

# UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

**Estudio de las Propiedades de Termoluminiscencia,  
Fotoluminiscencia y Fotorrespuesta de Películas Delgadas y Polvo  
de ZnO Obtenidos por Tratamiento Térmico de ZnS**



**TESIS**

Que para obtener el grado de:

**MAESTRÍA EN POLÍMEROS Y MATERIALES**

Presenta:

**Silvia Elena Burruel Ibarra**

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

# ÍNDICE

	Página
ÍNDICE .....	ii
LISTA DE FIGURAS .....	iv
LISTA DE TABLAS .....	ix
RESUMEN .....	x
OBJETIVOS .....	xiii
INTRODUCCIÓN .....	2
ASPECTOS TEÓRICOS .....	7
Propiedades ópticas de materiales .....	7
Teoría de bandas .....	8
Fotoluminiscencia .....	13
Termoluminiscencia .....	22
Propiedades eléctricas de materiales .....	40
Semiconductores .....	41
Intrínsecos .....	42
Extrínsecos .....	48
Fotoconductividad .....	53
Síntesis y Propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas y polvo de ZnO .....	60
DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	65
Materiales .....	65



Métodos .....	66
Síntesis de Películas Delgadas y Polvo de ZnS .....	66
Síntesis del complejo $[Zn(en)_3]SO_4$ .....	68
Tratamiento Térmico de los Materiales Obtenidos .....	69
Caracterización .....	70
Mediciones de termoluminiscencia .....	70
Espectroscopia de fluorescencia .....	70
Espectroscopia de absorción óptica .....	70
Medidas de fotorepuesta .....	70
Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	72
Difracción de rayos X (DRX) .....	72
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	74
Películas delgadas y polvo de sulfuro de zinc .....	74
Tratamiento térmico .....	78
Polvo de ZnS .....	78
Películas delgadas de ZnS .....	99
CONCLUSIONES .....	122
PERSPECTIVAS .....	125
BIBLIOGRAFÍA .....	126
PUBLICACIONES RELACIONADAS CON EL TRABAJO DE TESIS.....	133



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
1	Espectro electromagnético de las radiaciones .....	9
2	Formación de bandas de energía como función de la separación de los átomos .....	11
3	Diagrama simplificado de las bandas de energía para conductores, aislantes y semiconductores .....	14
4	La luminiscencia ocurre cuando los fotones tienen una longitud de onda dentro del espectro visible. (a) En los metales no existe brecha de energía, por lo que no ocurre luminiscencia. (b) La fluorescencia ocurre cuando existe una brecha de energía. (c) La fosforescencia ocurre cuando los fotones son emitidos durante cierto tiempo, debido a trampas de donadores en la brecha de energía .....	16
5	Descripción esquemática del proceso de excitación y tres diferentes mecanismos de emisión luminiscente en un sólido cristalino .....	20
6	(a) Fenómeno fluorescente; (b) Fenómeno fosforescente	23
7	Proceso en dos etapas para la producción de luz en termoluminiscencia.	30
8	Efectos producidos en la estructura cristalina por la irradiación .....	32
9	Efectos producidos por calentamiento en el cristal irradiado .....	33
10	Modelo de dos niveles para la termoluminiscencia. Transiciones permitidas: (1) ionización; (2) y (5) atrapamiento; (3) liberación térmica; (4) recombinación radiativa y la emisión de luz. Los electrones y sus transiciones se representan con círculos y flechas con punta llenos. Los huecos y sus transiciones por círculos y flechas con punta vacíos .....	35
11	Diagrama de bandas de energía para un elemento semiconductor intrínseco como el silicio puro .....	43

12	Representación bidimensional de los enlaces covalentes del silicio (a); creación de huecos positivos y electrones libres cuando los enlaces covalentes se rompen (b) .....	45
13	Movimiento de los portadores de carga (a) electrones (metales) y (b) electrones y huecos (semiconductores) por influencia de un campo eléctrico aplicado, E .....	46
14	(a) El elemento del grupo V dona un electrón en un semiconductor extrínseco; (b) energía del electrón donado en relación con el diagrama de bandas de energía electrónica intrínseca del silicio .....	51
15	(a) El elemento del grupo III que sustituye al silicio crea un sitio electrónico vacante o hueco con carga positiva en un semiconductor intrínseco tipo p; (b) nivel de energía del hueco en relación con la banda de energía electrónica intrínseca del silicio .....	52
16	(a) Fotoconducción en semiconductores, involucrando la absorción de un estímulo al excitar los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción. (b) una celda solar aprovecha este efecto .....	55
17	(a) Un solo fotón es capaz de excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, si la energía del fotón $h\nu$ es mayor que la energía del ancho de banda del semiconductor. (b) Inversamente, un electrón de conducción puede recombinarse con un hueco y producir un fotón de energía $h\nu$ .....	57
18	Esquema que muestra el arreglo experimental para realizar medidas de fotocorriente .....	71
19	Arreglo para la medición de fotocorriente de las películas de sulfuro y óxido de Zinc .....	73
20	Imagen de microscopía electrónica de barrido de una película delgada de ZnS de dos depósitos (a); y una película delgada de ZnS de 6 depósitos (b) .....	75
21	Patrón de difracción de rayos X del polvo precipitado junto con las películas depositadas a partir de la reacción mencionada en la figura 29. Las líneas verticales indican el patrón de difracción de ZnS, <i>sphalerite syn</i> (obtenido de la base de datos JCPDS, No. 5-566) .....	77
22	Difractograma de rayos X de una pastilla tratada térmicamente a 500 °C por 24 h. Las líneas verticales muestran el patrón de difracción de ZnO, <i>Zincite</i> , JCPDS # 36-1451 .....	79



23	Imagen de microscopia electrónica de barrido de una pastilla de ZnS no tratada (a); y una pastilla tratada térmicamente a 500 °C por 24 h (b) ...	80
24	Imagen de microscopia electrónica de barrido de una pastilla de ZnS no tratada (a); y una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h (b), recubiertas con oro .....	82
25	Difractograma de rayos X de una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h. Las líneas verticales muestran el patrón de difracción de ZnO, <i>Zincite</i> , JCPDS # 36-1451 .....	84
26	Dependencia de la intensidad de la emisión termoluminiscente con la temperatura de sinterizado para una pastilla tratada térmicamente 500 °C por 24 h (a) y una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h (b), expuestas a una dosis de 1500 Gy de radiación $\beta$ .....	85
27	Evolución de las curvas de emisión termoluminiscente de una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h, para dosis de exposición de radiación $\beta$ desde 150 Gy hasta 10,500 Gy .....	87
28	Comportamiento del fading de una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h, al ser expuesta a una dosis de 300 Gy de radiación $\beta$ .....	88
29	Respuesta dosimétrica de una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h, al ser expuesta a radiación $\beta$ en el intervalo de dosis de 150 a 10500 Gy .....	89
30	Respuesta dosimétrica de una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h, al ser expuesta a radiación $\beta$ en el intervalo de dosis de 25 a 300 Gy .....	91
31	Curva de decaimiento de la TL integrada de una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h, al ser expuesta a una dosis de 300 Gy de radiación $\beta$ .....	92
32	Intensidad de la emisión termoluminiscente de una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h, expuesta a una dosis de 600 Gy (a) y polvo de ZnS comercial que se trató térmicamente a 700 °C por 24 h expuesto a una dosis de 800 Gy de radiación $\beta$ (b) .....	93
33	Espectro de fluorescencia ( $\lambda_{ex} = 343$ nm) de una pastilla de ZnS sin tratamiento térmico .....	95
34	Espectro de fluorescencia ( $\lambda_{ex} = 343$ nm) de una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24h comparada con una pastilla de ZnS sin tratar .....	97



35	Difractograma de rayos X de una película delgada de dos depósitos tratada térmicamente a 400 °C por 12 h. Las líneas verticales muestran el patrón de difracción de ZnO, <i>Zincite</i> , JCPDS # 36-1451 .....	100
36	Imágenes de microscopia electrónica de barrido de una película delgada de dos depósitos, tratada térmicamente por 3h (a), 6 h (b), 9h (c) y 12 h (d) .....	101
37	Imágenes de microscopia electrónica de barrido de una película delgada de seis depósitos, tratada térmicamente por 3h (a), 6 h (b), 9h (c) y 12 h (d) .....	102
38	Espectros de fluorescencia ( $\lambda_{ex} = 343$ nm) de (a) una película de ZnS de dos depósitos sin tratar comparada con una película tratada térmicamente a 400 °C por 3 h y (b) una película de ZnS de seis depósitos sin tratar comparada con una película de seis depósitos tratada térmicamente a 400 °C por 3 h .....	108
39	Espectros de fluorescencia ( $\lambda_{ex} = 343$ nm) de (a) una película de ZnS de dos depósitos sin tratar comparada con películas de dos depósitos tratadas térmicamente a 400 °C por 6 h (b), 9 h (c) y 12 h (d) .....	109
40	Espectros de fluorescencia ( $\lambda_{ex} = 343$ nm) de (a) una película de ZnS de seis depósitos sin tratar comparada con películas de seis depósitos tratadas térmicamente a 400 °C por 6 h (b), 9 h (c) y 12 h (d) .....	110
41	Espectro de absorción óptica de (a) una película delgada de ZnS de dos depósitos comparada con películas de dos depósitos tratadas térmicamente a 400 °C por 3 h (b), 6 h (c), 9 h (d) y 12h (e) .....	112
42	Espectro de absorción óptica de (a) una película delgada de ZnS de seis depósitos comparada con películas de seis depósitos, tratadas térmicamente a 400 °C por 3 h (b), 6 h (c), 9 h (d) y 12 h (e) .....	113
43	a) Curvas de respuesta de fotocorriente registradas por 300 s en oscuro, 300s en iluminación y 300 s en oscuro de una película delgada de dos depósitos tratada térmicamente a 400 °C por 3 h para diferentes longitudes de onda de iluminación y (b) espectro de fotocorriente integrada vs. longitud de onda para una película tratada térmicamente a 400 °C por 3 h.....	115

44	Curvas de respuesta de fotocorriente registradas por 300 s en oscuro, 300 s en iluminación y 300 s en oscuro de películas delgadas de dos depósitos tratadas térmicamente a 400 °C por 3 h (a), 6 h (b), 9 h (c) y 12 h (d) .....	117
45	Curvas de respuesta de fotocorriente registradas por 300 s en oscuro, 300 s en iluminación y 300 s en oscuro de películas delgadas de seis depósitos tratadas térmicamente a 400 °C por 3 h (a), 6 h (b), 9 h (c) y 12 h (d) .....	118

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
1	Fenómenos de luminiscencia y métodos de excitación .....	26
2	Propiedades del ZnO .....	62
3	Porcentaje molar relativo de ZnS:ZnO de las películas delgadas de ZnS de dos depósitos (2D) y seis depósitos (6D) tratadas térmicamente a 400 °C por 3 h, 6 h, 9 h, y 12 h .....	106
4	Parámetros de fotocorriente máxima de las películas de ZnS de dos depósitos (2D) y seis depósitos (6D), tratadas térmicamente a 400 °C por 3 h, 6 h, 9 h y 12 h .....	120



## RESUMEN

En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de películas y polvo nanométrico de ZnO mediante tratamiento térmico de películas y polvo de ZnS obtenido de soluciones acuosas por medio del método de depósito por baño químico sencillo y económico (CBD, por sus siglas en inglés).

Los análisis de difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido indicaron que por tratamiento térmico a 500 °C por 24 h una pastilla fabricada con el polvo de ZnS precipitado del método de CBD se convierte parcialmente en ZnO. Bajo estas condiciones, se obtuvo una mezcla con proporciones casi iguales de ZnS y ZnO, con una proporción molar relativa de ZnS:ZnO de 46:54. Así mismo, por tratamiento térmico a 700 °C por 24 h de una pastilla de ZnS se obtuvo la conversión mucho mayor de ZnS a ZnO, observándose una proporción molar relativa de ZnS:ZnO de 9:91. Imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido muestran que está compuesta de nanopartículas de ZnO, con tamaños desde 100 nm aproximadamente.

Pastillas de ZnS sintetizado tratadas térmicamente a 700 °C por 24 h presentaron una eficiencia termoluminiscente mayor que otras tratadas a 500 °C por 24 h. La pastilla obtenida por tratamiento de ZnS a 700 °C por 24 h, presentó dos picos de emisión termoluminiscente principales, uno de mayor intensidad a aproximadamente 220 °C resultando ser el más estable y otro inestable a 140 °C, al ser expuesta a diferentes dosis de radiación. Esta pastilla mostró un muy buen

comportamiento dosimétrico, el cual exhibe un comportamiento lineal en varios intervalos de dosis. Además no se observó una tendencia a la saturación hasta 10.5 KGy, que fue la máxima dosis aplicada.

El espectro de fluorescencia de una pastilla de ZnS sin tratar presentó varios picos de emisión a 422 nm, 447 nm, 460 nm, 485 nm y 530 nm. La pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h mostró estos mismos picos de emisión. Pero el pico de emisión a 485 nm se presentó con una intensidad relativa mayor que los otros picos.

Por otra parte, las películas de ZnS de dos y seis depósitos obtenidas a partir de dos y seis inmersiones sucesivas en baños de reacción con las mismas características presentaron un bajo grado de cristalinidad. Los análisis de difracción de rayos X y de espectroscopia de energía dispersada demostraron que las películas de ZnS se transforman a ZnO al ser sometidas a tratamiento térmico. Los resultados de microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersada indicaron que las películas de dos depósitos se oxidan más rápidamente que las películas de seis depósitos, probablemente debido a que hay una mayor difusión de oxígeno en las películas delgadas de doble depósito, las cuales resultaron ser más porosas y más delgadas.

Las películas delgadas de ZnS de dos y seis depósitos presentaron 5 picos de emisión bien definidos a 447 nm, 460 nm, 485 nm, 530 nm y otro pico de emisión a 422 nm acompañado de un hombro ancho. Estos picos de emisión coinciden con los que presentaron las películas de dos y seis depósitos tratadas térmicamente a 400 °C por 3, 6,

9 y 12 h, pero al igual que en el caso del polvo de ZnS, el tratamiento térmico produjo un aumento en la intensidad relativa de la señal a 485 nm.

Se encontró que las películas delgadas de ZnS sin tratar no fueron fotosensibles, pero las películas tratadas térmicamente presentaron un máximo de fotocorriente cuando se iluminaron con luz de longitud de onda de 345 nm. La película de dos depósitos tratada térmicamente a 400 °C por 6 h presentó mayor respuesta de fotocorriente, así como mayor corriente en oscuro. Sin embargo, la película que presentó la mejor fotosensibilidad, del orden de  $10^2$ , fue la película de seis depósitos tratada térmicamente a 400 °C por 6 h. Por lo tanto, estas películas muestran las mejores características para posibles aplicaciones en la fabricación de dispositivos fotodetectores de luz ultravioleta.



# OBJETIVOS

## OBJETIVO GENERAL

Llevar a cabo una investigación sistemática de las propiedades estructurales así como de termoluminiscencia, fotoluminiscencia y fotoconductividad de películas delgadas y polvo de ZnO obtenidos mediante del tratamiento térmico a partir de películas y polvo de ZnS, con el propósito de obtener por un método más sencillo y económico materiales con nuevas o mejoradas propiedades ópticas y eléctricas que les permitan aplicaciones potenciales en la manufactura de dispositivos optoelectrónicos y de detectores y dosímetros de radiación ionizante.

## OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar Películas delgadas de ZnS con buenas propiedades de homogeneidad y adhesión, sobre sustratos de vidrio utilizando la técnica de depósito por baño químico.
- Sintetizar ZnS en polvo, con propiedades plásticas adecuadas para poder comprimirlo y fabricar muestras en forma de pastillas.
- fabricar películas y polvo de ZnO a partir del tratamiento térmico de ZnS en presencia de oxígeno.

- Determinar la influencia de los diferentes tratamientos térmicos sobre la composición y estructura de los materiales obtenidos
- Llevar a cabo la caracterización termoluminiscente de los polvos de ZnO al exponerlos a radiación beta, con el fin de evaluar sus posibilidades de utilización como detectores y dosímetros de éste tipo de radiación.
- Caracterizar las películas y el polvo de ZnO mediante espectroscopia de fotoluminiscencia.
- Con el fin de evaluar las posibilidades de aplicación en la fabricación de dispositivos fotodetectores de estado sólido altamente sensibles a la luz ultravioleta visible, determinar la longitud de onda en la región ultravioleta-visible del espectro electromagnético para la cual se presenta la fotorespuesta más eficiente de las películas de ZnO.

## INTRODUCCIÓN

Las películas delgadas de compuestos semiconductores han adquirido un papel muy importante para el desarrollo de la tecnología, principalmente en el campo de los dispositivos ópticos y electrónicos <sup>(1-3)</sup>. Actualmente, ha surgido la necesidad cada vez mayor de sintetizar materiales de este tipo, más eficientes y de más bajo costo, para aplicaciones en dispositivos tales como pantallas electroluminiscentes, dispositivos para conversión fotovoltaica y fototérmica, entre otros. <sup>(4)</sup>. Los materiales que usualmente se han empleado como conductores y semiconductores transparentes son los óxidos semiconductores, en virtud de que son materiales con brecha de energía prohibida suficientemente grande ( $> 3.1$  eV) y cuyas propiedades de transporte eléctrico pueden controlarse adecuadamente, mediante desviaciones estequiométricas y mediante impurificado intencional. A este respecto, los materiales que han sido más ampliamente estudiados son los óxidos de estaño e indio <sup>(4, 5)</sup>. Recientemente, un material que ha despertado un gran interés como semiconductor transparente es el óxido de zinc. Esto se debe a que el ZnO es un óxido semiconductor de banda ancha ( $E_g \sim 3.3$  eV) y su conductividad (tipo-n) se puede variar en un intervalo muy amplio. Además, el ZnO presenta una combinación única de propiedades electrónicas, ópticas y piezoeléctricas. Es ampliamente utilizado en diferentes dispositivos optoelectrónicos, como transductor piezoeléctrico, pantallas de cristal líquido, revestimiento de ventanas, guía de onda óptica, sensores de gas, electrodos transparentes en celdas solares, diodos láser, diodos



emisores de luz (LEDs) en ultravioleta/violeta, dispositivos de onda acústica de superficie (SAW) <sup>(6)</sup>, sistemas microelectromecánicos (MEMS), transductores ultrasónicos, también en dispositivos fluorescentes en vacío (FED), pantallas electroluminiscentes <sup>(5, 7-9)</sup> y lámparas fluorescentes <sup>(10)</sup>. Adicionalmente, la síntesis de películas delgadas de ZnO es de considerable interés debido a sus posibilidades de aplicación para fotodetectores altamente sensibles a la luz ultravioleta, debido a su amplia banda de energía prohibida y a sus propiedades eléctricas. Por otra parte, durante los últimos años, se ha incrementado notablemente el interés por el monitoreo permanente de distintos tipos de radiación (dosimetría de las radiaciones), debido a la importancia de utilizar radiaciones en forma segura y adecuada tanto en disciplinas científicas como en cualquier otro ámbito. Los dosímetros más convencionales de que se disponen en la actualidad presentan serias dificultades para aplicarse en dosimetría de dosis altas. Se ha reportado que óxido de zinc presenta emisión termoluminiscente al ser expuesto a algunas fuentes de radiación <sup>(11)</sup>. Pero no se ha prestado atención suficiente a la notable resistencia a los efectos de la radiación que se ha reportado en el ZnO <sup>(12)</sup>, lo cual pudiera ser aprovechado en dosimetría de radiaciones a altas dosis. Así, en este trabajo, ha surgido un interés especial en la investigación de la aplicación potencial del ZnO en la dosimetría de radiaciones. La principal motivación para llevar a cabo este estudio se basa en la baja eficiencia termoluminiscente que hemos observado en mediciones realizadas utilizando ZnO obtenido comercialmente. Adicionalmente, hemos encontrado en la literatura un escaso número de trabajos relacionados con el estudio de las propiedades termoluminiscentes de ZnO.

En la actualidad, la nanotecnología es un tópico que atrae la atención de científicos, industriales, gobiernos y público en general. La nanotecnología es la creación de materiales funcionales, dispositivos y sistemas por medio del control de la materia a escala nanométrica, y el aprovechamiento de nuevos fenómenos y propiedades de la materia, que ocurren por defectos de tamaño. Un material es considerado nanométrico si alguna de sus dimensiones es del orden, o menor que 500 nm.

En este trabajo se reporta la síntesis de polvo de ZnO nanométrico, y su caracterización termoluminiscente, con el fin de evaluar sus posibilidades de aplicación en la fabricación de detectores y dosímetros de radiación ionizante. Además, se llevó a cabo la síntesis de películas delgadas de ZnO así como la caracterización de sus propiedades de fotoluminiscencia y fotoconductividad para evaluar la posibilidad de aplicación en detectores de luz ultravioleta.

El ZnO puede obtenerse por una gran variedad de técnicas, como métodos sol-gel, crecimiento hidrotérmico, depósito de vapor químico (MOCVD), depósito electroquímico, sputtering, epitaxis de haz molecular (MBE), rocío pirolítico, entre otras <sup>(5, 6, 9)</sup>. Sin embargo el uso de un material a gran escala requiere el desarrollo de métodos simples y de bajo costo. En este trabajo, el polvo y las películas de ZnO serán obtenidos a partir del tratamiento térmico de polvo y películas de ZnS sintetizado de soluciones acuosas por medio de un método de depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés). A diferencia de otros métodos, el método de CBD es una de las técnicas más económicas y sencillas de depósito de películas delgadas ya que no necesita sofisticados dispositivos y puede realizarse a temperatura ambiente bajo presión



atmosférica. Por medio de este método se pueden depositar películas en áreas de depósito grandes o pequeñas sobre distintos sustratos, con posibles aplicaciones a nivel industrial.

El proceso de CBD utiliza una reacción química controlada para efectuar el depósito de una película delgada por precipitación lenta. En el método experimental más representativo, los sustratos se sumergen en una solución alcalina que contiene la fuente del ion calcogenuro, el ion metálico, la base agregada y un agente acomplejante. Otra ventaja de este método es que con un diseño apropiado pueden ser revestidos en una simple corrida un gran número de sustratos <sup>(3, 13, 14)</sup>. En este trabajo, la síntesis de películas delgadas y polvo de ZnS a partir de los cuales se obtendrá el ZnO, se llevó a cabo por un método de CBD diseñado para tener un mejor control sobre la reacción de depósito, mediante la utilización de un complejo estable de zinc,  $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ , el cual se hace reaccionar con tiourea, utilizando NaOH como agente alcalinizante. Aunque este método se utiliza para obtener películas delgadas, se obtiene también una cantidad considerable del material que precipita durante la reacción, el cual usualmente es deshechado al ambiente. En este trabajo, el ZnS precipitado durante el baño químico y posteriormente sinterizado, se caracterizó para su posible utilización como dosímetro de radiación.

Es bien conocido que las propiedades de los materiales dependen fuertemente del método de síntesis empleado para su fabricación, por lo que este trabajo se inició con expectativas de fabricar materiales con nuevas o mejoradas propiedades. Este objetivo



se cumplió con la propiedades termoluminiscentes obtenidas en la caracterización termoluminiscente de ZnO obtenido en forma de pastilla.

# ASPECTOS TEÓRICOS

## Propiedades Ópticas de Materiales

Cuando los fotones interactúan con un material, se produce una diversidad de efectos ópticos, incluyendo absorción, transmisión, reflexión, refracción y otros fenómenos fotoinducidos. El análisis de estos fenómenos permite entender mejor el comportamiento de los materiales en estudio. En general un material puede emitir energía o radiaciones en forma de ondas o partículas, llamadas fotones. Las características importantes de los fotones, es decir, su energía  $E$ , su longitud de onda  $\lambda$  y su frecuencia  $\nu$ , están interrelacionadas mediante la siguiente ecuación

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Donde  $c$  es la velocidad de la luz en el espacio vacío ( $3 \times 10^8$  m/s) y  $h$  es la constante de Planck ( $6.62 \times 10^{-34}$  J.s). Esta ecuación permite considerar al fotón como una partícula de energía  $E$  o como una onda, con longitud de onda y frecuencia características.

Los fotones producidos por el sol, algunos de ellos en el espectro visible, se pueden utilizar como fuente de energía para permitir el funcionamiento de las celdas solares que consisten esencialmente de las diferentes capas siguientes: una capa conductora en la parte superior, una película antireflectiva, una película delgada

semiconductora tipo n (llamada colector), la juntura, un substrato semiconductor tipo p y un contacto inferior <sup>(15)</sup>, lo que potencialmente proporciona una fuente renovable de energía. Sin embargo también es posible producir fotones deliberadamente dentro de un material a partir de una diversidad de fuentes.

Dependiendo del origen de los fotones, se pueden producir radiaciones en una gran gama de longitudes de onda; la totalidad del espectro de las radiaciones electromagnéticas aparece en la figura 1. Los rayos gamma y los rayos X tienen una longitud de onda muy corta, es decir una frecuencia muy alta, consiguiendo energías muy elevadas; mientras que las microondas así como las ondas de radio tienen energías muy bajas, y la luz visible representa sólo una porción muy estrecha del espectro electromagnético <sup>(16-18)</sup>. Respecto de las propiedades ópticas del sólido se abundará en las siguientes secciones.

### **Teoría de Bandas**

En 1930, se desarrolló la teoría de las bandas de energía de los sólidos. En vez de considerar niveles discretos de energía en un cristal, dado su gran número y cercanía, se agrupan en bandas de energía. Los diversos niveles de valencia conforman la banda de valencia y los primeros niveles de excitación están contenidos la banda de conducción. Ambas bandas están separadas por un intervalo de energías no accesibles que corresponde a la energía que debe recibir un electrón de la banda de valencia para pasar a la banda de conducción. En los materiales aislantes, el intervalo es grande, mientras



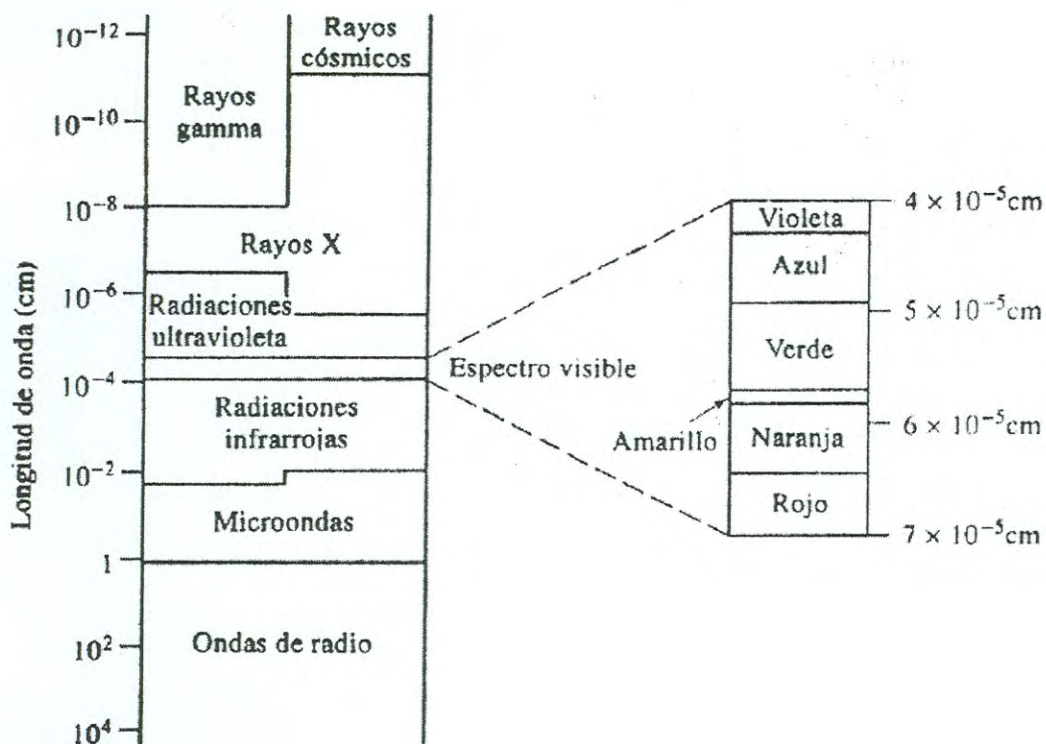


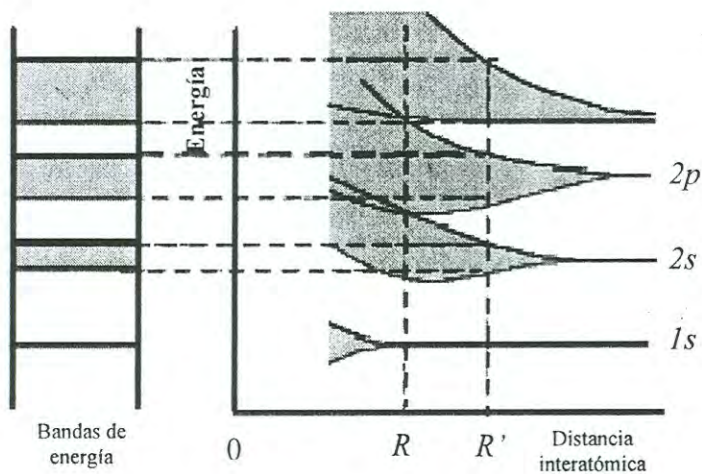
Figura 1. Espectro electromagnético de las radiaciones

que en los semiconductores es relativamente estrecho. En los conductores las bandas de valencia y de conducción se traslapan <sup>(19, 20)</sup>.

La conductividad, denotada por  $\sigma$ , varía enormemente entre aislantes y conductores. El cociente de conductividades entre los mejores conductores (como el cobre a bajas temperaturas) y los mejores aislantes,  $\sigma_{\text{Cu}} / \sigma_{\text{aislador}} \approx 10^{32}$ , representa el intervalo de valores más amplio para una propiedad física de los sólidos. El gran intervalo constituye un fuerte indicio de que las propiedades de transporte de carga no son susceptibles de una explicación completa basada en un modelo clásico. Como veremos a continuación, una adecuada explicación para este fenómeno solo puede ser proporcionada por la teoría cuántica. En ésta se predice que los átomos aislados tienen niveles de energía discretos. Sin embargo, al considerar una gran cantidad de átomos la situación cambia dramáticamente.

Realicemos un experimento imaginario en el que un conjunto de  $N$  átomos idénticos inicialmente aislados son gradualmente acercados entre si para formar una estructura cristalina. Observaremos los siguientes cambios en la estructura electrónica:

- Cuando los  $N$  átomos se encuentran muy próximos, las funciones de onda electrónicas se empiezan a traslapar y la interacción entre ellos ocasiona que cada nivel energético se divida en  $N$  niveles con energías ligeramente diferentes.
- En un sólido macroscópico,  $N$  es del orden de  $10^{23}$ , de modo que cada nivel se divide en un número muy grande de niveles energéticos llamados una banda. Los niveles están espaciados casi continuamente dentro de una banda (Figura 2).



**Figura 2.** Formación de bandas de energía como función de la separación de los átomos. Si existen muchos átomos cada nivel de energía se divide en un conjunto casi continuo de niveles que constituyen una banda.



- Las bandas de energía, llamadas también bandas permitidas, se encuentran separadas unas de otras por brechas, denominadas bandas prohibidas. El ancho de estas bandas dependerá del tipo de átomos y el tipo de enlace en el sólido. Las bandas se designan por las letras  $s$ ,  $p$ ,  $d$  etc. de acuerdo al valor del momento angular orbital del nivel energético al cual están asociadas.

De acuerdo al principio de exclusión de Pauli, si consideramos un cristal compuesto por  $N$  átomos, cada banda podrá acomodar un máximo de  $2 \cdot (2l + 1) N$  electrones, correspondientes a las dos orientaciones del espín y a las  $2l + 1$  orientaciones del momento angular orbital. De no ser por el principio de exclusión, los electrones se agolparían en su estado de mínima energía haciendo imposible la formación de bandas<sup>(21, 22)</sup>.

En las bandas internas los orbitales no sufren alteraciones significativas y retienen su carácter atómico al formarse el sólido. La banda correspondiente a la capa atómica más externa, ocupada por los electrones de valencia, es la más interesante en lo que se refiere a las propiedades de los sólidos. Si la banda más externa no está completamente llena, se denomina banda de conducción. Pero, si está llena, se llama banda de valencia y la banda vacía que queda inmediatamente encima de esta última recibe el nombre de banda de conducción<sup>(23)</sup>.

Los metales ceden fácilmente sus electrones de valencia. Recordemos que los electrones de valencia son los que ocupan los estados  $sp$  o  $d$  fuera de la configuración de capa cerrada ( $s^2p^6$ ). Cuando grandes agregados de átomos están unidos por enlaces

metálicos, los átomos se empaquetan de forma muy compacta, de manera que sus orbitales electrónicos de valencia se traslapan. Esta condición permite que los electrones libres se desplacen de los orbitales de un átomo a los orbitales de otros átomos, y constituye la característica fundamental de los materiales metálicos: todos los átomos del agregado comparten los electrones de valencia, que son por eso llamados electrones libres. Sin embargo, los electrones libres no pueden tener todos la misma energía, sino que deben de cumplir con el Principio de exclusión de Pauli, el cual establece que cada estado cuántico puede ser ocupado sólo por dos electrones con números de espín opuestos. Por esta razón, se produce una *banda de niveles de energía* <sup>(24)</sup>.

La teoría de bandas de energía permite explicar las diferencias entre metales, semiconductores y aislantes. En los primeros, todos los efectos ocurren en una banda parcialmente ocupada por electrones; y en los semiconductores y aislantes, los fenómenos físicos de interés se deben a transiciones electrónicas que se producen entre las bandas de valencia y de conducción <sup>(25)</sup>. La figura 3 muestra la representación esquemática de la estructura de bandas de energía para conductores, aislantes y semiconductores.

### **Fotoluminiscencia**

Se han considerado tres tipos de métodos ópticos relacionados entre sí, llamados fluorescencia, fosforescencia y quimiluminiscencia molecular. En todos ellos, las moléculas de analitos son excitadas dando una especie cuyo espectro de emisión



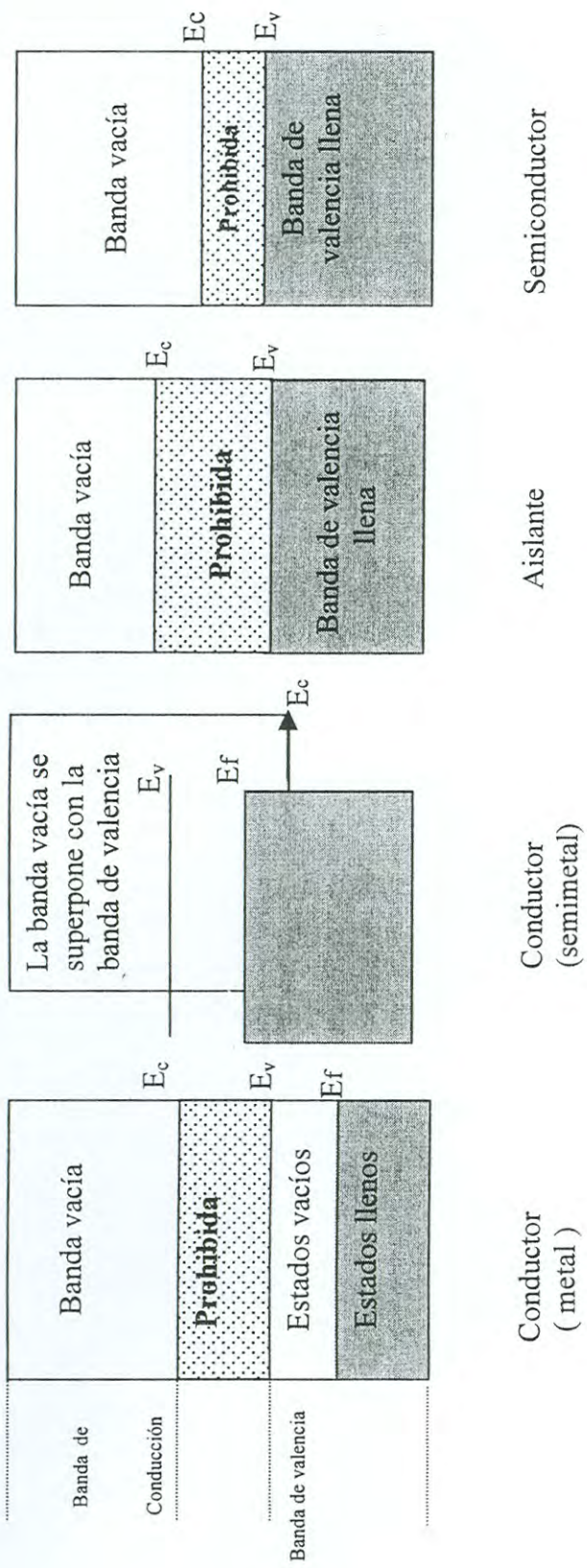


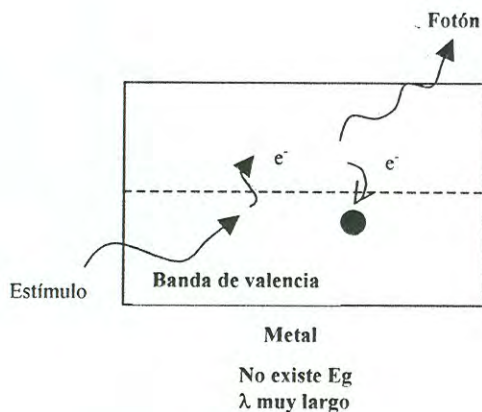
Figura 3 . Diagrama simplificados de las bandas de energía para conductores, aislantes y semiconductores.

suministra información para el análisis cualitativo. Los métodos se conocen colectivamente como procedimiento luminiscentes.

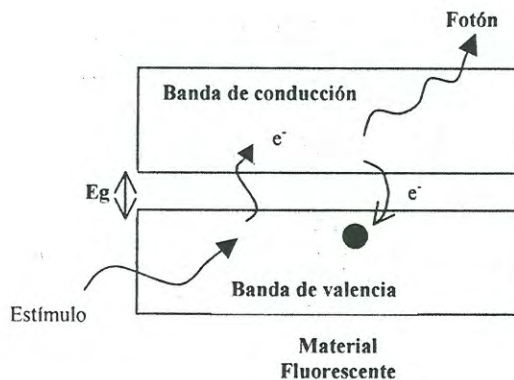
La luminiscencia ocurre cuando radiación incidente excita electrones de la banda de valencia para pasar a través de la brecha de energía y haciéndolos llegar finalmente a la banda de conducción. Los electrones excitados se quedan brevemente en los niveles superiores de energía. Cuando los electrones regresan a la banda de valencia, emiten fotones. Si la longitud de onda de estos fotones está dentro del espectro de luz visible, aparecerá la luminiscencia.

Sin embargo, este fenómeno no ocurre en los metales. Los electrones simplemente son excitados para pasar a niveles superiores de energía dentro de la banda de valencia no totalmente ocupada y, cuando el electrón excitado regresa al nivel inferior de energía, el fotón producido tiene una energía muy pequeña y por lo tanto una longitud de onda superior a la de la luz visible (figura 4(a))<sup>(18)</sup>.

En ciertos materiales cerámicos y semiconductores la brecha de energía entre las bandas de valencia y de conducción es tal que un electrón que pase a través de esta brecha producirá un fotón dentro del espectro visible. En estos materiales luminiscentes se observan dos efectos distintos: la fluorescencia y la fosforescencia. En la fluorescencia, todos los electrones excitados vuelven a la banda de valencia y los fotones correspondientes son emitidos una fracción de segundo después de haberse eliminado el estímulo (figura 4 (b)).

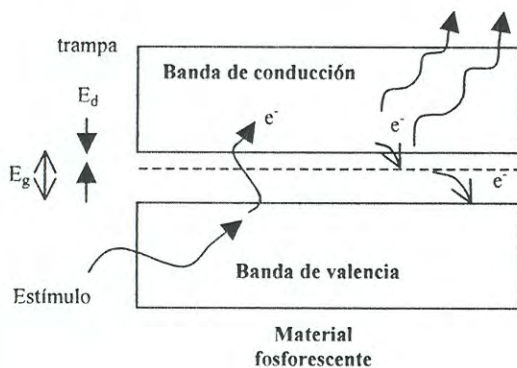


(a)



$$\lambda = \frac{hc}{E_g} = \text{fijo}$$

(b)



$$\lambda = \frac{hc}{E_g - E_d} = \text{fijo}$$

(c)

**Figura 4.** La luminiscencia ocurre cuando los fotones tienen una longitud de onda dentro del espectro visible. (a) En los metales no existe brecha de energía, por lo que no ocurre luminiscencia. (b) La fluorescencia ocurre cuando existe una brecha de energía. (c) La fosforescencia ocurre cuando los fotones son emitidos durante cierto tiempo, debido a trampas de donadores en la brecha de energía.



Para la observación por fluorescencia son necesarios filtros adecuados para seleccionar las longitudes de onda de las ondas emitida y reflejada respectivamente. Un primer filtro deja pasar únicamente las longitudes de onda apropiadas de la fuente de luz mientras que un segundo (filtro barrera) se encarga de la separación de la luz emitida de la reflejada.

En contraposición, los materiales fosforescentes tienen impurezas, que introducen un nivel energético de donante dentro de la brecha de energía (figura 4 (c)). Los electrones estimulados bajan primero al nivel de donante y quedan atrapados. Los electrones deberán entonces escapar de la trampa antes de volver a la banda de valencia. Existe un retardo antes de que los fotones sean emitidos. Cuando se elimina la fuente, los electrones en las trampas escapan gradualmente emitiendo luz a lo largo de un cierto periodo. La intensidad de la luminiscencia esta dada por

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\frac{t}{\tau} \quad (2)$$

donde  $\tau$  es el tiempo de relajación, que es una constante del material. Después del tiempo  $t$  posterior a la eliminación de la fuente, la intensidad de la luminiscencia bajará de  $I_0$  a  $I$ . Los materiales fosforescentes son muy importantes entre muchas aplicaciones, para la operación de pantallas de televisión. En este caso el tiempo de relajación no debe ser demasiado largo o de lo contrario las imágenes empezarían a superponerse. En la televisión a colores se utilizan tres tipos de materiales fosforescentes; las brechas de energía están diseñadas de manera que se produzcan los colores azul, rojo y verde con

los cuales pueden formarse todos los colores. Las pantallas de radar y de osciloscopios funcionan con base en el mismo principio <sup>(18)</sup>.

En la actualidad se cuenta con una tecnología de materiales enfocada a obtener compuestos intrínsecos o impurificados con óptimas características luminiscentes utilizables en las pantallas de televisión. Esta tecnología ha alcanzado su madurez y ha desarrollado materiales eficientes y económicos que son costeables comercialmente.

Con el advenimiento de las computadoras personales, así como con la demanda de despliegues visuales de área grande, se ha generado un creciente interés en estos materiales cristalinos en forma de películas delgadas. La obtención de películas luminiscentes que emitan eficientemente en tres colores necesarios para un despliegue a color (rojo, verde o amarillo y azul), permitirán desarrollar estructuras electroluminiscentes que con el tiempo podrían constituirse en pantallas planas de poco peso y de área grande <sup>(26)</sup>.

Una forma hasta cierto punto sencilla de estudiar las propiedades luminiscentes de estas películas, es mediante la técnica de fotoluminiscencia. En ella se utiliza un haz de luz de suficiente energía como para excitar los centros luminiscentes del material a estudiar. Así, cuando se observa el espectro de luz emitida, al igual que otras características como el tiempo de decaimiento, la dependencia de la intensidad y del espectro con respecto a la temperatura, es posible determinar el mecanismo que originó la emisión y de esta manera entender la naturaleza del centro luminiscente. A continuación se ilustran los diversos mecanismos que dan origen a una emisión luminiscente.

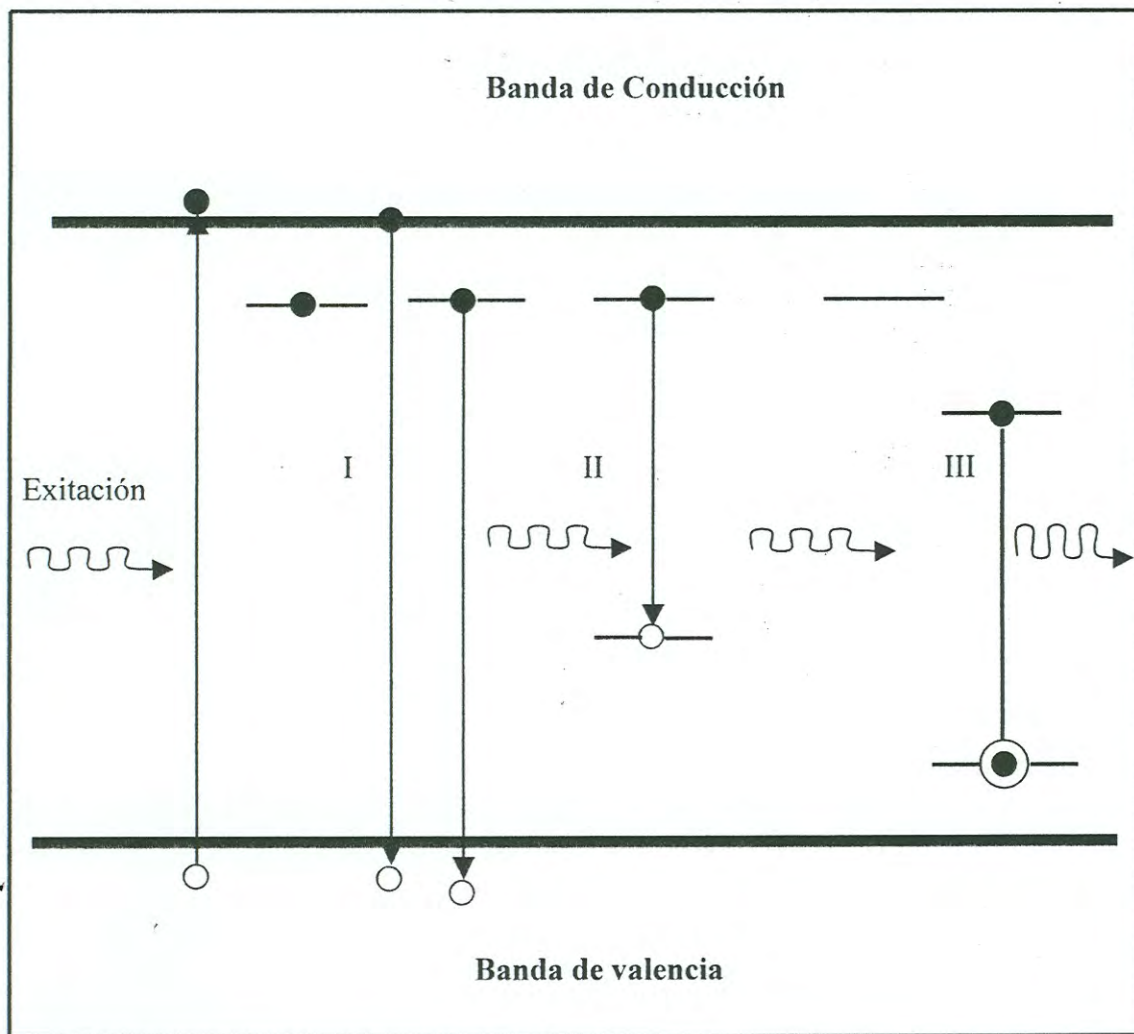


El proceso luminiscente se inicia con la excitación de electrones de la muestra mediante la absorción de un fotón proveniente de la fuente. Si la energía del fotón es suficientemente grande, el electrón podrá ser transferido de su estado base a un estado excitado de mayor energía. El relajamiento posterior del exceso de energía adquirido por el electrón puede ocurrir a través de mecanismos que no involucran emisión de luz (no radiativos). Por ejemplo, dicho electrón puede transferir su exceso de energía a la red cristalina haciéndola vibrar (excitando modos vibracionales de la misma). De otro modo, el exceso de energía del electrón puede ser disipado en forma de radiación <sup>(26)</sup>.

La figura 5 muestra tres posibles mecanismos luminiscentes que pueden ocurrir en un sólido cristalino. En estos sólidos los estados de energía permitidos para un electrón forman bandas de energía. En esta figura se representan de manera esquemática el tope de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción. Los defectos del cristal pueden introducir estados localizados de energía entre estas dos bandas. Estos estados los representamos como pequeñas líneas en la banda prohibida.

El primer mecanismo es conocido como recombinación de banda a banda, debido a que un electrón, previamente excitado desde la banda de valencia al fondo de la banda de conducción, se recombina con un hoyo (carencia de un electrón en una ligadura de la banda de valencia). En este mecanismo el electrón puede también ser atrapado en un





**Figura 5.** Descripción esquemática del proceso de excitación y tres diferentes mecanismos de emisión luminiscente en un sólido cristalino.

estado cercano al fondo de la banda de conducción y de ahí recombinarse con un hueco en la banda de valencia (emisión de borde de banda). El segundo mecanismo es una recombinación compuesta que consiste en el atrapamiento no radiativo de un electrón de la banda de conducción a un estado localizado en la banda prohibida, y posteriormente una recombinación radiativa a un estado localizado cerca del tope de la banda de valencia, o bien con un hueco en la banda de valencia misma. El tercer mecanismo corresponde a una excitación de un electrón en un centro luminiscente a un estado excitado del mismo centro; al desexcitarse, este centro emite luz con un espectro característico.

De estos tres posibles mecanismos luminiscentes el primero ofrece la posibilidad de obtener emisiones con mayor energía. Sin embargo, resulta ser el proceso menos probable; para que sea posible observarlo generalmente requiere que los procesos no radiativos y radiativos de otro tipo que compiten con él sean minimizados mediante enfriamiento de la muestra <sup>(26)</sup>.

La fluorescencia difiere de la fosforescencia en que las transiciones electrónicas responsables de la fluorescencia no implican un cambio en el espín del electrón. Como consecuencia, la fluorescencia tiene una vida más corta, cesando la luminiscencia casi inmediatamente ( $< 10^{-8}$  s). Por el contrario, las emisiones de fosforescencia están acompañadas por un cambio en el espín del electrón, lo cual hace que la radiación tarde un tiempo fácilmente detectable después de haber cesado la irradiación, a menudo varios segundos o incluso hasta 10 años. En la mayoría de los casos, la fotoluminiscencia, tanto

si es fluorescencia o fosforescencia, tiene una longitud de onda más larga que la radiación utilizada para su excitación <sup>(27)</sup>.

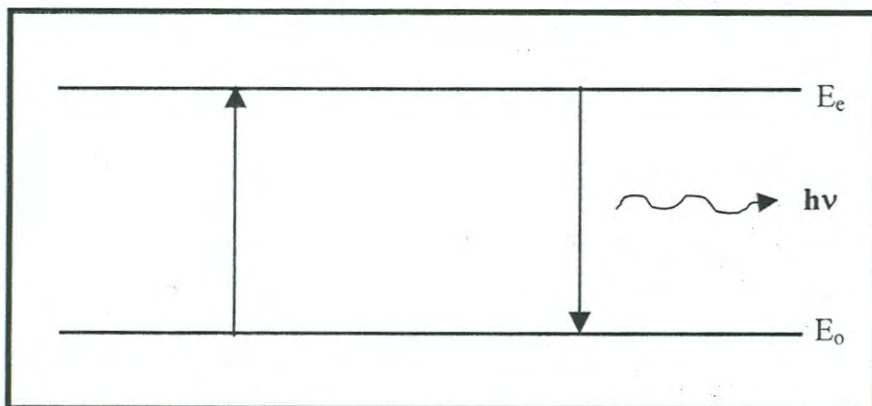
### **Termoluminiscencia**

Al estimular térmicamente una muestra sólida, que fue excitada previamente, ocurrirá una emisión de luz, a tal fenómeno se le llama usualmente termoluminiscencia (TL).

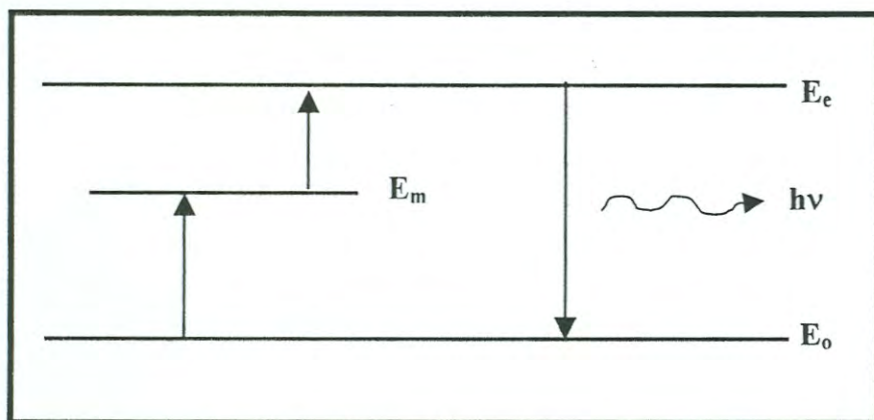
La excitación previa típicamente por irradiación y el calentamiento gradual controlado permite la recombinación de defectos <sup>(28)</sup> que permite así la liberación de energía en forma de fotones luminosos, que más tarde se detectarán para obtener las llamadas curvas de brillo. Estas emisiones de TL permitirán el análisis de las muestras de ZnO en estudio.

Para aclarar más el fenómeno de TL, nos hemos referido a que la luminiscencia se clasifica en fluorescencia y fosforescencia dependiendo del tiempo característico ( $\tau_c$ ) transcurrido entre la excitación y la emisión de luz. Para la fluorescencia este tiempo normalmente es de  $\tau_c < 10^{-8}$  segundos y es independiente de la temperatura: es determinado por la probabilidad de la transición de un nivel excitado  $E_e$  al estado fundamental  $E_0$ . Este proceso se muestra en la figura 6(a). En la fosforescencia,  $\tau_c > 10^{-8}$  s <sup>(29)</sup> y es dependiente de la temperatura. De la figura 6(b), uno puede observar que se presenta esta situación cuando un electrón se excita (por ejemplo, por radiación ionizante) de un estado fundamental  $E_0$  a un estado metaestable  $E_m$  (trampa de electrón), del cual no vuelve al nivel fundamental con la emisión de un fotón





(a)



(b)

**Figura 6.** (a) Fenómeno fluorescente; (b) Fenómeno fosforescente

(ejemplo, la transición de  $E_m$  a  $E_0$ ), porque está prohibido total o parcialmente por las reglas de selección <sup>(30)</sup>.

Si se supone que existe un nivel excitado más alto,  $E_e$ , al cuál se puede excitar el electrón y que la transición radiativa de  $E_e$  a  $E_m$  es permitida, entonces se puede proporcionar la energía  $E_e - E_m$  térmicamente a temperatura ambiente. Después, una emisión continua de luminiscencia (fosforescencia) puede ser observada incluso después de retirar la fuente de excitación. Esta emisión continuará con una disminución de la intensidad hasta que no haya más cargas en el estado metaestable. Para un tiempo de decaimiento corto, digamos menos de  $10^{-4}$  s, es difícil distinguir entre la fluorescencia y la fosforescencia. La única manera es entonces comprobar si el fenómeno es dependiente de la temperatura o no. Si se aumenta la temperatura del sistema, la transición de  $E_m$  a  $E_e$  ocurrirá en una razón creciente; por lo tanto la fosforescencia será más brillante y el tiempo de decaimiento será más corto debido a la despoblación rápida del estado metaestable. La termoluminiscencia es un caso de fosforescencia.

La capacidad de almacenar la energía de las radiaciones es importante en la dosimetría luminiscente y se asocia generalmente a la presencia de activadores (es decir, átomos de impureza y defectos estructurales). La tabla 1 enumera algunos tipos de fenómenos luminiscentes y los correspondientes métodos de excitación <sup>(28-30)</sup>. Los últimos tres fenómenos se relacionan por la escala de tiempo sobre la cual ocurre la emisión de luz.

El conocimiento del fenómeno de TL se tiene desde 1663, cuando Robert Boyle observó el resplandor de un diamante que había estado en contacto con su cuerpo.

Después de esta experiencia estimuló la emisión de la luz utilizando el calor de una vela y otros dispositivos. En 1976 Elsholtz notó un efecto similar en materiales con fluoritas. Las primeras explicaciones del fenómeno de TL consideraban al calor mismo como causante de la luminiscencia, sin embargo, en experimentos con cuarzo se demostró que la TL podría ser reactivada por la exposición del material a la luz, por lo que se concluyó que el calor sólo estimulaba la emisión de la luz pero no era su causa. Posteriormente siguieron trabajos de Calloud, Becquerel y Alexander Herschel que reportaron luminiscencia en materiales como sulfatos de quinina y espato fluor cuando éstos se calentaban. En 1985 empieza formalmente la investigación de la TL con las publicaciones de Wiedemann y Schmidt. El uso de las fuentes de radiación y reactores nucleares, sobre todo en proyectos militares, estableció las bases para una intensa investigación en la búsqueda de alternativas eficientes para la medición de la dosis de radiación a partir de 1940 <sup>(29)</sup>. La termoluminiscencia es la técnica más utilizada en dosimetría de radiaciones. A principios de los cincuentas se descubren varios fósforos termoluminiscentes y se proponen como dosímetros  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ; para finales de esa década se muestra un especial interés en materiales como fluorita natural,  $\text{LiBO}_3:\text{Mn}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ ,  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{MgSiO}_4:\text{Tb}$ . En 1960 se dispone de nuevos materiales y una amplia variedad de sistemas comercializados. En la actualidad, los estudios sobre nuevos materiales que sirvan como opción para fabricar un dosímetro termoluminiscente, continúan. En este trabajo se presenta al  $\text{ZnO}$ , específicamente pastillas de  $\text{ZnO}$  obtenidos a partir



**Tabla 1.** Fenómeno de luminiscencia y métodos de excitación

<b>Fenómeno Luminiscente</b>	<b>Métodos de Excitación</b>
Bioluminiscencia	Energía de reacciones bioquímicas
Catodoluminiscencia	Rayos catódicos
Quimioluminiscencia	Energía de reacciones químicas
Electroluminiscencia	Campo Eléctrico
Fotoluminiscencia	Fotones (UV, Visible y luz IR)
Piezoluminiscencia	Presión (10 tons m <sup>-2</sup> )
Triboluminiscencia	Fricción
Radioluminiscencia	Radiación ionizante
Sonoluminiscencia	Ondas de sonido
Fluorescencia Fosforescencia Termoluminiscencia	Radiación ionizante, luz UV y Visible

de polvo de ZnS tratado térmicamente en atmósfera de aire, como un material termoluminiscente propuesto como dosímetro de radiación ionizante.

EL fenómeno de TL se hace más claro cuando se comprende el proceso de luminiscencia que se presenta en los materiales.

La luminiscencia se explica en base al modelo de bandas de un material cristalino. La solución a la ecuación de Shrödinger para electrones sujetos a un potencial periódico considera a las energías del electrón situadas en zonas accesibles o permitidas, llamadas bandas de conducción y de valencia, aunque es posible que el electrón tome otros niveles de energía que se consideran no accesibles o no permitidos, es decir, se encuentran en la zona prohibida o gap de energía. La existencia de niveles no permitidos en esta zona se debe a la presencia de imperfecciones o defectos de la red cristalina. Tales defectos en un cristal iónico se presentan a un nivel atómico o macroscópico, los primeros, que son los de más trascendencia en este trabajo, son conocidos como defectos puntuales y entre ellos se encuentran los defectos intrínsecos: defecto de Schottky, de Frenkel, pares de vacancias e impurezas y centros de color (como los centros F). Las bandas de valencia y de conducción son estados extendidos o no localizados del cristal mientras que los estados de defectos están asociados con estados o niveles de energía bien localizados <sup>(29)</sup>.

El fenómenos de luminiscencia se puede utilizar en la dosimetría de estado sólido para la medida de la dosis de radiación ionizante; las principales técnicas dosimétricas luminiscentes son:



- a) Radio-termoluminiscencia (RTL): consiste en una emisión transitoria de luz por un sólido previamente irradiado al ser calentado;
- b) Radio-lioluminiscencia (RLL): consiste en una emisión transitoria de luz de un sólido previamente irradiado al ser disuelto en agua o en algún otro solvente.
- c) Radio-fotoluminiscencia (RPL): consiste en la emisión de luz de un sólido previamente irradiado al ser excitado con luz UV.

La técnica de RTL, generalmente es llamada termoluminiscencia <sup>(30)</sup>.

La presencia de defectos o imperfecciones en el material es importante ya que hace más eficiente el proceso de termoluminiscencia. Según se mencionó anteriormente, entre los defectos microscópicos en un cristal iónico, tenemos al defecto de Schottky que consiste en una vacancia de ion positivo o negativo y al defecto de Frenkel que consiste de un ion intersticial. La concentración de defectos en semiconductores y aislantes, da lugar a transiciones electrónicas en el gap de energía del material provocando que los cristales transparentes se colorean. En especial, si un ion negativo ha dejado su sitio normal en la red cristalina, su ausencia actúa como una carga positiva que atrae un electrón. Un electrón atrapado en una vacancia de anión constituye un centro F <sup>(31)</sup>.

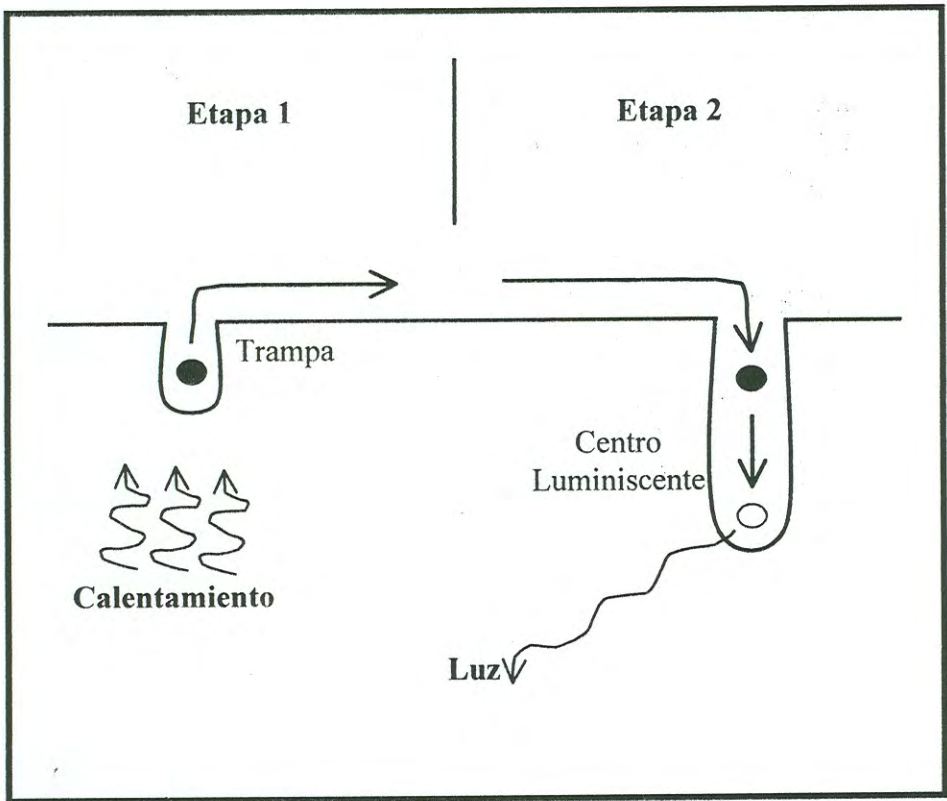
Los Fotones, electrones, neutrones y partículas cargadas y neutras pueden crear defectos ya que la radiación desplaza los átomos del cristal de su posición normal en la red, produciendo vacancias e intersticiales. El número de defectos es proporcional al flujo de radiación y al tiempo de radiación. Sin embargo, durante una irradiación prolongada el número de defectos producidos decrece gradualmente ya que la posibilidad de recombinación vacancia-intersticial aumenta <sup>(30)</sup>.



Antes de la irradiación un cristal real ya posee defectos que pueden actuar como trampas de electrones y huecos. Durante la irradiación, electrones y huecos creados por ionización quedan atrapados en defectos y/o pueden recombinarse. La probabilidad de recombinación es mayor que el atrapamiento y al final de la irradiación solo un pequeño porcentaje de cargas queda atrapado. Durante las medidas de TL la luz se produce en un proceso de dos etapas, después del proceso de irradiación que se ilustra en la figura 7. En la primera etapa, las cargas en los sitios de las trampas son liberadas por la acción del calor y llegan a ser móviles. En la segunda etapa, estas cargas son atraídas por partículas con cargas opuestas en los centros luminiscentes, se recombinan con ellos y liberan energía en forma de luz. Al final de la medida, el cristal contiene pocos centros con cargas desapareadas y vuelve a una situación similar a la que estaba antes de exponerse a la radiación <sup>(30, 32)</sup>.

La termoluminiscencia, o la emisión de luz estimulada con temperatura después de retirar la excitación, es un caso de fosforescencia observada cuando la temperatura es incrementada de una forma predeterminada. En los experimentos de termoluminiscencia, el sistema se irradia a una temperatura a la cual la intensidad de la fosforescencia es baja, y se en un intervalo de temperaturas donde la fosforescencia es intensa, hasta una temperatura final en la cual todas las cargas se han liberado térmicamente fuera de sus niveles metaestable y la termoluminiscencia desaparece totalmente.

Si la intensidad de luz se grafica con relación a la temperatura (o del tiempo) la gráfica resultante se llama curva de brillo o termograma .



**Figura 7.** Proceso en dos etapas para la producción de luz en termoluminiscencia

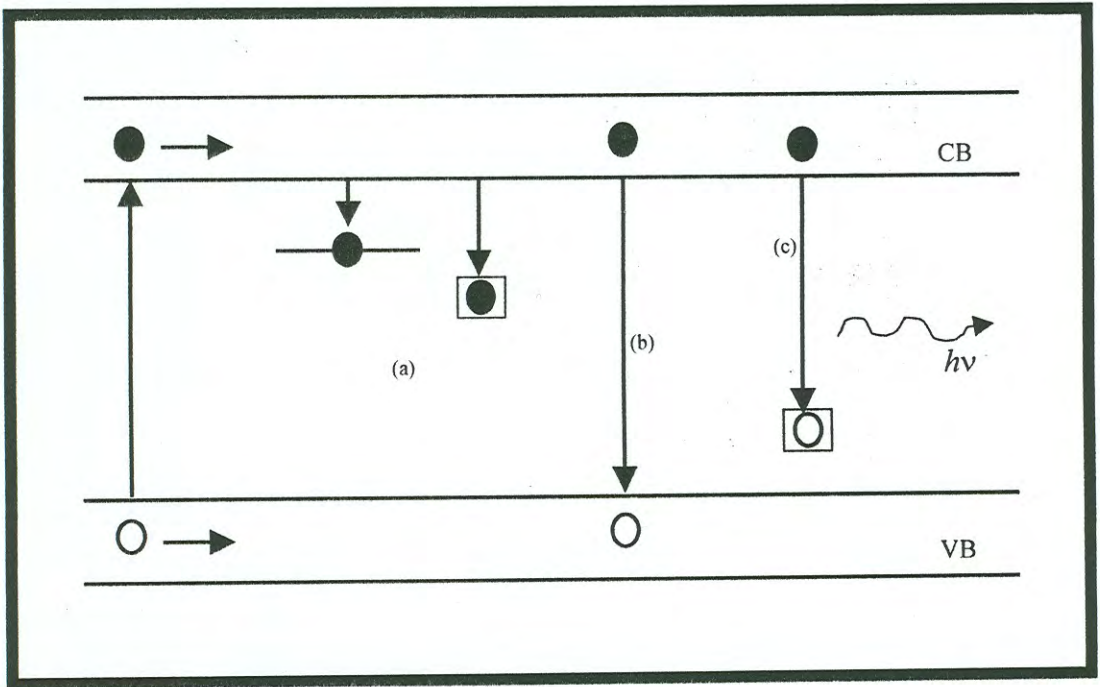
Las curvas de brillo tienen uno o más máximos llamados picos de emisión, los cuales corresponden a varios niveles de trampas de energía.

Los fósforos termoluminiscentes eficientes tienen una alta concentración de trampas de electrones y huecos. En las figuras 8 y 9 se ilustran esquemáticamente los efectos producidos por la irradiación y el calentamiento después de la irradiación en la estructura cristalina, respectivamente.

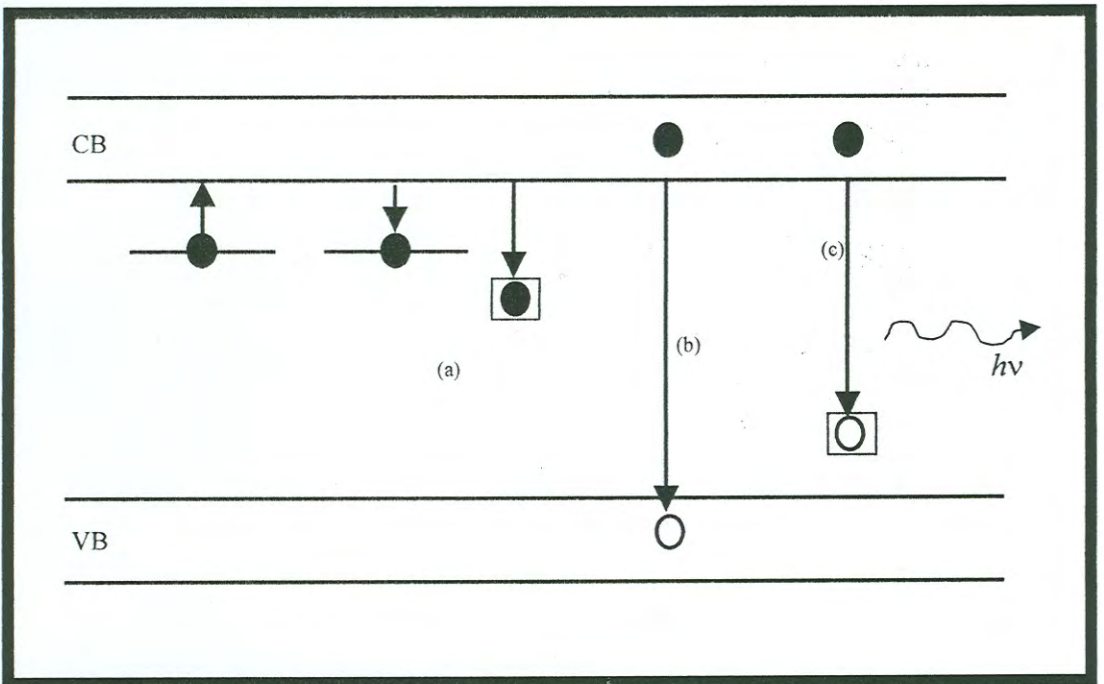
La irradiación produce electrones y huecos libres. Los electrones pueden entonces moverse a través del sólido en la banda de conducción por un tiempo corto, tras lo cual pueden ser atrapados en los defectos como se muestra en la figura 8(a), o regresar nuevamente a la banda de valencia recombinándose radiativamente (fluorescencia) o no radiativamente con los huecos (figura 8(b)), o pueden ser capturados por los centros luminiscentes (trampas probablemente muy profundas) activados por huecos como resultado de la irradiación, y desactivar el centro con la emisión de luz (figura 8(c)): este último proceso se llama radioluminiscencia.

Como se ilustra en la figura 9, por medio del calentamiento los electrones atrapados en los estados metaestables adquieren suficiente energía para escapar de las trampas y pasar a la banda de conducción. Ahora pueden ser atrapados en los defectos (a), o caer nuevamente a la banda de valencia y recombinarse radiativamente o no radiativamente con los huecos (b) o recombinarse radiativamente en un centro luminiscente (c). La luz emitida en el proceso es la termoluminiscencia. La descripción anterior también puede ocurrir intercambiando el papel desempeñado por los electrones y los huecos<sup>(30)</sup>.





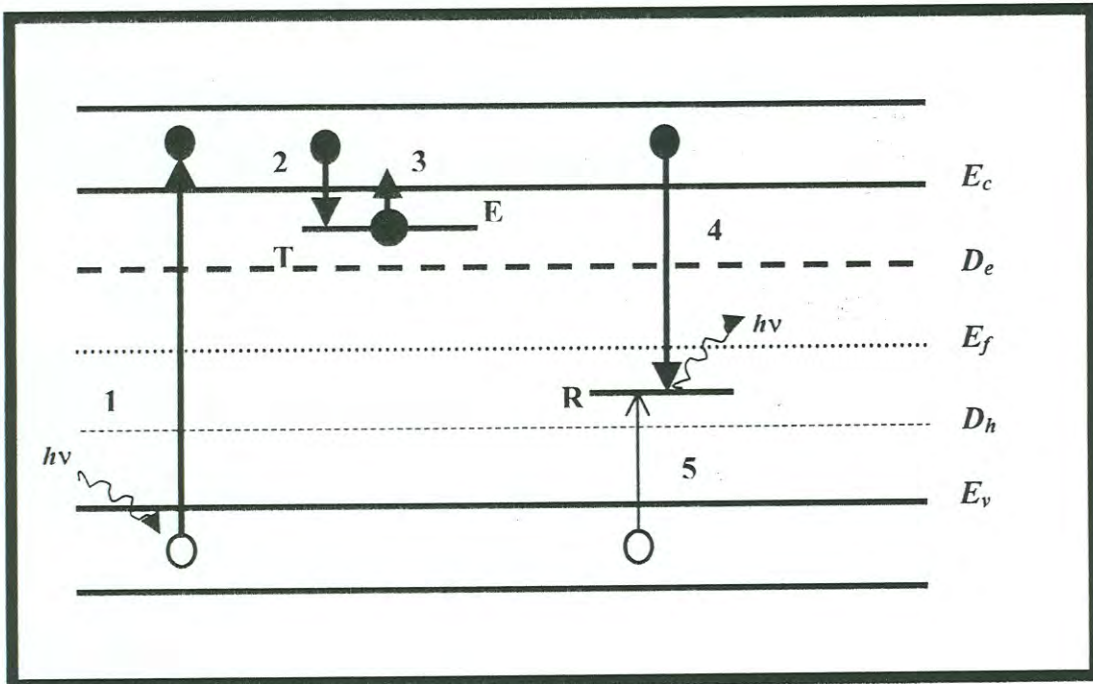
**Figura 8.** Efectos producidos por la irradiación en la estructura cristalina



**Figura 9.** Efectos producidos por calentamiento en el cristal irradiado

Como se ilustra en la figura 10, en el modelo más simple de TL se consideran solamente dos niveles de energía localizados en el material, uno situado entre el nivel inferior de la banda de conducción  $E_c$  (o de valencia  $E_v$ ) y un límite  $D_e$  (o  $D_h$ ) del cristal y el otro situado entre  $D_e$  y  $D_h$ . El primero actúa como una trampa (T) y el otro como un centro de recombinación (R). En un estado de equilibrio, es decir, cuando el cristal no ha absorbido energía, el nivel localizado por encima del nivel de Fermi ( $E_f$ ) se encuentra vacío, esto lo convierte en una trampa potencial de electrones. Por otro lado, el centro de recombinación, al ubicarse por debajo del nivel de Fermi, se encuentra lleno de electrones, representando una trampa potencial de huecos. Como se mencionó antes, cuando se absorbe una energía mayor que la de la banda prohibida, los electrones de la banda de valencia pasan a la banda de conducción formando pares electrón-hueco (transición 1). Los portadores libres pueden recombinarse, ser atrapado o permanecer libres en sus respectivas bandas de energía. Si los portadores se recombinan la probabilidad de que lo hagan indirectamente es mayor que la recombinación directa, y para que esto suceda, los huecos deben ser previamente capturados por los centros (transición 5). La recombinación se produce mediante la aniquilación de los electrones libres y los huecos atrapados (transición 4), si esta transición es radiativa se observa la emisión de luz. Los electrones son estimulados térmicamente (dentro) de sus trampas de tal manera que deben adquirir una energía del orden de la profundidad de la trampa para liberarse.





**Figura 10.** Modelo de dos niveles para la termoluminiscencia. Transiciones permitidas: (1) ionización; (2) y (5) atrapamiento; (3) liberación térmica; (4) recombinación radiativa y la emisión de luz. Los electrones y sus transiciones se representan con círculos y flechas con punta llenos. Los huecos y sus transiciones por círculos y flechas con punta vacíos.

La emisión de luz debido a la estimulación térmica se representa con una curva característica para cada material y más específicamente para cada conjunto de defectos<sup>(28, 29)</sup>.

La explicación mas sencilla de la curva de termoluminiscencia involucra modelos en los que no se considera el reatrapamiento de electrones y en los que éste no tiene relevancia. Uno de los primeros modelos fenomenológicos para explicar la TL fue el propuesto por Randall y Wilkins (1945), el cual se basa en las suposiciones siguientes<sup>(29, 33)</sup>:

- a) La probabilidad de que un electrón atrapado se escape es proporcional al factor de Boltzmann, por lo que la probabilidad de que el electrón se escape de una trampa de profundidad  $E$  a una temperatura  $T$ , está dada por la ecuación de Arrhenius:

$$p = s \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (3)$$

$s$  representa el factor de frecuencia.

- b) una vez que el electrón se ha liberado de su trampa pasa a la banda de conducción. En este punto se considera que la probabilidad de reatrapamiento es despreciable, por lo que la razón de suministro de electrones a los centros luminiscentes puede expresarse como:

$$\frac{dn}{dt} = -ns \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (4)$$

donde  $n$  es el número de electrones en las trampas al tiempo  $t$ .

- c) Todas o una fracción constante de las cargas liberadas encuentran su camino hacia los centros luminiscentes de recombinación.
- d) El tiempo de vida de los electrones en la banda de conducción es corta, es decir, no hay acumulación de carga en la banda de conducción.
- e) La eficiencia de la luminiscencia de los centros de recombinación es independiente de la temperatura, por lo que la intensidad de TL,  $I(t)$ , es proporcional a la razón de suministro de electrones a los centros luminiscentes:

$$I = -c \left( \frac{dn}{dt} \right) = -cns \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (5)$$

En el caso de proporcionar un calentamiento lineal  $T = T_0 + \beta t$  donde  $T_0$  es la temperatura inicial y  $\beta$  es la razón de calentamiento ( $Ks^{-1}$ ) se obtiene

$$I(T) = csn_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \exp\left[\left(\frac{-s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (6)$$

Debe notarse que este modelo describe un pico simple de TL, y que además es el que se utiliza para la descripción de los aspectos cualitativos de las curvas de TL.

La dosimetría termoluminiscente es uno de los usos más comunes de la TL ya que permite medir cuantitativamente la cantidad de radiación a la cual fue expuesto un material. La base para este tipo de mediciones radica en el hecho de que el número de portadores de cargas atrapados en los niveles localizados es proporcional a la energía absorbida de la radiación y a la concentración de niveles localizados o trampas. Si esta



concentración se mantiene constante, el número de cargas atrapadas, y por lo tanto la dosis absorbida por el material, se mide por la luz emitida durante la termoluminiscencia.

El material a utilizar para la producción de un dosímetro debe presentar ciertas propiedades como: una respuesta lineal de la intensidad de TL a la dosis de radiación, rango de la dosis adecuado, una respuesta de TL proporcional a la energía, reproducibilidad, estabilidad de la información almacenada, isotropía, efectos mínimos del ambiente sobre el dosímetro, entre otras.

La característica más importante deseable en un detector TLD es que exhiba una relación lineal entre la intensidad de termoluminiscencia y la dosis absorbida, ya que de esta manera se facilita la lectura y la calibración en una forma simple y directa de esta última. La mayoría de los materiales termoluminiscentes muestran un crecimiento no lineal de la intensidad de TL en ciertos rangos de exposición o dosis. Estos comportamientos pueden ser supralineales y sublineales que aproximándose a la saturación, pueden conducir a problemas de lecturas de baja y sobre estimación de la dosis respectivamente. La presencia de regiones no lineales en la curva de respuesta de la dosis de un detector no impide absolutamente su uso en TLD, ya que es posible utilizarlos siempre y cuando se realice una calibración cuidadosa para corregir lecturas erróneas de la señal de TL. La corrección de algunos factores y errores podría ser muy grande cuando el dosímetro se usa en una región sublineal a medida que se aproxima a la saturación. La supralinealidad y la saturación pueden afectarse por exposición previa a la radiación y/o por tratamientos térmicos, tal que el reuso del dosímetro pudiera exhibir

diferentes respuestas a iguales dosis de radiación. Adicionalmente debe considerarse en forma muy cuidadosa que el detector de radiación tenga una respuesta independiente de la razón de la dosis.

La curva de decaimiento (fading) y la estabilidad del dosímetro, son propiedades que permiten discriminar entre varios dosímetros TLD, ya que se debe estimar la estabilidad de la señal en el ambiente en el cual está operando el dosímetro, esto debido a que las cargas atrapadas en el material (responsables de los fenómenos luminiscentes) pueden perderse antes de la lectura por calor (fading térmico), por luz (fading óptico) o por cualquier otro medio (fading anómalo).

En el fading térmico el punto principal es que si la profundidad de la trampa  $E$  es demasiado pequeña (la energía que transmite un ambiente a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  es de  $0.002\text{ eV}$ ) entonces ocurrirá un desvanecimiento severo en la señal durante la irradiación y entre la irradiación y la lectura. Para propósitos dosimétricos se desea que la curva del detector presente un pico alrededor de  $200$  a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , intervalo en el cual se asegura que la profundidad de la trampa es lo suficientemente grande ( $E > kT$ ) de tal forma que no se vacían las trampas apreciablemente, pero también es lo suficientemente baja para que la interferencia de la señal del cuerpo negro sea despreciable, ya que como anteriormente se mencionó, la pérdida de la señal puede deberse al vaciamiento de las trampas o a reacciones entre los defectos.

El fading óptico surge cuando el dosímetro se expone a la luz del sol, lámparas fluorescentes, u otras fuentes de luz artificial, ya que se puede perder parte de su señal



por la estimulación de las cargas atrapadas por fotones. En aplicaciones dosimétricas un material es puesto a prueba normalmente por la exposición de una muestra irradiada a una fuente de luz de longitud de onda conocida (o espectro) y después de un tiempo se compara su señal de TL con aquella de una muestra similar mantenida en la oscuridad.

Se puede obtener una baja estimación de la dosis si la señal decae anómalamente. El fading anómalo es mucho más difícil de detectar que el fading térmico u óptico ya que ocurre más lentamente y por causas no identificadas plenamente.

En dosimetría termoluminiscente, una caracterización muy importante es el decaimiento isotérmico de la intensidad de la TL integrada (integral de la curva de emisión termoluminiscente dejando pasar distintos tiempos antes de la medición) en función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la lectura de TL, que permite conocer el factor de corrección para este efecto. Es deseable que la señal se estabilice después de un tiempo no muy largo<sup>(36)</sup>.

### **Propiedades Eléctricas de Materiales**

Las propiedades eléctricas de los materiales guardan relación con la cantidad de corriente que se produce cuando se les aplica un campo eléctrico. La corriente resultante se debe al movimiento de los electrones o de otros portadores de carga y depende del tipo de enlaces de los átomos del material. Los materiales en que se produce corriente por efecto de un campo eléctrico aplicado se conocen como conductores eléctricos o metales, en tanto que los que no exhiben corriente eléctrica son no conductores, no



metales o aislantes. Esta distinción tradicional se hace a la temperatura del cero absoluto. A temperaturas mayores de 0 K, algunos de los no metales o aislantes son capaces de conducir corriente, y se les llama semiconductores<sup>(35)</sup>.

La materia en estado sólido ha sido clasificada en tres grupos principales: aislantes, semiconductores y metales, y que se diferencian entre sí principalmente por la magnitud de la resistividad eléctrica que los caracteriza<sup>(25)</sup>.

### **Semiconductores**

La historia de los semiconductores se remonta por lo menos a un siglo atrás. Pero es solo a partir de 1948, fecha de aparición del transistor (importante y conocido dispositivo electrónico semiconductor), cuando se inicia un desarrollo acelerado de la investigación de las propiedades físicas de los sólidos en general y de los semiconductores en particular<sup>(35)</sup>.

Los semiconductores son materiales con conductividades eléctricas que están entre la de los metales altamente conductores y la de los aislantes que son malos conductores. A temperatura ambiente, los aislantes constituyen el grupo de resistividad eléctrica mayor ( $10^{14}$  a  $10^{22}$   $\Omega$ -cm) y, por tanto, su potencialidad para conducir electricidad es muy baja. Los metales, por el contrario, poseen una resistividad baja ( $10^{-6}$   $\Omega$ -cm) lo que los hace excelentes conductores. Entre estos dos grupo se hallan los semiconductores, cuya resistividad es de  $10^{-2}$  a  $10^9$   $\Omega$ -cm, lo que les confiere propiedades de mucho interés y permite gran número de aplicaciones tecnológicas<sup>(21, 25)</sup>.

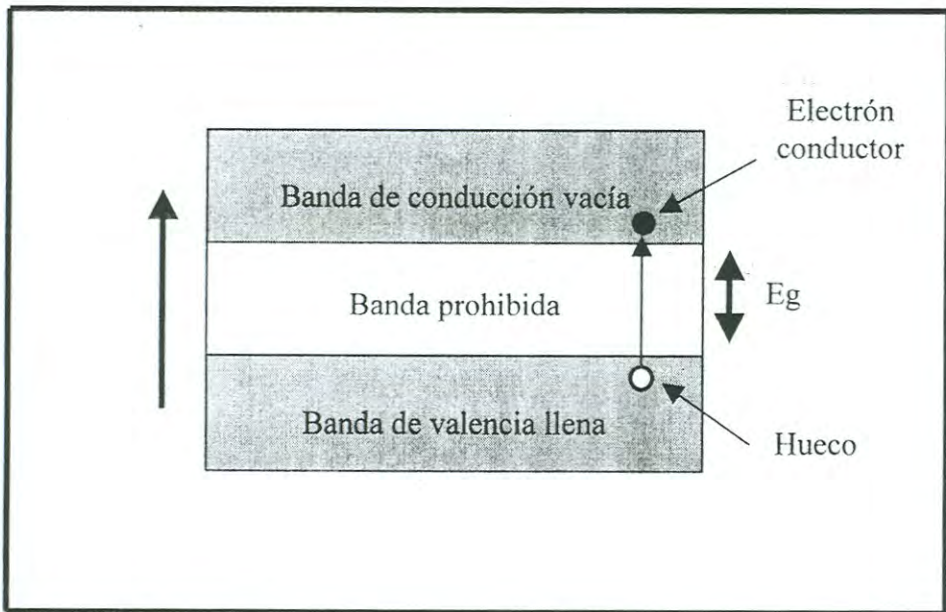
Existen dos tipos generales de semiconductores: intrínsecos y extrínsecos.

**Semiconductores intrínsecos.** Los semiconductores intrínsecos son semiconductores puros cuya conductividad eléctrica es determinada por sus propiedades conductoras inherentes. Los elementos silicio y germanio son materiales semiconductores intrínsecos <sup>(36)</sup>.

Cuando un electrón es excitado a través del ancho de banda, se crea un par electrón-hueco. Entonces cada electrón que brinca el ancho de banda produce dos portadores de carga, un hueco y un electrón. La energía térmica puede promover electrones a la banda de conducción y dejar estados vacantes, llamados *huecos*, en la banda de valencia. Tanto los electrones de conducción como los huecos sirven como portadores de carga. Cuando intervienen solamente estados de valencia y de conducción, el semiconductor recibe el nombre de *intrínseco* (Figura 11) <sup>(22)</sup>.

Los dos semiconductores entre los elementos del grupo 14 son el silicio y el germanio. Sin embargo, el silicio es el que más se utiliza debido a su abundancia y su costo. Por consiguiente, concentraremos nuestra atención en el silicio, aunque todo lo que se exponga acerca del Si es aplicable de igual manera al Ge.

Comenzaremos por indicar que todo lo que obstaculiza el movimiento de los electrones en los metales también tiene el mismo efecto en los semiconductores. Por tanto, en los semiconductores intrínsecos es necesario reducir los defectos e impurezas al mínimo.



**Figura 11.** Diagrama de bandas de energía para un elemento semiconductor intrínseco.



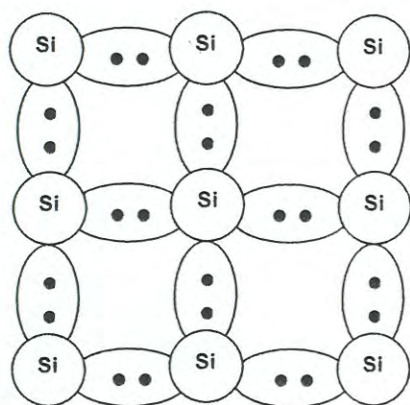
Por esta razón, se evitan los límites de grano y todos los chips de silicio son monocristales. Por otra parte, se somete al silicio a una purificación para limitar las impurezas indeseables. Típicamente, la concentración de impurezas se mantiene en menos de 1 parte en mil millones <sup>(35)</sup>.

Examinando la figura 11, donde la banda de valencia y la banda de conducción del silicio puro están separadas por la brecha de energía  $E_g$ , la semiconductividad intrínseca tiene su origen en los electrones extraídos de la banda de valencia (del estado de enlace covalente) que tienen libertad de movimiento a la banda de conducción cuando se impone un campo eléctrico aplicado. Como se observa también en la figura 12, por cada electrón extraído queda además un sitio electrónico vacante positivo, llamado hueco, en el enlace covalente. Por tanto,

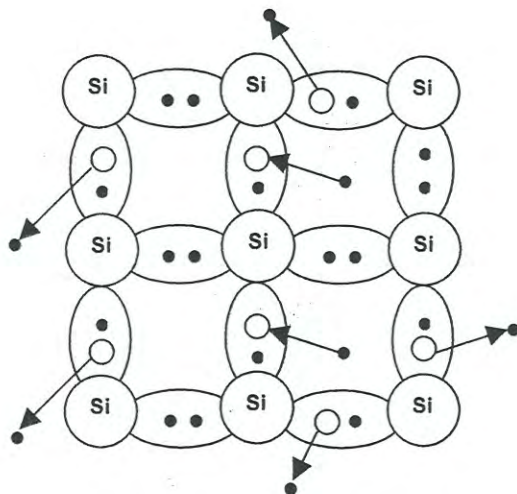
$$N_e = N_h \quad (7)$$

Donde  $N_e$  es el número de electrones por unidad de volumen y  $N_h$  es el número de huecos por unidad de volumen. Como se indica en la figura 13, ambas entidades con carga se mueven cuando se impone un campo eléctrico y, por consiguiente, (ecuación 8), la conductividad de un semiconductor intrínseco es la suma de las conductividades debidas a los electrones y a los huecos:

$$\sigma_i = \sigma_{ie} + \sigma_{ih} = N_{ie} |e| \mu_e + N_{ih} |e| \mu_h \quad (8)$$

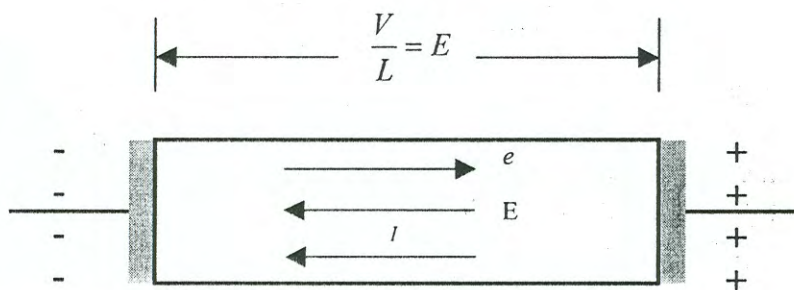


(a)

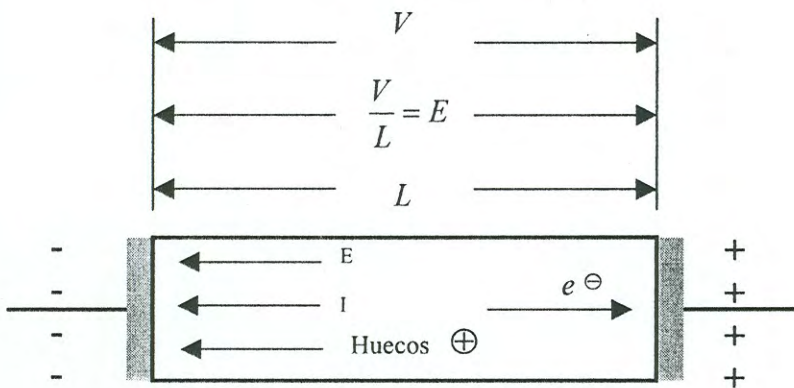
 $T > 0$ 

(b)

**Figura 12.** Representación bidimensional de los enlaces covalentes del silicio (a); creación de huecos positivos y electrones libres cuando los enlaces covalentes se rompen (b).



(a)



(b)

**Figura 13.** Movimiento de los portadores de carga (a) electrones (metales) y (b) electrones y huecos (semiconductores) por influencia de un campo eléctrico aplicado,  $E$ .



Donde el subíndice  $i$  significa intrínseco; el  $e$ , electrones, y el  $h$ , huecos;  $e$  es la carga de un electrón y  $\mu$  es la movilidad. Al igual que en el caso de la conductividad eléctrica de los metales, la conductividad de los semiconductores está gobernada por las densidades de carga de los electrones  $N_{ie}|e|$  en la banda de conducción y por las densidades de carga de los huecos,  $N_{ih}|e|$ , en la banda de valencia, así como por sus movilidades respectivas  $\mu_e$  y  $\mu_h$ . Para un elemento dado, las movilidades y  $|e|$  son constantes, y sólo faltaría determinar,  $N_{ie}$  y  $N_{ih}$ , el número de electrones intrínsecos por unidad de volumen, y el número de huecos intrínsecos por unidad de volumen, a fin de calcular la conductividad intrínseca <sup>(35)</sup>.

En muchos aspectos los huecos actúan como portadores de carga positiva y su comportamiento puede explicarse usando el concepto de masa efectiva negativa para los electrones de valencia. La *movilidad* de un portador de carga está limitada por las colisiones con los átomos de impureza y los fonones. Los portadores en exceso pueden crearse por radiación y aniquilarse en los *centros de recombinación*.

La densidad de los portadores también es sensible a la temperatura ya que los electrones de conducción y los huecos se originan por excitación térmica. Con respecto a la dependencia de la densidad de los portadores con la temperatura en un semiconductor, tienen aplicación las siguientes aseveraciones cualitativas:

1. A temperaturas ordinarias, los electrones pueden ser excitados desde los niveles donadores a la banda de conducción, o desde la banda de valencia a los niveles aceptores, porque la energía requerida para realizar este proceso es

relativamente pequeña. La excitación directa desde la banda de valencia a la de conducción es nula.

2. A medida que la temperatura asciende, los niveles donadores pueden quedar vacíos o los niveles aceptores saturados, ya que estos niveles contienen generalmente menos estados que las bandas de conducción o valencia. La concentración de los portadores se vuelve independiente de la temperatura.
3. A temperaturas aún más elevadas, los electrones son excitados desde la banda de valencia a la de conducción en cantidades apreciables, ya que hay suficiente energía térmica disponible. Las cantidades iguales de electrones y huecos que son liberados, exceden sustancialmente al número limitado de portadores extrínsecos. En consecuencia, la conducción se vuelve intrínseca. Así a medida que la temperatura aumenta, la conductividad del semiconductor aumenta.

La conductividad de los conductores metálicos disminuye al aumentar la temperatura. A medida que se aumenta la temperatura, los fonones ganan energía y las vibraciones reticulares tienen amplitudes más grandes. Así el desplazamiento de los centros iónicos de sus posiciones en la red es mayor y los electrones se dispersan más, reduciendo la corriente neta al reducir la movilidad de los electrones <sup>(20, 22)</sup>.

**Semiconductores extrínsecos.** Los semiconductores extrínsecos son soluciones sólidas muy diluidas en las cuales los átomos de impurezas soluto tienen características de valencia diferentes a la red atómica que actúa como disolvente. Los semiconductores extrínsecos contienen impurezas reguladas y agregadas de forma deliberada, llamada



dopantes. Estas impurezas, aunque quizá sólo se agregue 1 parte en 10 millones, pueden alterar la estructura de bandas lo suficiente como para cambiar de modo importante las propiedades eléctricas del material. Un material semiconductor que se ha sometido a este proceso de dopado se denomina material extrínseco. Según la naturaleza del dopante, el semiconductor extrínseco puede ser de *tipo n* o de *tipo p*, que son de importancia invaluable para la fabricación de dispositivos semiconductores<sup>(20, 35, 36)</sup>.

Una sustitución con átomos de impureza de mayor o menor valencia puede proporcionar electrones a la banda de conducción o huecos en la banda de valencia<sup>(22)</sup>.

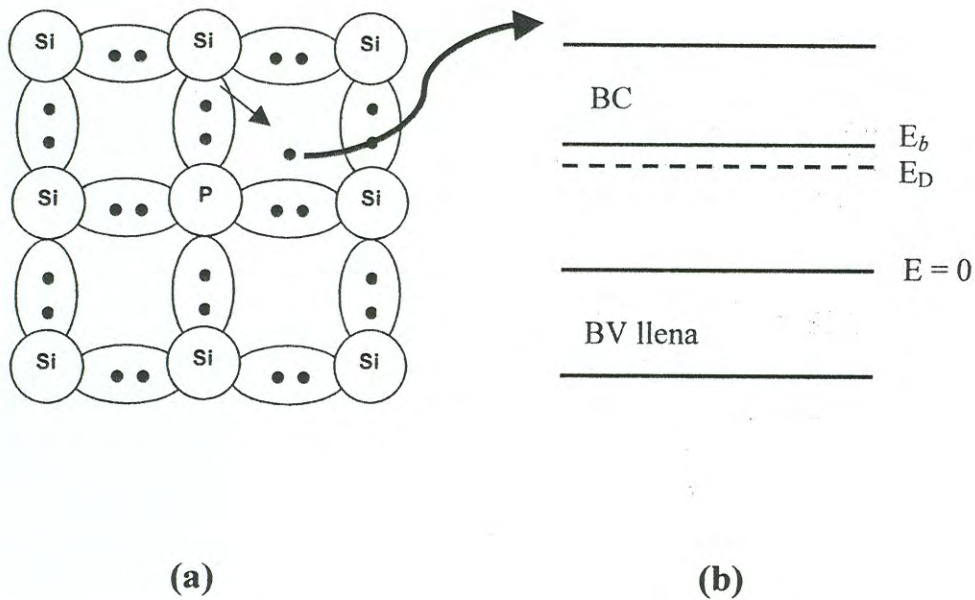
Se obtienen semiconductores extrínsecos dopando, esto es, agregando cantidades específicas de impurezas a silicio o germanio refinado por zonas. Las impurezas o dopantes provienen ya sea de los elementos del grupo 15 (o V) o de los elementos del grupo 13 (o III). Cantidades muy pequeñas (en términos porcentuales) de dopantes adicionales de estos dos grupos forman una solución sólida sustitucional, con el silicio o germanio como red anfitrión. Los dopantes comunes del grupo 15 (o V) son el fósforo (P), el arsénico (As) y antimonio (Sb), los cuales producen *semiconductores de tipo n*. Los dopantes comunes del grupo 13 (o III) son el boro (B), el aluminio (Al) y el galio (Ga) y producen *semiconductores del tipo p*. Las designaciones n y p se refieren a los portadores de carga mayoritarios negativos (electrones) y positivos (huecos) respectivamente<sup>(35)</sup>.

El semiconductor tipo n se crea añadiendo todos aquellos elementos de impurezas que tengan cinco electrones de valencia (pentavalentes), como antimonio, arsénico y fósforo. Si un átomo de impureza de un elemento del grupo VA, por ejemplo, fósforo,

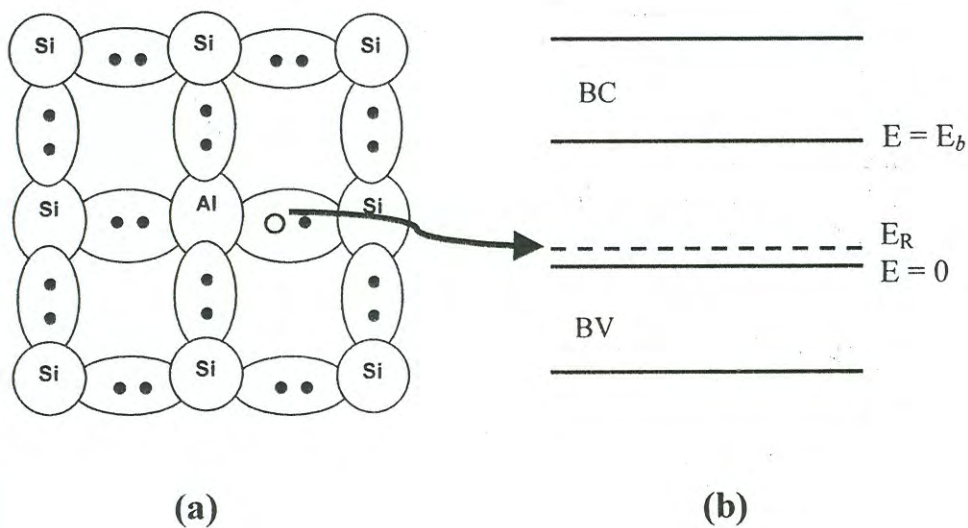


reemplaza un átomo de silicio, el cual es un elemento del grupo IVA, habrá un exceso de electrón sobre los cuatro requeridos para el enlace covalente tetraédrico en la red del silicio (figura 14 (a)). Se dice que el fósforo (o cualquier átomo del grupo 15) es un *donador de electrones*, y el electrón adicional donado está muy próximo a un estado ionizado, en el que se puede mover libremente en la red del silicio. Pese a que el electrón adicional todavía es atraído hacia el átomo de fósforo, se requiere solo una pequeña cantidad de energía para ionizarlo o llevarlo a un estado conductor en calidad de electrón libre. Por consiguiente, en términos de la representación energética de bandas de valencia y conducción, se dice que el electrón está en un estado donador de energía,  $E_D$ , muy próximo a la banda de conducción, como se ilustra en la figura 14 (b).

Si un elemento del grupo 13 (o III) sustituye un átomo de silicio en la red, trae consigo solo tres electrones, uno menos que el átomo de silicio, cuyo lugar toma. En términos de la representación de enlaces covalentes, falta uno de los electrones necesarios para que los cuatro enlaces covalentes estén saturados (cada enlace con dos electrones) (Figura 15(a)). Por consiguiente, se crea un *sitio electrónico vacante*, esto es, un *hueco*, capaz de aceptar un electrón y que adquiere una carga positiva: un *semiconductor intrínseco tipo p*. El movimiento del hueco implica la ocupación de este sitio de enlace vacante por electrones vecinos. En realidad, las entidades que se desplazan (se difunden en un campo eléctrico aplicado) son los electrones que saltan a los sitios vacíos.



**Figura 14.** (a) El elemento del grupo V dona un electrón en un semiconductor extrínseco; (b) energía del electrón donado en relación con el diagrama de bandas de energía electrónica intrínseca del silicio.



**Figura 15.** (a) Elemento del grupo III que sustituye al silicio crea un sitio electrónico vacante o hueco con carga positiva en un semiconductor intrínseco tipo p; (b) nivel de energía del hueco en relación con la banda de energía electrónica intrínseca del silicio.



El movimiento de los electrones de un sitio al siguiente toma más tiempo que le de un electrón libre en la banda de conducción; en consecuencia, la movilidad de los huecos es considerablemente menor que la del electrón libre. Podemos comparar estos procesos con recorridos a lo largo de supercarreteras (movilidad de los electrones) y recorridos a lo largo de calles urbanas con semáforos (movilidad de los huecos).

En términos de la representación energética de bandas de valencia y de conducción, los electrones de los átomos de silicio requieren solo una pequeña cantidad de energía para desplazarse al sitio receptor de electrones vacante, creado por los elementos dopantes receptores del grupo 13 (o III). Por tanto, se dice que el sitio o hueco receptor de electrones se encuentra en un estado energético,  $E_R$ , inmediatamente por encima de la parte superior de la banda de valencia, como se muestra en la figura 15 (b). Si se toma como cero la energía en la parte superior de la banda de valencia, los electrones próximos a esa zona necesitan adquirir  $(E_R - 0)$  para alcanzar los niveles de los receptores <sup>(24, 35, 36)</sup>.

### **Fotoconductividad**

Una de las propiedades de los semiconductores es la fotoconducción. Los materiales semiconductores destinados al aprovechamiento de dicha propiedad son los denominados fotoconductores, tienen baja conductividad en la oscuridad esta se incrementa al ser iluminados <sup>(38, 39)</sup>.

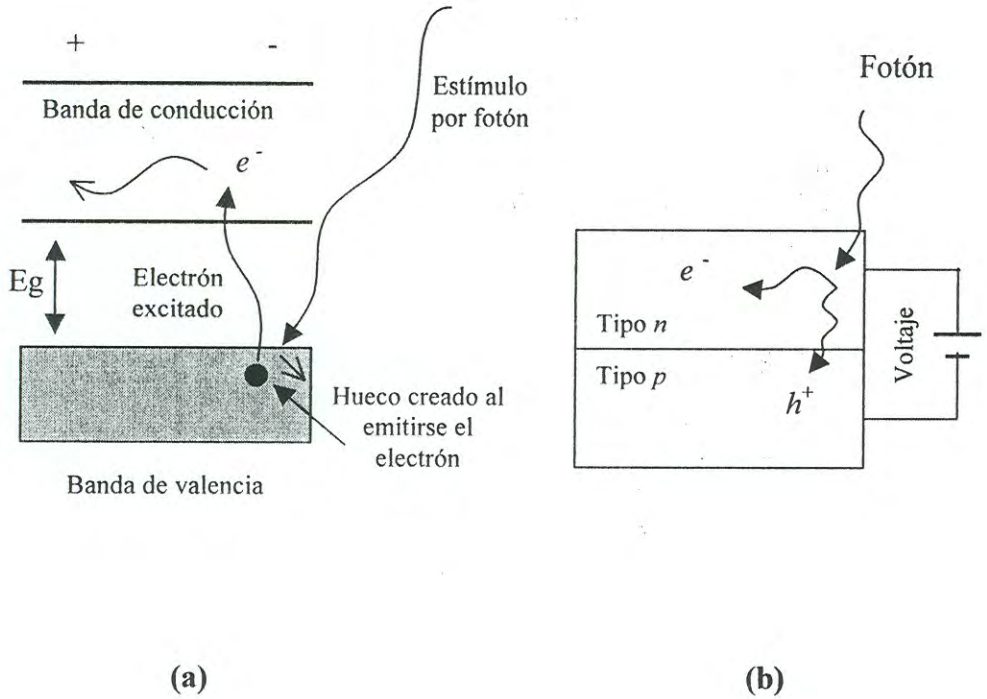
La utilidad de los fotoconductores deriva del hecho de que ellos permiten la conversión de la radiación solar a portadores de carga. La fotoconductividad implica

conductividad eléctrica asociada con la absorción de fotones. Estrictamente hablando cualquier material aislante puede ser fotoconductor <sup>(39)</sup>.

La fotoconductividad es el incremento de la conductividad eléctrica de un material causado por radiación incidente. Este fenómeno encuentra aplicación práctica, por ejemplo, en fotocopiadoras, cámaras de televisión, detectores infrarrojos, fotómetros, e indirectamente en el proceso fotográfico. En los semiconductores ocurre la fotoconducción si el material forma parte de un circuito eléctrico. En este caso, los electrones estimulados producen una corriente en vez de una emisión (Figura 16). El efecto directo de iluminación es aumentar el número de los portadores de carga móviles. Si la energía del fotón incidente es más alta que la del ancho de banda,  $E_g$ , entonces cada fotón absorbido producirá un par libre electrón-hueco. El fotón es absorbido para llevar a la banda de conducción un electrón que originalmente estaba de la banda de la valencia. La longitud de onda máxima del fotón incidente requerido para que exista fotoconducción esta relacionada con la brecha de energía del material semiconductor.

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{E_g} \quad (9)$$

Podemos utilizar este principio para ojos eléctricos que abren y cierran puertas o para interruptores, cuando un haz de luz enfocado sobre un material semiconductor es obstruido.



**Figura 16.** (a) Fotoconducción en semiconductores, involucrando la absorción de un estímulo para excitar los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción. (b) Una celda solar aprovecha este efecto.



Note que la fotoconducción es lo inverso a la luminiscencia y a los diodos emisores de luz, LED. En el caso presente, los fotones producen un voltaje y una corriente, en tanto que en un LED el voltaje produce fotones y luz <sup>(18, 21, 24, 38, 40)</sup>.

El hueco en la banda de valencia y el electrón en la banda de conducción pueden contribuir a la conductividad (Figura 17 (a)). El hueco y el electrón se recombinarán eventualmente uno con el otro, pero pueden tener historias diferentes antes de la recombinación (figura 17 (b)). Cada uno puede pasar distintos tiempos en trampas localizadas, quizás en impurezas e imperfecciones. No es usual encontrar que los huecos y los electrones hagan contribuciones comparables a la fotoconductividad en un espécimen dado <sup>(21, 24, 37)</sup>.

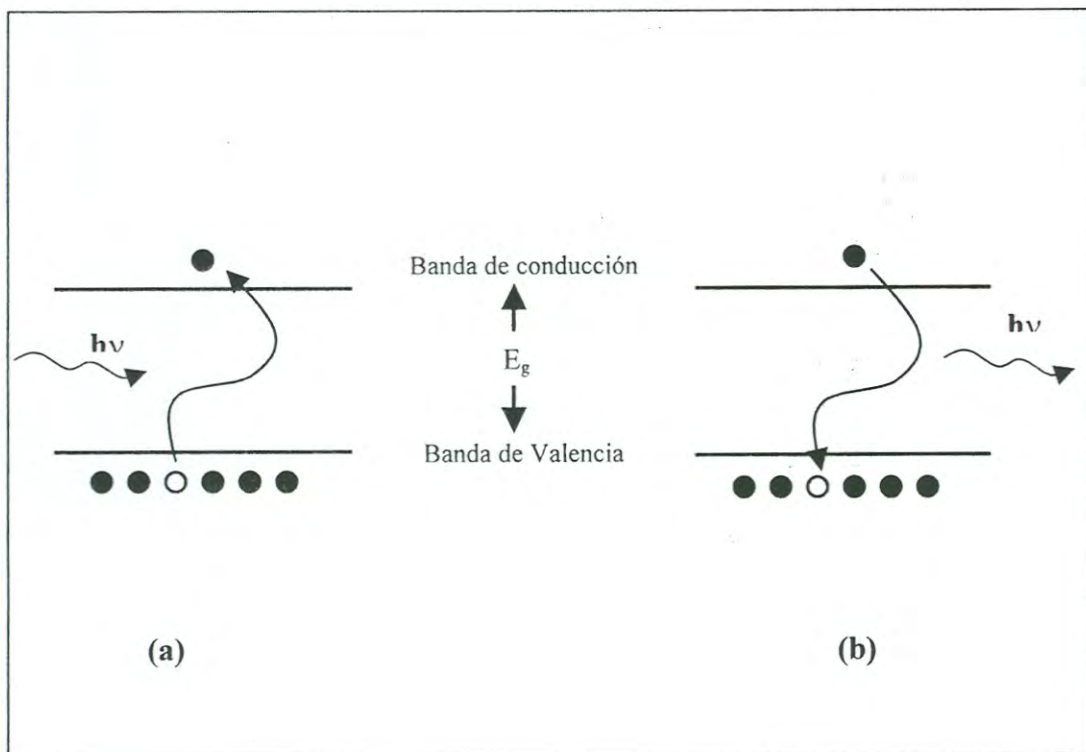
En el concepto de atrapamiento es de importancia central el entender la respuesta fotoconductor de un cristal. El mecanismo de los procesos atómicos que ocurren en trampas no siempre está bien entendido, pero no podemos discutir los factores experimentales de fotoconductividad sin considerar la presencia de trampas.

Si la energía del fotón incidente está debajo del umbral para la producción de pares de hueco y electrones, el fotón puede causar la ionización de impurezas de átomos donador y aceptor y en esta dirección producir electrones móviles o huecos, según la naturaleza de la impureza. La fotoconducción se puede explicar por un aumento en uno o una combinación de los parámetros de concentración, de movilidad, y tiempo de vida de los portadores en mayoría <sup>(21, 41)</sup>.

La fotoconductividad en varios compuestos activados de los grupos del II al VI y del IV al VI en forma de película delgada es de mucho interés práctico. El área superficial grande y uniforme de una película es útil en la preparación de dispositivos fotovoltaicos y fotoconductores, detectores infrarrojos, reforzadores de imagen, pantallas rayos catódicos de alta resolución, contadores del centelleo, dispositivos electroluminiscentes, etc. El interés de los dispositivos ha conducido a la investigación extensa dirigida a la producción de películas fotosensibles de varios compuestos sulfuros, selenuros y teluros de Cd, Zn, y Pb <sup>(18, 39, 41)</sup>.

Las películas evaporadas en vacío de compuestos de II-VI y IV-VI depositados a temperatura ambiente tienen generalmente estructuras de grano fino y resistencias eléctricas bajas (debido al exceso de componente del metal), y exhiben poco o nada de fotoconductividad. Depositando las películas a temperaturas elevadas convenientes, o por calentamientos subsecuente a la deposición, el tamaño de grano y la resistencia aumentan. Las películas muestran fotoconductividad débil. Si son sensibilizadas o activadas incorporando ciertas impurezas, estas películas se convierten en fotoconductoras eficientes. El activador se puede evaporar simultáneamente con o secuencialmente a la película huésped. Una postevaporación (annealing) es, sin embargo, esencial para lograr homogeneidad y uniformidad y también es acompañada por la recristalización necesaria. El papel independiente de los procesos de activación y recristalización en la obtención de la fotoconducción no está bien entendido.

Las películas de los compuestos II-VI muestran fotoconductividad solamente cuando se activan y son cristalinos. El proceso de activación introduce ciertos niveles



**Figura 17.** (a) Un solo fotón es capaz de excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, si la energía del fotón  $h\nu$  es mayor que la energía del ancho de banda del semiconductor. (b) Inversamente, un electrón de conducción puede recombinarse con un hueco y producir un fotón de energía  $h\nu$ .



entre la banda de conducción y la de valencia, los cuales atrapan fácilmente a los portadores minoritarios, previniendo la recombinación con los portadores mayoritarios, e incrementando así la fotocorriente. El activador es generalmente un metal del grupo I (ejemplo, Ag, Cu) y su efecto, en la mayoría de los casos, se puede ver como la introducción de niveles aceptadores. El proceso de la incorporación de un no metal del grupo VII (ejemplo, Cl), o un metal del grupo III, se llama “coactivación” y se cree que introduce niveles donadores en la banda de energía prohibida <sup>(41)</sup>.

Las imperfecciones o defectos de los cristales semiconductores tienen un efecto importante sobre sus propiedades eléctricas y ópticas, éstas pueden ser originadas por cualquier desviación del arreglo atómico de un cristal. Las imperfecciones asociadas con las desviaciones estructurales del arreglo atómico de un cristal perfecto son denominados defectos. Los defectos incluyen vacancias electrónicas, dislocaciones de átomos, etc.

La incorporación de imperfecciones en un cristal de un fotoconductor, puede ocasionar uno o más de los siguientes efectos:

1. Cambio de la conductividad en oscuro: las imperfecciones donadoras en un material tipo-n o aceptores en un tipo-p, aumentan la conductividad y los donadores en un material tipo-p o aceptores en un material tipo-n, ocasionan la disminución de la conductividad.
2. cambio de la fotosensibilidad: las imperfecciones que actúan como centros de recombinación, disminuyen la sensibilidad, ya que tiene alta probabilidad de capturar un portador mayoritario.

3. cambio en la velocidad de respuesta: las imperfecciones que funcionan como centros de atrapamiento, o que incrementan la sensibilidad, hacen menor la probabilidad de velocidad de respuesta. Las imperfecciones que reducen la sensibilidad aumentan la velocidad de respuesta.
4. Extensión de la respuesta espectral: ya que la excitación directa de un centro de imperfección con un nivel energético situado en la brecha de energía requiere de menor energía de excitación que la necesaria para cruzar la brecha prohibida, la respuesta espectral se extiende a longitudes de onda mayores <sup>(39)</sup>.

### **Síntesis, Propiedades Ópticas y Eléctricas de Películas Delgadas y Polvo de ZnO**

El ZnO ha sido activamente estudiado para dispositivos optoelectrónicos y en dispositivos emisores de luz ultravioleta, dispositivos electrónicos transparentes y dispositivos de onda acústica de superficie, sensores de gas, pantallas fluorescentes al vacío, pantallas de emisión de campo y dispositivos electroluminiscentes <sup>(8, 9, 17, 28, 42-44)</sup>.

Los parámetros básicos de ZnO son mostrados en la tabla 2. Para realizar algún tipo de dispositivo tecnológico es importante tener control sobre la concentración de impurezas introducidas intencionalmente, llamadas dopantes, los cuales son responsables de las propiedades eléctricas del ZnO. Los dopantes determinan la corriente por electrones o huecos. También pueden introducirse impurezas no intencionales durante el crecimiento de ZnO que afectan las propiedades del material.



Estos son llamados niveles de defectos o impurezas y pueden ser impurezas elementales originadas por contaminación durante el crecimiento del material o defectos estructurales en la red cristalina del ZnO. Estos defectos estructurales, pueden ser vacancias en la estructura del cristal o iones intersticiales. En ambos casos, ellos pueden introducir niveles de energía en la banda prohibida de ZnO y actuar como trampas de portadores en el material <sup>(43)</sup>.

El ZnO es un semiconductor con  $E_g = 3.4$  eV. El ancho de banda prohibida del ZnO puede ser ajustado vía sustitución divalente sobre el sitio catiónico para producir heteroestructuras <sup>(42, 43)</sup>. El dopado con Cd puede provocar la disminución del ancho de banda (hasta 3.0 eV aproximadamente), mientras que dopado con Mg puede incrementar el ancho de banda (hasta 4.0 eV aproximadamente).

Las propiedades ópticas del ZnO han sido estudiadas por fotoluminiscencia, fotoconductividad y reflectancia. El ZnO presenta un pico intenso fotoluminiscente a temperatura ambiente a  $\sim 3.2$  eV ( $\approx 387$  nm), el cual es atribuido a un estado excitón. Adicionalmente, también se ha observado en ZnO una emisión en el visible atribuida a estados de defectos <sup>(43)</sup>.

En recientes estudios, se han sintetizado películas de ZnO por rocío pirolítico las cuales presentaron una baja resistividad de  $\sim 8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ , una concentración de electrones alta de  $\sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  y una movilidad de electrones de aproximadamente  $15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Se encontró que la movilidad primero decrece y después se incrementa



**Tabla 2.** Propiedades del ZnO

Propiedad	Valor
Parámetros de red a 300 K:	
$a_0$	0.32495 nm
$c_0$	0.52069 nm
$a_0/c_0$	1.602 (1.633 para estructura hexagonal ideal)
U	0.345
Densidad	5.606 g/cm <sup>3</sup>
Fase estable a 300 K	Wurtzite
Punto de Fusión	1975 °C
Conductividad térmica	0.6,1-1.2
Coefficiente de expansión lineal (°C)	$a_0: 6.5 \times 10^{-6}$ , $c_0: 3.0 \times 10^{-6}$
Constante dieléctrica estática	8.656
Índice de refracción	2.008, 2.029
Energía del gap	3.4 eV (directo)
Concentración de portadores intrínsecos	$< 10^6 / \text{cm}^3$
Energía de enlace de excitón	60 meV
Masa efectiva de electrón	0.24
Movilidad Hall de electrones a 300 K para conductividad baja tipo n	200 cm <sup>2</sup> /V.s
Masa efectiva de hueco	0.59
Movilidad Hall de huecos a 300 K para conductividad baja tipo p	5-50 cm <sup>2</sup> /V.s

con la concentración de portadores. Esta dependencia ha sido atribuida al proceso de atrapamiento de portadores en la frontera de grano.

Además se ha encontrado que películas de ZnO sintetizadas por MOCVD, depositadas sobre sustratos con temperaturas de entre 280 y 350 °C tienen una conductividad en el rango de  $10^{-2}$  a  $50 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Se observó que la movilidad de portadores esta limitada por la emisión de campo térmico y termoiónico en la frontera de grano.

Chopra *et al.* <sup>(45)</sup> han sintetizado películas de ZnO por procesos de bombardeo iónico magnetrón reactivo, con conductividades en un rango de aproximadamente  $10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $5 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , dependiendo de las condiciones de bombardeo. Las películas de ZnO mostraron una banda de energía prohibida directa de 3.3 eV, similar a la que se observa en el bulto.

Se han sintetizado películas con alta transmisión óptica ( $\sim 85\%$ ) en el espectro solar depositadas por rocío con resistividades de aproximadamente  $8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  <sup>(45)</sup>.

Por otra parte, películas con resistencia de  $85 \Omega/\square$ , depositadas por bombardeo magnetrón, mostraron una transmisión del 90% en el rango espectral de 4000 a  $8000 \text{ \AA}$  <sup>(46)</sup>.

En estudios de fotoluminiscencia llevados a cabo para ZnO, se ha observado una buena correlación entre la intensidad de la emisión verde de 510 nm, y la concentración de portadores libres ( $e^-$ ). La intensidad de la emisión en el verde se puede influenciar fuertemente por el agotamiento de portadores libres en la superficie de la partícula,



especialmente para las partículas pequeñas y/o bajo dopaje. Se ha sugerido que la fotoluminiscencia en el verde en fósforos de ZnO es debida a la recombinación de electrones en vacancias de oxígeno ocupadas con huecos excitados de la banda de valencia <sup>(47)</sup>.

Chandra *et al.* <sup>(48)</sup> prepararon cristales de ZnO a partir del polvo de ZnS calentado a 1170° en atmósfera controlada. Los cristales presentaron conducción tipo-n con una energía de activación de 0.02 eV. Se encontró que los portadores de carga (electrones) fueron formados por la ionización de vacancias neutras de O y Zn intersticial.

Ortega-López *et al.* <sup>(49)</sup> reportaron la síntesis de películas delgadas de ZnO por el método de CBD. Por este método obtuvieron películas delgadas de peróxido de zinc (ZnO<sub>2</sub>), las cuales cristalizaron en una estructura cúbica. Este compuesto mostró una transmitancia del 90% y una banda de energía prohibida de 4.2 eV. Después de un proceso de calentamiento en atmósfera de aire el ZnO<sub>2</sub> se transformó a ZnO policristalino con una estructura hexagonal y una banda de energía prohibida de 3.25 eV. Las películas, analizadas por microscopía de fuerza atómica presentaron una morfología, donde se observó un crecimiento tridimensional y no se observaron partículas coloidales sobre la superficie. Estas características morfológicas indican que por éste método predominó la reacción heterogénea durante el crecimiento.

Los trabajos reportados en la literatura muestran que el método de CBD es un método apropiado para el depósito de películas delgadas semiconductoras.



## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### Materiales

Los reactivos utilizados durante el desarrollo del presente trabajo se enlistan a continuación:

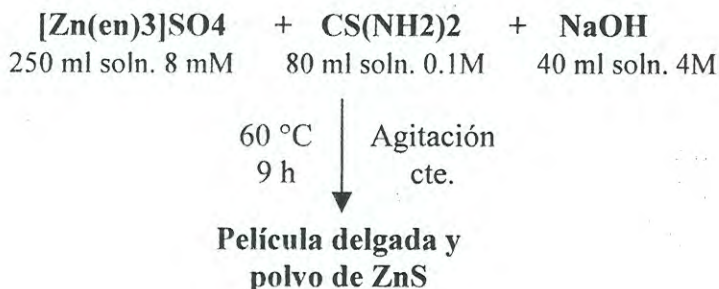
1. Sulfato de Zinc heptahidratado,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , marca J.T. Baker, pureza de 99.81%.
2. Sulfuro de Zinc,  $\text{ZnS}$ , marca JMC, pureza de 99.99%
3. Etilendiamina (en) destilada,  $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2$ , marca Aldrich, pureza del 99%.
4. Tiourea,  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , marca Aldrich, pureza del 99%, se utilizó como proviene de fábrica
5. Hidróxido de sodio,  $\text{NaOH}$ , Marca Merck, pureza 99%, utilizado como proviene de fábrica
6. Etanol absoluto,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , marca Merck grado analítico, pureza 99.8%
7. Acetona,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , marca Merck, grado analítico, pureza 99.5%
8. Portaobjetos de vidrio, obtenidos comercialmente, Corning 2947.

## Métodos

Este trabajo se puede dividir en 3 etapas: 1) la síntesis de películas delgadas y polvo de ZnS por el método de depósito por baño químico (CBD), 2) el tratamiento térmico de los materiales obtenidos y 3) la caracterización óptica, eléctrica y estructural de éstos materiales. Enseguida se describen los detalles de cada una de estas etapas.

### **Síntesis de Películas Delgadas y Polvo de Sulfuro de Zinc.**

Para obtener las películas delgadas y el polvo de sulfuro de zinc se utilizó el método de depósito por baño químico reportado por *C. Cruz-Vázquez et al.*<sup>(50)</sup>: se hizo reaccionar una solución del complejo  $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4$  (fuente de iones metálicos), Tiourea (fuente de iones calcogenuro) y NaOH, controlando los siguientes parámetros de reacción: pH, temperatura, tiempo de reacción y concentración de reactantes; el substrato utilizado para el depósito fue vidrio. El procedimiento llevado a cabo fue el siguiente: En un vaso de precipitado se mezclaron 250 ml de una solución acuosa de complejo de  $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4$  8mM con 80 ml de una solución acuosa de tiourea 0.1 M. La tiourea libera los iones sulfuro en condiciones de pH alcalino, por lo que se adicionó una solución de hidróxido de sodio, hasta alcanzar un pH alrededor de 13. Después se sumergieron los substratos de vidrio, los cuales quedaron recargados en las paredes del vaso de reacción y la reacción se llevó a cabo a 60 °C durante 9 h bajo agitación constante. La siguiente ecuación resume la reacción llevada a cabo.



Después de 9 h de reacción se obtuvieron películas delgadas de ZnS de color blanco depositadas sobre los substratos de vidrio, las cuales se sacaron del vaso, se enjuagaron con agua deionizada y se dejaron secar al ambiente. Además junto con la películas se obtuvo un precipitado de ZnS de color blanco grisáceo, el cual se filtró en vacío, se lavó con 1 ml de agua deionizada y posteriormente se secó en vacío por 3 h aproximadamente.

Se fabricaron películas delgadas de ZnS de dos depósitos, las cuales fueron obtenidas sumergiendo 5 substratos de vidrio en un baño de reacción y una vez formadas las primeras películas de ZnS, éstas se sumergieron en otro baño con las mismas características que el primero. También se fabricaron películas de 6 depósitos, las cuales se obtuvieron a partir de 6 inmersiones de los substratos en 6 baños de reacción sucesivos.

El material usado para llevar a cabo la reacción se lavó cuidadosamente, utilizando ultrasonido para evitar residuos de jabón u otros contaminantes. Así mismo



los substratos usados fueron lavados con agua jabonosa, enjuagados con agua corriente y posteriormente colocados en un baño ultrasónico en dos series de 15 min. Después se colocaron nuevamente en un baño ultrasónico dentro de un vaso con acetona por 15 minutos. Finalmente se enjuagaron con agua destilada y se secaron al aire protegiéndolos del polvo usando un vaso de precipitado.

**Síntesis del complejo  $[(\text{Zn}(\text{en})_3)\text{SO}_4]$ .** El complejo metálico se preparó mediante la adición de un agente acomplejante, etilendiamina (en), a una solución de la sal del ion metálico zinc (II),  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . La reacción que se llevó a cabo fue la siguiente:



Procedimiento:

Se disolvieron 3.4508 g de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en 40 ml de agua deionizada y se mezclaron con 2.6 ml de etilendiamina previamente disueltos en 40 ml de agua deionizada. La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 15 min, hasta que la solución se tornó cristalina. La solución obtenida se colocó en un baño de agua a 60 °C para evaporar el solvente hasta obtener los primeros cristales (aproximadamente 24 h). Después de obtener los cristales se colocaron en un baño de agua-hielo, para favorecer la cristalización y se filtraron en vacío. Finalmente se lavaron con aproximadamente 2 ml de etanol frío y se secaron en vacío por aproximadamente 3 h. La etilendiamina se destiló antes de ser utilizada de la siguiente manera: en una matraz bola de 250 ml se colocaron 100 ml de etilendiamina y perlas de ebullición. El matraz que contenía la etilendiamina se conectó a un refrigerante y la destilación se llevó a cabo burbujeando

$N_2$  dentro del matraz, controlando la temperatura por medio de una chaqueta de calentamiento. La etilendiamina destilada, se recolectó en un matraz bola de 50 ml sumergido dentro de un baño agua-hielo.

### **Tratamiento Térmico de los Materiales Obtenidos.**

Tanto el polvo como las películas obtenidas a partir del método de CBD utilizado en este trabajo, fueron sometidos a tratamiento térmico con el fin de convertir el ZnS a ZnO y, al mismo tiempo, favorecer la cristalinidad de las muestras.

El tratamiento térmico del polvo de ZnS se llevó a cabo sobre pastillas comprimidas fabricadas con el polvo. Para fabricar las pastillas se pesaron 0.06002 g del polvo de ZnS (suficiente para formar una pastilla con un espesor de aproximadamente 0.8 mm). Este polvo se colocó en un molde para fabricar pastillas y se comprimió con una prensa hidráulica, aplicando 0.5 toneladas de presión por 3 min. El tratamiento térmico o sinterizado de las pastillas fabricadas se llevó a cabo en atmósfera de aire usando un horno Thermolyne 1300, colocando las pastillas en un crisol de porcelana. Se utilizaron temperaturas de 500 °C y 700 °C, durante tiempos de calentamiento de 10 h y 24 h.

Además se realizó el tratamiento térmico de las películas delgadas de ZnS usando el mismo horno. Las películas de ZnS obtenidas a partir de dos y seis baños de inmersión se colocaron de igual forma en un crisol de porcelana el cual se colocó dentro del horno y se realizaron calentamientos a 400 °C durante 3 h, 6 h, 9 h, y 12 h en atmósfera de aire.



### **Caracterización.**

Se llevó a cabo la caracterización del polvo y de las películas delgadas que se obtuvieron como productos de la reacción señalada anteriormente, así como de los materiales obtenidos por el tratamiento térmico de los productos de la reacción.

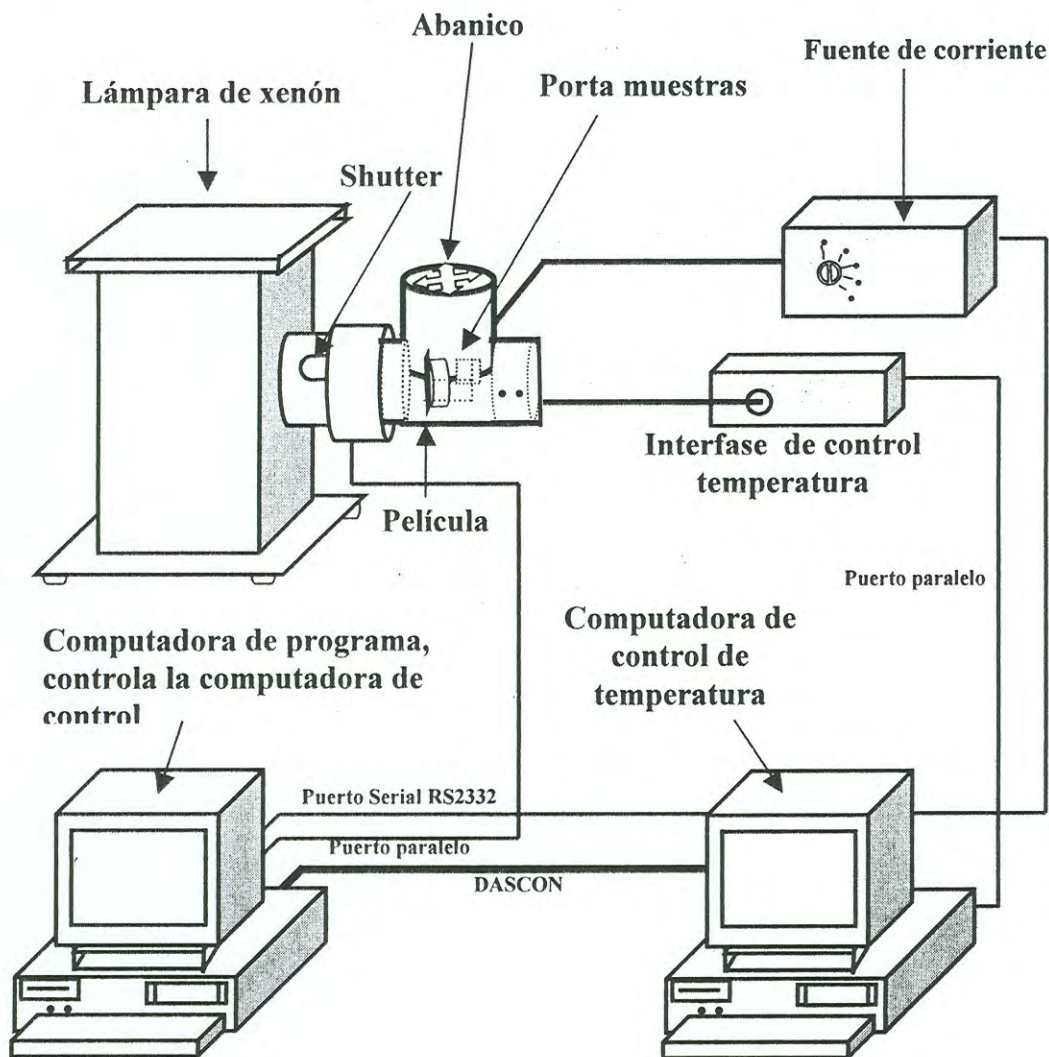
**Luminiscencia térmicamente estimulada (TL).** Las curvas de emisión termoluminiscente de las pastillas sinterizadas fueron obtenidas en un equipo RISO TL/OSL modelo TL-DA-15 equipado con una fuente  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr}$ . Todas las irradiaciones se realizaron a una razón de 5 Gy/min. Las mediciones de Termoluminiscencia se hicieron, en todos los casos, en atmósfera de  $\text{N}_2$  y una razón de calentamiento de 5 °C/s. Y desde la temperatura del laboratorio hasta 450 °C.

**Espectroscopia de fluorescencia.** Los espectros de fluorescencia fueron obtenidos en un espectrofotómetro de luminiscencia marca Perkin-Elmer modelo LS50B.

**Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).** Los espectros de absorción electrónica de las películas no tratadas y tratadas térmicamente depositadas sobre substratos de vidrio se obtuvieron con un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible marca Perkin-Elmer Lambda 20, usando como referencia un portaobjetos de vidrio.

**Mediciones de fotorespuesta.** Las medidas de fotorespuesta de las películas depositadas sobre los substratos de vidrio se llevaron a cabo mediante un arreglo experimental que permite realizar mediciones en un rango de temperaturas de 25 °C hasta 100 °C (figura 18). Las medidas de corriente fueron registradas por 300 s en oscuro, 300 s bajo iluminación y por 300 s en oscuro, después de la iluminación, usando





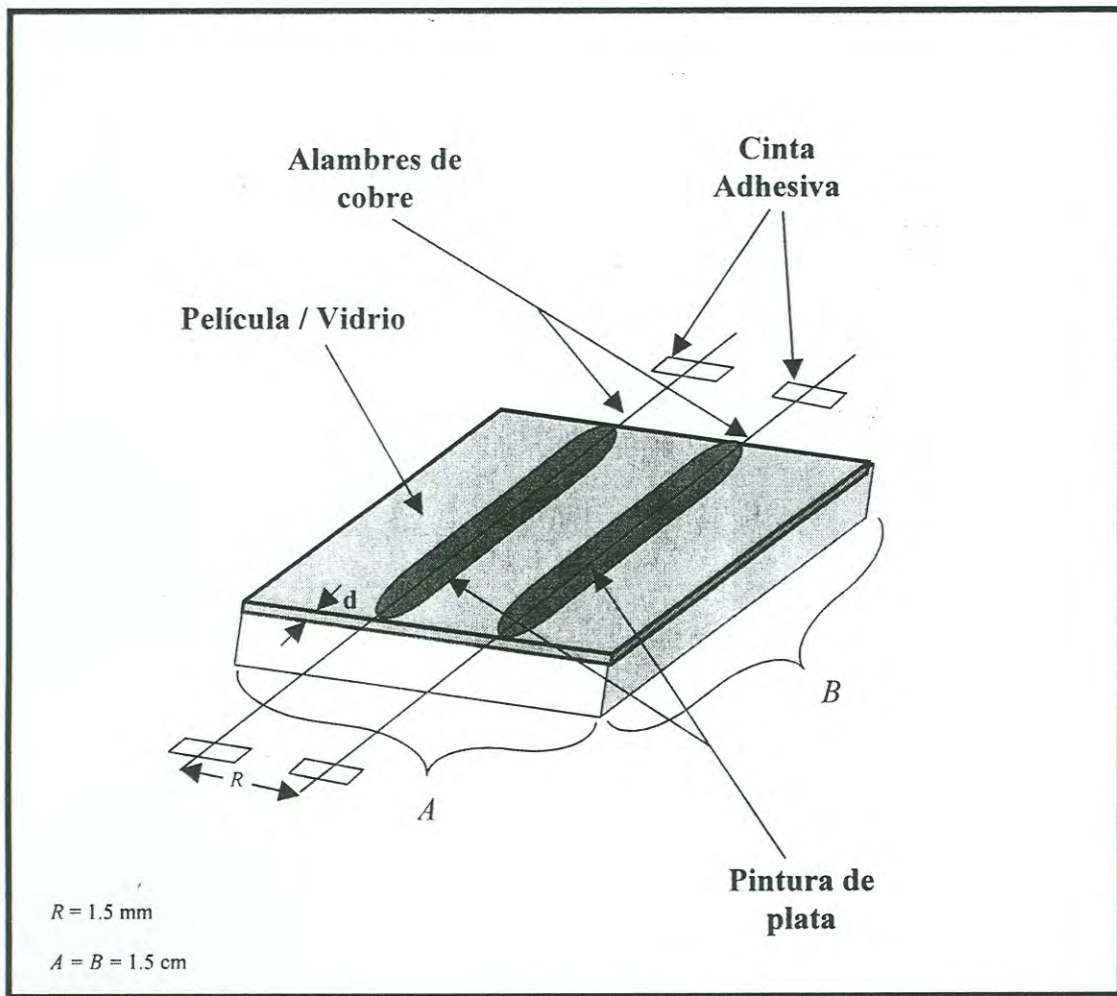
**Figura 18.** Esquema que muestra el arreglo experimental para realizar medidas de fotocorriente.

una lámpara de Xe con una potencia de 300 W y un voltaje de 10 V. Se utilizó un filtro número 03FCG001 tipo UG1 marca Melles Griot, que permite transmisión de luz de longitud de onda en el rango de 330-380 nm.

Las mediciones se llevaron a cabo sobre películas cuadradas depositadas sobre substratos de vidrio de 1.5 cm x 1.5 cm, usando como contactos eléctricos electrodos de cobre, los cuales se colocaron en la superficie de la película, con una separación de 1.5 mm, y se fijaron con pintura de plata, como se muestra en la figura 19.

**Microscopia electrónica de barrido (MEB).** Las imágenes de microscopia y el análisis elemental de las películas y polvo fueron obtenidos usando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5410LV, equipado con un detector para EDS (EDS, Energy dispersive Spectroscopy).

**Difracción de rayos X (DRX).** Los patrones de difracción de rayos X de los materiales fabricados, fueron obtenidos con un difractómetro de rayos X marca Rigaku Geirgerflex, equipado con radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y monocromador de grafito.



**Figura 19.** Arreglo para la medición de fotocorriente de las películas de sulfuro y óxido de Zinc



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el capítulo anterior se revisó con detalle la metodología utilizada en el presente trabajo de investigación para la obtención y caracterización de películas delgadas y polvo de ZnO fabricados a partir de ZnS. A continuación analizaremos los resultados obtenidos en la caracterización de estos materiales.

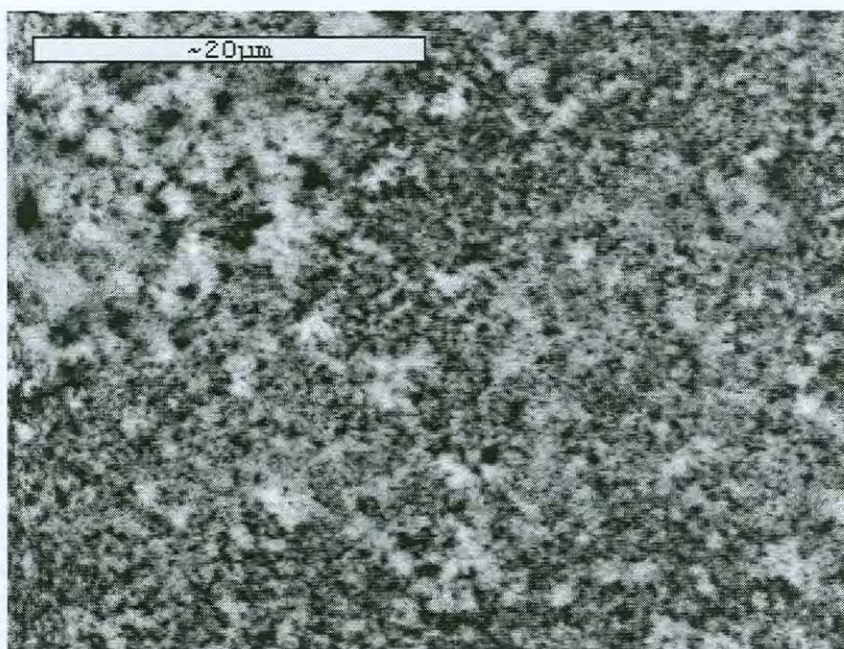
### Películas Delgadas y Polvo de Sulfuro de Zinc.

A partir de las condiciones de reacción señaladas anteriormente, se obtuvieron películas delgadas blanquecinas, homogéneas en apariencia y bien adheridas al sustrato. Durante la reacción precipitó junto con la película un polvo de color blanco-grisáceo. El pH inicial de la reacción estuvo alrededor de 13.0 y el tiempo óptimo para obtener películas bien adheridas al sustrato fue de 9 h. Después de este tiempo las películas se desprendieron del sustrato.

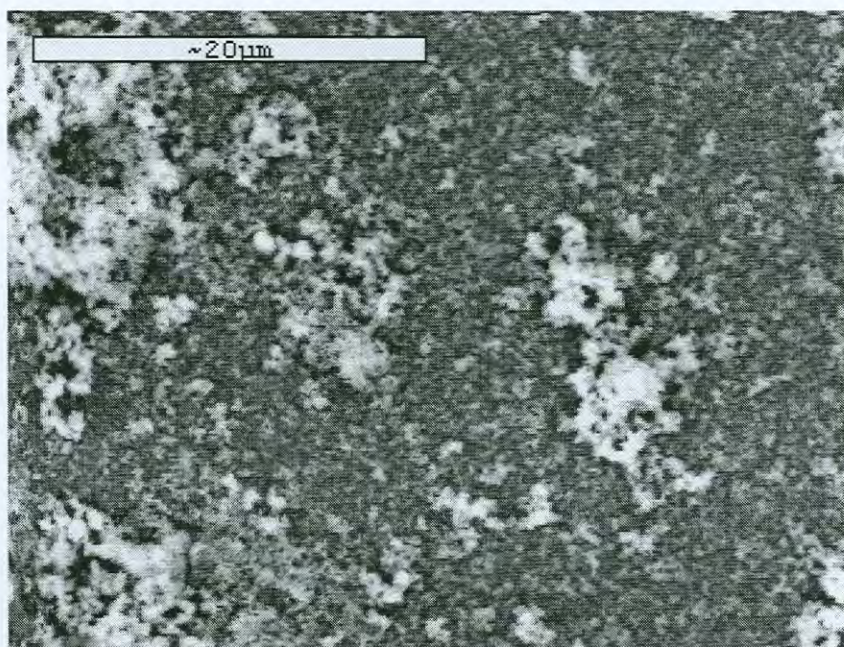
En la figura 20(a) se muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido de una película delgada de doble depósito obtenida a partir de la reacción mencionada anteriormente. En esta imagen se pudo observar una superficie porosa constituida por partículas pequeñas con tamaños menores a  $1\ \mu\text{m}$  y por cúmulos de mayor tamaño.

En la figura 20(b) se muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido de una película delgada de ZnS de seis depósitos, en la cual podemos observar que la superficie de esta película es más compacta que la de dos depósitos. En esta película se





(a)



(b)

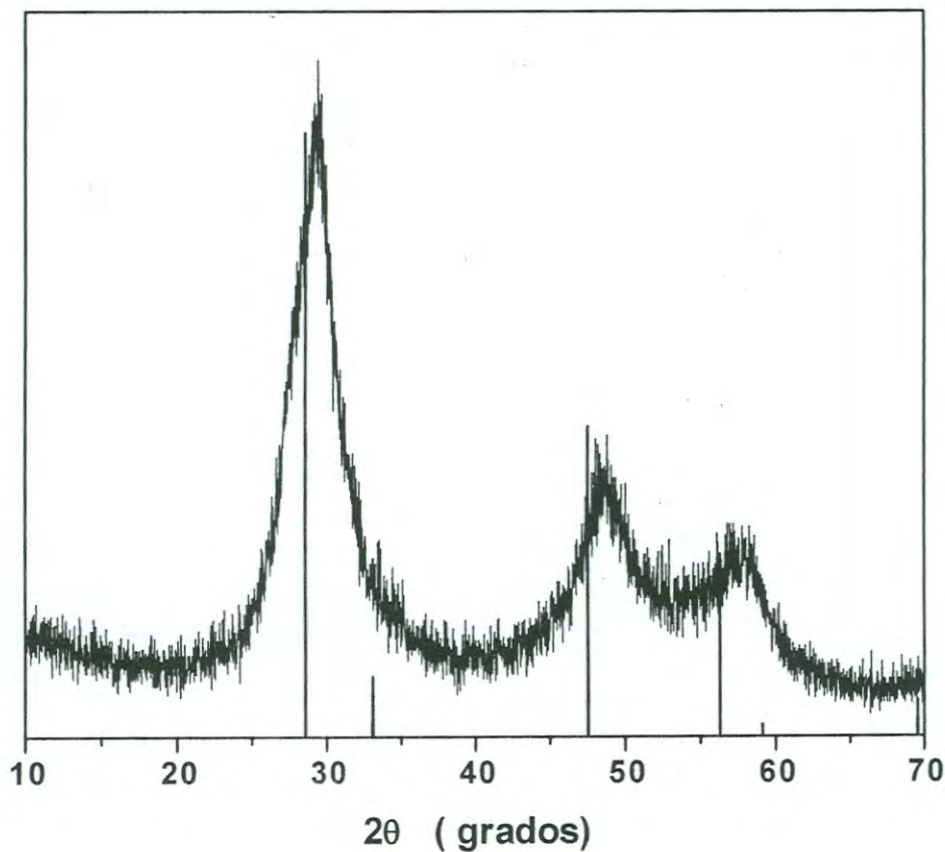
**Figura 20.** Imagen de microscopía electrónica de barrido de una película delgada de ZnS de dos depósitos (a); y una película delgada de ZnS de 6 depósitos (b).



observan también cúmulos en la superficie, pero menos distribuidos que en la película de dos depósitos. Así, las películas de ZnS obtenidas a partir de dos baños presentan una morfología diferente a la de las películas obtenidas a partir de seis baños de inmersión. Los análisis elementales obtenidos por EDS, indicaron un porcentaje en peso relativo de Zn = 71% y S = 29%, tanto para la película de dos depósitos como para la película de 6 depósitos. Esta relación es muy cercana a la de ZnS (Zn = 67.1% y S = 32.9%). En la Figura 21 se muestra el difractograma de rayos X del polvo que precipitó junto con las películas y se compara con el patrón de difracción de rayos X de ZnS, *sphalerite syn* (obtenido de la base de datos JCPDS, No. 5-566). El polvo presentó señales muy anchas, lo cual indica un bajo grado de cristalinidad de este material y se observa que los máximos están ligeramente desplazados respecto a las posiciones de los picos correspondientes reportados para ZnS (*sphalerite*). Sin embargo, es claro que el material obtenido es ZnS con baja cristalinidad. El desplazamiento de los picos a mayor ángulo puede ser atribuido probablemente, a la presencia de impurezas en la red de ZnS. Las películas de ZnS de dos y seis depósitos no presentaron picos de difracción de rayos X, lo cual confirma el bajo grado de cristalinidad de este material.

Los resultados de MEB y DRX indican que a partir del método de CBD utilizado en este trabajo se obtienen películas y polvo de ZnS probablemente con pequeñas cantidades de impurezas en la red. No se descarta la posibilidad de que existan cantidades mínimas de ZnO mezcladas en el material. Adicionalmente, el polvo podría contener pequeñas cantidades de material orgánico (complejo de zinc y tiourea) que precipita durante la reacción <sup>(51)</sup>.





**Figura 21.** Patrón de Difracción de rayos X del polvo precipitado junto con las películas depositadas a partir del método de CBD. Las líneas verticales corresponden al patrón de difracción de ZnS, *sphalerite syn* (obtenido de la base de datos JCPDS, No. 5-566).

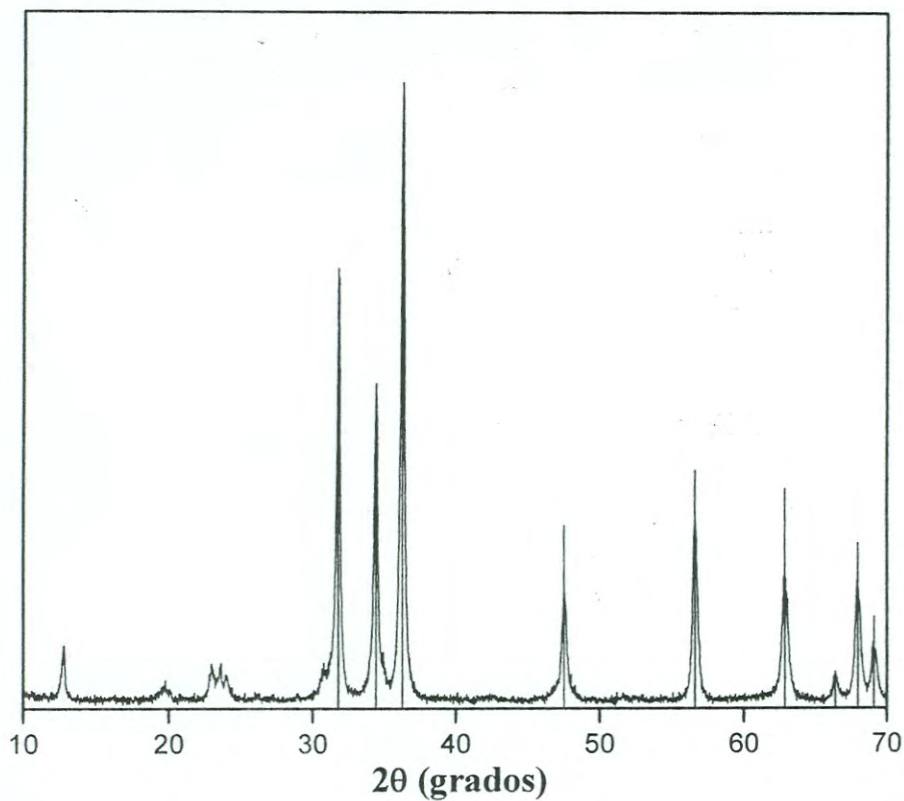
### Tratamiento Térmico

Después del tratamiento térmico las películas y el polvo de ZnS se tornaron de un color amarillo, el cual cambió gradualmente hasta convertirse en un color beige, a medida que se aumentaba el tiempo y la temperatura de calentamiento.

#### **Polvo de sulfuro de zinc.**

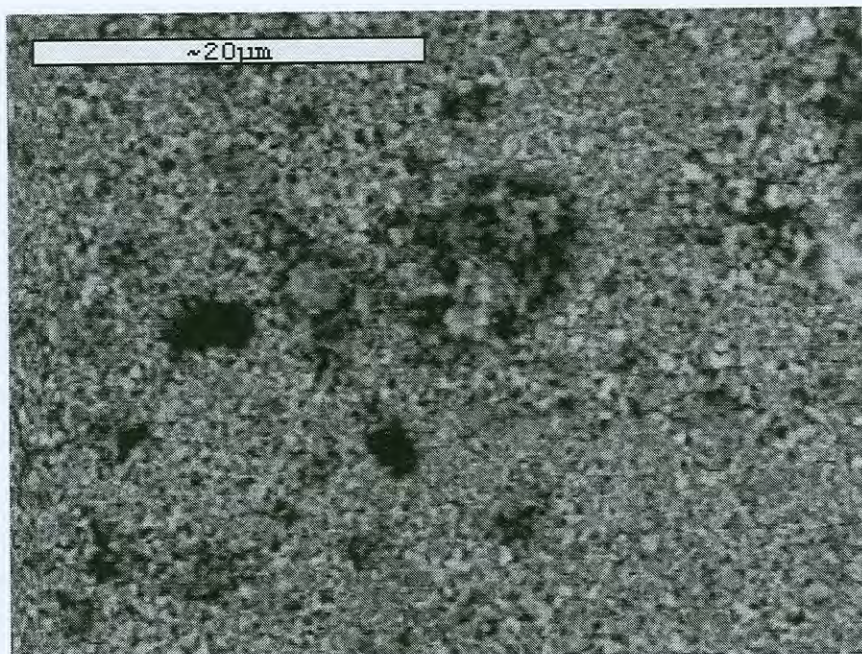
En la figura 22, se muestra el patrón de difracción de rayos X de una pastilla fabricada con polvo de ZnS tratada térmicamente a 500 °C por 24 h y se compara con el patrón de difracción de rayos X de ZnO, *zincite* (obtenido de la base de datos JCPDS, # 36-1451). Se puede observar que los picos de difracción de la muestra tratada térmicamente son agudos y que los máximos coinciden con las posiciones de los picos correspondientes reportados para ZnO (*zincite*). Además de los picos de ZnO, se observan algunos picos menos intensos antes de los 30°, lo cual podría indicar que una pequeña parte del material sufre descomposición térmica al ser sometido a tratamiento térmico bajo las condiciones antes señaladas. Esta descomposición posiblemente es promovida por la evaporación del material orgánico presente en el material <sup>(51)</sup>.

La figura 23, muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido de a) una pastilla fabricada con el polvo de ZnS no tratado, y b) una pastilla tratada térmicamente a 500 °C 24 h. En la figura 23 a) se observa que la superficie de la pastilla de ZnS no tratada está constituida por partículas muy pequeñas con tamaños menores a 1 µm. En la figura 23 b) se observa que la superficie de la pastilla tratada térmicamente a 500 °C por 24 h, presenta un mayor tamaño de grano que ZnS, aunque no se definen bien las fronteras entre los granos.

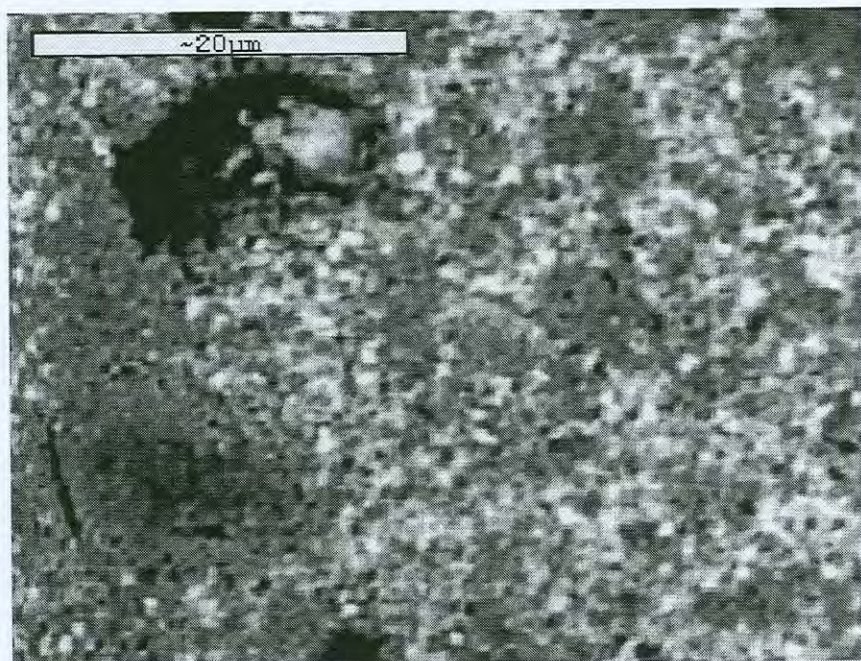


**Figura 22.** Difractograma de rayos X de una pastilla tratada térmicamente a  $500^\circ\text{C}$  por 24 h, Las líneas verticales muestran el patrón de difracción de *Zincite*, JCPDS # 36-1451.





(a)



(b)

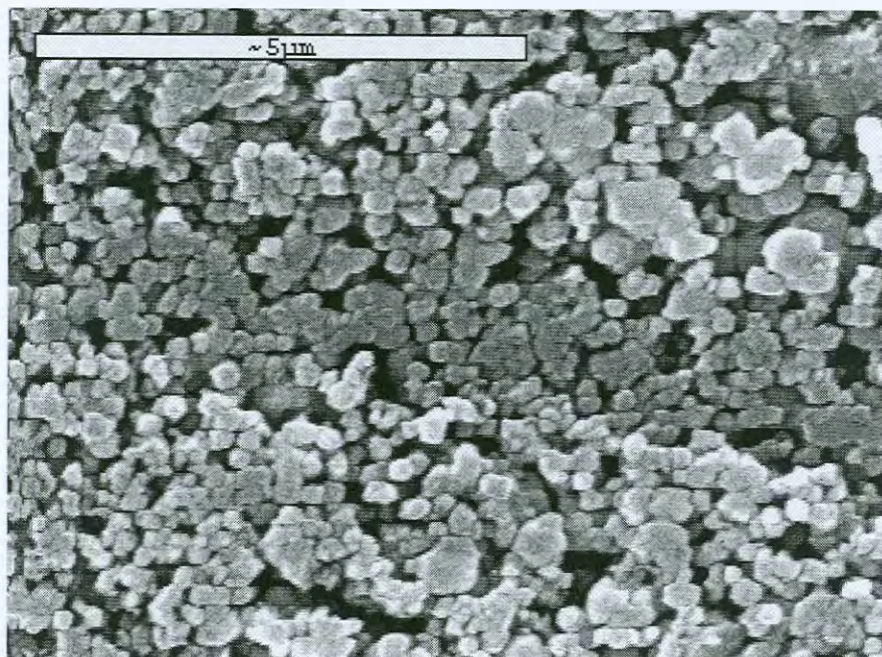
**Figura 23.** Imagen de microscopía electrónica de barrido de una pastilla de ZnS no tratada (a); y una pastilla tratada térmicamente a 500 °C por 24 h (b).



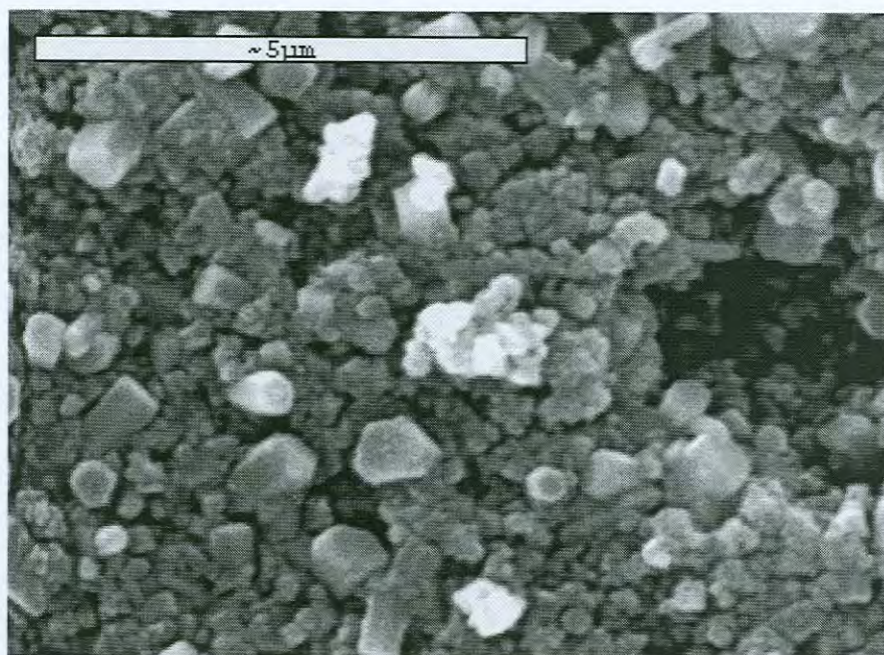
El análisis elemental obtenido por EDS indicó un porcentaje en peso relativo de  $Zn = 69\%$  y  $S = 31\%$ , para la pastilla de ZnS no tratada. Esta relación es muy cercana a la de ZnS ( $Zn = 67.1\%$  y  $S = 32.9\%$ ). El análisis elemental de la pastilla tratada térmicamente a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  24 h indicó que existe un porcentaje en peso relativo de  $19\%$  de S y  $81\%$  de Zn. A partir de estos datos se encontró que las pastillas tratadas a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 h tienen una proporción molar relativa de ZnS:ZnO de aproximadamente 46:54. Los resultados anteriores indican que a partir del tratamiento térmico en las condiciones antes señaladas, ZnS no se convierte completamente a ZnO, y se obtiene como producto una mezcla en proporciones casi iguales de ZnS y ZnO. Probablemente, el tratamiento térmico no fue suficiente para aumentar la cristalinidad del ZnS presente en el material y, debido a esto, sus picos no se observan en el difractograma de rayos X, a diferencia de los de ZnO.

La figura 24, muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido de a) una pastilla de ZnS no tratada, y b) una pastilla de ZnS tratada térmicamente a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 h, ambas recubiertas con oro. En la figura 24 a) se observa que la pastilla de ZnS no tratada está constituida por pequeñas partículas de forma casi esférica de tamaño nanométrico. En la figura 24 b) se observa que en la pastilla tratada térmicamente a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 h se forman también cristales de nanopartículas cristalinas hexagonales. El análisis elemental indicó un porcentaje relativo de  $4\%$  de S y  $96\%$  de Zn, en la pastilla tratada térmicamente a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 h, obteniéndose una proporción molar de ZnS:ZnO de aproximadamente 9:91. Los resultados anteriores indican que en estas condiciones de tratamiento térmico se realiza la conversión casi completa de ZnS a ZnO.





(a)



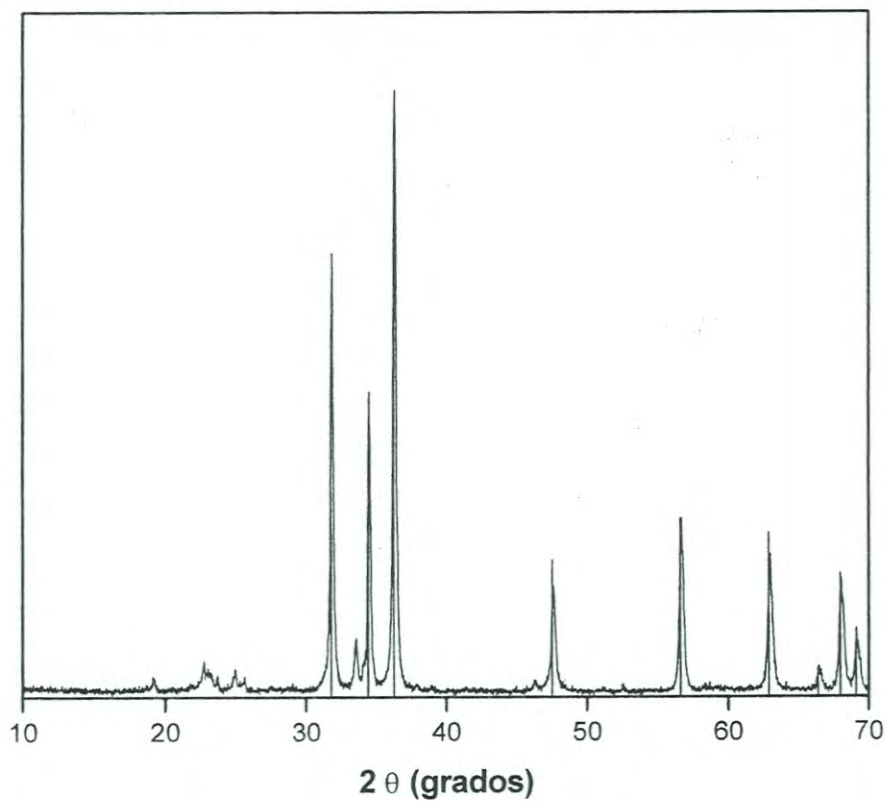
(b)

**Figura 24.** Imagen de microscopía electrónica de barrido de una pastilla de ZnS no tratada (a); y una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24h (b), recubiertas con oro.

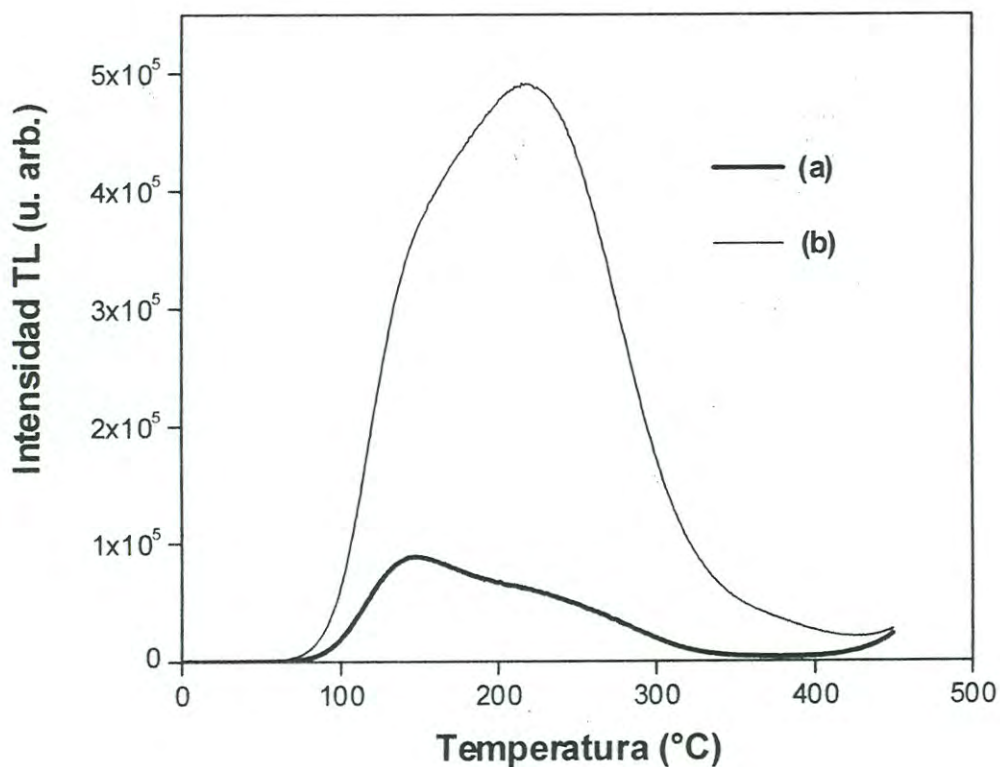


La figura 25 muestra el difractograma de rayos X de la pastilla tratada térmicamente a 700 °C durante 24 h, y se compara con el patrón de difracción de rayos X de ZnO, *zincite* (obtenido de la base de datos JCPDS, # 36-1451). Se puede observar que los picos de difracción de la muestra tratada térmicamente son agudos y que los máximos coinciden con las posiciones de los picos correspondientes observados para ZnO (*zincite*). Al igual que en la pastilla tratada térmicamente a 500 °C por 24 h, se pueden observar pequeños picos de impurezas antes de los 30°.

La figura 26 muestra la curva de emisión termoluminiscente de (a) una pastilla tratada térmicamente a 500 °C por 24 h y (b) una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h. Para obtener estas curvas de emisión térmicamente estimulada, las muestras fueron expuestas a una dosis de 1500 Gy de radiación con partículas  $\beta$ . En todas las medidas realizadas para la dosimetría se dejó transcurrir un tiempo de 10 minutos entre la irradiación de las muestras y las correspondientes medidas de termoluminiscencia (TL). En la figura 26 puede observarse el efecto de la temperatura de sinterizado sobre la intensidad de la emisión termoluminiscente de la muestra y sobre la forma de la curva. La eficiencia de la emisión termoluminiscente se incrementa al aumentar la temperatura de sinterizado. Así la caracterización termoluminiscente y dosimétrica se enfocó sobre las muestras tratadas térmicamente a 700 °C por 24 h, ya que con estas condiciones se observa una mayor eficiencia de la emisión termoluminiscente de la muestra. Es importante señalar que no se observaron picos de emisión termoluminiscente para las pastillas fabricadas con el polvo de ZnS tal como se sintetizó.



**Figura 25.** Difractograma de rayos X de una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h, Las líneas verticales muestran el patrón de difracción de referencia, *Zincite* JCPDS, # 36-1451



**Figura 26.** Dependencia de la intensidad de la emisión termoluminiscente con la temperatura de sinterizado para una pastilla tratada térmicamente a 500 °C por 24 h (a) y una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h (b), expuestas a una dosis de 1500 Gy de radiación  $\beta$ .

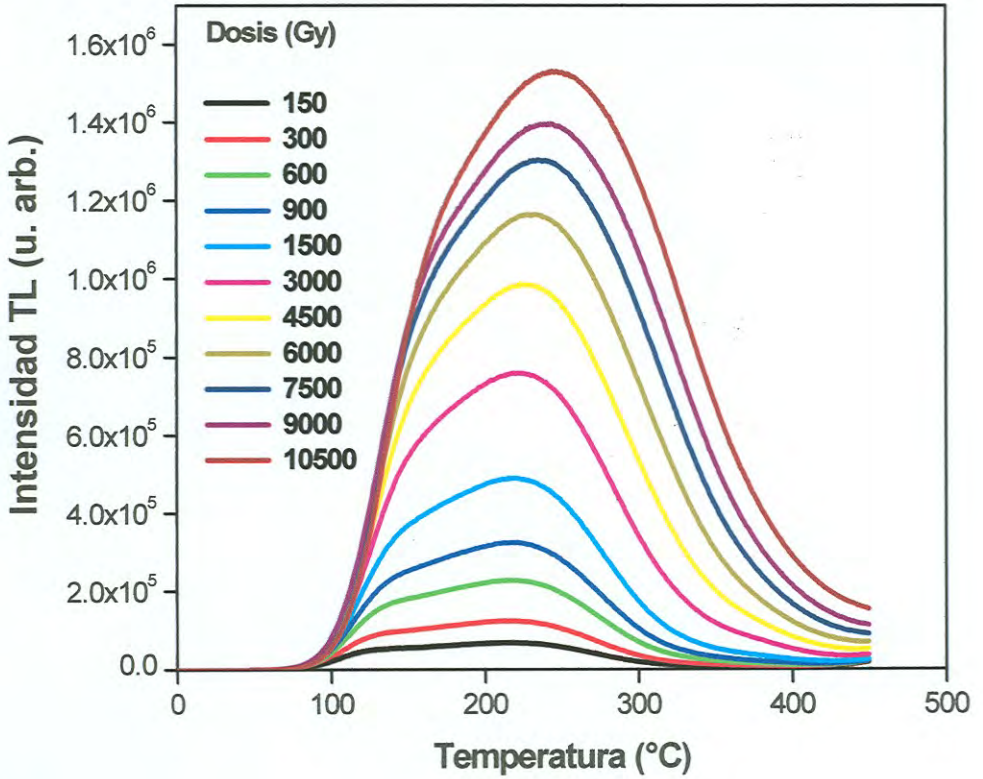


No se observaron diferencias significativas entre pastillas sinterizadas por 10 y 24 h a 500 °C, ni entre muestras sometidas a tratamientos por 10 y 24 h a 700 °C. Estos, junto con los resultados mostrados en la figura 26, revela que cambios en la temperatura de sinterizado tienen mayor influencia sobre la TL que los tiempos que dura el tratamiento.

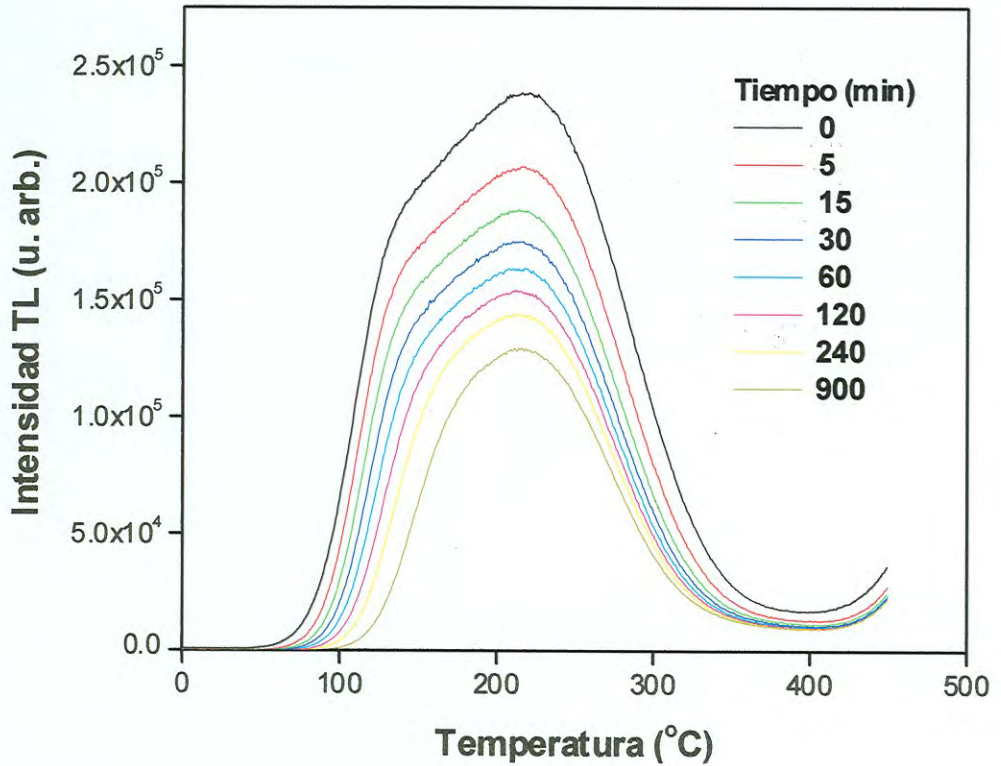
La figura 27 muestra la evolución en intensidad y forma de las curvas de emisión termoluminiscente de una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h al ser expuesta a distintas dosis de radiación  $\beta$ . En esta figura se pueden observar dos picos de emisión termoluminiscente principales, uno de mayor intensidad alrededor de 220 °C y otro de menor intensidad a 140 °C aproximadamente.

En la figura 28 se muestran las curvas de TL obtenidas dejando pasar diferentes tiempos entre la irradiación y la correspondiente medición de TL para la misma pastilla al ser expuesta a una dosis de radiación  $\beta$  de 300 Gy. En ésta figura se puede observar que el pico de menor intensidad observado a  $\sim 140$  °C se desvanece, permaneciendo el pico de mayor intensidad observado a aproximadamente 220 °C, que resultó ser el más estable.

En la Figura 29 se muestra la TL integrada como función de la dosis para la misma pastilla de la figura 27. Los datos se obtuvieron integrando el área bajo la curva de las gráficas de la figura 27. Puede apreciarse que la pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h presenta un buen comportamiento dosimétrico, no observándose una tendencia a la saturación hasta 10.5 KGy, que fue la mayor dosis utilizada. Además el comportamiento dosimétrico puede aproximarse a un comportamiento lineal en

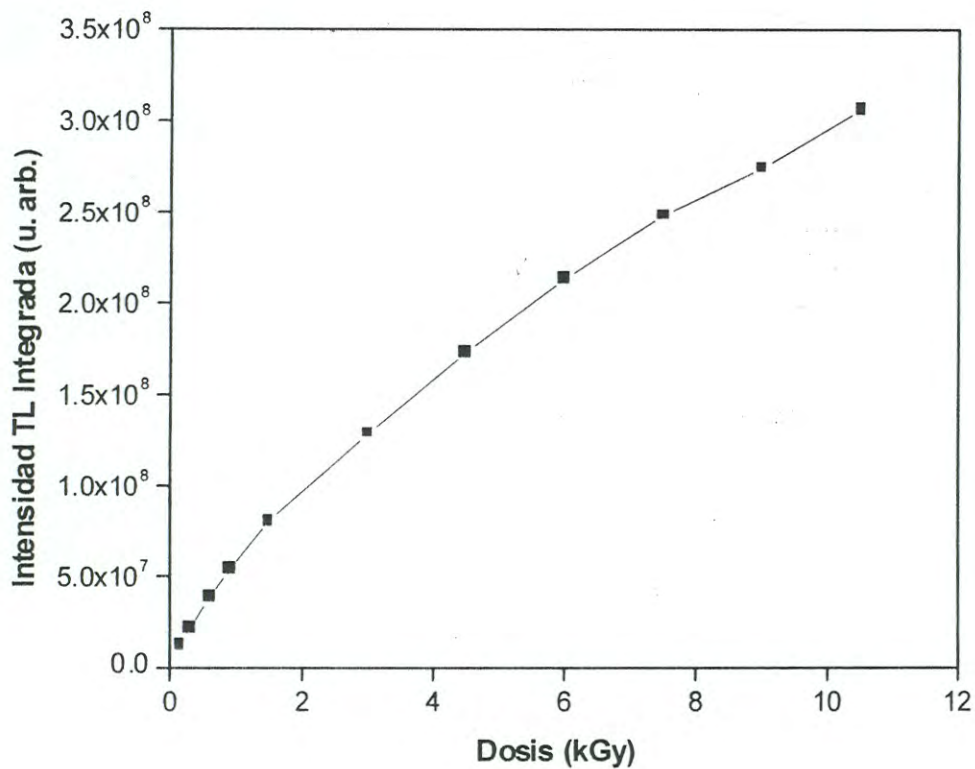


**Figura 27.** Evolución de las curvas de emisión termoluminiscente de una pastilla tratada térmicamente a 700°C por 24 h, para dosis de exposición de radiación  $\beta$  desde 150 Gy hasta 10,500 Gy



**Figura 28.** Comportamiento del fading de una pastilla tratada térmicamente a  $700^{\circ}\text{C}$  por 24 h, al ser expuesta a una dosis de 300 Gy de radiación  $\beta$ .





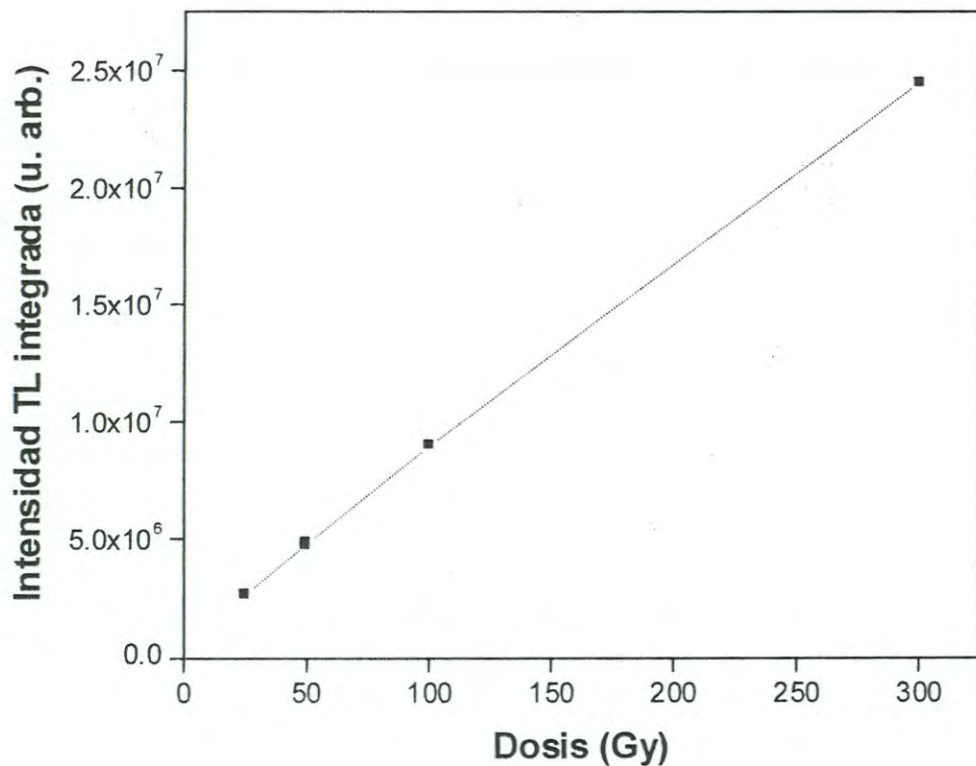
**Figura 29.** Respuesta de la dosis de una pastilla tratada térmicamente a 700°C por 24 h, al ser expuesta a radiación  $\beta$  en el intervalo de dosis de 150 - 10500 Gy

diferentes rangos de dosis, por ejemplo, en la figura 30 se puede observar que la muestra presenta un comportamiento lineal en el rango de 25-300 Gy.

La figura 31 muestra la curva de decaimiento de una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h, expuesta a una dosis de 300 Gy de radiación  $\beta$ . Los datos en esta figura se obtuvieron integrando el área bajo la curva de las gráficas de la figura 28. En la figura se puede observar una caída abrupta de la TL en los primeros minutos. Después de 50 minutos de irradiación, la señal se va estabilizando y la pendiente es cada vez menor, lo cual significa una tendencia a un valor constante.

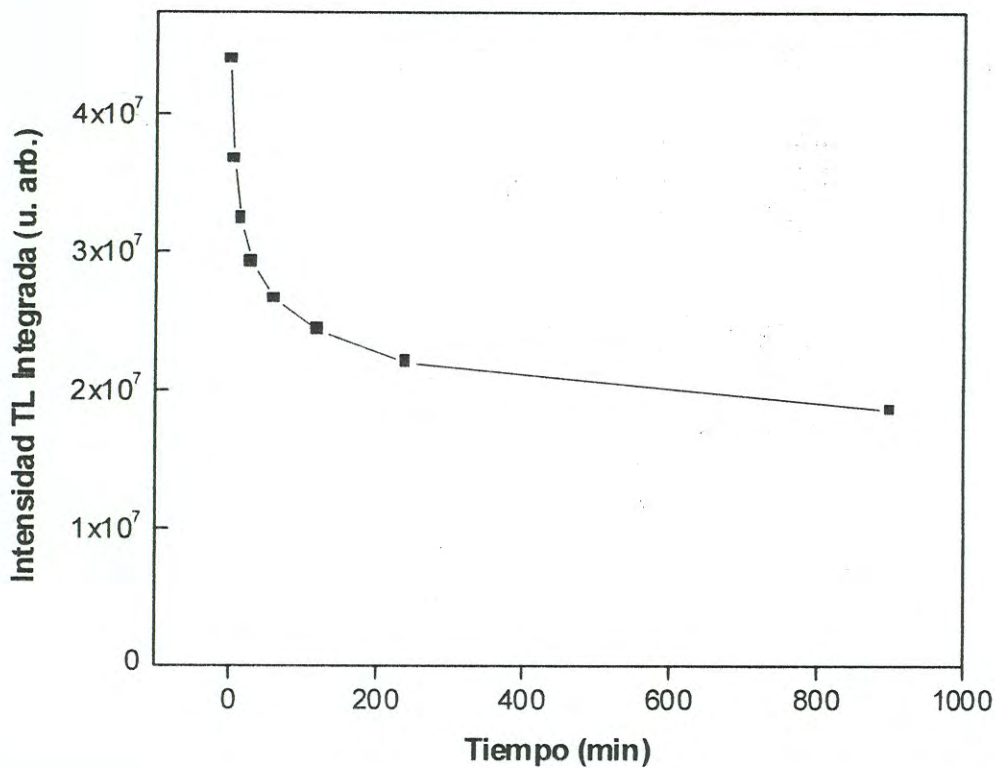
Para fines de comparación, se pesó polvo de ZnS obtenido comercialmente (marca JMC, 99.99%), en una cantidad igual a la que se pesó para formar las pastillas caracterizadas y se sinterizó bajo las mismas condiciones. No fue posible obtener pastillas con el polvo de ZnS comercial debido a que no se pudo aglomerar, aún cuando se utilizaron mayores presiones y tiempos de compresión que en las pastillas del ZnS sintetizado por CBD. El polvo de ZnS sintetizado en este trabajo podría contener material orgánico que precipita junto con el ZnS durante la reacción, lo cual podría proporcionarle las propiedades mecánicas adecuadas para lograr su aglomeración.

La figura 32 muestra las curvas de emisión termoluminiscente de (a) una pastilla fabricada con el ZnS sintetizado tratada térmicamente a 700 °C por 24 h expuesta a 600 Gy de radiación  $\beta$  y (b) polvo de ZnS comercial tratado térmicamente a 700 °C por 24 h expuesto a 800 Gy de la misma radiación.

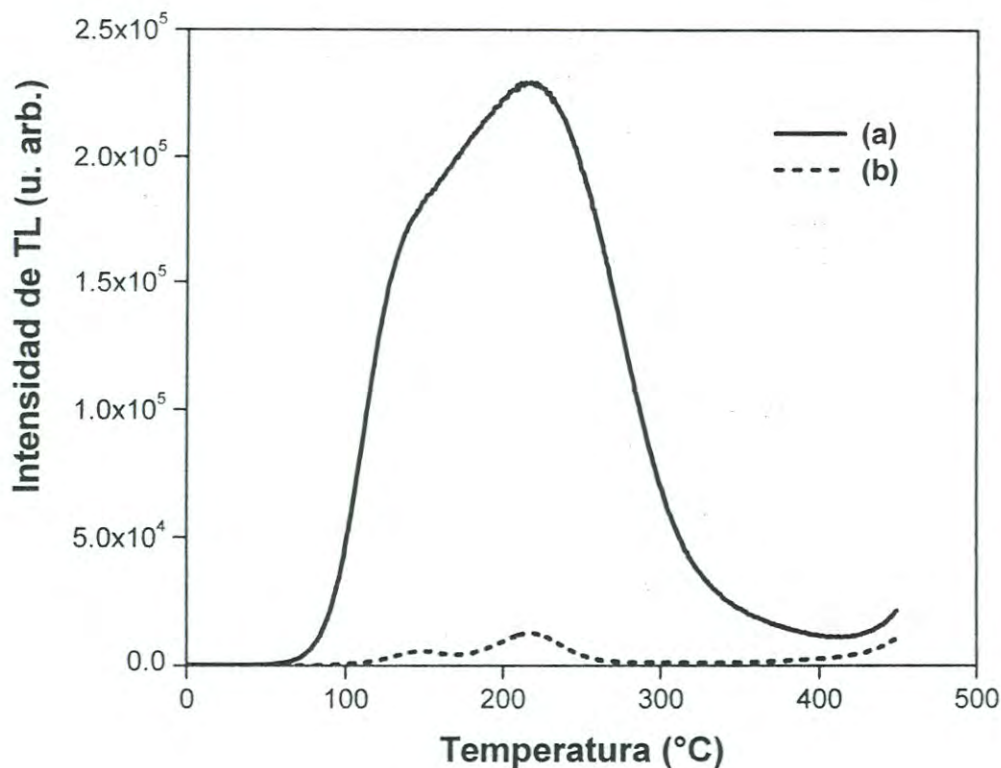


**Figura 30.** Respuesta de la dosis de una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h, en el intervalo de dosis de 25 - 300 Gy de radiación  $\beta$ .





**Figura 31.** Curva de decaimiento de la TL integrada de una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h, al ser expuesta a una dosis de 300 Gy de radiación  $\beta$ .



**Figura 32.** (a) Intensidad de la emisión termoluminiscente de una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h, expuesta a una dosis de 600 Gy (b) Polvo de ZnS comercial que se trató térmicamente a 700 °C por 24 h expuesto a una dosis de 800 Gy de radiación  $\beta$ .

En esta figura se puede observar que el polvo de ZnS comercial que se trató térmicamente a 700 °C por 24 h presenta muy baja intensidad de emisión de TL comparado con la pastilla fabricada con el polvo de ZnS sintetizado y posteriormente tratada a 700 °C por 24 h, aun y cuando la dosis de radiación es mayor en el caso del polvo de ZnS comercial.

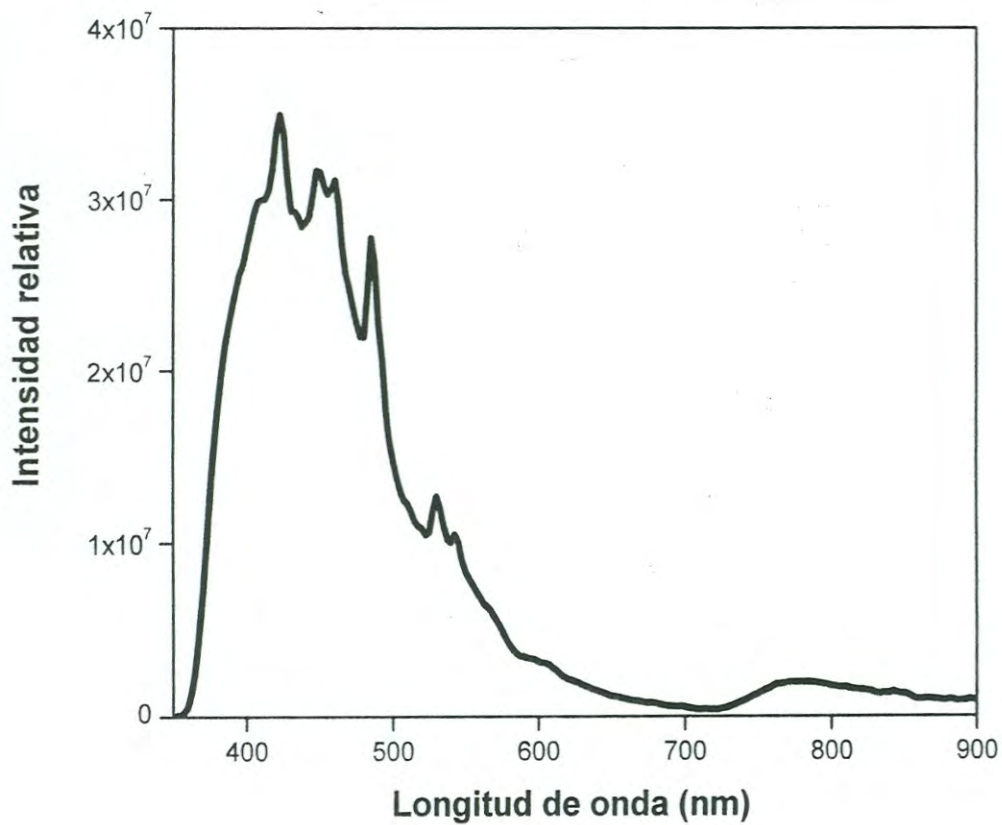
Se ha reportado que se requiere de grandes exposiciones del ZnO a radiación ionizante para modificar de manera notable sus propiedades eléctricas, lo cual indica la alta resistencia del ZnO a los efectos de la radiación ionizante<sup>(29)</sup>. Sin embargo, a pesar de esto, no se encuentra en la literatura prueba de interés en el ZnO para fines dosimétricos como se puede encontrar en otros materiales con menos dureza a la radiación, y aún es escaso el número de trabajos que se refieren al estudio de sus propiedades termoluminiscentes<sup>(12, 52, 53)</sup>.

Los resultados obtenidos en este trabajo, demuestran que el ZnO nanométrico sintetizado por el método propuesto presenta excelentes propiedades para ser propuesto como nuevo nanofósforo utilizable en la fabricación de detectores y dosímetros de radiación  $\beta$ .

Adicionalmente, como una perspectiva a futuro, se intentará mejorar las propiedades de TL del ZnO obtenido en este trabajo, optimizando las condiciones de tratamiento térmico del ZnS sintetizado, y mediante el dopaje de las muestras.

La figura 33 muestra el espectro de fluorescencia de una pastilla de ZnS sin tratar, cuando se excitó con una longitud de onda de 343 nm. En esta figura se puede observar que existen varios picos de emisión, resaltando por su intensidad los picos a 422 nm, 447 nm, 460 nm, 485 nm y a 530 nm. En artículos previos, se ha reportado





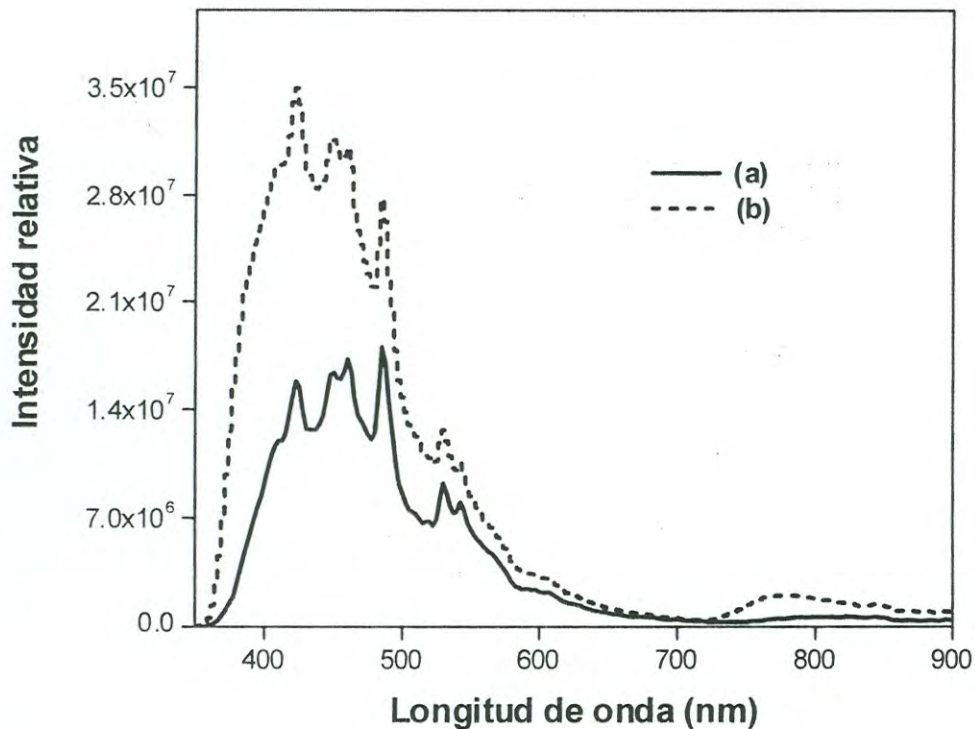
**Figura 33.** Espectro de fluorescencia ( $\lambda_{\text{ex}} = 343 \text{ nm}$ ) de una pastilla de ZnS sin tratamiento térmico.

que el polvo de ZnS presenta dos picos de emisión, uno a 440 nm para la forma hexagonal y otro a 460 nm para la forma cúbica<sup>(54)</sup>. Los picos de emisión observados a 447 nm y 460 nm en la pastilla de ZnS sintetizada en este trabajo (Fig. 33) se encuentran dentro del rango de emisión reportado para ZnS. Además, se ha reportado un pico de emisión a 520 nm para nanopartículas de ZnS, valor muy cercano al pico de emisión de 530 nm observado en el espectro de la figura 33<sup>(53)</sup>. Por otra parte, también se ha reportado que ZnO presenta una banda de emisión visible muy cercana a este pico de emisión de 530 nm<sup>(56-59)</sup>. Sin embargo no hay acuerdo en la literatura sobre la posición exacta del pico de emisión visible en el espectro de fluorescencia de ZnO, ni sobre su origen. Algunos investigadores han reportado un pico de emisión visible para ZnO a 495 nm<sup>(56, 60-62)</sup>. En otros trabajos se han reportado bandas de emisión en el azul-verde para ZnO a 480 nm, 484 nm y 486 nm<sup>(63-65)</sup>.

Considerando que el ZnS sintetizado probablemente contiene pequeñas cantidades de ZnO mezcladas, el pico a 485 nm observado en el espectro de fluorescencia de la figura 33 podría ser atribuido al ZnO presente en el material y el pico en 530 nm podría pertenecer tanto a ZnS como a ZnO.

El pico que se ensancha cerca de los 400 nm podría atribuirse a una fuerte dispersión de la muestra, ya que su posición varió con la variación de la longitud de onda de excitación.

La figura 34 muestra el espectro de fluorescencia de a) una pastilla tratada térmicamente a 700 °C por 24 h, cuando se excitó con luz de longitud de onda de 343 nm, junto al de b) una pastilla de ZnS no tratada. Aunque los mismos picos pueden ser observados en las dos muestras, en la muestra no tratada el pico a 485 nm, el cual



**Figura 34.** Espectro de fluorescencia ( $\lambda_{\text{ex}} = 343 \text{ nm}$ ) de (a) una pastilla tratada térmicamente a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h comparada con (b) una pastilla de ZnS sin tratar.



suponemos que corresponde a ZnO, es relativamente menos intenso que los picos a 447 y 460 nm atribuidos a ZnS, a diferencia de lo que se observa para la muestra tratada térmicamente a 700 °C 24 h, en donde se nota una mayor intensidad relativa del pico de ZnO (485 nm) respecto de los de ZnS (447 y 460 nm). Estos resultados concuerdan con los obtenidos a partir de los análisis de DRX y MEB y confirman la transformación de ZnS a ZnO durante el tratamiento térmico. Además, se observa que la banda de dispersión ancha cerca de los 400 nm desaparece con el tratamiento térmico.

Vanhausden *et al.*<sup>(47)</sup> han reportado una emisión en el verde para ZnO la cual se atribuye a una recombinación radiativa de un hueco fotogenerado con un electrón que ocupa una vacancia de oxígeno monoionizada, y otros autores reportan picos de emisión en el verde para ZnO<sup>(66-74)</sup>. Al principio, la emisión de ZnO en el verde fue asociada con impurezas de cobre divalente, pero después defectos intrínsecos tales como iones intersticiales de zinc o vacancias de oxígeno fueron mencionados como centros de recombinación. Durante los últimos años se ha asumido que las vacancias de oxígeno son los candidatos más apropiados para constituir centros de recombinación involucrados en la luminiscencia de ZnO<sup>(75)</sup>. A. Van Dijken *et al.*<sup>(45)</sup> reportaron que, en el caso de partículas de ZnO nanocristalinas, la emisión visible involucra una transición de un electrón fotogenerado desde la banda de conducción (o de un nivel superficial cercano a esta banda) a un nivel de trampas aproximadamente 2 eV abajo del borde de la banda de conducción. Como ya se mencionó, las vacancias de oxígeno se identifican frecuentemente como los centros de recombinación para la emisión visible de ZnO. Es posible que los centros de recombinación (vacancia de oxígeno) y las trampas de electrones involucradas en los

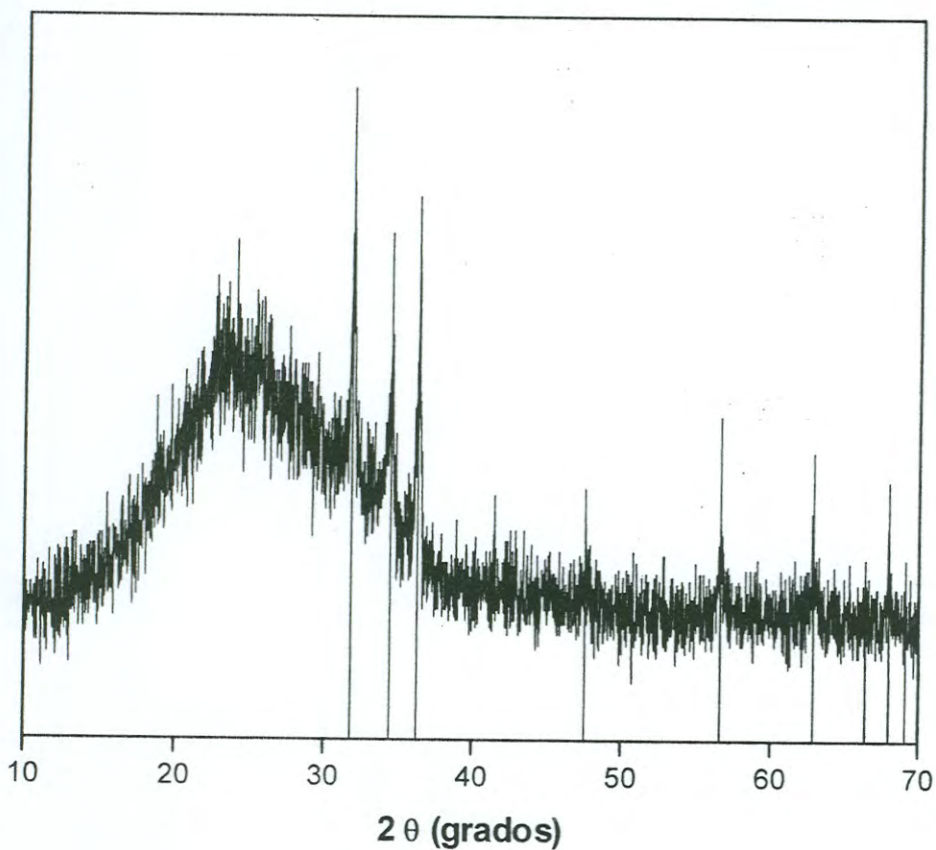
procesos de emisión de fotoluminiscencia sean las mismas especies involucradas en los procesos de emisión termoluminiscente del ZnO obtenido en este trabajo.

### **Películas Delgadas de ZnS.**

La figura 35 muestra el patrón de difracción de rayos X de una película de ZnS depositada sobre vidrio mediante dos inmersiones, y posteriormente tratada térmicamente a 400 °C por 12 h. Las líneas verticales muestran el patrón de difracción de rayos X del ZnO, *zincite*. Se puede observar que todas las señales presentes en el patrón de difracción de la muestra coinciden con las de la referencia de ZnO. Los análisis de DRX demuestran que la película de ZnS se transforma a ZnO al ser sometida a tratamiento térmico bajo estas condiciones de temperatura y tiempo.

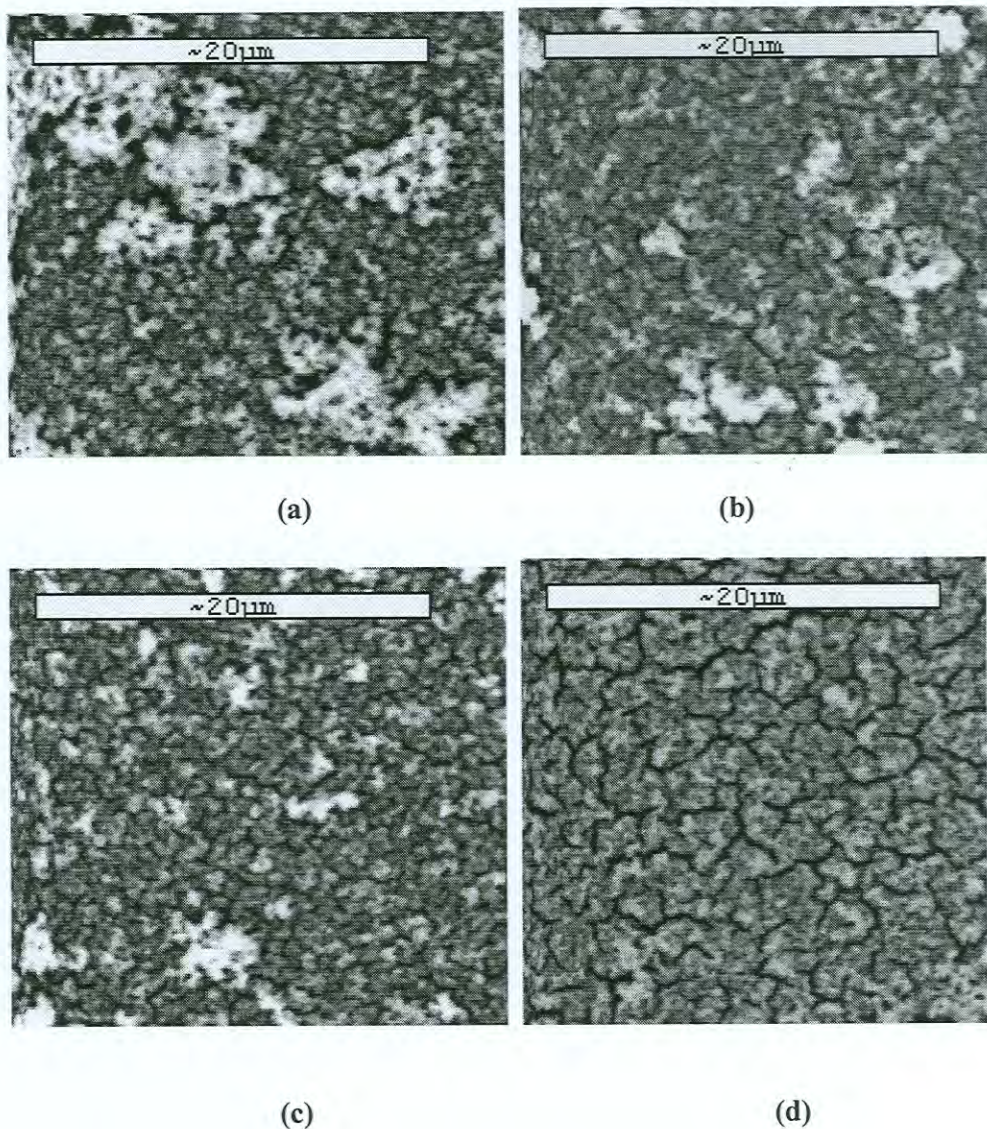
La figura 36 muestra las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido de películas de dos depósitos sobre vidrio tratadas térmicamente a 400 °C por 3 h (a), 6 h (b), 9 h (c), y 12 h (d). En estas imágenes podemos observar que la superficie de la película de dos depósitos tratada térmicamente a 400 °C por 3 h (figura, 36a) está constituida por partículas pequeñas con tamaños menores a 1  $\mu\text{m}$  y cúmulos de mayor tamaño, los cuales se observan de color claro en esta figura.

En la figura 37 se muestran las imágenes de microscopia electrónica de barrido de las películas de seis depósitos tratadas térmicamente a 400 °C por 3 h (a), 6 h, (b), 9 h (c) y 12 h (d). En estas imágenes podemos observar que en la superficie de la película de seis depósitos tratada térmicamente a 400 °C por 3 h (figura 37a), casi no se observan cúmulos como en la película de dos depósitos tratada térmicamente por 3 h, pero se observa una superficie que no es continua, sino agrietada.



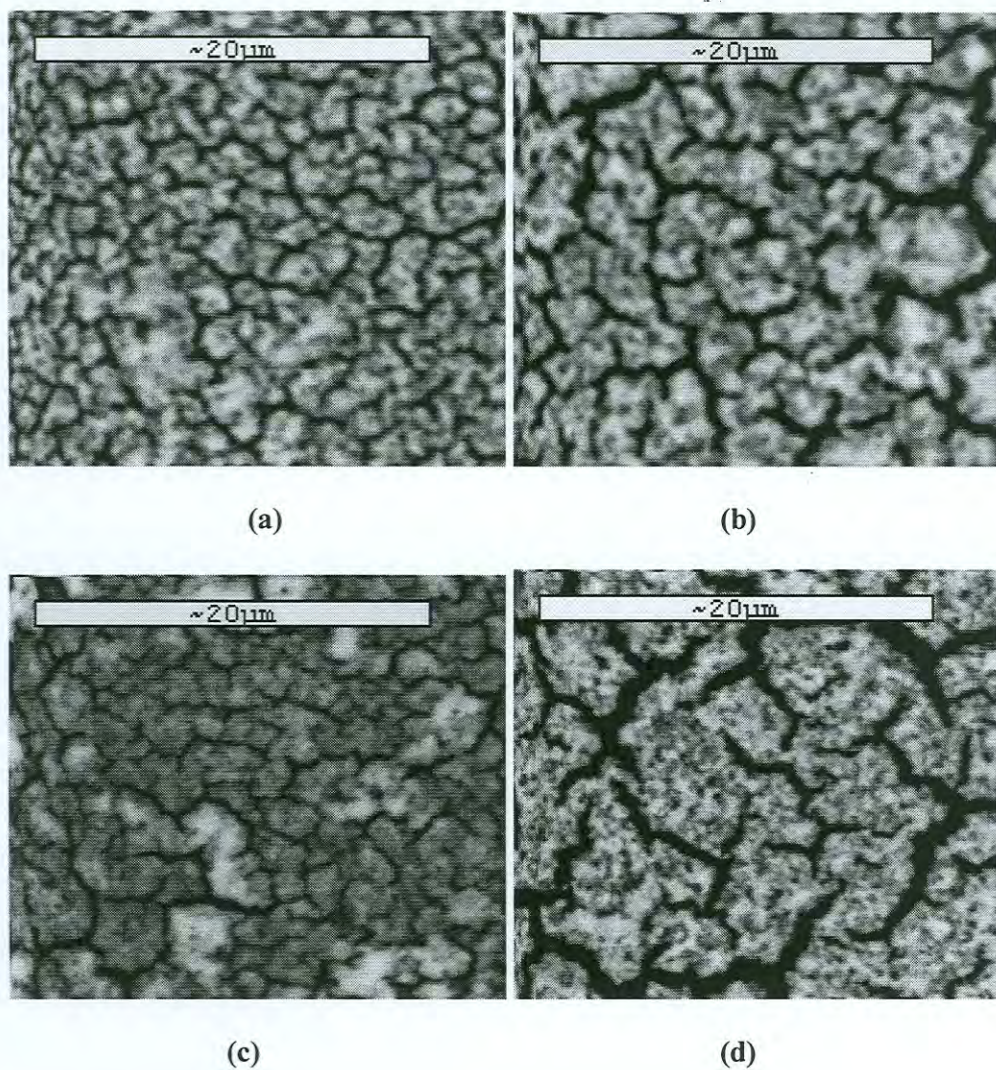
**Figura 35.** Difractograma de rayos X de una película delgada de dos depósitos tratada térmicamente a 400 °C por 12 h. Las líneas verticales muestran el patrón de difracción de ZnO, *Zincite*, JCPDS # 36-1451.





**Figura 36.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de una película delgada de dos depósitos, tratada térmicamente por 3 h (a), 6 h (b), 9 h (c) y 12 h (d).





**Figura 37.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de una película delgada de seis depósitos, tratada térmicamente por 3h (a), 6 h (b), 9h (c) y 12 h (d).



En estas imágenes se puede observar claramente que las películas de dos y seis depósitos presentaron una morfología diferente.

El análisis elemental de la película de dos depósitos tratada a 400 °C por 3 h, obtenido por EDS, indicó que existe 18 % de S y 82 % de Zn, obteniéndose de estos datos una proporción molar de ZnS:ZnO de aproximadamente 44:56, el porcentaje relativo de ZnO en la película tratada a 400 °C por 3 h es mayor que el de la película delgada de seis depósitos, la cual presentó una proporción molar de ZnS:ZnO de 76:24. Los resultados de EDS muestran que la película de dos depósitos se oxida más rápidamente, lo cual indica que hay una mayor difusión de oxígeno en las películas delgadas de doble depósito que en las de seis depósitos. Lo anterior podría deberse a que las películas de doble depósito son más delgadas y, adicionalmente son más porosas, como se puede observar en las imágenes de MEB mostradas en la figura 20.

En la Figura 36 (b) se puede observar que la película de dos depósitos tratada térmicamente a 400 °C por 6 h, contiene cúmulos en la superficie y se observa un poco agrietada, comparada con la película tratada térmicamente 3 h (figura 36a).

En la figura 37 (b) se puede observar que la superficie de la película de seis depósitos tratada térmicamente a 400 °C por 6 h presenta grietas de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  de ancho. Comparando la superficie de las películas tratadas por 3 h y 6 h (figuras 37(a) y 37(b)) se puede apreciar que el tamaño de las islas crece a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico. El análisis elemental de la película de dos depósitos tratada a 400 °C por 6 h indicó un %S = 15 y % Zn = 85, y una proporción molar de ZnS:ZnO de aproximadamente 35:65, y para el caso de la película de seis depósitos tratada a 400 °C por 6 h, el análisis elemental indicó un %S = 26



y % Zn = 74, y una proporción molar de ZnS:ZnO de aproximadamente 70:30. De estos resultados podemos observar que a medida que aumenta el tiempo de calentamiento, aumenta la proporción de ZnO tanto en las películas de 2 depósitos como en las de seis depósitos. Sin embargo las películas de dos depósitos se oxidan más rápidamente.

Las figuras 36 (c) y 37 (c) muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las películas de dos y seis depósitos, tratadas térmicamente a 400 °C por 9 h, respectivamente. Se puede observar que la morfología de las películas no varía mucho, si se compara con la de las películas de dos y seis depósitos tratadas térmicamente a 400 °C por 6 h (Fig. 36 (b) y 37 (b), respectivamente). El análisis elemental de la película delgada de dos depósitos tratada térmicamente a 400 °C por 9 h, indicó un % S = 15 y % Zn = 85, y una proporción molar de ZnS:ZnO de aproximadamente 35:65. Para el caso de la película delgada de seis depósitos tratada térmicamente a 400 °C por 9 h, indicó %S = 17 y % Zn = 83, y una proporción molar de ZnS:ZnO de aproximadamente 40:60. De estos resultados podemos observar que el porcentaje molar relativo de ZnS:ZnO no varía significativamente para la película de dos depósitos al aumentar el tiempo de calentamiento de 6 h a 9 h. En cambio, el porcentaje molar relativo de ZnS:ZnO varía considerablemente para la película de 6 depósitos al aumentar el tiempo de calentamiento de 6 h a 9 h.

La figura 36 (d), muestra la micrografía de una película de dos depósitos tratada a 400 °C por 12 h. Se puede observar que la superficie de la película está más agrietada que la de las películas de dos depósitos tratadas térmicamente por 3, 6 y 9 h. La figura 37 (d), muestra la micrografía de una película de seis depósitos tratada a 400 °C

por 12 h, donde se aprecia que la superficie de la película no es homogénea observándose una superficie totalmente agrietada, con cúmulos de tamaños de alrededor de 10  $\mu\text{m}$  de ancho, de mayor tamaño que los observados en las películas tratadas térmicamente por 3, 6 y 9 h. El análisis elemental de la película de dos depósitos tratada a 400 °C por 12 h, indicó %S = 14 y % Zn = 86, y una proporción molar relativa de ZnS:ZnO de aproximadamente 33:67. El análisis elemental de la película de seis depósitos tratada a 400 °C por 12 h indicó un %S = 17 y % Zn = 83 y una proporción molar de ZnS:ZnO de aproximadamente 40:60. Los resultados confirman que la proporción ZnS:ZnO no varió significativamente al aumentar el tiempo de calentamiento de 9 h a 12 h, ni para la película de dos depósitos ni para la película de seis depósitos. En la tabla 3 se muestra la variación de la proporción molar relativa de ZnS:ZnO para las películas tratadas térmicamente a 400 °C por 3 h, 6 h, 9 h y 12 h.

De estos resultados se puede concluir que la película de dos depósitos se oxida más rápidamente durante las primeras 6 h de tratamiento térmico. Después de 6 h de tratamiento térmico, se detiene prácticamente la oxidación de la película de dos depósitos, mientras que la película de seis depósitos alcanza su máxima oxidación a las 9 h y después de 12 h de calentamiento la oxidación de ambas películas permanece constante. Probablemente, la conversión de ZnS a ZnO empieza en la superficie de la película y continúa progresivamente hacia el interior de la misma. El ZnO formado en la superficie de la película inhibe la penetración de oxígeno atmosférico dentro de la película y entonces se inhibe la conversión total de ZnS a ZnO.

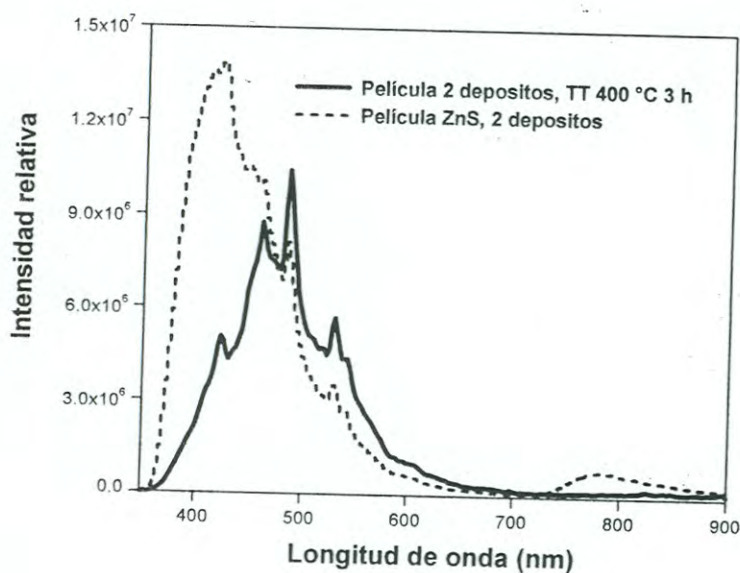
**Tabla 3.** Proporción molar relativa de ZnS:ZnO de las películas delgadas de ZnS de dos depósitos (2D) y seis depósitos (6D) tratadas térmicamente a 400 °C por 3 h, 6 h, 9 h, y 12 h.

<i>Muestra</i>	<i>Proporción molar relativa de ZnS:ZnO</i>
(2D) 3 h	44:56
(2D) 6 h	35:65
(2D) 9 h	35:65
(2D) 12 h	33:67
(6D) 3 h	76:24
(6D) 6 h	70:30
(6D) 9 h	40:60
(6D) 12 h	40:60

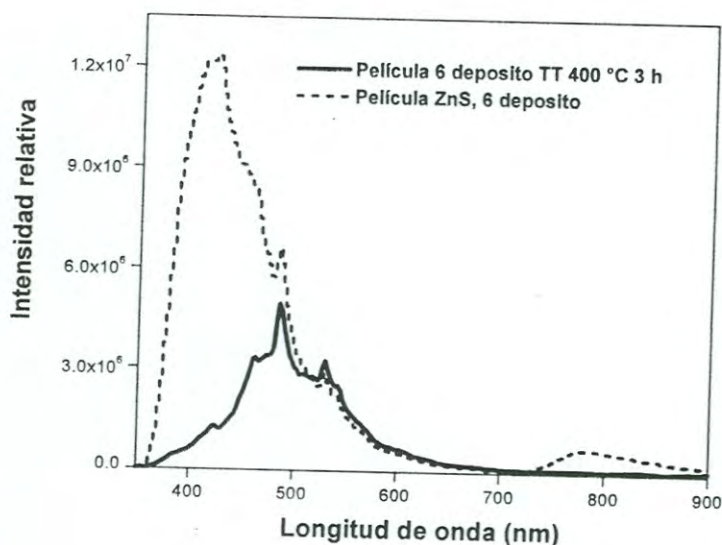


La figura 38, muestra los espectros de fluorescencia de a) una película delgada de dos y b) seis depósitos, tratadas térmicamente a 400 °C por 3h, comparadas con el espectro de una película de ZnS sin tratar, cuando se excitaron con una longitud de onda de 343 nm. En el espectro de fluorescencia de la película de ZnS de doble depósito (Fig. 38 (a)) podemos observar 5 picos de emisión bien definidos, a 447 nm, 460 nm, 485 nm, 530 nm y otro pico de emisión a 422 nm acompañado de un hombro muy ancho. Se puede apreciar que todos estos picos coinciden con los de la película de dos depósitos tratada térmicamente a 400 °C por 3 h, pero al igual que en el caso del polvo de ZnS, el tratamiento térmico produce un aumento de la intensidad relativa de la señal a 485 nm (atribuida a ZnO), respecto de la señales a 447 y 460 nm (atribuida a ZnS). Además, se puede observar que el hombro ancho que acompaña a la señal a 422 nm desaparece con el tratamiento térmico. Los espectros de fluorescencia mostrados en la Fig. 38 (b) indican que la película de ZnS de seis depósitos presenta el mismo comportamiento que la película de dos depósitos, al ser tratada térmicamente a 400 °C por 3 h, es decir, un aumento en la intensidad relativa del pico centrado en 485 nm, atribuida a ZnO.

La figura 39 muestra el espectro de fluorescencia de una película de ZnS de dos depósitos (a) y se compara con el de películas de dos depósitos tratadas térmicamente a 400 °C por 6 h (b), 9 h (c) y 12 h (d). La Fig. 40 muestra el espectro de fluorescencia de una película de ZnS de 6 depósitos comparado con el de películas de seis depósitos tratadas térmicamente a 400 °C por 6 h (b), 9 h (c) y 12 h (d).

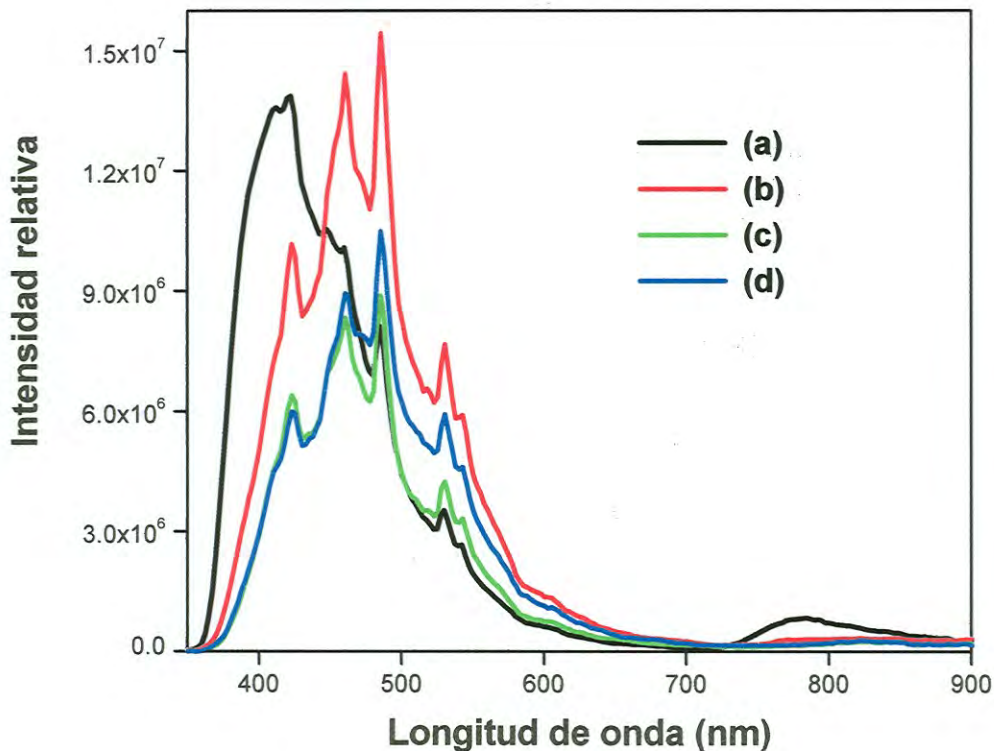


(a)



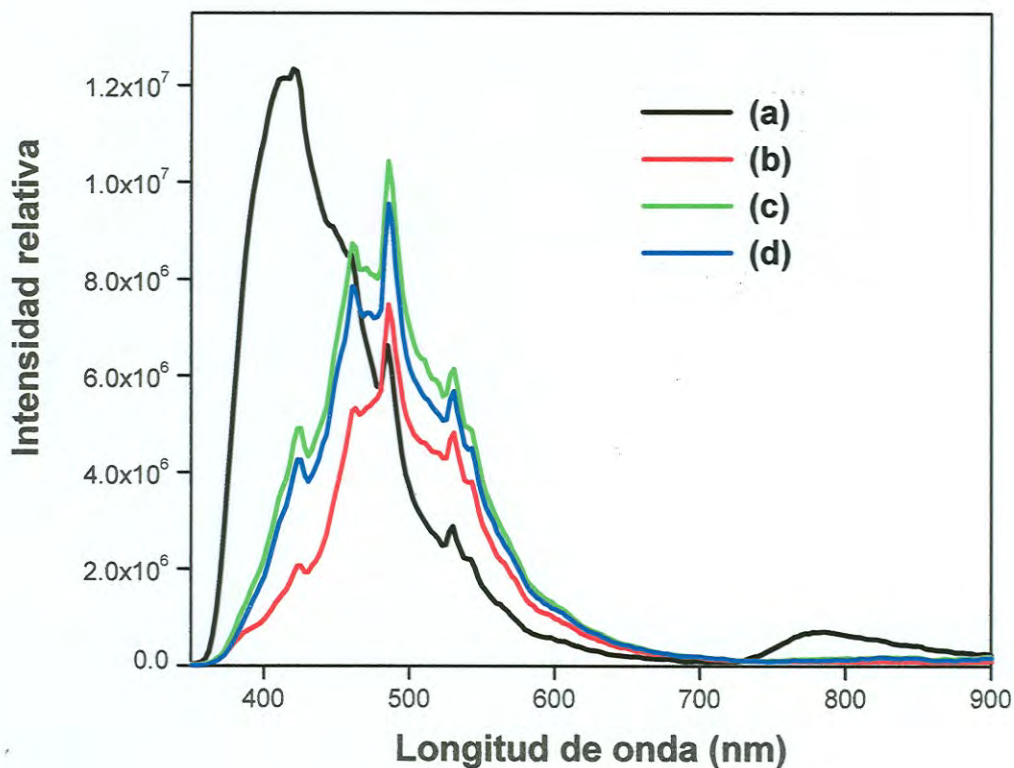
(b)

**Figura 38.** Espectros de fluorescência ( $\lambda_{\text{ex}} = 343 \text{ nm}$ ) de (a) uma película de ZnS de dois depósitos sin tratar comparada con una película tratada térmicamente a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3h y (b) una película de ZnS de seis depósitos sin tratar comparada con una película de seis depósitos tratada térmicamente a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3h.



**Figura 39.** Espectros de fluorescência ( $\lambda_{\text{ex}} = 343 \text{ nm}$ ) de (a) uma película de ZnS de dois depósitos sin tratar comparada com películas de dois depósitos tratadas térmicamente a 400 °C por 6 h (b), 9 h (c) y 12 h (d) .

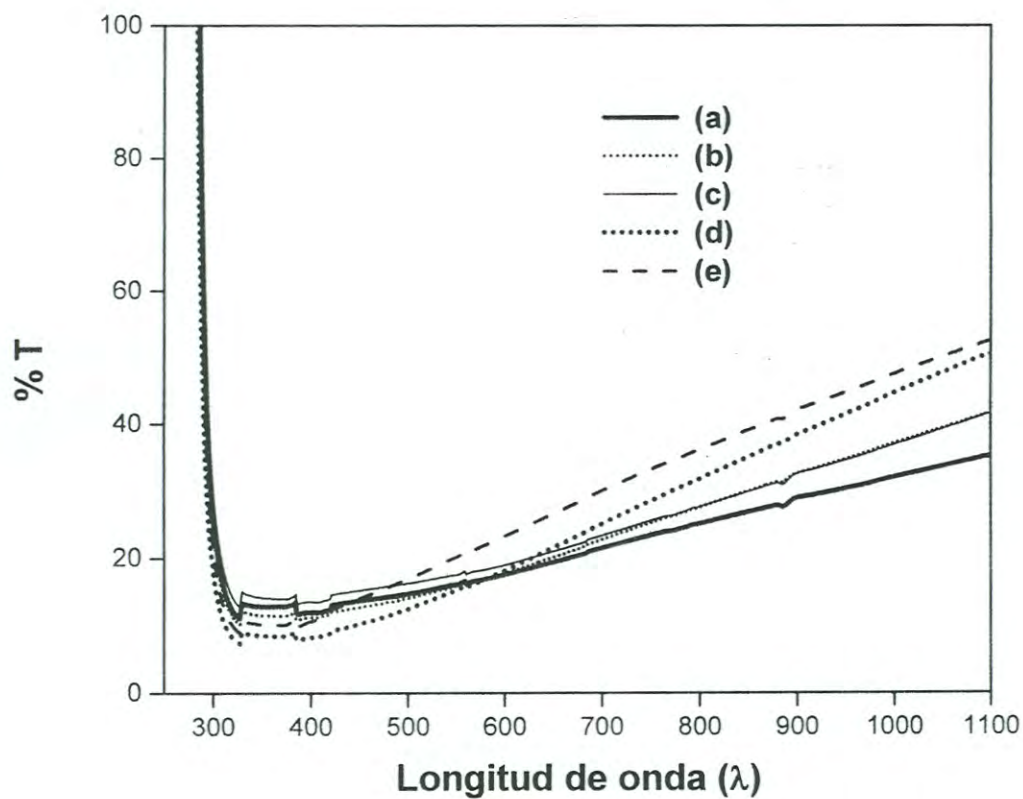




**Figura 40.** Espectros de fluorescência ( $\lambda_{\text{ex}} = 343 \text{ nm}$ ) de (a) uma película de ZnS de seis depósitos sin tratar comparada com películas de seis depósitos tratadas térmicamente a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h (b), 9 h (c) y 12 h (d) .

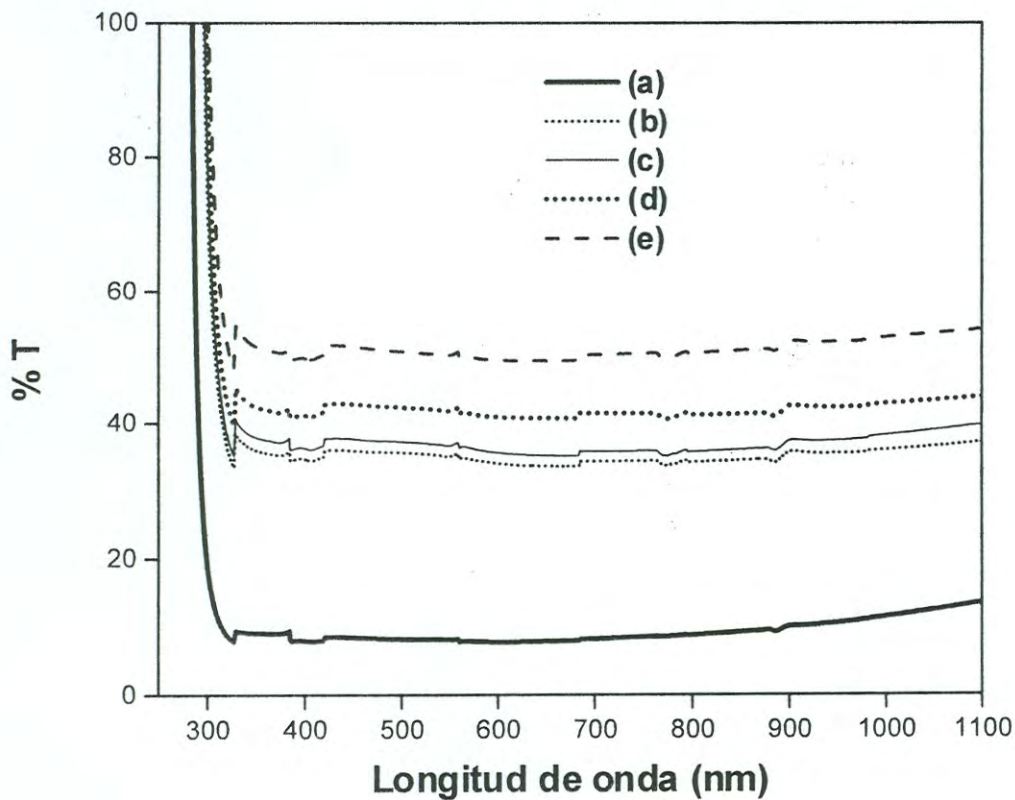
Básicamente, se puede observar que el tratamiento térmico a 400 °C por 6 h, 9 h y 12 h de las películas de ZnS de dos y seis depósitos produce un efecto similar al observado cuando se trata térmicamente a 400 °C por 3 h, esto es, un aumento en la intensidad relativa del pico en 485 nm, atribuida a ZnO. Estos resultados concuerdan con los de MEB y DRX: las películas de ZnS se transforman en ZnO al ser sometidas a tratamiento térmico bajo estas condiciones de temperatura y tiempo. Así las películas y el polvo de ZnS sintetizado en este trabajo presenta espectros de emisión similares. En ambos casos, el tratamiento térmico produce un aumento de la intensidad relativa de la señal en 485 nm, atribuida a ZnO.

La figura 41 muestra el espectro de absorción electrónica de una película delgada de ZnS de dos depósitos sin tratar (a) comparado con el de películas de dos depósitos tratadas térmicamente a 400 °C por 3 h (b), 6 h (c), 9 h (d) y 12 h (e). En esta figura se puede observar que en todos los casos, la transmitancia disminuye paulatinamente con la disminución de la longitud de onda en la región visible del espectro. Además, se puede observar que la transmitancia de las películas aumenta a medida que se aumenta el tiempo de calentamiento, lo cual indica que el espesor de la películas disminuye por efecto del tratamiento térmico. El espectro de absorción de una película de ZnS de seis depósitos se muestra en la figura 42(a), y se compara con el de películas de seis depósitos tratadas térmicamente a 400 °C por 3 h (b), 6 h (c), 9 h (d) y 12 h (e). A diferencia de las películas de dos depósitos, la película de seis depósitos no tratada y las películas de seis depósitos tratadas térmicamente exhiben una transmitancia óptica casi constante en la región ultravioleta-visible del espectro, del orden del 10% para la película de ZnS sin tratar, y del 50 % para la película tratada



**Figura 41.** Espectro de absorción óptica de (a) una película delgada de ZnS de los depósitos sobre vidrio comparada con películas de dos depósitos tratadas térmicamente a 400 °C por 3 h (b), 6 h (c), 9 h (d) y 12h (e).





**Figura 42.** Espectro de absorción óptica de (a) una película delgada de ZnS de seis depósitos comparada con películas de seis depósitos tratadas térmicamente a 400 °C por 3 h (b), 6 h (c), 9 h (d) y 12 h (e).

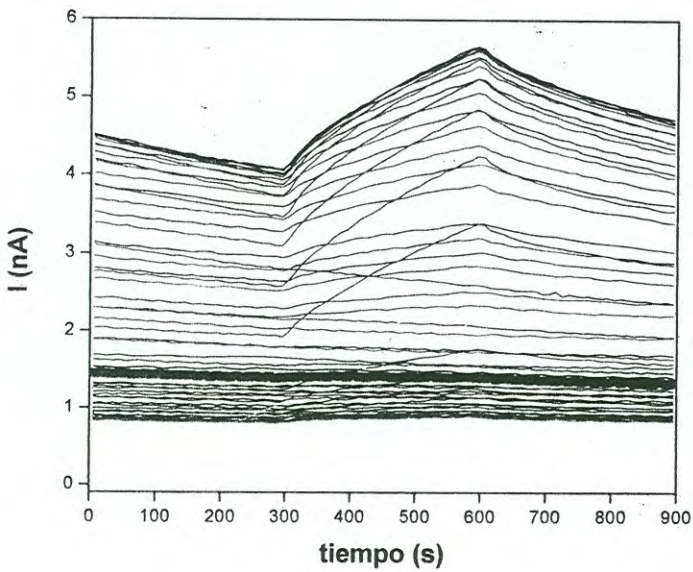
térmicamente a 400 °C por 12 h. La diferencia en los espectros de absorción electrónica de las películas de ZnS de dos y seis depósitos podría ser atribuida a la diferencia de morfología en ambas películas (Fig. 20(a) y 20 (b)). Tal como se observa en la película de dos depósitos, la película de seis depósitos también muestra un aumento de la transmitancia al aumentar el tiempo de calentamiento.

Las medidas de reflectancia difusa llevadas a cabo sobre películas delgadas tratadas térmicamente a 400 °C indicaron que las películas presentan una fuerte banda de absorción a aproximadamente 347 nm.

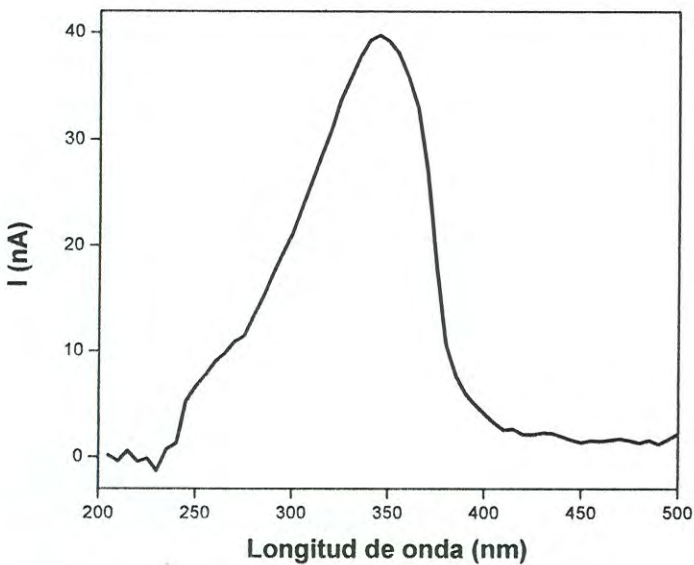
Se examinó el efecto del tratamiento térmico sobre la fotoconductividad de las películas sintetizadas, y se determinó la longitud de onda en la región ultravioleta-visible del espectro electromagnético para la cual se presenta la fotorespuesta más eficiente de las películas de ZnO (figura 43).

Estos estudios se llevaron a cabo con el fin de evaluar las posibilidades de utilización de las películas sintetizadas en este trabajo en la fabricación de dispositivos fotodetectores de estado sólido altamente sensibles a la luz UV-Vis. Las películas de ZnS sin tratar no fueron fotosensitivas, así como tampoco las películas calentadas a 100 y 300 °C.

En la figura 43 (a), se muestra la variación de la fotocorriente a diferentes longitudes de onda de iluminación para una película tratada térmicamente a 400 °C por 3 h. En esta figura podemos observar que el calentamiento a 400 °C por 3 h de la película de dos depósitos da origen a películas fotosensibles. La figura 43 (b) se obtuvo graficando el área bajo las curvas de la figura 43 (a). En esta figura se puede observar que la película tratada térmicamente a 400 °C presenta un máximo de fotocorriente



(a)



(b)

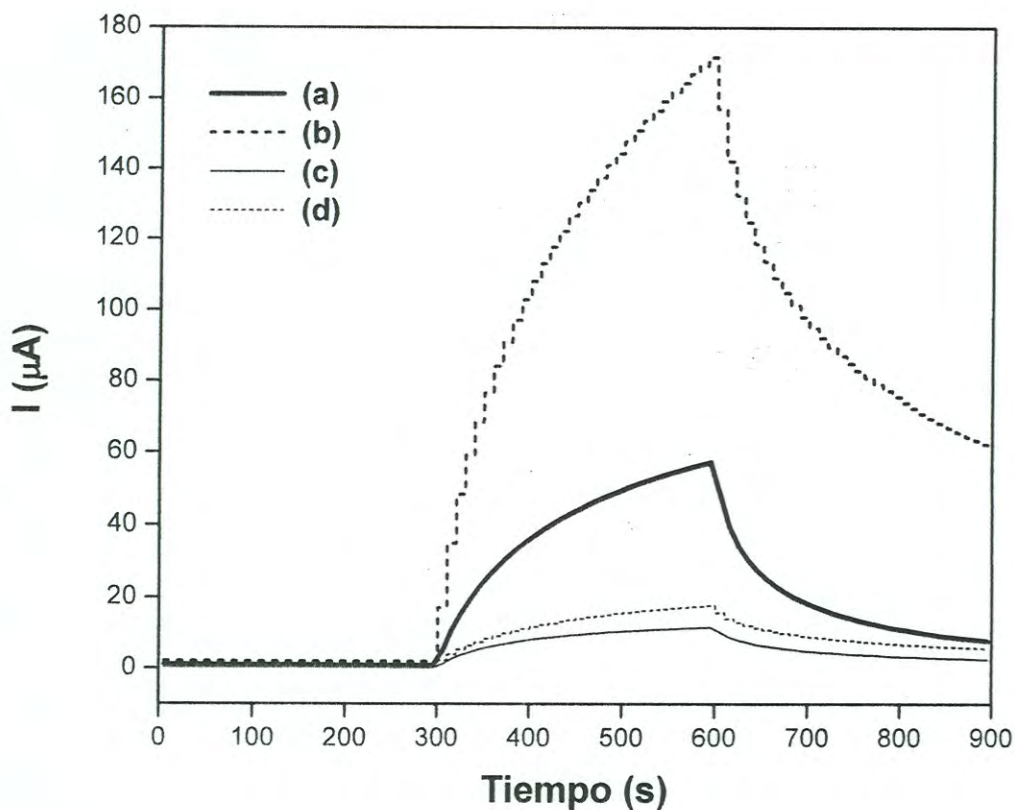
**Figura 43.** a) Curvas de respuesta de fotocorriente registradas por 300 s en oscuro, 300 s en iluminación y 300 s en oscuro de una película delgada de dos depósitos tratada térmicamente a 400 °C por 3 h para diferentes longitudes de onda de iluminación y (b) espectro de fotocorriente integrada vs longitud de onda para una película tratada térmicamente a 400 °C por 3 h.



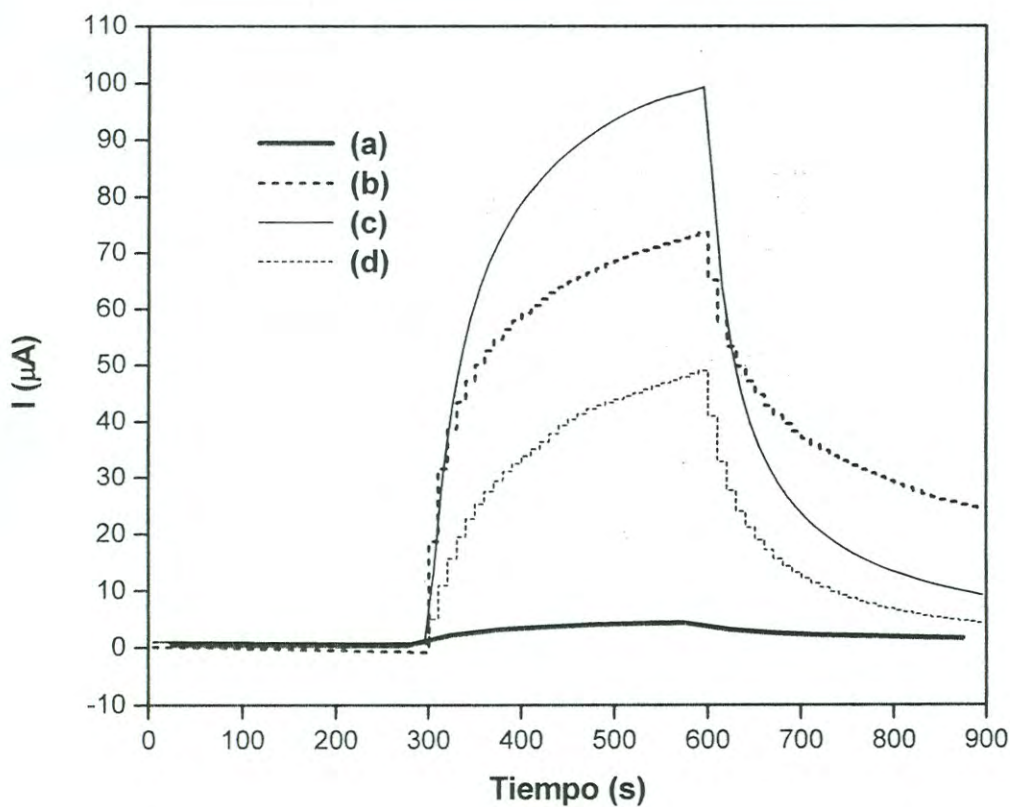
cuando es iluminada a una longitud de onda de 345 nm, esta longitud de onda coincide con la de absorción observada por reflectancia difusa. Así, las mediciones se llevaron a cabo sobre películas tratadas térmicamente a 400 °C por distintos tiempos, y se utilizó una longitud de onda de 345 nm para todas las medidas de fotocorriente.

En la figura 44 se muestran las curvas de respuesta de fotocorriente registradas por 300 s en oscuro, 300 s en iluminación y 300 s en oscuro de películas delgadas de dos depósitos tratadas térmicamente a 400 °C por 3 h, 6 h, 9 h, y 12 h. En la figura 44 se observa que la fotocorriente para el caso de las películas de dos depósitos tratadas térmicamente se incrementa con el tiempo de calentamiento, alcanzando su máximo valor a las 6 h de tratamiento térmico pero después de las 6 h de calentamiento la fotoconductividad disminuye drásticamente. Así, calentamientos por encima de 6 h no mejoran la conductividad en oscuro ni la fotoconductividad de las películas de dos depósitos. En cambio las películas de seis depósitos tratadas térmicamente a 400 °C (figura 45), alcanzan su máximo valor de fotocorriente a las 9 h de calentamiento, y después de este tiempo la fotoconductividad empieza a disminuir.

El incremento de la fotocorriente con el tiempo de calentamiento observado para las películas de dos y seis depósitos es atribuido a la conversión de ZnS a ZnO. Estos resultados concuerdan con los resultados encontrados por EDS (tabla 3), los cuales indican que las películas de dos depósitos tratadas térmicamente a 400 °C por 6 h, presentan una mayor proporción de ZnO ( $ZnS:ZnO = 35:65$ ) que las tratadas por 3h. La disminución de la fotocorriente con tiempos más prolongados de calentamiento podría atribuirse a varios factores, por ejemplo, los espectros de absorción de la Fig. 41 indican que la película se hace más delgada, y por otra parte las imágenes de SEM de



**Figura 44.** Curvas de respuesta de fotocorriente registradas por 300 s en oscuro, 300 s en iluminación y 300 s en oscuro de películas delgadas de dos depósitos tratadas térmicamente a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h (a), 6 h (b), 9 h (c) y 12 h (d).



**Figura 45.** Curvas de respuesta de fotocorriente registradas por 300 s en oscuro, 300 s en iluminación y 300 s en oscuro de películas delgadas de seis depósitos tratadas térmicamente a 400 °C por 3 h (a), 6 h (b), 9 h (c) y 12 h (d).



la Fig. 36 muestran que la morfología cambia con el tiempo de calentamiento, observándose un agrietamiento de la película con tiempos prolongados de calentamiento, probablemente debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica del vidrio y del material depositado. De la misma manera, la película de seis depósitos tratada térmicamente a 400 °C por 9 h presenta una mayor proporción relativa de ZnO (ZnS:ZnO = 40:60), y una mayor fotocorriente que las películas de seis depósitos tratadas a otros tiempos de calentamiento. Sin embargo en la Tabla 4 se muestra que la película que presentó la mejor fotosensibilidad ( $S = I_{\text{iluminación}} - I_{\text{oscuro}} / I_{\text{oscuro}}$ ), del orden de  $10^2$ , fue la película de seis depósitos tratada térmicamente por 6 h, probablemente debido a la combinación de características morfológicas, proporción relativa de ZnO y espesor. Por lo tanto, estas películas muestran las mejores características para posibles aplicaciones en la fabricación de dispositivos fotodetectores de luz ultravioleta.

Nair *et al.*<sup>(76)</sup> reportaron la síntesis de películas delgadas de ZnS sintetizadas por un método de depósito por baño químico. Estas películas no mostraron fotosensibilidad tal como fueron sintetizadas, pero cuando fueron tratadas térmicamente a 400°C por una hora presentaron fotosensibilidad a la luz solar del orden de  $1 \times 10^4$ . Como se puede ver en la tabla 4 las películas más eficientes sintetizadas en este trabajo presentaron una fotosensibilidad del orden de  $10^2$ , sin embargo, ésta fotosensibilidad es específica para la luz ultravioleta en una sola longitud de onda (345 nm), mientras que en el caso de Nair *et al.*, corresponde a todo un continuo de longitudes de onda.

**Tabla 4.** Parámetros de fotocorriente máxima de las películas de dos depósitos (2D) y seis depósitos (6D), tratadas térmicamente a 400 °C por 3 h, 6 h, 9 h y 12 h.

<b>Muestra</b> $t_{\text{luz}} = 5 \text{ min}$	<b>I (<math>\mu\text{A}</math>)</b> Iluminación	<b>I (<math>\mu\text{A}</math>)</b> oscuro	<b>S</b> (fotosensibilidad)
ZnS sin tratar	-----	-----	-----
(2D) 3h	57.26	0.8	71.0
(2D) 6h	171.79	1.9	90.0
(2D) 9h	11.67	0.3	38.0
(2D) 12h	17.74	0.6	29.0
(6D) 3h	4.35	0.4	10.0
(6D) 6h	73.64	0.2	367.0
(6D) 9h	99.30	0.8	124.0
(6D) 12h	49.06	0.7	69.0

No se encontraron reportes en la literatura sobre las propiedades de fotorespuesta a la luz UV de películas delgadas de ZnO obtenidas por CBD.



## CONCLUSIONES

Los resultados de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X indican que a partir del método de CBD utilizado en este trabajo se obtuvieron películas y polvo de ZnS. Con este método de síntesis es posible controlar las condiciones de reacción de manera más precisa, de tal forma que bajo las condiciones de síntesis empleadas se obtuvieron películas y polvo de ZnS con un bajo grado de cristalinidad, las cuales son susceptibles de ser modificadas tanto térmicamente como químicamente. Las películas y polvo de ZnS obtenidos probablemente contienen pequeñas impurezas en la red. Es posible que contengan cantidades pequeñas de ZnO y material orgánico.

Los análisis de EDS y DRX indicaron que por tratamiento térmico el polvo de ZnS sintetizado se convirtió a ZnO nanocristalino. La caracterización termoluminiscente indicó que la eficiencia de la emisión térmicamente estimulada se incrementa con la temperatura de sinterizado. La temperatura de sinterizado tiene una mayor influencia sobre la respuesta termoluminiscente que el tiempo de tratamiento térmico. Las muestras sinterizadas a 700 °C por 24 h presentaron dos picos de emisión termoluminiscentes principales, uno de mayor intensidad, que resultó ser el más estable, a aproximadamente 220 °C y otro a 140 °C, al ser expuesta a diferentes dosis de radiación. Estos fósforos exhiben muy buen comportamiento dosimétrico, el cual es lineal en varios intervalos de dosis, y no se observó una tendencia a la saturación hasta 10.5 KGy. En particular muestra un notable comportamiento lineal para dosis del orden de  $10^1 - 10^2$  Gy. Lo anterior demuestra que el ZnO sintetizado por el método propuesto presenta

características muy adecuadas para ser utilizado en la fabricación de detectores y dosímetros de radiación  $\beta$ .

Los espectros de fluorescencia del polvo y las películas delgadas de ZnS presentaron picos de emisión a 422 nm, 447 nm, 460 nm, 485 nm y 530 nm, cuando se excitaron con luz de longitud de onda de 343 nm. Las pastillas y las películas tratadas térmicamente presentaron los mismos picos de emisión, pero el pico de emisión a 485 nm, atribuida a ZnO, mostró mayor intensidad relativa que los otros picos en estas muestras.

Los espectros de absorción óptica indicaron que las películas de ZnS de dos depósitos sin tratar y las tratadas térmicamente a 400 °C por 3, 6, 9 y 12 h presentaron una transmitancia que disminuye paulatinamente con la disminución de la longitud de onda, pero a medida que se incrementa el tiempo de tratamiento térmico, la transmitancia también aumenta. Las películas de seis depósitos no tratadas y las tratadas térmicamente a 400 °C por 3, 6, 9 y 12 h exhibieron una transmitancia casi constante en la región UV/Visible.

Los análisis de difracción de rayos X y espectroscopia de dispersión de energía indicaron que las películas de ZnS sintetizadas en este trabajo se transforman a ZnO al ser sometidas a tratamientos térmicos a 400 °C por 3, 6, 9 y 12 h. Los análisis de EDS indicaron que las películas de 2 depósitos se oxidan más rápidamente que las películas de seis depósitos. Hay una mayor difusión de oxígeno en las películas delgadas de dos



depósitos que en las de seis depósitos, probablemente debido a que las películas de dos depósitos son más delgadas y más porosas.

La respuesta de fotocorriente para las películas de dos depósitos tratadas térmicamente se incrementa con el tiempo de calentamiento, alcanzando su máximo valor a las 6 h de tratamiento térmico, pero después de 6 h de calentamiento la fotoconductividad disminuye drásticamente. En cambio, las películas de seis depósitos, alcanzan un máximo valor de fotocorriente a las 9 h de calentamiento, y después disminuye. El incremento de la fotocorriente con el tiempo de calentamiento observado para las películas de dos y seis depósitos es atribuido a la conversión de ZnS a ZnO, y la disminución de la fotocorriente a tiempos más prolongados de calentamiento podría atribuirse a otros factores, como la disminución del espesor, cambio en la morfología de las películas y la descomposición térmica de una pequeña parte del material depositado al aumentar el tiempo de calentamiento.

Este trabajo también muestra que la película de seis depósitos tratada térmicamente a 400 °C por 6 h presentó la mejor fotosensibilidad, al iluminarse la muestra con una longitud de onda de 345 nm. Por lo tanto, estas películas muestran las mejores características para posibles aplicaciones en la fabricación de dispositivos fotodetectores de luz ultravioleta. No se encontraron reportes en la literatura sobre las propiedades de fotorespuesta a la luz UV de películas delgadas de ZnO obtenidas por CBD.



## PERSPECTIVAS

Mejorar las propiedades de TL del ZnO obtenido en este trabajo, optimizando las condiciones de tratamiento térmico del ZnS sintetizado, y mediante el dopaje de las muestras.

Realizar la caracterización disimétrica mediante la técnica de luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) de las muestras fabricadas durante el desarrollo de este trabajo, y de las que se obtengan mediante el dopaje de estos materiales.

Determinar las propiedades electroluminiscentes de las películas fabricadas, con el fin de evaluar y optimizar su eficiencia para su posible utilización en la fabricación de pantallas planas electroluminiscentes.

Llevar a cabo el dopaje de las películas con el fin de mejorar sus propiedades de fotorespuesta.

## BIBLIOGRAFÍA

1. L. Eckertova, *Physics of thin films*, Plenum Press, New York, (1986)
2. P.K. Nair et al., *J. Phys. D* 22, (1989), 829
3. C.D. Lokhande, *Mater. Chem. and Phys.*, 27, (1991) 1
4. Tiburcio Silver A., *superficies y vacío*, 1 87-91 (1989)
5. R. Tugerman, O. Gershevitz, O. Palchik, M. Deutsh, B. M. Ocko, A. Gedanken y C.N. Sukenik, *Crystal Growth & Design*. Vol. 4, No. 1, (2004)169-175
6. N R Aghamalyan, I A Gambaryan, E Kh Goulanian, R K Hovsepyan, R B Kostanyan, S I Petrosyan, E S Vardanyan y A F Zerrouk, *Semicond. Sci. Technol.* 18, (2003) 525-529.
7. Eugenia Mirica, Glen Kowach, Paul Evans y Henry Du, *Crystal Growth & Design*, Vol. 4, No. 1, (2004), 147-156
8. Junying Zhang, Zhongtai Zhang, y Tianmin Wang, *Chem. Mater.*, Vol. 16, No. 5, (2004)768-770
9. Il-Soo Kim, Sang-Hun Jeong, Sang Sub Kim and Byung-Teak Lee. *Semiconductor Science and Technology* 19 (2004) L29-L31.
10. K. Iwata, P. Fons, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, K. Nakahara y H. Takasu, *Phys. Stat. Sol. A* 180, (2000), 287.
11. Diwan, D.; Bhushan, S.; Kathuria, S. P. *Crystal Research and Technology* 19 (9), (1984), 1265-9

12. C. Coskun, D. C. Look, G. C. Farlow, y J. R. Sizelove. *Semicond. Sci. Technol.* 19, (2004), 752 - 754.
13. Cheng Jie, Wang Hao. et al., *Semiconductor Science and Technology*, 18 (2003) 676-679
14. J.M Doña , J. Herrero, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141, No. 1, (1994), 205-209.
15. Sandoval Paz M. G., Películas delgadas de CuIn (S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> depositadas por baño químico, Caracterización óptica y estructural, Tesis, Universidad de Sonora, (2004), 12, 13.
16. Smith, Donald L., *Thin-Film Deposition*, Editorial McGraw-Hill, Estados Unidos, (1995), 558, 568, 575.
17. Rodolf E. Hummel, *electronic properties of materials*, Editorial Springer-Verlag, Nueva York, U.S.A, (1985), 137-138.
18. Donald R. Askeland, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, Tercera Edición, Editorial Internacional Thomson Editores, México, (1998), 12, 13, 65, 649-657, 671-672.
19. [http://www.fisicarecreativa.com/informes/infor\\_especial/BandGap\\_lore\\_2k1.pdf](http://www.fisicarecreativa.com/informes/infor_especial/BandGap_lore_2k1.pdf)
20. Robert Boylestad, Luis Nashelsky, *Electrónica: Teoría de Circuitos*, Editorial Prentice Hall, Sexta Edición, Nueva York, (1990), 3.
21. Kittel Charles, *introduction to solid state physics*, 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1971) 628,



22. Roberto M. Rose, Lawrence A. Shepard, John wulff, Ciencia IV de los materiales propiedades electrónicas, Editorial Limusa, Primera Edición, México, D.F., (1968), 87-89.
23. <http://www.fis.puc.cl/~spm/public/fiz3600/2001/mp-JorgePinochet.pdf>
24. Richard Turton, The Physic of Solid, Oxford university press, New York, (2000), 117-120,126,129-138.
25. George Bemski, Semiconductores, Secretaria general de la organización de los estados Americanos, Washington, D.C. (1970).
26. Ciro Falcony, Avance y Perspectiva, 9, (1990), 83
27. Douglas A. Skoog, James J. Learly, Análisis Instrumental, 4ta. Edición, Editorial McGraw-Hill, Madrid España, (1994), 201-206.
28. Reuven Chen, Stephen W.S. Mckeever, Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena, World scientific, Singapore, (1997), 2.
29. S. W. S. McKeever, Thermolumniscence of solids. Primera edición, Cambridge University Press, (1985).
30. Claudio Furetta, Pao-Shan Weng, Operational Thermoluminescence Dosimetry, World Scientific, New Jersey, (1998), 1-3, 9-11.
31. Agulló López, F., Catlow, C.R.A., Townsend, P.D. Point Defect in Marerials.Edit. Academic Press. (1988), 3.
32. <http://www.users.globalnet.co.uk/~qtls/tltech.htm>
33. Horowitz Y.S., Yossian D., Radiation Protection Dosimetry, Nuclear Technology Publishing, Vol, 60, No. 1 (1995), 5.

34. Tostado García W. C., Fabricación de Nuevos Fósforos de Composición  $\text{KCl:Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{KBr:Eu}_2\text{O}_3$  y su Caracterización Termoluminiscente y dosimétrica al ser irradiados con partículas  $\beta$  y luz ultravioleta, Tesis, Universidad de Sonora, (2004), 33
35. Mangonon Pat L., Ph.D., P.E., FASM, Ciencia de materiales: seleccion y diseño, Editorial Pearson Educación, México, (2001), 82-109.
36. W. F. Smith, Foundations of materials science and engineering, Editorial Irwin McGraw-Hill, Segunda Edición, Boston Massachussets, (1993), 102-111, 724, 727, 730, 735-744.
37. Lawrence H. Van Vlack, Materiales para ingeniería, Editorial Continental, primera edición, México, (1980).
38. L.Smart, E. Moore, Química del Estado Sólido, Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, Delaware, EUA, (1995), 75-93.
39. Ayala-Arias TI. Desarrollo de películas delgadas fotosensitivas de CdS y CdSe por la técnica de Depósito químico, Tesis Universidad del Estado de Morelos, (1997).
40. R.A. Smith, semiconductors, 5ta. Edition, Cambridge University Press, London, N.W., (1959), 214, 303-304.
41. Chopra Kasturi L., Thin Film Phenomena, Editorial McGraw-Hill, New York, (1969), 52.
42. Serguei B. Orlinskii, Juan Schmidt, Pavel G. Baranov, Detlev M. Hofmann, Celso de Mello Donegá, Andries Meijerink, Physical Review Letters, 92, (4), (2004), 047603-1 – 047603-4.



43. D.P. Norton, Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Lp, S. J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner, *Materials Today*, 7, 6, (2004), 34-40.
44. A. Van Dijiken, E.A. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh, A Meijerink, *Journal of Luminescence* 87-89 (2000), 454-456.
45. Chopra Kasturi L., *Thin Film Solar Cell*, Editorial Penum Press, New York, (1983).
46. J. B. Webb, D. F. Williams, M. Buchanan, *Applied Physics Letters* Vol 39(8), (1981), 640-642.
47. Vanheusdend, K.; Warren, W. L.; Seager, C. H.; Tallant, D. R.; Caruso, J.; Hampden-Smith, M. J.; Kodas, T. T., *Materials Research Society Symposium Proceedings* (1997), 424(Flat Panel Display Materials II), 433-438.
48. Chandra, Prafulla; Tare, V. B.; Sinha, Akhoury P. B., *Indian Journal of Pure and Applied Physics* 5 (1), (1967), 6-9.
49. Ortega López Mauricio, Avila García Alejandro, Albor Aguilera M. L., Sánchez Resendjz V.M., *Materials Research Bulletin* 38, (2003), 1241-1248
50. C. Cruz-Vázquez , F. Rocha-Alonzo , S.E. Burruel-Ibarra , M. Barboza-Flores, R. Bernal, M. Inoue, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 79 (8), (2004), 1941.
51. Grijalva H., Inoue M., *Journal of Material Chemistry*, 10, (2000), 531 – 533.
52. D. De Muer, y W. Maenhout-van der Vorst. *Physica* 39, (1968), 123.
53. V. A. Nikitenko, K. E. Tarkpea, I. V. Pykanov, S. G. Stoyukhin. *Journal of Applied Spectroscopy* 68, (2001), 502.
54. R. Bowers and N. T. Melamed, *Phys. Rev.* 99, 6, (1955), 1781.



55. Zhang, Xiao-bo; Song, Hong-wei; Yu, Li-xin; Sun, Bao-juan; Lu, Shao-zhe; Ren, Xin-guang; Xie, Yi-hua; Wang, Xiao-jun; Cao, Jian-lin. *Faguang Xuebao* 25(1), (2004), 67-71.
56. Gao, Tao; Huang, Yanhong; Wang, Taihong., *Journal of Physics: Condensed Matter* 16(7), (2004), 1115-1121.
57. Hu, J. Q.; Bando, Y.; Zhan, J. H.; Li, Y. B.; Sekiguchi, T., *Applied Physics Letters* 83, (21), (2003), 4414-4416.
58. Sugiura, Masanori; Nakashima, Yuu; Nakasaka, Takuya; Kobayashi, Takeshi. *Applied Surface Science* 197-198, (2002), 472-474.
59. Nikitenko, V. A.; Malov, M. M.; Pas'ko, P. G., *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Fizika* 18(2), (1975), 46-9.
60. Dai, Ying; Zhang, Yue; Bai, Yuan Qiang; Wang, Zhong Lin *Chemical Physics Letters* 375 (1, 2), (2003), 96-101.
61. Dai, Ying; Zhang, Yue; Pei, Xin-mei; Chen, Wen., *Journal of Wuhan University of Technology, Materials Science Edition* 18(3), (2003), 20-22.
62. Lin, Chin-Ching; Chen, San-Yuan; Cheng, Syh-Yuh., *Electrochemical and Solid-State Letters* 7(7), (2004), J20-J22.
63. Ng, Hou Tee; Chen, Bin; Li, Jun; Han, Jie; Meyyappan, M.; Wu, J.; Li, S. X.; Haller, E. E., *Applied Physics Letters* 82 (13), (2003), 2023-2025.
64. Zhang, D. H.; Wang, Q. P.; Xue, Z. Y., *Applied Surface Science*, 207 (1-4), (2003), 20-25.
65. Wang, Jinmin; Gao, Lian., *Journal of Crystal Growth* 262 (1-4), (2004), 90-294.

66. K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.* 79, (1996), 7983.
67. A. El Hichou, A Bougrine, J L Bubendorff, J Ebothé, M Addou and M Troyon, *Semicond. Sci. Technol.* 17, (2002), 607-613.
68. Geng, B. Y.; Xie, T.; Peng, X. S.; Lin, Y.; Yuan, X. Y.; Meng, G. W.; Zhang, L. D., *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 77 (3-4), (2003), 363-366.
69. Hahn, Dietrich; Nink, Reinhard., *PTB-Mitteilungen* 78 (2), (1968), 81-86.
70. Morozova, N. K.; Veselkova, M. M.; Korolev, O. I.; Kurbatov, B. A.; Burunov, A. G., *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii* 27 (5), (1977), 929.
71. Zheng, Z. X.; Xi, Y. Y.; Dong, P.; Huang, H. G.; Zhou, J. Z.; Wu, L. L.; Lin, Z. H., *Phys. Chem. Comm* [online computer file] (2002), 63-65.
72. Song, Guoli; Liang, Hong; Sun, Kaixia., *Guangzi Xuebao* 33 (4), (2004), 485-488.
73. Wang, Qing-pu; Ma, Hong-lei; Zhang, Xing-hua; Zhang, Xi-jian. *Shandong Daxue Xuebao, Lixueban* 39 (2), (2004), 62-65.
74. Li, Seu Yi; Lee, Chia Ying; Tseng, Tseung Yuen., *Journal of Crystal Growth* 247 (3-4), (2003), 357-362.
75. A. van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *Journal of Luminescence* 90, (2000), 123-128
76. O.L. Arenas, M.T.S. Nair y P.K. Nair, *Semiconductor Science and Technology*, 12, (1997) 1323.

## PUBLICACIONES RELACIONADAS CON EL TRABAJO DE TESIS

- C. Cruz-Vázquez, F. Rocha-Alonzo, S. E. Burruel-Ibarra, M. Inoue, and R. Bernal. **Fabrication and characterization of sulfur doped zinc oxide thin films**, Superficies y Vacío 13, (2001), 89-91.
- C. Cruz-Vázquez, F. Rocha-Alonzo, S. E. Burruel-Ibarra, M. Barboza-Flores, R. Bernal, and M. Inoue. **A new Chemical bath deposition method of fabricating ZnS, Zn(OH)<sub>2</sub> and ZnO thin films, and their optical and structural characterization**. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 79 (8), (2004), 1941.
- C. Cruz-Vázquez, S. E. Burruel-Ibarra, H. Grijalva-Monteverde, M. Barboza-Flores, y R. Bernal. **Dosimetría termoluminiscente de nuevos fósforos de ZnO expuestos a radiación beta**. Memorias de la VII Conferencia Internacional y XVII Congreso Nacional Sobre Dosimetría de Estado Sólido, 2004, p. 67-72. Innovación Editorial Lagares.
- C. Cruz-Vázquez, R. Bernal, S. E. Burruel-Ibarra, H. Grijalva-Monteverde, M. Barboza-Flores. **Thermoluminescence properties of new ZnO nanophosphors exposed to beta irradiation**, the article has been sended for publication in Optical Materials.



## ANEXO

*Artículo enviado para publicación relacionado con la tesis de maestría:*

“Thermoluminescence properties of new ZnO nanophosphors exposed to beta irradiation”

Autores:

C. Cruz-Vázquez, R. Bernal , S. E. Burruel-Ibarra, H. Grijalva-Monteverde, M. Barboza-Flores.

**Dra. Catalina Cruz Vázquez**

---

**De:** "Elder de la Rosa" <elder@cio.mx>  
**Para:** <cathy@correom.uson.mx>  
**Enviado:** Lunes, 25 de Octubre de 2004 01:51 p.m.  
**Asunto:** manuscrito

Estimada Dra. C. Cruz Vázquez:

Le informo que hemos recibido el manuscrito titulado "**Thermoluminescence properties of new ZnO nanophosphors exposed to beta irradiation**" cuyos autores son C. Cruz-Vázquez<sup>a\*</sup>, R. Bernal<sup>b</sup>, S. E. Burruel-Ibarra<sup>a</sup>, H. Grijalva-Monteverde<sup>a</sup>, M. Barboza-Flores<sup>b</sup>, a fin de ser evaluado para su publicación en un número especial de Optical Material relativo a la reunión reciente "Nanostructures and Nanotechnology".

En breve recibirá información relativa al resultado de la evaluación.

Saludos

\*\*\*\*\*

**Dr. Elder de la Rosa**

Photonics Materials Laboratory  
Centro de Investigaciones en Optica (CIO)  
Lomas del Bosque 115  
Col. Lomas del Campestre.  
A. P. 1-948  
León Gto. 37150 México  
Room 904,  
Tel. (52-477)773-10-17 ext. 233 and 291  
773-10-18  
773-10-19  
Fax. (52-477)717-50-00  
e-mail:elder@cio.mx  
[www.cio.mx](http://www.cio.mx)

Chair: NANOTECH-2004

"Nanostructured and Nanotechnology Materials"  
[http://www.cio.mx/nanoestructuras/nanotech2004\\_1.html](http://www.cio.mx/nanoestructuras/nanotech2004_1.html)

\*\*\*\*\*

## Thermoluminescence properties of new ZnO nanophosphors exposed to beta irradiation

C. Cruz-Vázquez <sup>a\*</sup>, R. Bernal <sup>b</sup>, S. E. Burruel-Ibarra <sup>a</sup>, H. Grijalva-Monteverde <sup>a</sup>, M. Barboza-Flores <sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, Apdo. Postal 130, Hermosillo, Sonora 83000 México*

<sup>b</sup> *Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, Apdo. Postal 5-088, Hermosillo, Sonora 83190 México*

### Abstract

Novel ZnO nanophosphors were synthesized by thermal annealing of ZnS powders obtained by precipitation in a chemical bath deposition reaction. Pellet-shape samples were exposed to beta radiation in order to investigate their dosimetric capabilities under ionizing radiation. The dependence of thermoluminescence response in the 0.15-10.5 kGy dose range increased as the radiation dose increased. The composition and structure of the ZnO samples are dependent on the annealing time and temperature. Energy-dispersive x-ray spectrometry analyses and x-ray diffraction patterns, confirmed the change from amorphous ZnS to nanocrystalline ZnO (zincite) structure. The samples were beta irradiated and their thermoluminescence response as a function of dose exhibited good linear ranges, which make them very promising detectors and dosimeters suitable for ionizing radiation.

*Keywords:* Dosimetry; Thermoluminescence; Radiation detectors; Zinc oxide; Nanophosphors.

---

\* Corresponding author. E-mail address: cathy@correom.uson.mx