



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLVOS
LUMINISCENTES DE ÓXIDO DE ZINC
ACTIVADOS POR TIERRAS RARAS (ZnO:TR)”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

LIC. FÍS. ELÍAS MARCELO TEJEDA AGUIRRE

Tutor: Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores



Ensenada, B.C., México. 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Dedicatoria

*Para mi madre Gloria
mis hermanas Celia y Gloria
mis sobrinos Hugo Antonio, Estefanía y Karla
y a la memoria de mi padre Marcelo*

Agradecimientos

Para el Dr. Gustavo A. Hirata por su paciencia, apoyo y motivación. Gracias Gustavo porque siempre buscaste y encontraste la mejor forma de ayudarme; todo eso fue fundamental en mi estancia en Ensenada.

Al Dr. Néstor Perea porque fuiste un pilar en mi formación, gracias por transmitirme siempre tus conocimientos y sobre todo por tu amistad.

Al Dr. Óscar Edel Contreras, Dr. Wencel de la Cruz por su completa disposición a asesorarme en mi formación profesional. Un reconocimiento muy especial para el Dr. Donald Homero Galván, que como tutor siempre conté con su apoyo incondicional.

A los miembros del jurado evaluador de esta tesis: Dr. Leonel Cota, Dr. Mario Farías y Dr. Roger Cudney por su tiempo y dedicación en la revisión de este trabajo.

Al personal técnico del Centro de Nanociencias y Nanotecnología UNAM: Eloisa Aparicio, Francisco Ruiz, Eric Flores, Israel Gradilla, Gumesindo Vilchis, Alejandro Tiznado, Jorge Palomares, Víctor García, Pedro Casillas, Margot Sainz, Juan Antonio Peralta y Enrique Medina.

Para mis amigos Carlos Gallardo, María Teresa Romero, Alfredo González, Sharon Sandoval, Francisco Ruiz, su amistad es uno de los logros más preciados que tengo de Ensenada.

Для Инга Владимировна, благодарю вас за ваш энтузиазм, ваша поддержка, и многое другое прекрасные воспоминания, что я всегда буду помнить

Y a todos mis compañeros y amigos del CNyN Ensenada de los que guardo recuerdos entrañables. Gracias por su amistad y sus muestras de cariño.

Muchas gracias a toda mi familia... los quiero mucho.

Tabla de contenido

1	<i>Introducción</i>	1
1.1	Sobre el ZnO	2
1.2	Sobre Eu^{3+} y Eu^{2+}	4
1.3	Luminiscencia	5
1.4	Preparación de muestras	7
1.4.1	Métodos de síntesis	7
1.4.2	Método de síntesis por combustión	8
1.4.3	Preparación de muestras por método síntesis por combustión	9
1.4.4	Preparación de muestras por método óxido-reducción a base de nitratos	12
1.4.5	Tratamiento térmico de las muestras	14
1.5	Técnicas de caracterización	14
1.5.1	Difracción de rayos-X (XRD).	15
1.5.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	17
1.5.3	Fotoluminiscencia (PL)	18
1.5.4	Espectroscopía de absorción de UV-visible	20
1.5.5	Espectroscopía de fotoemisión de rayos-X (XPS)	21
1.5.6	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)	23
2	<i>Análisis y discusión de datos experimentales</i>	25
2.1	Estructura cristalina y morfología	25
2.1.1	Difracción de rayos X	25
2.1.2	Tamaño de grano	28
2.1.3	Corrimiento del pico asociado al plano (101) debido al Eu	29
2.1.4	Morfología	30
2.2	Estequiometría de las muestras	32
2.2.1	Concentraciones atómicas	32
2.2.2	Proporción de especies Eu^{2+} y Eu^{3+} obtenidos a partir de XPS	35

2.3	Análisis de absorción UV-Visible	39
2.4	Análisis de fotoluminiscencia	44
2.4.1	Análisis comparativos de emisión y excitación para muestras de ZnO puro (referencia)	45
2.4.2	Análisis de excitación-emisión para muestras con Eu incorporado	47
2.4.3	Análisis de excitación-emisión para el ión activador Eu^{3+}	52
2.4.4	Análisis de excitación - emisión de defectos de la red en ZnO	56
3	<i>Conclusiones</i>	61
3.1	Síntesis	61
3.2	Caracterización	61
4	<i>Referencias</i>	64
<i>Apéndice – Fichas JCPDS de difracción de rayos X para muestras</i>		

1 Introducción

El principal interés en la elaboración de esta investigación es analizar y discutir las características fotoluminiscentes del óxido de zinc activado con europio. Este trabajo se centró en analizar las variables que toman parte en el carácter fotoluminiscente del ZnO:Eu, como lo son: las vacancias de oxígeno y zinc; así como las concentraciones de europio incluido en las muestras y el efecto que produce el tratamiento térmico sobre las muestras.

A continuación se resaltan los aspectos importantes del ZnO para su estudio científico y aplicaciones tecnológicas.

En años recientes, ha surgido un creciente interés en el óxido de zinc (ZnO) como material semiconductor debido a sus características promisorias para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

El ZnO es un buen candidato para competir con las tecnologías basadas en nitruro de galio (GaN) por tener características similares; por ejemplo: su comportamiento ferromagnético, ambos son semiconductores de brecha energética directa; además de recientes reportes de síntesis de semiconductores de ZnO tipo-p, y la creciente disposición de sustratos de ZnO de alta calidad [1].

Una técnica utilizada para sintetizar ZnO:Eu en este trabajo es síntesis por combustión, que ha probado ser un excelente método de bajo costo para la fabricación de polvos de alta cristalinidad y pureza.

1.1 Sobre el ZnO

El óxido del zinc (ZnO) es un semiconductor muy versátil que se utiliza en varistores, electrodos transparentes, transductores piezoeléctricos, sensores de gas y en dispositivos de despliegue (televisores). Después del reciente logro de obtener ZnO tipo-p estable, se considera como un buen candidato para la optoelectrónica de dispositivos emisores de azul-ultravioleta (UV), incluido el láser; que puede competir con tecnología basada en GaN (nitruro de galio).

La iluminación de estado sólido se refiere a la generación de la luz blanca, azul o de una emisión de un diodo emisor de luz ultravioleta (LED UV). Desde el descubrimiento del LED azul por Nakamura en los años 90 y el desarrollo subsecuente de la comercialización del diodo emisor de luz blanca, la investigación se ha centrado en mejorar estos LED's basados en GaN y los fósforos asociados usados en el dispositivo. En los productos comerciales, los LEDs basados en GaN se combinan con un material luminiscente que absorbe la parte de la luz azul y a su vez emite una luz amarilla. La combinación de la luz amarilla con azul da lugar a luz blanca.

El óxido del zinc es un semiconductor con banda prohibida directa ($E_g=3.4$ eV) y cristaliza en la estructura hexagonal tipo wurtzita con parámetros de red $a = 0.325$ nm y $c = 0.512$ nm. Los átomos del zinc (Zn) se coordinan tetrahedralmente con cuatro átomos de oxígeno (O) (como se aprecia en la Figura 1), con una hibridación significativa de los estados del Zn tipo-d con los estados del O tipo-p.

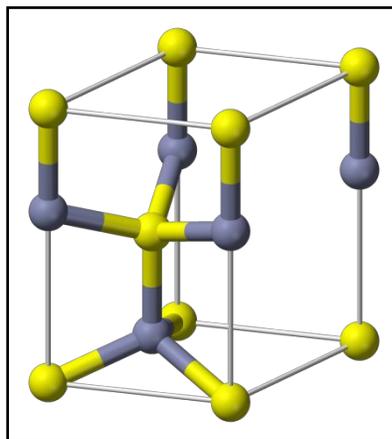


Figura 1 Estructura cristalina tipo wurtzita para el óxido de zinc tipo hexagonal

El ZnO puro (o dopado con los metales del grupo III) es generalmente un semiconductor del tipo-n debido a la presencia de vacancias de oxígeno, sitios intersticiales del Zn y/o de las impurezas de H [2, 3]. Existe una emisión (a temperatura ambiente) cuando se excita con energías mayores al valor de la banda prohibida debida a la formación de excitones libres (apareamiento tipo hidrogenoide de un electrón y un hueco) cuya energía de enlace de 60 meV [4]. El óxido de zinc con vacancias de oxígeno (ZnO:Zn) emite luz en una banda ancha centrada en 530 nm y se utiliza en monitores de TV. La emisión verde se cree que es debida a la recombinación de electrones libres con las vacancias de oxígeno [5, 6 y 7]. La recombinación radiativa de los electrones atrapados en los donores – impureza con niveles de energía dentro de la brecha prohibida y muy cercanos al borde de banda de conducción– con los huecos atrapados en los aceptores –mismo concepto de donador pero cercano al borde de banda de valencia– puede ser la más probable. Una banda de fluorescencia de baja intensidad (amarilla) se observa en ZnO; sin embargo, no hay un consenso claro sobre el origen de esta luminiscencia aún cuando se ha estudiado bastante teórica y experimentalmente [8, 9 y 10].

Debido a la obtención reciente de ZnO tipo-p estable se abre la posibilidad, en el futuro cercano, de fabricar uniones p-n (y subsecuentemente dispositivos optoelectrónicos) basados en ZnO, incluyendo sistemas de iluminación de estado sólido [11, 12, 13 y 14].

Algunas de las ventajas del ZnO sobre el GaN son la disponibilidad de monocristales de alta calidad, una alta energía de enlace excitónica (~ 60 meV) y una tecnología más simple de crecimiento de cristales, por lo que potencialmente, el resultado es un costo más bajo de producción.

Un nicho importante es la fabricación de electrodos o transistores de películas delgadas transparentes. Al controlar el nivel de dopaje se puede ajustar y pasar de aislante, semiconductor tipo-n o metal manteniendo su transparencia; lo cual es deseable en dispositivos de pantallas planas y celdas solares [1].

Un problema a resolver es la dificultad crecer películas delgadas de ZnO tipo-p; aunque se han reportado algunos métodos, es aún controversial este resultado por lo que se necesita más estudio sobre este tema y es una de las líneas de investigación más intensas en el ZnO ya que no se ha reportado aún un método

confiable y reproducible. Esto representa un cuello de botella en el desarrollo general la tecnología de dispositivos optoelectrónicos a base de ZnO.

1.2 Sobre Eu^{3+} y Eu^{2+}

Los elementos del grupo de las tierras raras, al igual que el grupo de los actínidos, tienen uno de los espectros ópticos más complicados. La causa principal de este fenómeno es la capa electrónica 4f, la cual está incompleta. Dentro de esta capa se producen un gran número de transiciones [15]. La característica principal de este grupo son las líneas de absorción o emisión en el espectro UV-visible.

De este grupo de elementos, los iones Eu^{3+} y Eu^{2+} han sido muy estudiados y reportados en la literatura.

Las configuraciones electrónicas en sus estados basales se muestran a continuación:

Para Eu^{3+} es $\text{Xe} + 4f^6$; el acomodo de los espines de los electrones 4f es: $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$. El desapareamiento de sus espines da como resultado un valor de momentum angular de espín $S=3$.

El momentum angular orbital $L=3$. El momentum angular total $J= S - L = 0$

Para Eu^{2+} es $\text{Xe} + 4f^7$; el acomodo de los espines de los electrones 4f es: $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$. El desapareamiento de sus espines da como resultado un valor de momentum angular de espín $S = 7/2$.

El momentum angular orbital $L = 0$. El momentum angular total $J= S + L = 7/2$

Los electrones de la capa 4f no son los más externos; estos están resguardados por las capas llenas $5s^2$ y $5p^6$, las cuales le proporcionan un escudo de los campos externos u otras capas electrónicas. Por tal situación, los iones de tierras raras son perturbados en muy poca medida cuando están inmersos en una red cristalina.

En el caso divalente las transiciones son dipolarmente permitidas, por ende, 10^6 veces más intensas en comparación a su contraparte trivalente. El estado trivalente, es por mucho, más común que el caso divalente.

1.3 Luminiscencia

El fenómeno de luminiscencia, en términos generales, es el mecanismo físico en el cual un material se estimula (excitación electrónica) al recibir energía y como resultado emite radiación electromagnética en el intervalo ultravioleta-visible-infrarrojo del espectro. Existen distintos medios de estimulación para los materiales luminiscentes, algunos ejemplos:

Fotoluminiscencia: es debida a una estimulación por medio de radiación electromagnética; generalmente en el espectro ultravioleta cercano.

Catodoluminiscencia: es debida a la estimulación de un haz de electrones.

Electroluminiscencia: es debida a una excitación por medio de un campo eléctrico.

Quimicoluminiscencia: es debida a una excitación por medio de la liberación de energía en reacciones químicas.

Triboluminiscencia: es debida a energía mecánica.

El fenómeno luminiscente se ha clasificado de acuerdo con la duración de la emisión después de producirse la excitación. Generalmente, la luminiscencia puede ser caracterizada por el tiempo de decaimiento o rapidez con que decae la radiación electromagnética después de cesar la excitación (cuando la excitación se suspende existe un decaimiento de la luz emitida). Algunos de los términos usados para describir los tipos de luminiscencia [16] son:

Fluorescencia, cuando el tiempo para que la intensidad inicial de emisión decaiga $1/e$ (decaimiento exponencial) de su valor original es del orden de 10^{-3} segundos o menor.

Fosforescencia, cuando el tiempo para que la intensidad inicial de emisión decaiga un valor mayor a 10^{-3} segundos (y puede ser aún de horas).

Luminiscencia es el término general que se usa para describir todos los procesos luminiscentes.

Estos términos son frecuentemente intercambiados en la literatura. Sin embargo, el término general de luminiscencia será usado a lo largo de esta tesis a menos que se requiera especificar algún tipo de luminiscencia en particular.

Los materiales luminiscentes se pueden dividir en dos tipos: *intrínsecos* y *extrínsecos*. Los materiales luminiscentes intrínsecos son materiales puros; su luminiscencia está en función de la brecha de energía E_g que separa la banda de conducción de la banda de valencia del material. Los materiales luminiscentes extrínsecos son básicamente un material intrínseco impurificado; estas impurezas funcionan como aceptores y emisores, y generan estados dentro de la brecha prohibida de la red anfitrión.

Cuando se estimula un material luminiscente extrínseco; el emisor capta al electrón excitado. El electrón capturado libera su energía emitiendo fonones, que son vibraciones mecánicas y eventualmente un fotón, ver Figura 2. Este fotón tiene una longitud de onda característica y está dado por la ecuación de Einstein,

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

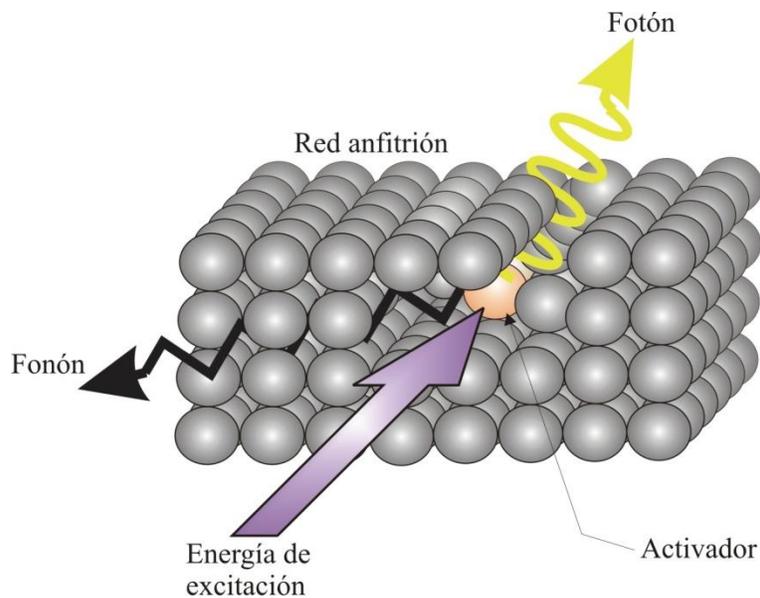


Figura 2 Esquema excitación-emisión de un material extrínseco

1.4 Preparación de muestras

Se prepararon ocho muestras de óxido de zinc con diversas concentraciones atómicas de Eu. De cada muestra se separó una parte para darle tratamiento térmico, lo cual nos dio un total de 16 muestras para caracterizar. Las concentraciones atómicas se muestran en la Tabla 1

Tabla 1 Porcentaje de dopaje atómico de las muestras de ZnO activadas con Eu

Nombre de la muestra	Concentración atómica de Eu (%)
RF01CB	0
M01CB	1
M02RX	2
M03CB	3
M04CB	4
M05RX	5
M07RX	7
M10RX	10

1.4.1 Métodos de síntesis

Para la síntesis de estas muestras, se utilizaron dos métodos:

- Método de síntesis por combustión
- Método de óxido-reducción a base de nitratos

1.4.2 Método de síntesis por combustión

Muchos grupos de investigación comenzaron con el uso de esta técnica para la preparación de materiales luminiscentes a mediados de la década de 1990 [18; 20; 17]. Lo atractivo de esta síntesis es la habilidad para producir materiales luminiscentes con alta pureza, cristalinidad y homogeneidad en sus tamaños de grano sin la necesidad de alta temperatura (≥ 1400 °C) ni complicadas técnicas de separación mecánica (trituration y pulverización). Otro de los aspectos de la síntesis por combustión es el tiempo requerido para el proceso comparado con otras técnicas.

La síntesis por combustión es un método relativamente nuevo y simple. El proceso inicia cuando el combustible genera una reacción química exotérmica que se auto-sostiene y se auto-propaga a través de la mezcla reactante (nitrato de metales y combustible); la extensión de la reacción depende del contenido de combustible y de la temperatura de ignición (energía de activación). El proceso de combustión es controlado por la relación entre el combustible y el agente oxidante, tipo de combustible, volumen de los precursores, velocidad de calentamiento y la temperatura de ignición [18].

Durante la fase de auto-propagación se descomponen los nitratos debido al calentamiento formando gases de óxidos de nitrógeno (NO_x) los cuales reaccionan con la hidracina (combustible). La fase gaseosa provoca una reacción exotérmica óxido-reducción llevándola inmediatamente a la zona de combustión adyacente donde se forman los óxidos de los metales (sólidos) y los gases secundarios (NO_x y vapor de agua).

Este proceso se sigue rápidamente a través de toda la mezcla precursora hasta que ha reaccionado la totalidad de la mezcla. El rápido incremento de la temperatura y el volumen de los gases generados durante la reacción dependen del contenido del combustible.

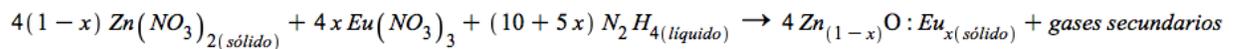
La naturaleza porosa del material depende de la distribución espacial del combustible en la mezcla precursora y de la cantidad de gases que son rápidamente generados durante la combustión; esto genera poros en el material del orden de los nanómetros a medida que se lleva a cabo la combustión [18, 19 y 20].

La temperatura de ignición (de 200 a 600 °C) influye de manera determinante en el valor de área superficial del polvo producido. A medida que aumenta la temperatura, la mezcla reacciona rápidamente y los gases producidos se liberan de igual forma, conduciendo a una eficiente desintegración de la mezcla, resultando valores altos de área superficial en los polvos producidos. Ekambaram y Patil [20] sintetizaron óxido de itrio por el proceso de combustión y encontraron que el área superficial del óxido depende del tipo de combustible usado, lo cual se atribuyó a las diferentes energías exotérmicas de los combustibles.

Una composición estequiométrica entre los nitratos de metal y el combustible, denotado como la relación oxidante/combustible, se presenta cuando todo el combustible puede reaccionar completamente con todo el nitrato de metal, de tal manera que no permanezcan residuos de combustible o nitratos de metal.

1.4.3 Preparación de muestras por método síntesis por combustión

Las muestras que se prepararon con este método fueron: RF01CB, M01CB, M03CB, M04CB. La reacción química para esta síntesis es la siguiente:



en donde x representa el valor de proporción atómica de Eu.

Se pesaron los siguientes nitratos comerciales y midió el volumen del combustible (hidracina):

- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- N_2H_4

en función del porcentaje atómico deseado de Eu y de la cantidad final de ZnO:Eu. La Tabla 2 muestra los valores de los pesos de los nitratos y volumen de combustible para cada muestra para obtener 5 gramos de producto final.

Tabla 2 Pesos y volúmenes de reactivos para muestras sintetizadas por el método de combustión

Muestra	Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O (gramos)	Eu(NO ₃) ₃ 6H ₂ O (gramos)	N ₂ H ₄ 10% en exceso (mililitros)
RF01CB	18.2758	0.0	5.4
M01CB	17.9026	0.2711	5.3
M03CB	17.1793	0.7966	5.2
M04CB	16.8287	1.0514	5.2

La ruta de preparación fue la siguiente:

1. Primero se pesan las masas de los nitratos dependiendo de la proporción de dopaje deseada (ver Tabla 2)
2. Se mezclan en solución acuosa en un vaso de precipitado; y se coloca en un agitador ultrasónico por un lapso breve (5 minutos) con la finalidad de que la mezcla de los nitratos de zinc y europio sea lo más homogénea posible.
3. Dentro de una campana de guantes, se le añade a la mezcla acuosa la proporción de hidracina calculada (ver Tabla 2) y se agita con suavidad el vaso.
4. Se coloca el vaso de precipitado dentro del reactor de presión, se cierra como lo marca el manual para su operación.
5. Después de ventilar argón por un lapso de 10 minutos a través del reactor de presión; se procede a incrementar la temperatura hasta un valor de 110 °C
6. El reactor deberá permanecer, en flujo de argón, en una temperatura entre 105 °C y 115 °C por un lapso de 15 minutos con el propósito de evaporar toda el agua en la solución acuosa.
7. Se cierran todas las válvulas de salida y se incrementa el flujo de argón hasta alcanzar una presión base de 120 psi.

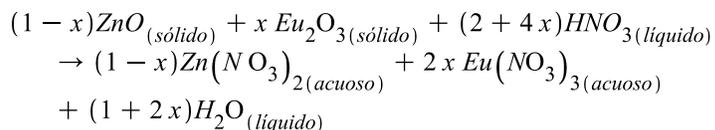
8. Se cierra la válvula de entrada del argón y se procede con una rampa de temperatura con valor final de 315 °C.
9. La reacción exotérmica suele ocurrir entre los valores de 270 °C y 305 °C. Conforme aumenta la temperatura se aprecia un aumento gradual de la presión como función del incremento de temperatura. Sin embargo, en el momento de la reacción exotérmica se aprecia aumento notable en la presión; ya que ésta es una reacción violenta y rápida.
10. Una vez ocurrida la reacción, se abren las válvulas de escape para dejar salir todos los gases residuales; lo cual ayuda a disminuir más rápido la temperatura del reactor. Es importante hacer notar que si no se dejan escapar los gases residuales y se procede a enfriar la muestra; ésta estará húmeda y con un fuerte olor a amoníaco



Figura 3 Reactor de presión Parr modelo 4842

1.4.4 Preparación de muestras por método óxido-reducción a base de nitratos

Las muestras que se prepararon con este método fueron: M02RX, M05RX, M07RX y M10RX. La reacción química para esta síntesis es la siguiente:



donde x representa el valor de proporción atómica de Eu.

Se pesaron los óxido reactantes y se midió el volumen del ácido nítrico (con 20% de exceso) en función de la proporción atómica de Eu deseada para preparar 5 gramos de ZnO:Eu como producto final; los valores correspondientes se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 Pesos y volúmenes de reactivos para muestras sintetizadas por el método óxido-reducción a base de nitratos

Muestra	ZnO (gramos)	Eu ₂ O ₃ (gramos)	HNO ₃ (Normalidad 15.3) 20% en exceso (mililitros)
M02RX	4.7887	0.2112	9.5
M05RX	4.4891	0.5108	9.3
M07RX	4.3002	0.6997	9.2
M10RX	4.0315	0.9684	9.1

La ruta de preparación fue la siguiente:

1. Se pesan las masas de ZnO y Eu_2O_3 dependiendo de la proporción deseada (ver Tabla 3)
2. Se disuelven en ácido nítrico dentro de un vaso de precipitado sobre una plancha eléctrica a una temperatura entre 60 °C a 70 °C y con un agitador magnético. Este proceso tarda alrededor de 35 minutos.
3. Se coloca la solución en una canoa de alúmina dentro de un horno tubular. Se inicia un flujo de oxígeno de 100 cc; al mismo tiempo se inicia una rampa de temperatura hasta alcanzar los 200 °C con la finalidad de evaporar el agua y sacar el vapor con el flujo de O_2 .
4. Después de permanecer 30 minutos a temperatura alrededor de 200 °C; se inicia otra rampa hasta 500 °C por un lapso de 4 horas. En esta etapa se realiza la totalidad de la reacción de oxidación de los nitratos.
5. Al final del proceso, se enfría hasta temperatura ambiente y se obtiene un polvo amarillo y fino.

1.4.5 Tratamiento térmico de las muestras

Todas las muestras se separaron en dos partes; a una de esas partes se le dio un tratamiento térmico en una mufla con una atmósfera de aire. La rampa térmica fue de 15 °C/min hasta llegar a una temperatura de 1000 °C y permanecer constante por un lapso de 60 minutos. El nombre de cada muestra con tratamiento térmico es el mismo que el de su contraparte sin tratamiento térmico con la diferencia de una “T” al final del nombre como lo muestra la Tabla 4.

Tabla 4 Nomenclatura de las muestras antes y después del tratamiento térmico

Nombre de las muestras SIN tratamiento térmico	Nombre de las muestras CON tratamiento térmico
RF01CB	RF01CB_T
M01CB	M01CB_T
M02RX	M02RX_T
M03CB	M03CB_T
M04CB	M04CB_T
M05RX	M05RX_T
M07RX	M07RX_T
M10RX	M10RX_T

1.5 Técnicas de caracterización

En este estudio se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización:

Difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés)

Microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés)

Fotoluminiscencia (PL por sus siglas en inglés)

Fotoluminiscencia por resolución temporal (TRPL por sus siglas en inglés)

Espectroscopía de absorción UV-Visible

Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés)

Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés)

1.5.1 Difracción de rayos-X (XRD).

XRD es una de las técnicas más populares e importantes herramientas en la determinación de la estructura cristalina de los materiales.

En una estructura cristalina, el arreglo atómico es periódico en el espacio y forma planos con orientaciones y espaciamientos definidos. Los rayos-X se difractan debido a estos planos cuyos espaciamientos interplanares tienen una magnitud del orden de Ångströms (10^{-10} m) (ver Figura 4). Se utiliza una radiación electromagnética de rayos-X con energía del orden de 10 KeV. El fenómeno de difracción presente cumple con la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d_{[hkl]} \text{sen}\theta$$

donde n es un número natural y representa el orden de la reflexión, λ es la longitud de onda, $d_{[hkl]}$ es la distancia interplanar entre la familia de planos [h,k,l] y θ es el ángulo de incidencia.

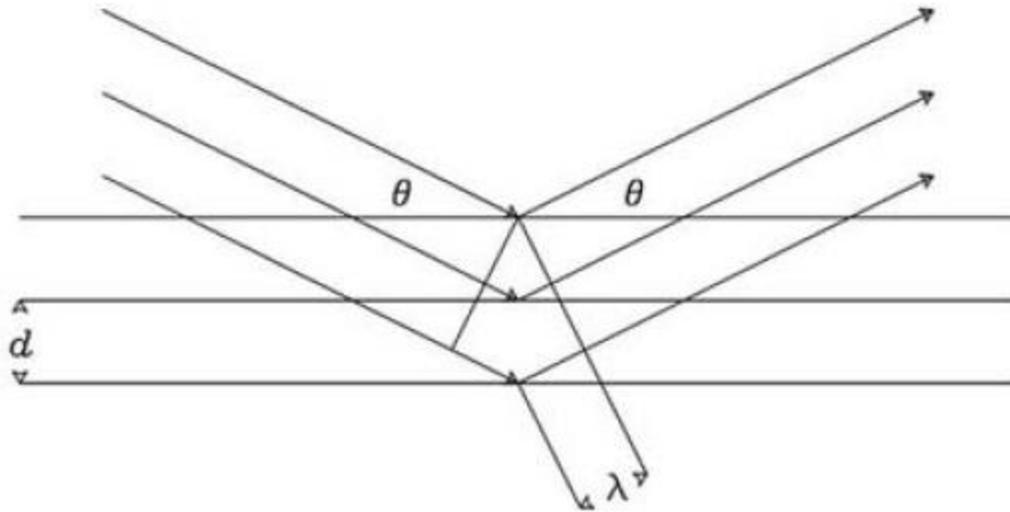


Figura 4 Esquema de la ley de Bragg.

En esta técnica, y en particular XRD sobre muestras en polvos; la preparación de las muestras es relativamente fácil, en comparación de otras técnicas.

XRD proporciona un patrón de interferencia tomando como ordenada el valor de 2θ y en las abscisas el conteo de pulsos de interferencia. Este patrón es característico al material que se analiza.

La Figura 5 muestra el esquema básico que compone un equipo de difracción de rayos-X; las muestras se analizaron en un equipo Philips X'pert MED.

El Centro Internacional para Datos de Difracción ICDD (International Centre for Diffraction Data) da mantenimiento a una base de datos de patrones de interferencia; éstas fichas JCPDS (Joint Committee Powder on Diffraction Standards) PDF (Powder Diffraction File) se utilizan como un patrón estándar internacional para identificación de muestras.

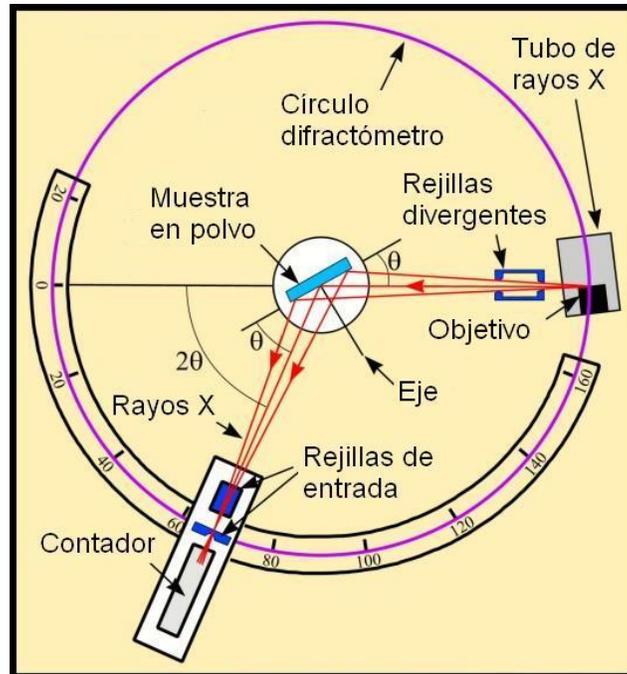


Figura 5 Esquema del método de XRD

1.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una de las mejores herramientas para investigar la morfología y tamaño de grano aparente de los materiales. En esta técnica de análisis, la muestra se recorre mediante un haz de electrones acelerados de energía entre 10 y 20 keV (el valor típico es de 10 keV). El haz de electrones se colima, por lentes condensadoras, hasta un diámetro de 2 a 10 nm al momento de incidir sobre la muestra. Cuando los electrones inciden sobre la muestra, se emiten electrones secundarios con energías entre 0 – 20 eV, los cuales son atraídos por un detector cargado positivamente, que cuenta el número de electrones secundarios que se emiten de cada punto de la muestra. Los electrones provenientes de la muestra inciden sobre una pantalla fosforescente. La luz se transmite a un fotomultiplicador que convierte a los fotones en pulsos eléctricos, que son amplificados y utilizados para modular la intensidad del tubo de rayos catódicos (CRT, por sus siglas en inglés). Cuando el haz de electrones golpea la pantalla del CRT se produce un punto luminoso. El CRT absorbe la energía cinética de los

electrones, reemitiendo radiación electromagnética a una frecuencia en el espectro visible. El punto luminoso dentro del CRT barre de un modo similar a un receptor de televisión, obteniéndose una imagen de la muestra, que permite observar sus características morfológicas.

1.5.3 Fotoluminiscencia (PL)

La fotoluminiscencia, como se explicó en la sección de Introducción, es el fenómeno físico en el que un material emite una radiación electromagnética en el espectro visible cuando se excita al incidir sobre él otra radiación electromagnética generalmente del espectro ultravioleta.

En el método de caracterización de fotoluminiscencia, se utiliza un arreglo de rejillas de difracción, aperturas, una lámpara de luz blanca (Xe-Ha) y un detector o colector de fotones.

La lámpara o fuente de luz proporciona la radiación de excitación; esta radiación se filtra al pasar por una rejilla de difracción. El difractor dispersa la luz, la apertura se coloca en la posición de la longitud de onda deseada para la excitación; y proporciona una ventana dejando pasar sólo la luz con la longitud de onda deseada y obstruyendo todo el espectro restante.

La muestra se irradia con esta luz de longitud de onda deseada y produce su respuesta característica (emisión). La radiación de esta emisión característica pasa por otro arreglo difractor-apertura; de esta manera se barre todo el espectro deseado y se colecta la intensidad por medio de un detector, el cual es controlado por una computadora personal. La Figura 6 muestra el esquema interno del espectrofotómetro Hitachi DigiLab F-4500 que se utilizó para la caracterización de fotoluminiscencia de las muestras.

Al final de proceso, se obtiene un arreglo de valores de intensidad contra longitud de onda, que es la firma del material fotoluminiscente.

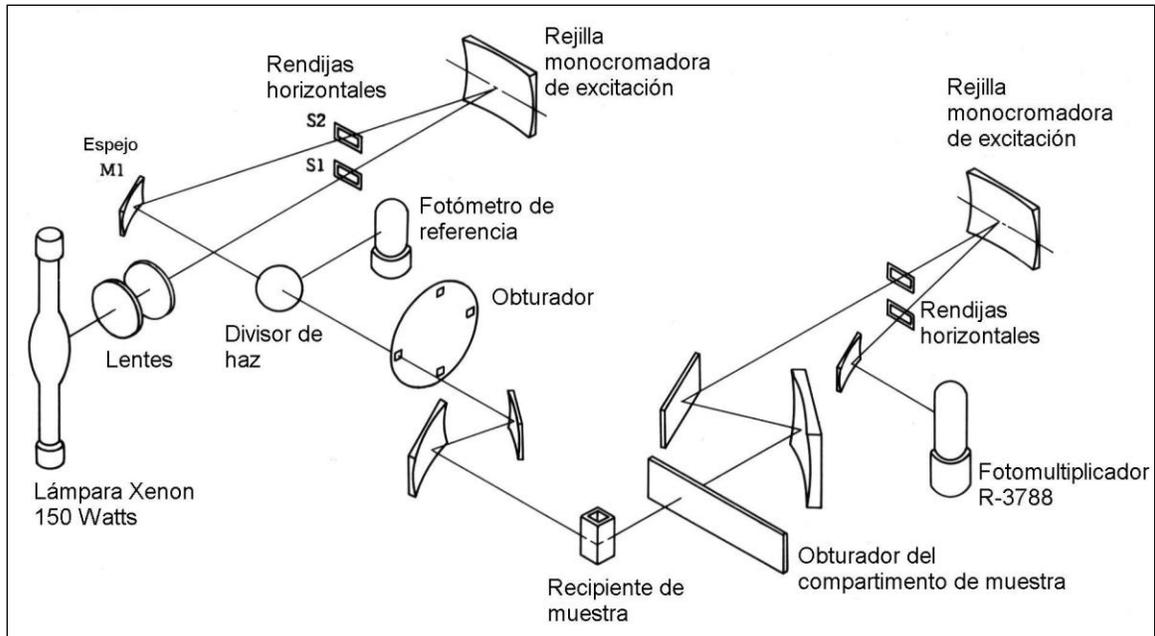


Figura 6 Esquema del sistema óptico del método de fotoluminiscencia utilizado en el F-4500

Para caracterizar un material fotoluminiscente, se necesita encontrar sus espectros de excitación y emisión.

El espectro de excitación se obtiene al fijar una longitud de onda de emisión y hacer un barrido en el espectro de excitación. Así por ejemplo; se fija el valor de longitud de onda de emisión en 541 nm (color verde) y se barre el espectro de excitación desde 200 hasta 400 nm (ultravioleta). Al final del proceso, tenemos un arreglo de valores de longitud de onda contra intensidad para la emisión en 541 nm.

El espectro de emisión se obtiene al fijar la longitud de onda de excitación y hacer un barrido en el espectro de emisión. Así por ejemplo; se fija el valor de excitación en una longitud de onda de 220 nm (ultravioleta lejano) y se barre el espectro de emisión desde 400 hasta 700 nm (visible). Al final de proceso tenemos un arreglo de valores longitud de onda contra intensidad para la longitud de onda de excitación de 220 nm.

1.5.4 Espectroscopía de absorción de UV-visible

Esta técnica de análisis se basa en el hecho que los electrones de capas exteriores de los átomos y moléculas se excitan con energía electromagnética en la banda ultravioleta-visible. Esta respuesta del material provee mecanismos físicos por los cuales se puede medir propiedades ópticas de los materiales como: transmisión, reflexión y absorción de ondas electromagnéticas en el espectro ultravioleta-visible.

El experimento consiste en irradiar la muestra en observación en conjunto con un espécimen de referencia de baja absorción. Para un análisis de Transmisión-Absorción se cuantifica la luz que es reflejada o dispersada, y se compara con la cantidad de luz que es transmitida.

El sistema utiliza una o varias fuentes de iluminación que pasan por un monocromador antes de irradiar la muestra. La transmisión T se calcula como la intensidad de luz I que atraviesa la muestra dividida entre la intensidad de luz I_o que incide sobre muestra:

$$T = \frac{I}{I_o}$$

La absorción A se calcula como el negativo del logaritmo del valor de la transmisión T :

$$A = -\log_{10}(T)$$

En particular; para muchos semiconductores, la brecha energética entre los valores de las bandas de valencia y conducción produce una transición en el rango UV-visible. Dicha transición se visualiza como un borde en el espectro de absorción o transmisión (ver Figura 7); por lo cual se puede estimar la brecha energética del semiconductor conociendo la longitud de onda donde ocurre la transición λ_{brecha} :

$$\lambda_{brecha} = \frac{h c}{W_o}$$

donde h es la constante de Planck, W_0 es la energía de enlace y c es la velocidad de la luz en el vacío [21].

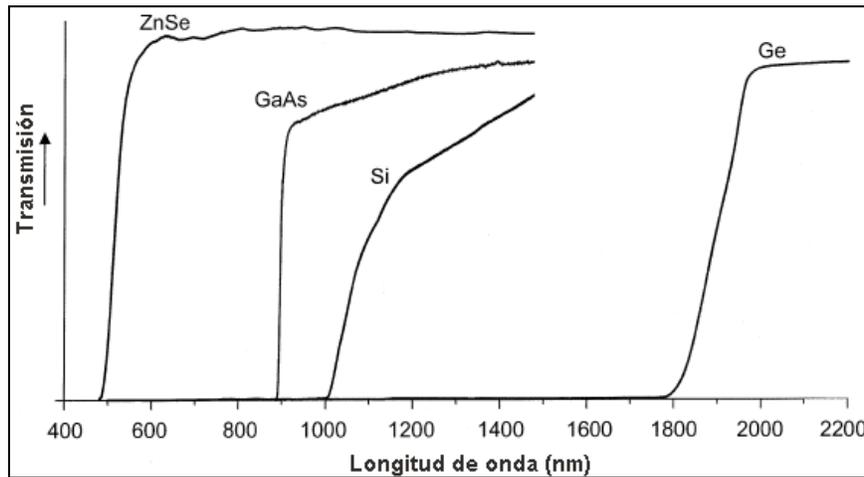


Figura 7 Espectros de transmisión UV-visible para algunos semiconductores (adaptado de Handbook of Spectroscopy [21])

1.5.5 Espectroscopía de fotoemisión de rayos-X (XPS)

La técnica de XPS está basada en el efecto fotoeléctrico. Una muestra sólida es irradiada con fotones monocromáticos que excitan a electrones de estados ocupados, los cuales son enviados a “nivel de vacío” y detectados por un analizador de energía (ver Figura 8). Esta técnica depende de la energía cinética de los electrones emitidos del sólido, como también del camino libre medio de los electrones dentro del sólido. Una excitación óptica producida por un fotón de energía $h\nu$ genera estados desocupados en el sólido abajo del nivel de vacío y la distribución de energía correspondiente (de los fotoelectrones) medida fuera del sólido produce una imagen cualitativa de la distribución de los estados ocupados en el sólido.

Los fotoelectrones detectados tienen una energía cinética correspondiente a la siguiente relación matemática:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi$$

donde E_k es la energía cinética del fotoelectrón, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación excitante, E_b es la energía de enlace del fotoelectrón con respecto al nivel de Fermi de la muestra y ϕ es la función de trabajo (energía necesaria para que los electrones salgan al vacío) de espectrómetro. Las fuentes comunes de rayos X son Mg $K\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV) y Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.3$ eV). En XPS uno mide la intensidad de los fotoelectrones $N(E)$ como una función de sus energías cinéticas E_k .

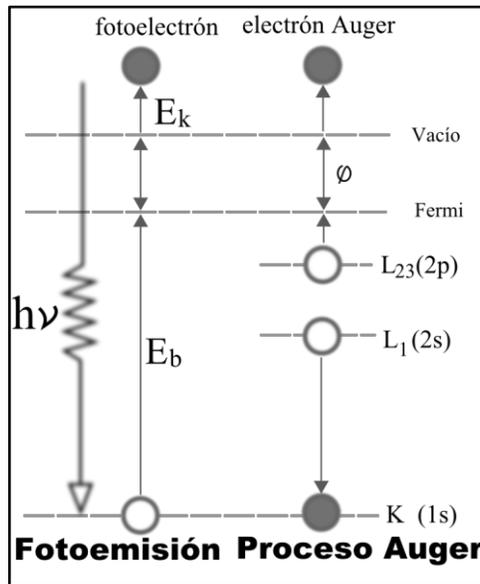


Figura 8 Esquema del proceso electrónico de fotoemisión y Auger

Los fotones tienen poder limitado de penetración dentro del sólido (del orden de 1 a 10 nm) e interactúan con los átomos de la región superficial. Debido a que el camino libre medio de los electrones en los sólidos es muy pequeño, los electrones detectados se originan solamente de las últimas capas atómicas vecinas a la superficie, lo cual implica que XPS, una técnica sensible para análisis químico superficial (profundidad menor de 4 nm).

La información que se obtiene de un experimento de fotoemisión es una gráfica del número de fotoelectrones detectados por intervalo de energía $N(E)$ en función de la energía cinética. De estos espectros se pueden obtener datos cuantitativos por medio del área o de las alturas de los picos característicos, o identificar estados químicos por medio de la medida exacta de las posiciones energéticas de los picos y la separación entre ellos (picos). Las partes esenciales de esta técnica son: una

fuentes de rayos-X, la muestra contenida en un sistema de ultra alto vacío y un analizador de energía con detector.

1.5.6 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)

La “Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía” es una técnica muy eficaz y rápida para conocer, cualitativamente, la composición de muestras. El principio físico en que se basa esta técnica está relacionado con la energía que se libera al remover electrones de sus estados base dentro del átomo por medio de excitación extrema de un haz de electrones incidente sobre la muestra.

Cuando un haz de electrones de energía cinética conocida incide sobre el material, se llevan a cabo una variedad de interacciones con los átomos de la muestra y se producen: electrones retrodispersados, electrones Auger, electrones secundarios, radiación Bremsstrahlung, rayos X y catodoluminiscencia entre otros (ver Figura 9). Las interacciones pueden ser elásticas o inelásticas (sin pérdida o con pérdida de energía). Cuando tenemos pérdida de energía, el espectro obtenido es un continuo (radiación Bremsstrahlung) y no proporciona mucha información sobre la composición de la muestra. Cuando las interacciones son elásticas la espectroscopía proporciona valores discretos, y estos valores están íntimamente ligados a la naturaleza del material; ya que cada electrón en su estado base tiene una energía definida y conocida teóricamente la cual podemos comparar para cada elemento de la tabla periódica.

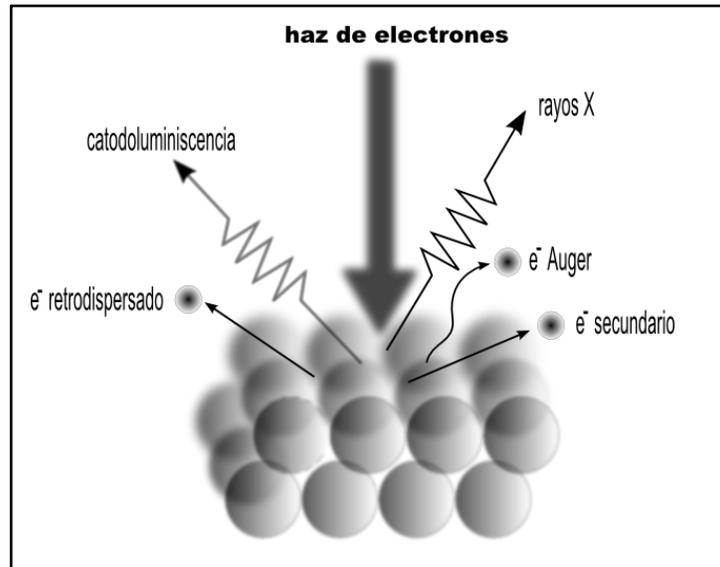


Figura 9 Esquema de reacción de la materia sometida a un haz de electrones
Un electrón que ha sido excitado dentro del átomo cambia su posición orbital para ocupar otra posición que esté de acuerdo con su nueva configuración, o inclusive desprenderse del átomo si la energía es suficiente. Estas vacancias dentro del átomo son ocupados por otros electrones que han cedido el exceso de energía para poder posicionarse en ese orbital específico. Esta energía que desprende el electrón es radiación electromagnética de rayos-X. Un EDS cuenta con un dispositivo detector a base de silicio y litio que puede analizar un haz de rayos X dependiendo de la energía.

La contabilización de fotones de rayos X en función de sus energías nos proporciona un espectro del cual podemos hacer un análisis estequiométrico del material y así conocer su composición química.

2 Análisis y discusión de datos experimentales

2.1 Estructura cristalina y morfología

2.1.1 Difracción de rayos X

Las muestras se caracterizaron por la técnica de difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) utilizando un equipo de difracción de rayos X Philips modelo X'pert, usando la radiación característica Cu K_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) y operado a un voltaje de 40 kV, con una corriente de 30 mA.

Los resultados indican dos fases: ZnO hexagonal y Eu_2O_3 cúbico; y una alta cristalinidad del producto. También se aprecia el efecto resultante de aplicar el tratamiento térmico sobre las muestras preparadas.

Todos los picos coinciden a los que se reportan en la tarjeta JCPDS PDF 79-2205 (ver sección 1.5.1 para su nomenclatura) correspondiente al ZnO hexagonal con grupo espacial $\text{P6}_3\text{mc}$ (186), con parámetros de red $a = 3.250$ y $c = 5.207$ y a la tarjeta JCPDS PDF 76-0154 correspondiente al Eu_2O_3 cúbico con grupo espacial I2_3 (199) y parámetro de red $a = 10.84$.

La fase ZnO se sintetiza con alta cristalinidad independientemente del tratamiento térmico y del método de síntesis (por combustión o reducción-oxidación) como se puede apreciar en la Figura 10 y Figura 11 .

El tratamiento térmico tiene un efecto ponderante, aumentando la cristalinidad de la fase Eu_2O_3 de las muestras como se puede ver en la Figura 11 y Figura 12. Este resultado ha sido reportado por Panatarani [33].

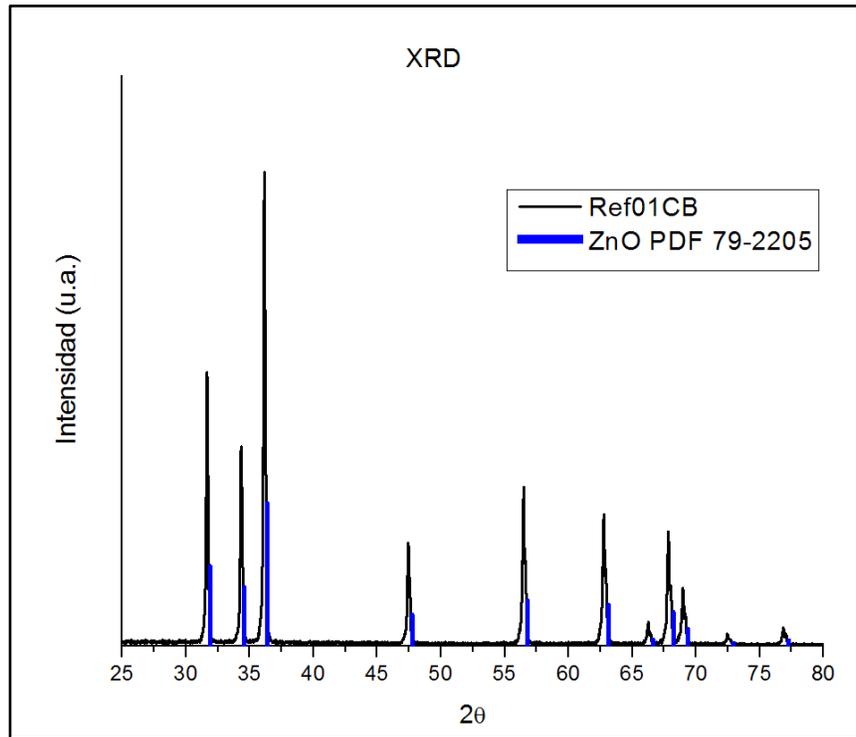


Figura 10 XRD para muestra de referencia al 0% atómico de Eu comparado con la ficha PDF 792205 correspondiente al ZnO

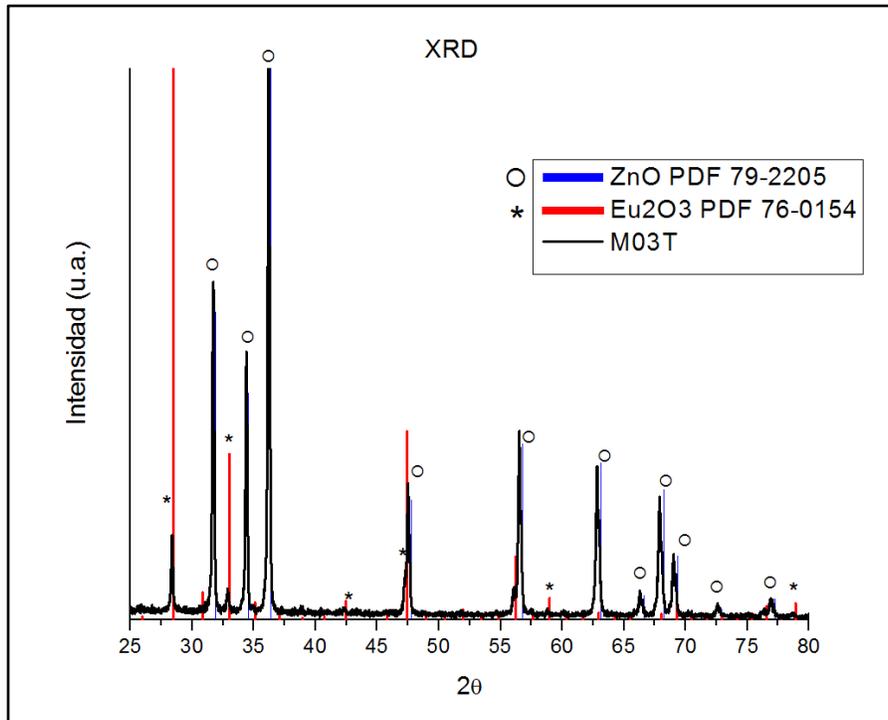


Figura 11 XRD Muestra ZnO al 3% Eu con tratamiento térmico comparada con la ficha PDF 792205 (ZnO) y la ficha PDF 760154 (Eu₂O₃)

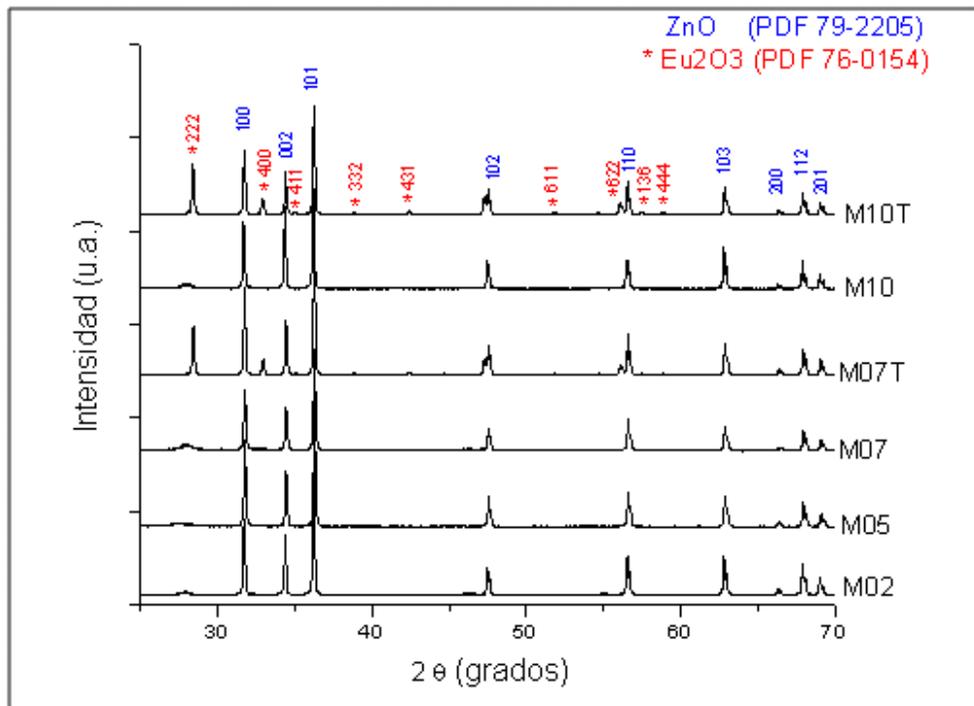


Figura 12 XRD Muestras ZnO sintetizadas por el método óxido-reducción a base de nitratos

2.1.2 Tamaño de grano

Se utilizó la fórmula de Scherrer para calcular el tamaño de grano

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta(2\theta)\cos\theta}$$

donde D es el tamaño de grano, λ es la longitud de onda de radiación de rayos X $\text{Cu}_\alpha = 1.51418 \text{ \AA}$, β es el ancho del pico a mitad de altura y θ es ángulo de difracción de Bragg del plano.

Los cálculos se realizaron sobre el pico correspondiente al plano (101) del ZnO, por ser el de mayor intensidad. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5 Tamaño de grano **utilizando fórmula de Scherrer y ángulo 2 θ del pico ZnO (101)**

Muestra	2 θ	Tamaño (nm)
RF01CB	36.15	102
RF01CB_T	36.17	105
M01CB	36.25	63
M02RX	36.20	130
M03CB_T	36.19	101
M05RX	36.18	138
M07RX	36.27	123
M07RX_T	36.25	137
M10RX	36.27	118
M10RX_T	36.23	129

Se aprecia un tamaño de grano mayor en las muestras sintetizadas por el método Redox en comparación con aquéllas sintetizadas por el método de combustión. El tratamiento térmico sobre las muestras incrementa el tamaño de grano para estas mismas muestras (Redox); este efecto también está presente en la muestra de referencia.

Zhang et al [22] reportan en su trabajo, tamaños de grano de 50-53 nm para muestras con proporciones de 0.1% a 1% de Eu^{3+} ; Lima et al [23] reportaron tamaños de grano con valores de 70 a 90 nm para muestras preparadas por el método de solución de Pechini.

2.1.3 Corrimiento del pico asociado al plano (101) debido al Eu

Se realizó un análisis del pico en $2\theta = 36.17^\circ$ con la finalidad de encontrar un efecto debido a la incorporación de Eu en las muestras.

Se encontró un corrimiento del pico ZnO (101) que se incrementa debido al porcentaje de Eu en las muestras. La mayor diferencia es de 0.131° de 2θ entre la muestras RF01CB y M07RX. Este efecto está reportado por Yang [24].

El tratamiento térmico también produce un corrimiento; el cual reduce el valor de 2θ para la posición del plano (101) en el orden de 0.025° .

Se ha reportado [23 y 24] que es difícil que las tierras raras se incorporen a la red anfitrión (ZnO); éstas se ubican en las fronteras de grano y actúan como barreras Schottky entre los contactos de grano.

2.1.4 Morfología

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido para analizar la morfología de la superficie de las muestras preparadas por ambos métodos de síntesis; antes y después del tratamiento térmico.

De las Figura 13, Figura 14 y Figura 15 se puede ver que el tratamiento térmico afecta muy poco a la morfología; un poco más a la muestra sintetizada por el método de combustión.

La muestra M03CB parece tener una morfología más regular que las muestras M07RX y M10RX; esto evidencia que la síntesis por estas dos vías alternas tiene una repercusión notable en la morfología del material.

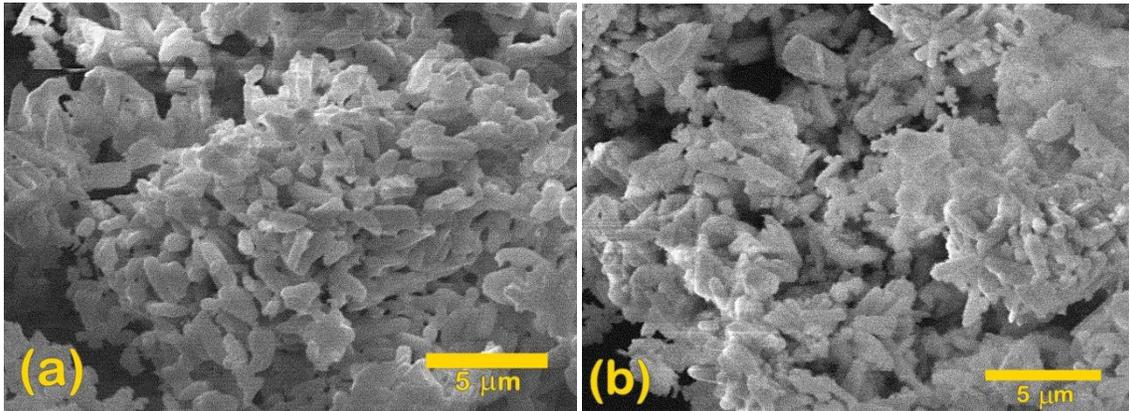


Figura 13 Micrografía SEM de muestra M03CB (a) sin tratamiento térmico, (b) con tratamiento térmico

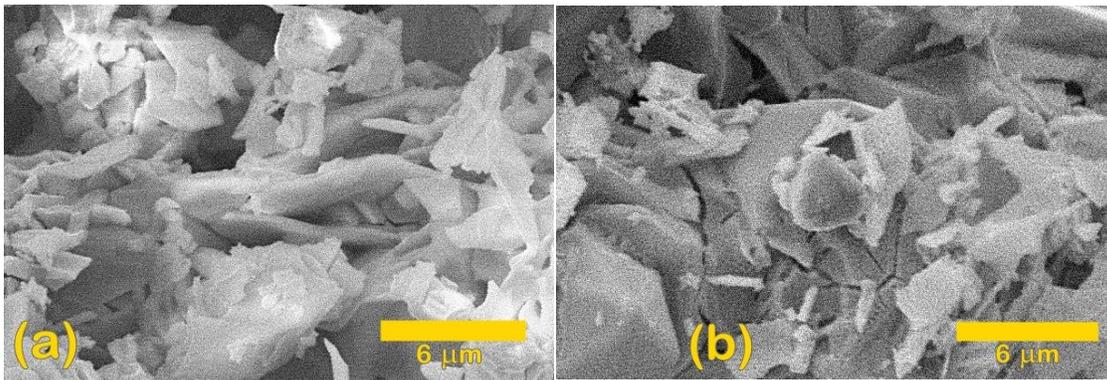


Figura 14 Micrografía de SEM de muestra M07RX (a) sin tratamiento térmico, (b) con tratamiento térmico

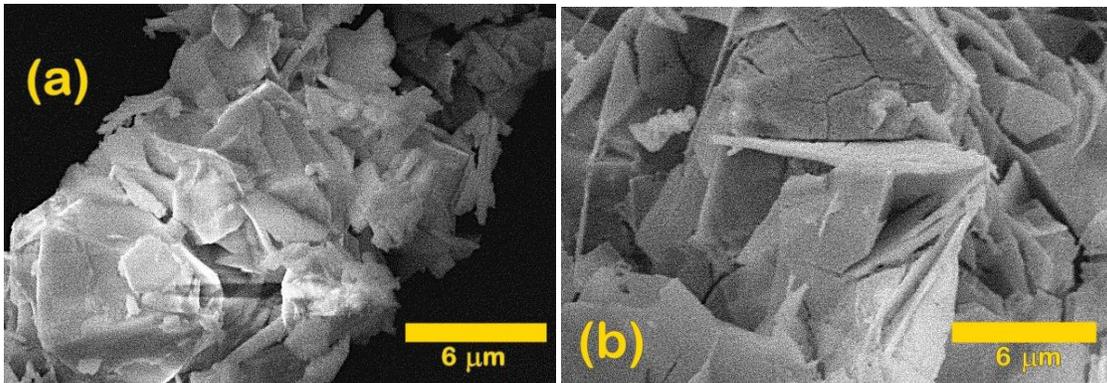


Figura 15 Micrografía de SEM de muestra M10RX (a) sin tratamiento térmico, (b) con tratamiento térmico

2.2 Estequiometría de las muestras

Se realizaron análisis de espectrometría utilizando las técnicas espectroscópicas de XPS y EDS con la finalidad de encontrar los porcentajes atómicos de Zn, O y Eu. Conocer las concentraciones atómicas nos da un panorama general del comportamiento luminescente del material; ya que como se ha discutido en la parte introductoria, la luminiscencia del óxido de zinc es sensible a los defectos intrínsecos como vacancias de O, Zn y Zn intersticiales.

Los resultados obtenidos varían dependiendo de la técnica utilizada. En base a estas diferencias se hace un estimado cualitativo de la proporción de vacancias dentro del bulbo y de la inclusión de iones de Eu dentro de la matriz como se discutirá a continuación.

2.2.1 Concentraciones atómicas

La Tabla 6 muestra los resultados en proporción atómica del Zn, O y Eu obtenidos por EDS; se observa un comportamiento distinto para las muestras con menor proporción de Eu en comparación con aquellas de mayor proporción de Eu. A decir; las muestras M01CB, M03CB y M05RX disminuye su proporción atómica de Eu después del tratamiento térmico; y el efecto inverso se manifiesta para las muestras M07RX y M10RX

En la Tabla 7 se presentan los resultados de XPS para las muestras M03CB y M05RX; se observa una mayor concentración atómica para el oxígeno comparándolos con los resultados obtenidos por EDS para las mismas muestras.

Tabla 6 Concentración atómica para las muestras M01CB, M03CB, M05RX, M07RX y M10RX resultantes del análisis EDS

Muestra	Concentración atómica (%)		
	Zn	O	Eu
M01CB	49.4	50	0.6
M01CB_T	49.7	50	0.3
M03CB	48.5	50	1.5
M03CB_T	49.2	50	0.8
M05RX	38.9	50	11.1
M05RX_T	40.3	50	9.7
M07RX	41.2	50	8.8
M07RX_T	38.0	50	12.0
M10RX	37.8	50	12.2
M10RX_T	29.0	50	21.0

Tabla 7 Concentración atómica resultantes del análisis XPS para muestras M03CB y M05RX

Muestra	Concentración atómica (%)		
	Zn	O	Eu
M03CB	26.7	66.3	6.9
M03CB_T	32.7	61.3	6.0
M05RX	8.8	75.7	15.5
M05RX_T	13.6	73.0	13.4

El aparente exceso en oxígeno sugiere que el ZnO tiene predominantemente vacancias de zinc y no vacancias de oxígeno; sin embargo se modifica este

resultado si tomamos en consideración que las muestras contienen fases de ZnO y Eu_2O_3 como lo muestran los resultados de XRD. Haciendo un cálculo estequiométrico considerando una proporción 1:1 (Zn:O) para el ZnO y una proporción 2:3 (Eu:O) para el Eu_2O_3 obtenemos los resultados que se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8 Déficit en % de oxígeno calculado a partir de resultados EDS

Muestra	Déficit en % de oxígeno
M01CB	0.61
M01CB_T	0.30
M03CB	1.55
M03CB_T	0.81
M05RX	14.27
M05RX_T	12.03
M07RX	10.68
M07RX_T	15.79
M10RX	16.14
M10RX_T	36.21

Los resultados obtenidos a partir de XPS también proporcionan información sobre las especies Eu^{2+} y Eu^{3+} presentes en las muestras. En la Tabla 9 se muestran los cálculos obtenidos para la concentración de oxígeno tomando en consideración la concentración presente de la especie Eu^{2+} (EuO)

Tabla 9 Déficit o exceso de oxígeno calculado para resultados XPS y EDS

Muestra	% de exceso o déficit de oxígeno	
	XPS	EDS
M03CB	30.0	-0.6
M03CB_T	20.5	-0.3
M05RX	44.1	-5.4
M05RX_T	40.5	-4.2

Los resultados calculados señalan que a nivel superficial (XPS) tenemos una alta concentración de oxígeno; y un pequeño déficit de oxígeno para todo el bulto (EDS).

En general se observa que el tratamiento térmico juega un papel importante en las concentraciones de las muestras. En ambas técnicas se aprecia una reducción de la concentración atómica de oxígeno después del tratamiento térmico para estas cuatro muestras.

2.2.2 Proporción de especies Eu^{2+} y Eu^{3+} obtenidos a partir de XPS

Una de las ventajas de esta espectroscopía es conocer los estados de oxidación de las especies presentes dentro del material. A continuación se presentan los resultados obtenidos para las especies Eu^{2+} y Eu^{3+} .

Se analizaron las áreas bajo la curva de los picos correspondientes a la energía de enlace del $\text{Eu } 3d_{5/2}$, (Figura 16, a la Figura 19) el corrimiento en los picos (9 eV) corresponde con los publicados por Schneider et al [25]. Los resultados se presentan en la Tabla 10 la cual presenta las proporciones relativas de $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ para las siguientes muestras:

Tabla 10 Proporción relativa de concentración de especies Eu^{3+} y Eu^{2+}

Muestra	Relación $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$
M03CB	4.72
M03CB_T	3.12
M05RX	18.73
M05RX_T	7.69

El tratamiento térmico aumenta la concentración de Eu^{2+} ; siendo más evidente para la muestras M05RX. Ishizumi et al [26] postula que la desaparición del Eu^{2+} de sus muestras es debido a que ésta es fácilmente oxidable a la especie Eu^{3+} ; lo cual no se refleja en nuestros resultados y se asemejan más a aquellos reportados por Hao et al, y Panatarani et al [27 y 33]. Además la muestra M05RX fue sintetizada a un temperatura baja (500 °C) con relación a las muestras sintetizadas por el método de combustión (~1100 °C). Por tanto esta diferencia tan marcada en el aumento de la especie Eu^{2+} después del tratamiento térmico podría explicarse suponiendo que a temperaturas bajas de síntesis la población de Eu^{3+} es predominante y disminuye conforme aumenta la temperatura de síntesis.

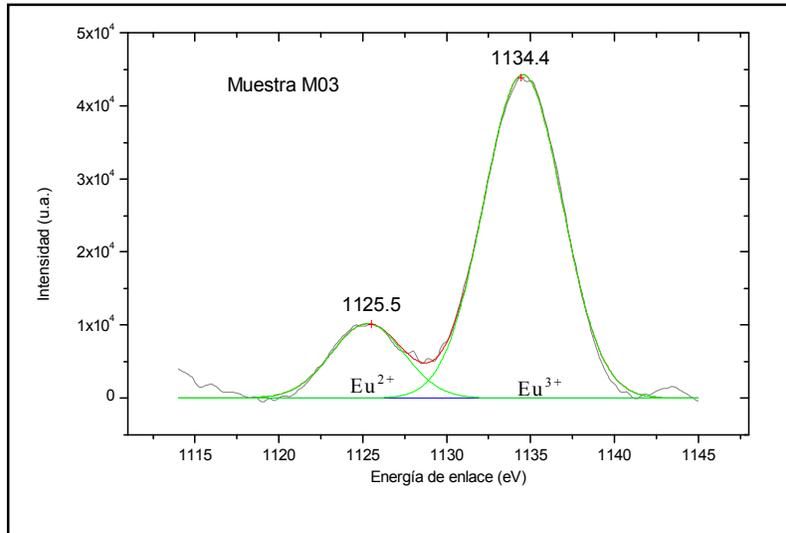


Figura 16 Análisis de picos Eu^{2+} y Eu^{3+} para muestra M03CB (zona 3 $d_{5/2}$)

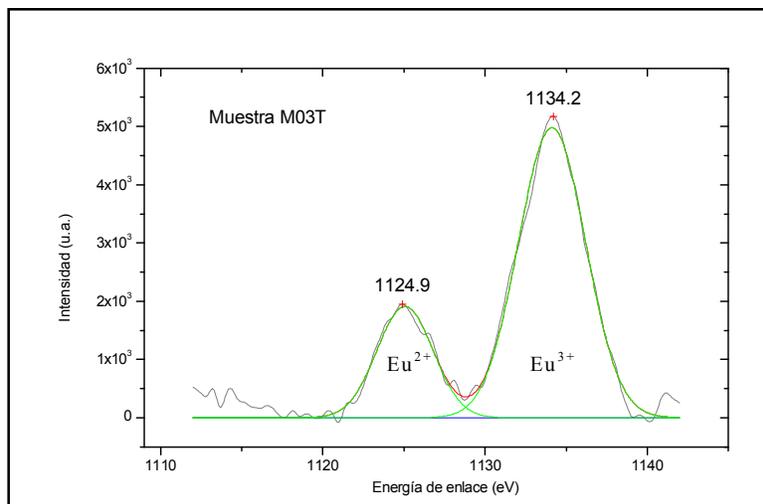


Figura 17 Análisis de picos Eu^{2+} y Eu^{3+} para muestra M03CB_T (zona 3 $d_{5/2}$)

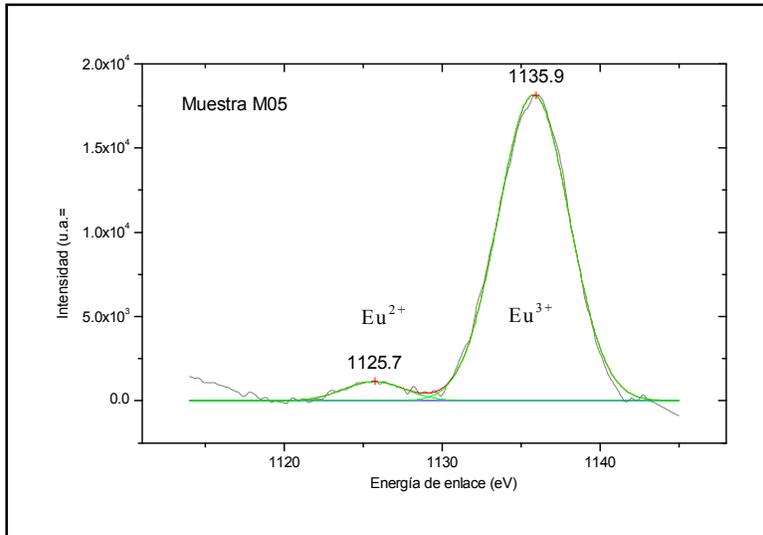


Figura 18 Análisis de picos Eu^{2+} y Eu^{3+} para muestra M05RX (zona 3 $d_{5/2}$)

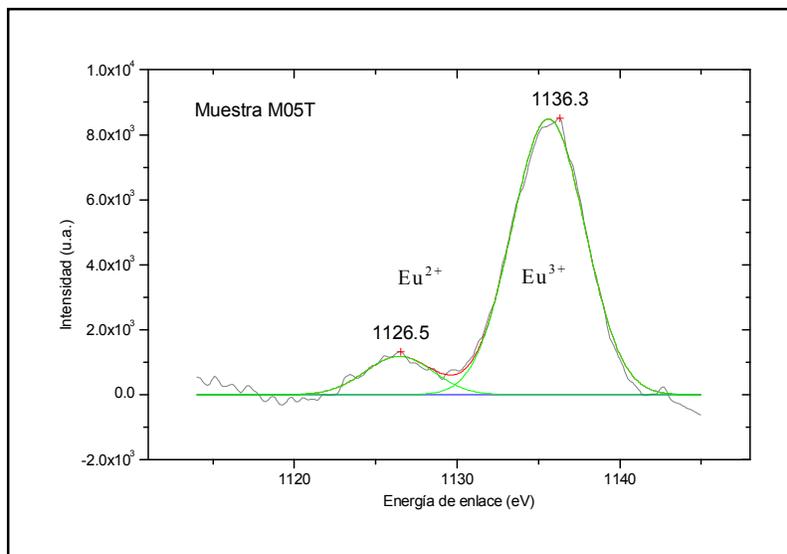


Figura 19 Análisis de picos Eu^{2+} y Eu^{3+} para muestra M05RX_T (zona 3 $d_{5/2}$)

2.3 Análisis de absorción UV-Visible

Se realizó un análisis de absorción de luz UV-visible con la finalidad de conocer la transmitancia de este material sobre esa región del espectro electromagnético. Esta caracterización es importante para un material que se desea utilizar en un dispositivo optoelectrónico. Otra característica importante, que provee este método, es calcular la brecha energética prohibida para las muestras sintetizadas en función de las impurezas incorporadas (Eu_2O_3).

Este análisis se realizó en un fotospectrómetro Carey 300 a temperatura ambiente.

La Figura 20 presenta el espectro de absorción de la muestra RF01CB; en ella se aprecia una alta absorción en la región 190 a 400 nm, típica del ZnO. La brecha energética, calculada a partir del espectro, es de 3.21 eV; la cual está muy cercana al valor de 3.4 eV reportado en la literatura para el ZnO a temperatura ambiente [1].

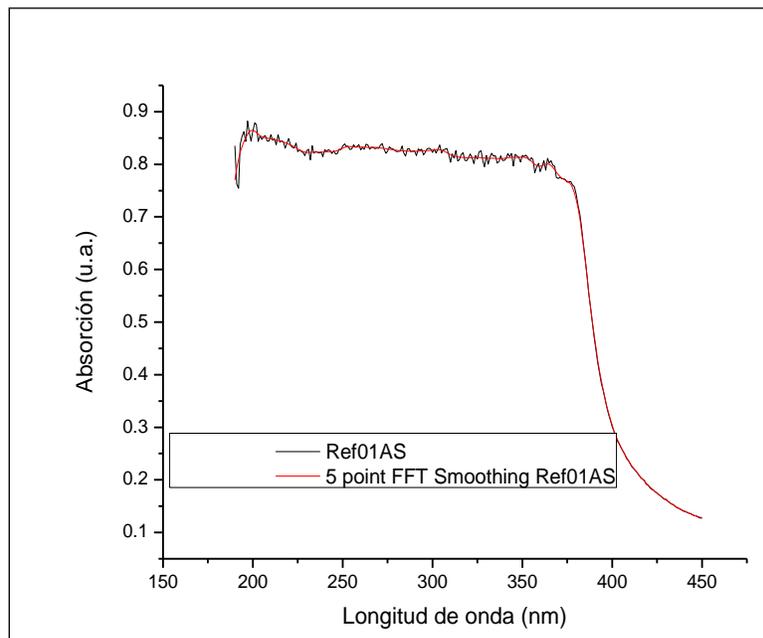


Figura 20 Espectro de absorción UV-Vis de la muestra RF01CB a temperatura ambiente

La Figura 21 presenta el espectro de absorción de la muestra M02RX. El comportamiento general del espectro es muy similar al de RF01CB (Figura 20). Hay una disminución en la absorción comparativa en el hombro 195 a 230 nm. El

valor de la brecha energética a partir del espectro es 3.26 eV; esto es un corrimiento al azul de 0.05 eV.

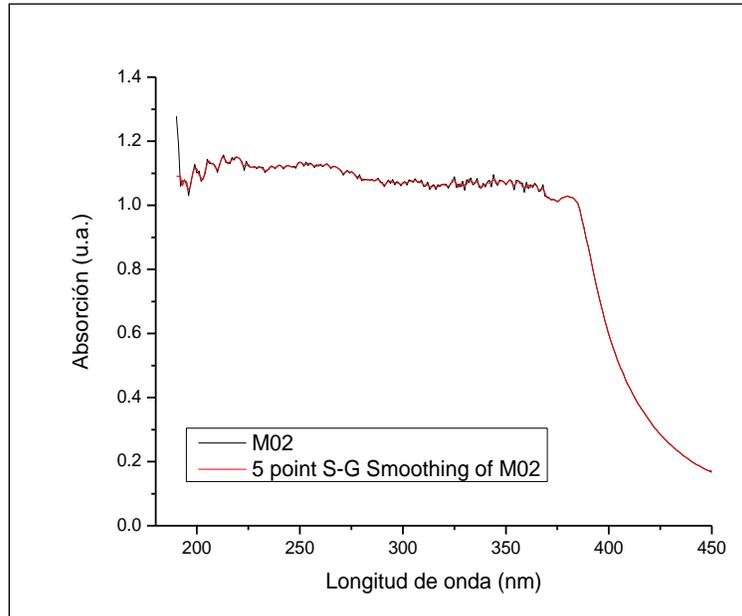


Figura 21 Espectro de absorción UV-Vis de la muestra M02RX a temperatura ambiente

La Figura 22 presenta el espectro de absorción de la muestra M03CB_T. En este espectro se aprecia la desaparición del pico (pronunciado) de absorción en 190 nm; presente en los espectros de las muestras sin tratamiento térmico. El valor de la brecha energética a partir del espectro es 3.22 eV.

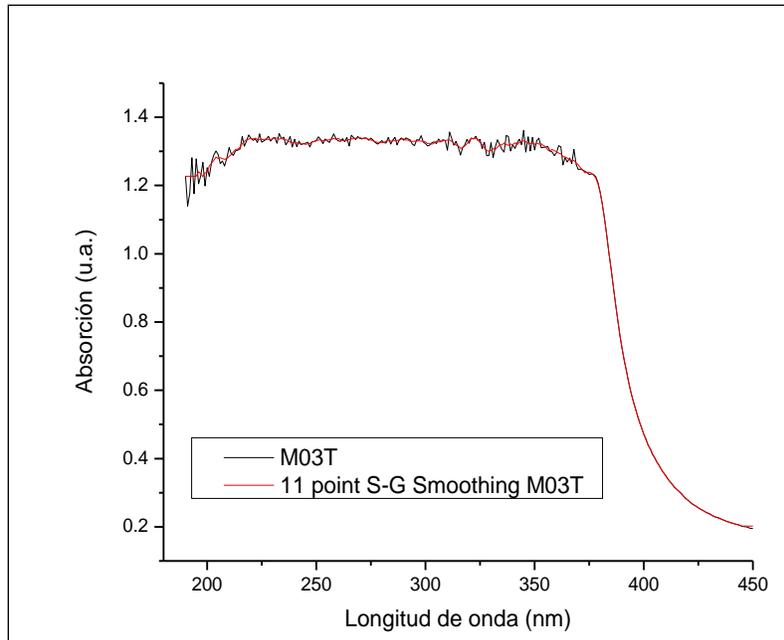


Figura 22 Espectro de absorción UV-Vis de la muestra M03CB_T a temperatura ambiente

Las Figura 23 y Figura 24 presentan los espectros de absorción para las muestras M07RX y M07RX_T respectivamente. En ambas gráficas se aprecia un cambio considerable en los espectros en comparación de las anteriores. La principal diferencia está en el hombro de absorción de 190 a 295 nm.

Para el caso de la muestra M07RX (sin tratamiento térmico), el hombro no está muy definido, siendo siempre decreciente desde 190 nm hasta 295 nm; con un escalón alrededor de 250 nm.

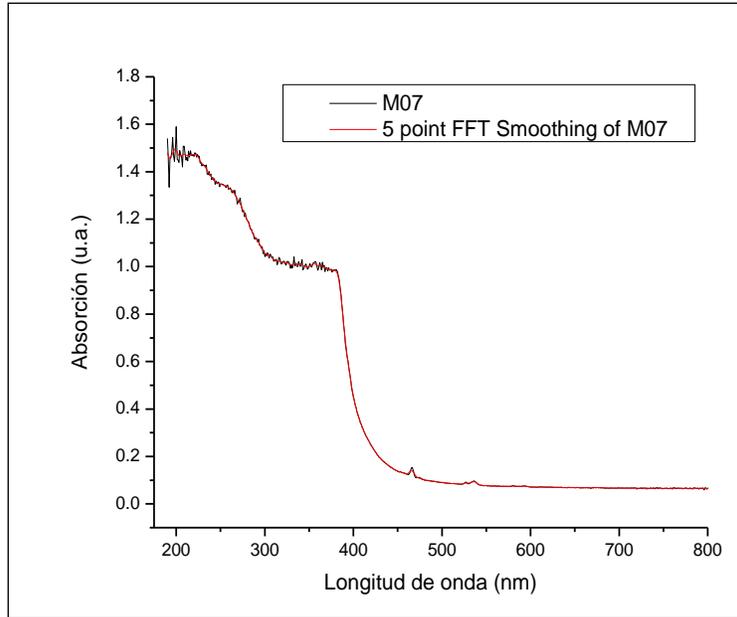


Figura 23 Espectro de absorción UV-Vis de la muestra M07RX a temperatura ambiente

En el espectro de absorción de la muestra M07RX_T (Figura 24) se aprecia un hombro (centrado @258nm) en la banda 220 a 295 nm; este hombro de absorción es debido al pico de absorción del ión Eu^{3+} como se muestra en la sección 2.4.3 (ver Figura 32 y Figura 33). También desaparece el pico de absorción de 190 nm presente en las muestras sin tratamiento térmico. De esto se puede concluir que el tratamiento térmico tiene un efecto de reducir la absorción de luz UV en la banda 190 a 220 nm.

Otro cambio importante que muestran estas dos figuras, es la aparición de picos de absorción después de 450 nm. El singlete en 466 nm y el triplete 527, 534, 538 nm corresponden a picos de absorción del Eu^{3+} [34]. Estos picos están mejor definidos en el espectro de la muestra M07RX_T (tratamiento térmico).

Los valores para la brecha energética, calculados a partir de estos espectros, de las muestras son los siguientes: para M07RX es 3.19 eV, y para M07RX_T es 3.18 eV.

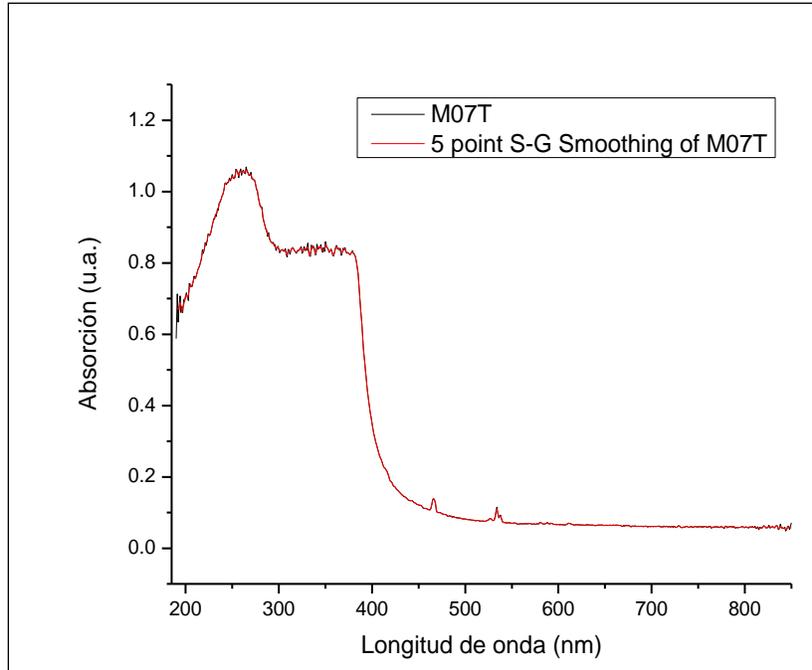


Figura 24 Espectro de absorción UV-Vis de la muestra M07RX_T a temperatura ambiente

La siguiente tabla resume los valores medidos de la brecha prohibida partir de este análisis:

Tabla 11 Valores de brecha prohibida de energía medidos a partir de absorción UV-visible

Muestra	Brecha prohibida de energía (eV)
Ref01CB	3.21
M02RX	3.26
M03CB_T	3.22
M07RX	3.19
M07RX_T	3.18

2.4 Análisis de fotoluminiscencia

Como se discutió en la parte de la introducción referente a las características luminiscentes del ZnO (ver sección 1.1); éste manifiesta una contribución importante en su espectro de emisión debido a los defectos de la red (vacancias de O, Zn y Zn intersticiales), además de la luminiscencia intrínseca debida a la recombinación electrón-hueco de su banda directa de la brecha energética (~3.2 eV a temperatura ambiente).

Se analizaron experimentalmente los espectros de emisión y excitación fotoluminiscente, centrándose este análisis en los picos respectivos de excitación y emisión que presentan las muestras. Todas las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron a temperatura ambiente; las gráficas de las secciones 2.4.1 y 2.4.2 fueron normalizadas para una mejor comparación cualitativa. Los detalles del arreglo experimental, así como la descripción de la técnica se discute en la sección 1.5.3.

El análisis de excitación es una herramienta muy importante en la caracterización fotoluminiscente. Éste nos proporciona información concerniente a las longitudes de onda a las cuales se activan los picos de emisión. Con esta herramienta podemos inferir las naturalezas de excitación conociendo de antemano en qué bandas del espectro son sensibles los distintos activadores presentes en el material.

Varios autores están de acuerdo que son pobres los resultados de la luminiscencia debida a tierras raras como activadores en una matriz de ZnO; ya que la transferencia de la energía de la red anfitrión hacia el activador (tierras raras) es muy débil [32 y 33]. El argumento para este fenómeno es que las tierras raras se agregan a las fronteras de grano [23,24 y 28]. Ishizumi y Park [26, 30] reportan que sí hay transferencia de energía hacia el ión Eu^{3+} ; pero ésta se da por medio de los defectos intrínsecos de la red y no por excitación interbanda del ZnO.

2.4.1 Análisis comparativos de emisión y excitación para muestras de ZnO puro (referencia)

La Figura 25 presenta los espectros de excitación y emisión de las muestras de referencia. La muestra RF02CM (ZnO comercial) tiene un comportamiento distinto al resto de ellas; su emisión más intensa está presente en las longitudes de onda correspondientes a la emisión interbanda de la brecha energética (~ 390 nm), y en menor medida a la emisión de banda ancha (470 nm a 700 nm) asociada a los defectos de la red. Esta misma muestra después del tratamiento térmico (RF02CM_T) experimenta un incremento en la emisión de la banda ancha (centrada @530 nm); este comportamiento debido al tratamiento térmico también está presente en la muestra de referencia 1 (RF01CM_T).

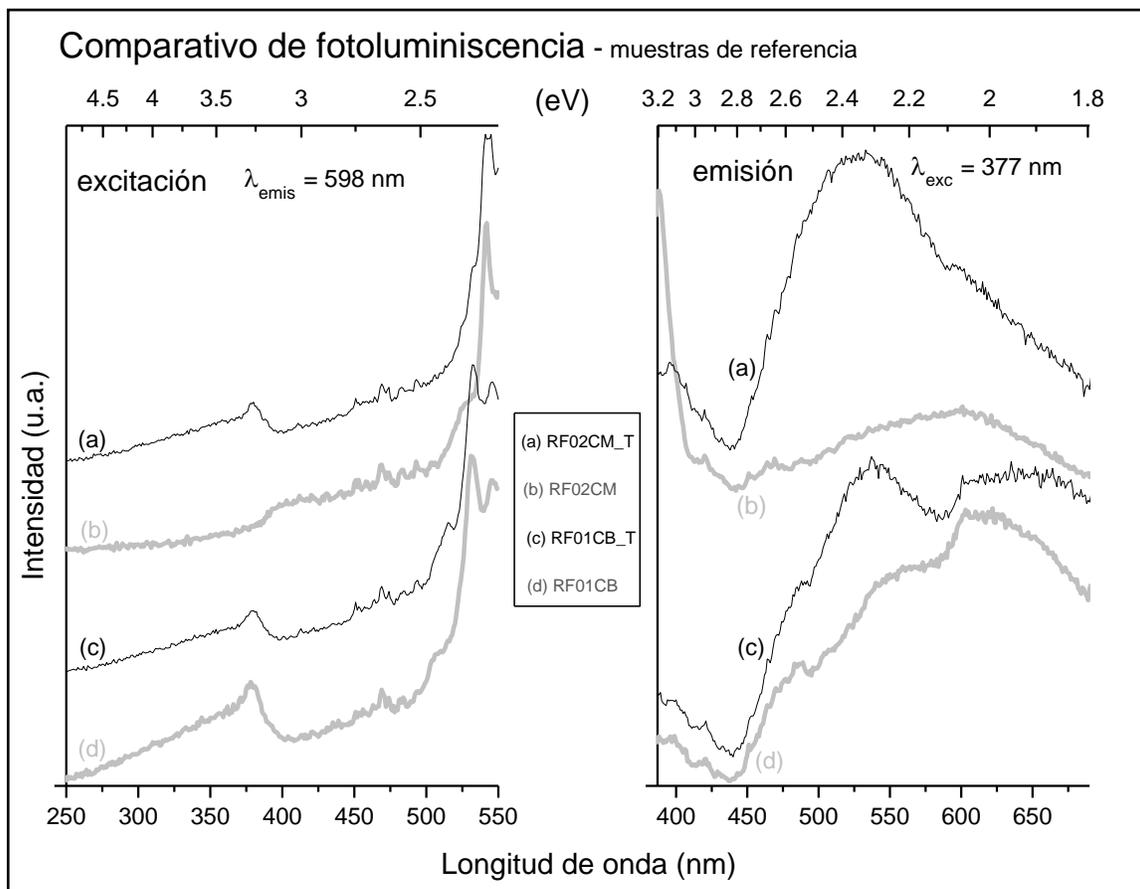


Figura 25 Comparativo de emisión-excitación de muestras de ZnO puro (referencia)

Se postula, en base a este resultado, que el tratamiento térmico induce defectos en la red; este cambio produce un incremento en la emisión luminiscente de la banda verde amarillo (centrada @530 nm).

El argumento para este efecto se basa en la alta pureza de la muestra de referencia 2; por ende, su emisión está más relacionada a las transiciones ópticas interbanda de la brecha energética del ZnO y en menor medida a los defectos de la red (vacancias de O, Zn y Zn intersticial); después del tratamiento térmico se pierde esta característica dando paso a una disminución en la banda del violeta-azul y el incremento notable en la banda verde-amarillo. Este efecto, aun presente para las muestras de referencia 1, no presenta una discrepancia tan notoria como el caso de la muestra de referencia 2. Una explicación plausible para este fenómeno es que la muestra de referencia 1 (RF01CB) posee un número grande de defectos en la red desde su síntesis (método de combustión) y por tal motivo, la diferencia entre los espectros de emisión para esta muestra antes y después del tratamiento térmico no sean tan pronunciados como lo son para la muestra de referencia 2.

La Figura 26 muestra un esquema de las transiciones radiativas y no radiativas involucradas; cuando el porcentaje de defectos de la red es bajo, las transiciones son mayoritariamente interbanda (emisión violeta-azul). Cuando se incrementa el porcentaje de defectos, aumenta la densidad de estados permitidos dentro de la brecha energética y esto promueve un mayor número de transiciones no radiativas (fonones) hacia estos niveles profundos; las transiciones hacia la banda de valencia se realizan de forma radiativa emitiendo fotones con energía menor (~ 530 nm) al de la emisión interbanda.

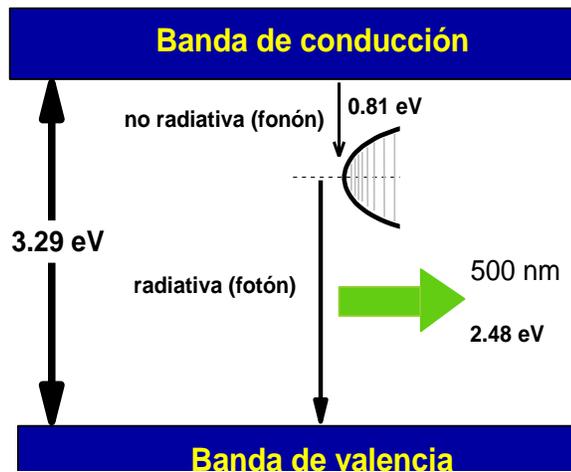


Figura 26 Transiciones ópticas dentro de la brecha energética prohibida asociadas con emisión centrada en 500 nm

La longitud de onda de excitación es de 377 nm (3.29 eV); la cual representa el pico de excitación como se observa en la gráfica. Este valor está de acuerdo al valor de la brecha energética prohibida del ZnO a temperatura ambiente reportada en la literatura [1].

2.4.2 Análisis de excitación-emisión para muestras con Eu incorporado

La Figura 27 presenta los espectros de excitación y emisión de las muestras con Eu incorporado en distintas proporciones atómicas. A continuación se hace una discusión sobre estos resultados.

2.4.2.1 Emisión

De las gráficas de emisión se puede observar una mayor luminiscencia de las muestras con tratamiento térmico en la banda 470-570 nm (centrada @530 nm) con respecto a las muestras sin tratamiento térmico. Este efecto es independiente del método de síntesis del cual procede cada muestra y sugiere que el tratamiento térmico induce defectos en la red responsables de la emisión en esta banda.

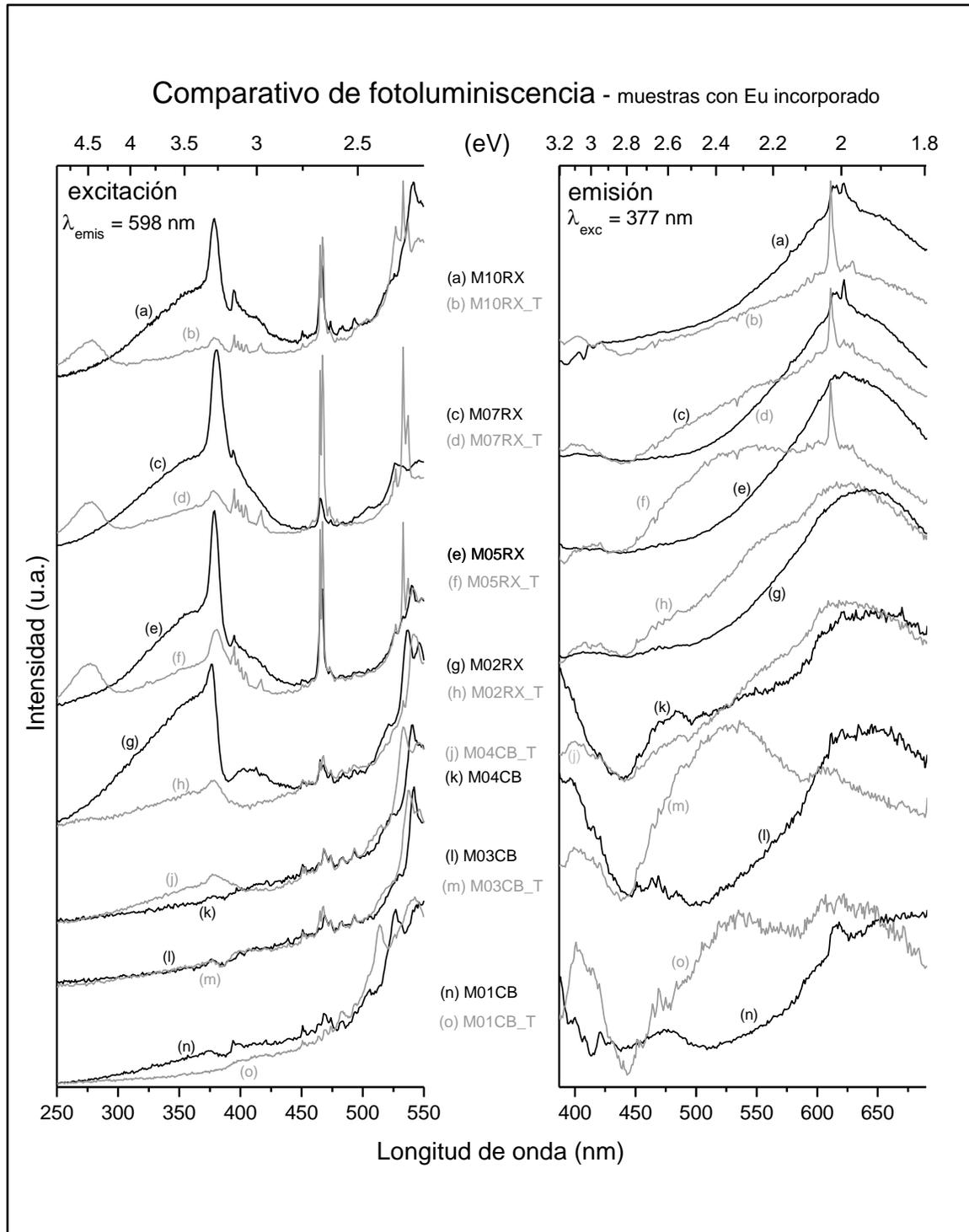


Figura 27 Comparativo de excitación-emisión para muestras con Eu incorporado a distintos porcentajes atómicos nominales.

La emisión característica del ión Eu^{3+} en la banda 580 nm a 630 nm (transiciones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$; $j=0, 1,2,3$) está presente en las muestras con mayor concentración atómica de Eu y para la muestra M01CB. Las muestras Redox (muestras sintetizadas por el método de óxido-reducción) con tratamiento térmico presentan dicha emisión mucho más definida que sus contrapartes sin tratamiento térmico; sin embargo este fenómeno no lo presenta la muestra M01CB_T, ya que el tratamiento térmico disminuye su luminiscencia característica del ión Eu^{3+} .

Se propone el siguiente mecanismo para explicar este fenómeno; la emisión de la banda asociada al ión Eu^{3+} para las muestras Redox es debida primordialmente por excitación directa a partir de los picos @396 nm y @467 nm asociados a las transiciones ${}^5\text{D}_3$ y ${}^5\text{D}_2$ del ión Eu^{3+} en la fase Eu_2O_3 ; ya que están presentes en los espectros de excitación tanto en las muestras sin y con tratamiento térmico. Estas muestras presentan un incremento notable en la emisión debida al ión Eu^{3+} después del tratamiento térmico por dos razones principales: la aparición de un pico de excitación @277 nm (debido a transiciones de transferencia de carga del anión O^{2-}) y el incremento en la cristalinidad de la fase Eu_2O_3 después del tratamiento térmico como lo muestran los resultados de XRD (ver sección 2.1.1).

El mecanismo es distinto para la muestra M01CB, donde el tratamiento térmico disminuye la emisión de la banda asociada al ión Eu^{3+} . Se postula que durante la síntesis en la combustión (rápida y violenta) se incorporan los iones de Eu^{3+} dentro del bulbo del anfitrión, y después del tratamiento térmico estos migran hacia las fronteras de grano como lo sugieren varios autores en la literatura [23,24 y 28]. Para la muestra M01CB_T no aparecen los picos de excitación directa @277 nm ni @467 nm que sí aparecen en las muestras Redox.

El hecho que las muestras de combustión M03CB y M04CB no presenten la emisión debida al ión Eu^{3+} es, probablemente, atribuible al efecto de “quenching” (apagamiento debido a saturación de iones activadores) sobre la concentración atómica del ión trivalente Eu^{3+} dentro del bulbo.

Existe una muesca muy definida en 533 nm sobre la curva de emisión de las muestras con mayor concentración de Eu (ver Figura 28). Esta muesca está ligada al pico de excitación (${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) del ión Eu^{3+} y representa una prueba de transferencia de energía de los niveles energéticos asociados a los defectos del ZnO hacia el ión Eu^{3+} .

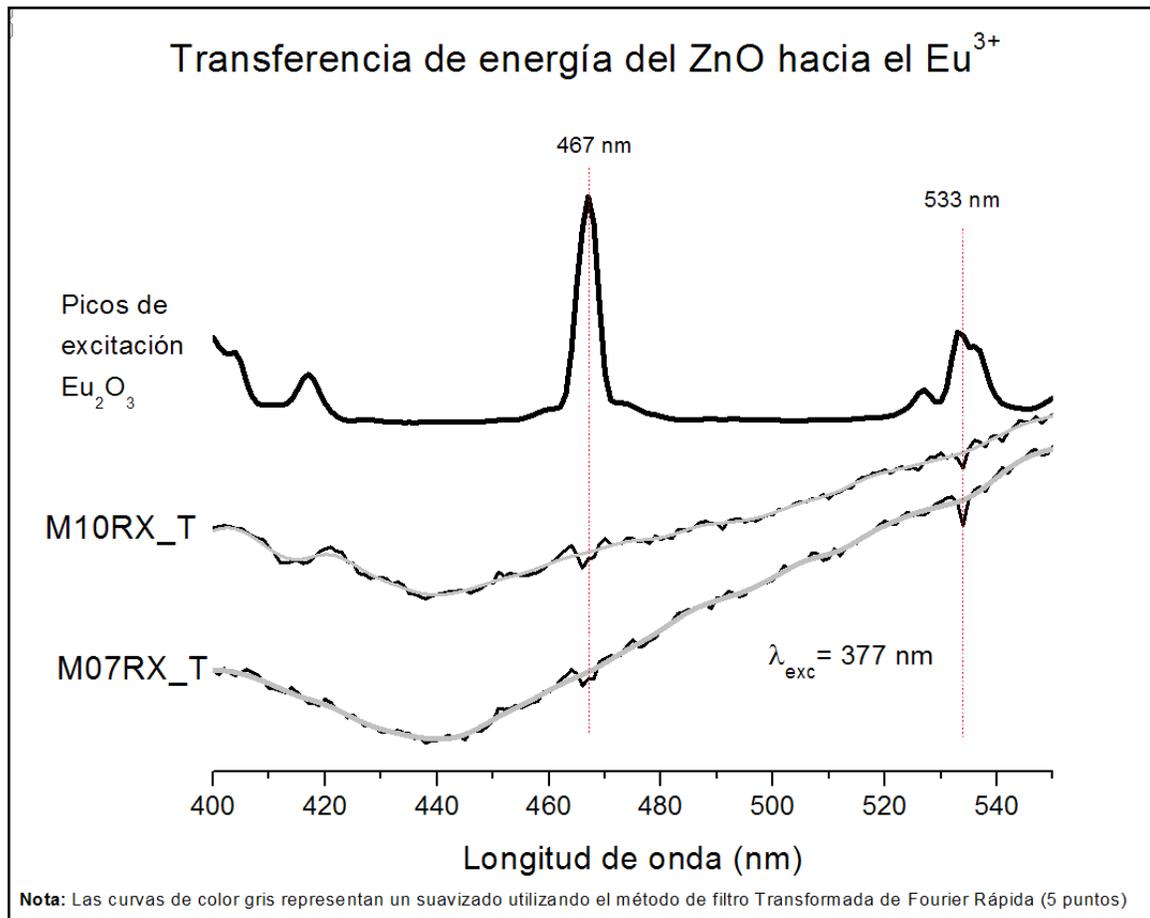


Figura 28 Gráfica de emisión comparativa de los picos de excitación del Eu^{3+} con los picos absorbidos en la emisión de las muestras con tratamiento térmico

2.4.2.2 Excitación

Los resultados de los espectros de excitación de las muestras con Eu incorporado presentan comportamientos más contrastantes que los mismos de las muestras de referencia; especialmente las muestras sintetizadas por el método redox.

Para las muestras Redox se observa una mejor excitación de las emisiones debidas a los defectos de red comparadas con respecto a las muestras por combustión en la banda 250 nm – 382 nm. Este resultado sugiere una relación muy estrecha entre las transiciones desde la banda de conducción hacia los niveles profundos dentro de la brecha energética asociados con los defectos de red del ZnO. Existe también un pico de excitación muy pronunciado @377 nm, el cual es máximo cuando la emisión se mide sobre la longitud de onda de emisión @553 nm. Ambas características disminuyen considerablemente después del tratamiento térmico.

Se propone que el tratamiento térmico induce defectos de la red asociados primordialmente a cierto espécimen el cual tiene su máximo de emisión @530 nm (vacancias de oxígeno según varios autores). El hecho que en las muestras Redox sea más evidente dicho fenómeno se justifica bajo la propuesta siguiente: El método de síntesis óxido-reducción a base de nitratos (Redox) tiene una temperatura más baja de síntesis (500 °C) comparado con el método de combustión (1100 °C); según varios autores el umbral de defectos de red del ZnO comienza a partir de 900 °C. Se propone que los defectos de red del ZnO generados a baja temperatura y responsables de la luminiscencia @550 nm sean de distinta naturaleza a aquellos asociados con la emisión @530. Después del tratamiento térmico (1000 °C x 60 min) aumenta la población de defectos que emiten en 530 nm como se aprecia en la Figura 27.

El hombro de excitación en 277 nm que aparece para las muestras con mayor concentración de Eu y que tuvieron tratamiento térmico es otro indicio de que los iones de Eu migran hacia las fronteras de grano. Se refuerza esta hipótesis con los resultados de la absorción UV-Vis al aparecer el mismo hombro de absorción centrado en 277nm; así como los resultados de XRD donde se aprecia mayor cristalización de la fase Eu_2O_3 , lo cual está reportado en la literatura [32].

Park [30] postula que la emisión en 550 nm es el resultado de la superposición de emisión luminiscente debida a los defectos intrínsecos de la red; Liping [29] postula que esta emisión es debida a Zn intersticial; en la sección 2.4.4 se analiza este fenómeno utilizando TRPL, y los resultados están más de acuerdo con el modelo de Liping.

La Figura 29 muestra un modelo para las transiciones radiativas y no radiativas involucradas para las muestras sintetizadas. A partir de este modelo podemos explicar las transiciones ópticas que ocurren para las muestras antes y después del tratamiento térmico.

Como se discutirá más adelante, también hay transferencia del ión Eu^{3+} hacia los defectos de red, ya que está presente el pico de excitación de 394 nm (nivel $^5\text{D}_3$) en los análisis de excitación con longitudes de onda de emisión de 525 y 553 nm.

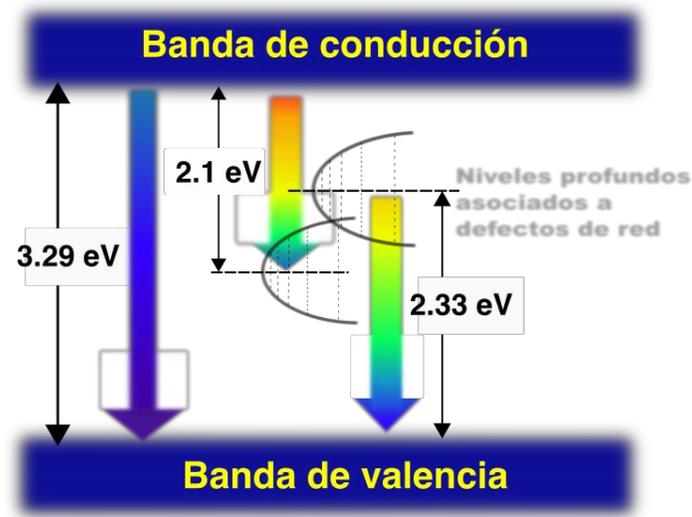


Figura 29 Transiciones ópticas dentro de la banda prohibida asociadas a emisiones @530 y 553 nm

2.4.3 Análisis de excitación-emisión para el ión activador Eu^{3+}

La Figura 30 presenta el comparativo de emisión entre la muestra comercial de Eu_2O_3 versus la muestra M10RX_T utilizando una longitud de onda de excitación de 277 nm (4.48 eV). De esta gráfica podemos reforzar la idea que las muestras con mayor concentración de Eu se comportan como un compuesto ($\text{ZnO}:\text{Eu}_2\text{O}_3$) dada la similitud entre las dos emisiones.

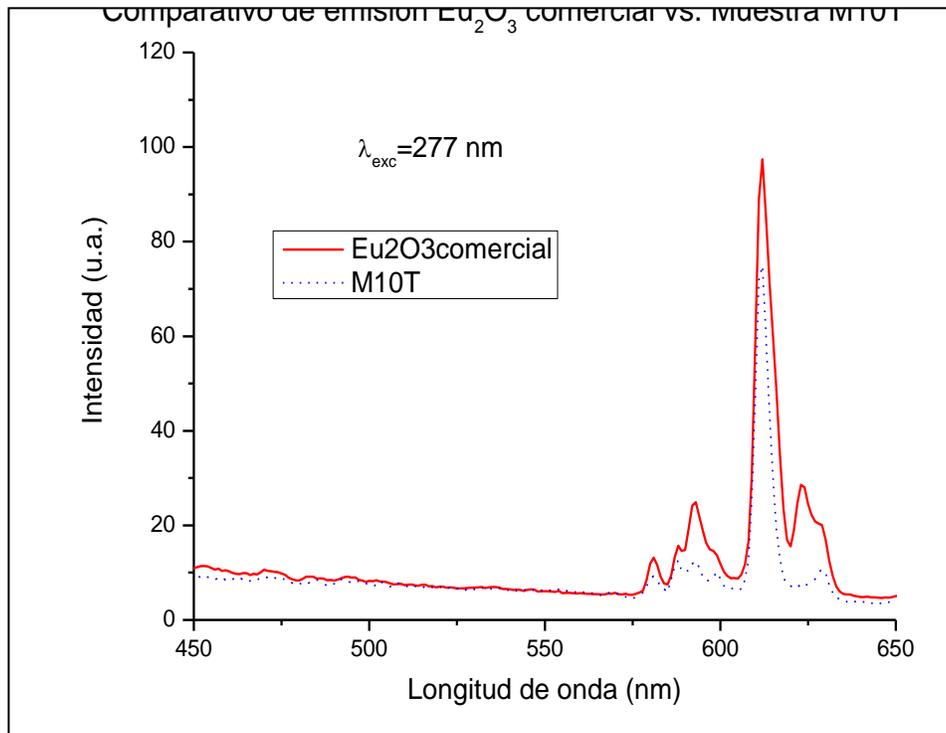


Figura 30 Comparativo de emisión Eu_2O_3 comercial vs M10RX_T con excitación 277 nm

La Figura 31 presenta el espectro de excitación y emisión para la muestra comercial Eu_2O_3 ; este espectro sirve para comparar el carácter fotoluminiscente por separado del óxido de europio como parte del compuesto obtenido en las muestras preparadas. Se observa que el multiplete asociado a la emisión del ión Eu^{3+} (transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$; $j=0, 1, 2, 3$) tiene intensidades similares para excitaciones con longitud de onda de 277 y 377 nm. Esta similitud resulta controversial al compararlo con los resultados de emisión de las muestras preparadas; ya que existe una diferencia de orden y medio de magnitud entre las emisiones de las muestras con tratamiento térmico al utilizar estas dos longitudes de onda de excitación (ver Figura 27 y Figura 30). Una explicación de este fenómeno puede ser el hecho que, para las muestras preparadas, ambas fases compiten energéticamente a 377 nm de longitud de onda; ya que el ZnO es muy sensible a la excitación con esta longitud de onda.

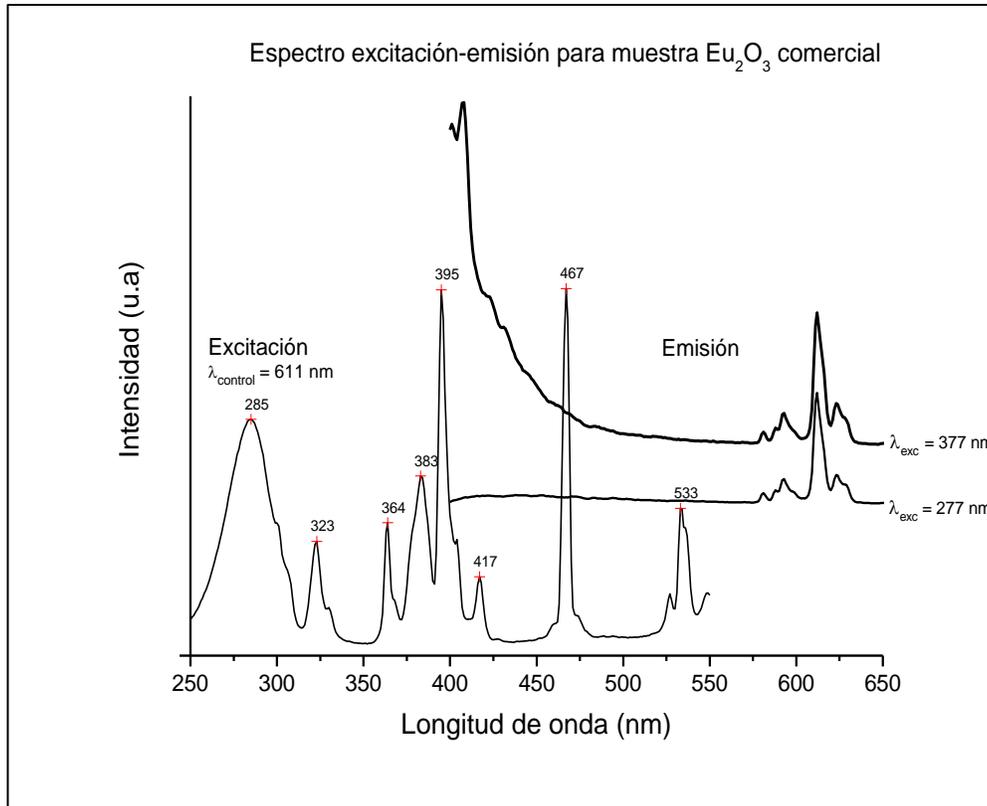


Figura 31 Espectro de excitación-emisión para muestra Eu_2O_3 comercial
 La Figura 32 presenta el espectro comparativo de excitación para las muestras agrupadas por muestras sin y con tratamiento térmico.

Se llevan a cabo transiciones electrónicas de borde de banda de conducción hacia niveles profundos dentro de la brecha prohibida del material, además de la excitación directa del Eu^{3+} ambos se manifiestan debido al hombro de excitación banda a banda del ZnO y al pico muy pronunciado en 383 nm. La ausencia de este pico y la disminución del hombro de excitación como resultado del tratamiento térmico sugiere que aumentan nuevos estados electrónicos permitidos de distinta especie.

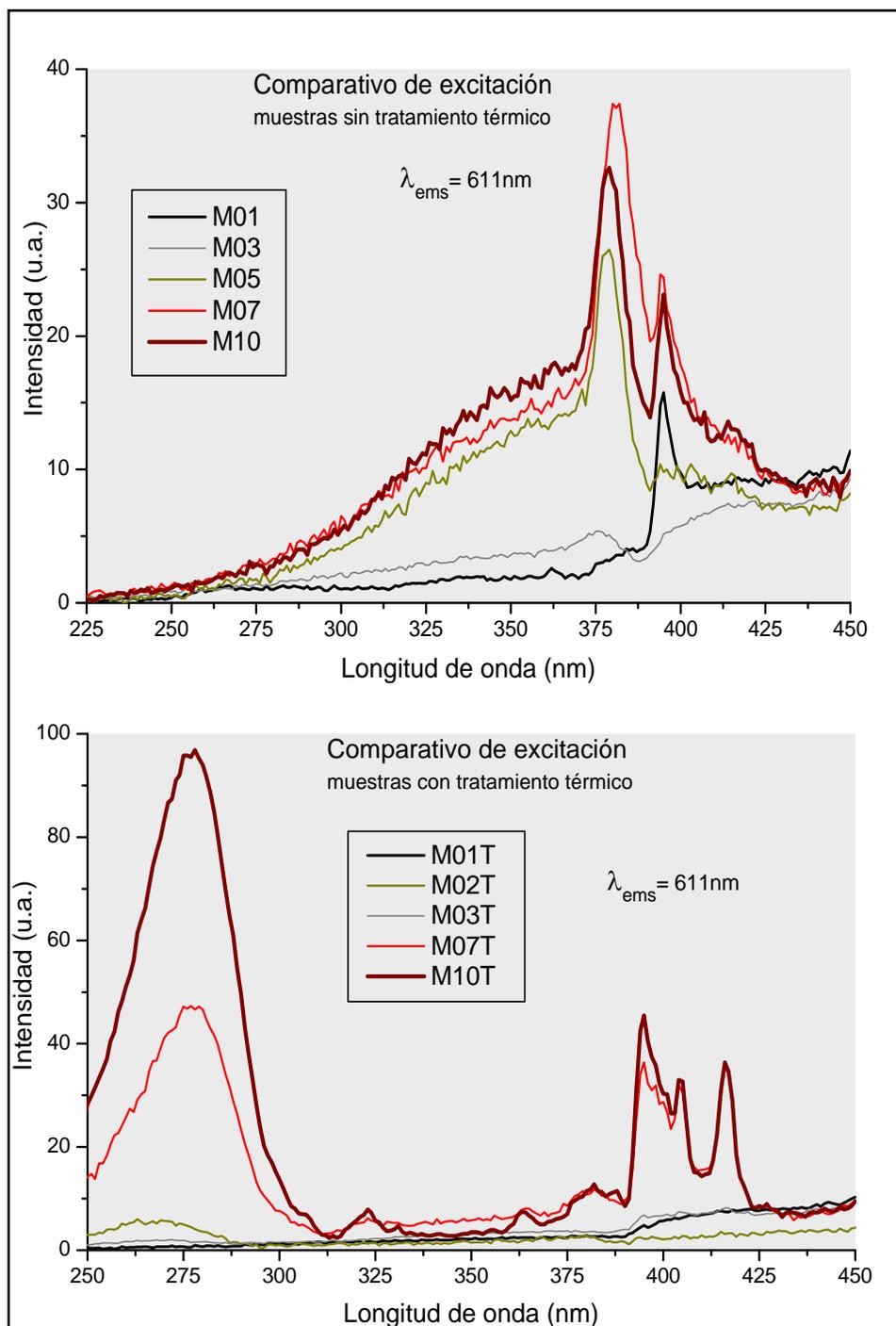


Figura 32 Comparación de excitación para ión Eu^{3+}

Las muestras Redox con tratamiento térmico tienen el espectro de excitación muy similar al Eu_2O_3 , en ellos aparecen seis picos muy definidos y prominentes (277, 322, 363, 382, 394, 404 y 416 nm) que corresponden a los picos de excitación del ión Eu^{3+} (ver Figura 33).

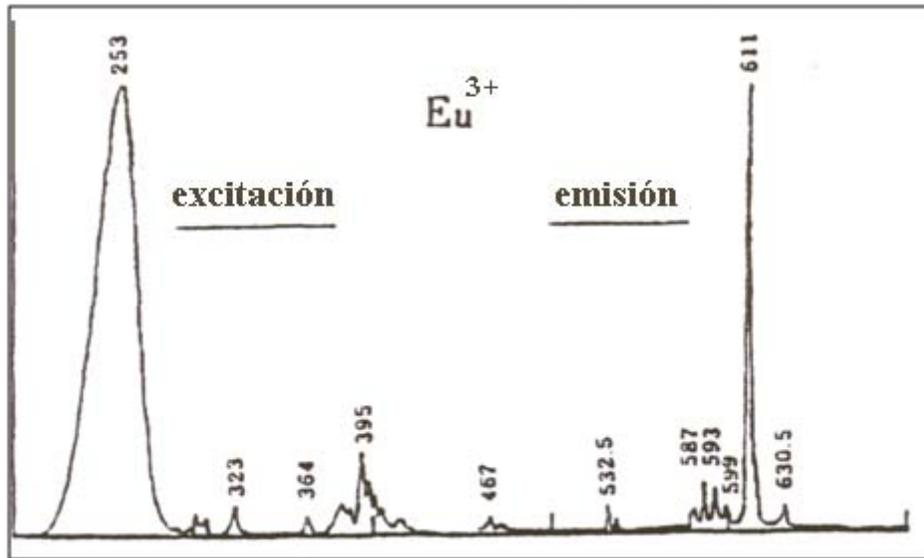


Figura 33 Espectro de emisión-excitación del ión Eu^{3+} (Handbook of Phosphorescence pág 183)

Park et al [30] y Zhang et al [22] reportan que al incrementar el dopaje en sus muestras disminuye considerablemente la emisión de la banda ancha y se incrementa la emisión de las picos 616 y 620 nm. En nuestro caso, no se presenta dicho fenómeno.

2.4.4 Análisis de excitación - emisión de defectos de la red en ZnO

La luminiscencia del ZnO en la banda ancha (450 nm hasta 630 nm), es debida principalmente a los defectos de la red (vacancias de oxígeno, vacancias de zinc y Zn intersticiales). Como se analizó en las secciones anteriores, los principales hombros de emisión debidos a estas vacancias están centrados ~535 nm y ~553 nm. En esta sección se demostrará que estos dos hombros tienen una naturaleza distinta de activación; dicha naturaleza está íntimamente ligada al método de síntesis y al tratamiento térmico sobre las muestras; y que existe transferencia cruzada entre los niveles energéticos profundos y el ión Eu^{3+} .

En la gráfica de la Figura 34 se aprecia claramente el pico de excitación @397 nm del ión Eu^{3+} para la muestra M03CB_T. Ya que ninguna de las dos longitudes de onda (530 y 553 nm) corresponden a una longitud de emisión del Eu^{3+} ; este resultado implica transiciones ópticas del nivel $^5\text{D}_3$ del Eu^{3+} (sensitizador) hacia los niveles energéticos profundos dentro de la brecha energética prohibida del ZnO. El hecho que no aparezcan otros picos de excitación del Eu^{3+} a energías superiores puede ser un indicativo de que dicha transición se lleva a cabo por iones Eu^{3+} dentro del bulo. Esto es, como lo muestran los resultados de la sección 2.3 Análisis de absorción UV-Visible, el ZnO tiene una alta absorción a longitudes de onda menores a 390 nm; por ende, longitudes de onda mayores serán propicias para activar los iones de Eu^{3+} dentro del bulo.

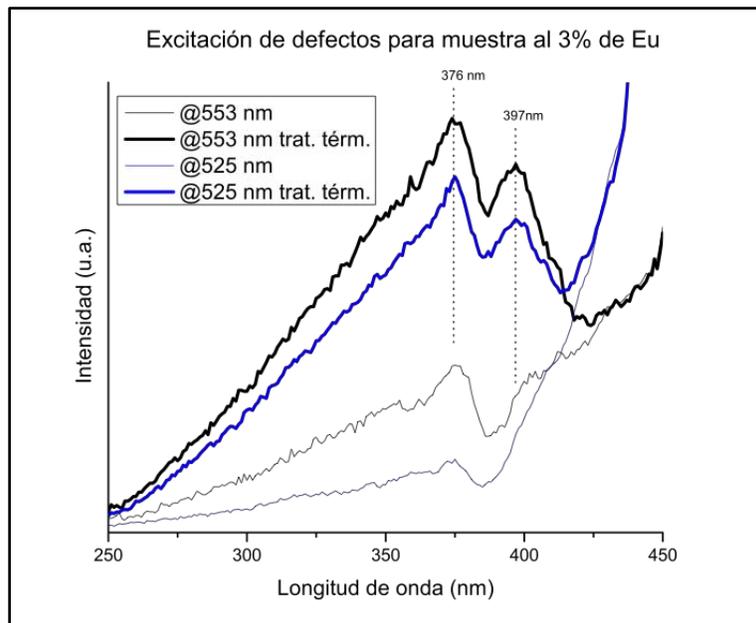


Figura 34 Excitación de defectos para muestra M03CB

La Figura 35 presenta el comparativo de excitación de algunas muestras representativas normalizadas (área bajo la curva). En todos los casos, la intensidad de la excitación medida en la longitud de onda de 553 nm es mayor a la de 535 nm en la banda 250 nm – 400 nm. Este resultado sugiere que las transiciones ópticas, debidas a los electrones que bajan desde la banda de conducción son mayormente hacia los niveles profundos asociados a la emisión del pico centrado @553 nm.

La muestra al 7% de Eu tiene un comportamiento distintas al resto (al igual que todas las muestras sintetizadas por el método Redox); ya que presenta un pico de

excitación sobresaliente en el borde de la brecha energética prohibida, el cual se reduce notablemente después del tratamiento térmico. Este fenómeno implica una transferencia de energía de los iones Eu^{3+} dentro del bulto hacia esta especie emisora en 553 nm a través de la transición ${}^5\text{D}_3$ (383 nm).

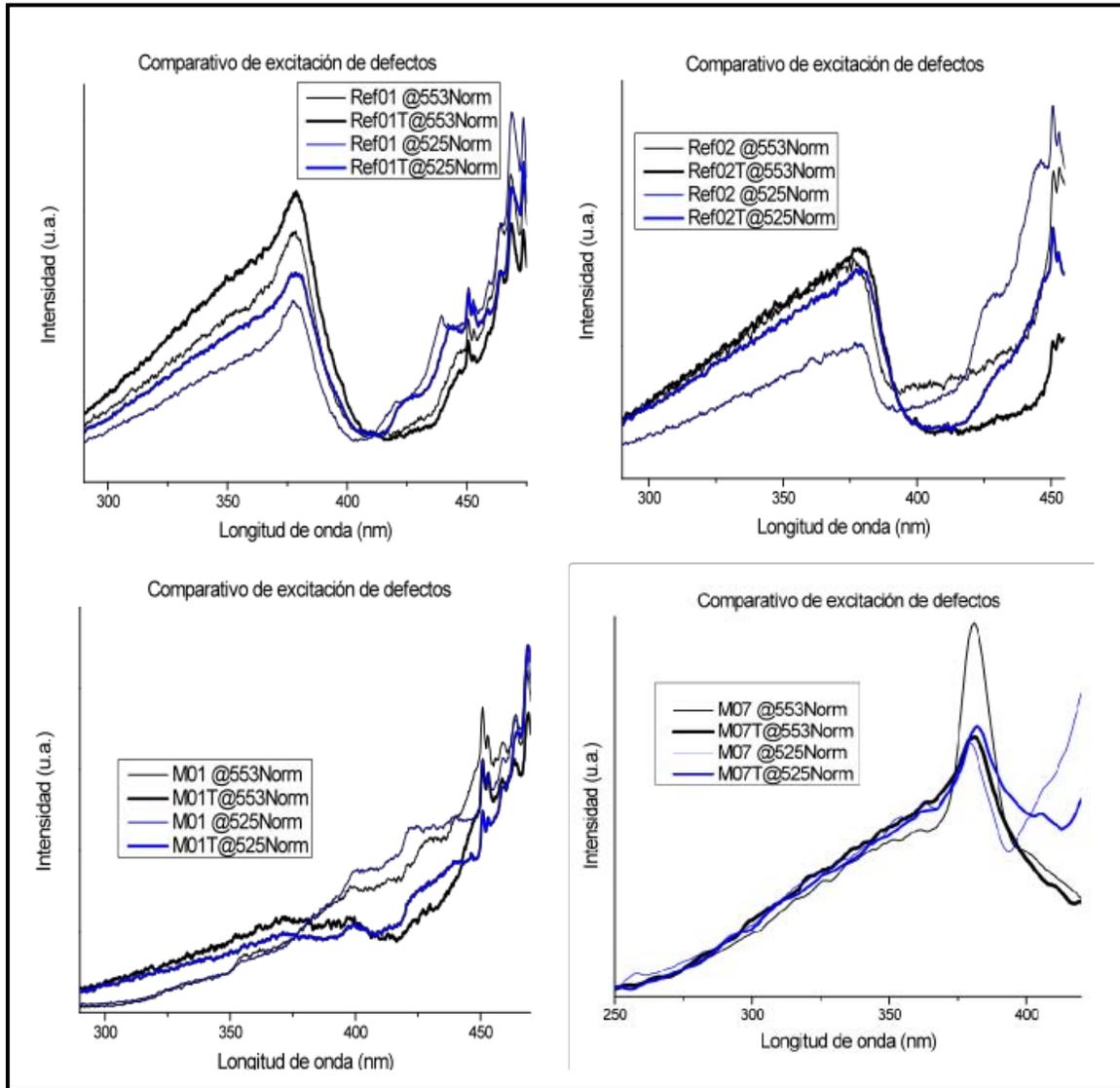


Figura 35 Comparativo de excitación para muestras representativas @525 y 553 nm Como se señala en la sección 2.4.2, el cambio debido al tratamiento térmico para todas las muestras Redox es la disminución del máximo de emisión @553 nm y aumento @535 nm. Así entonces, siguiendo nuestro modelo de transiciones electrónicas; observamos que las transiciones se realizan hacia los niveles profundos de más baja energía (emisión de 553 nm); después del tratamiento térmico, estos niveles se modifican y ahora las transiciones ocurren

predominantemente desde los niveles profundos hacia la banda de valencia (emisión centrada @535 nm). Se propone que estas dos especies son las vacancias de Zn y O (V_{Zn} y V_O), siendo la segunda la responsable de la emisión centrada en 533 nm; ya que se reduce la concentración de oxígeno (aumento de V_O) como efecto del tratamiento térmico como lo muestran los resultados de la sección 2.2.1 Concentraciones atómicas.

Li et al [31] reporta que el incremento en la luminiscencia de su material, en la banda 450-550 centrado en 500 nm, está en función del incremento de dopaje de Eu^{2+} . En nuestro caso, los resultados de XPS señalan un aumento en la población de Eu^{2+} como resultado del tratamiento térmico; sin embargo, no existe evidencia de actividad luminiscente asociada al ión Eu^{2+} .

En la sección 2.4.1 se mencionó que el principal cambio de la muestra RF02CM_T debido al tratamiento térmico es la disminución del pico de emisión @400 nm y el incremento notable @525 nm. El cambio que sufre la excitación de la muestra RF02CM_T, en comparación con RF02CM, es un incremento en toda la banda debido a los niveles energéticos asociados a defectos intrínsecos del material luminiscencia creados en el proceso del tratamiento térmico.

Utilizando el modelo de transiciones ópticas mostrado en la Figura 29, se puede explicar el espectro de excitación de las muestras. La excitación con energías mayores a 3.29 eV (brecha energética prohibida) corresponden a electrones que bajan desde la banda de conducción hacia los niveles energéticos profundos dentro de la brecha energética prohibida. La parte de excitación con energías menores a la brecha energética son transiciones ópticas de electrones que se promovieron de la banda de valencia hacia los niveles energéticos profundos (activación directa de los defectos de la red).

La Figura 36 presenta un análisis de resolución temporal en la luminiscencia para las muestra comercial y la muestra al 10% de Eu sintetizada por el método Redox; en ambos casos se aprecia un incremento en los tiempos de decaimiento para las emisiones de las muestras con tratamiento térmico. Este resultado prueba que los activadores emisores son de distinta naturaleza. Se propone, en base a este resultado, que un factor colateral que favorece al aumento en la luminiscencia asociada a las vacancias de oxígeno es su mayor tiempo en sus transiciones

ópticas; debido a esta propiedad puede permanecer activa más tiempo que sus contrapartes asociadas a otros defectos intrínsecos al ZnO.

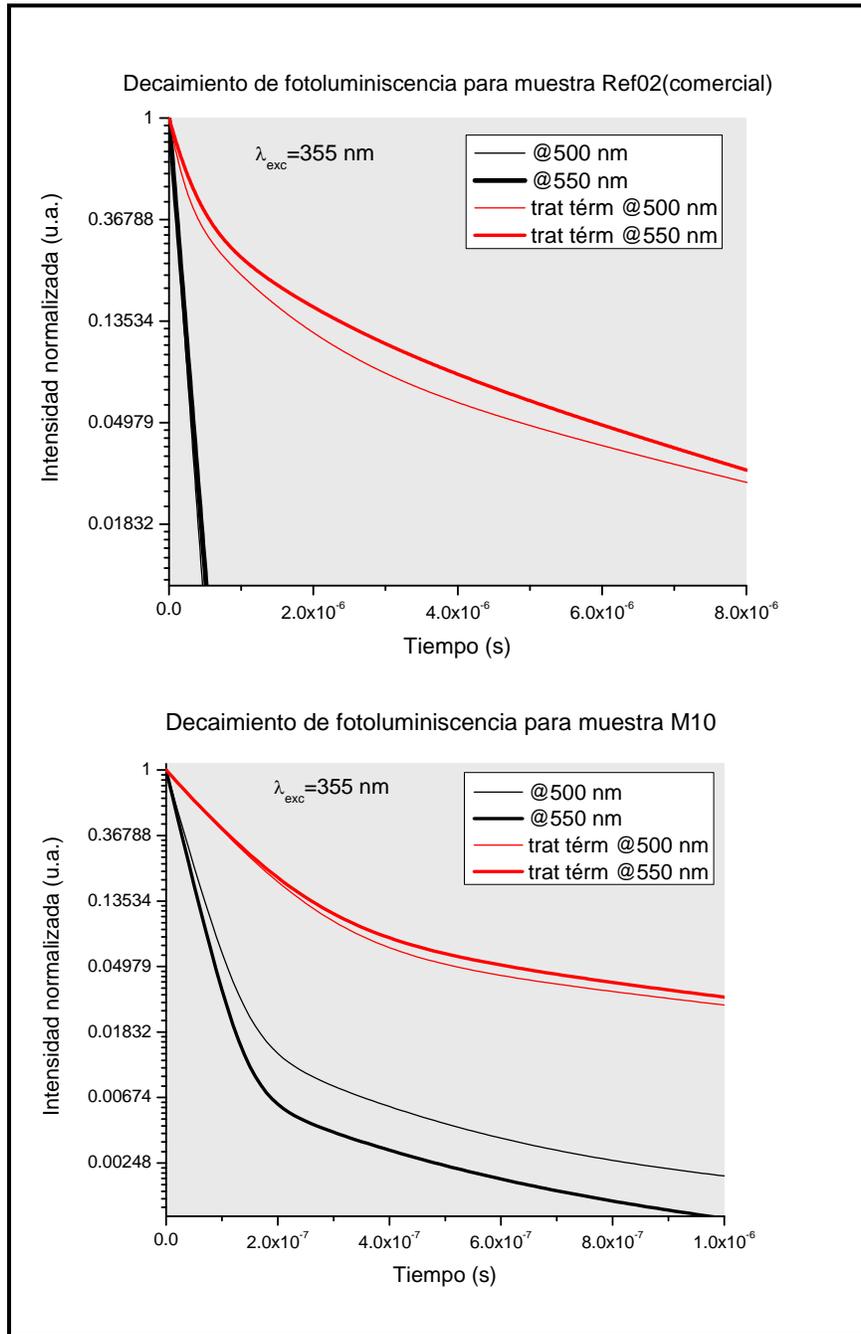


Figura 36 TRPL para emisiones de defectos del ZnO

3 Conclusiones

3.1 Síntesis

Los métodos de síntesis utilizados en este trabajo (Síntesis por combustión y Óxido-reducción a base de nitratos) produjeron polvos de ZnO policristalino de alta calidad como lo muestran los resultados de XRD. Ambos métodos son relativamente simples y rápidos en su preparación y desarrollo.

La incorporación de Eu al ZnO muestra una baja penetración del ión dentro de la matriz; y una preferencia a formar un composito ZnO:Eu₂O₃.

3.2 Caracterización

Los resultados de los análisis de XRD muestran claramente dos fases cristalinas para las muestras con Eu incorporado; estas fases fueron identificadas como: ZnO hexagonal con grupo espacial P6₃mc (186), con parámetros de red $a = 3.250$ y $c = 5.207$; y Eu₂O₃ cúbico con grupo espacial I2₁3 (199) y parámetro de red $a = 10.84$.

Las muestras sometidas a tratamiento térmico presentaron una mejor cristalinidad en su fase de Eu₂O₃ en relación a las mismas sin tratamiento térmico.

Los resultados de las mediciones de tamaño de grano arrojaron valores nanométricos en un intervalo entre 60 a 130 nm. Lo cual es una característica favorable para materiales luminiscentes de alta calidad. El método de síntesis por

combustión produjo muestras con tamaño de grano menores a las producidas por el método de óxido reducción.

La morfología de las muestras difiere considerablemente dependiendo del método de síntesis empleado; el método de síntesis por combustión genera polvos con una microestructura más regular en sus tamaños y distribución espacial comparado con los sintetizados por el método de síntesis por óxido-reducción que fueron analizadas a partir de micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido. El tratamiento térmico sobre las muestras no produjo cambios sustanciales en la morfología de las muestras analizadas.

Los resultados obtenidos a partir del análisis estequiométrico de las muestras señalan discrepancias entre los valores de las concentraciones atómicas del Eu medidas comparados con sus valores nominales. Los valores medidos por XPS son mayores que los obtenidos por EDS; por lo que se concluyó que la segregación del Eu es mayor en las fronteras de grano.

Otro resultado interesante obtenido a partir de XPS es la coexistencia de los iones Eu^{2+} y Eu^{3+} en las muestras; ya no fue posible distinguir la participación luminiscente de emisión debida al ión Eu^{2+} en los análisis de fotoluminiscencia.

El análisis de resultados a partir de la técnica de absorción UV-visible (a temperatura ambiente) corroboraron un valor de brecha prohibida de energía del ZnO y ZnO:Eu con valores ~ 3.2 eV, muy similares a los valores publicados. Estos valores no presentan dependencia específica en función del método de síntesis ni del tratamiento térmico.

Los resultados de emisión fotoluminiscente (en general) reflejan una buena luminiscencia del ZnO y ZnO:Eu.

El método de síntesis y el tratamiento térmico de las muestras tienen un papel importante en los resultados de los espectros de luminiscencia; principalmente asociados a las variaciones en que tienen que ver con los defectos de red intrínsecos al ZnO.

Los defectos de la red son los principales centros emisores de las muestras preparadas; su luminiscencia sobrepasa en intensidad a la obtenida por transiciones interbanda. Se pudo identificar como mínimo dos especies distintas (vacancias de Zn y O) como responsables en la emisión del espectro visible a

partir de un análisis de luminiscencia por resolución temporal. Los resultados sugieren que las vacancias de oxígeno son las responsables de la emisión del hombro centrado alrededor de 533 nm.

La luminiscencia asociada al ión Eu^{3+} en las muestras es primordialmente generada por la fase Eu_2O_3 ; sin embargo existe evidencia de transferencia de energía entre estos iones y el ZnO . Esta transferencia existe en ambas direcciones entre el Eu^{3+} los defectos de la red.

Las muestras sintetizadas por el método de óxido–reducción tienen una mayor luminiscencia en el espectro visible pero una menor luminiscencia asociada a las transiciones interbanda comparadas con las muestras sintetizadas por el método de combustión.

El tratamiento térmico genera defectos en la red los cuales aumentan la densidad de estados permitidos dentro de la brecha energética de la red anfitrión lo cual se pudo constatar a partir de los cambios en los espectros de excitación y emisión. También promueve la segregación del Eu_2O_3 en las fronteras de grano lo cual propicia una mejor actividad luminiscente del ión Eu^{3+} .

Se propone hacer un análisis más completo haciendo uso de la técnica de luminiscencia por resolución temporal a baja temperatura con la finalidad de caracterizar mejor los centros luminiscentes asociados a los defectos de red y los iones Eu^{3+} ; esta técnica proporcionaría mejores argumentos basados en tiempos de respuesta y por ende propiedades específicas de las transiciones electrónicas de cada uno de los activadores y sensitizadores luminiscentes.

4 Referencias

-
- 1 Ü. Özgür, et al. "A comprehensive review of ZnO materials and devices". Journal of Applied Physics. 2005, número 98. 041301-1
 - 2 S. A. Studenikin y Michael Cocivera. "Time-resolved luminescence and photoconductivity of polycrystalline ZnO films". Journal of Applied Physics. 2002. Volumen 91, Número 8. 5060
 - 3 Liping Li, Xiaoqing Qiu, y Guangshe Li. "Correlation between size-induced lattice variations an yellow emission shift in ZnO nanostructures". Applied Physics Letters. 2005. Volumen 87, página 124101.
 - 4 Y. Ma, G. T. Du, S. R. Yang, Z. T. Li, B. J. Zhao, X. T. Yang, T. P. Yang, Y. T. Zhang, and D. L. Liu, *J. Appl. Phys.*, 95 [11] (2004) 6258.
 - 5 K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, and J.A. Voigt *J. Appl. Phys.*, 79 [10] (1996) 7983.
 - 6 S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, *Superlatt. & Micrstruct.*34 (2003) 3.
 - 7 C.G. Van De Walle, "Defect analysis and engineering in ZnO," *Physica B*, 310 (2001) 899.

-
- 8 K. C. Mishra, B. G. DeBoer, P. C. Schmidt, I. Osterloh, M. Stephan, V. Eyert, K. H. Johnson, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 102 [12] (1998) 1772.
- 9 K. C. Mishra, I. Osterloh, H. Anton, B. Hannebauer, P. C. Schmidt, K. H. Johnson *J. Mater. Res.*, 12 [8] (1997) 2183.
- 10 K. C. Mishra, P. C. Schmidt, K. H. Johnson, B. G. DeBoer, J. K. Berkowitz, E. A. Dale, *Phys. Rev. B*, 42 [2] (1990) 1423.
- 11 D.C. Look and B. Claflin, *Phys. Stat. Sol. B*, 241 (2004) 624.
- 12 X.L. Guo, J.H. Choi, H. Tabata, T. Kawai *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40 (2001) L177.
- 13 Y.I. Alivov, E.V. Kalinina, A.E. Cherenkov, D.C. Look, B.M. Ataev, A.K. Omaev, M.V. Chukichev, D.M. Bagnall, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 4719.
- 14 S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, *Superlat. & Microstruct.*, 34 (2003) 3.
- 15 J. Rubio O. “Doubly-Valent Rare-Earth Ions on Halide Crystals” Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1991. Volumen 52, Número 1. Página 101
- 16 Blasse, G. y B. C. Grabmeier. Luminescent materials. Springer-Verlang. Primera edición. Berlín. 1994. Página 232
- 17 Zych, E., P.J. Deren, W. Streck, A. Meijerink, W. Mielcarek y K. Domagala. “Preparation, X-ray analysis and spectroscopic investigation of nanostructured $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ ”. Journal of alloys and compounds. 2001. Volumen 323-324: página 8-12
- 18 McKittrick, J., E. J. Bosze, C. F. Bacalski y L. E. Shea. “Physical properties of combustion synthesized oxide powders”. The Minerals, Metals & Materials Society. 1999. Página 139-157

-
- 19 Kingsley, J. J. y K. C. Patil. "A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials". Materials Letters. 1988. 6(11-12): página 427-432
- 20 Ekambaram, S. y K. C. Patil. "Combustion synthesis of yttria". Journal of Materials Chemistry. 1995. 5(6): página 905-908
- 21 G. Gauglitz y T. Vo-Dinh. Handbook of Spectroscopy. Wiley-VCH. 2003. Página 134
- 22 Zhang Lin-Li. Et al. "Photoluminescence of Eu(III)-Doped ZnO Nanopowder and Energy Transfer from ZnO to Eu(III) Ions". Chinese Physical Letters. 2005. Volumen 22, número 5. Página 1225-1227
- 23 Lima, S.A. et al. "Pechini's solution as precursor for Eu(III)-containing ZnO films". Journal of Solid State Chemistry. 2003. Volumen 171. Página 287.
- 24 Ronfard-Haret, J.C; Valat, P.; Wintgens, V; Kossanyi, J. "Triboluminescence of trivalent rare earth ions inserted in polycrystalline zinc oxide". Journal of Luminescence. 2000. Volumen 91. Página 71
- 25 Wolf-Dieter Schneider, et al. "Shake-up excitations and core-hole screening in Eu systems". Physical Review B. 1981. Volumen 24, número 9. Página 5422-5425
- 26 Atsushi Ishizimi, et al. "Structural and luminescence properties of Eu-doped ZnO nanorods fabricated by a microemulsion method". Applied Physics Letters. 2005. Volumen 86. Página 253106-1.
- 27 J. Hao, et al. "Tuning of the blue emission from europium-doped alkaline earth chloroborate thin films activated in air". Applied Physics Letters. 2003. Volumen 82. Página 2778
- 28 Wahl, U. et al. "Implantation site of rare earths in single-crystalline ZnO". Applied Physics Letters. 2003. Volumen 82. Número 8. Página 1173-1175

-
- 29 Liping Li, Xiaqing Qiu, y Guangshe Li. “Correlation between size-induced lattice variations and yellow emission shift in ZnO nanostructures”. Applied Physics Letters. 2005. Volumen 87, pág 124101.
- 30 Yong-Kuy Park, et al. “Time-resolved spectroscopic study of energy transfer in ZnO:EuCl₃ phosphors”. Journal of Luminescence. 1998. Volumen 78. Página 87-90
- 31 Y.Q. Li, et al. “Luminescence Properties of Eu²⁺ Activated Alkaline-Earth Silicon-Oxynitride MSi₂O_{2-δ}N_{2+2/3δ} (M = Ca, Sr, Ba): A Promising Class of Novel LED Conversion Phosphors”. Chemical Materials. 2005. Volumen 17. Página 3242-3248
- 32 Weiyi Jia, et al. “Energy transfer from the host to Eu³⁺ in ZnO”. Optical Materials. 2003. Volumen 23. Página 27-32
- 33 Camellia Panatarani, et al. “The crystallinity and the photoluminescent properties of spray pyrolyzed ZnO phosphor containing Eu²⁺ Eu³⁺ ions”. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2004. Volumen 65. Página 1843-1847
- 34 Shigeo Shionoya, et al. Phosphor Handbook. CRC Press. 1999. Página 134, 183.

Apéndice – Fichas JCPDS de difracción de rayos X para muestras

ZnO	2 θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.765	564	1	0	0
	34.418	415	0	0	2
	36.250	999*	1	0	1
	47.534	211	1	0	2
	56.589	305	1	1	0
	62.850	268	1	0	3
	66.369	40	2	0	0
	67.940	217	1	1	2
	69.078	106	2	0	1
	72.558	17	0	0	4
	76.951	33	2	0	2
	81.375	17	1	0	4
	89.601	67	2	0	3

Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 5.41
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
 Ref: Kisi, E.H., Elcombe, M.M., Acta Crystallogr., Sec. C., 45, 1867 (1989)

Sys.: Hexagonal S.G.: P6₃mc (186)
 a: 3.2501(1) b: c: 5.2071(1) A: C: 1.6021
 α : β : γ : Z: 2 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 5.674 Dm: ICSD # : 067454

Peak height intensity. R-factor: 0.012. PSC: hP4. Mwt:
 81.38. Volume[CD]: 47.63.

Eu203		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Europium Oxide		11.535	3	1	1	0	60.326	11	5	4	3
		16.341	2	2	0	0	61.649	9	0	4	6
		20.048	19	2	1	1	62.956	12	7	2	1
		23.189	1	2	2	0	64.248	6	6	4	2
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		25.971	5	3	1	0	65.527	3	0	3	7
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 12.69		28.500	999*	2	2	2	68.045	10	2	3	7
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)		30.838	49	3	2	1	69.288	32	8	0	0
Ref: Zachariasen, W.H., Skr. Nor. Vidensk.-Akad., Kl. 1:		33.026	300	4	0	0	70.520	11	8	1	1
Mat.-Naturvidensk. Kl., 1928, 1 (1928)		35.093	31	4	1	1	71.743	11	8	2	0
Sys.: Cubic S.G.: I2 ₁ 3 (199)		37.058	11	4	2	0	72.957	8	6	5	3
a: 10.84(2) b: c: A: C:		38.938	3	3	3	2	74.164	4	8	2	2
α : β : γ : Z: 16 mp:		40.744	4	4	2	2	75.364	11	7	4	3
Ref: Ibid.		42.487	33	4	3	1	76.556	24	6	6	2
Dx: 7.340 Dm: ICSD #: 033651		45.810	16	5	2	1	77.743	3	7	5	2
		47.403	341	4	4	0	78.925	29	0	4	8
		48.956	14	0	3	5	80.102	3	8	3	3
		50.473	4	6	0	0	81.274	3	8	4	2
		51.957	18	6	1	1	82.443	10	9	2	1
		53.413	9	0	2	6	83.609	1	6	6	4
		54.841	13	5	4	1	84.772	8	1	5	8
		56.244	114	6	2	2	87.093	4	7	6	3
Peak height intensity. R-factor: 0.081. PSC: cI80. Mwt:		57.625	13	1	3	6	88.252	17	8	4	4
351.92. Volume[CD]: 1273.76.		58.985	38	4	4	4	89.408	6	3	5	8