



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnS
CON IMPUREZAS METÁLICAS USANDO LA
TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO Y ESTUDIO DE
SUS PROPIEDADES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

LEONARDO DANIEL CRUZ ESCOBAR



México, D.F

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dra. María del Pilar Rius de la Pola

Vocal: Ing. Enrique Adelaido Bravo Medina

Secretario: Dra. Monserrat Bizarro Sordo

1er suplente: Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

2do suplente: Dr. Alfonso Durán Moreno

Lugar de realización de la tesis: Instituto de Investigaciones en Materiales

Nombre y firma del asesor: Dra. Monserrat Bizarro Sordo

Nombre y firma del sustentante: Leonardo Daniel Cruz Escobar

Agradecimientos

Quisiera agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México, sobretodo a la Facultad de Química por ser las instituciones que me ayudaron a crecer tanto en el aspecto académico como personal.

También al Instituto de Investigaciones en Materiales que me permitió el uso de las instalaciones para diferentes propósitos durante el desarrollo de este proyecto.

A la Dra. Monserrat Bizarro Sordo por su apoyo en cada momento durante la realización de este proyecto; no solo respondiendo mis dudas a cualquier hora, sino también por la paciencia que mostró enseñándome el uso de las técnicas y por los buenos consejos que me brindó durante mi estancia en el IIM.

A la M.C Adriana Tejeda Cruz por su apoyo en el análisis técnico, con el equipo de difracción de rayos X y al Dr. Omar Novelo Peralta en la asistencia técnica, con el Microscopio Electrónico de Barrido.

Agradezco las becas otorgadas mediante los proyectos IACOD IA100811 e IB101912, a la beca de estancia de investigación otorgada por el Instituto de Investigaciones en Materiales, así como el apoyo recibido mediante la beca para las mujeres en la ciencia L´Oreal-UNESCO-AMC 2011 (otorgada a la Dra. Monserrat Bizarro) para la realización de este proyecto.

A mis padres Abel Cruz Carbajal y Lourdes Escobar Segovia por su apoyo incondicional, sus buenos consejos acerca de la vida y el cariño que me han brindado a lo largo de toda mi vida.

A mis hermanos Eduardo, Lourdes y Omar que también con su apoyo y consejos me han hecho ver que no solo son mis hermanos sino también mis amigos. Y por supuesto a mis cuñadas y cuñado-padrino (Mónica, Leticia y Eligio) que también me han apoyado y dado consejos sobre diferentes cuestiones en mi vida.

A mis tías, tíos y primos, con los cuales me disculpo por no poner a cada uno de ustedes por razones de espacio y que saben que son importantes para mí; quienes me han dado también innumerables consejos y además me han demostrado que puedo contar con ustedes para cualquier situación.

A todos mis amigos, con los que he platicado acerca de nuestros ideales y problemas; con los que he pasado grandes momentos, los cuales no olvidaré. Y que también con sus comentarios y observaciones me han hecho ver las cosas de diferente manera.

Por último quisiera dedicar esta tesis a todos mis sobrinos, en especial a Gaby, Taji, Niltze, Diego y Fernando, para decirles que si leen alguna vez este trabajo, recuerden que no importa lo difícil que puedan parecer las cosas, siempre busquen sus sueños y hagan algo que les apasione. De todas maneras yo estaré aquí para brindarles consejo y apoyo.

Índice

1. Introducción.....	1
1.2. Objetivos	8
2. Marco teórico.....	9
2.1 Análisis costo-beneficio.....	9
2.1.1. Procesos de membrana.....	9
2.1.2. Coagulación-floculación.....	10
2.1.3 Electrocoagulación.....	11
2.1.4. Proceso fotocatalítico.....	11
2.2. Brecha prohibida y semiconductores	14
2.3. Dopaje y vacancia en semiconductores.....	15
2.4. Estructura cristalina y propiedades del sulfuro de zinc	17
2.5. Aplicaciones del sulfuro de zinc	20
2.5.1. Sensores de luz UV	20
2.5.2. Sensores de gases	21
2.5.3. Biosensores	21
2.6 Fotocatálisis	22
2.6.1 Proceso de fotocatalisis heterogénea de Langmuir-Hinshelwood	23
2.6.2 Proceso de Eley-Rideal	24
2.6.3. Historia de la fotocatalisis	25
2.6.4 Aplicaciones de los fotocatalizadores	25
2.7 Fotoluminiscencia en semiconductores	27
2.7.1 Aplicaciones de los materiales fotoluminiscentes.....	28
3. Desarrollo experimental.....	30

3.1 Técnica de rocío pirolítico	30
3.1.1 Rocío pirolítico neumático.....	30
3.1.2 Elaboración de soluciones	31
3.1.3 Preparación de sustratos	32
3.1.4 Depósito de muestras	32
3.2 Caracterización	34
3.2.1 Difracción de rayos X.....	34
3.2.1.1 Equipo de difracción y caracterización	35
3.2.1.2 Tamaño de grano	36
3.2.2 Perfilometría	38
3.2.3 Fotoluminiscencia	38
3.2.3.1 Espectros de emisión y excitación.....	39
3.2.4 Microscopía electrónica de barrido	40
3.2.5 Espectrofotometría UV-visible	41
3.2.5.1 Reflectancia difusa	43
3.3 Cinética de degradación	46
3.3.1 Rapidez de degradación y porcentaje de degradación	47
4. Resultados y análisis.....	48
4.1 Perfilometría y brecha prohibida	48
4.2 Difracción de rayos X.....	51
4.3 Tamaño de grano.....	54
4.4 Microscopía electrónica de Barrido (MEB) y EED.....	56
4.5 Fotoluminiscencia	61
4.6 Fotocatálisis	64
5. Conclusiones.....	72

Apéndice 1	74
Diagramas de Tanabe-Sugano	74
Apéndice 2	76
Espectro luz solar y lámparas UV y visible.....	76
Apéndice 3	77
Glosario de términos	77
6. Bibliografía	79

1. Introducción

Actualmente diferentes centros de investigación se han dedicado a sintetizar materiales multifuncionales, es decir, que no solo puedan realizar una función específica sino que puedan realizar dos o más de estas con una efectividad o productividad adecuada en diferentes áreas de aplicación. Dentro de los materiales que presentan este tipo de comportamiento se encuentran los materiales semiconductores, los cuales han sido estudiados ampliamente las últimas décadas.

Los semiconductores son materiales que pueden ser conductores bajo ciertas condiciones ya sea de temperatura (sometiendo al material a un calentamiento), radiándolo (hacer incidir luz de cierta longitud de onda en ellos) o sí es el material es sometido a una diferencia de potencial. Debido a esta propiedad de producir portadores de carga (a los cuales se debe que el material sea un conductor) con respecto a un estímulo específico se han podido desarrollar materiales o dispositivos que son de interés en el sector industrial y ambiental, ya que puede favorecer la reducción de costos o favorecer la productividad de ciertos procesos industriales. Algunos ejemplos de aplicaciones o usos de los semiconductores son: fotocatalizadores, sensores de gases, sensores de luz UV, biosensores, entre otros. Además de las aplicaciones antes mencionadas, las cuales ya han sido estudiadas durante los últimos 40 años, existen muchas otras las cuales tienen relativamente poco tiempo en su desarrollo, por ejemplo, recientemente se han empezado a desarrollar materiales para la producción de hidrógeno por medio de energía solar.

Por otra parte, para la ingeniería y ciencia de materiales es importante caracterizar estos compuestos, usando diversas técnicas de laboratorio, ya que brindan al investigador una idea de las propiedades, y que al conocerlas, se podría encontrar una aplicación en la que el semiconductor sintetizado tendría un mejor rendimiento. Algunas de las propiedades más importantes y que influyen más a la hora de decidir un uso adecuado del semiconductor son: su morfología, ya que

dependiendo de la estructura cristalina que se tenga, su rugosidad y su espesor se puede decidir si el material tendría aplicaciones en el área de electrónica u óptica o si podría ser utilizada en fotocátalisis; su energía de brecha prohibida, de la cual se hablara más adelante, que es obtenida por medio de técnicas espectrométricas, como la reflectancia difusa, y que dice si es fácil o no que el material sea conductor con respecto a diferentes tipos de excitación (calentamiento, al radiarla, etc.), y que por lo tanto tiene mucha importancia en óptica y fotocátalisis, y su composición química la cual cambia las propiedades físicas y químicas del material drásticamente con respecto al porcentaje que se tenga de un elemento u otro.

Todas estas propiedades en conjunto son consideradas por los investigadores a la hora de sintetizar un material porque dependiendo de como se sintetice y qué componentes se le agreguen se puede mejorar su rendimiento.

Actualmente se han sintetizado semiconductores usando diferentes compuestos dopados con metales distintos (generalmente de transición), con un propósito, desarrollar fotocatalizadores más eficientes. Esto se debe a que en el mundo un gran volumen de agua es utilizada en la industria y no es tratada debidamente ya que contiene contaminantes que no pueden ser degradados o retirados apropiadamente y que además pueden ser peligrosos tanto para el ambiente como para los seres vivos. En México, por ejemplo, el 4.1% del agua extraída ya sea de fuentes subterráneas o superficiales es utilizada en la industria y equivale a 3.3 mil millones de metros cúbicos de agua, esta agua utilizada comprende una distribución entre varias industrias, como por ejemplo: la siderúrgica, minera, eléctrica, de suministro de gas, industria textil, entre otras (Comisión Nacional del Agua, 2011). Una de las más contaminantes es la industria textil ya que el 12% de los colorantes (con una producción de 450,000 toneladas por año) que se utilizan para la elaboración de diferentes tipos de prendas, forman efluentes de agua contaminada los cuales 20% entran al medio ambiente, ya sea en ríos o lagos, por lo que se contaminan las fuentes de extracción de agua (Rauf, M.A, 2009). Estos efluentes tienen un grave impacto ambiental ya que la mayoría de los colorantes son tóxicos y potencialmente carcinogénicos cuando son consumidos

por el hombre. Debido al difícil monitoreo de estos compuestos en el agua potable no se ha podido establecer en México una norma específica para compuestos orgánicos aromáticos y en el caso específico de colorantes no existe ninguna regulación, sin embargo se toma a consideración la NOM-127-SSA1-1994, la cual indica que la concentración máxima permisible en el agua potable para compuestos fenólicos es de 0.3 mg/L y para hidrocarburos aromáticos tiene que ser menor de 10µg/L (www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/m127ssa14.html).

El problema es que estos compuestos son muy difíciles de remover o degradar, por lo que se necesitan procesos de remediación de agua mucho más eficientes. Algunos de los procesos utilizados para remover o degradar estos colorantes son: biodegradación, coagulación, adsorción, procesos de membrana como lo sería la osmosis inversa y los procesos de oxidación avanzada, cada uno de ellos con ventajas y desventajas. De todas estas técnicas, los procesos de oxidación avanzada son los que tienen un mayor uso para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil ya que logran una casi degradación total de las sustancias contaminantes en aguas y suelos y no crean residuos peligrosos al finalizar el tratamiento, lo cual es común en otros procesos de degradación ó remoción (Rauf, M.A, 2009).

Los procesos de oxidación avanzada, son aquellos en donde se producen radicales hidroxilo por medio de procesos físicos o químicos. Algunos de los materiales y tecnologías más utilizadas para obtener radicales son: agregar peróxido de hidrogeno al agua contaminada, ozonización (utilizar ozono como agente oxidante), radiar con luz ultravioleta y el uso de semiconductores como fotocatalizadores, siendo estos últimos los que mayor interés han ganado en los últimos años ya que estos pueden usar la energía solar para llevar a cabo la degradación de los componentes contaminantes y además no generan intermediarios peligrosos (como si lo hacen los otros procesos de oxidación avanzada) por lo que estos materiales pueden ser usados para desarrollar una tecnología más verde y amigable con el ambiente.

Los semiconductores pueden tener diferentes propiedades fotocatalíticas dependiendo de la forma que tengan (por lo que es importante el proceso de síntesis) y cómo se agregue éste al efluente contaminado, ya que determinará tanto la eficiencia de la degradación como el ahorro de costos en consumo de energía, debido a procesos posteriores para la separación del fotocatalizador.

Existen diferentes métodos para sintetizar semiconductores, entre los que se encuentran: depósito por baño químico (en el cual se sumerge el sustrato en una solución de compuestos que contienen los elementos de interés a una temperatura elevada, donde el baño químico tiene que tener un control de temperatura), sol-gel (donde una solución se transforma a un gel ó se provoca que se forme un precipitado cuando se agregan una o más sustancias a una temperatura adecuada), rocío pirolítico ultrasónico (se forma un spray de la solución precursora, con ayuda de un baño sónico, que posteriormente es arrastrado al sustrato caliente donde se lleva a cabo la reacción), rocío pirolítico neumático (donde el principio es el mismo que el rocío pirolítico ultrasónico, con la diferencia de que el spray es formado con ayuda de una válvula), pulverización catódica o sputtering (donde un material es bombardeado con iones acelerados para desprender átomos de ese material, que posteriormente son condensados sobre una superficie para formar una película), entre muchos otros (<http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/21199/Capitulo2.pdf>).

Usualmente se usan fotocatalizadores en forma de polvo, ya que se tiene una mayor área de contacto, por lo que los contaminantes son degradados con una mayor facilidad. Sin embargo, se tienen que aplicar procesos de separación para quitar el fotocatalizador del efluente limpio, ocasionando que el costo de purificación del agua aumente, debido a esto, se ha considerado usar un fotocatalizador en forma de películas delgadas, para al final evitar los procesos de separación posteriores a la degradación (Ben-Nasr, T. 2006).

De entre los procesos más económicos para poder sintetizar películas delgadas se considera al rocío pirolítico neumático el más adecuado ya que se pueden sintetizar películas sobre una gran área de depósito, no se necesitan costosos

equipos para poder sintetizarlas con esta técnica, se puede llevar a cabo a presión atmosférica, y además los costos de los reactivos utilizados son relativamente baratos. Por lo que en este trabajo se ha considerado hacer la síntesis de películas delgadas con esta técnica ya que además de ser económico, las películas pueden ser manipuladas fácilmente para su análisis con diversas técnicas de caracterización y por otra parte demostrar si es este semiconductor funciona como fotocatalizador o como material fotoluminiscente.

1.1. Generalidades

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los problemas principales para el tratamiento de agua que contienen compuestos orgánicos aromáticos es su difícil remoción. Debido a esto se pensó en un proceso de oxidación avanzada eficaz que lograra la completa mineralización de los contaminantes (tener como producto final de la degradación dióxido de carbono y agua) ya que así no se tendría que pensar en un tratamiento secundario para eliminar los residuos orgánicos que eran retirados, así que se tomo en cuenta a la fotocatalisis como una solución viable.

Para esto era necesario encontrar un fotocatalizador adecuado y de bajo costo que pudiera llevar a cabo el tratamiento. En los últimos años se ha descubierto que el dióxido de titanio es un buen fotocatalizador, ya que degrada el 90 % o más de los compuestos en un corto periodo de tiempo, por lo que ha sido ampliamente estudiado y usado para este propósito. En segundo lugar, tenemos que el óxido de zinc con ciertas impurezas metálicas, como por ejemplo el aluminio, puede llegar a degradar el 90% de los contaminantes en un periodo de 3 horas, lo que hace del óxido de zinc una opción viable (al igual que dióxido de titanio) para usarse en un proceso fotocatalítico.

Conociendo lo anterior, se pensó para este trabajo, llevar a cabo la síntesis de un material que pudiera asemejar al dióxido de titanio y al óxido de zinc como fotocatalizador y que además tuviera otra propiedad que fuera útil para otras áreas de aplicación, por lo que se escogió al sulfuro de zinc.

En este caso el sulfuro de zinc es muy parecido al óxido de zinc químicamente hablando, ya que los aniones de ambas sustancias tienen elementos de la familia de los calcogenuros y por lo tanto también la misma carga. Por otra parte, el sulfuro de zinc tiene una propiedad fotoluminiscente cuando es dopado con manganeso.

Tomando lo anterior en cuenta, se decidió que este fuera nuestro material a estudiar. Posteriormente, se tomo la decisión de dopar al sulfuro de zinc con un metal de transición diferente, que tuviera la misma carga que el manganeso y que

además fuese barato, en este caso el cobre, para así comparar como cambiaban las propiedades fotocatalíticas y fotoluminiscentes.

Después de haber decidido qué material se iba a sintetizar, se necesitaba decir la forma que iba a tener el material y por consiguiente el método de síntesis. Se eligió que el material estuviera en forma de película, ya que así se evita la necesidad de llevar a cabo un proceso de separación posterior a la degradación, ya que un polvo (aunque tenga mejor actividad fotocatalítica) puede formar una suspensión. De entre todos los métodos o técnicas para sintetizar películas delgadas se eligió la técnica de rocío pirolítico ya que se necesita de pocos reactivos para obtener una solución precursora adecuada, no es necesario controlar el pH de la solución durante el proceso, no se necesitan condiciones de alto vacío y además es un proceso económico y que puede ser fácilmente utilizado en la industria.

Ya elegida la técnica para sintetizar la película se tuvo que decidir cómo formar el spray de la solución precursora, ya que existe el rocío pirolítico neumático (uso de una válvula) y el rocío pirolítico ultrasónico (sonicar la solución precursora). En el caso del rocío pirolítico ultrasónico las gotas de rocío formadas son muy pequeñas, lo que produce una película muy delgada y poco rugosa, además de que los tiempos de depósito se hacen más largos, mientras que con el método neumático se obtienen películas más gruesas y rugosas, en un corto periodo de tiempo. Teniendo esto en cuenta se usó la técnica de rocío pirolítico neumático, (que será explicada más adelante) para la síntesis de películas.

1.2. Objetivos

El propósito de este trabajo es sintetizar películas delgadas de sulfuro de zinc puras y con impurezas de cobre y manganeso con la técnica de rocío pirolítico neumático para poder caracterizar sus propiedades físicas y determinar si presenta actividad fotocatalítica.

Para llevar a cabo esta caracterización y evaluación de su actividad fotocatalítica se propusieron las siguientes metas:

- Sintetizar películas de sulfuro de zinc por la técnica de rocío pirolítico neumático.
- Obtener películas de sulfuro de zinc con impurezas de cobre y manganeso, con diferentes porcentajes del dopante.
- Realizar la caracterización microestructural y morfológica de estos materiales por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.
- Estudiar las propiedades ópticas de las películas mediante mediciones de reflectancia difusa UV-visible y luminiscencia.
- Estudiar las propiedades fotocatalíticas de estos materiales midiendo la degradación de una solución de anaranjado de metilo con cada una de las películas sintetizadas con luz de diferente longitud de onda, en este caso ultravioleta, solar y visible.
- Determinar la composición adecuada de la película a la cual la actividad fotocatalítica es máxima.

2. Marco teórico

2.1 Análisis costo-beneficio

Muchos son los procesos utilizados actualmente, para remediar aguas de proceso provenientes de la industria textil, (de la cual se habló anteriormente en este trabajo), sin embargo algunas tecnologías tienen un mejor rendimiento para remover contaminantes a un menor precio.

Dentro de las tecnologías usadas para remover componentes de origen orgánico aromático o colorantes no biodegradables como lo es el anaranjado de metilo, se usan en mayor medida: los procesos de membrana, electrocoagulación-coagulación, procesos de oxidación avanzada y procesos biológicos. A continuación mostraré qué tecnologías se han desarrollado en los procesos antes mencionados, indicando el costo por unidad de volumen tratado y una pequeña descripción del proceso.

2.1.1. Procesos de membrana

Este proceso consiste en un sistema integrado de membranas para poder obtener un efluente que cumpla las condiciones de proceso para una planta que se dedica a la fabricación de telas, por lo cual existirá una recirculación del efluente tratado.

El proceso consiste en primera instancia de un tanque en el cual se recibirá el flujo a tratar proveniente de la planta, a continuación ese flujo es tratado por una membrana de ultrafiltración y posteriormente por una membrana de nanofiltración, la corriente permeada de estos dos procesos se recirculara hacia la planta. Posteriormente, los flujos concentrados de ambos procesos se unen para ser tratador por medio de un proceso de destilación por membrana (Vergili, I, 2012).

Una destilación por membrana consiste en un proceso en el cual se usa una membrana microporosa y no humectable, en donde en principio la separación se hace por medio de un transporte convectivo o difusivo de los componentes con volatilidad relativa más alta. Estos componentes atraviesan la membrana y a posteriormente son condensados, mientras que, la parte más concentrada

(generalmente en forma de lodos) se desecha. Aproximadamente el 90% del agua que existía en el flujo de entrada al proceso es recuperada y con una calidad tal que puede recircularse hacia la planta. Los desechos obtenidos por este último proceso son mandados a incinerar (www.answers.com/topic/membrane-distillation).

El efluente inicial tenía una concentración de 2700 ppm de materia orgánica no biodegradable, y se logró al final del proceso un 87.5 % de remoción. El costo del tratamiento es de 1.37 dólares / m³ de agua residual. Este proceso es muy eficiente para remover residuos no deseados, pero desafortunadamente crea lodos tóxicos que tienen que ser tratados posteriormente. Para tratar los lodos es necesario incinerarlos con un costo de 77.5 dólares / m³ de lodos producidos (Vergili, I., 2012).

2.1.2. Coagulación-floculación

La coagulación-floculación radica en que las partículas que se hallan en suspensión en el agua tienen un carácter eléctrico que las hace recolectora de iones de carga opuesta, formando agregados más grandes llamados flocs, los cuales sedimentan. Los iones necesarios para la coagulación en un proceso químico son aportados por compuestos de aluminio o hierro. En este tipo de proceso es necesario tener un pH neutro o ligeramente ácido para favorecer la precipitación de los compuestos indeseables (<http://blog.condorchem.com/wp-content/uploads/2011/10/electrocoagulacion-caso-practico.pdf>). En este caso para remover colorantes es necesario usar un coagulante como lo es el FeCl₃ * 6 H₂O (aproximadamente 1500 mg/L de agua a tratar). Primero se agita a una velocidad de 250 rpm durante 5 minutos y posteriormente 20 minutos de agitado lento a 50 rpm (Bayramoglu, M., 2007).

Inicialmente se tenía un flujo con 2031 ppm, y se alcanzó una remoción del 71%. El costo de operación fue de 0.8 dólares/ m³ de agua tratada. Sin embargo también hay producción de lodos (0.81 kg de lodos/ m³ de agua tratada), los cuales tienen un costo de incineración o tratamiento de 0.01 dólares/ kg. También hay que considerar que hay un aumento de cloruros en el efluente de salida y se

tiene que tener un proceso de separación de lodos, como lo es la filtración (Bayramoglu, M., 2007).

2.1.3 Electrocoagulación

Al igual que con la coagulación es necesario la presencia de iones para llevar a cabo la sedimentación de los compuestos a remover. En este caso los iones son aportados por el metal en los electrodos, entre los cuales se aplica una diferencia de potencial, ocasionando un reacomodamiento de cargas lo que provoca la unión o aglomeración de partículas las cuales precipitan por peso al final del proceso (<http://blog.condorchem.com/wp-content/uploads/2011/10/electrocoagulacion-caso-practico.pdf>).

Para el análisis de este proceso se utiliza un electrocoagulador que tiene electrodos de hierro (material más económico para fabricar los electrodos), el circuito es monopolar paralelo ya que es el arreglo que da a este proceso un mayor rendimiento. Las variables óptimas de proceso son el pH, el cual tiene que tener un valor de 7; la densidad de corriente, con un valor de 30 A/m^2 y el tiempo de operación, el cual es de 15 minutos.

En este caso el flujo inicial tenía 2031 ppm de componentes orgánicos no biodegradables (colorantes), y se obtuvo un 65 % de remoción. El costo de operación es de 0.25 dólares/ m^3 de agua tratada. En este caso también existe la producción de lodos, los cuales tienen que ser tratados posteriormente (Bayramoglu, M., 2007).

2.1.4. Proceso fotocatalítico

Para llevar a cabo la degradación de colorantes por medio de un método fotocatalítico, se usa un reactor. Éste consiste de un contenedor cilíndrico, que contiene una cama de partículas fotocatalíticas, la cual tiene un empaqueo de partículas relativamente pequeña (4-6 mm). Las partículas están hechas de un material transparente a la luz UV, como lo sería el cuarzo o el vidrio de borosilicato, que es recubierto por una capa fina del fotocatalizador, en esta caso dióxido de titanio, y un cierto número de fuentes de radiación o excitación (lámparas UV) (Alexiadis, A., 2005).

Por otra parte, para mejorar la eficiencia de la degradación es necesario incorporar oxígeno puro o aire a la corriente de entrada. En la figura 2.1 se puede observar el diagrama del reactor utilizado.

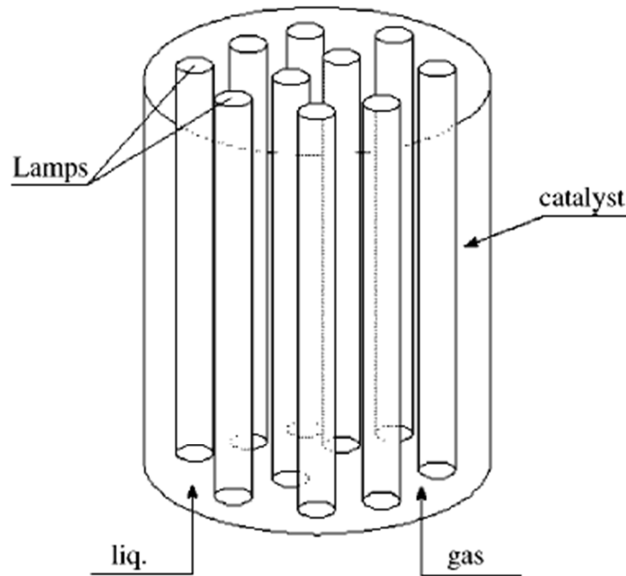


Figura 2.1. Diagrama del reactor fotocatalítico (Alexiadis, A., 2005)

Para este proceso se degradó una solución con una concentración inicial de 500 ppm, y se logró una degradación del 80% usando tiempos de residencia cortos y lámparas económicas las cuales puedan excitar el fotocatalizador. La cama en la cual se encuentra el fotocatalizador no debe tener un espesor grande, para evitar la absorción de luz que posteriormente disminuiría la eficiencia de degradación donde la reacción se llevó a cabo de una manera rápida. El flujo tratado fue de $4.19 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{h}$, usando 24 lámparas con una potencia de 55 W con una longitud de onda aproximada de 360 nm. El costo de operación es de 0.54 dólares/ m^3 de agua tratada. En este caso no se considera un precio de tratamiento de lodos ya que estos no se producen (Alexiadis, A., 2005).

Como se puede observar, el proceso de fotocatalisis es un poco más caro (comparado con la concentración inicial y el porcentaje de remoción) que los otros métodos de tratamiento de aguas, ya que la mayoría de los procesos tienen aproximadamente los mismos precios, pero la cantidad de colorantes removidos es mucho mayor.

Por otra parte, una de las ventajas de la fotocátalisis es que éste es un proceso mucho más limpio debido a su nula producción de lodos, los cuales necesitan un tratamiento costoso, característica común de otros tipos de tratamiento de aguas residuales.

Pero tomando en cuenta lo anterior y las tecnologías que se están desarrollando actualmente en el área de la fotocátalisis, este puede ser un proceso con un mayor costo-beneficio ya que si se puede sintetizar un fotocatalizador que pueda usar la energía solar o una lámpara de luz blanca (visible), en lugar de una lámpara de UV y además sea eficiente al momento de degradar los compuestos (favorecer una rapidez de reacción alta) se abatirían los costos considerablemente.

Además no solo se puede usar un solo fotoreactor para hacer toda la degradación de los compuestos. Actualmente se han desarrollado procesos integrados (aquellos que usan 2 tipos de tratamiento de aguas distintos) para tener un mejor rendimiento, por ejemplo aplicar un pretratamiento anaeróbico o un postratamiento aeróbico en un proceso fotocatalítico (Lodha, B, 2007).

Es por esto que es conveniente seguir investigando y desarrollando nuevos fotocatalizadores, para así desarrollar procesos mucho más limpios, amigables con el ambiente y baratos.

Tratamiento	Costo operación (dólares/m ³)	Costo tratamiento Lodos	Concentración Inicial (ppm)	Remoción %
Membranas	1.37	77.5 dólares / m ³	2700	87.5
Electrocoagulación	0.25	0.01 dólares/kg	2031	65
Coagulación-Floculación	0.81	0.01 dólares/kg	2031	71
Fotocatálisis	0.54	-----	500	80

Tabla 2.1 Comparación de costos diferentes métodos de tratamiento de agua

2.2. Brecha prohibida y semiconductores

Los semiconductores, sobre todo los que son de interés en fotocatalisis, son sólidos y generalmente son óxidos ó calcogenuros (compuestos con elementos del grupo del oxígeno) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. Esto lleva al solapamiento de los orbitales de la capa de valencia en donde no sólo se solapan los orbitales de los átomos vecinos en la red sino que se pueden solapar estos orbitales con orbitales de átomos que están alejados entre sí. Por lo que el resultado final de los solapamientos de todos los orbitales moleculares es una configuración de una gran cantidad de estados localizados muy cercanos entre sí, por lo que se forma un continuo ó banda de estados electrónicos permitidos. Al momento de solaparse los orbitales de dos átomos entre sí, se forman dos tipos de orbitales moleculares, uno enlazante de mínima energía y otro antienlazante de máxima energía. Esto da a lugar a que al momento de solaparse orbitales de N cantidad de átomos se formen dos bandas conocidas como de valencia y de conducción que están separadas por un espacio en donde no hay estados electrónicos permitidos, a este espacio se le conoce como banda de energía prohibida o gap. En este caso la banda que tiene mayor energía es la banda de conducción y la de menor energía es la banda de valencia. En el estado fundamental, y a 0K, los electrones ocupan los estados electrónicos de la capa de valencia o de conducción (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de energía llamada energía de Fermi o E_F por lo que los estados con mayor energía que la energía de Fermi quedan desocupados. La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de conducción y de valencia distingue a los metales de los semiconductores y aislantes ya que en metales la energía de Fermi se encuentra o cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes esta energía cae dentro de la brecha prohibida. La única diferencia entre semiconductores y aislantes es el ancho de banda prohibida o gap, E_g , ya que para semiconductores esta energía es lo suficientemente pequeña para que sea posible excitar un electrón (ya sea usando luz, descargas eléctricas, calentamiento, etc.) de la banda de valencia a la banda de conducción formándose dos tipos de portadores de carga: los electrones

(de carga negativa) que se encuentran en la banda de conducción y los huecos (de carga positiva) que se encuentran en la banda de valencia. Que un material sea conductor está directamente relacionado con la existencia de portadores de carga. En metales los electrones de la banda de conducción y en semiconductores los huecos y electrones son estos portadores de carga. Para aislantes el ancho de banda prohibida es demasiado grande como para producir la excitación de electrones de una banda a otra, por lo que no son conductores (Red CYTED VIII-G, 2001; Casabó i Gispert, J.2004).

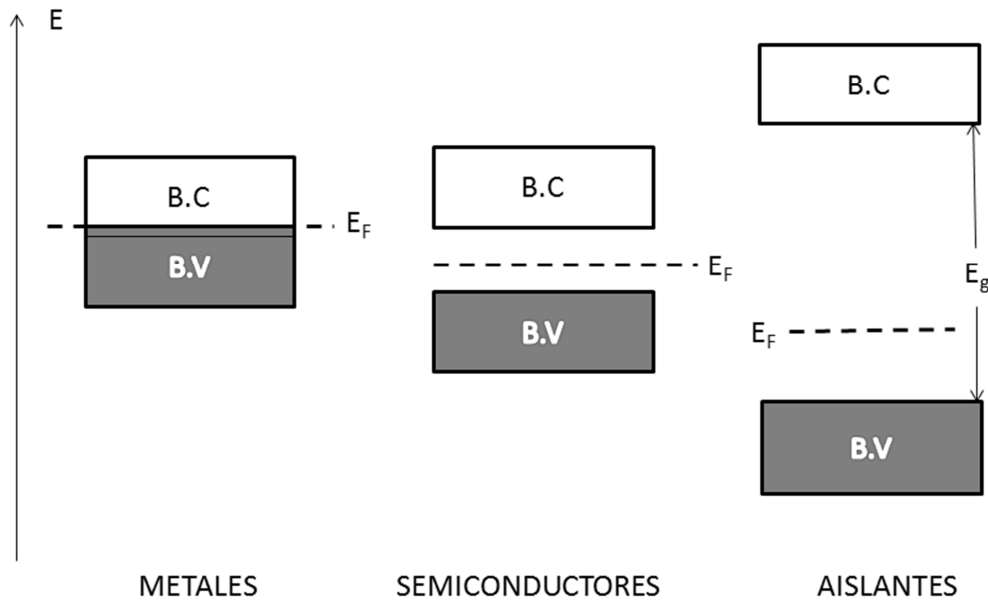


Figura 2.2. Bandas de conducción y valencia en distintos materiales

2.3. Dopaje y vacancia en semiconductores

En los semiconductores se pueden tener tanto impurezas (un pequeño número de átomos que sustituyen átomos de la red cristalina original) como vacancias (perdida de átomos originales en un red cristalina que dan como resultado espacios libres en la red) las cuales pueden cambiar radicalmente las propiedades físicas y químicas de un material. Por ejemplo, la sustitución de algunos átomos del sólido con impurezas o dopado, término muy utilizado en la ciencia de materiales, del orden de 1 átomo por cada 10^9 átomos del huésped, introduce

niveles localizados cuya energía cae dentro de la brecha prohibida. En este caso los electrones en exceso de átomos donadores (elementos que proveen de electrones) se ubican en estados localizados con energía próxima al fondo de la banda de conducción y por lo tanto superior a la energía de Fermi. Estos elementos se oxidan y transfieren electrones a la banda de conducción, por lo que aumenta la densidad de electrones en ésta, a estos semiconductores se les considera como semiconductores extrínsecos tipo n (negativos) ya que los portadores de carga son mayoritariamente electrones. Mientras que para átomos aceptores se generan niveles localizados con una energía menor a la energía de Fermi pero que es un poco mayor a la energía de la banda de valencia. Estos átomos se reducen usando los electrones próximos de la banda de valencia provocando la producción de huecos de carga positiva, por lo que a estos materiales se le conoce como semiconductores extrínsecos tipo p (positivo) donde los portadores de carga son mayoritariamente los huecos. Por otra parte los defectos en el material como lo son las vacancias también introducen estados localizados ionizables. Por ejemplo, en el caso de varios óxidos y calcogenuros, como lo serían el ZnO y CdS, se pueden formar compuestos no estequiométricos con deficiencia del anión. Esto implica que las vacancias aniónicas originan un déficit de carga negativa que es compensada por la disminución de la carga positiva de los cationes que se tienen en los alrededores formando semiconductores tipo p (Red CYTED VIII-G, 2001; Resnick R., et al., 2005).

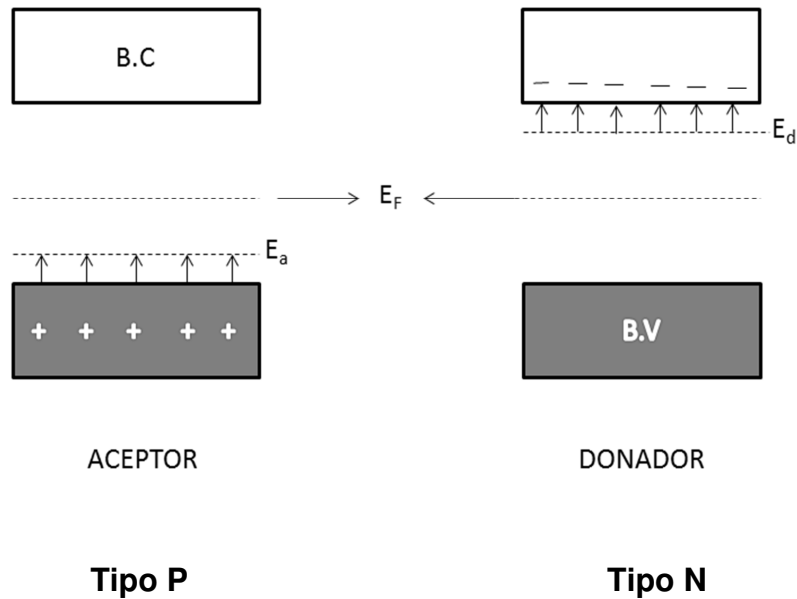


Figura 2.2. Diferencia entre semiconductores intrínsecos, aquí E_a y E_d son los niveles de energía para el aceptor y donador respectivamente

2.4. Estructura cristalina y propiedades del sulfuro de zinc

El sulfuro de zinc (ZnS) es uno de los primeros semiconductores descubiertos que han mostrado una gran versatilidad y el cual promete ser uno de los materiales con propiedades fundamentales de interés y con las cuales se pueden obtener diversas aplicaciones. Este material es muy parecido al óxido del zinc ya que su estructura atómica y sus propiedades químicas son muy similares. Sin embargo algunas de las propiedades que tiene el sulfuro de zinc son únicas y más ventajosas que las que tiene el óxido de zinc para ciertas aplicaciones. Un ejemplo es su brecha prohibida o band gap que tiene 3.72 eV y 3.77 eV para la estructura de blenda de zinc y wurtzita respectivamente por lo que es apropiado para usarse en la fabricación de sensores o fotodetectores (Fang, X., et al., 2011). Las estructuras cristalinas, que se han mencionado anteriormente, son diferentes entre sí por lo que tienen diferentes propiedades. La estructura tipo blenda de zinc o esfalerita es un empaquetamiento cúbico compacto de aniones con sólo la mitad de los huecos tetraédricos ocupados por cationes. Esta es una estructura estequiométrica 1:1 donde la coordinación de los cationes y de los aniones es tetraédrica y por lo tanto con una estructura de coordinación 4:4. Mientras que la

estructura tipo wurtzita se describe como un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones con sólo la mitad de los huecos tetraédricos ocupados por cationes. Esta estructura también tiene una estequiometría 1:1 y una coordinación 4:4 para cationes y aniones. La estructura tipo wurtzita está muy relacionada con la de blenda de zinc y solo difieren en el tipo de empaquetamiento compacto de los aniones ya que la wurtzita es una estructura hexagonal compacta (AB), mientras que la blenda de zinc es cubica compacta (ABC). Además ambas tienen ocupados sólo la mitad de los huecos tetraédricos de sus empaquetamientos compactos de aniones (Casabó i Gispert, J., 2004). En la figura 2.3 se pueden comparar estas dos estructuras cristalinas.

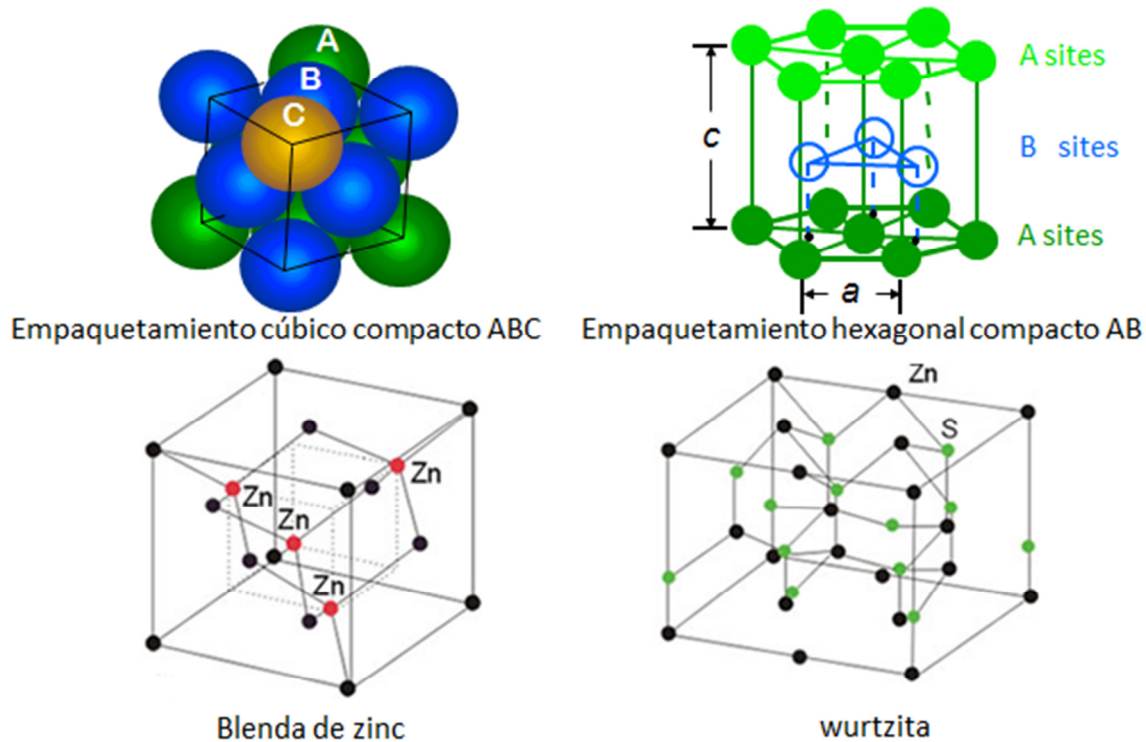


Figura 2.3. Comparación de estructuras cristalinas del sulfuro de zinc

Usualmente los parámetros de red para la estructura blenda de zinc son $a=b=c=5.41\text{\AA}$, con un grupo espacial $F4-3m$ y para la estructura wurtzita $a=b=3.82\text{\AA}$, $c=6.26\text{\AA}$ con un grupo espacial $P6_3mc$. Que el sulfuro de zinc presente una determinada estructura depende de la temperatura, la cual también puede cambiar ligeramente los parámetros de red mostrados anteriormente y

además las propiedades físicas de los cristales. Estas diferencias se muestran en la siguiente tabla:

Temperatura de síntesis ó recocido	Fase	Porcentaje de fase	Parámetros de red (Å)	Volumen específico (Å)	Tamaño de partícula (Å)
23°C	Blenda de zinc	100	a= 5.42 c= 5.28	38.8	21
300°C	Blenda de zinc	100	a= 5.42 c= 5.27	38.7	29
350°C	Blenda de zinc	100	a= 5.41 c= 5.29	35.7	32
400°C	Blenda de zinc	72	a= 5.404	39.5	74
	Wurtzita	28	a= 3.52 c= 6.26	39.5	74
500°C	Blenda de zinc	72	c= 5.41	39.6	232
	Wurtzita	28	a= 3.82 c= 6.26	39.6	243

Tabla 2.1. Cambio de propiedades físicas de la estructura cristalina del zinc con respecto a la temperatura

Además de la estructura cristalina hay otras propiedades que son características del sulfuro de zinc y que lo describen. Estas son las que se muestran en la tabla que se presenta a continuación.

Propiedades físicas	
Apariencia	Cristales ó polvo blanco a amarillo
Masa molar	97.474 g/mol
Densidad	4.090 g/cm ³
Punto de sublimación	1180 °C
Solubilidad en agua	No es soluble en agua
Peligros químicos	
Reacciona con ácidos fuertes produciendo sulfuro de hidrogeno, un componente tóxico.	
Propiedades como semiconductor	
Band gap	3.72 eV (blenda de zinc) 3.77 eV (wurtzita)
Tipo de semiconductor	II-VI

Tabla 2.2. Propiedades del sulfuro de zinc (es.wikipedia.org)

2.5. Aplicaciones del sulfuro de zinc

Muchas aplicaciones se le han dado al sulfuro de zinc como semiconductor las cuales tienen una gran importancia hoy en día ya que pueden mejorar procesos o equipos ya existentes con un mejor rendimiento y a un precio más económico. Algunas de las aplicaciones en las que se ha puesto mayor atención actualmente se presentan a continuación.

2.5.1. Sensores de luz UV

La luz ultravioleta (UV) es una de las radiaciones electromagnéticas con una longitud de onda corta con respecto a la luz visible, pero muy grande con respecto a los rayos X. Los rayos UV emitidos por el sol están en el rango de longitud de onda de 200-400nm. De acuerdo con la clasificación de la luz UV con respecto a las longitudes de onda, la mayor longitud que se puede presentar es de aproximadamente 320-400nm, que son los rayos UV que llegan a la superficie de la tierra. Estos rayos son los causantes de enfermedades como lo es el cáncer de piel por lo que es necesaria la producción de un sensor que pueda medir

fácilmente la intensidad de los rayos UV. Uno de los materiales que se está pensando que tiene un gran potencial en esta área es el sulfuro de zinc ya que además de tener estabilidad térmica, tiene un gap de 3.7 eV lo cual permite que los electrones de la banda de valencia pasen a la de conducción produciendo portadores de carga cuando los rayos UV entren en contacto con el semiconductor dando así una medición de la intensidad de estos rayos y debido a su brecha óptica grande se tiene una menor interferencia con respecto a otras radiaciones electromagnéticas como lo es la luz visible (Fang , X.S., et al., 2011).

Este tipo de sensores tiene un fotodiodo (elaborado con el semiconductor de interés), al hacer incidir sobre éste luz UV se generan electrones móviles, los cuales pueden producir una corriente, un voltaje o ambos.

Estos electrones se mueven desde el cátodo hacia el ánodo del fotodiodo y posteriormente esta corriente es medida por un amperímetro y el voltaje por un voltímetro. Ambas mediciones dan como resultado una lectura con respecto a la intensidad de la luz incidente (<http://www.scitec.uk.com/uvphotodiodes/notes>).

2.5.2. Sensores de gases

El sulfuro de zinc es raramente usado como sensor de gases, ya que tiene una densidad muy pequeña de portadores de carga y tiene una reacción irreversible con el oxígeno (uno de los gases que se encuentran en la mayoría de los fluidos gaseosos en un proceso industrial) formando óxido de zinc a temperaturas altas. Sin embargo se han podido resolver ambos problemas usando luz ultravioleta. En este caso la luz ultravioleta mejora la modulación de la conductancia por el oxígeno adsorbido lo que ocasiona una mejor conducción y ésta tiene una relación directa con el logaritmo de la presión de oxígeno. Por lo que se genera una mejor respuesta del sensor en poco tiempo y regresa a su estado original rápidamente cuando se apaga la fuente de luz UV, esto lo hace un material apropiado para este tipo de detecciones (Fang, X.S., et al., 2011).

2.5.3. Biosensores

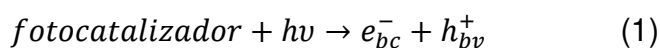
Un biosensor es un dispositivo usado para la detección de un compuesto de interés que combina a un componente biológico, como una enzima, con un

componente detector fisicoquímico. Recientemente se ha reportado que puntos cuánticos (nanoestructura semiconductora capaz de confinar el movimiento de los portadores de carga a las tres direcciones espaciales, generalmente tiene la forma de una pastilla plana o estar disuelto en una solución) (<http://es.wikipedia.org>) con un núcleo de selenuro de cadmio (CdSe) y un revestimiento de sulfuro de zinc (ZnS) pueden ser sintetizados y conjugados con enzimas, en este caso glucosa oxidasa y peroxidasa. Este complejo punto cuántico-enzima conjugada es usada como un sensor de glucosa, donde los puntos cuánticos funcionan como un donador de electrones, mientras que la glucosa oxidasa y la peroxidasa son usadas como aceptores, para posteriormente llevar a cabo las reacciones de óxido reducción involucradas en la oxidación de glucosa a ácido glucónico. La transferencia de electrones entre las enzimas redox y la reducción electroquímica del peróxido de hidrógeno ocurren rápidamente, que da como resultado un incremento en la velocidad de entrega en el intercambio de electrones entre sustancias. Esta transferencia de energía no radiativa entre los puntos cuánticos y las enzimas resultan en la fluorescencia de los puntos cuánticos, lo que indica que existe un incremento en la concentración de glucosa (Fang, X.S., et al., 2011).

Otras aplicaciones en las que se ha usado el sulfuro de zinc son: como material luminiscente en la elaboración de rayos catódicos, como material óptico para la fabricación de lentes y como un pigmento común al mezclarse con sulfato de bario.

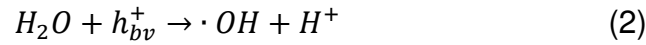
2.6 Fotocatálisis

Que un material sea fotocatalítico depende más que nada de su capacidad como semiconductor de excitarse a longitudes de onda que corresponden a la luz visible ó luz UV. Cuando un fotocatalizador es expuesto a este tipo de radiaciones los electrones son promovidos a la banda de conducción y como resultado se forma un par electrón-hueco.

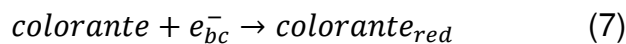
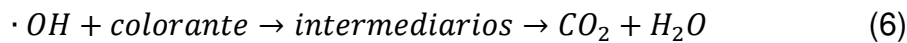


Donde e_{bc}^- y h_{bv}^+ son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia respectivamente. Ambas especies migran hacia la superficie

del fotocatalizador e interaccionan con otras especies presentes en la superficie por lo que se da una reacción redox. En la mayoría de los casos los huecos reaccionan fácilmente con el agua para producir radicales $\cdot OH$, mientras que los electrones interaccionan con el oxígeno para producir un anión radical superóxido.



Esta reacción evita la combinación del electrón y el hueco que son producidos al momento de excitar el material. Los radicales O_2^{-*} y $\cdot OH$ producidos en la ecuación (2) y (3) pueden reaccionar con el colorante para formar otras especies y así degradarse.



Para poder modelar este mecanismo de reacción es necesario usar un modelo matemático o tener ciertas consideraciones para hacer un tratamiento adecuado de los datos. Dos diferentes aproximaciones se han propuesto para modelar el mecanismo de la fotocatalisis, en donde ambos casos consideran una vía directa para la degradación del colorante (Rauf, M.A, 2009). A continuación se mostrarán ambas aproximaciones.

2.6.1 Proceso de fotocatalisis heterogénea de Langmuir-Hinshelwood

En este proceso se considera que existe una fotocatalisis heterogénea, es decir que interactúan dos fases para poder llevarse a cabo la reacción de degradación y donde se tiene como base que la producción de electrones y de huecos sólo se lleva a cabo debido a una fotoexcitación del catalizador. Aquí se plantea que el hueco es atrapado por una molécula de colorante adsorbida en la superficie del fotocatalizador formando un estado de radical reactivo que puede decaer al momento de que se de una recombinación con un electrón. Al finalizar el

catalizador se regenera nuevamente como resultado. La expresión de Langmuir-Hinshelwood es apropiada en su forma más simple para modelar el proceso y la cual se muestra a continuación:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{(k_r k_a C)}$$

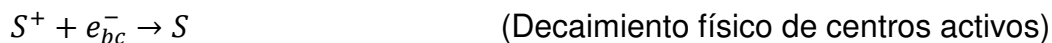
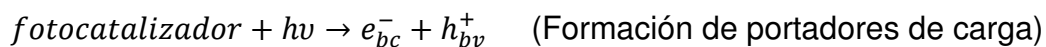
Donde r es la rapidez de reacción para la oxidación del reactivo, k_r es la constante específica de rapidez de reacción para la oxidación del reactivo, k_a es la constante de equilibrio del reactivo y C es la concentración del colorante. Cuando la concentración inicial de colorante es muy pequeña, la ecuación puede simplificarse a una reacción aparente de primer orden, por lo que:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{apa}t \quad \text{ó} \quad C = C_0 e^{-k_{apa}t}$$

Usando estas ecuaciones y graficando se puede obtener la constante de rapidez aparente, la cual tiene un valor igual a la pendiente cuando se hace un ajuste lineal en la gráfica (Rauf, M.A, 2009).

2.6.2 Proceso de Eley-Rideal

En este proceso, los portadores de carga libres (electrones y huecos formados por la fotoexcitación) quedan atrapados en los defectos de la superficie del catalizador. Estos centros activos (S) pueden reaccionar con el colorante (por lo que se considera una quimisorción) para formar especies aductoras como $(S-C)^+$ que posteriormente se descompone para dar lugar a los productos. El mecanismo de reacción se muestra a continuación:



De entre estas dos propuestas la que modela perfectamente la fotocatalisis a bajas concentraciones y con un tratamiento matemático de los datos mucho más

sencillo es el método de Langmuir- Hinshelwood, por lo que es el modelo más utilizado para el cálculo de rapidez de reacción en fotocatalisis heterogénea (Rauf, M.A, 2009).

2.6.3. Historia de la fotocatalisis

Desde hace muchos años se ha usado al dióxido de titanio como un pigmento blanco, ya que es químicamente estable y además no es dañino para el hombre. Sin embargo, esta estabilidad química del TiO_2 solo se conseguía cuando no se exponía a la luz. Posteriormente se descubrió que se podían inducir reacciones químicas bajo la radiación con luz UV. Estos estudios de la fotoactividad del TiO_2 ha sido reportado desde comienzos del siglo XX. Por ejemplo, existen reportes de blanqueamiento de colorantes con dióxido de titanio en 1938 (Hashimoto, K., 2005).

Pero no fue hasta finales de los años sesenta que A. Fujishima y K.Honda comenzaron a investigar la fotoelectrólisis del agua usando un cristal simple tipo rutilo de TiO_2 como un electrodo semiconductor porque tenía una un extremo suficientemente positivo de la banda de valencia para poder oxidar al agua hasta obtener oxígeno, además se consideró este material ya que es sumamente estable aunque se encuentre en la presencia de soluciones con electrolitos disueltos (Hashimoto, K., 2005).

Sin embargo, la posibilidad de una fotoelectrólisis solar fue demostrada por primera vez en 1969, con un sistema propuesto por Fujishima y Honda que fue expuesto a luz UV. Desde este momento muchos científicos, han publicado numerosos estudios relacionados con la fotocatalisis desde los años setenta hasta el día de hoy.

2.6.4 Aplicaciones de los fotocatalizadores

Como se ha mencionado anteriormente, los fotocatalizadores se han usado para el tratamiento de aguas residuales que principalmente provienen de la industria, y que contienen compuestos orgánicos aromáticos, los cuales son muy difíciles de remover de los efluentes líquidos. Actualmente se han estado desarrollando

múltiples tipos de procesos fotocatalíticos para optimizar tanto el costo como su efectividad.

Algunos de estos tipos de procesos se conforman de reactores fotocatalíticos en serie para mejorar la degradación de los compuestos. Otros llevan a cabo un pretratamiento o postratamiento del agua usando bioreactores. Mientras que en algunos procesos se agrega un oxidante al agua a tratar como es el peróxido de hidrogeno para aumentar la producción de radicales hidroxilo.

Otra aplicación de estos materiales, la cual ha sido de mucho interés para la industria automotriz es el desarrollo de vidrios o parabrisas autolimpiables. Esto se logra colocando una película de un fotocatalizador en la superficie del vidrio. En condiciones normales la superficie del vidrio es hidrofóbica, por lo que al caerle líquido, éste formará gotas esféricas al estar en contacto con la superficie. Si se ilumina la superficie del vidrio con la película fotocatalizadora, la superficie se volverá hidrofílica. En este caso se formará una película de líquido sobre la superficie logrando así una humectación completa la cual se encargará de arrastrar los contaminantes ó “autolimpiarse” de una manera efectiva (Piispanen, M., 2011).

Que una superficie pueda ser hidrofóbica o hidrofílica puede controlarse modificando ciertas características del material. Para que la superficie se vuelva hidrofílica es necesario que el fotocatalizador sea activado con luz UV; en este caso los huecos son los responsables de ciertas reacciones químicas en la superficie del fotocatalizador (ruptura de enlaces titanio-oxígeno) las cuales producen radicales hidroxilo que son aquellos que brindan esa propiedad humectante a la superficie (Hashimoto, K., 2005).

También se ha estado desarrollando un método para producir hidrógeno (que posteriormente puede ser usado como combustible, sustituyendo así a las gasolinas) por medio de la fotocatalisis. En este caso es necesario tener un fotocatalizador con una brecha de banda prohibida adecuada para poder llevar a cabo la “separación” del agua en H_2 y O_2 (Ni, M., 2007).

Este proceso se lleva a cabo cuando los electrones de la banda de conducción reducen el agua produciendo H_2 , mientras que, el agua se oxida con los huecos de la banda de valencia.

Para que esto se produzca es necesario que el nivel energético de la banda de conducción (electrón) sea más negativo que el potencial estándar de reducción de la reacción de producción de hidrogeno, y por otra parte, la banda de valencia (huecos) más positiva que el potencial de reacción de producción de oxígeno para que se pueda llevar a cabo la reacción de óxido-reducción adecuada que de como resultado la producción de hidrógeno (Ni, M., 2007).

2.7 Fotoluminiscencia en semiconductores

Los fotones que provienen de una fuente de excitación (como una lámpara o un laser) y que son absorbidos por el material producen una fotoexcitación y esto da como resultado que los electrones de la banda de valencia pasen a la banda de conducción y como consecuencia se crean huecos en la banda de valencia. Esto es posible si la frecuencia o longitud de onda de la fuente de iluminación que fue elegida es la suficiente como para superar o igualar la energía de brecha prohibida. Después de la fotoexcitación, los electrones están en estados de alta energía en la banda de conducción, pero no se mantienen en estos niveles durante mucho tiempo, ya que los electrones pierden energía rápidamente mediante fonones (cuasipartícula que representa la vibración de la red cristalina). Este proceso corresponde a las transiciones de cascada dentro de la banda de conducción y cada paso hacia estados de energía más bajos libera un fonón con una energía y momentum adecuado para cumplir con la ley de conservación de la energía. El par electrón-fonón en la mayoría de los sólidos es muy fuerte y estos eventos de dispersión ocurren en tiempos muy pequeños por lo que no son detectables. Ya que estos tiempos son más pequeños que el tiempo de vida de las emisiones radiativas los electrones son capaces de relajarse o caer a los niveles energéticos más bajos de la banda de conducción (el fondo de la banda), antes de emitir fotones. Este mismo proceso de relajación se da en los huecos solo que en sentido inverso, suben hasta los estados más energéticos de la banda de valencia.

Después de que los electrones y huecos se encuentran en su forma relajada estos se recombinan, lo que significa que cae un electrón de la banda de conducción a la banda de valencia para unirse con el hueco. Como consecuencia el electrón pierde energía la cual se compensa con la emisión de un fotón de esa misma energía. Esta producción de fotones en el material se conoce como luminiscencia. La luminiscencia depende del material y puede verse influenciada por la presencia de impurezas en la estructura. Las impurezas introducen niveles localizados que caen dentro del gap, por lo tanto los electrones pueden caer en estos estados localizados y emitir fotones con diferentes longitudes de onda (Fox, M., 2001).

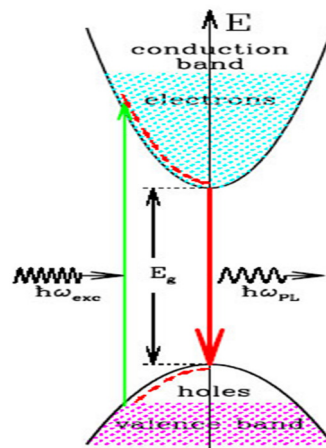


Figura 2.4. Fotoluminiscencia en un semiconductor de brecha directa
(ned.ipac.caltech.edu/level5/sept03/Li/Li4.htm/)

2.7.1 Aplicaciones de los materiales fotoluminiscentes

Desde 1962 se han utilizado materiales fotoluminiscentes para la elaboración de LED's que emiten en el ultravioleta o en el infrarrojo. Sin embargo, el primer LED que emitió luz en el espectro visible, lo hizo en el rojo. Posteriormente se fueron descubriendo y creando LED's que emitían en amarillo, anaranjado, verde, etc.

Estos LED's fueron usados en un principio para crear displays de 7 segmentos en equipos de laboratorio y equipos electrónicos de prueba. Posteriormente, se fueron introduciendo en televisiones, radios, teléfonos, calculadoras y relojes.

Pero lo que se busca en un futuro a corto plazo es usar LED's que emitan todo el espectro visible (blanco), para remplazar la iluminación pública incandescente y fluorescente, y así, recortar costos aproximadamente en un 90% (<http://en.wikipedia.org>)

También los materiales fotoluminiscentes han tenido un uso importante en el área de seguridad ya que se pueden añadir a pinturas usadas para marcar rutas de evacuación, ya que éstas deben fluorescer en la oscuridad en caso de incendio, terremoto, etc.

3. Desarrollo experimental

3.1 Técnica de rocío pirolítico

3.1.1 Rocío pirolítico neumático

El depósito de películas delgadas usando la técnica de rocío pirolítico neumático tiene como procedimiento primero producir un spray de una solución, conocida como solución precursora, elaborada con la disolución de una sal que contiene los elementos de interés, y que es rociada sobre el sustrato caliente. Las gotas de solución se esparcen sobre este sustrato formando discos que después son descompuestos térmicamente para dar una película de la sustancia de interés. La forma y tamaño de este disco depende de la velocidad y volumen que tienen las gotas de rocío o spray, así como de la temperatura del sustrato. En el caso del rocío pirolítico existen muchos procesos que pueden estar ocurriendo simultáneamente o secuencialmente. Entre los más importantes están la generación del aerosol, transporte hacia el sustrato, evaporación del solvente e impacto de la gota al cual seguiría el esparcimiento y descomposición térmica del precursor. En esta técnica hay dos variables muy importantes de las cuales depende la calidad y propiedades físicas y químicas de la película. Una de estas es la solución precursora ya que el solvente, el tipo de sal, la concentración de ésta en la solución y cantidad y tipo de aditivos tienen una influencia en las propiedades de la solución, y posteriormente dan ciertas características a las películas, por lo que es necesario saber qué tipos de reactivos se deben agregar a la solución precursora para así obtener las características deseadas. El segundo y más importante aspecto que se debe tomar en cuenta para la síntesis de películas delgadas es la temperatura ya que determina su morfología y por lo tanto las propiedades de ésta, por ejemplo un cambio en la temperatura puede ocasionar que la morfología cambie de una microestructura agrietada a una microporosa. La temperatura interviene en el mecanismo de depósito de la película ya que determinará cómo llegarán las gotas al sustrato. Las gotas en aerosol son transportadas hacia el sustrato, durante esta transportación es importante que una

gran cantidad de gotas lleguen al sustrato sin formar polvo o partículas de sal. En este caso se ha demostrado que las gotas con un tamaño menor de $2\mu\text{m}$ son repelidas por fuerzas termoforéticas debido a gradientes de temperatura, mientras que para gotas de un tamaño mayor o igual a $2\mu\text{m}$ esta repulsión no aplica. El crecimiento de las películas se debe al vapor de las gotas que pasan muy cerca de la superficie del sustrato logrando así un tipo de depósito por vapores químicos, también se obtiene cuando las gotas golpean la superficie del sustrato y se extienden sobre éste formando la película. Cuando la temperatura es muy alta la reacción se lleva a cabo antes de llegar al sustrato, y por lo tanto se obtiene un depósito polvoso (Perednis, D., 2005)

3.1.2 Elaboración de soluciones

Para la elaboración de películas delgadas de sulfuro de zinc se utilizó una solución 0.1 M de acetato de zinc dihidratado y 0.1 M de 1,4-dimetiltiurea con un disolvente formado por 3 partes de alcohol isopropílico por una parte de agua desionizada (Falcony, C., 1999). Para la preparación de esta solución fue necesario disolver los reactivos por separado en agua desionizada y después se llevó al aforo usando solo isopropanol, esto con el objeto de evitar la precipitación. Para quitar la turbidez formada al incorporar el isopropanol fue necesario agregar posteriormente 3 mL de ácido acético glacial concentrado. En la elaboración de las soluciones utilizadas para obtener películas delgadas de sulfuro de zinc dopadas con cobre y manganeso fue necesario incorporar a la solución descrita anteriormente cloruro de cobre y cloruro de manganeso respectivamente. La cantidad necesaria de cada uno de los reactivos fue calculada usando la siguiente fórmula.

$$m = FW \times V_L \times C \times \frac{\%}{100}$$

En donde:

FW= peso molecular del reactivo a utilizar (cloruro de manganeso o cobre)

V_L = Volumen de la solución en litros

C= Concentración de la solución en M

%= porcentaje de peso atómico al cual se quiere dopar la película de interés.

Estas cantidades fueron disueltas con el acetato de zinc para evitar interacciones no deseadas con la dimetilurea. Al igual que con la solución precursora, para obtener películas de sulfuro de zinc sin dopar fue necesario agregar 3 mL de ácido acético glacial concentrado a la solución que contiene cloruro de manganeso y 25 mL para la solución que contenía cloruro de cobre, ya que en este caso la turbidez es persistente.

3.1.3 Preparación de sustratos

En este caso se usaron sustratos de vidrio tipo pyrex de 2.5x1.2 cm y con 1mm de altura. Para obtener un escalón, que es utilizado en la técnica de perfilometría para medir el espesor de la película y para observar su morfología con el SEM, es necesario cortar el vidrio de tal manera que las medidas sean de 1x0.8 cm. A este último se le colocara un vidrio más pequeño para dejar una parte del sustrato sin película, para análisis posteriores, el cual tendrá unas medidas aproximadas de 8x2 mm. Estos se colocan en un portamuestras en donde se agrega tricloroetileno, y después se ponen a sonicar en un baño ultrasónico Cole-Parmer 8891 durante 5 minutos, al terminar este tiempo se retira el tricloroetileno y se agrega acetona y se vuelve a sonicar 5 minutos, al finalizar el tiempo se extrae la acetona y se repite el mismo procedimiento con metanol. Para secar los sustratos se uso nitrógeno a presión y posteriormente ya secos se colocan en un papel filtro limpio para evitar contaminaciones. Esta limpieza es aplicada a los sustratos para limpiar rastros de polvo y grasa que pudieran tener los sustratos por su manipulación.

3.1.4 Depósito de muestras

El equipo utilizado para elaborar películas por medio de rocío pirolítico neumático es muy sencillo y consiste de lo siguiente: Un compartimiento al cual se le tiene integrado una campana de extracción, que es usada para extraer el aire y los vapores que se generen durante el proceso, una válvula que contiene una boquilla en la cual se forma el aerosol, dos rotámetros que controlan los flujos de solución y de aire, el cual se obtiene por medio de una compresora, y un baño de estaño que es calentado con 5 resistencias de cartucho de 500 W conectadas a un

relevador y este a su vez a un controlador de temperatura. Este controlador detecta la temperatura por medio de un termopar y dependiendo de la temperatura a la cual se quiera realizar el depósito este bajará o subirá la temperatura. Para los depósitos fue necesario marcar los sustratos limpios (grandes) y pesarlos, posteriormente se les colocó grafito para evitar que el estaño fundido, que se encarga de calentar los sustratos a la temperatura adecuada, se pegue a los sustratos. Después de un minuto de calentamiento se hace fluir la solución precursora que se mezclará con el flujo de aire para producir el aerosol. Las variables de este proceso que son la temperatura del sustrato, el tiempo de rocío y el flujo de aire y solución fueron las mismas para todos los depósitos.

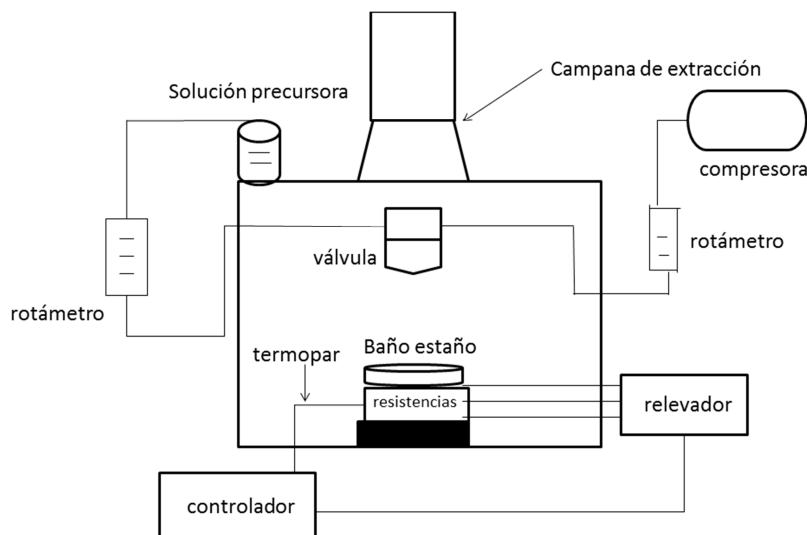


Figura 3.1 Equipo usado para el depósito de películas con la técnica de rocío pirolítico

Variable	Magnitud
Temperatura de sustrato	460-480 °C
Flujo de aire	1.028 L/min
Flujo de solución	5.5-8 mL/min
Tiempo de depósito	60 minutos

Tabla 3.1. Variables de depósito

Al terminar el depósito se detiene el flujo de solución y a las películas se les hace una limpieza para quitar el grafito y el estaño que se ha adherido. Por último las muestras son pesadas para determinar el peso de las películas

3.2 Caracterización

3.2.1 Difracción de rayos X

En la técnica de difracción de rayos X se hace incidir un haz de rayos X, monocromático con una longitud de onda λ conocida, a un cristal en donde se tienen planos reticulares, con un espaciamiento regular entre átomos, y estos planos están separados dentro del cristal por una longitud d . Los átomos del plano reticular funcionan como centros de dispersión y al momento de que un rayo incidente golpea los átomos éstos dispersan los rayos a cierto ángulo con respecto a la superficie. Dependiendo como han sido dispersados pueden presentarse fenómenos de interferencia ya sea constructiva o destructiva. En este caso aquellos rayos que han sido difractados con el mismo ángulo con el cual se hizo incidir el haz de rayos X tienen una interferencia constructiva e intensifican al rayo después de la difracción (Cullity, B.D., 2001). Para explicar este fenómeno se conoce una ecuación conocida como ley de Bragg, en donde se explican las condiciones a las cuales se debe de dispersar un rayo para que se de una difracción en una red cristalina. Esta relación fue formulada por W.L Bragg y es la siguiente:

$$n\lambda = 2d\sin\theta_{br}$$

Donde n es llamada el orden de difracción, que es igual al número de longitudes de onda de diferencia en la trayectoria de los rayos X, es decir, cuando un rayo choca con un átomo este será dispersado y su trayectoria estará fuera de fase con respecto a su trayectoria original, cuando esta diferencia es igual a un número entero de longitudes de onda con respecto a otro rayo se formará una interferencia de tipo constructivo y el rayo se intensificará; por otro lado si están desfasadas por un número fraccionario la interferencia será destructiva y se eliminará el rayo o su intensidad será menor, estos desfasamientos generalmente son producidos por los átomos de planos reticulares adyacentes. Los otros componentes de la

ecuación son λ , que es la longitud de onda de los rayos X, d que es el espacio interplanar y θ que es el ángulo de Bragg y que es igual al ángulo de incidencia de los rayos X (Cullity, B.D, 2001).

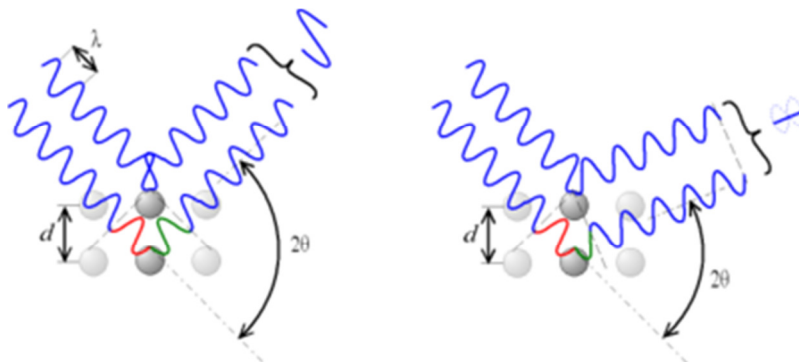


Figura 3.2. Interferencias en rayos X y ley de Bragg (es.wikipedia.org)

3.2.1.1 Equipo de difracción y caracterización

Existen muchos equipos y técnicas para llevar a cabo una difracción de rayos X una de las más utilizadas es la difracción de polvos. En ésta se coloca una cierta cantidad de polvo muy fino o una película de algún material en un portamuestras. A esta muestra se le hace incidir un haz de rayos X monocromáticos de longitud de onda conocida, que es dispersado por cada una de las partículas que compone el polvo. En este caso como los cristales están orientados al azar, pueden difractar hacia todos los ejes posibles, que es semejante a que el cristal estuviera girando sobre el eje de incidencia del haz de rayos X, también como un cristal puede tener diferentes planos de difracción se puede asemejar a que la normal al plano también gira sobre el eje del haz de incidencia. Estas difracciones en conjunto forman un cono de difracción que tiene como eje el eje de incidencia del haz. Este cono es el que es detectado por el equipo. En este caso solo una pequeña parte del arco del cono es detectado. Los rayos X que llegan al detector producen una señal eléctrica y esta es la que da la señal que la computadora interpretará (Cullity B.D, 2001). La figura 3.3 muestra un esquema del funcionamiento de un difractor de polvos. Para hacer la caracterización de las películas de sulfuro de zinc se uso un difractor de polvos Brucker D8 Advance , con un haz de rayos X $\text{CuK}\alpha_1$ con una longitud de onda de 1.5406 \AA , que opera a 30 kV y 40 mA.

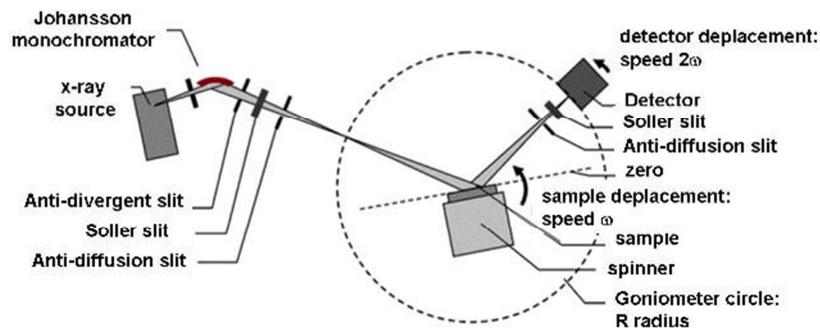


Figura 3.3. Funcionamiento de difractómetro de polvos (www-crismat.ensicaen.fr/spip.php.article4788ilang=en)

3.2.1.2 Tamaño de grano

Al momento de analizar un difractograma se pueden observar diferentes picos a cierto valor de 2θ . Algunas veces por la naturaleza del haz de luz y de los cristales, los rayos difractados pueden estar demasiado dispersos con respecto al ángulo de Bragg, lo que significa que están desfasados de tal manera que los rayos difractados de la parte superior del cristal se eliminarán con respecto a los rayos de la parte inferior del cristal. Los rayos que están desfasados ligeramente del ángulo de Bragg hacen una interferencia destructiva, pero el rayo no es extinguido completamente, por lo que puede ser detectado. Existen por lo tanto dos ángulos limitantes que tienen tanto una magnitud mayor y una magnitud menor con respecto al ángulo de Bragg y que pueden difractar rayos X detectables. Estos rayos detectables a cierto ángulo de Bragg ocasionan que el pico se ensanche formando una curva de difracción. Este ancho de la curva de difracción incrementa cuando el tamaño del cristal disminuye, porque el rango angular entre $(2\theta_1 - 2\theta_2)$, donde $2\theta_1$ es el ángulo ligeramente mayor al ángulo de Bragg y $2\theta_2$ el ligeramente menor, incrementa al momento de que los planos de difracción disminuyen (Cullity B.D, 2001). Este ancho es medido en radianes a una intensidad igual a la mitad de la máxima intensidad. Una medición aproximada de esta anchura B , es la mitad de la diferencia entre los 2 ángulos de los extremos a los cuales la intensidad es cero, por lo que

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2$$

Las ecuaciones en la diferencia de trayectoria usando la ley de Bragg para estos dos ángulos esta relacionada con el tamaño del cristal (t) preferentemente que con la distancia entre los planos adyacentes:

$$2t_g \sin\theta_1 = (m + 1)\lambda$$

$$2t_g \sin\theta_2 = (m - 1)\lambda$$

Donde (m + 1) y (m - 1) es la cantidad de longitudes de onda fuera de fase con respecto al plano superficial.

Por sustracción $t_g(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) = \lambda$

$$2t_g \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda$$

Pero $\theta_1, \theta_2 \approx \theta_{br}$ por lo que:

$$\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_{br} \text{ Aproximadamente}$$

y

$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \text{ También aproximadamente}$$

Por lo tanto

$$2t_g \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos\theta_{br} = \lambda$$

$$t_g = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta_{br}}$$

Esta ecuación es conocida como la formula de Scherrer, que es usada para estimar el tamaño de cristal o grano, para cristales muy pequeños usando el ancho de los picos de difracción. Debido a la forma de los cristalitos se multiplica por un factor de 0.9 para tener tratamientos de datos mucho más exactos (Cullity B.D., 2001).

3.2.2 Perfilometría

La técnica de perfilometría es ampliamente usada para determinar tanto el espesor de las películas como la rugosidad que éstas tienen. Para poder usar esta técnica primero es necesario tener una muestra en donde una cierta parte del área de la película debe ser retirada, esto se conoce como escalón. Después el equipo usa una aguja mecánica que se hace pasar a lo largo del escalón y la película (para poner la aguja en el lugar indicado el equipo tiene integrado un microscopio estereoscópico). En este caso la aguja recorre una distancia de 1mm para hacer la medición, en el equipo la aguja esta conectada a un transformador diferencial de variación lineal, por lo que todas las diferencias de altura de la película con respecto a la del sustrato sin película son detectadas y el equipo utiliza estos datos para elaborar una gráfica en donde se pueden observar estas diferencias de alturas (Runyan, W.R, 1975). Por medio de diferentes funciones el equipo puede mostrar tanto la altura y rugosidad promedio de la película. Para hacer estas mediciones se usaron los escalones que se mencionaron anteriormente y un perfilómetro marca Sloan Dektak IIA. Las mediciones se hicieron por triplicado a diferentes lugares en la película y al final se hizo un promedio tanto del espesor como de la rugosidad.

3.2.3 Fotoluminiscencia

Como la mayoría de los instrumentos espectroscópicos, los componentes principales de un espectrofluorímetro son: una fuente de radiación, en donde se utiliza una lámpara mucho más intensa que las lámparas de wolframio o de deuterio que se utilizan en las medidas de absorción ya que la intensidad de la fluorescencia es directamente proporcional a la potencia del haz incidente. En este caso una lámpara de arco de xenón es la más apropiada ya que presenta un espectro continuo en el cuál se encuentran las regiones ultravioleta y visible, un sistema para seleccionar la longitud de onda, llamado monocromador, el cual puede usar filtros o un espectrómetro. Dentro de los equipos más utilizados para hacer análisis de fotoluminiscencia se usa un espectrómetro de red, ya que ofrece una resolución uniforme y una dispersión lineal a todas las longitudes de onda. El mayor inconveniente es que pasan varios órdenes espectrales, por lo que la

mayoría de los espectrofluorímetros usan filtros que evitan el libre paso de estos órdenes espectrales. Usualmente los dispositivos en un espectrómetro de rejilla están ordenados simétricamente en un montaje Czerny-Turner, donde la luz pasa de una apertura de entrada y es colimada por un espejo cóncavo en un rayo paralelo que es dirigido a una rejilla de reflexión opuesta. La luz dispersada es concentrada por un segundo espejo cóncavo en la apertura de salida que selecciona el rango del espectro transmitido (Kitai, A.H, 1993). Por último para hacer la detección de la fotoluminiscencia se usa un tubo fotomultiplicador donde se convierte la luz luminiscente incidente en una señal eléctrica que puede ser detectada. Esto se hace con un fotocátodo que convierte la luz en un pulso eléctrico, los dinodos amplifican la señal y el ánodo (Kitai, A.H, 1993). Esta señal eléctrica es la que interpreta la computadora. Para el análisis de las muestras se usó un espectrofluorímetro marca Spex FluoroMax

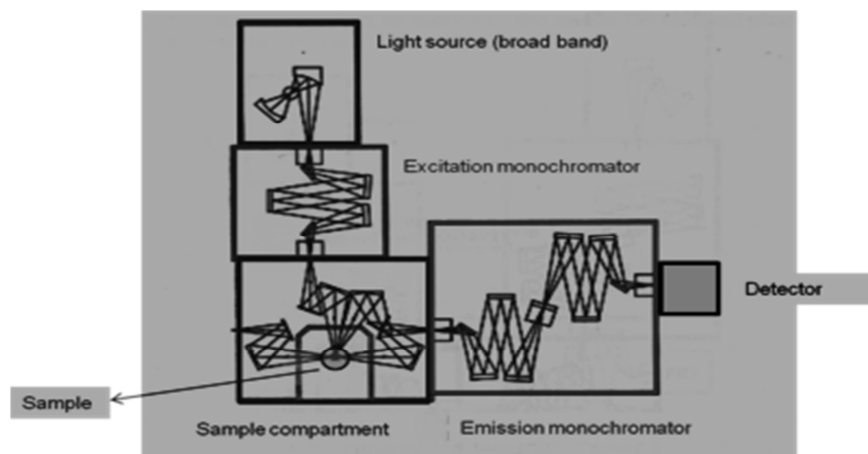


Figura 3.4. Componentes de un espectrofluorímetro
(photonicswiki.org/index.php?title=Fluorsmeter)

3.2.3.1 Espectros de emisión y excitación

Debido a la presencia de dos monocromadores, pueden registrarse dos tipos de espectros: el espectro de excitación, que es la intensidad de fluorescencia observada en función de la longitud de onda de excitación a una determinada longitud de onda de emisión, y el espectro de emisión, que es aquel en donde se mide la intensidad de la emisión fluorescente en función de la longitud de onda de emisión, a longitudes de onda de excitación fija. En este caso un espectro de

excitación muestra en realidad un espectro de absorción de la luz, mientras que un espectro de emisión muestra la fluorescencia del material a diferentes longitudes de onda, por lo que un espectro de excitación estará a longitudes de onda más pequeñas mientras que uno de emisión más hacia el visible (Hernández Hernández, L., 2002). Para evitar un traslape entre los espectros de emisión y excitación al momento de hacer las mediciones con las películas de sulfuro de zinc se usó un rango de longitud de onda de 250nm a 500nm para el espectro de excitación donde se encontró un máximo a 337m, posteriormente para evitar ese traslape se aumenta 20nm al valor donde se encontró el máximo de excitación y ese es el valor inicial para el rango de medición del espectro de emisión, en este caso el rango fue de 350 a 700nm.

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido

Una de las técnicas de microscopía que utilizan electrones para obtener una imagen con una buena resolución de cualquier superficie y de cualquier material es la microscopía electrónica de barrido. La técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre una superficie, a este haz se le disminuye el diámetro a alrededor de solo 200 ó 300 amstrongs para que golpee la muestra, esto se logra usando una serie de lentes electrostáticos o bobinas magnéticas. Cuando este haz golpea esta muestra se obtienen una gran cantidad de señales que el equipo puede detectar, uno de estos son electrones retrodispersados sin una pérdida de energía que son detectados por un diodo de barrido PIN. Los electrones secundarios de baja energía son generados debido a pérdidas de energía de los electrones incidentes que hace que los electrones del átomo salgan despedidos de él, estos electrones son detectados con un fotomultiplicador después de golpear un cristal de centelleo al ser acelerados por un alto voltaje (Runyan, W.R, 1975). También dentro de las señales que pueden producirse se encuentran los rayos X, formados después de un golpe de un electrón proveniente del haz con otro que pertenece al material debido a transiciones en la capa superficial. Estos rayos X tienen una energía diferente para cada elemento primario y por lo tanto se puede hacer un análisis elemental de cualquier muestra. Los rayos X son detectados e interpretados por la técnica de espectroscopía de energía dispersada

o EDS por sus siglas en ingles que funciona como un método cuantitativo elemental, en este caso los rayos X obtenidos después del impacto de los electrones llegan al detector el cual es excitado por estos rayos X, dando una señal que posteriormente la computadora analizará (Runyan, W.R, 1975). En conjunto los electrones retrodispersados y los electrones secundarios son aquellos que al ser detectados forman una imagen digital nítida con ayuda de una computadora que posteriormente manda la imagen a una pantalla que es al final lo que se puede ver. El análisis elemental y morfológico de las muestras que se sintetizaron se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido marca JeolJSM 7600F field emission el cual fue usada una escala -2θ . En este caso no se necesitaron tratamientos extras a las muestras.

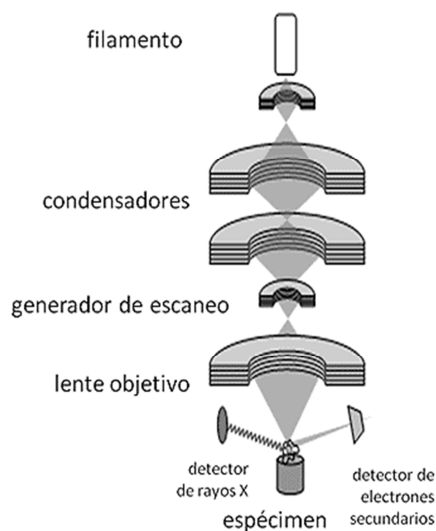


Figura 3.5. Funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido
(medic.ula.ve)

3.2.5 Espectrofotometría UV-visible

La espectrofotometría UV-vis es usada tanto para obtener propiedades físicas de los materiales como también químicas, en este caso la concentración, por lo que esta técnica es la más usada en el análisis cuantitativo de todos los métodos espectroscópicos. Este equipo contiene una fuente de radiación que puede ser una lámpara de filamento de wolframio o una lámpara de arco de xenón, la

primera con un rango de longitud de onda de 350 a 3000 nm, mientras que la de deuterio tiene un rango por debajo de los 350nm. Contiene un monocromador en donde se tiene una rendija de entrada, que selecciona el haz de radiación policromática entrante, un elemento dispersante, ya sea un prisma o red, que dispersa la radiación en sus longitudes de onda individuales, y una rendija de salida, que aísla la banda espectral deseada. El detector utilizado fundamentalmente es un tubo fotomultiplicador, el cual su funcionamiento se ha explicado anteriormente, y es el que manda la señal que es interpretada por la computadora (Hernández Hernández, L, 2005). Muchos espectrofotómetros usan un haz doble ya que debe de compararse continuamente la absorción de la muestra que contiene el compuesto de interés con la de una referencia o blanco, debido a la naturaleza de la radiación ultravioleta. El espectrofotómetro UV-visible se utilizó para dos tipos de mediciones diferentes, una fue la absorbancia de líquidos y la otra fue la medición de la reflectancia difusa de las películas. El equipo que se utilizó fue un espectrofotómetro UV/VIS de doble haz marca Perkin Elmer lambda 35, en donde se usó como blanco en el caso de la absorbancia de líquidos agua desionizada y como el rango de longitudes de onda de entre 200 a 800nm. Para el estudio de reflectancia difusa se usó un rango de longitud de onda de 190 a 1100nm.

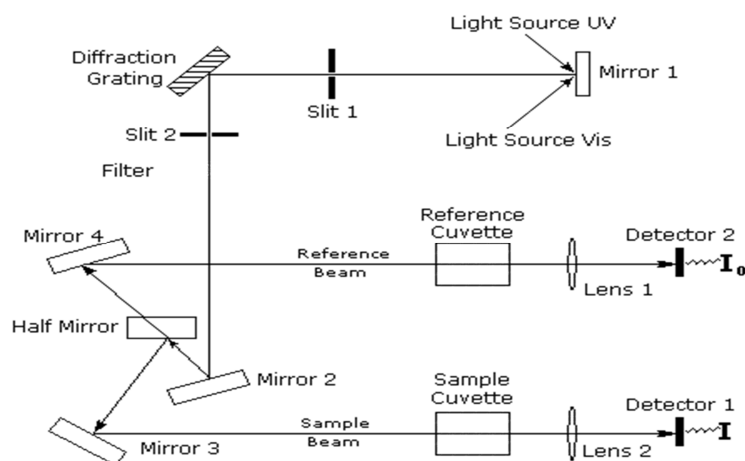


Figura 3.6. Funcionamiento espectrofotómetro uv/vis

(www2.chemistry.msv.edu/faculty/reusch/virttxjmlEspectrpy/uv-vis/uvspec.htm)

3.2.5.1 Reflectancia difusa

La reflectancia difusa es una técnica muy utilizada para obtener la energía de brecha óptica para muestras muy opacas usando la técnica de espectrofotometría UV-visible.

La reflectancia de una interfase es definida como la relación de la energía reflejada con la energía incidente. Al incidir un haz sobre una película se pueden llevar a cabo dos fenómenos ópticos, reflexión y refracción. Para comprender estos fenómenos se utilizan diferentes ecuaciones, donde se considera I_0 como la intensidad incidente de un haz el cual incide sobre una película con un espesor t . En este caso para el desarrollo matemático de las ecuaciones hay que considerar tres coeficientes de reflexión r_1 , r_2 y r_3 que corresponden a la parte superior de la película, al interior y a la parte posterior, respectivamente. Aquí una parte del rayo incidente es reflejado hacia el exterior (hacia al aire) mientras que otra parte es refractada hacia el interior de la película. Para calcular la amplitud de estos rayos es necesario usar las siguientes ecuaciones:

$$A_{refl} = A_0 r_1 \exp\left(\frac{-j\pi}{2}\right)$$

$$A_{refr} = A_0 (1 - r_1) \exp[-(\alpha + j\beta)t]$$

Donde A_{refl} es la amplitud del rayo reflejado, A_{refr} es la amplitud del rayo refractado, A_0 es la amplitud del rayo incidente, α es la constante de atenuación, β es el factor de fase y t es el espesor de la película (en este caso j es el numero imaginario i). El rayo refractado es nuevamente reflejado en la superficie interior de la película y se puede obtener otra ecuación para obtener la amplitud (Kumar, V., 1999). Estas ecuaciones se pueden obtener para cada rayo refractado y reflejado que se muestra en la figura 3.6, solo que hay que tener en consideración los coeficientes de reflexión de cada superficie en la película y de donde provenía el rayo anterior que se convertiría en un “rayo incidente”

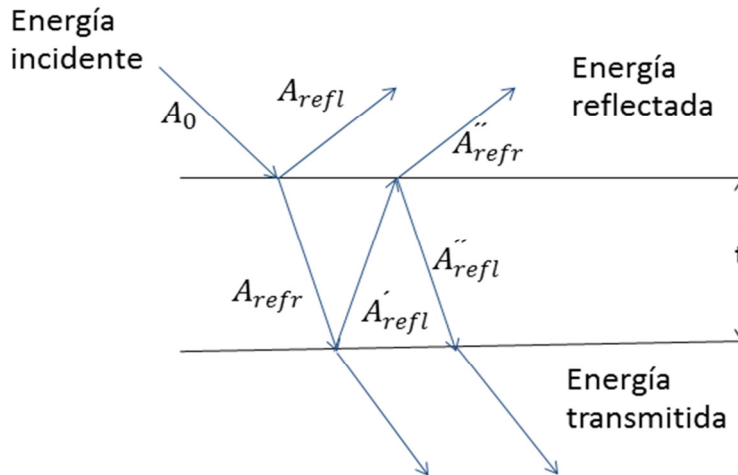


Figura 3.7 Reflectancia difusa en una película

Al dejar de lado la reflexión de la parte interior de la película para obtener la amplitud resultante del rayo refractado y después de hacer un tratamiento a las ecuaciones para transformarlas a intensidad, en donde se dejan algunos términos trigonométricos con valores constantes e iguales a uno debido a la relación de la longitud de onda y el espesor de la película y considerando I_2 como término constante se obtiene que

$$I = I_1 + I_2 \exp(-2\alpha t)$$

Donde I_1 es la reflexión de la superficie superior de la película y el segundo término de la ecuación es la reflexión de la superficie interna. Por lo que se puede considerar que $I_1 = I_{\max}$. Posteriormente tomando el logaritmo de la ecuación anterior, despejando y tratando de obtener un valor de $\ln(I_2)$, para lo que hay que considerar una región en donde $\alpha = 0$ e $I = I_{\max}$ se obtiene finalmente que:

$$2\alpha t = \ln\left(\frac{I_{\max} - I_{\min}}{I - I_{\min}}\right) = \ln\left(\frac{R_{\max} - R_{\min}}{R - R_{\min}}\right)$$

Donde R es la reflectancia definida $R = I / I_0$. Para finalizar hay que encontrar una relación con el coeficiente de absorción en donde se obtenga la brecha prohibida, en este caso para un material con brecha directa la ecuación es la siguiente:

$$\alpha h\nu_f = A(h\nu_f - E_g)^{1/2}$$

Donde A es una constante que es diferente para diferentes transiciones. Para poder obtener el gap es necesario hacer una grafica en donde en las abscisas se encuentre la energía de la luz incidente y en las ordenadas el siguiente factor (Kumar, V., 1999).

$$\left[\ln \left(\frac{R_{max} - R_{min}}{R - R_{min}} \right) \right]^2$$

Este factor se obtiene usando la reflectancia a cada longitud de onda de la luz incidente y tomando como constantes R_{max} y R_{min} que se obtienen del máximo y el mínimo de la curva de reflectancia difusa. Al elaborar esta gráfica se obtendrá una parte recta y casi vertical, en esta región se ajusta una recta y se extrapola hasta cruzar con el eje de las abscisas (cuando la ordenada vale cero), el punto en donde cruza corresponde al valor de la brecha prohibida. Para obtener las curvas de reflectancia difusa se utilizó el espectrofotómetro marca Perkin Elmer lambda 35 con esfera de integración. Los espectros se midieron en un intervalo de longitud de onda de 190 a 1100 nm.

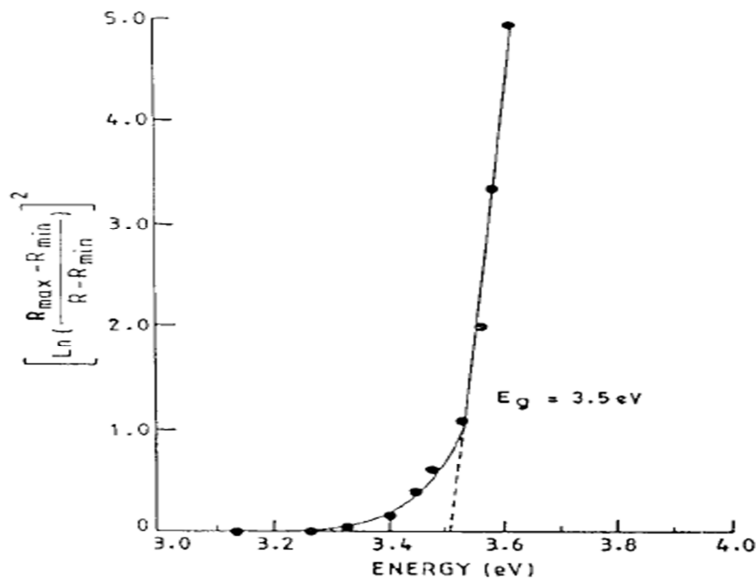


Figura 3.8 Gráfica para obtener el gap a partir de reflectancia difusa (Kumar, V., 2009)

3.3 Cinética de degradación

Para llevar a cabo el estudio de degradación de colorantes fue necesario elaborar una solución 5×10^{-6} M de anaranjado de metilo, de la cual se tomarían 10 mL. Esta cantidad de colorante fue degradada en un frasco vial con tapa en donde también se introdujeron las dos películas del mismo dopaje sintetizadas por la técnica de rocío pirolítico, cuidando que la superficie de ambas películas den hacia el seno de la solución, para evitar que la actividad fotocatalítica disminuya debido a la poca incidencia de luz sobre estas y que los contaminantes no actúen con la superficie activa.

Posteriormente se ponen a radiar con luz ultravioleta en una cámara, que consiste de un tubo de PVC en donde se encuentra una lámpara de 11W durante un ciclo de 3 horas. Se tomó una muestra de la solución cada 30 minutos, esta muestra se coloca en el espectrómetro uv/vis donde se mide la absorbancia a lo largo del rango de longitud de onda que se mencionó anteriormente. Al terminar la medición la muestra se regresa al frasco y se continúa con la irradiación hasta cumplir el tiempo del ciclo.

Para determinar las mejores condiciones a las cuales se obtiene una mayor degradación primero se determinó el pH adecuado de la solución a degradar de anaranjado de metilo probando con una película de sulfuro de zinc sin dopar. Lo que se hizo fue agregar una solución de ácido clorhídrico 0.01 M o de hidróxido de sodio 0.01M hasta llegar al pH que se necesitaba, las mediciones de pH se hicieron con un pH-metro marca Horiba twinB-213 waterproof, y a continuación se irradiaron durante 3 horas. Los pH a los cuales se hicieron las mediciones fueron: 2.5, 3, 4, 5, 6 y 11 y en donde se observó un mejor comportamiento fue a pH 5 el cual fue el pH elegido para llevar a cabo todas las mediciones. Después se identificó el mejor dopaje de manganeso y cobre al cual se obtenía la mayor degradación del colorante y se elaboraron películas a ese dopaje por triplicado para poder diferenciar el porcentaje de degradación con luz ultravioleta, luz solar y luz blanca.

3.3.1 Rapidez de degradación y porcentaje de degradación

Para poder interpretar los datos obtenidos del espectrofotómetro fue necesario hacer un tratamiento de los datos en donde se utilizó la ley de Lambert-Beer para tener los datos en término de concentraciones y usar una ecuación de primer orden ya que la cinética de degradación tiene una velocidad de reacción relativa de orden 1. Las ecuaciones utilizadas son:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = k_{apa}t$$

Donde C_0 es la concentración inicial del colorante y C es la concentración a un tiempo t . La concentración es proporcional a la absorbancia, por lo que se puede usar directamente el máximo de absorción obtenido del espectro. Se grafica $\ln(A/A_0)$ vs t para poder obtener la constante de primer orden. Esta constante se obtiene de la pendiente al momento de hacer un ajuste lineal de los datos.

Por otro lado, también se puede obtener el porcentaje de degradación utilizando la siguiente ecuación:

$$\%degradación = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100$$

En este caso se usa el máximo del pico de absorción del colorante sin degradar como C_0 y también C para cada tiempo de irradiación.

4. Resultados y análisis

4.1 Perfilometría y brecha prohibida

Para obtener los valores de espesor y rugosidad se usó un perfilómetro con el cual se pudo determinar que el espesor de las películas fue de alrededor de 1.5 μm y no se apreció un cambio significativo o una tendencia con respecto a la cantidad de dopante agregado en las películas dopadas con manganeso y cobre, como se muestra en la tabla 4.1. Por otro lado, se observa que la rugosidad es mayor en las películas de ZnS:Cu que con respecto a las películas de ZnS con manganeso y sin dopar. Se puede inferir que como la temperatura y el tiempo de depósito fue el mismo, la diferencia en espesor y rugosidad se pudo deber al flujo de solución, el cual cambiaba dependiendo de la solución precursora utilizada y también de la naturaleza de la solución. En algunos casos la solución fue viscosa y con una pequeña cantidad de precipitado por lo que el flujo disminuyó haciendo que el espesor y la rugosidad cambiaran.

Película	Dopaje	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)
SBZ2	0%	1682.1	49.4
SCZ2	Mn al 1%	1463.8	34.9
SCZ3	Mn al 2%	1612.4	24.5
SCZ1	Mn al 5%	1272.6	23.7
SCZ4	Mn al 7%	1434.8	43.3
SCZ5	Mn al 9%	1165.2	34.6
SDZ1	Cu al 6%	2543.0	104.7
SDZ2	Cu al 10%	1787.9	84.03
SDZ3	Cu al 12%	1647.2	58.36
SDZ4	Cu al 14%	1059.4	109.16

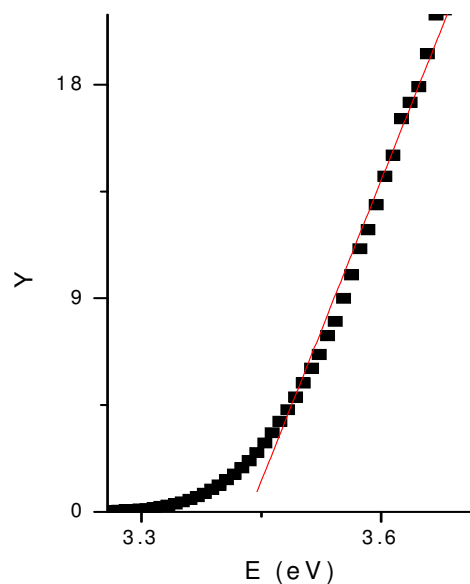
Tabla 4.1. Espesor y rugosidad de películas de ZnS.

Para calcular la energía de brecha prohibida se usaron los datos de reflectancia difusa medidos para cada longitud de onda del rayo incidente. Se obtuvo la reflectancia máxima (R_{max}) y la mínima (R_{min}) y se utilizó la ecuación (4.1) para obtener el valor del eje de las ordenadas. Por otro lado, la longitud de onda se transformó a energía para obtener el eje de las abscisas (ec. 4.2). Se graficaron estos datos y se realizó un ajuste lineal en la zona recta. El valor de la brecha prohibida está dado por la intersección de la recta con el eje de la energía.

$$\left[\ln \left(\frac{R_{max} - R_{min}}{R - R_{min}} \right) \right]^2 = y \quad (\text{ec.4.1})$$

$$E = \frac{1240}{\lambda} = x \quad (\text{ec. 4.2})$$

A continuación se muestra una de las gráficas obtenidas y la tabla de valores de la energía de brecha prohibida:



Gráfica 4.1. Método para obtener la energía de brecha prohibida por medio de reflectancia difusa.

Película	% dopaje	Energía de brecha prohibida (eV)
SBZ2	0%	3.434
SCZ2	Mn al 1%	3.582
SCZ3	Mn al 2%	3.586
SCZ1	Mn al 5%	3.530
SCZ4	Mn al 7%	3.555
SCZ5	Mn al 9%	3.574
SDZ1	Cu al 6%	3.287
SDZ2	Cu al 10%	3.246
SDZ3	Cu al 12%	3.233

Tabla 4.2. Energía de la brecha prohibida

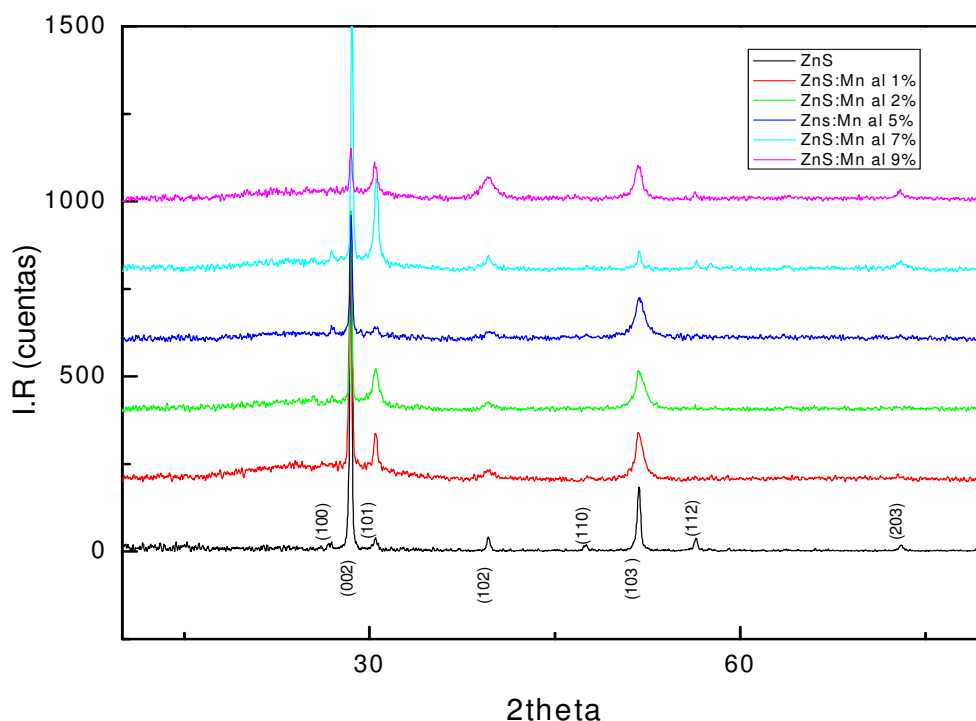
Para la película de sulfuro de zinc sin dopar se obtuvo una energía de brecha prohibida de 3.4 eV a diferencia de los 3.7 eV reportados para el sulfuro de zinc que presenta tanto una estructura cristalina tipo wurtzita como blenda de zinc. Este cambio se debe a la naturaleza de la solución precursora y a la temperatura de depósito ya que ambas favorecen la presencia de vacancias de azufre en la estructura hexagonal del sulfuro de zinc (Lopez, M.C, 2005; Falcony, C.,1992) . Estas vacancias presentan estados localizados de menor energía y por lo tanto se puede presentar una energía de brecha prohibida menor que la reportada por otros autores (Ben Nars, 2005; Elidrissi, B., 2001). En el caso de las películas de ZnS:Mn se observa un aumento de la brecha con respecto al ZnS sin dopar. Este aumento de la brecha prohibida se atribuye a que las impurezas modifican los estados localizados cercanos al borde de la banda, así como la densidad de defectos en la estructura. Por otro lado, se observa que no hay un cambio notable en la energía de brecha la prohibida cuando se incrementa la cantidad de manganeso en la película.

Por último los valores de brecha prohibida para las películas de ZnS:Cu tienen un valor aproximado de 3.2 eV para todas las películas que indica que tampoco el

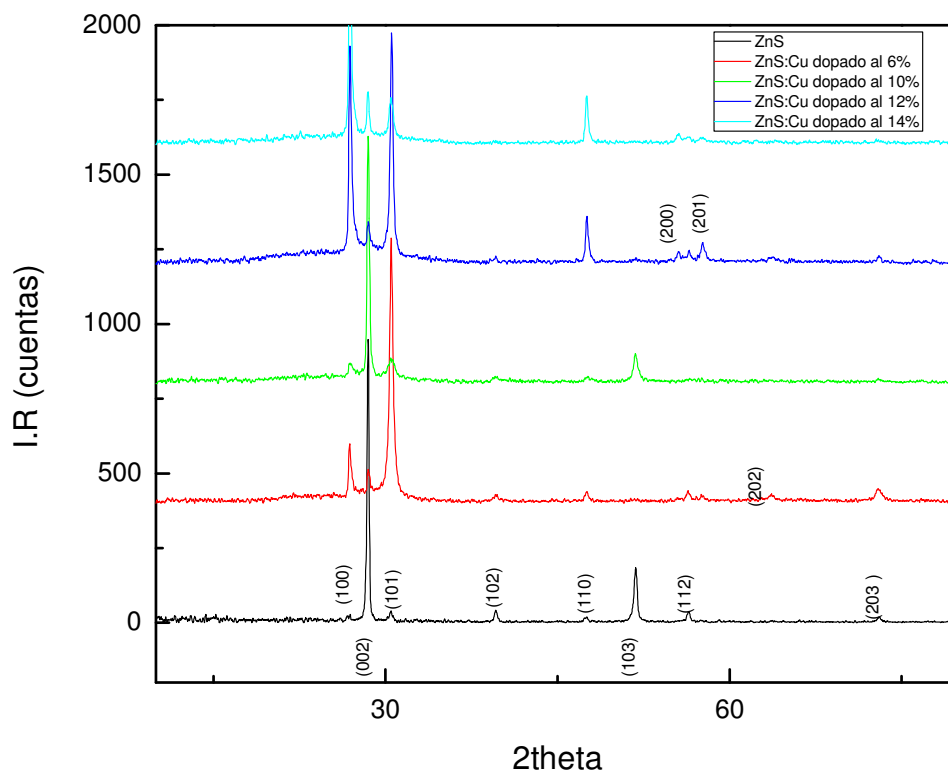
gap se ve afectado con respecto a la cantidad de dopaje. Sin embargo en este caso, el valor de la brecha de energía prohibida es mucho más pequeño que el del sulfuro de zinc sin dopar, esto se puede deber como se dijo anteriormente a un aumento de las deficiencias de azufre en la estructura y a que también el cobre pueda estar ocupando estas vacancias.

4.2 Difracción de rayos X

Todas las muestras fueron analizadas por medio de un difractómetro de polvos usando una fuente que irradia rayos X monocromáticos $\text{CuK}\alpha 1$. Los difractogramas obtenidos fueron comparados respecto al difractograma de una estructura tipo wurtzita de ZnS con un grupo espacial $\text{P6}_3\text{mc}$ que se tenía en la librería del equipo para todas las películas. Tanto para las películas de ZnS:Mn y ZnS:Cu pueden observarse en las graficas 4.2 y 4.3 respectivamente (en ambas gráficas se colocó el difractograma de la película de ZnS sin dopar para poder tener un mejor análisis de los datos).



Gráfica 4.2. Difracción de rayos X para películas de ZnS:Mn con diferentes porcentajes de dopaje



Gráfica 4.3. Difracción de rayos X para películas de ZnS:Cu con diferentes porcentajes de dopaje

En este caso se puede observar que tanto para la película de ZnS y ZnS:Mn el pico de mayor intensidad corresponde a la orientación (002) para una estructura hexagonal tipo wurtzita con un grupo espacial $P6_3mc$, observándose también difracción importante en los planos (101) y (103) con la única diferencia en la intensidad de los picos. Por otra parte para la estructura cristalina de las películas de ZnS:Cu se determinó que la estructura cristalina que se presenta es hexagonal tipo wurtzita pero al contrario que con las películas de ZnS:Mn, se observan grandes cambios en las orientaciones con respecto al dopaje, por ejemplo: con un porcentaje de 6% de cobre se observa una mayor intensidad en la orientación (002) y un pico de pequeña intensidad en (001); con un porcentaje de 10% de cobre se observa un pico de mayor intensidad en la orientación (002) y la

aparición de un pico en la orientación (103), mientras que para un 12% se observa una gran intensidad en dos diferentes orientaciones (100) y (101) y la aparición de 3 picos de mediana y pequeña intensidad en (110), (200) y (201) y por último con un porcentaje de 14% se obtiene un pico intenso en la orientación (100) y picos de mediana intensidad en las orientaciones (002), (101) y (110).

Para todas las películas se presenta una estructura policristalina de una sola fase que corresponde a una estructura hexagonal del ZnS, por lo que se puede determinar que el cobre y el manganeso presentan una forma iónica y que están inmersos en la red cristalina debido a que no se observa una fase metálica.

Estas películas presentan una estructura con diferentes orientaciones debido a tres factores principales que pueden orientarlo de una manera o de otra, los cuales son: la temperatura, el tiempo de depósito y la naturaleza de la solución precursora (López, M.C, 2005; Afifi, H.H, 1995). Si la temperatura es muy baja es posible que el cristal se oriente en muchas direcciones y que en éstas el cristal no crezca demasiado lo que ocasiona que los picos se ensanchen, por lo que una temperatura constante y alta (de aproximadamente 480°C) es tomada en consideración en este trabajo. En el caso del tiempo de depósito, cuando éste es mayor, la película tendrá un mayor espesor y además se le dará tiempo a los cristales para que se formen y crezcan de una manera más ordenada, por lo que también se consideró tener un tiempo de depósito constante e igual a 1 hora. Por lo que la naturaleza de la solución puede ser la principal variable que define la estructura cristalina en las películas.

En el caso del manganeso una pequeña cantidad de manganeso $2+$ se inserta en la estructura cristalina de tal manera que oriente en la dirección (002) y al aumentar la concentración de manganeso en la estructura se observa un crecimiento en las otras tres direcciones (101), (102) y (103). Pero en general, se puede decir que la cantidad de manganeso no influye en la estructura cristalina de la película ya que al compararla con el ZnS se obtienen esas mismas intensidades en las orientaciones antes mencionadas.

En el caso de las películas de cobre, la naturaleza de la solución influye en la estructura cristalina de las películas, ya que se obtienen orientaciones, que son diferentes entre sí. Esto se puede deber a las interacciones que se obtienen al momento de mezclar el cloruro de cobre con la dimetiltiurea, debido a que se forma un precipitado, lo cual cambia las concentraciones de cobre y azufre en la solución. Por otra parte, las interacciones que se dan entre los reactivos mencionados anteriormente cambian las propiedades físicas de la solución precursora (viscosidad y turbidez, por poner algunos ejemplos) por lo que esto puede ocasionar que la película crezca en diferentes orientaciones. Debido a la interacción que se presenta entre el cloruro de cobre y la dimetiltiurea la cantidad de azufre y cobre en la estructura cambia, por lo que se pueden presentar estructuras con deficiencias de azufre e inserciones de cobre lo que podría explicar este cambio en las orientaciones con respecto a la cantidad de cobre agregado.

4.3 Tamaño de grano

El tamaño de grano fue determinado por medio de la fórmula de Scherrer, que se presenta a continuación:

$$t_g = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_{br}}$$

Para realizar los cálculos se tomó en cuenta una longitud de onda de los rayos X (λ) como 0.154056 nm, B como el ancho a la mitad de la altura del pico más intenso expresado en el ZnS, que tiene la orientación (002), expresado en radianes y θ_{br} como el valor del ángulo en 2θ al cual se expresa el máximo del pico de la orientación (002) dividido entre dos y expresado en radianes.

Los resultados obtenidos con el análisis de los difractogramas, que se mostraron en las gráficas 4.2 y 4.3 es la siguiente:

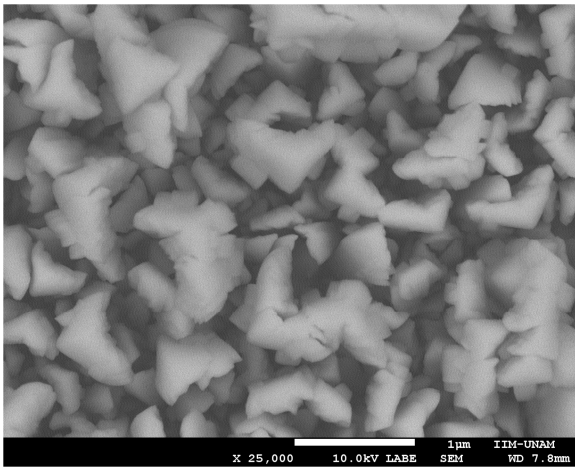
Película	Dopaje	Tamaño de grano (nm)
SBZ2	0%	81.04
SCZ2	1% Mn	57.89
SCZ3	2% Mn	85.31
SCZ1	5% Mn	72.04
SCZ4	7% Mn	81.06
SCZ5	9% Mn	81.05
SDZ1	6% Cu	62.34
SDZ2	10% Cu	73.68
SDZ3	12% Cu	64.83
SDZ4	14% Cu	70.47

Tabla 4.3. Tamaño de grano para películas de ZnS sin dopar y dopadas con cobre y manganeso

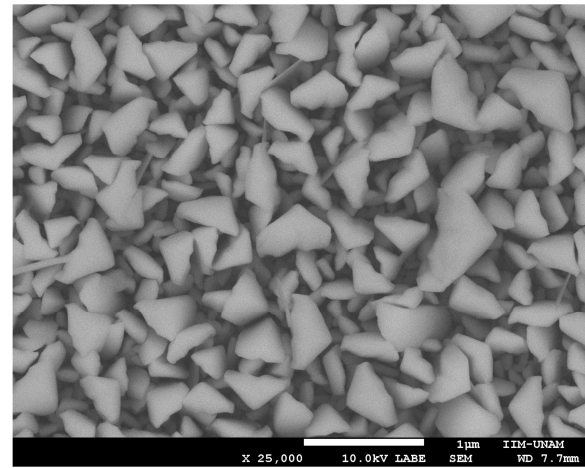
Al observar estos resultados se puede decir que el tamaño de grano no depende fuertemente del dopaje que tenga la película, ya que todos los cristales tienen un rango de tamaño de 60 a 80 nm. Lo anterior puede deberse a pequeñas desviaciones que genera el mismo método de cálculo y no a las variables principales de las cuales depende el tamaño de grano que son la temperatura de depósito y el tiempo de rocío, pues ambos se mantuvieron constantes durante la síntesis de las películas.

4.4 Microscopía electrónica de Barrido (MEB) y EED

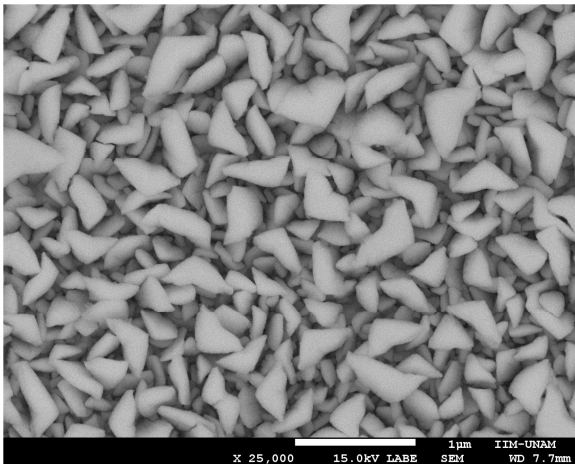
Las imágenes obtenidas a partir de microscopía electrónica de barrido indican que la morfología superficial de las películas de ZnS prácticamente se mantiene igual cuando se agregan impurezas de Mn. Únicamente se observa que los bordes de los cristales se vuelven un poco más definidos y de menor tamaño cuando se introduce Mn, como se puede observar en la figura 4.1.



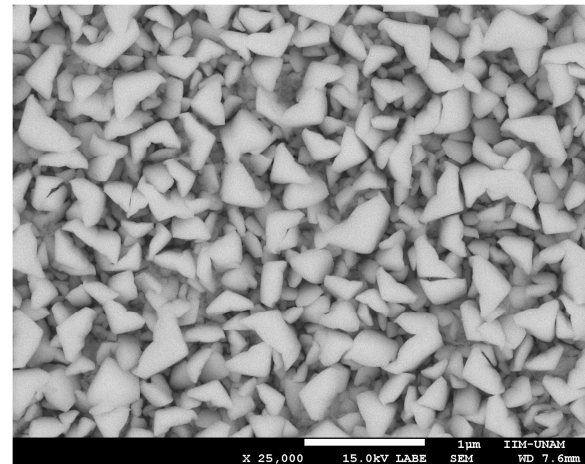
ZnS sin dopar



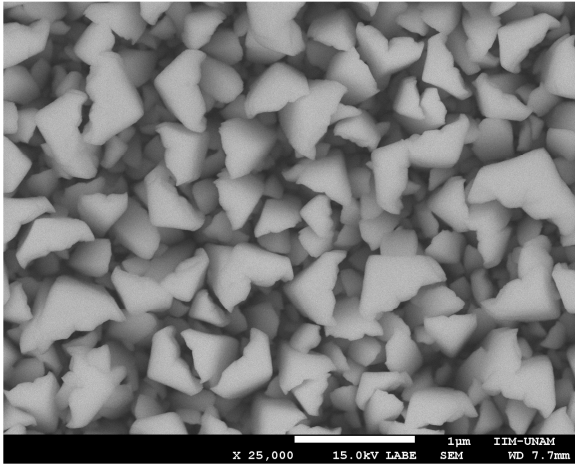
ZnS:Mn al 1%



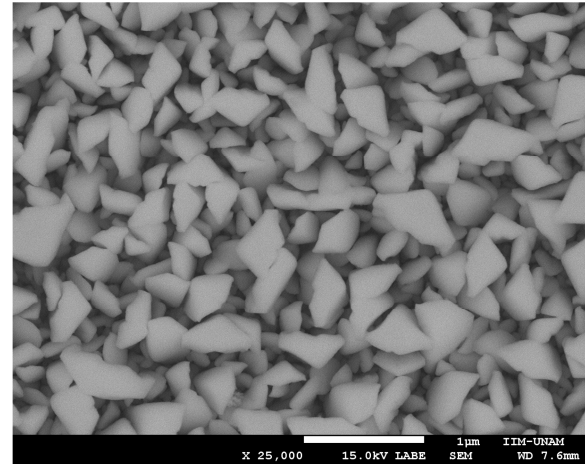
ZnS:Mn al 2%



ZnS:Mn al 5%



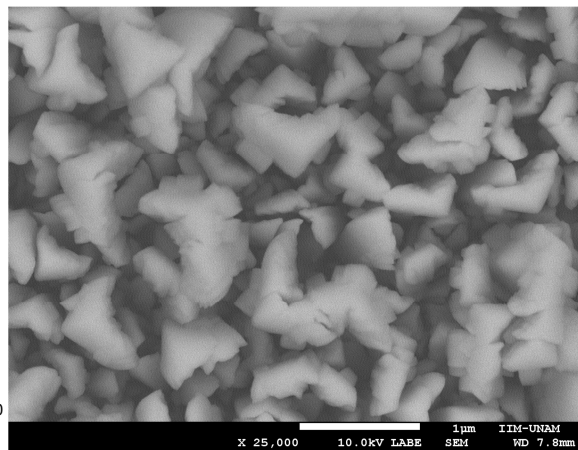
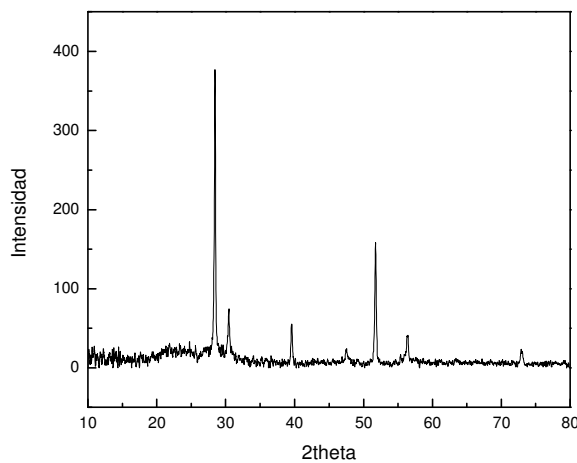
ZnS:Mn al 7%



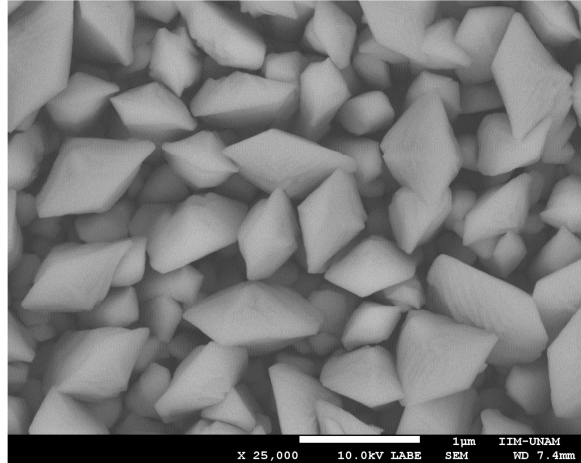
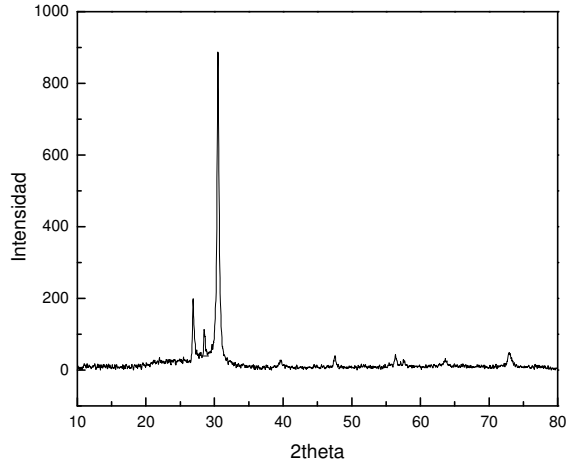
ZnS:Mn al 9%

Figura 4.1. Imágenes de microscopia de películas de ZnS:Mn con diferentes dopajes.

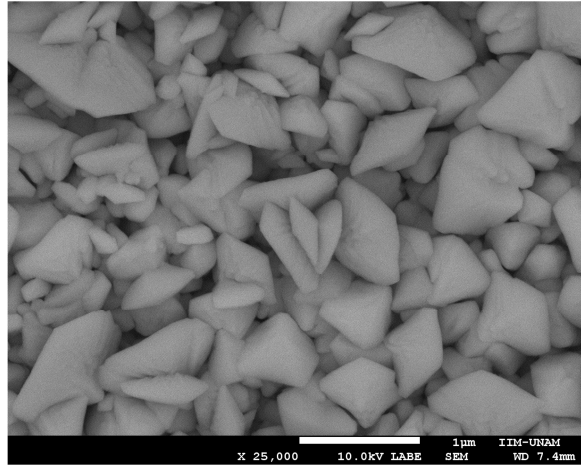
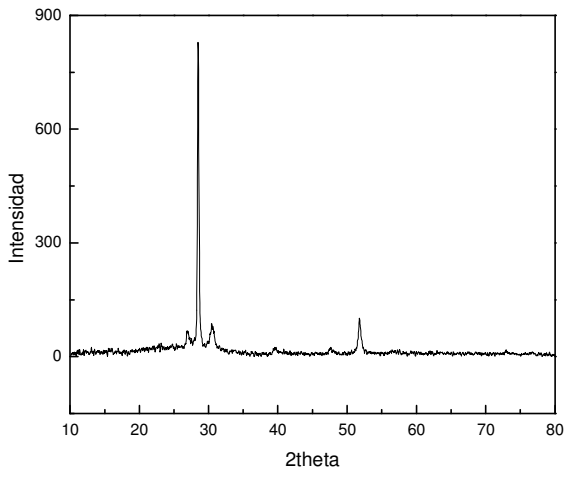
Por otro lado, las películas de ZnS:Cu si mostraron un gran cambio en su morfología superficial con respecto a la cantidad de impurezas de cobre, como se hizo notar anteriormente al analizar los difractogramas que se obtuvieron por difracción de rayos X. En la figura 4.2 se muestran los difractogramas de las películas de ZnS:Cu comparándolas con sus respectivas imágenes de MEB para observar el cambio de la estructura de los cristales con respecto a la cantidad de cobre agregado.



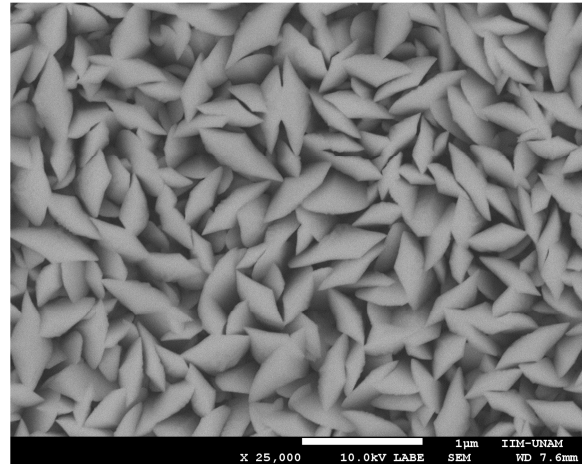
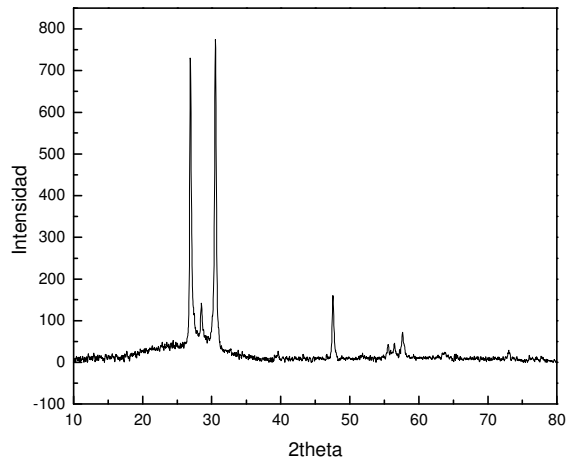
ZnS sin dopar



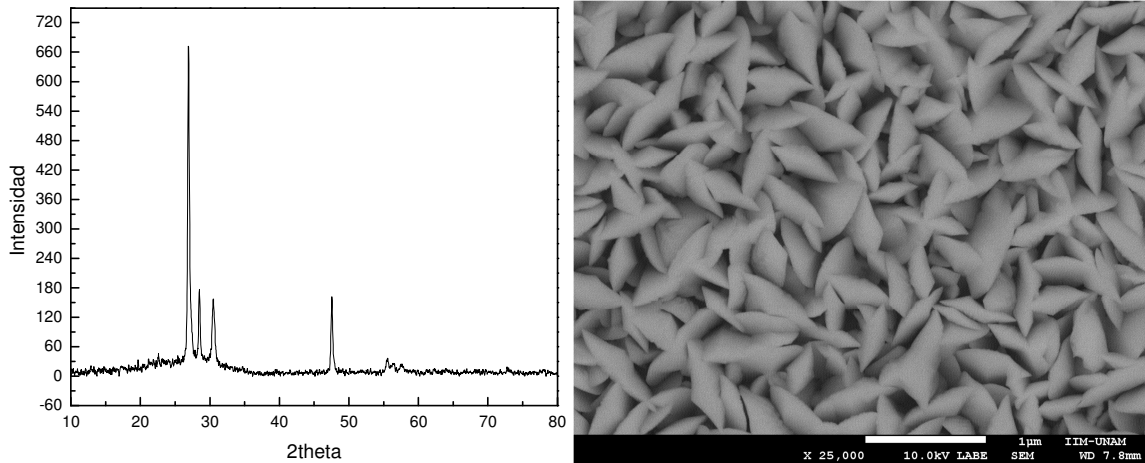
ZnS:Cu al 6%



ZnS:Cu al 10%



ZnS:Cu al 12%

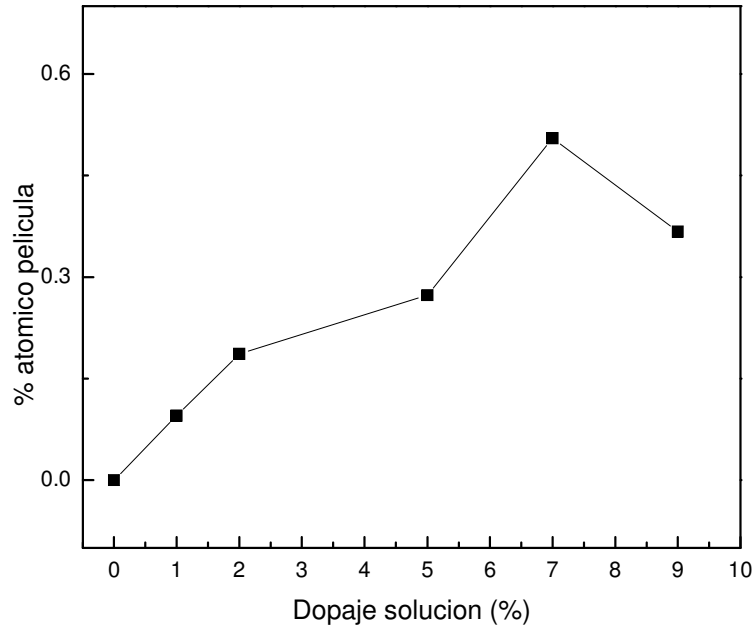


ZnS:Cu al 14%

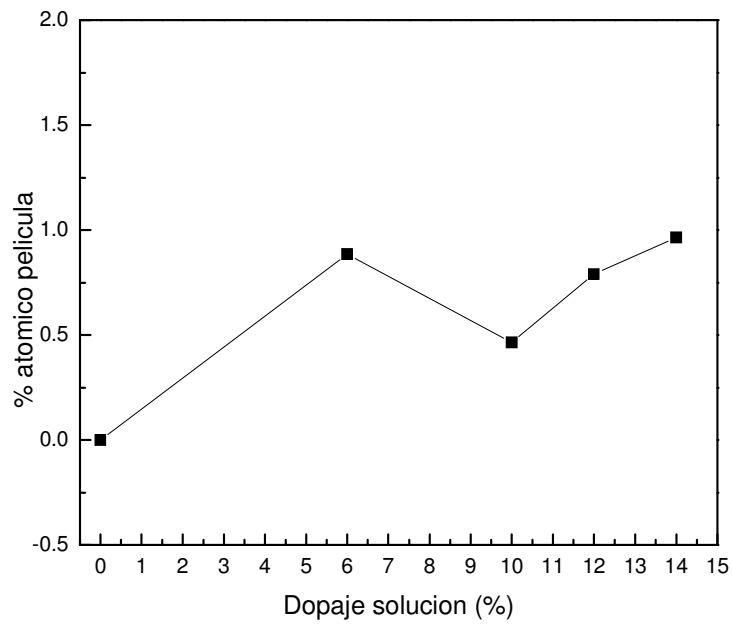
Figura 4.2. Comparación de difractogramas e imágenes de MEB para películas de ZnS:Cu

Para las películas de ZnS:Cu se observan cristales mucho más alargados y finos, con bordes bien definidos y un poco más orientados en su estructura). En todas las imágenes presentadas no se observaron dos diferentes fases, ya que la forma del cristal y su coloración (que pueden ser estructuras más claras u opacas) son iguales en toda el área analizada. Por lo tanto, se puede decir que el manganeso y el cobre se encuentran dentro de la estructura cristalina del ZnS y no formando un agregado metálico.

Para comprobar cómo cambia la concentración de cada uno de los dopantes en la película con respecto a la cantidad de dopaje agregado en la solución se usó la técnica de Espectroscopía de Energía Dispersada. En ambos casos se observó que la cantidad de impurezas incorporadas en la película fue mucho menor que la agregada a la solución, como se aprecia en las gráficas 4.3 en el caso del manganeso y 4.4 para el cobre.



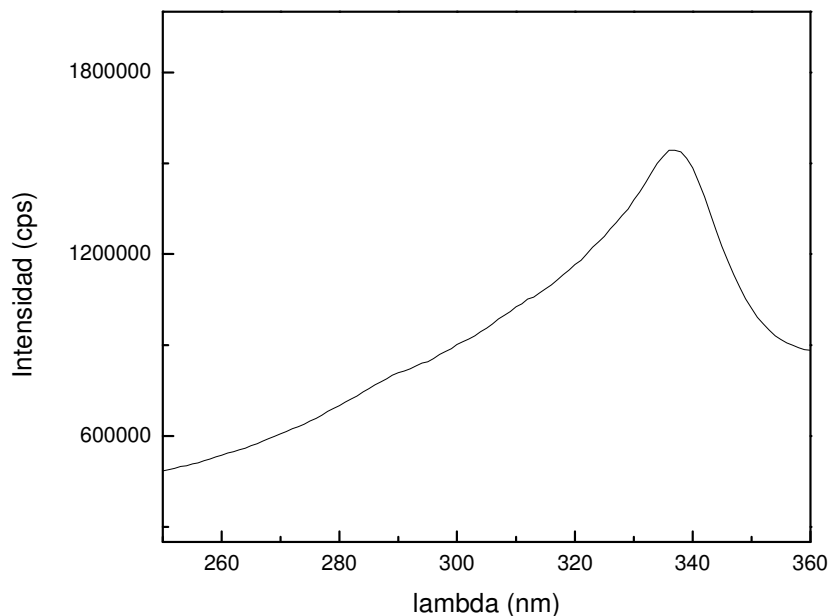
Gráfica 4.3. Cantidad de manganeso en la película con respecto al agregado en solución.



Gráfica 4.4 Cantidad de cobre en la película con respecto al agregado en solución.

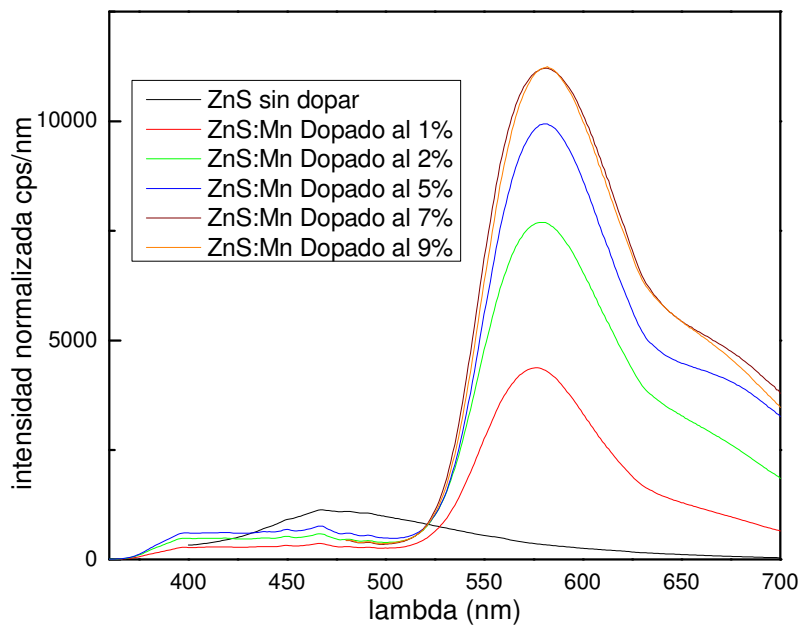
4.5 Fotoluminiscencia

Tanto el ZnS:Mn como el ZnS:Cu son materiales fotoluminiscentes. Para llevar a cabo el análisis de la energía que puede emitir las películas producidas primero fue necesario determinar que longitudes de onda pueden ser absorbidas por el material y las cuales podrían ocasionar traslapes entre los espectros de emisión y excitación. Por lo que se obtuvieron los espectros de excitación de las películas sintetizadas, como se ilustra en la gráfica 4.5 para la muestra SBZ3.

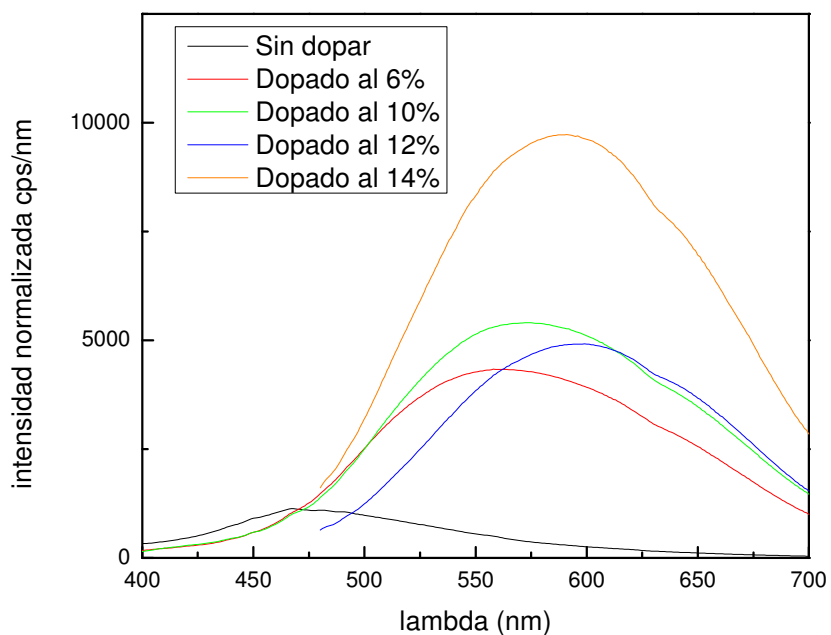


Gráfica 4.5. Espectro de excitación para la muestra SBZ3.

Para todas las películas se presentó un espectro de excitación similar con un máximo en 337 nm por lo que el rango de longitud de onda con el cual se obtuvo el espectro de emisión fue de 350 nm a 700 nm. Los espectros de emisión para las películas de ZnS:Mn y ZnS:Cu se presentan a continuación, en ambas gráficas se colocó el espectro de emisión de la película de sulfuro de zinc sin dopar para tener un marco de comparación.



Gráfica 4.6. Espectros de emisión de las películas de ZnS:Mn



Gráfica 4.7. Espectros de emisión para películas de ZnS:Cu

El máximo observado para la película de ZnS sin dopar fue en 397 nm mientras que para las películas de ZnS:Mn el máximo se encontró aproximadamente en 580 nm que corresponde a una emisión de color naranja. Para las películas de ZnS:Cu los máximos varían en un rango de entre los 558nm a los 590 nm, por lo

que con estas longitudes de onda se observa un corrimiento de los picos hacia el rojo.

En el caso de las películas de ZnS:Mn, el manganeso que se encuentra en forma de ion con una carga de 2+ se incorpora en la red cristalina del sulfuro de zinc en lugares donde se encuentran vacancias ya sean de azufre o de zinc. La excitación y decaimiento de este ion produce una luminiscencia aproximada en 585 nm, que está asociada con la transición entre los niveles 4T_1 y 6A_1 (ver apéndice 1). El aumento de la intensidad de los picos en esta posición se debe a la cantidad de dopante agregado a la red cristalina, ya que al existir un mayor número de iones 2+ de manganeso en la red, se producen un mayor número de decaimientos ocasionando que aumente la intensidad del pico en aproximadamente 580nm (Falcony, C., 1992).

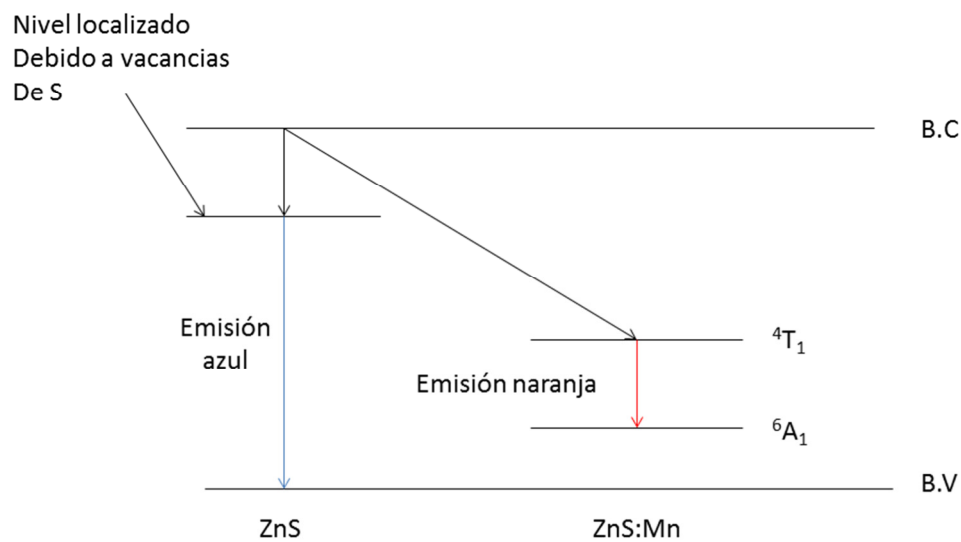


Figura 4.3. Emisión en ZnS y ZnS:Mn

Por otra parte el mecanismo adoptado por las películas de ZnS:Cu es un poco más complejo debido a que no sólo aumenta la intensidad del pico sino también el ancho de éste. El aumento del ancho puede deberse a la presencia de dos mecanismos diferentes de producción de luminiscencia, que ocasiona un traslape entre los picos característicos de estos dos mecanismos y por lo tanto se observa un continuo que lleva a un ensanchamiento del pico. Uno de los mecanismos es que el cobre ocupa las vacancias de zinc y azufre en la estructura cristalina del

sulfuro de zinc, mientras que para emisiones con mayores longitudes de onda se ha demostrado que en algunas ocasiones no sólo se dejan vacancias de azufre y zinc sino que estos átomos se encuentran de una manera intersticial en la red. Esto da como resultado estados localizados de los cuales al decaer un electrón se producen fotones de longitudes de onda cercanas al rojo (Falcony, C., 1992; Nemchenko, A.M, 1975; Bhattacharjee B., 2006).

Para finalizar el pico que presenta la película de ZnS sin dopar en 397nm se pueden deber a los electrones que estaban atrapados y que transitan de la banda de conducción a la banda de valencia (Bhattacharjee B., 2006).

4.6 Fotocatálisis

Para poder analizar los datos de espectrofotometría es necesario usar los máximos obtenidos en las gráficas de absorbancia para cada tiempo de muestreo. Posteriormente es necesario usar un modelo de una reacción aparente de primer orden para así obtener tanto el porcentaje de degradación como la constante de velocidad de degradación.

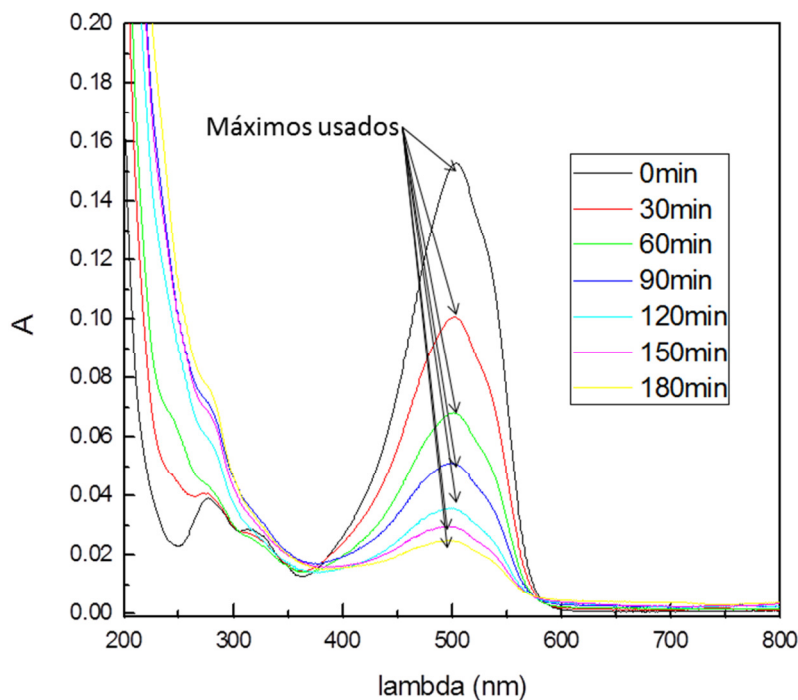
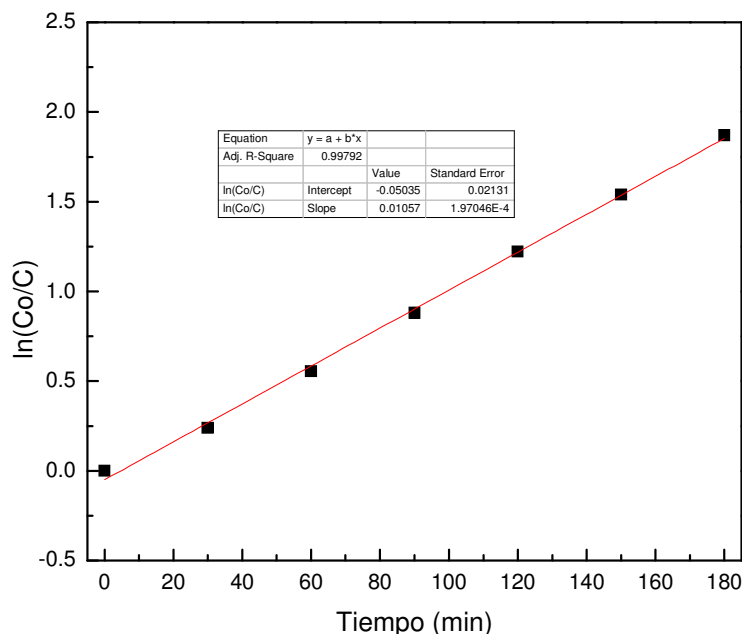


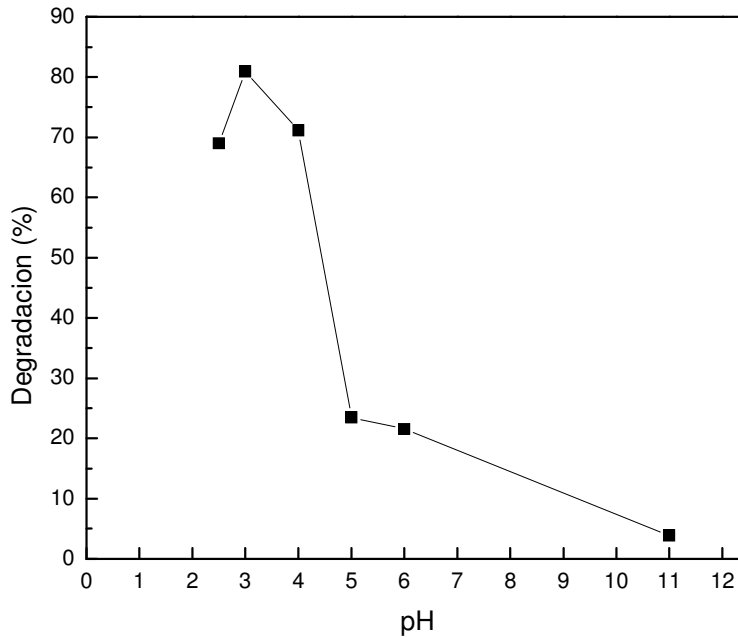
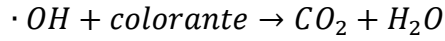
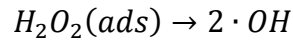
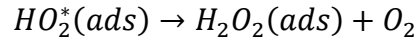
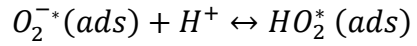
Figura 4.3 Degradación del colorante con respecto al tiempo



Grafica 4.8. Cinética de primer orden en la degradación del colorante

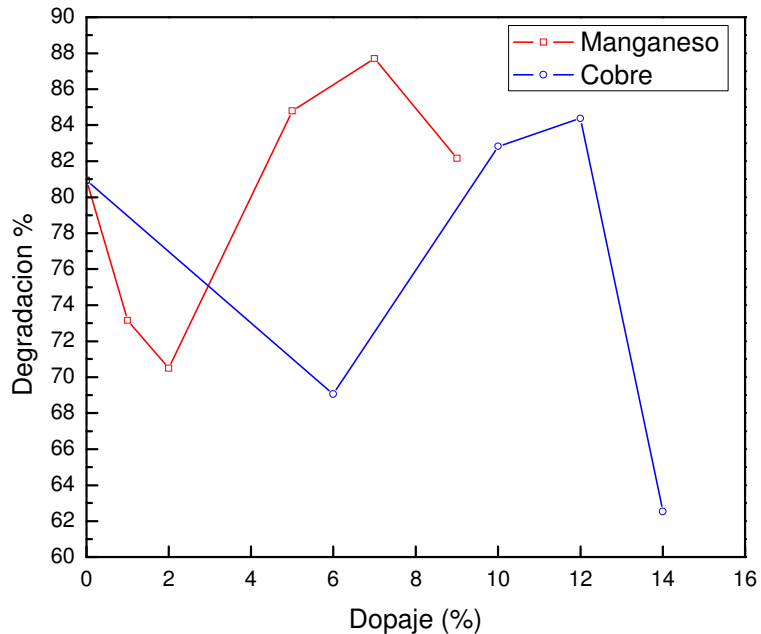
Usando este procedimiento lo que primero se hizo fue identificar a que valor de pH se llevaba a cabo una mayor degradación del colorante, por lo que para conocer este valor se usó la película de ZnS sin dopar y se puso a radiar con una lámpara de luz UV. Lo que se encontró es que cuando el pH es menor la degradación del colorante aumenta, sin embargo, el pH óptimo es de 3, ya que la degradación fue máxima.

En muchos trabajos se ha demostrado que a pH altos (alrededor de 8 a 10) la degradación es máxima debido a que se producen radicales hidroxilo que son los encargados de oxidar a los colorantes (Reza Pouretedal, H., 2009). Sin embargo, también se ha propuesto que la degradación a pHs bajos se debe a la producción de radicales HO_2 ya que al final de una serie de reacciones se obtienen los radicales hidroxilos que degradan a los colorantes (Al-Qaradawi, S., 2002; Rauf, M.A, 2009). Esto se puede observar en las siguientes ecuaciones:



Gráfica 4.9. Degradación de colorante respecto al pH

Ya obtenido el valor de pH óptimo se llevó a cabo la degradación de la solución de anaranjado de metilo con las películas de ZnS con cobre y manganeso con diferentes porcentajes de dopaje usando la lámpara UV. En este caso se observó un máximo de degradación para las películas de ZnS:Mn al 7% y ZnS:Cu al 12% ya que para porcentajes mayores se puede observar que hay una caída en la actividad que se puede deber a la saturación del material con el dopante. En este caso los porcentajes de degradación alcanzados por las películas dopadas con manganeso y cobre fue de 87.7% y 84.3%, respectivamente.



Gráfica 4.10. Degradación de colorante con respecto al porcentaje de dopaje

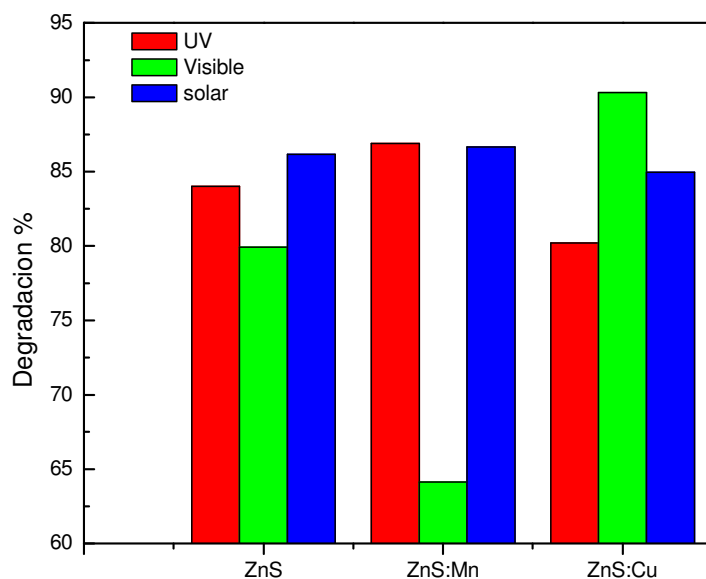
Cuando se determinó cuales son las películas dopadas con cobre y manganeseo que tienen una mayor actividad fotocatalítica, estas se pusieron a radiar con luces de diferente longitud de onda (ultravioleta, solar y visible) y que también se compararon con la película de sulfuro de zinc sin dopar.

Lo que se puede observar es que con luz ultravioleta y luz solar la película de ZnS:Mn al 7% es mejor que las películas de ZnS sin dopar y dopadas con cobre, ya que alcanza una degradación aproximada de 86.7% con ambos tipos de luz, mientras que con la luz visible, el que obtuvo una mayor degradación fue la película de ZnS:Cu al 12% con un porcentaje de degradación del 90.3%, lo que indica que no sólo tiene una actividad fotocatalítica alta en el intervalo de longitudes de onda en el visible sino que la degradación es mayor que con las otras dos fuentes de luz.

Esto posiblemente se deba a que como la brecha prohibida de estas películas es menor (3.2 eV), con la lámpara UV los electrones se excitan hasta niveles más energéticos en la banda de conducción. Los electrones sobreexcitados primero deben regresar a un estado de menor energía (borde de la banda de conducción) para poder reaccionar con las moléculas de colorante. Este decaimiento a niveles

más bajos se lleva a cabo mediante procesos no radiativos o fonones, que retrasan la interacción de dichos electrones con el medio, por lo que disminuye la efectividad del fotocatalizador. Por el contrario, cuando se ilumina con luz visible, la energía que se les proporciona a los electrones es justo la necesaria para que se lleven a cabo las reacciones óxido reducción con el medio y por eso se observa un incremento en la actividad.

Por otro lado, las películas de ZnS sin dopar y con un 7% de manganeso, y que tienen una energía de brecha prohibida de 3.4eV y 3.6 eV respectivamente, no pueden aprovechar la luz visible tan eficientemente ya que la mayoría de los fotones emitidos no tienen la energía necesaria para excitar el material, disminuyendo su actividad.



Gráfica 4.11. Degradación del colorante con diferentes fuentes de luz en el primer ciclo

Después de observar la actividad máxima que tienen estas películas, se llevaron a cabo múltiples ciclos de degradación para observar si la película es estable y si su actividad fotocatalítica no decae con respecto de la cantidad de degradaciones efectuadas.

Se hicieron 5 ciclos para cada película con cada una de las luces estudiadas. Los gráficos para cada una de las luces, en las cuales se comparan todas las películas y su estabilidad con respecto al número de ciclos obtenidos se muestran en la figura 4.4.

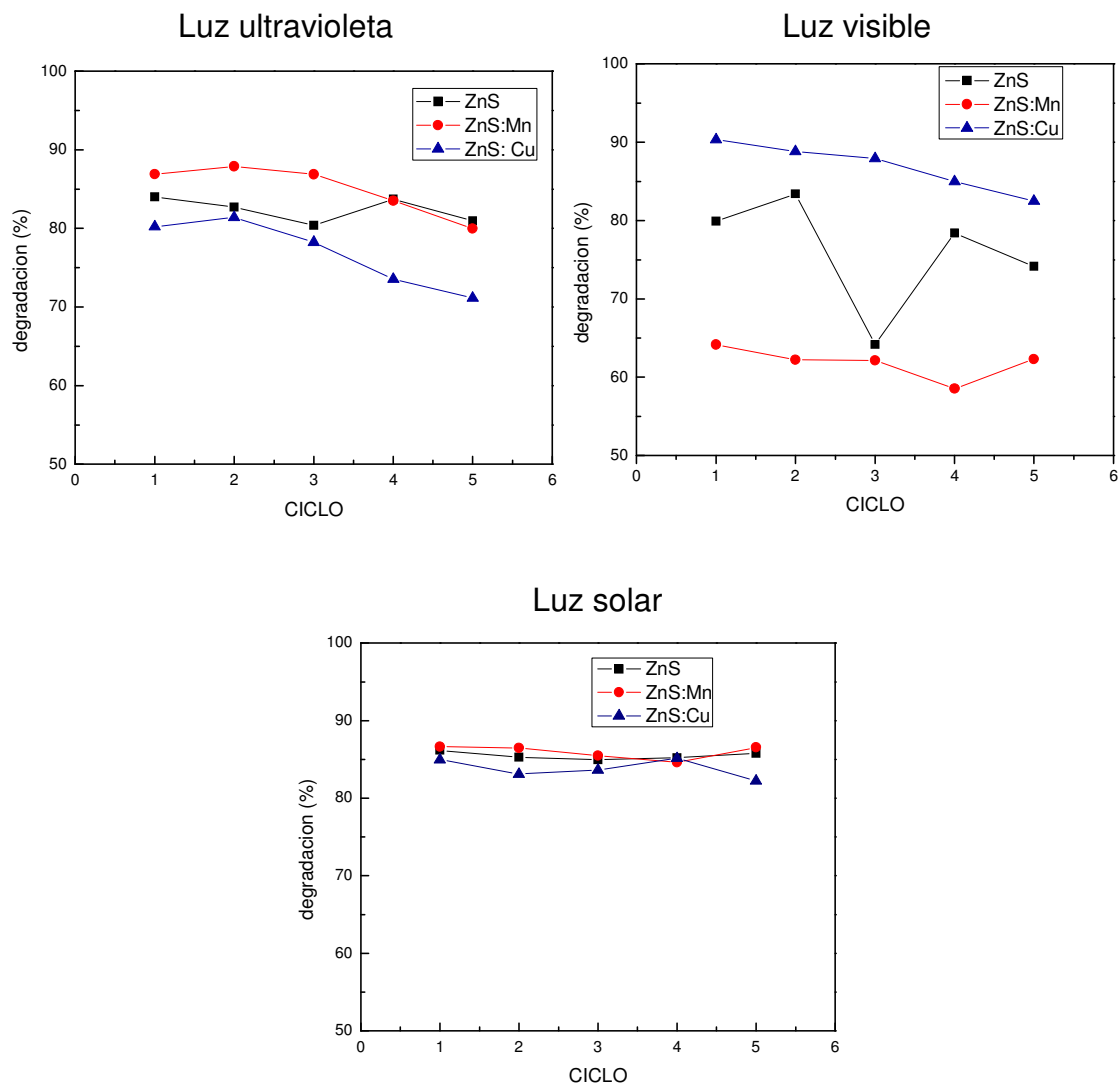


Figura 4.4. Ciclos de degradación con diferentes fuentes de iluminación.

En todos los casos se observa una caída de la actividad, pero aun así la actividad fotocatalítica es considerable ya que no cae más del 5% de su actividad inicial, por lo que podría considerarse que las películas son estables a una serie de

degradaciones y que no es necesario de un proceso adicional para recuperar esta actividad.

Con respecto a la gráfica de ciclos del ZnS sin dopar usando luz visible, se puede observar que hay un decaimiento en la actividad en el tercer ciclo y posteriormente en el cuarto ciclo hay una recuperación de ésta. Esto se puede deber a una saturación del material con colorante, debido a una limpieza inadecuada usando agua desionizada, y es por eso que después de lavar el material eficientemente antes del cuarto ciclo vuelve a recuperar su actividad.

Por otra parte se consideraron dos condiciones más, para observar como se veía afectada la cinética de reacción de degradación del colorante. Estas condiciones son: llevar a cabo la degradación sin presencia de luz (oscuridad) y con una lámpara que simula el espectro solar. En el caso de la prueba en la oscuridad, esta se llevó a cabo antes de los 5 ciclos de degradación, mientras que con la lámpara solar se efectuó la degradación después de los 5 ciclos. En la tabla 4.4 se comparan las tres condiciones con respecto a cada película.

Película	Degradación al sol (5°ciclo)	Degradación Oscuridad	Degradación Lámpara (6°ciclo)
ZnS	85.78%	4.47%	59.65%
ZnS:Mn al 7%	86.54%	1.72%	41.93%
ZnS:Cu al 12%	82.24%	0.85%	55.83%

Tabla 4.4. Degradación con diferentes condiciones de iluminación

Lo que se puede observar es que sino se ilumina el fotocatalizador no se lleva a cabo una reacción rápida del colorante, por lo que es necesario que las muestras estén iluminadas para poder llevar a cabo la degradación del colorante. Por otro lado, la diferencia entre la luz del sol y la luz solar simulada por la lámpara es diferente, ya que la luz del sol es de mayor intensidad y además dependiendo de

los días la cantidad de rayos UV es mayor, esto explica porque hay una diferencia significativa entre la luz natural y artificial.

5. Conclusiones

La técnica de rocío pirolítico permite sintetizar películas de sulfuro de zinc ya sea dopadas con cobre y manganeso o sin dopante. Es una técnica sencilla con la cual se pueden controlar las propiedades físicas y químicas de las películas.

En este trabajo se demostró que hay 3 variables que hay que tomar en consideración dependiendo de que propiedades físicas se deseen obtener en la película. Es

tas tres variables de proceso son: la temperatura de depósito, el tiempo de depósito y las propiedades fisicoquímicas de la solución precursora.

Usando una solución precursora que contiene 0.1 M de acetato de zinc y 0.1M de dimetiltiurea se obtiene una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita. Con respecto a la naturaleza del dopante agregado se puede o no tener cambio en la estructura cristalina del sulfuro de zinc. En el caso del manganeso la estructura no se ve afectada por la cantidad de manganeso en la película. Mientras que para el cobre si existe un cambio en las orientaciones que los cristales presentan. El tamaño de los cristales no se ve afectado por la naturaleza de la solución, sino que este tamaño depende del tiempo y la temperatura de depósito.

Con respecto a sus propiedades ópticas, el sulfuro de zinc dopado con cobre y manganeso presenta fotoluminiscencia. En ambos casos los fotones emitidos tienen una longitud de onda que corresponde a una emisión en el naranja (emisión en el visible). Esta propiedad se debe a las deficiencias en la red y cómo ocupa el dopante esta posición en la estructura.

También se determinó que las películas presentan una buena actividad fotocatalítica cuando la solución tiene un pH de 3. Para mejorar aun más la actividad fotocatalítica fue necesario dopar las películas de manganeso y cobre con un 7% y 12% respectivamente. La película de sulfuro de zinc con manganeso presentó una mejor actividad fotocatalítica cuando se radia con luz ultravioleta y luz solar. Sin embargo la película de sulfuro de zinc que contenía cobre al 12%

degrado mucho más usando luz visible alcanzando un 90% de degradación en 3 horas.

Para todas las películas se considera que tienen una buena actividad fotocatalítica ya que degradan más del 80% del anaranjado de metilo presente en la solución. También estas conservan su actividad aunque sean sometidas a una serie consecutiva de degradaciones y no es necesario llevar a cabo algún proceso de recuperación de las películas para que continúen teniendo una buena actividad fotocatalítica.

En conclusión, la estructura del sulfuro de zinc depende de la naturaleza de la solución precursora, también presenta propiedades ópticas ya que estas películas son fotoluminiscentes y por otra parte puede ser usadas como fotocatalizador para degradar compuestos orgánicos complejos, como lo es el anaranjado de metilo degradando el 80% de este en un periodo relativamente corto comparado con otros métodos de remediación del agua contaminada por colorantes.

Apéndice 1

Diagramas de Tanabe-Sugano

Los diagramas de Tanabe- Sugano son usados en química de coordinación para predecir absorciones en la región UV-visible del espectro electromagnético de compuestos de coordinación.

El eje x de un diagrama de Tanabe-Sugano se expresa en términos del parámetro Dq o Δ , que es la diferencia de energía entre los orbitales d producida por diferentes ligandos, dividido entre el parámetro de Racah B que describe la energía de repulsión entre los electrones en un átomo. Mientras que el eje y está dado por la energía E también dividida entre el parámetro B .

En estos diagramas cada línea corresponde a un estado electrónico y el doblado de ciertas líneas en el diagrama se debe a las interacciones en las configuraciones de los estados excitados, que puede observarse en la figura 7.1. A cada estado se le asigna una etiqueta que corresponde con una operación de simetría en la molécula, de acuerdo con la siguiente convención:

A – cuando la rotación alrededor del eje principal es simétrica

B – cuando la rotación alrededor del eje principal es asimétrica

E y T – son estados degenerados dobles y triples, respectivamente.

El manganeso es conocido como un ion activo o centro luminiscente al encontrarse en semiconductores de brecha ancha. Este tiene un número de oxidación de 2+, es un ion d^5 y su estado base se representa con la notación 6A_1 (es.wikipedia.org). La luminiscencia típica que produce el Mn^{2+} debido al decaimiento del electrón corresponde a la transición del estado 4T_1 al 6A_1 . Esta transición produce un fotón con una longitud de onda en el naranja.

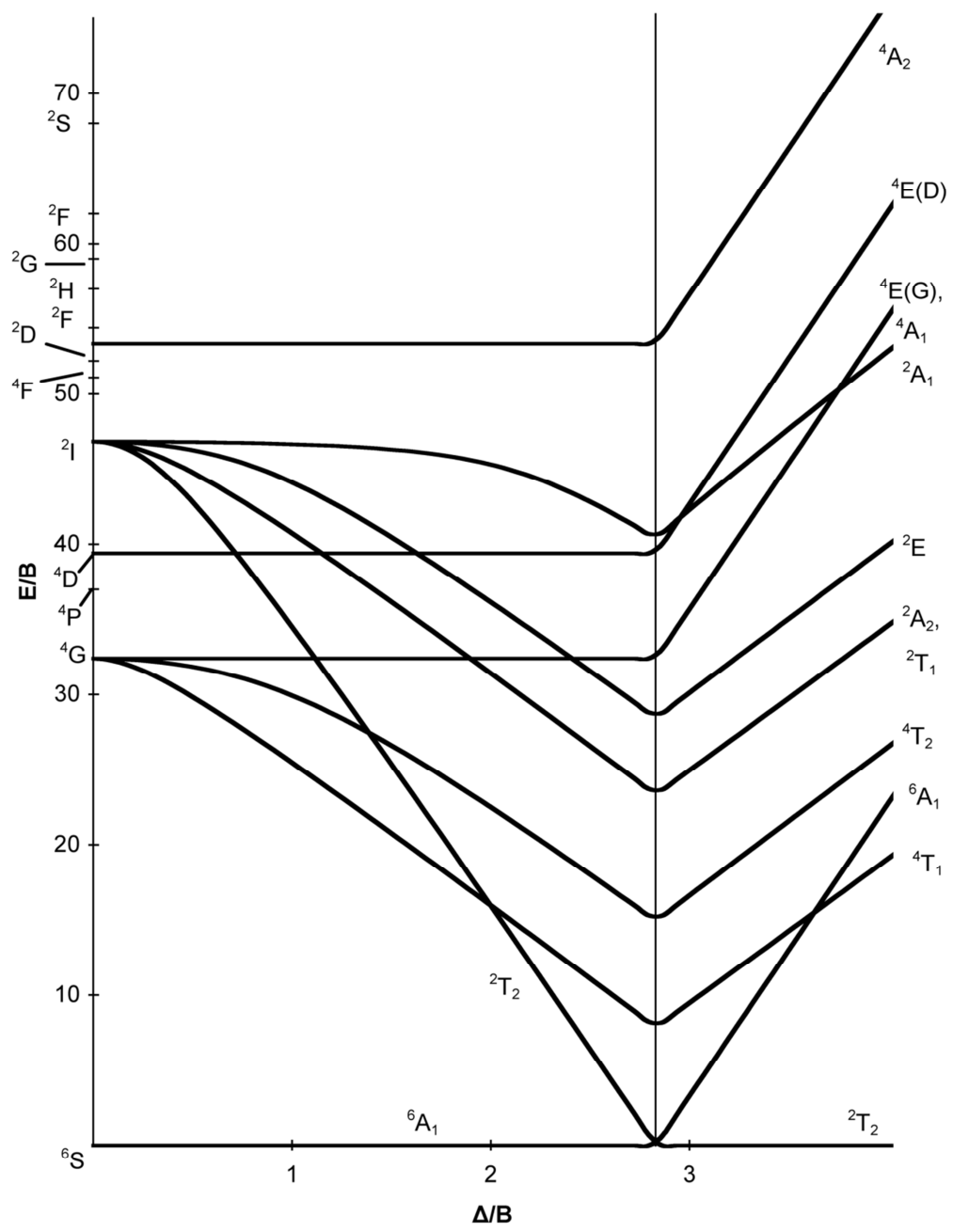


Figura 7.1. Diagrama de Tanabe-Sugano para un ion d^5

Apéndice 2

Espectro luz solar y lámparas UV y visible

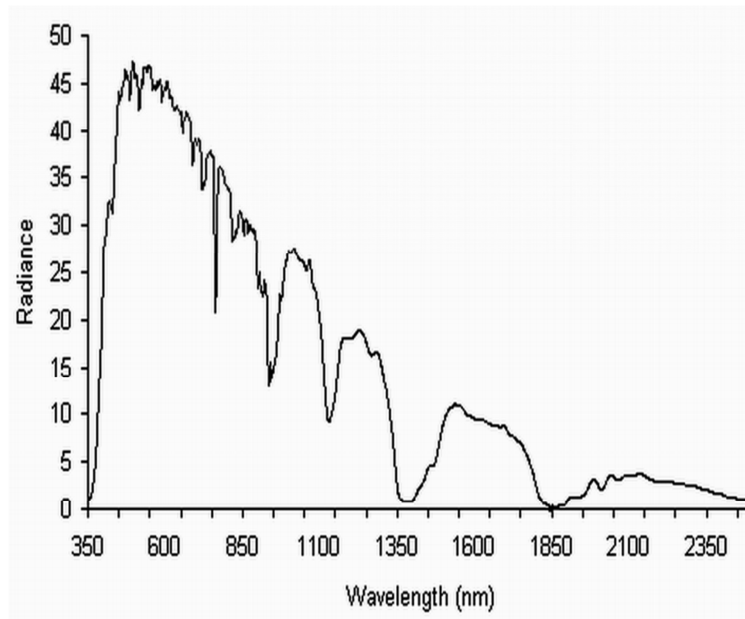


Figura A3.1. Espectro luz solar

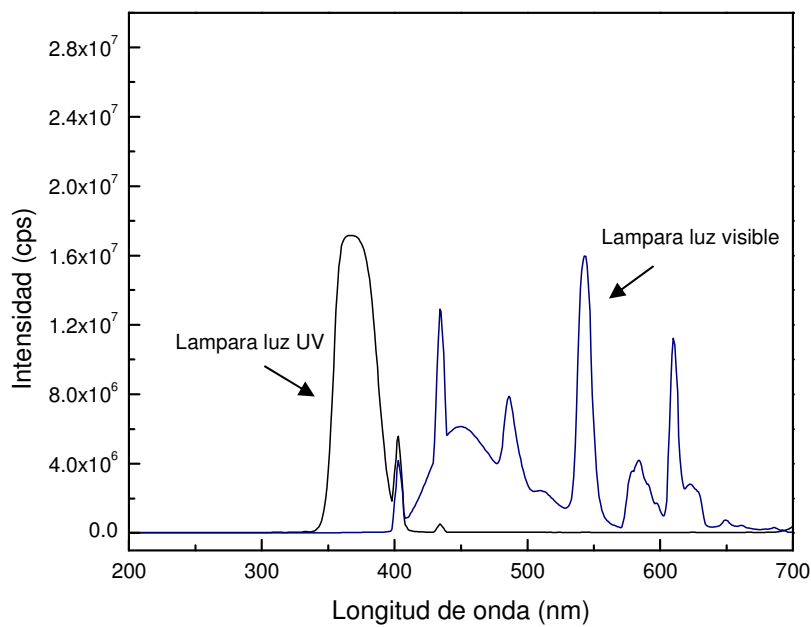


Figura A3.2. Espectros de las lámparas de luz visible y luz UV

Apéndice 3

Glosario de términos

Letras griegas	
α	Constante de atenuación
β	Factor de fase
λ	Longitud de onda del rayo incidente
π	Número pi (3.1416)
θ_1	Ángulo ligeramente mayor al ángulo de Bragg
θ_2	Ángulo ligeramente menor al ángulo de Bragg
θ_{br}	Ángulo de Bragg
Letras minúsculas	
d	Espacio interplanar
j	Numero imaginario i
k_a	Constante de equilibrio para el reactivo
k_{apa}	Constante aparente de primer orden
k_r	Constante especifica de rapidez de reacción para la oxidación de reactivos
n	Orden de difracción
r	Rapidez de reacción
r_1	Coefficiente de reflexión de la parte superior de la Película
r_2	Coefficiente de reflexión de la parte interior de la Película
r_3	Coefficiente de reflexión de la parte posterior de la Película
t	Tiempo
t_g	Tamaño de grano
Letras mayúsculas y símbolos	
%	Porcentaje de peso atómico al cual se quiere dopar la película de interés
(m+1)	Cantidad de longitudes de onda fuera de fase debido al ángulo θ_1
(m-1)	Cantidades de longitudes de onda fuera de fase debido al ángulo θ_2
(S-C) ⁺	Complejo sustrato-colorante
h_{bv}^+	Huecos de la banda de valencia
e_{bc}^-	Electrones de la banda de conducción
A	Absorbancia

A_o	Absorbancia inicial
A_r	Amplitud rayo incidente
A_{refl}	Amplitud del rayo reflejado
A_{refr}	Amplitud del rayo refractado
B	Ancho del pico de difracción a la mitad de su altura
C	Concentración
C_o	Concentración inicial
D	Constante transicional
E	Energía fotón
E_F	Energía de Fermi
E_g	Energía de brecha prohibida
FW	Peso molecular de cloruro de manganeso o cobre
$h\nu$	Luz (cualquier longitud de onda)
$h\nu_f$	Energía del fotón incidente en eV
I	Intensidad del rayo reflejado
I_1	Intensidad de la reflexión de la superficie superior
I_2	Intensidad de la reflexión de la superficie interna
I_{max}	Intensidad máxima del rayo reflejado (experimental)
I_{min}	Intensidad mínima del rayo reflejado (experimental)
I_o	Intensidad del rayo incidente
R	Reflectancia experimental
R_{max}	Reflectancia máxima obtenida (experimental)
R_{min}	Reflectancia mínima obtenida (experimental)
S	Centros activos
V	Volumen de la solución en litros
Nomenclatura en figuras	
-	Electrones
+	Huecos
B.C	Banda de conducción
B.V	Banda de valencia

6. Bibliografía

- Afifi, H.H, Mahmoud, S.A, Ashour, A.: "Structural study of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis". *Thin solid films*, **263**, 1995, p. 248-25.
- Al Qaradawi, S., R. Salman, S.: "Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound". *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, **148**, 2002, p.161-166.
- Alexiadis, A., Mazzarino, I., "Design guidelines for fixed-bed photocatalytic reactors", *Chemical Engineering and Processing*, **44**, 2005, p. 453-459
- Bayramoglu, M., Eyvaz, M., Kobya, M., "Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: Economical evaluation", *Chemical Engineering Journal*, **128**, 2007, p.155-161.
- Ben Nasr, T., Kamoun, N., Guasch, C.: "Structure, surface composition, and electronic properties of zinc sulphide thin films". *Materials chemistry and physics*, **96**, 2006, p.84-89.
- Bhattacharjee, B., Lu, C.: "Multicolor luminescence of undoped zinc sulfide nano crystalline thin films at room temperature". *Thin solid films*, **514**, 2006, p.132-137.
- Casabó I Gispert, J. (2004). "Estructura y enlace químico". Reverté, S.A., España, 2004. p. 308-311.
- Comisión Nacional del Agua. (2011). "Estadísticas del agua en México". Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales, México, 2011. p.
- Cullity, B.D, Stock, S.R.: "Elements of X-ray Diffraction". Prentice Hall, USA, 2001, p. 89-121.
- Elidrissi, B., Addou, M., Regragui, M., Bougrine, A., Kachouane, A., Bernéde, J.C.: "Structure, composition, and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis". *Materials Chemistry and Physics*, **68**, 2001, p. 175-179.
- <http://blog.condorchem.com/content/uploads/2011/10/electrocoagulacion-caso-practico.pdf>

- <http://es.wikipedia.org>
- http://en.wikipedia.org/wiki/Tanabe-Sugano_diagram
- <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/21199/capitulo2.pdf>
- Falcony, C., Garcia, M., Alonso, J.C.: "Luminescent properties of ZnS:Mn films deposited by spray pirolisis". *J. Appl. Phys.*, **72** (4), 1999, p.1525-1527.
- Fox, M.: "Optical properties of solids". Oxford, Inglaterra, 2001, p. 92-103.
- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A., "TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects", *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**(12), 2005, p. 8269-8285.
- Hernandez, L., Gonzales, C.: "Introducción al análisis instrumental". Ariel, España, 2002, p. 45-74.
- Kitai, A.H.: "Solid state luminescence theory, materials and devices". Chapman Hall, Gran Bretaña, 1993, p.59-73.
- Kumar, V., Sharma, S., Sharma, T.P, Singh V.: "Band gap determination in thick films from reflectance measurements". *Optical Materials*, **12**, 1999, p. 115-119.
- Lodha, B., Chaudhari, S., "Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions", *Journal of Hazardous Materials*, **148**, 2007, p. 459-466.
- López, M.C, Espinos, J.P, Martín, F., Leinen, D., Ramos-Barrado, J.R.: "Growth of ZnS thin films obtained by chemical spray pirolisis: The influence of precursors". *Journal of Crystal Growth*, **285**, 2005, p. 66-75.
- Nemchenko, A.M.: "Luminescence of ZnS:Cu in the red region". *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, **22**(3), 1975, p.674-681.
- Ni, M., Leung, M.K.H, Leung, D.Y.C, Sumathy, K., "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **148**, 2007, p. 459-466.
- Perednis, D., Gauckler, L.J.: "Thin film deposition using spray pyrolysis". *Journal of electroceramics*, **14**, 2005, p. 103-111.

- Piispanen, M., Hupa, L., “Comparision of self-cleaning properties of three titania coatings on float glass”, *Applied Surface Science*, **258**, 2011, p. 1126-1131
- Rauf, M.A, Salman, S.: “Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution”. *Chemical engineering Journal*, **151**, 2009, p. 10-18.
- Red CYTED VIII-G.: “Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea”. Miguel A. Blesa, Argentina, 2001, p.79-101.
- Resnick, R., Halliday, D., Krane, K.S.: “Física: volumen 2”. Editorial continental, México, 2005, p. 1112-1114
- Reza Pouretdal, H., Norozi, A., Hossein, M. Semmani., A.: “Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes. *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 2009, p.674-681.
- Runyan, W.R.: “Semiconductor Measurements and instrumentation”. Mc Graw Hill, USA, 1975, p.181, 245-250.
- Vergili, I., Kaya, Y., Sen-Unal, B., Gonder, Z., Aydiner, C., “Techno-economic analysis of textile dye bath wastewater treatment by integred membrane processes under zero liquid discharge approach”, *Resources, Conservation and Recycling*, **58**, 2012, p. 25-35.
- www.answers.com/topic/membrane-distillation
- www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/m127ssa14.html
- www.scitec.uk.com/uvphotodiodes/notas