

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Materiales

La sección experimental de este trabajo se llevó a cabo utilizando los siguientes materiales:

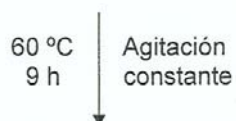
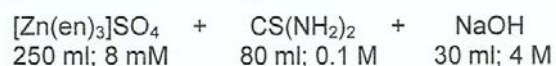
1. Portaobjetos de vidrio, obtenidos comercialmente, Corning 2947.
2. Acetona, C_3H_6O , marca Merck, grado analítico, pureza de 99.5%.
3. Sulfato de zinc heptahidratado, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, marca J.T. Baker, pureza de 99.81%.
4. Etilendiamina, $(CH_2)_2(NH_2)_2$, marca Aldrich, pureza de 99%.
5. Etanol absoluto, C_2H_5OH , marca Merck grado analítico, pureza de 99.8%.
6. Hidróxido de sodio, NaOH, marca Merck, pureza de 99%, empleado como proviene de fábrica.
7. Tiourea, $CS(NH_2)_2$, marca Aldrich, pureza de 99%, empleado como proviene de fábrica.
8. Nitrato de cadmio tetrahidratado $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, marca Aldrich, pureza de 98%, empleado como proviene de fábrica.

Métodos

Síntesis de Películas Delgadas y Polvo de ZnS

Con el fin de obtener películas delgadas y polvo de ZnS se utilizó el método de depósito por baño químico reportado por C. Cruz Vázquez *et al.* ⁽²⁵⁾ (figura 19).

La ecuación que resume la reacción llevada a cabo para sintetizar polvo y películas delgadas de ZnS es la siguiente:



Películas delgadas y polvo de ZnS

El complejo $[\text{Zn(en)}_3]\text{SO}_4$ se sintetizó por el método reportado en trabajos anteriores ⁽²⁵⁾. Este complejo se utilizó como fuente de iones Zn^{+2} . El NaOH se utilizó para hidrolizar la tiourea, la cual sirvió como fuente de iones S^{-2} en la reacción de depósito por baño químico. Los parámetros de reacción a controlar fueron: la temperatura, la agitación, el pH, el tiempo de reacción y la concentración de las soluciones.

Se sintetizaron películas delgadas de ZnS de dos y cuatro depósitos. Las películas de dos depósitos se obtuvieron sumergiendo 5 sustratos de vidrio en la solución de reacción y, una vez depositadas las películas de ZnS sobre los sustratos, se sumergieron consecutivamente en otra solución de reacción con las mismas características de la primera. Las películas de cuatro depósitos se fabricaron a partir de cuatro inmersiones consecutivas de sustratos de vidrio en cuatro soluciones de reacción bajo las mismas condiciones.

Por cada reacción de depósito por baño químico, se obtuvo, paralelamente a las películas delgadas, un precipitado de ZnS de color blanco grisáceo (polvo de ZnS).

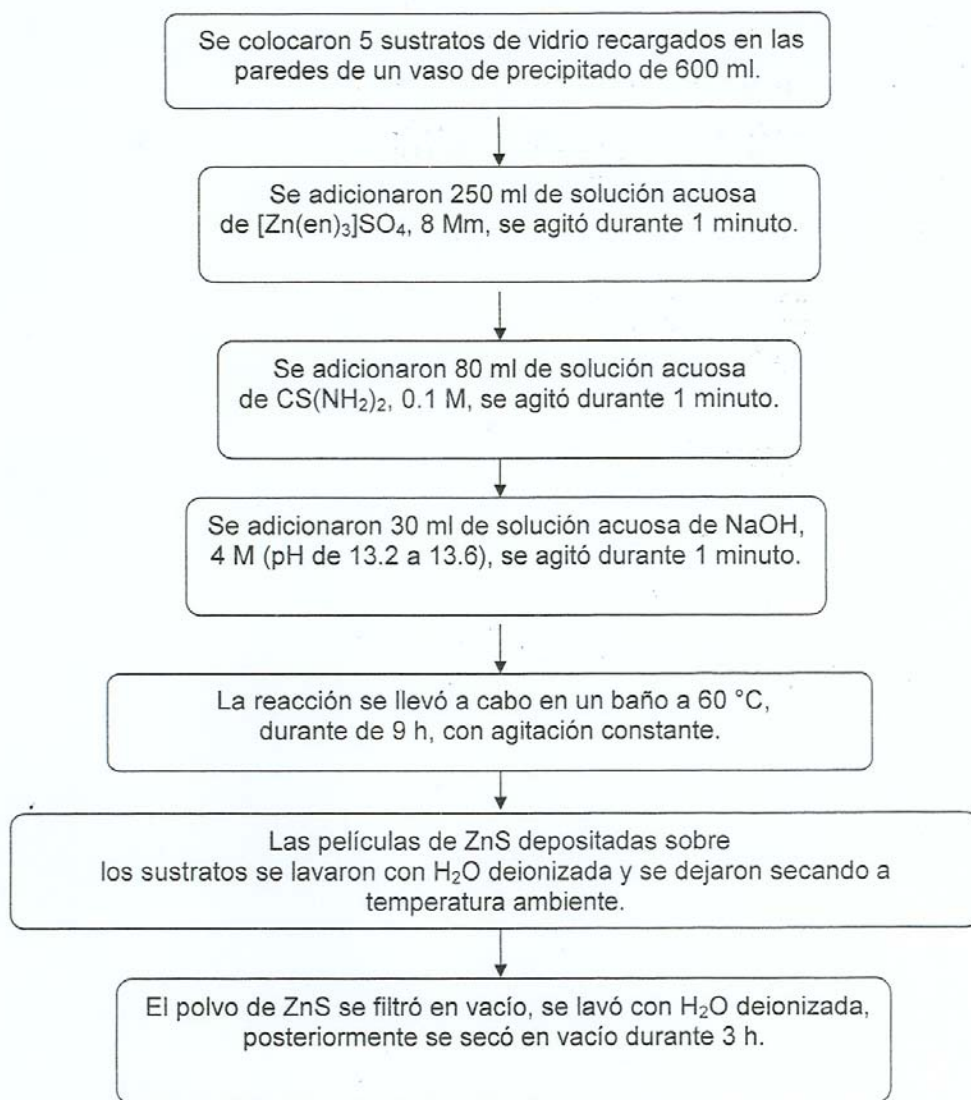
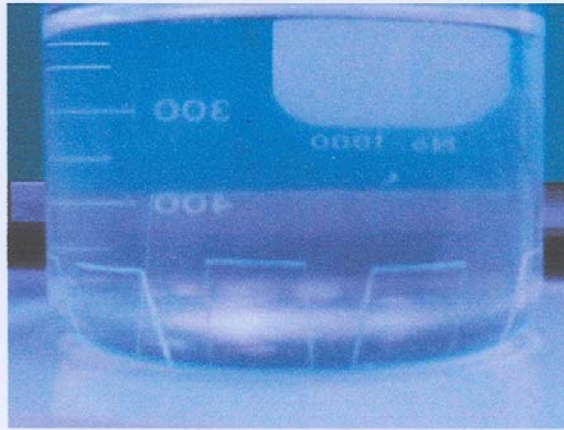


Figura 19. Método de depósito por baño químico utilizado para obtener películas delgadas y polvo de ZnS.



(a)



(b)

Figura 20. (a) Sustratos de vidrio utilizados para depositar película delgada de ZnS, y (b) baño a temperatura constante y agitador mecánico para llevar a cabo la reacción de depósito por baño químico.

Tratamiento Químico de Películas Delgadas de ZnS

Las películas delgadas de ZnS tratadas químicamente, se obtuvieron llevando a cabo el siguiente procedimiento:

1. Se colocaron 5 películas delgadas de ZnS recargadas en las paredes de un vaso de precipitado de 100 ml.
2. Se adicionaron 50 ml de una solución acuosa de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M en el vaso de precipitado en el cual se encontraban las películas delgadas de ZnS.
3. La reacción se llevó a cabo en un baño a 30 °C, durante 24 h, sin agitación.
4. Después de 24 h de reacción, se extrajeron las películas de la solución de reacción, las cuales mostraron un color amarillo claro. Posteriormente, se lavaron con unas gotas de H_2O deionizada para remover solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
5. Las películas se secaron en vacío durante 1 h.

Tratamiento Químico de Polvo de ZnS

El polvo de ZnS tratado químicamente se obtuvo mediante el procedimiento que se describe a continuación:

1. Se pesaron 0.060 g de polvo de ZnS.
2. Se adicionaron 50 ml de una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.848 mM en un vaso de precipitado de 50 ml. (Relación de $\text{ZnS}:\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de 1:3 moles).
3. Se adicionó el polvo de ZnS a la solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.848 mM.
4. La reacción se llevó a cabo en un baño a 50 °C utilizando agitación magnética durante 24 h.
5. Después de 24 h de reacción se filtró la solución de reacción en vacío, el polvo resultante se lavó con 10 ml de agua deionizada y se secó en vacío durante 3 h.
6. Se elaboró la pastilla de polvo de ZnS modificado químicamente.

Fabricación de Pastillas de ZnS:Cd

Se homogenizaron 0.060 g del polvo obtenido (cantidad suficiente para elaborar una pastilla con un espesor aproximadamente de 0.8 mm) utilizando un mortero y pistilo. El polvo homogenizado se colocó en un molde para fabricar pastillas y posteriormente se comprimió por medio de una prensa hidráulica, aplicando 0.5 toneladas de presión durante 3 min.

Tratamiento Térmico de los Materiales Obtenidos

Tanto las películas delgadas como el polvo de ZnS tratados químicamente con $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fueron sometidos a tratamiento térmico, con el fin de llevar a cabo la oxidación de las muestras y, al mismo tiempo, favorecer la cristalinidad de las mismas.

El tratamiento térmico o sinterizado de las pastillas de ZnS tratadas químicamente se llevó a cabo en atmósfera de aire utilizando un horno Thermolyne 1300, colocando las pastillas en un crisol de porcelana. La temperatura de sinterizado fue de 700 °C, durante un tiempo de calentamiento de 24 h.

El tratamiento térmico de las películas delgadas de ZnS de dos y cuatro depósitos tratadas químicamente, se llevó a cabo usando el mismo horno. La temperatura de tratamiento térmico fue de 400 °C y los tiempos de calentamiento fueron de 3 h, 6 h y 9 h, en atmósfera de aire.

Caracterización

La caracterización de las películas delgadas y polvo de ZnS tratados químicamente con $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y con posterior tratamiento térmico, se llevó a cabo de la siguiente manera:

1. **Luminiscencia Térmicamente Estimulada (TL).** Las curvas de emisión termoluminiscente de pastillas sinterizadas de polvo de ZnS tratado químicamente, fueron obtenidas en un equipo marca RISØ TL/OSL modelo TL-DA-15, equipado con una fuente de radiación β de ^{90}Sr . Las

irradiaciones se realizaron a una razón de 5 Gy/min. Las mediciones de TL se llevaron a cabo en atmósfera de N_2 , con una razón de calentamiento de 5 °C/s; desde la temperatura de laboratorio hasta 450 °C.

2. **Mediciones de Fotorrespuesta.** Las mediciones de fotorrespuesta de las películas delgadas de ZnS tratadas química y térmicamente se realizaron mediante un arreglo experimental, el cual consta de los siguientes componentes:

- a) Lámpara de xenón con una potencia de 300 W.
- b) Filtro número 03FCG001 tipo UG1 marca Melles Griot: permite la transmisión de luz de longitud de onda en el rango de 330-380 nm.
- c) Compuerta: abre y cierra el paso de luz en el rango de longitudes de onda indicados.
- d) Abanico.
- e) Portamuestras.
- f) Fuente de corriente: permite fijar un rango de corriente, en el cual las películas delgadas son fotosensibles.
- g) Computadora de control de temperatura.
- h) Computadora de programa: contiene el programa principal y controla a la computadora de control de temperatura.
- i) Conexión DASCON: enlaza la computadora de control de temperatura con la computadora de programa.
- j) Puerto serial RS232: comunica la computadora de programa con la fuente de corriente.
- k) Puerto paralelo 1: comunica la computadora de programa con el mecanismo de la compuerta.
- l) Puerto paralelo 2: comunica la computadora de control de temperatura con la interfase de control de temperatura.

Las medidas de corriente fueron registradas a 25 °C, durante 300 s en oscuro, 300 s en iluminación y 300 s en oscuro; utilizando un voltaje de alimentación de 10 V y un tiempo de integración de 50 s.

Para efectos de medición, a las películas delgadas de ZnS tratadas químicamente con posterior tratamiento térmico, se les adaptaron electrodos de cobre, los cuales fungieron como contactos eléctricos. Estos electrodos se fijaron con pintura de plata, con una separación promedio de 1.5 mm.

3. **Espectroscopia de Fotoluminiscencia (FL).** Los espectros de fluorescencia de películas delgadas de ZnS tratadas química y térmicamente se obtuvieron en un espectrofotómetro de luminiscencia marca Perkin-Elmer modelo LS50B.
4. **Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis).** Los espectros de absorción electrónica de películas delgadas de ZnS tratadas química y térmicamente se obtuvieron con un espectrofotómetro ultravioleta-visible marca Perkin-Elmer Lambda 20, utilizando como blanco o referencia un portaobjetos de vidrio.
5. **Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).** Las imágenes de microscopia electrónica de barrido y el análisis elemental de películas delgadas y polvo de ZnS tratados química y térmicamente, fueron obtenidos usando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5410LV, equipado con un detector para EDS (por sus siglas en inglés de Energy Dispersive Spectroscopy).
6. **Difracción de Rayos X (DRX).** Los patrones de difracción de rayos X de los materiales fabricados se obtuvieron con un difractómetro de rayos X marca Rigaku Geigerflex, equipado con radiación de Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \times 10^{-10}$ m) y monocromador de grafito.