$  °C for the Cd complexes. The final residue can be associated with the corresponding metal chalcogenide; in the case of mixed complexes ( $\text{ML}^{\text{X,Y}}$ ), it is related to the heavier chalcogenide. In general, the DSC curves exhibit two principal endothermic processes. The first is the melting temperature, and the second is attributed to thermal decomposition of the complexes, resulting in the metal sulfides or selenides. In order to evaluate the decomposition of the proposed complexes, thermolysis was carried out in three steps, using the TGA/DSC results to fix the temperature in the muffle, and FTIR spectroscopy in KBr pellets was carried out to monitor the progress of the pyrolysis. Samples were heated at  $\sim 50$  °C less than the decomposition temperature; at this point the spectra



**Fig. 2** Molecular structures of **7**, **8**, **11** and **15** at the 30% probability level (hydrogen atoms have been omitted for clarity). Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **7**: Zn1–S1 2.3143(13), Zn1–S2 2.4289(12), Zn1–S3 2.3841(12), Zn1–S4 2.3204(12), S1–P1 2.2195(16), S2–C7 1.918(4), C7–N1 1.246(5), P1–N1 1.548(3), S1–Zn1–S2 99.78(4), S4–Zn1–S3 104.93(4), S1–Zn1–S3 124.09(4), S1–Zn1–S4 101.44(5), S2–Zn1–S3 106.27(5), S2–Zn1–S4 121.90(4), Zn1–S2–C7 118.72(14), Zn1–S1–P1 104.17(6), S1–P1–N1 125.69(15), P1–N1–C7 123.6(3). **8**: Zn1–O1 1.949(2), Zn1–S1 2.3039(9), Zn1–O2 1.967(2), Zn1–S2 2.3200(8), O1–C1 1.287(3), S1–P1 2.0274(11), P1–N1 1.608(2), C1–N1 1.337(4), Zn1–O1–C1 128.22(19), Zn1–S1–P1 96.65(4), P1–N1–C1 126.6(2), O1–Zn1–S1 105.81(6), O2–Zn1–S2 105.69(6), O1–Zn1–O2 108.49(9), O1–Zn1–S2 110.54(7), S1–Zn1–O2 108.51(6), S1–Zn1–S2 117.55(3). **11**: Zn1–S1 2.3174(8), Zn1–S2 2.3426(8), Zn1–S3 2.3135(8), Zn1–S4 2.3381(8), S1–C1 1.745(3), S2–P1 2.0038(10), C1–N1 1.315(3), P1–N1 1.600(2), S1–Zn1–S2 108.00(3), S3–Zn1–S4 109.75(3), S1–Zn1–S3 115.40(3), S1–Zn1–S4 105.58(3), S2–Zn1–S3 104.12(3), S2–Zn1–S4 114.26(3), Zn1–S1–C1 109.46(10), Zn1–S2–P1 95.79(3), S2–P1–N1 118.35(9), P1–N1–C1 126.68(18). **15**: Cd1–Se1 2.6329(8), Cd1–S1 2.5476(15), Cd1–Se2 2.5866(9), Cd1–S2 2.5472(14), S1–P1 2.0195(18), Se1–C1 1.916(5), C1–N1 1.311(6), P1–N1 1.606(4), Se1–Cd1–S1 102.36(2), Se2–Cd1–S2 105.92(3), Se1–Cd1–S2 105.72(4), Se1–Cd1–Se2 117.25(3), S1–Cd1–S2 111.97(5), S1–Cd1–Se2 113.51(4), Se1–C1–N1 129.2(3), S1–P1–N1 118.27(16), P1–N1–C1 133.9(3).

**Table 1** TGA and DSC results for each complex

Compound	Decomposition stage		<i>T</i> range of decomposition (°C)	DSC peak: <i>T</i> at maximum peak height (°C)	Melting point (°C)	Obtained residue (%)
	1st stage	2nd stage				
<b>7</b>	250	350	100	310	138–140	24.60
<b>8</b>	250	350	100	284	91–92	16.77
<b>9</b>	250	475	225	313	198–199	20.68
<b>10</b>	200	450	250	323	109–110	30.88
<b>12</b>	350	400	150	354	128–129	6.42
<b>13</b>	150	350	200	306	142–144	11.49
<b>14</b>	250	500	250	325	178–179	20.66
<b>15</b>	275	375	100	335	150–151	22.88
<b>16</b>	275	475	200	320	94–95	20.82

only exhibited the loss of hydration water. The next measurement was recorded at the temperature observed in the thermogram, which gave the maximum decomposition rate. Almost all

absorptions due to the organic vibrations vanished, and the intensities of the absorptions due to metal–chalcogen vibrations began to rise; e.g. **8** showed a broad band at 450 cm<sup>-1</sup> and a weak

one at  $620\text{ cm}^{-1}$  (Fig. S1, ESI<sup>†</sup>). Final experiments were performed at  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , where the FTIR spectra showed the complete absence of absorptions attributed to organic vibrations, while those due to metal–chalcogen vibrations were clearly visible, e.g. **8**  $\nu$ :  $1149\text{--}1039\text{ cm}^{-1}$ ,  $620$  and  $450\text{ cm}^{-1}$  (Zn–O vibrations).<sup>48–50</sup>

SEM-EDS and XRPD analyses of the pyrolysis residues were performed for complexes **8** and **13** (S,O-mixed Zn and Cd complexes, respectively). For **8**, the chemical composition is S (0.57%), O (50.57%) and Zn (48.86%), giving 99% ZnO in the hexagonal structure, according to the XRPD pattern (Fig. S2, ESI<sup>†</sup>), which is consistent with the FTIR results. However, **13** gives a composite of CdO and CdS. Accordingly, the EDS analysis shows S: 16.81%, O: 32.40%, and Cd: 50.79%, where 58% of the sample is CdO. The SEM images shown in Fig. 3 provide additional evidence for this fact. In Fig. 3a, the irregular material exhibits a few crystals of CdS encrusted on the surface of CdO, while Fig. 3b shows crystals of CdS. These two components were also identified by XRPD analysis (Fig. S3, ESI<sup>†</sup>, cubic CdO and hexagonal CdS). The presence of oxides is attributed to handling the sample in air. As far as we know, there is no other report on the production of a mixture such as the one described, in which two metallic chalcogenides are obtained from the same SSP. In a recent report, XPS experiments showed the presence of both the unoxidized and oxidized forms of iron sulfide in the as-deposited films obtained from  $\text{Fe}(\text{SON}(\text{CN}^{\dagger}\text{Pr}_2)_2)_3$ , a fact that can be ascribed to handling the samples in air.<sup>19</sup>  $[\text{Ni}\{\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{Se})^{\dagger}\text{Pr}_2\text{-}\eta^2\text{-S,S}\}_2]$  leads to the deposition of films of nickel phosphide or nickel selenide, depending on the deposition temperature. In the same report, a  $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}/\text{Ni}_2\text{P}$  heterostructure was obtained by the deposition of a layer of nickel phosphide at  $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ , followed by deposition of a nickel selenide film at  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .<sup>51</sup> It is also important to note that  $[\text{Ni}\{\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Te})^{\dagger}\text{Pr}_2\text{-}\eta^2\text{-Se,Te}\}_2]$ <sup>52</sup> leads to the deposition of the heavier nickel chalcogenides, as was also observed for  $[\text{Ni}\{\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{Se})^{\dagger}\text{Pr}_2\text{-}\eta^2\text{-S,S}\}_2]$ .<sup>51</sup> A similar behavior was observed for the zinc and cadmium sulfide films obtained from SSPs with mixed S,O-biuret ligands.<sup>22</sup>

In order to assess the behavior of our O,S-mixed complexes as SSPs of thin films, we carried out preliminary studies on the deposition of thin films *via* AA-CVD with **13** and **14** at  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectively. The EDS analyses of both films exhibit essentially metal-enriched CdS; only the film obtained with the ligand containing a P=O group (**14**) shows a high carbon residue (15.71% S, 16.06% Cd and 68.21% C).

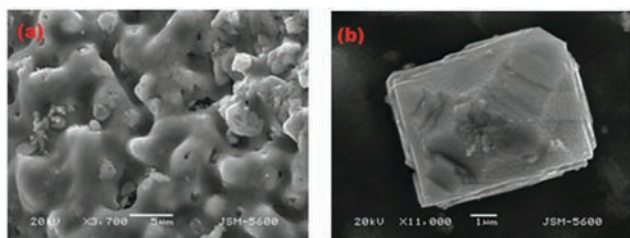


Fig. 3 SEM images of the thermolysis residue of cadmium compound **13**: (a) irregular surface with CdS encrusted crystals. (b) CdS crystals encrusted on the surface.

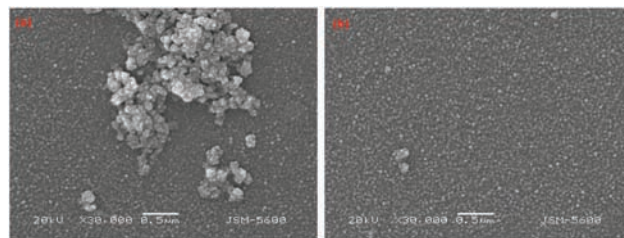


Fig. 4 SEM images of the as-deposited thin film obtained from **13** *via* AA-CVD. (a) Clusters over a nanostructured surface. (b) Uniform nanoparticulate surface.

The EDS analysis shows that the as-deposited films of **13** are composed of 45.45% S and 54.55% Cd, and is consistent with the results of the GAXRD experiment, in which only the diffraction pattern of hexagonal CdS was observed (Fig. S4, ESI<sup>†</sup>). SEM images (Fig. 4) of this deposit exhibit irregular clusters on a uniform nano-particulate surface, while the films obtained from **14** (Fig. S5, ESI<sup>†</sup>) show amorphous material on a quasi-regular nano-particulate surface. Despite the topological imperfections observed, it is important that only CdS is obtained, in contrast to the mixture achieved in the thermolysis experiments without Ar atmosphere. It also seems advantageous to use ligands with the heavier donor atom (sulfur in this case) attached to the phosphorous atom, in order to prevent organic residues on films.

## Conclusions

We have reported the syntheses and structures of Zn and Cd complexes **7–17**. In all cases, single-crystal X-ray structures showed bis-chelates with distorted tetrahedral geometries around the metal centers. Six-membered metallacycles were obtained upon complexation. TGA of the complexes showed a clean single-step decomposition pathway in all cases, with residues that could be related to the corresponding metal chalcogenides. FTIR spectra of the thermolysis products at the point of maximum decomposition showed the absence of most of the absorptions due to the organic moieties, while absorptions due to metal–chalcogen vibrations were better resolved; this fact was also confirmed by the corresponding SEM-EDS and XRPD analyses. **13** and **14** were used as SSPs for preliminary depositions of cadmium sulfide thin films by AA-CVD. The SEM-EDS and GAXRD of the films showed that the deposits were essentially CdS. The preliminary deposition studies presented herein evidence the suitability of the proposed complexes as SSPs of nanocrystals or thin films of metal chalcogenides. Further research will be focused on this topic.

## Acknowledgements

We gratefully acknowledge support from UNAM-DGAPA (Project Grant IN201311). I. D. Rojas-Montoya is thankful to CONACyT for a PhD fellowship. We thank Antonio Morales Espino, Mario Monroy Escamilla and Dr Carlos R. Magaña Zavala for the XRPD and SEM analyses.

## Notes and references

- 1 H. E. Toma, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2003, **14**, 845–869.
- 2 T. Trindade, P. O'Brien and X.-m. Zhang, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 523–530.
- 3 A. N. Gleizes, *Chem. Vap. Deposition*, 2000, **6**, 155–173.
- 4 D. A. Safin, A. Klein, M. G. Babashkina, H. Nöth, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov and H. Kozłowski, *Polyhedron*, 2009, **28**, 1504–1510.
- 5 M. A. Malik, M. Afzaal and P. O'Brien, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4417–4446.
- 6 D. M. Frigo, O. F. Z. Khan and P. O'Brien, *J. Cryst. Growth*, 1989, **96**, 989–992.
- 7 M. B. Hursthouse, M. A. Malik, M. Motevalli and P. O'Brien, *Organometallics*, 1991, **10**, 730–732.
- 8 M. B. Hursthouse, M. A. Malik, M. Motevalli and P. O'Brien, *Polyhedron*, 1992, **11**, 45–48.
- 9 O. B. Ajayi, O. K. Osuntola, I. A. Ojo and C. Jeynes, *Thin Solid Films*, 1994, **248**, 57–62.
- 10 C. Byrom, M. A. Malik, P. O'Brien, A. J. P. White and D. J. Williams, *Polyhedron*, 2000, **19**, 211–215.
- 11 Y. Takahashi, R. Yuki, M. Sugiura, S. Motojima and K. Sugiyama, *J. Cryst. Growth*, 1980, **50**, 491–497.
- 12 B. O. Dabbousi, P. J. Bonasia and J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 3186–3188.
- 13 D. Barreca, E. Tondello, D. Lydon, T. R. Spalding and M. Fabrizio, *Chem. Vap. Deposition*, 2003, **9**, 93–98.
- 14 D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maragno, E. Tondello and C. Sada, *Chem. Vap. Deposition*, 2004, **10**, 229–236.
- 15 K. Ramasamy, M. A. Malik, P. O'Brien and J. Raftery, *Dalton Trans.*, 2009, 2196–2200.
- 16 J. J. Vittal and M. T. Ng, *Acc. Chem. Res.*, 2006, **39**, 869–877.
- 17 K. Ramasamy, M. A. Malik, P. O'Brien and J. Raftery, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2009, **1145**, MM04-40.
- 18 K. Ramasamy, M. A. Malik, P. O'Brien and J. Raftery, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 1460–1463.
- 19 K. Ramasamy, M. A. Malik, M. Helliwell, F. Tuna and P. O'Brien, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 8495–8503.
- 20 K. Ramasamy, M. A. Malik, P. O'Brien, J. Raftery and M. Helliwell, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 6328–6340.
- 21 K. Ramasamy, M. A. Malik, J. Raftery, F. Tuna and P. O'Brien, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 4919–4930.
- 22 K. Ramasamy, M. A. Malik, M. Helliwell, J. Raftery and P. O'Brien, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 1471–1481.
- 23 M. Afzaal, S. M. Aucott, D. Crouch, P. O'Brien, J. D. Woollins and J. H. Park, *Chem. Vap. Deposition*, 2002, **8**, 187–189.
- 24 M. Afzaal, D. Crouch, M. A. Malik, M. Motevalli, P. O'Brien and J.-H. Park, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 639–640.
- 25 T. Q. Ly and J. D. Woollins, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **176**, 451–481.
- 26 C. Silvestru and J. E. Drake, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **223**, 117–216.
- 27 F. D. Sokolov, V. V. Brusko, N. G. Zabirow and R. A. Cherkasov, *Curr. Org. Chem.*, 2006, **10**, 27–42.
- 28 M. G. Zimin, G. A. Lazareva, N. I. Savelieva, R. G. Islamov, N. G. Zabirow, V. F. Toropova and A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.*, 1982, **52**, 1573–1581.
- 29 F. D. Sokolov, D. A. Safin, N. G. Zabirow, V. V. Brusko, B. I. Khairutdinov, D. B. Krivolapov and I. A. Litvinov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 2027–2034.
- 30 D. A. Safin, M. G. Babashkina, F. D. Sokolov and N. G. Zabirow, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 1133–1135.
- 31 F. D. Sokolov, N. G. Zabirow, L. N. Yamalieva, V. G. Shtyrlin, R. R. Garipov, V. V. Brusko, A. Y. Verat, S. V. Baranov, P. Mlynarz, T. Glowiak and H. Kozłowski, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 2087–2096.
- 32 A. Y. Verat, V. G. Shtyrlin, B. I. Khairutdinov, F. D. Sokolov, L. N. Yamalieva, D. B. Krivolapov, N. G. Zabirow, I. A. Litvinov and V. V. Klochkov, *Mendeleev Commun.*, 2008, **18**, 150–152.
- 33 M. G. Babashkina, D. A. Safin, M. Bolte and A. Klein, *Acta Chim. Slov.*, 2010, **57**, 475–479.
- 34 M. Borzechowska, V. Trush, I. Turowska-Tyrk, W. Amirkhanov and J. Legendziewicz, *J. Alloys Compd.*, 2002, **341**, 98–106.
- 35 L. G. Shaidarova, A. V. Gedmina, V. V. Brusko, N. G. Zabirow, N. A. Ulakhovich and G. K. Budnikov, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2002, **75**, 919–925.
- 36 O. Navrátil, E. Herrmann, N. T. T. Chau, C. Teab and J. Smola, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1993, **58**, 798–805.
- 37 T. V. Baulina, I. B. Goryunova, P. V. Petrovskii, E. I. Matrosov, E. I. Goryunov and E. E. Nifant'ev, *Dokl. Chem.*, 2006, **409**, 129–132.
- 38 D. C. Cupertino, R. W. Keyte, A. M. Z. Slawin and J. D. Woollins, *Polyhedron*, 1998, **17**, 4219–4226.
- 39 M. Necas, M. R. S. J. Foreman, J. Marek, J. D. Woollins and J. Novosad, *New J. Chem.*, 2001, **25**, 1256–1263.
- 40 V. Montiel-Palma, E. Huitrón-Rattinger, S. Cortés-Llamas, M.-Á. Muñoz-Hernández, V. García-Montalvo, E. López-Honorato and C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 3743–3750.
- 41 G. M. Sheldrick, *SHELXTL, Version 6.0*, Bruker AXS, Inc., Madison, WI, USA, 2000.
- 42 G. M. Sheldrick, *SAINT-Plus, Version 6.0*, Bruker AXS, Inc., Madison, WI, USA, 2000.
- 43 D. J. Birdsall, J. Green, T. Q. Ly, J. Novosad, M. Necas, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins and Z. Zak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 1445–1452.
- 44 N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, 1990.
- 45 G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, 2004.
- 46 B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán and S. Alvarez, *Dalton Trans.*, 2008, 2832–2838.
- 47 D. Cupertino, D. J. Birdsall, A. M. Z. Slawin and J. D. Woollins, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **290**, 1–7.
- 48 C. P. Rezende, J. B. d. Silva and N. D. S. Mohallem, *Braz. J. Phys.*, 2009, **39**, 248–251.
- 49 F. Li, Q. Li and Y. Chen, *J. Lumin.*, 2012, **132**, 2114–2121.
- 50 Z. Yaakob, D. Jafar Khadem, S. Shahgaldi, W. R. Wan Daud and S. M. Tasirin, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 8388–8394.
- 51 A. Panneerselvam, M. A. Malik, M. Afzaal, P. O'Brien and M. Helliwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2420–2421.
- 52 S. D. Robertson, T. Chivers, J. Akhtar, M. Afzaal and P. O'Brien, *Dalton Trans.*, 2008, 7004–7011.