



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

**"SÍNTESIS Y CARACTERÍSTICAS LUMINISCENTES DEL Ga_2O_3
DOPADO CON Eu^{3+} A TEMPERATURAS AMBIENTE Y
CRIOGÉNICAS"**

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

Ing. Químico CARLOS ALVARADO CHAVARIN

Tutor: Dr. GUSTAVO HIRATA FLORES



Ensenada B.C, México 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIA

*A los mas grandes maestros de toda mi vida,
a los forjadores de mi nombre:
Jesus Angel Alvarado Bravo y Elva Chavarin Zarate*

*A ustedes hermanos por el apoyo y cariño que me han brindado:
Elva Leticia Alvarado Chavarin y Jesus Angel Alvarado Chavarin.*

*A ti mi compañera que me apoyaste, luchaste y no soltaste mi mano:
Nallely Carrillo Perez*

A mis grandes amigos de toda la vida.

*“ A toda mi familia por todo su apoyo incondicional: gracias, con ustedes y por ustedes comparto
la alegría de un éxito mas ”.*

A G R A D E C I M I E N T O S

Al Dr. Gustavo Hirata Flores por brindarme la oportunidad de trabajar a su lado, así como las enseñanzas que me otorgo durante este tiempo.

A la Dra. Amelia Olivas Sarabia, Dr. Sergio Fuentes Moyado, Dr. Oscar Contreras Lopez, Dr. Oscar Raymond Herrera, Dr. Wencel J. de la Cruz Hernández, Dr. Manuel Herrera Zaldívar, Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández, Dra. María Guadalupe Moreno por su tiempo y conocimientos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo recibido durante estos dos años para lograr la realización de esta tesis.

También al personal del servicio técnico del CNYN-UNAM, Alejandro Tizado y Enrique Medina por su apoyo y asesoría en la construcción del SAALC, al L.I. Juan Antonio Peralta por su apoyo en el área de computo, a la M.C. Marta Eloísa Aparicio Ceja e Ing. Israel Gradilla Martínez por la ayuda prestada durante la caracterización de los materiales por las técnicas de XRD y SEM respectivamente.

Al Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza por el apoyo que me brindo para realizar los estudios de IR, BET y UV-VIS.

A mis compañeros del posgrado por el gusto de haber compartido tantas experiencias juntos.

PROLOGO

La iluminación a través de los siglos ha sido una constante preocupación en la vida del hombre, ya sea doméstica o pública y esta representa un constante costo. La disminución del mismo es una de las exigencias de la sociedad hacia la ciencia.

El ejemplo mas común de iluminación surge de un simple fósforo; su combustión nos brinda luz debido a que la temperatura del fósforo por mucho supera los 700°C , el mínimo en la generación de luz visible por radiación térmica. La luminiscencia es la generación de luz visible, no a partir de su temperatura, si no de una fuente de excitación, este es un proceso que ocurre a escala atómica pero que sus resultados son visibles en el mundo macroscópico.

En el presente trabajo el autor muestra los resultados del desarrollo de la tesis titulada: Estudio de las propiedades luminiscentes del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ a temperaturas ambiente y criogénica, desarrollada en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, bajo la asesoría del Dr. Gustavo Hirata Flores.

En este trabajo se realizó un estudio de caracterización fotoluminiscente del comportamiento del oxido de galio dopado a diferentes porcentajes de europio sintetizado por combustión y con tratamientos térmicos en atmósferas ambientales y de reducción.

Además estos materiales luminiscentes fueron caracterizados fisicoquímicamente; las estructuras de los mismos fueron estudiadas con la técnica de difracción de rayos X, la morfología de la superficie fue estudiada por medio de la utilización de un microscopio electrónico de barrido, se les midió el área superficial utilizando la isoterma de adsorción conocida como S_{BET} , se indagó en sus enlaces con un análisis del espectro IR en el modo de

reflectancia difusa y se encontraron sus anchos de banda con el análisis de UV-VIS en el modo de reflectancia difusa.

ÍNDICE

1. Introducción: Luminiscencia y vida cotidiana.....	1
1.1 Antecedentes del Ga ₂ O ₃	2
1.2 Antecedentes del β-Ga ₂ O ₃ :Eu ³⁺ y Eu ₂ O ₃	4
1.3 Objetivos.....	6
2. Definiciones y conceptos básicos.....	8
2.1 Estructura cristalina.....	9
2.2 Teoría de bandas.....	11
2.3 El espectro electromagnético.....	15
2.4 Materiales luminiscentes y centros de luminiscencia.....	18
2.5 Luminiscencia vs. Radiación térmica.....	21
2.6 Fotoluminiscencia.....	22
2.7 Modelo de coordenada configuracional.....	23
2.8 Mecanismo de absorción y excitación.....	27
2.9 Mecanismos de emisión.....	29
3. Metodos de síntesis y caracterización.....	32
3.1 Sintesis por combustion.....	33
3.2 Detalles de la síntesis del β-Ga ₂ O ₃ :Eu ³⁺ por combustión y sus tratamientos térmicos.....	36
3.3 Difraccion de rayos X (XRD).....	40
3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	43

3.5	Area superficial por absorción de N ₂ (BET).....	45
3.6	Análisis del espectro infrarrojo en el modo de reflectancia difusa (IR).....	47
3.7	Análisis del espectro UV-VIS en el modo de reflectancia difusa.....	50
3.8	Fotoluminiscencia.....	53
3.8.1	Sistema para la Adaptación de Análisis de Luminiscencia Criogenica (SAALC).....	55
4.	Análisis de resultados.....	57
4.1	Difraccion de rayos X (XRD).....	58
4.2	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	62
4.3	Área superficial por adsorción de N ₂ (BET).....	64
4.4	Análisis del espectro infrarrojo en el modo de reflectancia difusa (IR).....	66
4.5	Análisis del espectro UV-VIS en el modo de reflectancia difusa.....	69
4.6	Fotoluminiscencia.....	70
5.	Conclusiones.....	80
6.	Referencias.....	82
7.	Apéndices	
	Apéndice 1. JCPDS Oxido de galio monoclinico.....	85
	Apéndice 2. JCPDS Oxido de europio cubico y monoclinico.....	86
	Apéndice 3. Diseño y construcción del SAALC.....	88
	Apéndice 4. Acerca del estudio de XPS.....	91
	Apéndice 5. Reflectancia difusa del espectro infrarrojo del oxido de europio.....	93

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Propuesta inicial del esquema de bandas del β -Ga ₂ O ₃	3
Figura 2. Celda unitaria del β -Ga ₂ O ₃	3
Figura 3. Diagrama de fases de diferentes tierras raras.....	5
Figura 4. Imagen básica de diferencia entre solidos, liquidos y gases.....	9
Figura 5. Redes de Bravais.....	10
Figura 6. Transformacion de los niveles energéticos en bandas	12
Figura 7. Bandas de valencia y conducción para un material conductor, semiconductor y no conductor.....	13
Figura 8. Espectro electromagnético.....	15
Figura 9. Esquema de excitación de redes huésped por ion activador o por sensibilizador.....	19
Figura 10. Vibración de estiramiento simétrico de un sistema plano y cuadrado.....	23
Figura 11. Diagrama de distancia vs. energía del proceso de absorción.....	25
Figura 12. Espectro de absorción del Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	27
Figura 13. Diagrama de distancia vs. energía del proceso de emisión.....	31
Figura 14. Ejemplo de corrimiento de Stokes.....	31
Figura 15. Esquema del efecto del flujo de hidrogeno en el oxido de galio.....	39

Figura 16. Ejemplos de difractogramas.....	40
Figura 17. Vista isométrica, aérea y lateral de una estructura rectangular.....	41
Figura 18. Esquema de la ley de bragg.....	41
Figura 19. Esquema de los componentes de un equipo de difracción de rayos X.....	42
Figura 20. Esquema de los componentes del SEM y un ejemplo de microscopía.....	44
Figura 21. Vibración de estiramiento y deformación.....	47
Figura 22. Vibración de estiramiento de una molécula biatómica.....	47
Figura 23. Vibración de estiramiento simétrico y asimétrico; y de deformación simétrica..	48
Figura 24. Esquema de enlace inactivo al infrarrojo.....	49
Figura 25. Esquema que ilustra el fenómeno de reflectancia difusa.....	50
Figura 26. Ejemplos de espectros de transmisión de UV-VIS.....	52
Figura 27. Esquema del sistema óptico utilizado en el F-4500.....	54
Figura 28. XRD de muestras sin tratamiento térmico.....	58
Figura 29. XRD de muestras con tratamiento térmico en atmósfera ambiental.....	59
Figura 30. XRD de muestras con tratamiento térmico en atmósfera de hidrogeno.....	61
Figura 31. Morfología de las muestras con y sin tratamientos térmicos.....	62
Figura 32. Gráfica de área superficial vs. luminiscencia.....	65
Figura 33. IR de muestras sin tratamiento térmico.....	66
Figura 34. IR de muestras con tratamiento térmico en atmósfera ambiental.....	67
Figura 35. IR de muestras con tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno.....	68

Figura 36. UV-VIS de muestras sin tratamiento térmico.....	69
Figura 37. UV-VIS de muestras con tratamiento térmico en atmósfera ambiental.....	69
Figura 38. UV-VIS de muestras con tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno.....	69
Figura 39. PL de muestras sin tratamiento térmico.....	70
Figura 40. PL de muestras con tratamiento térmico en atmósfera ambiental.....	72
Figura 41. PL de muestras con tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno.....	74
Figura 42. PL criogénico de la emisión azul.....	75
Figura 43. Deconvolución del espectro de la emisión azul.....	76
Figura 44. PL criogénico de la emisión roja.....	77
Figura 45. Ruta energética propuesta de la emisión azul.....	78
Figura 46. Ruta energética propuesta de la emisión	79
Figura 47. Espectro de XPS en la ventada 4d del Europio.....	92

INDICE DE TABLAS

Tabla I. Relación de la longitud de onda y energía del espectro electromagnético.....	17
Tabla II. Materiales obtenibles por el método de síntesis por combustión.....	33
Tabla III. Valores de tiempo, temperatura y presión de una síntesis por combustión.....	38
Tabla IV. Resultados de area superficial de las muestras con y sin tratamientos térmicos.....	64
Tabla V. Comparacion de XRD, SEM y BET.....	65
Tabla VI. Referencia figura 33.....	66
Tabla VII. Referencia figura 34.....	67
Tabla VIII. Referencia figura 35.....	68
Tabla IX. Valores de ancho de banda calculado de los resultados de UV-VIS.....	69

1. INTRODUCCIÓN: LUMINISCENCIA Y LA VIDA COTIDIANA.

Fue con la luminiscencia que el mundo, ya muchas décadas atrás, dejó de buscar sólo la iluminación de los espacios y encontró la iluminación de equipos electrónicos, entre ellos, el más conocido: la televisión. La televisión ha sufrido varios cambios a partir de su creación desde la imagen en blanco y negro, pasando por el color y hoy en día a la llamada alta definición. En esto hay una constante: los materiales luminiscentes; así como la televisión hace uso de ellos, muchos otros dispositivos electrónicos los usan también. Es por ésto que cada vez se buscan mejores materiales luminiscentes, más eficientes y duraderos. Esta investigación se basa en sintetizar y caracterizar las propiedades de un óxido dopado con tierras raras capaz de convertir la energía de la luz ultravioleta en luz visible. Los posibles usos de este óxido van desde los dispositivos opto electrónicos que operan a longitudes de onda corta [1], a los sensores de oxígeno a altas temperaturas [2] e incluso a las aplicaciones de memoria debido a que el óxido cuenta con un efecto de memoria magnética [3]. Es importante mencionar que, por su naturaleza, estos materiales tendrían mayor estabilidad en aplicaciones de iluminación que los sulfuros utilizados muy ampliamente hoy en día. El trabajo de investigación sobre el óxido de galio dopado con óxido de europio y con el ion europio trivalente se presenta a continuación.

1.1 ANTECEDENTES DEL Ga_2O_3

El Ga_2O_3 puede adoptar 5 estructuras diferentes [4] que dependen de su modo de preparación y son la α -, β -, γ -, δ - y ϵ -. La fase α - tiene estructura hexagonal, la fase β -, tiene estructura monoclinica, la fase γ -, estructura cúbica tipo espinela, la fase δ -, estructura cúbica de grupo espacial T-5 y la fase ϵ -, estructura ortorrómbica. Este trabajo es sobre la fase β - del Ga_2O_3 que tiene un ancho de banda reportado de ≈ 4.9 eV y es la mas estable de las 5 estructuras posibles [4-6]. Cuando se sintetiza bajo condiciones de reducción, el óxido de galio se convierte en un semiconductor tipo-n, debido a las vacancias de átomos de oxígeno y/o galio, las cuales actúan como donadores de electrones [4]. (En el *Apéndice I* se resumen las propiedades cristalográficas de esta estructura.)

Existen en la literatura reportes acerca de la luminiscencia de este material [6,8,9,12,13], así como de su estructura cristalográfica [10,11] las cuales se describen brevemente a continuación. Bajo la excitación óptica del ancho de banda, el óxido de galio puede emitir en UV, verde o azul de acuerdo a la preparación de la muestra y la naturaleza del dopante [9,12,13]. Se sabe que sólo la emisión en UV es independiente de la forma de preparación de la muestra. La emisión verde ocurre cuando se dopa el óxido ya sea con Be, Ge o Sn [12,13]. La luminiscencia azul ocurre sólo en muestras conductoras ya sea sin dopar (si el óxido se somete a un tratamiento térmico [9]) o dopadas con Zr^{4+} o Si^{4+} [12,13]. Si se enfría el óxido de galio a temperaturas cercanas a la del helio líquido y se excita el material con fotones de energía un poco menor a la del ancho de banda (< 4.9 eV) se obtiene la emisión azul demostrando así que existen niveles energéticos dentro del ancho de banda (Figura 1).

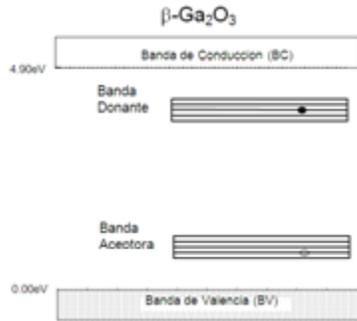


Figura 1. Propuesta inicial del esquema de las bandas que forman los defectos en el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

En cuanto a su estructura cristalográfica, es un cristal monoclinico que tiene parámetros de red $a=12.23\pm 0.02$, $b=3.04\pm 0.01$, $c=5.80\pm 0.01 \text{ \AA}$ y $\beta=103.7\pm 0.03^\circ$. Su grupo espacial es el $C2/m$, esto indica una operación de simetría en la estructura cristalina que tiene la característica de que uno puede posicionarse en un componente específico de la estructura cristalina y que utilizando esta posición como eje se puede rotar todo a su alrededor 180° y la estructura conserva las mismas posiciones que antes del giro, esto es, inalterada. Así también, este grupo espacial indica la operación de simetría conocida como *de espejo* que se puede esquematizar como un plano dividiendo dos partes iguales, esto es, el reflejo de los componentes y sus posiciones. Esto lo podemos ver en el esquema de la celda unitaria del Ga_2O_3 en la Figura 2.

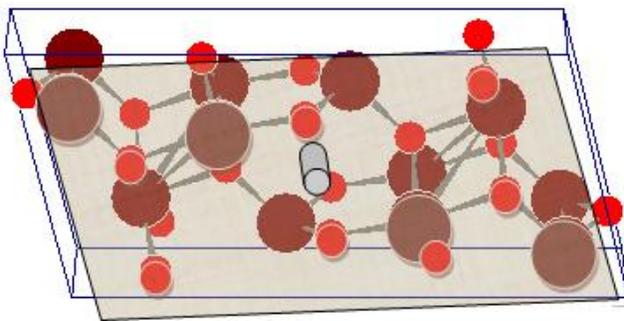


Figura 2. Celda unitaria del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, mostrando las operaciones de simetría de espejo (rectángulo) y de giro de 180° (cilindro como eje).

1.2 ANTECEDENTES DEL β -Ga₂O₃:Eu³⁺ Y Eu₂O₃

Se han reportado diferentes métodos para la obtención del sistema β -Ga₂O₃:Eu³⁺, entre ellos, reacciones de estado sólido, sol-gel [14,15], variaciones de pH para sol-gel [16], síntesis solvotérmica [17], proceso hidrotérmico libre de surfactantes [18,19], o bien, películas delgadas por el método de recubrimiento de solución química [20] o pirólisis de pulverización [21]. Hasta ahora no existen reportes de síntesis por combustión (SC) para la obtención de este material. Asimismo, las características luminiscentes, con excepción del trabajo Sinha [17] que guarda un parecido, no reportan la aparición de la emisión en azul. De las diferentes morfologías presentadas en estos trabajos, aparentemente ninguna tiene las mismas características porosas que las obtenidas por SC.

El Eu₂O₃ es un material que presenta dos estructuras diferentes: la C que corresponde a la cúbica y la B que corresponde a la monoclinica (Datos cristalográficos y patrones de difracción de rayos-X en anexo 2) [22-24]. La naturaleza misma de la síntesis por combustión, que posteriormente se explicará, genera óxidos a partir de nitratos. En esta investigación, las concentraciones utilizadas, así como, los análisis de XRD sugieren la existencia de una fase definida de Eu₂O₃. Ahora bien, en un estudio anterior sobre el polimorfismo de los óxidos de tierras raras [22], nos muestran que en nuestras condiciones de síntesis (<400°C) sólo obtenemos la fase A (cúbica). Sin embargo, como podemos observar en el diagrama de fases de la Figura 3, al llevar el material a las temperaturas del tratamiento térmico (>1100°C) se obtiene la fase B (monoclinica). En este mismo estudio se hace mención a que este cambio de fase es reversible, y en nuestro caso de estudio, podemos corroborar con los estudios de XRD que la fase final del Eu₂O₃ es cúbica.

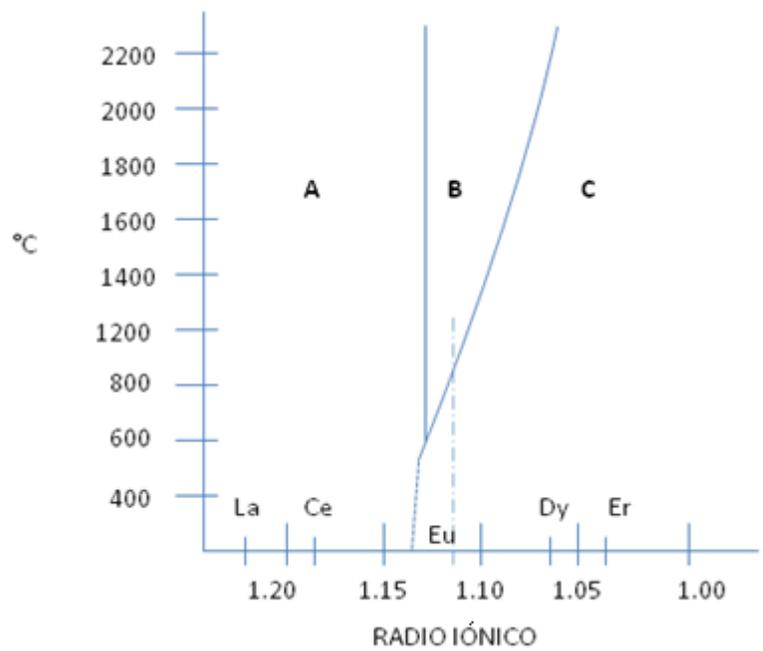


Figura 3. Relaciones en la estabilidad térmica de las diferentes fases en los óxidos de tierras raras. Tomado del trabajo de I. Warshaw y R. Roy [22].

1.3 OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es estudiar el fenómeno de fotoluminiscencia en polvos nanocristalinos de óxido de galio impurificado con europio ($\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) obtenidos por el método de síntesis por combustión. Para este propósito se establecen los siguientes objetivos específicos:

- Utilizar el método de síntesis por combustión empleando hidracina como combustible para la obtención de polvos de $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.
- Realizar un tratamiento térmico en aire (condiciones ambientales) y en condiciones de reducción (flujo de hidrógeno).
- Realizar una caracterización estructural de los materiales en polvo producidos utilizando las técnicas de difracción de rayos-X (XRD por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), área superficial por adsorción de nitrógeno (BET por sus siglas en inglés), reflectancia difusa del espectro infrarrojo (IR por sus siglas en inglés), reflectancia difusa del espectro ultravioleta-visible (UV-VIS por sus siglas en inglés) y fotoluminiscencia (PL por sus siglas en inglés).
- Caracterizar el espectro de emisión y excitación por fotoluminiscencia del $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ a temperatura ambiente para las muestras con tratamientos térmicos en atmósfera ambiente y de reducción.

- Caracterizar el espectro de emisión y excitación por fotoluminiscencia del $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ a temperatura de nitrógeno líquido para las muestras con tratamientos térmicos en atmósfera ambiente y de reducción.

Para el cumplimiento de estos objetivos, en esta tesis se revisarán, algunos de los conocimientos más importantes y básicos. En el capítulo II se hace una exposición de terminología y conceptos básicos relativos a la física del estado sólido y la fotoluminiscencia de nuestros materiales. En el capítulo III se describen detalladamente los pasos realizados para la obtención de los materiales luminiscentes y se brinda información referente al método experimental utilizado, las técnicas de caracterización de materiales y la medición de luminiscencia. En el capítulo IV se discuten los resultados obtenidos en cada etapa del proceso de fabricación de estos materiales, iniciando con la síntesis de los polvos impurificados, la caracterización estructural y la caracterización luminiscente. Finalmente, en el Capítulo V se presentan conclusiones obtenidas a partir de esta investigación.

2. DEFINICIONES Y CONCEPTOS BÁSICOS

Para analizar los resultados presentados en esta tesis se hace una revisión de los conocimientos generales necesarios.

La ciencia de los materiales se basa en la teoría de la física del estado sólido que se apoya fuertemente en la mecánica cuántica y la cristalografía. El óxido luminiscente estudiado en esta tesis es un sólido cristalino y sus características luminiscentes (transiciones electrónicas) se describen por medio de la mecánica cuántica. Es por esto que en esta sección se recapitulan conocimientos como el de las estructuras cristalinas así como las diferencias entre una fase β - monoclinica y una fase α - hexagonal del Ga_2O_3 . Después pasaremos a la teoría de bandas para diferenciar un material aislante, semiconductor y conductor ya que el óxido de galio es semiconductor. Posteriormente, se revisará el espectro electromagnético y los conceptos de longitud de onda y energía que serán útiles al estudiar los espectros de emisión y excitación, y al mismo tiempo se repasarán los temas de materiales luminiscentes y centros luminiscentes, el modelo de coordenadas configuracional y los procesos de absorción, excitación y emisión.

2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

Nuestra vida diaria tiene más relación con los cristales de lo que pensamos. Un cristal se define como un sólido cuyos componentes internos, ya sean átomos, moléculas o iones tienen un arreglo ordenado. Uno puede recordar imágenes como en la Figura 4 en las cuales se diferencian los sólidos de los líquidos y éstos de los gases.

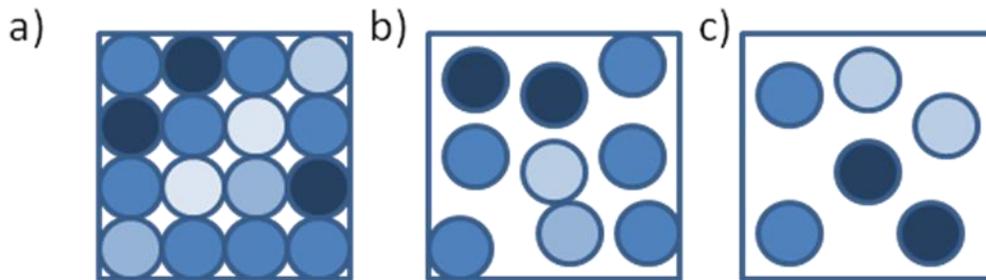


Figura 4. Imágenes básicas de la diferencia entre (a) sólidos, (b) líquidos y (c) gases, con las cuales estamos muy familiarizados. Podemos resaltar, sin embargo, que el sólido, aun cuando puede guardar las características de rigidez y un acomodamiento con nula movilidad de sus componentes no asegura un arreglo ordenado en su estructura, las diferencias en contraste en (a) esquematizan el arreglo no periódico.

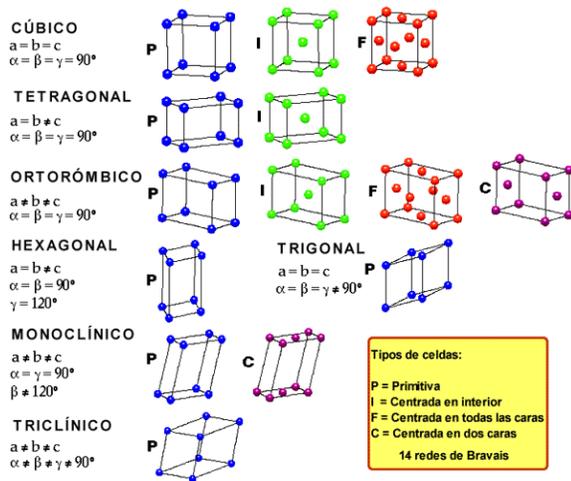
Sin embargo, no todos los sólidos tienen un arreglo ordenado de largo alcance (en todo el material), hay sólidos que aun cuando sus componentes internos están juntos y sin mucha movilidad, no están ordenados tal y como se esquematiza en la Figura 4^a, considerando cada color una especie química; éstos llevan el nombre de amorfos. Por comparar, uno puede imaginar dos habitaciones del mismo tamaño con el mismo número de personas. En una de ellas, sentamos a las personas como en un salón de clases de manera que se coloque un hombre y después una mujer, continuando así ordenadamente de tal forma de que cualquier hombre sentado tenga una mujer en los 4 puntos cardinales. Así, existe la certeza de que en cualquier parte de la habitación un hombre siempre tendrá una mujer enfrente, una atrás y una a cada lado.

En la segunda habitación colocamos al mismo número de personas pero sentadas a su gusto. Aquí no existe la certeza de que cualquier hombre tenga los (as) mismos (as) vecinos (as). Los vidrios son amorfos, ya que en estos materiales no existe la certeza de encontrar a una distancia determinada el mismo componente interno con los mismos vecinos, es por esto que es un error llamar a los vidrios “cristales”.

En los cristales, los átomos, los iones o las moléculas se agrupan en arreglos pequeños de átomos conocidos como celdas unitarias las cuales conservan la geometría de la estructura cristalina y que al repetirse, por traslación ordenada, generan lo que se conoce como red cristalina [25].

Existen 14 tipos diferentes de redes tridimensionales (redes de *Bravais*) que se agrupan en 7 sistemas cristalinos diferentes (cúbico, tetragonal, ortorrómbico, romboédrico o trigonal, hexagonal, monoclinico y triclínico) tal como lo muestra la Figura 5. Las redes se distinguen entre sí por la longitud de sus aristas de la celda, llamadas constantes o parámetros de la celda, y los ángulos se forman entre los bordes de ésta [26].

Figura 5. Estructuras cristalinas básicas, conocidas como redes de *Bravais*.



El beta óxido de galio muestra una estructura monoclinica, esto es, los parámetros de red a , b y c son distintos, los ángulos α y γ son iguales a 90° y β tiene un valor diferente a 120° ; esto se puede corroborar en el Apéndice 1.

2.2 TEORÍA DE BANDAS

La química básica nos enseña que existen orbitales atómicos y en ellos se encuentran electrones. Los electrones pueden pasar de un orbital a otro; ese cambio discreto, sin intermediarios, es una de las bases de la teoría cuántica. Tal como subir escalones, uno puede subir un escalón o bajarlo pero no se puede posicionar en medio de los dos. Así, un electrón no puede quedarse en medio de dos orbitales. El cambio de un orbital a otro está restringido, y esto es previsto por las llamadas reglas de selección que prohíben las transiciones de un electrón entre un orbital específico y otro; como ejemplo, un electrón puede pasarse de un orbital f a un orbital d , pero por ninguna razón puede, pasarse de un orbital f a un orbital s . Esto se puede resumir de la siguiente manera: en un átomo individual los diferentes electrones que lo componen están ligados al núcleo con energías bien definidas, conocidas como orbitales y que ningún electrón puede permanecer en la brecha (energética) existente entre un orbital y otro.

Ahora bien, en dimensiones atómicas estos orbitales están bien definidos y la energía correspondiente a cada uno también. Sin embargo, al hacer un arreglo ordenado de largo alcance, tal y como sucede en los cristales, estos átomos con sus orbitales y electrones interactúan con los de sus vecinos de manera que los orbitales se van “deformando”. Tomando como ejemplo el orbital $3s$ de un átomo cualquiera y sabiendo que puede existir un número tan grande como 10^{20} átomos en un cm^3 , cada orbital $3s$ de cada átomo, en lugar de ocupar el mismo espacio (energéticamente hablando), se posiciona sólo un poco por debajo de manera

que, en lugar de existir una sola línea para 2 orbitales 3s de 2 átomos diferentes, existen una línea para cada orbital con una separación muy pequeña, esto continúa hasta que la distancia de separación entre un orbital y otro es tan infinitesimal que podemos considerar que todos los niveles energéticos de los orbitales están tan juntos que asemejan una sola banda y no un número indefinido de niveles individuales. Esto lo muestra la Figura 6.

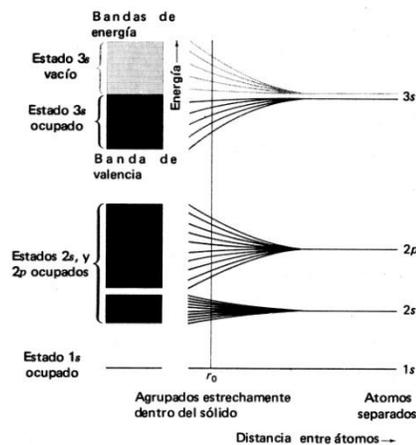


Figura 6. Los niveles de energía de un átomo se transforman en bandas cuando los átomos están muy juntos. En la figura, r_0 representa el espaciado entre átomos en el sólido.

Finalmente hay que aclarar que los orbitales son niveles de energía y que, al unirse de manera ordenada como sucede en un cristal, estos niveles se convierten en bandas de energía en las que se encontrarán los electrones, pero éstos a su vez, tal y como sucede con los orbitales que los conformaron, pueden tener bandas prohibidas en las cuales los electrones no pueden estar.

El que un sólido sea un aislante (dieléctrico), un conductor, o un semiconductor, está determinado por la estructura de las bandas de energía y por el arreglo de los electrones con

respecto a estas bandas. En la Figura 7 se representan esquemáticamente las bandas de energía para un aislante, un semiconductor y un conductor.

Toda la materia tiende al equilibrio; esto siempre pasará en la naturaleza. Este equilibrio generalmente se traduce en el estado base o estado de mínima energía. Un material está en su estado base cuando está por debajo del nivel de Fermi; este nivel es propio de cada material y es una medida cuántica general. Debajo del nivel de Fermi se encuentra la banda de valencia, por encima de éste se encuentra la banda de conducción que, como su nombre lo indica, es por donde se conducen los electrones.

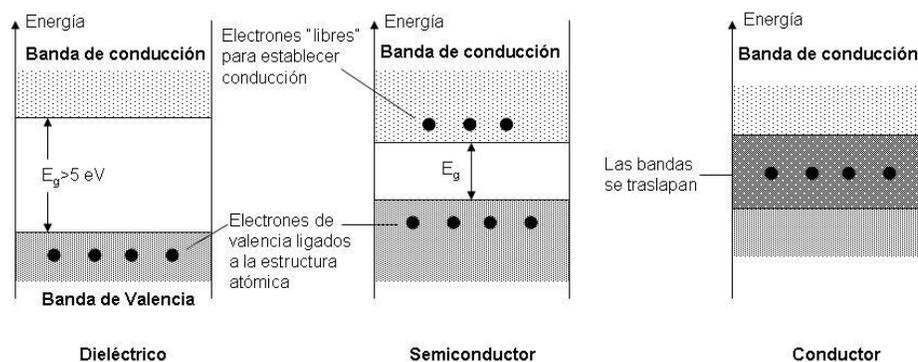


Figura 7. Niveles de energía: bandas de conducción y valencia para un dieléctrico, un semiconductor y un conductor.

Si tenemos un conductor, la banda de valencia y la de conducción están traslapadas, no existe ninguna brecha energética (espacio prohibido) entre ellas y a esto se debe la capacidad de conducción de electrones de estos materiales. Ahora, si existe una brecha energética entre la banda de valencia y de conducción menor a los 5 eV se le conoce como un semiconductor, que

es el caso de los conductores pero con un gran espacio en medio de las dos bandas (banda prohibida). Entonces, ¿qué debe suceder para que los electrones pasen hasta el otro lado (a la banda de conducción)? Deben recibir energía adicional (de alguna fuente de excitación) que sea igual o mayor a su brecha energética para poder pasar de una banda a otra. Hay que recordar, para futuras explicaciones, que al recibir la energía de excitación y pasar a la banda de conducción, el electrón estará en un estado excitado, y que la materia siempre tiende a encontrar su estado base y deshacerse de esa energía excedente. Los semiconductores se clasifican en extrínsecos e intrínsecos siendo los últimos los semiconductores puros y los extrínsecos cuando han sido impurificados. Si el material tiene una brecha energética mayor a los 5 eV se le considera un aislante ya que es demasiada la energía necesaria para lograr conducción en estos materiales.

El beta óxido de galio es un semiconductor que tiene un ancho de banda reportado entre 4.2 y 4.9 eV según lo reportado por Tippins [6]. Donde los valores de la presente investigación guardan una variación con la anteriormente citada.

2.3 EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

Al igual que el ruido de un automóvil es energía en forma de una onda de sonido, la luz es energía en forma de una onda electromagnética. Tal y como sucede con cualquier otro tipo de onda, ésta tiene amplitud, frecuencia y longitud de onda (λ). Al variar la longitud de onda de una onda electromagnética se obtienen diferentes energías (que son características); todas las posibles longitudes de onda forman el espectro electromagnético. Comúnmente utilizamos el término luz para denominar la región (o longitudes de onda) del espectro electromagnético que el ojo humano puede percibir (luz visible), sin embargo, en el sentido correcto, es el intervalo entero de este espectro. En la Figura 8 podemos ver un esquema de una onda electromagnética y las longitudes de onda del espectro en las que se posiciona la luz visible.

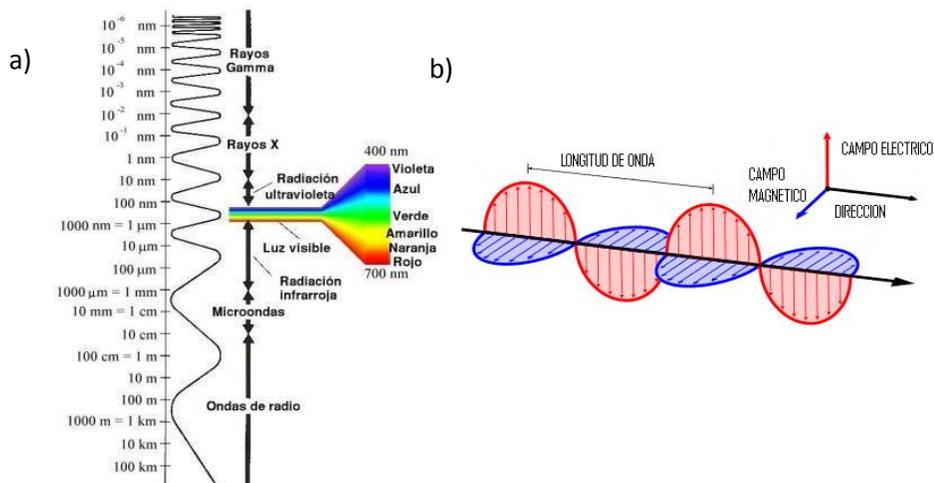


Figura 8. (a) Ubicación de la región de luz visible en el espectro electromagnético. (b) Los componentes de una 16
onda electromagnética de cualquier longitud de onda.

Durante años, la comunidad científica debatió acerca de la naturaleza de la luz: si era una onda o una partícula, debido a que, en distintas circunstancias, presentaba características de las 2. Finalmente el debate terminó con la conclusión de que la luz es las 2 cosas al mismo tiempo. Actualmente se conoce como la dualidad partícula-onda de la luz. Una descripción más detallada de los hechos que llevaron a los científicos a esta conclusión así como de las diferencias entre ondas y partículas se presenta en estas referencias [27-29].

Así como es una onda electromagnética, la luz también puede ser vista como flujo de partículas, llamadas fotones. La energía de un fotón se determina por medio de la ecuación:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

En la cual E es la energía del fotón en eV, h es la constante de Planck (4.14×10^{-15} eVs), ν es la frecuencia en s^{-1} , c es la velocidad de la luz en el vacío (2.997925×10^{17} nm/s) y λ es la longitud de onda en nm.

El ojo humano percibe desde los 400 nm hasta los 700 nm. Estas longitudes de onda se conocen como violeta y rojo, respectivamente; para el color verde-amarillo (550 nm) nuestro ojo es particularmente perceptivo. Utilizando la ecuación encontramos que las longitudes de onda que comprenden la luz visible se encuentran entre los 1.77 y 3.10 eV, que son rojo y violeta respectivamente. Se puede observar que a mayor longitud de onda, la energía es menor. Esta proporcionalidad se observa en la misma ecuación de la energía de un fotón. Las energías de las otras regiones del espectro se resumen en la Tabla I.

Banda	Longitud de onda	Frecuencia	Energía
Rayos Gamma	< 10 pm	> 30,0 EHz	> 12,483 eV
Rayos X	< 10 nm	> 30,0 PHz	> 12.48 eV
Ultravioleta cercano	< 380 nm	> 789 THz	> 3.26 eV
Luz Visible	< 780 nm	> 384 THz	> 1.59 eV
Infrarrojo cercano	< 2,5 μm	> 120 THz	> .49 eV
Microondas	< 30 cm	> 1 GHz	> $1.24 \cdot 10^{-5}$ eV
Onda Corta - Radio	< 180 m	> 1,7 MHz	> $6.24 \cdot 10^{-5}$ eV

Tabla I. Clasificación de la longitud de onda y la energía de la emisión, a menor longitud de onda mayor energía y viceversa.

La tabla 1 ilustra las diferentes longitudes de onda, frecuencias y energía para las diferentes regiones del espectro electromagnético. Esta energía es similar a la de las brechas energéticas de los semiconductores. El $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ absorbe fotones UV de 265 nm, esto es, una energía de 4.68

eV, para emitir en el azul (445 nm). El valor absorbido se encuentra entre los valores reportados para la brecha energética, y apoya la idea de que la emisión relacionada con esta absorción (excitación) es debida a una transición banda-banda o a bandas de defectos cercanas a la banda de valencia y/o de conducción.

2.4 MATERIALES LUMINISCENTES Y CENTROS DE LUMINISCENCIA

Los materiales luminiscentes, al igual que los semiconductores, se clasifican en intrínsecos y extrínsecos. Los materiales intrínsecos son materiales puros formados por compuestos con estructura cristalina con una luminiscencia característica, que la energía de absorción corresponde a la de su brecha de energética o E_g . Por su parte, los materiales extrínsecos son materiales intrínsecos que fueron impurificados para crear niveles energéticos dentro de la brecha prohibida del material intrínseco. No todos los elementos crean niveles dentro de la E_g . De igual manera, no todos los materiales tienen el mismo valor de E_g . En este punto la luminiscencia empieza a mostrar variaciones de un material a otro.

Los materiales luminiscentes generalmente están formados por cristales; si son intrínsecos, la estructura cristalina y su banda prohibida son la causa de la luminiscencia. Si el material es extrínseco, la estructura cristalina recibe el nombre de huésped (host) y a la impureza se le llama activador o centro luminiscente. En este caso, la luminiscencia ocurre debido a que el huésped recibe la energía de excitación y la transfiere a los niveles energéticos del activador que se encuentra dentro de su banda prohibida y este activador (o centro luminiscente) es el que emite la luminiscencia. En algunas ocasiones se agrega otra impureza y ésta actúa como intermediario

en la transferencia de energía o de carga (TC) entre el huésped y el activador. A esta impureza se le a el nombre de sensibilizador (sensitizer). Un esquema de esta explicación se muestra en la Figura 9.

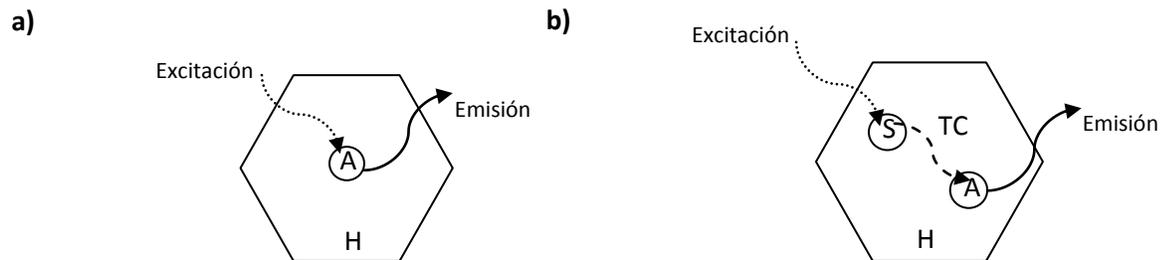


Figura 9. Una estructura cristalina huésped, H, con (a) un ion activador, A, que recibe la excitación y la emisión; un huésped con sensibilizador, S, que transfiere la excitación (TC) al activador que finalmente emite.

Se debe recordar que el centro luminiscente puede ser un átomo, una molécula o un estado energético. Estos centros pueden ser localizados o no localizados. Los centros luminiscentes no localizados se encuentran en materiales semiconductores cristalinos, en los cuales existen estados no localizados que son las bandas de energía electrónica. En estas bandas de energía, los estados con energía más baja forman la banda de valencia (BV), la cual se forma con los electrones de orbitales más cercanos a los núcleos atómicos. Por otro lado, los niveles con energía mayor forman la banda de conducción (BC), la cual no está ocupada por electrones. Cuando un electrón alcanza la BC es libre de moverse en el sólido, facilitando así la conducción eléctrica en éste. En los cristales de materiales semiconductores y aislantes no existen estados

disponibles entre la BV y BC; la región que separa dichas bandas es precisamente la que se conoce como banda prohibida (E_g).

La luminiscencia no localizada ocurre en materiales semiconductores cuando un electrón (en su estado base) recibe la energía suficiente ($>E_g$) para pasar de la BV a la BC (a un estado excitado) y éste regresa de la BC a la BV liberando una cantidad de energía igual a E_g . A este fenómeno se le conoce como relajación. Cuando la relajación tiene una emisión de fotones, esto es, cuando la energía que adquirió el electrón para llegar al estado excitado es liberada en forma de luz, se le conoce como radiativa. Una relajación (o emisión) no radiativa es cuando la energía que libera el electrón al relajarse se transforma en vibraciones de la red cristalina huésped, también llamadas fonones, que se convierten en calor dentro del material. Dependiendo de diversos factores, una u otra forma de relajación puede ocurrir.

La emisión de luz desde centros luminiscentes localizados ocurre por transiciones electrónicas en átomos o moléculas. Los tipos más comunes son los siguientes [30]:

- $3d^{10} \leftrightarrow 3d^9 4s$; esto en iones de Ag^+ , Au^+ y Cu^+
- $3d^n \leftrightarrow 3d^n$, $4d^n \leftrightarrow 4d^n$; que suceden en elementos del primer y segundo renglón de los metales de transición.
- $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ y $5f^n \leftrightarrow 5f^n$; que se da en iones de actínidos y tierras raras como el Eu^{3+} al que nos referimos en este trabajo.
- $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1} 5d$; que suceden en iones como el Ce^{4+} , Sm^{2+} , Tm^{2+} y Eu^{2+} .

En la lista anterior la flecha hacia la izquierda representa absorción óptica y la flecha hacia la derecha representa emisión de luz.

La concentración del activador dentro de un huésped normalmente es baja; se encuentra en un rango de 0.005 a 13% atómico lo que previene el efecto de "*quenching*", un efecto inhibitor de la luminiscencia. Más allá de una concentración óptima, los iones activadores pueden comenzar a interactuar y traslapar sus funciones de onda permitiendo que la energía se transfiera entre activadores y eventualmente conduce a emisiones no radiativas, por lo cual la intensidad luminosa del material decrece.

2.5 LUMINISCENCIA VS. RADIACIÓN TÉRMICA.

La luminiscencia brinda una emisión de fotones en mayor cantidad que la totalidad de los que se producen por agitación térmica. Existe un incremento en la temperatura en los materiales luminiscentes (ML); sin embargo, las emisiones debidas a este incremento en la temperatura son indetectables en comparación con las emisiones provenientes de excitaciones con fotones, electrones y campos eléctricos, entre otros. Para poder obtener radiación térmica de un sólido, su temperatura debe incrementarse por encima de los 900°K. Esto permitirá la probabilidad de obtener excitaciones electrónicas de al menos 1.7 eV (color rojo), debidas a la acción acumulada de fonones, que son vibraciones de la red cristalina. Este proceso es el principio de funcionamiento del foco incandescente de tungsteno.

La radiación térmica se produce por colisiones inelásticas de átomos, iones o moléculas en las que parte de la energía cinética antes de la colisión es utilizada en realizar excitaciones

electrónicas de una o más partículas colisionantes. La transición radiativa de un estado excitado procede entonces con la emisión de un fotón como en el caso de la luminiscencia. La radiación térmica de un objeto a una temperatura dada no puede superar la radiación de un cuerpo negro ideal a la misma temperatura, en ninguna frecuencia.

2.6 FOTOLUMINISCENCIA

La nueva generación de lámparas de estado sólido mejor conocidas como fluorescentes, utiliza el principio de la fotoluminiscencia. En estas lámparas, la radiación UV que brinda el mercurio a baja presión (debido a la corriente eléctrica) es absorbida y convertida en luz blanca por una capa de material luminiscente en la parte interna del tubo de la lámpara (generalmente de color blanco). Son bastante más eficientes que los focos incandescentes, como ejemplo, un foco de 60 W proporciona 15 lúmenes (lm, unidad de iluminación) por Watt, mientras que las lámparas fotoluminiscentes de 40 W brindan 80 lm/W.

Una lámpara fluorescente se llena de un gas noble (como Xenón o Neón) a una presión de 400 Pa, y contiene 0.8 Pa de Mercurio. Durante la descarga eléctrica los átomos de mercurio son excitados; al regresar al estado base, emiten radiación UV. Aproximadamente 85% de la

radiación tiene una longitud de onda de $\lambda = 254$ nm y el resto es a diferentes λ (entre ellas la de $\lambda = 365$ nm que es utilizada para excitar materiales luminiscentes) Entre los muchos tipos de ML que podemos encontrar debemos de buscar los más adecuados ya que, por ejemplo, en esta aplicación no se pueden utilizar sulfuros ya que reaccionarían con el mercurio.

Si a un material se le aplica una excitación electromagnética de cierta longitud de onda y éste a su vez emite en el rango visible se le conoce como fotoluminiscente. Esto puede ocurrir de 2 maneras diferentes: la más común es por excitación de fotones UV con emisión en el rango visible y, la segunda no tan común, es conocida como “*up-conversion*” y la excitación es por fotones IR con emisión en el visible. En el caso de este trabajo es por excitación con luz UV.

La teoría de la fotoluminiscencia cuenta con modelos y mecanismos propios que a continuación se explican.

2.7 MODELO DE COORDENADAS CONFIGURACIONAL

Este modelo cuenta con diagramas que muestran las curvas de energía potencial de un centro de absorción como función de coordenadas configuracional (CC). Debido a que el fenómeno de luminiscencia en sí es una perturbación del estado base de un material podemos, en principio, suponer que una manifestación de la perturbación es un movimiento o vibración de los átomos del material. El Modelo de coordenadas configuracional describe los modos de vibración de un centro luminiscente. En la presente explicación sólo consideramos un modo de vibración, en el cual un ion metálico se encuentra fijo en el centro y los ligandos alrededor de éste se alejan y acercan en fase, también conocido como modo de “respiración”. Esto se muestra en la Figura

10. Tomando en cuenta lo anterior, el diagrama de coordenadas configuracional es simplemente una grafica de la energía, E , en función de la distancia, R , del ion metálico al ligando.

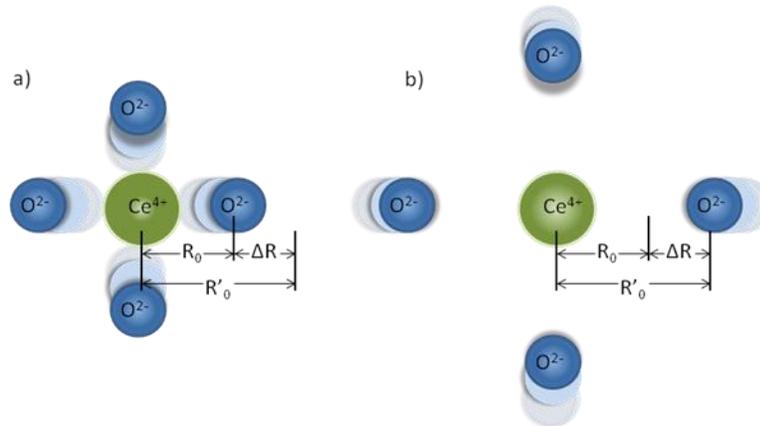


Figura 10. Vibración de estiramiento simétrico de un sistema plano y cuadrado. Se observan los ligandos a) acercándose y b) alejándose con un movimiento en fase.

Si nosotros hiciéramos una grafica de este proceso físico de vibración lo podríamos representar con una parábola que tiene por abscisa la distancia entre el ion metálico y los ligandos R y por ordenada la energía E , que varía a manera de péndulo, debido a las vibraciones (y las vibraciones debido a la perturbación). La curva del estado de menor energía (el estado base) tiene forma parabólica con el mínimo en R_0 , lo cual se debe a que se asume que la vibración es armónica.

El mínimo de la parábola corresponde a la distancia de equilibrio en el estado base, R_0 . Estas vibraciones a nivel atómico se rigen por las leyes de la mecánica cuántica, es por esto que, aunque la parábola es continua, sólo están permitidas ciertas distancias R y, en consecuencia, energías E . La solución cuántica a este problema, conocido como el oscilador armónico, da los niveles de energía del oscilador $E_v=(v+1/2)h\nu$, donde $v=1,2,3\dots$ y ν es la frecuencia del oscilador. En la Figura 11 se muestran algunos de estos niveles. Al resolver el problema del

oscilador armónico, también se obtienen las funciones de onda de los modos de vibración y, para nuestro propósito actual, la información más importante es que en el nivel de vibración más bajo ($v=0$), existe una mayor probabilidad de encontrar el sistema en R_0 , ya que es aquí donde hay mayor probabilidad de que ocurra absorción de energía.

Todas las consideraciones que se hicieron para el estado base, se aplican igualmente para el estado excitado. Dicho estado también es una parábola, pero puede tener diferente distancia de equilibrio R'_0 y constante k . Estas diferencias se deben a que en estados excitados, el enlace químico es distinto, a menudo más débil que en el estado base, como se aprecia en la Figura 11, en la que las parábolas están desplazadas por un valor ΔR .

Antes de analizar la absorción óptica debemos recordar que en el diagrama de CC se ha modelado el sistema considerando la interacción de un ion metálico con los átomos que vibran en su entorno al absorber la luz. Debemos mantener en mente que, aunque las transiciones entre los estados son electrónicas, este modelo también permite considerar el efecto de la interacción entre los electrones y la vibración del centro de absorción. De hecho, la diferencia $\Delta R=R_0-R'_0$ es una medida cuantitativa de esta interacción.

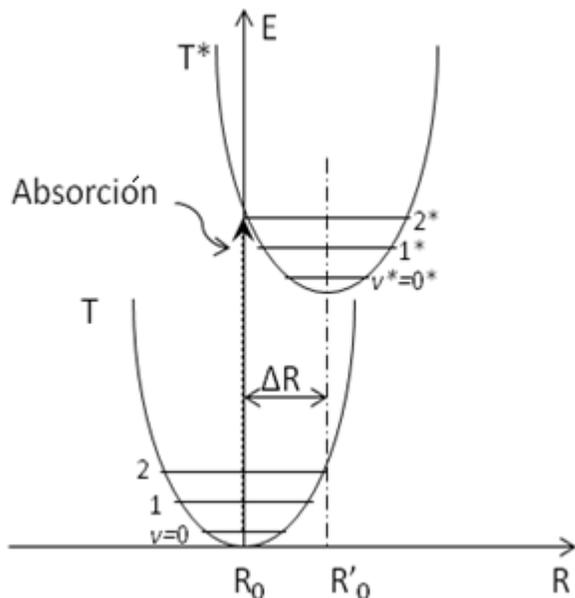


FIGURA 11. Diagrama de distancia vs. energía del proceso de absorción. En las parábolas muestran el estado base T y el estado excitado T*, nivel vibracional base v y nivel vibracional excitado v^* , así como el eje horizontal las distancias R de estos estados.

Cuando hay absorción óptica, un electrón del centro luminiscente es promovido de su estado base a un estado excitado. En un diagrama de CC, la absorción óptica se representa como una transición vertical. Dado que los electrones se mueven más rápidamente que los núcleos, se considera que las transiciones de absorción ocurren en un entorno estático.

Una transición por absorción óptica inicia en el estado de menor energía vibracional ($v=0$) del estado base; por lo tanto, la transición más probable ocurrirá en R_0 donde la función de onda vibracional tiene su máximo. El final de la transición ocurre en un extremo de la parábola del estado excitado, puesto que ahí tienen su máximo las funciones de onda de los estados vibracionales altos ($v \gg 0$) del estado excitado. Esta es la forma de transición más probable y corresponde al máximo de la banda de absorción. También existe la probabilidad, aunque menor, de que la transición inicie en valores distintos de R_0 , lo cual nos da una forma ancha de la banda de absorción. Si $\Delta R=0$ las parábolas se ubican una sobre la otra y el ancho de banda de la transición óptica tiende a cero, de este modo, la banda de absorción se aproxima a una delta

de Dirac (δ). En cambio, cuando $\Delta R \neq 0$, las parábolas están desplazadas en R y el ancho de banda de la transición es grande. Así para valores de ΔR grandes, la banda de absorción es ancha. Como se había comentado anteriormente, ΔR expresa el acoplamiento entre los electrones y las vibraciones de los átomos en el centro de absorción, por lo tanto se puede llamar a la situación $\Delta R = 0$ esquema de acoplamiento débil, a $\Delta R > 0$ esquema de acoplamiento intermedio y a $\Delta R \gg 0$ esquema de acoplamiento fuerte, es decir, ΔR guarda cierta proporción con la fuerza de estas interacciones.

2.8 MECANISMOS DE ABSORCIÓN Y EXCITACIÓN

Se puede interpretar un espectro de absorción como la cantidad de luz (energía) que retiene en función de la longitud de onda (λ) de la radiación incidente. Para ilustrar este fenómeno consideremos el espectro de absorción del material luminiscente $Y_2O_3:Eu^{3+}$, que se muestra en la Figura 12 como caso general.

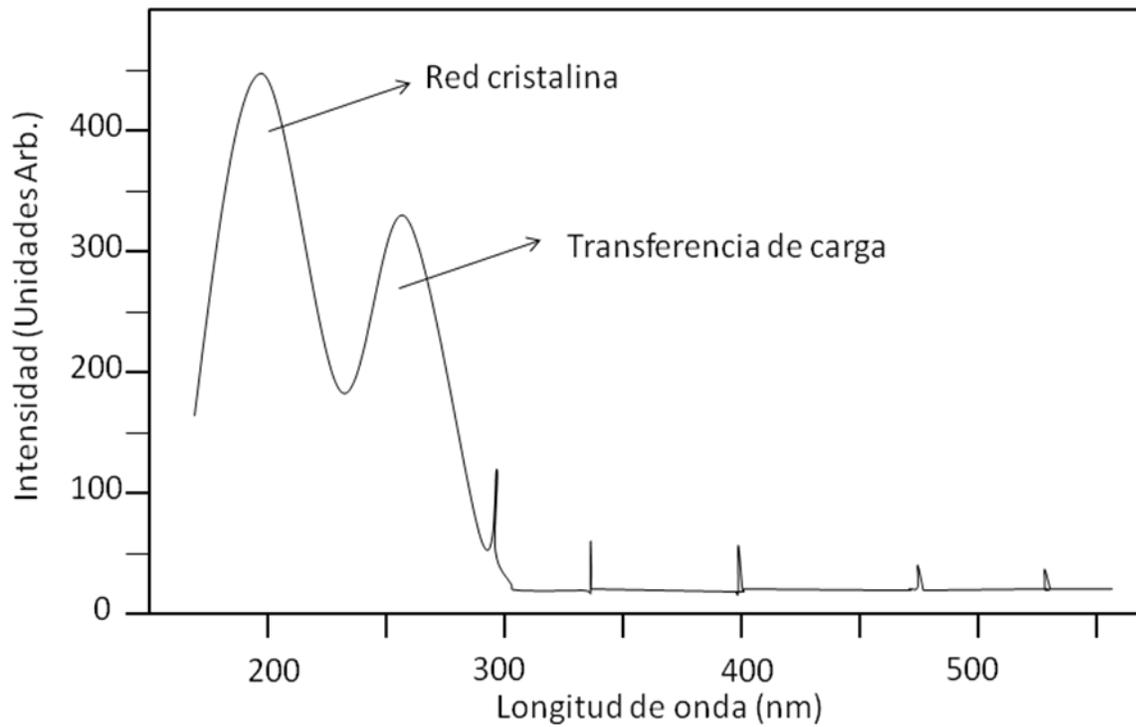


Figura 12. Espectro de absorción del $Y_2O_3:Eu^{3+}$. El valor del eje vertical es intensidad de absorción en unidades arbitrarias. Las bandas angostas se deben a transiciones del ion de Eu, la banda centrada en 250 nm se debe a transferencia de carga entre el Eu^{3+} y el O^{2-} , y la banda < 200 nm es proporcional a la energía absorbida por la red cristalina de Y_2O_3 .

De la fórmula química $Y_2O_3:Eu^{3+}$ podemos inferir que la red anfitrión es óxido de itrio y los activadores son iones trivalentes de europio. Ahora bien, si observamos el espectro de absorción haciendo un barrido de energía de menor a mayor, es decir de longitud de onda mayor a menor, encontramos las siguientes características:

1. Varias líneas de absorción débiles y muy angostas
2. Una banda de absorción intensa y bastante ancha centrada en 250 nm.
3. Una banda aún más intensa por debajo de los 200 nm.

La última de las bandas mencionadas corresponde al espectro de absorción del Y_2O_3 puro y las dos primeras son producidas por impurezas de Eu^{3+} . Es importante comentar que el espectro de absorción sólo proporciona la cantidad de energía que es absorbida por un material y no la cantidad que se transforma en luz. Para este propósito se mide el llamado espectro de excitación por un material en función de la longitud de onda de excitación. Una explicación de las técnicas para obtener ambos espectros se hace más adelante. Puede existir emisión por fotoluminiscencia bajo dos circunstancias:

- La primera, porque los iones de Eu^{3+} son excitados directamente como en las líneas angostas y en la banda alrededor de $\lambda = 250$ nm.
- La segunda, porque la red anfitrión (Y_2O_3) absorbe energía que posteriormente transfiere al activador (Eu^{3+})

De estos dos mecanismos podemos concluir que la energía para producir luz puede ser absorbida directamente en el ion activador y también en la red anfitrión, la cual puede transferirla posteriormente al activador.

2.9 MECANISMOS DE EMISIÓN

En los materiales que son del tipo extrínseco el proceso de luminiscencia generalmente se lleva a cabo de la siguiente manera: la radiación de excitación es absorbida por el activador, promoviéndose así a un estado excitado. El estado excitado del activador regresa a su estado base al emitir radiación. Esto sugiere que cualquier ion ó material muestra luminiscencia; sin embargo, ese no es el caso. La razón de esto es que el proceso de emisión radiativa no se lleva a cabo en todos los materiales ya que generalmente existe la pérdida de energía (y, por lo tanto, el regreso al estado base del activador) por medios no radiativos dentro de los materiales a diferentes escalas. Un ejemplo de proceso no radiativo se presenta cuando la energía del estado excitado se utiliza para excitar las vibraciones de la estructura cristalina huésped, lo cual se traduce en calentamiento del material. Para crear materiales luminiscentes con alta eficiencia es necesario suprimir los procesos no radiativos.

En la Figura 13 se muestra un diagrama de CC en el que hay un desplazamiento entre las parábolas de los estados base y excitado del sistema. Como ya se discutió, cuando $\Delta R \neq 0$, la transición de excitación lleva al electrón desde el estado de menor energía del estado base a un nivel vibracional alto del estado excitado. Para recuperar su estado inicial, el centro vuelve primero al estado vibracional más bajo del estado excitado ($v^* = 0^*$), cediendo energía al entorno (de manera similar al proceso de excitación). Este proceso se conoce como relajación y es un movimiento horizontal, igual a ΔR . Durante este proceso de relajación no se emite luz; la energía es disipada en la red cristalina en forma de vibraciones llamadas fonones. Una vez en el estado vibracional más bajo del estado excitado, el centro luminiscente puede volver al estado base en forma espontánea al emitir radiación. Existen reglas de selección para las transiciones

entre los 2 estados, que controlan tanto el proceso de emisión como el de excitación. Después del proceso de emisión espontánea el electrón llega a algún estado vibracional alto del estado base y, una vez más, ocurre un proceso de relajación, pero esta vez hacia el estado vibracional más bajo del estado base.

El diagrama de CC de la Figura 13 muestra que en la emisión se libera menos energía que la que fue absorbida (ΔE), lo cual se debe a procesos de relajación. El efecto de esta diferencia de energía se aprecia en la Figura 14 que muestra los espectros de emisión y excitación del material luminiscente. A la diferencia de energía entre picos de excitación y emisión se le conoce como el corrimiento de Stokes (o Stokes *shift* en inglés). Este desplazamiento es proporcional a ΔR , al igual que los semianchos de las bandas de emisión y excitación. Si R denota la distancia interatómica entre el ion metálico central y los ligandos que lo rodean, entonces, el ciclo absorción-emisión se puede visualizar como sigue: la absorción sucede sin modificar a R ; después viene una expansión del centro luminiscente hasta alcanzar la nueva distancia de equilibrio $R_0 + \Delta R$, en el estado excitado; subsecuentemente, sucede la emisión sin variación de R , a lo cual sigue una contracción (ΔR) del centro hasta volver finalmente a su distancia de equilibrio, R_0 , en el estado de menor energía ($v=0$) del estado base.

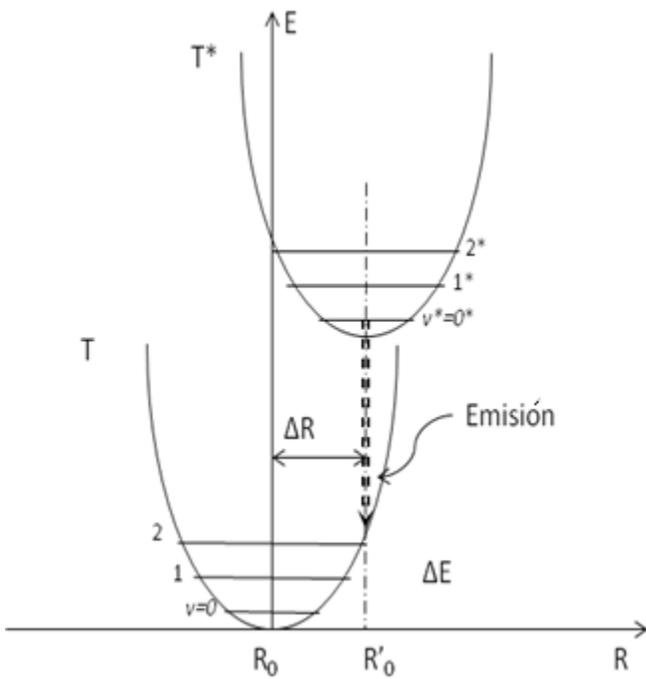


Figura 13. Diagrama de distancia vs. energía del proceso de emisión. En las parábolas se muestra el estado base T y el estado excitado T*, así como el eje horizontal las distancias R de estos estados.

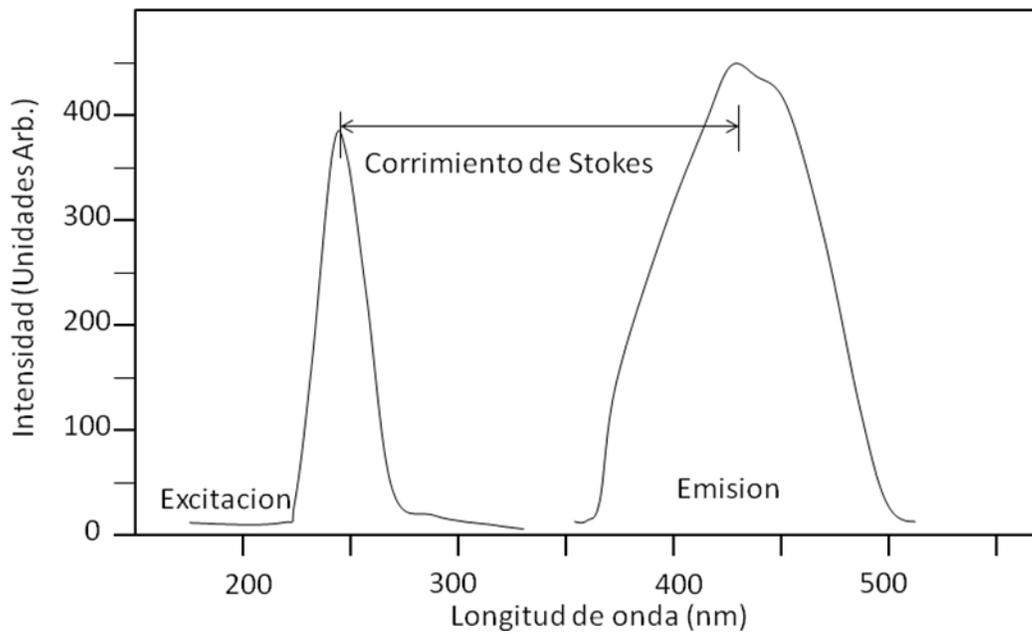


Figura 14. Ejemplo de espectro de emisión y excitación. El desplazamiento de Stokes es de ~200 nm.

3. MÉTODOS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

A continuación se presentan las generalidades del método de síntesis utilizado, así como cuestiones específicas en la síntesis del material investigado. Asimismo, se repasan los principios y equipos de las técnicas utilizadas en la caracterización estructural.

Las técnicas utilizadas son: difracción de rayos X (XRD) en un equipo Philips X'pert MED, microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo JEOL JSM-5300, área superficial (BET) en un equipo Micrometrics Modelo Gemini, análisis del espectro infrarrojo en el modo de reflectancia difusa en un equipo ThermoNicolet 6700, análisis del espectro UV-VIS en el modo de reflectancia difusa en un equipo AVANTES, Fotoluminiscencia (PL) en un equipo Hitachi DigiLab F-4500. Se presenta el Sistema para Adaptación de Análisis de Luminiscencia Criogénica (SAALC), una herramienta diseñada y creada por el autor durante este trabajo para ser usada en el equipo Hitachi DigiLab F-4500 o en combinación con un láser pulsado acoplado a un CCD.

3.1 SÍNTESIS POR COMBUSTIÓN.

Existe literatura especializada sobre los parámetros de reacción del método de síntesis por combustión, por ejemplo, en los trabajos de J. Moore [31], así como para la clasificación, aplicación y modelado de este método [32]. Un trabajo más sencillo fue publicado por Umberto Anselmi-Tamburini *et al.* [33]. A continuación presentaremos una breve descripción de este método y de sus parámetros más importantes.

La síntesis por combustión (SC) o síntesis autopropagada de alta temperatura (SHS por sus siglas en inglés) nos da una alternativa atractiva a los métodos convencionales resaltando entre otras ventajas a su corto tiempo de reacción, alta pureza, alta fase cristalina y alta homogeneidad de los productos. Algunos de los productos que se pueden obtener por este método se presentan en la Tabla II.

Boruros	CrB, HfB ₂ , NbB ₂ , TaB ₂ , TiB ₂ , LaB ₆ , MoB ₂
Carburos	TiC, ZrC, HfC, NbC, SiC, WC, TaC, VC, Mo ₂ C
Carbonitruros	TiC-TiN, NbC-NbN, TaC-TaN
Compuestos	TiC-TiB ₂ , TiB ₂ -Al ₂ O ₃ , B ₄ C-Al ₂ O ₃ , TiN-Al ₂ O ₃ , TiC-Al ₂ O ₃
Hidruros	TiH ₂ , ZrH ₂ , NbH ₂
Nitruros	TiN, ZrN, BN, AlN, Si ₃ N ₄ , TaN
Siliciuros	MoSi ₂ , TaSi ₂ , Ti ₅ Si ₃ , ZrSi ₂ , WSi ₂
Óxidos	ZrO ₂ , YSZ, MgAl ₂ O ₄ , Bi ₄ V ₄ O ₁₁

Tabla II. Algunos ejemplos de la amplia gama de materiales que se pueden obtener por el método de síntesis por combustión

La reacción exotérmica, que es la base de la SC, se inicia por una temperatura de ignición T_{ig} , la cual genera un calor que se manifiesta en la temperatura máxima o de combustión (entre los 1000 y 6500K) que puede volatilizar cualquier impureza de bajo punto de ebullición, lo que resulta en un producto más puro que aquellos obtenidos por métodos convencionales.

La SC puede llevarse a cabo en estado sólido o líquido, esto dependiendo de los precursores y/o el combustible. En el caso de la SC en estado sólido, la mezcla de reactivos y el combustible (por ejemplo carbohidracida) se presionan para formar una pastilla que subsecuentemente se enciende, ya sea localmente en un solo punto, lo cual se conoce como modo de propagación, o calentando toda la pastilla a la temperatura de ignición, lo cual se conoce como modo de combustión simultánea [31]. En el caso de la SC en estado líquido utilizada en este trabajo, si los reactantes están en estado sólido se mezclan en agua destilada, así como el combustible. En el caso de la hidracina, como ésta se encuentra ya en estado líquido, se mezclan y se realiza la síntesis por el método de combustión simultánea. Para trabajar el método de propagación sería necesario un tratamiento de secado de los reactivos. Los productos de la reacción son generalmente polvos porosos como los que se describirán en la sección de Resultados.

El proceso de combustión se controla por la relación entre el combustible y el agente oxidante, el tipo y cantidad de combustible, el volumen de los precursores, la cantidad de agua al momento de la reacción, la velocidad de calentamiento y la temperatura de ignición. En general, un buen combustible no debe reaccionar violentamente ni producir gases tóxicos [34]. En nuestro trabajo, la mezcla precursora está formada por nitratos de los metales, agua destilada y un combustible (hidracina). Con la combustión completa los únicos gases obtenidos son N_2 , CO_2 y H_2O . La generación de productos gaseosos incrementa el área superficial de los polvos

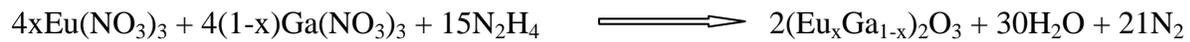
debido a que su salida crea regiones micro y nanoporosas. La diferencia en el tamaño de partícula con el uso de diferentes combustibles depende del número de moles de los productos gaseosos liberados [35].

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

3.2 DETALLES DE LA SÍNTESIS DEL $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ POR COMBUSTIÓN Y SUS TRATAMIENTOS TÉRMICOS.

En esta sección se describen los pormenores de los materiales sintetizados por combustión y los tratamientos térmicos aplicados a estos materiales.

La estequiometría de la síntesis es la siguiente:



En ella podemos observar que los reactivos tomados en cuenta son el nitrato de europio, nitrato de galio y la hidracina. Los productos de la reacción son el óxido de galio con el dopaje deseado (x) de europio, agua y nitrógeno. En la práctica, se detecta la presencia de amoníaco durante la reacción. El procedimiento seguido para el experimento fue el siguiente:

1. Se vierten 25 ml de agua destilada en un recipiente y se comienza una agitación en un agitador magnético.
2. Conforme a la estequiometría de la reacción y la concentración de dopaje deseada se pesan los gramos de nitrato de galio y se agregan paulatinamente al agua destilada en agitación.
3. Se deja en agitación 5 min. para una completa disolución.
4. Conforme a la estequiometría de la reacción y la concentración de dopaje deseada se pesan los gramos de nitrato de europio y se agregan paulatinamente a la mezcla agua – nitrato de galio en agitación.
5. Se deja en agitación 5 min. para una completa disolución y se retira de la agitación.

6. Conforme a la estequiometría de la reacción y los gramos deseados del producto final se agregan los mililitros de hidracina necesarios a la mezcla agua-nitratos, se agita un poco de manera manual para homogenizar la mezcla.
7. Se introduce la mezcla al reactor de presión, en éste se deja 20 min. a 100°C para evaporar el agua de la mezcla, después de esto se deja otros 5 min. con un flujo de argón para retirar el vapor de agua del reactor.
8. Después de esto se cierran las válvulas de salida y se introducen 145 psi de argón, el *setpoint* del calentamiento del reactor se programa a su máximo (345°C) y se deja reaccionar hasta llegar al mismo, durante la reacción la presión se controla entre los 420 y 470 psi abriendo la válvula de salida, una vez alcanzada la temperatura máxima se deja 15 min. a esta temperatura para asegurar una completa reacción.
9. Finalmente se libera toda la presión y se deja enfriar el reactor.

La mezcla nitrato de galio – agua destilada una vez agitada es una mezcla homogénea cristalina con $\text{pH} \approx 0$, la mezcla nitrato de europio – agua destilada es una mezcla homogénea cristalina con $\text{pH} \approx 5$, la mezcla hidracina – nitratos/agua antes de agitar es una mezcla heterogénea, con un poco de agitación se vuelve homogénea de color blanco con un $\text{pH} \approx 8-9$. Se realizaron experimentos con exceso de hidracina para verificar si el pH inicial tendría un efecto crítico en sus características generales, con pH de hasta 11, no se detecta un efecto dominante.

Con la evaporación del agua en el reactor al inicio de la reacción se busca eliminar el exceso que pudiera retardar la ignición del combustible, una evaporación total del agua, como se podrá ver en los resultados de IR, sólo se obtiene después de un tratamiento térmico a 1200°C. La

presión de argón utilizada al inicio busca crear un efecto de confinamiento de la explosión, que pudiera promover defectos útiles en la luminiscencia del material.

T (°C)	t (min)	P (psi)	Δ P
115	0	145	
120	2:38	161	16
125	4:25	167	6
130	5:38	171	4
135	6:38	175	4
140	7:28	179	4
145	8:12	183	4
150	8:53	186	3
155	9:34	189	3
160	10:06	192	3
165	10:39	195	3
170	11:11	199	4
175	11:40	202	3
180	12:10	205	3
185	12:40	208	3
190	13:07	211	3
195	13:34	214	3
200	14:01	217	3
205	14:27	219	2
210	14:53	223	4
215	15:18	226	3
220	15:42	228	2
225	16:07	232	4
230	16:30	279	47
235	16:48	285	6
240	17:06	293	8

T (°C)	t (min)	P (psi)	Δ P
245	17:25	294	1
250	17:43	301	7
255	18:03	306	5
260	18:25	315	9
265	18:45	325	10
270	19:07	330	5
275	19:33	339	9
280	19:55	345	6
285	20:20	377	32
290	20:44	380	3
295	21:12	401	21
300	21:42	411	10
305	22:07	427	16
310	22:40	429	2
315	23:12	444	15
320	23:43	449	5
325	24:19	452	3
330	24:53	456	4
335	25:30	460	4
340	26:06	466	6
345	26:42	469	3
350	27:28	476	7
355	28:17	484	8
360	29:05	486	2

Tabla III. Valores de tiempo (t), Temperatura (T) y Presión (P) para una síntesis por combustión de óxido de galio utilizando hidracina en un reactor de presión.

La Tabla III muestra las variaciones de presión y temperatura contra el tiempo de reacción de un experimento. Desde el inicio del calentamiento, de manera general, el reactor tarda aproximadamente 35 minutos en alcanzar los 345°C, esto es suficiente para hacer reaccionar todo el combustible. La presión inicial aumenta conforme el aumento de temperatura, esto

debido a la evaporación de agua, la temperatura tiende a estabilizarse a una razón de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, pero al llegar a las temperaturas de ignición del combustible ($\approx 260\text{-}280^{\circ}\text{C}$) la presión registra aumentos súbitos, en su mayoría es debido al nitrógeno molecular que se desprende de la hidracina y otros gases residuales como podría ser el amoníaco. El control inicial de la presión alrededor de los 450 psi mostró tener un efecto en controlar las características luminiscentes del material. Al llegar a la temperatura máxima del reactor se requiere mantener durante 15 min. a dicha temperatura. Durante algunos experimentos aún a esas temperaturas se registraron incrementos súbitos de presión. Presiones tan altas como 1000 psi se pueden llegar a alcanzar con esta reacción siendo la media 550 psi. Los tratamientos térmicos realizados fueron a una temperatura de 1200°C en 2 atmósferas diferentes. Un tratamiento térmico fue realizado en una atmósfera ambiente con incrementos de temperatura de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta los 1200°C para mantenerse ahí 2 hr. y dejarse enfriar. El otro tratamiento térmico se realizó en una atmósfera de hidrógeno en un reactor tubular donde fluye este gas de ultra alta pureza, aquí la exposición a los 1200°C es repentina y con una duración de tan sólo 10 min., debido a la reactividad del hidrógeno con el material. Este tratamiento se basa en la hipótesis de que la luminiscencia azul del óxido de galio proviene tanto de vacancias de galio como de vacancias de oxígeno, la remoción de galio metálico presenciada en la práctica se esquematiza en la Figura 15, se busca una mejora luminiscente basada en la hipótesis de las vacancias de galio y oxígeno. En la práctica presenciamos galio metálico separado de la muestra indicando una remoción por parte del hidrógeno, sin embargo, esta remoción de galio sugerentemente es debida, en función de las energías de enlace, a un arrastre efectuado por el enlace oxígeno – hidrógeno ya que éste tiene un valor de 353 kJ/mol y el enlace galio-hidrogeno sólo 274 kJ/mol [36].

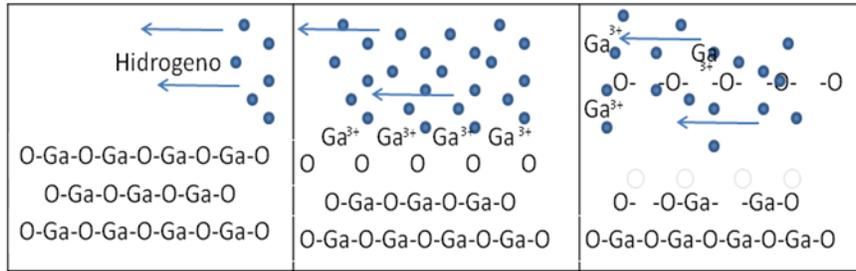


Figura 15. Esquema del efecto del tratamiento térmico con flujo de hidrógeno en el óxido de galio.

3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (XRD).

En la búsqueda de cristales, la técnica de XRD es el primer paso a dar para verificar la obtención del mismo, con tan sólo ver el espectro de rayos X, preliminarmente, uno puede diferenciar materiales cristalinos y amorfos, ejemplo de esto lo podemos ver en la Figura 16.

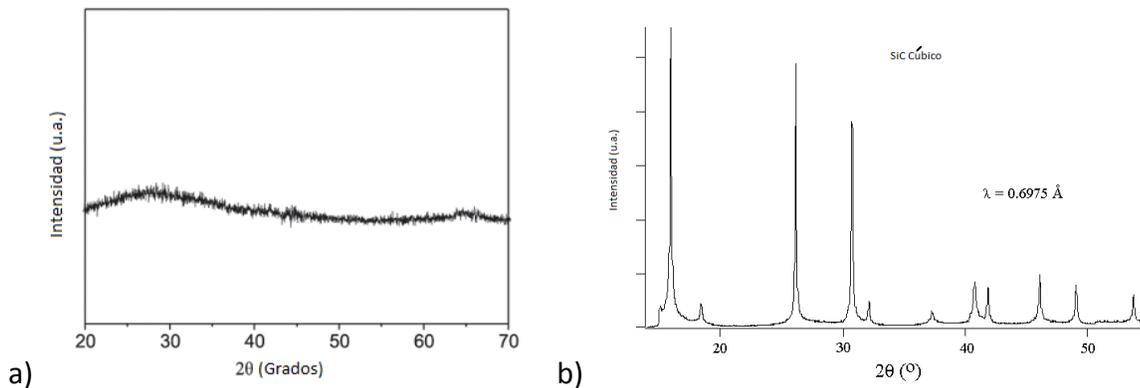


Figura 16. Ejemplos de difractogramas de a) una muestra amorfa y b) una muestra cristalina

El principio de esta técnica de caracterización se basa en el hecho que en una estructura cristalina, el arreglo atómico es periódico y forma planos con orientaciones y espaciamentos definidos. Tal y como se trató anteriormente, un cristal del sistema rectangular, dos de sus parámetros de red (llamados a y b), que son las distancias entre átomo y átomo son iguales, y uno es diferente (llamado c), tal y como se observa en la Figura 17-1. Si nosotros tomáramos

ese rectángulo de manera que pusiéramos la dirección del parámetro de red c apuntando a nosotros veríamos algo como la Figura 17-2, si lo pusiéramos en dirección de los parámetros de red a o b veríamos algo como la Figura 17-3, a estas “caras” se le llaman planos del cristal y sobre esa misma dirección, atrás y enfrente, existen otros planos, la distancia entre ellas es la distancia interplanar, d , y como podemos ver son diferentes en sus distancias entre átomo y átomo, así como también entre plano y plano.

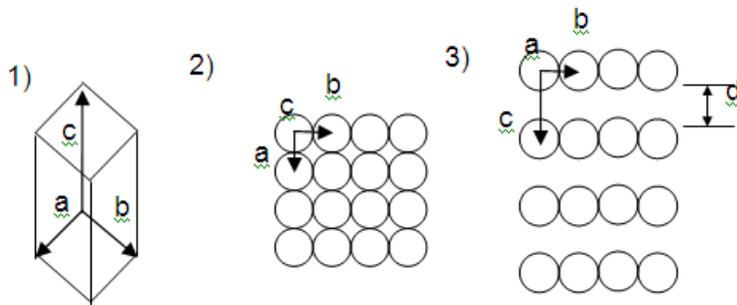


Figura 17. 1) Vista en perspectiva de una estructura rectangular con sus parámetros de red a , b , c , 2) vista aérea y 3) vista lateral.

Los rayos-X se difractan debido a estos planos cuyos espaciamientos interplanares tienen una magnitud del orden de Angstroms (10^{-10} m). Se utiliza una radiación electromagnética con una longitud de onda (λ) de rayos-X con energía del orden de 10 KeV. El fenómeno de difracción presente cumple con la ley de Bragg

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

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 reflexión. Esto significa que a una longitud de onda dada (la de los rayos x), generalmente 1.56 \AA , esta radiación se difractará, esto es, se dispersará al entrar en contacto con los planos de la muestra, pero sólo con aquellos que cumplan la condición de que el doble su distancia interplanar d

multiplicado por el seno del ángulo con el que inciden los rayos X (esto lo da el mismo aparato de XRD) sea igual a número entero de veces de λ (1.56 Å). Esto se muestra en la Figura 18.

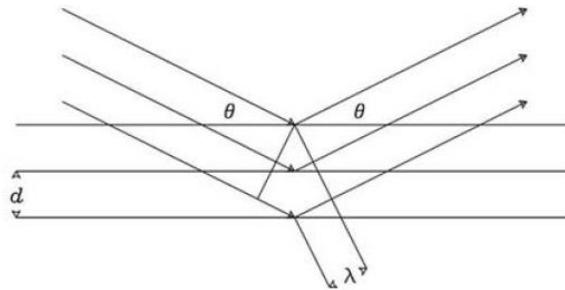


Figura 18. Esquema de la ley de Bragg.

XRD proporciona un patrón de interferencia tomando como ordenada el valor de 2θ y en las abscisas el conteo de pulsos de interferencia, esto es, la intensidad con la que es difractada la radiación, esto se puede ver en la Figura 16. Este patrón es característico al material que se analiza. En una base de datos de patrones de difracción, como JCPDS, se busca el que más se aproxima al patrón medido experimentalmente para identificar la muestra.

La Figura 19 muestra el esquema básico que compone un equipo de difracción de rayos-X.

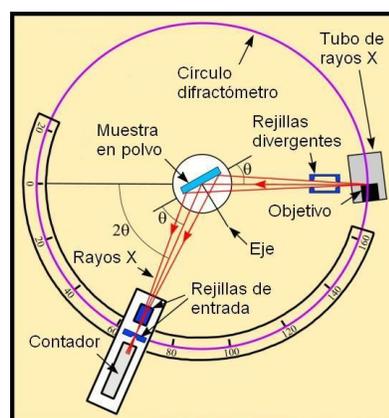
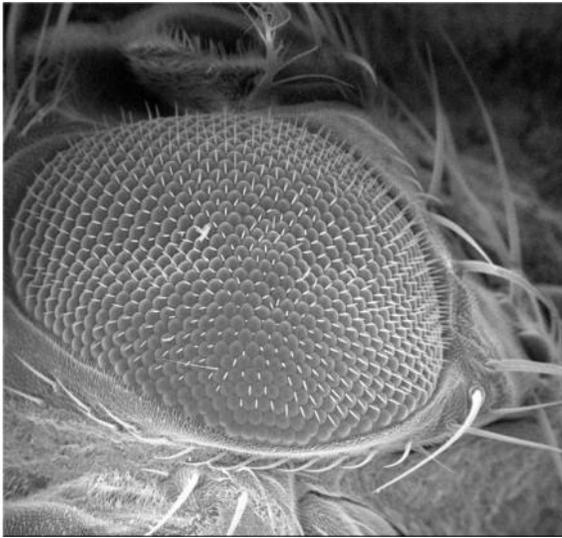


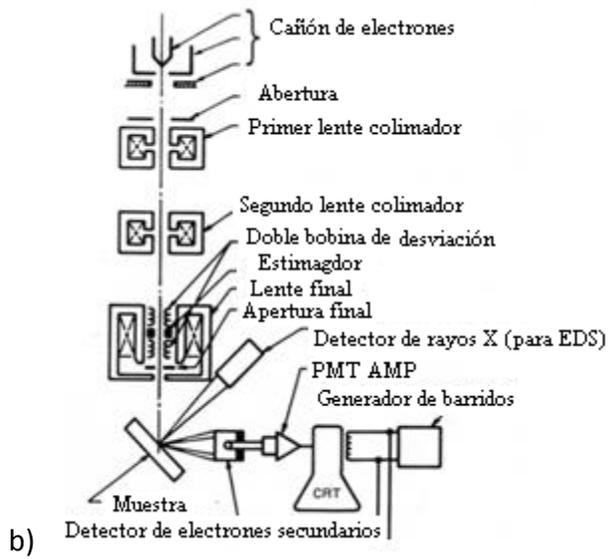
Figura 19. Esquema de los componentes de un equipo de difracción de rayos-X

3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una de las mejores herramientas para investigar la morfología y tamaño de grano en la superficie de los materiales. En esta técnica de análisis, la muestra se recorre mediante un haz de electrones acelerados con un cañón de electrones a una energía entre 10 y 20 keV. El haz de electrones se colima, por lentes condensadores, 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, la señal detectada es amplificada y utilizada 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. La señal se manda al CRT para generar la imagen, donde si la señal es muy intensa se generara un punto luminoso intenso y viceversa, remitiendo 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. El SEM funciona de manera análoga a un microscopio óptico, donde este último utiliza luz reflejada de la muestra para obtener la imagen, y, en el caso del SEM, se utilizan los electrones secundarios provenientes de la muestra para la detección y formación de imágenes. Los componentes del SEM son esquematizados en la figura 20.



a)



b)

Figura 20. a) Microscopía electrónica de Barrido al ojo de una mosca común y b) esquema de los componentes de un microscopio electrónico.

3.5 ÁREA SUPERFICIAL POR ADSORCIÓN DE N₂ (BET)

Siendo la luminiscencia un fenómeno superficial se buscó conocer en esta investigación si existe alguna relación directa entre el área superficial y las características luminiscentes de nuestros materiales, es por esto que se utiliza el método de medición de área superficial por adsorción de nitrógeno. La adsorción de N₂ a su temperatura de ebullición es la técnica estándar más utilizada para la determinación del área superficial de un material poroso con áreas mayores de 1 a 2 m²/g. Cada molécula de N₂ ocupa un área de la superficie comparada con el área de su sección transversal (0.162 nm²). Al medir el número de moléculas adsorbidas en una monocapa, es posible calcular el área superficial interna. La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) describe la relación entre el volumen adsorbido a una presión dada y el volumen adsorbido en una monocapa [37]. Cuando la adsorción ha concluido y se establece el equilibrio, la relación entre la concentración del gas adsorbido y la presión del gas con el que está en equilibrio a temperatura constante se denomina isoterma de adsorción. La forma de estas isotermas y el tratamiento de los datos de adsorción-desorción permiten determinar los parámetros de textura del material.

La ecuación de BET suele aplicarse en su forma lineal:

$$\frac{p}{n^a(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a c} + \left(\frac{c-1}{cn_m^a}\right)\left(\frac{p}{p^0}\right)$$

Donde p es la presión de equilibrio, p^0 es la presión de saturación del adsorbato, n^a es la cantidad de moléculas adsorbidas a la presión relativa p/p^0 , n_m^a es la capacidad de la monocapa y c es una constante característica del adsorbato.

El área superficial (A_s) del adsorbente puede calcularse a partir de la capacidad de la monocapa (n_m^a en moles) siempre y cuando se conozca el área (a_m) que ocupa efectivamente una molécula adsorbida en la monocapa completa. Entonces,

$$A_s = n_m^a L a_m$$

Donde: L es la constante de Avogadro. El área superficial específica (a_s) se refiere a la unidad de masa del adsorbente:

$$a_s = A_s / m \quad (\text{m}^2/\text{g})$$

La mayor parte de los sólidos de área superficial alta son, en cierta medida, porosos. La textura de tales materiales se define por la geometría detallada del espacio ocupado por huecos y poros, donde los materiales obtenidos por el método de síntesis por combustión llevan comúnmente esta característica porosa. La distribución de tamaños de poro requiere un cierto número de hipótesis (forma de los poros, mecanismo de llenado de poros, validez de la ecuación de Kelvin, etc.) [38]. Los métodos para determinar la distribución el tamaño de poros por medio de isothermas de adsorción, se basan en un balance de tamaños de poro, es la distribución de los volúmenes de poro respecto a su tamaño. El cálculo de la distribución de condensado capilar a lo largo de dichos procesos. El método Barret, Joyner y Halenda (BJH), ofrece una resolución numérica para efectuar dicho balance y es el más significativo que se ha desarrollado. Este método utiliza los datos de desorción de la isoterma de adsorción de N_2 y aplica una aproximación de la ecuación de Kelvin en la que considera espesor t de la película adsorbida. Todas sus variantes posteriores se refieren a diversas geometrías de poros, refinamientos en cálculo numérico, etc.

3.6 REFLECTANCIA DIFUSA DEL ESPECTRO INFRARROJO (IR)

Generalmente, se piensa que las moléculas son estructuras formadas por una red estática de núcleos atómicos unidos entre sí por enlaces electrónicos. Sin embargo, la realidad es muy diferente, y puede decirse que, cada átomo que la constituye está desplazándose permanentemente, uno con respecto al otro, sobre una distancia promedio llamada longitud de enlace, es decir, las distancias interatómicas oscilan continuamente alrededor de un valor que le es propio, manteniéndose por ejemplo, en el estado basal de energía y a temperatura ambiente. Cada enlace entonces, dentro de una molécula, está vibrando a una frecuencia determinada que le es característica, y puede efectuar un movimiento de estiramiento a lo largo del eje del enlace, Figura 21-a, o un movimiento de deformación en donde uno de los átomos del enlace M1-m2 se aparta del eje del enlace, Figura 21-b.

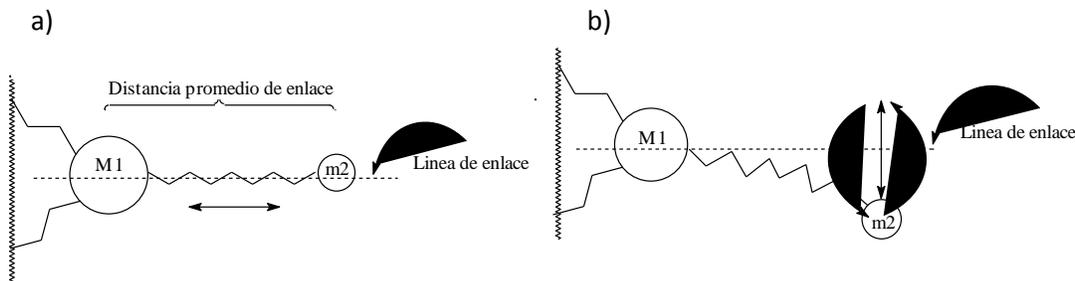


Figura 21. a) Vibración de estiramiento y b) de vibración de deformación.

Una molécula diatómica como la de la Figura 22, sólo poseerá un modo de vibración que será el de estiramiento a lo largo del enlace. La deformación no existe ya que correspondería a una rotación antes que a una vibración.

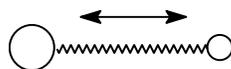


Figura 22. Vibración de estiramiento de una molécula diatómica.

Si la molécula tiene más de dos átomos, los posibles modos de vibración aumentan de manera considerable, como se puede observar en la Figura 23. Así, una molécula como el tetracloruro de carbono, que tiene cinco átomos según la fórmula, presentará nueve modos vibracionales. Sin embargo, no todos ellos serán activos al infrarrojo, son activos aquellos modos en los que el momento dipolar asociado a uno de los enlaces varíe su posición relativa con la vibración. En este caso específico, aquel modo vibracional que implica el movimiento simétrico de los cuatro átomos de cloro alrededor del carbono hace que el momento dipolar permanezca invariante y por lo tanto inactivo al infrarrojo.

Como puede verse, las vibraciones moleculares son en realidad, el resultado de la contribución de todos los átomos que la componen. Sin embargo, con el propósito de simplificar los cálculos, es posible analizar algunas vibraciones moleculares como si en ellas interviniesen sólo unos pocos átomos. Si nos concentramos en la vibración de un enlace individual en una molécula poliatómica cualquiera, una aproximación muy útil y simple, es aquella que considera a ambos átomos involucrados, como si se movieran al igual como lo hacen dos partículas en un oscilador armónico, es decir, como dos partículas unidas por un resorte.

Cuando hay más de dos átomos involucrados en una molécula, pueden encontrarse distintos modos de vibración, algunos simétricos y otros asimétricos como se muestra en la Figura 23.

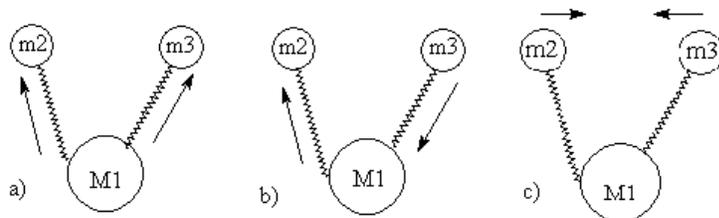


Figura 23. Esquema de una vibración de estiramiento a) simétrica, b) asimétrica y de c) deformación simétrica

Las frecuencias de oscilación simétricas son de menor energía que las asimétricas. Si sobre uno de estos enlaces que tiene una frecuencia de vibración característica, se hace incidir radiación infrarroja de la misma frecuencia, este enlace absorberá esa radiación y se traducirá en que la distancia de enlace crecerá, haciendo que ambos átomos se alejen más de lo normal, es decir vibran a una distancia promedio mayor a la distancia de enlace, lo que se traduce en que el enlace ha pasado entonces a otro estado de mayor energía que está cuantizado, que se llama estado excitado. El estado base corresponde a la energía de la frecuencia de vibración normal del enlace, el estado excitado es el estado al que llega un enlace que ha absorbido un fotón de radiación electromagnética de igual frecuencia o energía al del enlace en cuestión.

Es una condición importante, que el enlace esté formado por átomos de diferente electronegatividad para que tanto el centro de carga positivo como el centro de carga negativo del enlace no coincidan. De esa manera, este enlace tendrá momento dipolar. Cuanto mayor sea el cambio en el momento dipolar del enlace provocado por la excitación, mayor será la intensidad de la absorción. Muchas moléculas diatómicas como el N_2 o el O_2 , por ejemplo, que están constituidas por átomos cuyas electronegatividades son idénticas, no presentan actividad en la región del infrarrojo medio, puesto que no tienen momento dipolar.

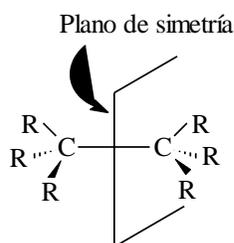


Figura 24. Esquema de un enlace inactivo al infrarrojo.

En general, cualquier enlace por el que pase un plano de simetría no será activo al infrarrojo, como se observa en la Figura 24.

3.7 REFLECTANCIA DIFUSA DEL ESPECTRO UV-VIS

La espectroscopía de reflectancia difusa estudia la radiación reflejada por la muestra, la cual puede ser especular o difusa. La reflectancia especular viene descrita por las leyes de Fresnel y predomina cuando el material sobre el que se produce la reflexión tiene valores bajos de los coeficientes de absorción para la longitud de onda incidente; cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mucho mayores que la longitud de onda.

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión (Figura 25), y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son regularmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

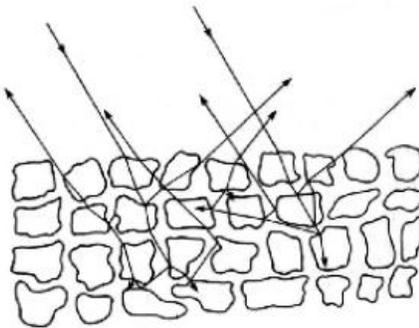


Figura 25. Esquema que ilustra el fenómeno de reflectancia difusa.

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, como se ejemplifica en la Figura 26; por lo cual se puede estimar la brecha energética del semiconductor conociendo la longitud de onda donde ocurre la transición λ_{brecha} :

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

donde h es la constante de Planck, W_o es la función trabajo (energía de enlace) y c es la velocidad de la luz en el vacío

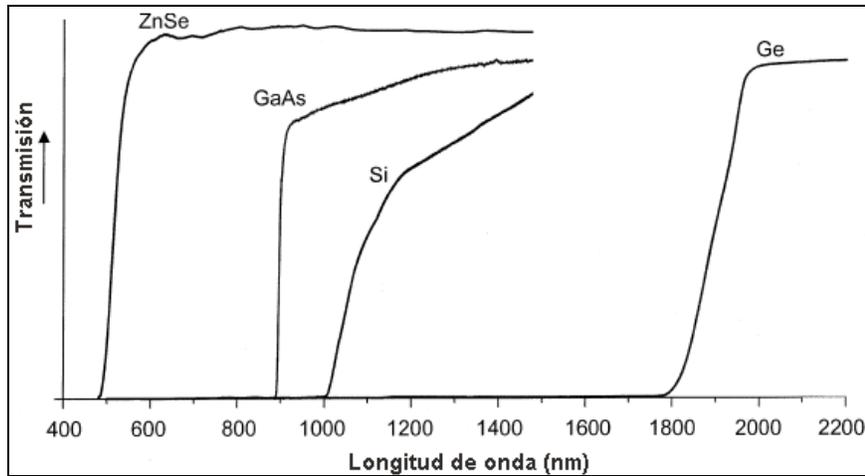


Figura 26. Espectros de transmisión UV-visible para algunos semiconductores.

3.8 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 ultravioleta.

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

La lámpara o fuente de luz proporciona la radiación de excitación, pero en ellas van una amplia gama de longitudes de onda, por esto, la radiación se filtra haciéndola 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 filtrada y si esta longitud de onda es absorbida podemos esperar una emisión. Si es el caso, 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 27 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 y que podremos ver más adelante en la discusión de resultados.

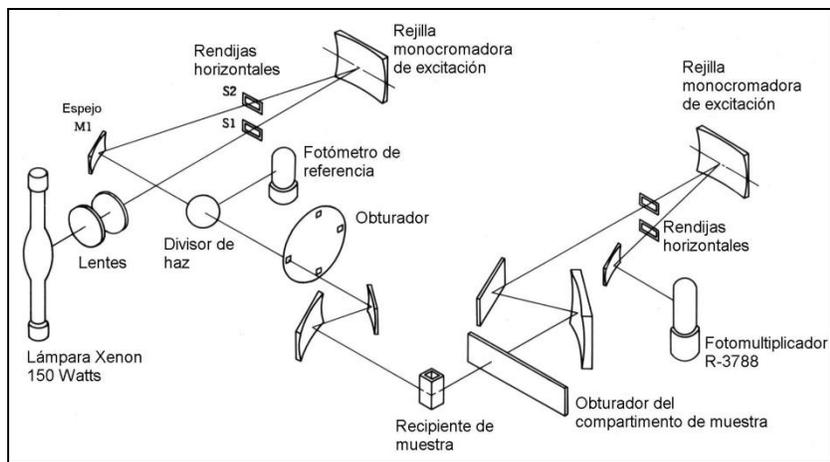


Figura 27. Esquema del sistema óptico del método de fotoluminiscencia utilizado en el F-4500

Para caracterizar un material fotoluminiscente, se necesita encontrar su perfil de excitación y su perfil de emisión.

El perfil 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 longitud de onda contra intensidad para la emisión en 541 nm.

El perfil 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.

3.8.1 SISTEMA PARA LA ADAPTACIÓN DE ANÁLISIS DE LUMINISCENCIA CRIOGÉNICA (SAALC)

Durante el transcurso de esta investigación surge la necesidad de poder comprobar la intervención en el fenómeno de luminiscencia de niveles energéticos debido a defectos en la banda prohibida. En la bibliografía [30, 39, 40] uno puede encontrar los llamados niveles poco profundos, estos se encuentran próximos (energéticamente hablando) a la banda de valencia y/o conducción, llamados donadores y aceptores respectivamente. Debido a esta cercanía los electrones que se encuentran al borde de las bandas, son promovidos térmicamente a los niveles poco profundos, esto es, que estos electrones toman la energía de la temperatura ambiental para llenar estos niveles, los cuáles, si la temperatura fuera el cero absoluto (0K), estos electrones se mantendrían en el borde de las bandas de valencia y conducción y no serían promovidos a los niveles poco profundos.

La manera de corroborar si en la luminiscencia del material en investigación existe la intervención de niveles poco profundos, sería llevándolo a temperaturas cercanas al cero absoluto, en nuestro caso, a temperaturas de nitrógeno líquido (78K). Si existiera una intervención esperaríamos una luminiscencia de temperatura ambiente y temperatura criogénica diferentes.

Fue necesario el diseño y construcción de un sistema para realizar esta tarea específica y consta de 4 fases de construcción.

La primera fase es la adaptación al equipo de luminiscencia HITACHI DIGILAB F-4500, de manera que funcione como un accesorio en el cuál las muestras sólidas puedan ser enfriadas utilizando nitrógeno líquido y a la vez éstas sean protegidas de la humedad ambiental y prevenir la escarcha.

La segunda fase corresponde a la incorporación de cartuchos de calefacción y un termopar en el portamuestras del sistema cuya función es proporcionar un barrido controlado desde altas hasta bajas temperaturas.

La tercera fase corresponde al cambio de las ventanas de cuarzo del sistema por bridas (o flanges) para fibras ópticas, los cuales permiten el funcionamiento del sistema con una fuente de excitación de rayo láser continuo o pulsado y los resultados pueden capturarse por el CCD del equipo, esto con la finalidad de obtener resultados de resolución temporal.

La cuarta y última fase corresponde a la incorporación de una conexión de gases, que utilizaría el sello hermético para el análisis de muestras gaseosas si fuese necesario.

Al finalizar la construcción del SAALC se adapta a mediciones fotoluminiscentes (o catodoluminiscentes) de sólidos y gases a temperaturas criogénicas controladas, y en el caso de fotoluminiscencia con resolución temporal.

Los pormenores del diseño y construcción del Sistema para la Adaptación de Análisis de Luminiscencia Criogénica (SAALC), construido en el taller electromecánico del Centro de

Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la UNAM bajo la tutoría y apoyo de los Técnicos Alejandro Tizado y Enrique Medina se muestran en el Apéndice 3.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

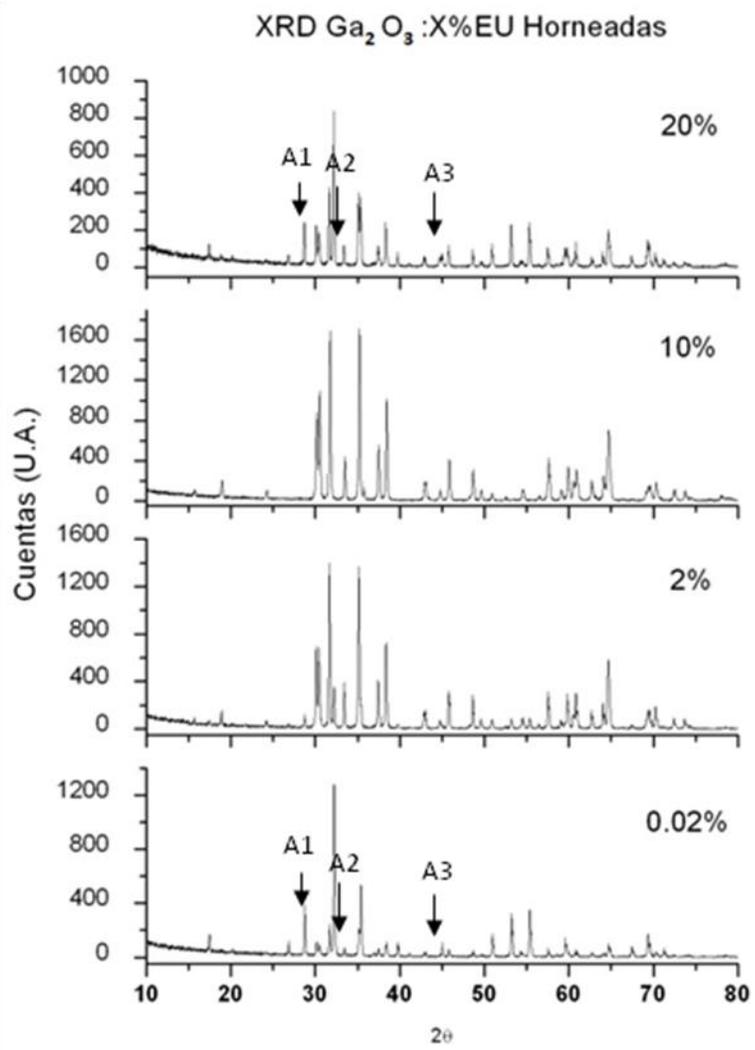
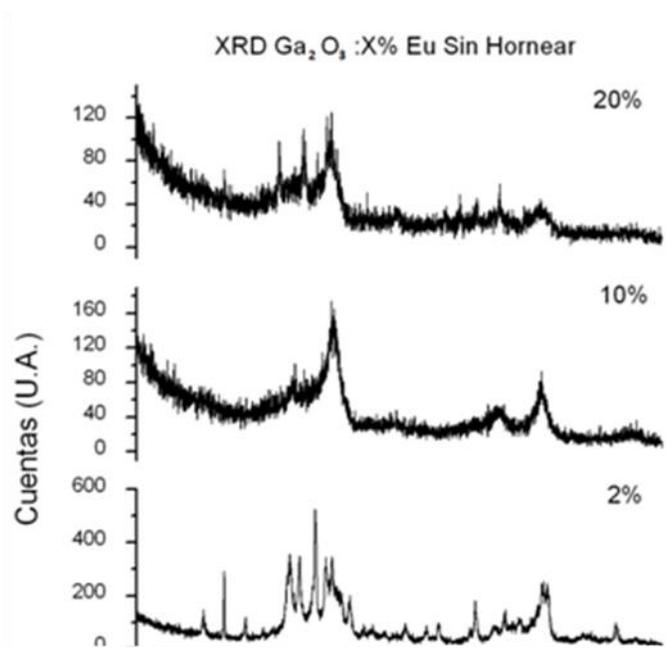
En el presente capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos y los análisis realizados a las muestras de óxido de galio dopado con europio obtenidas por el método de síntesis por combustión. Los análisis realizados son: difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), área superficial (BET), reflectancia difusa del espectro infrarrojo (IR), reflectancia difusa del espectro UV-VIS y finalmente fotoluminiscencia (PL).

Así también se anexa en el Apéndice 4 un estudio de espectroscopia de fotoelectrones de rayos x (XPS por sus siglas en inglés), herramienta con la cual se buscaba confirmar la presencia de Eu^{2+} , sin embargo, las características químicas mismas de nuestro material, imposibilitaron esta comprobación.

4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (XRD)

En la Figura 28 se muestran los patrones de difracción para el β -Ga₂O₃ dopado a diferentes porcentajes de europio, tal y como fueron obtenidos de la síntesis por combustión.

Podemos observar, de manera general, una pobre definición en los picos, especialmente en las muestras con mayor porcentaje de europio, sin embargo, esto es suficiente para poder corroborar que tenemos la fase monoclinica de óxido de galio la cual se compara con el JCPDS 41-1103.



En un análisis individual, nos encontramos que la muestra con dopaje al 0.02% tiene el pico de mayor intensidad a los 21.3° de 2θ , esta difracción se debe al hidróxido de galio (GaOOH) un compuesto intermediario entre nuestros precursores y la fase final buscada, esta afirmación se corrobora en los patrones de difracción de las muestras horneadas, ya que lejos de incrementarse o definirse este pico desaparece, lo cual es reportado [5] que sucede en las condiciones del tratamiento térmico y que el mismo tiene como producto al $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, así mismo, esta condición se repite para la muestra de 2% con una menor intensidad del pico.

En las muestras de alto porcentaje de dopaje, podemos ver que existe

Figura 29. Patrón de Difracción de Rayos X (XRD) para muestras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con diferentes dopajes de europio, sintetizadas por combustión y con tratamiento térmico a atmósfera ambiente a 1200°C .

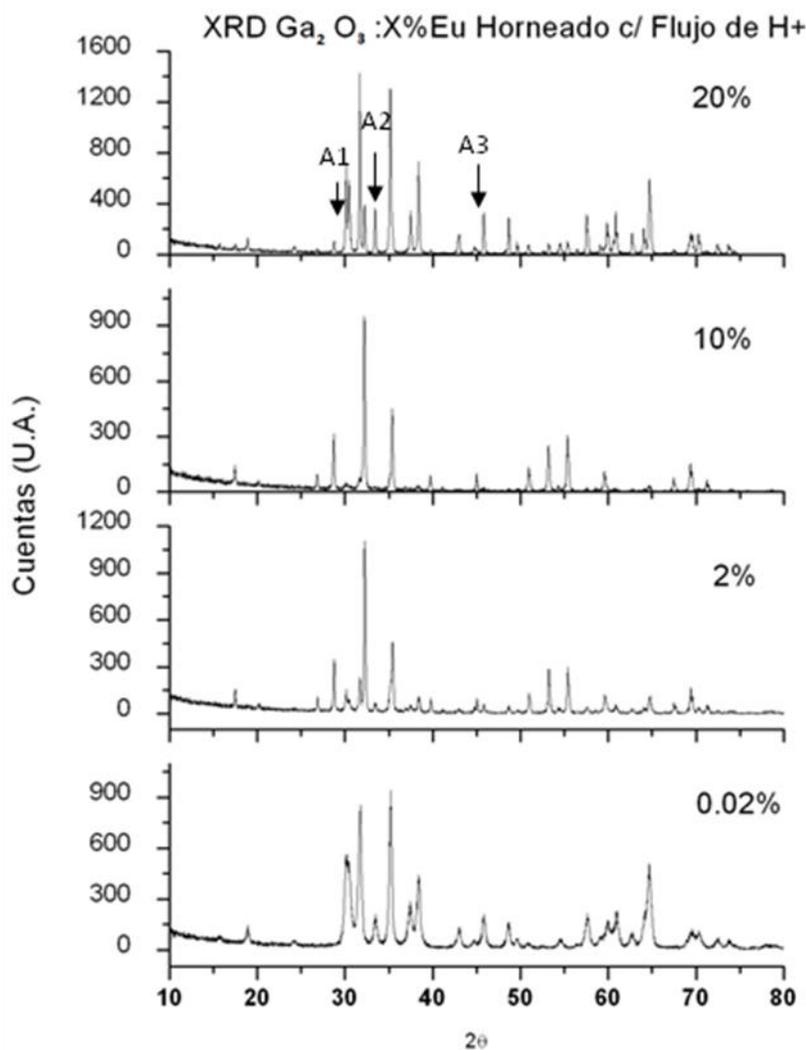
un cristal de menor definición. A estas cantidades de dopaje, deberemos esperar la difracción del óxido de europio, sin embargo, las similitudes en sus picos de difracción complican la tarea de asegurarse qué pico corresponde a qué compuesto, es por esto que nos apoyamos para la caracterización en un crecimiento secuencial de la intensidad de los picos al incrementar la concentración de dopaje.

En la Figura 29 se observan los patrones de difracción de las muestras horneadas bajo una atmósfera ambiente a 1200°C.

De manera general podemos observar una mejora en la definición e intensidad de los picos, siendo esto cierto, incluso para las muestras con dopaje alto, así también, la ausencia del pico del GaOOH. Con un dopaje del 0.02% podemos observar un patrón de intensidades relativas del Ga₂O₃ bastante similar al reportado en la tarjeta del JCPDS 41-1103.

En un 2% de dopaje nos encontramos con difracciones correspondientes a la impureza denominadas A1, A2, A3 correspondientes a los planos (222), (400) y (440) respectivamente del Eu₂O₃ Cubico centrado en el cuerpo, esto con correspondencia a la tarjeta JCPDS 43-1008 y a los trabajos de Tippins [6] et al. Al 10% de dopaje todos los picos aparentan un incremento en intensidad, esto puede ser causa, de un acoplamiento de las intensidades por la similitud que existe en los difractogramas de la matriz y del óxido de la impureza.

Al 20% de dopaje nos encontramos finalmente con una disminución aparente de las intensidades de los picos del óxido de galio y la definición de los picos A1, A2, A3 mostrando como a este nivel de dopaje la estructura cristalina se ve afectada.



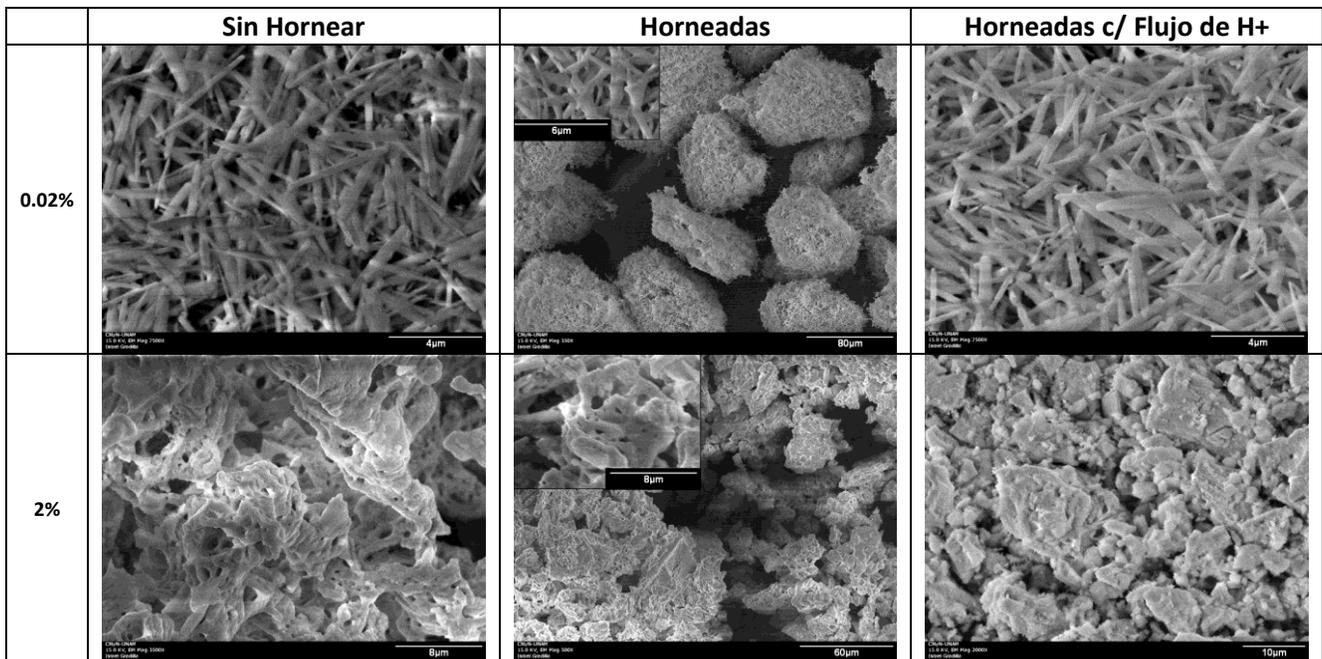
En la Figura 30 se observa los patrones de difracción para las muestras con un tratamiento térmico en una atmósfera de H⁺ a 1200°C. De manera general se observa una buena definición en los picos, los cuales presentan la mayor difracción en los 31.69° de 2θ que corresponden al plano (002) del β-Ga₂O₃, en el dopaje de 2% las

Figura 30. Patrón de Difracción de Rayos X (XRD) para muestras de β-Ga₂O₃ con diferentes dopajes de europio, sintetizadas por combustión y con tratamiento térmico a atmósfera de hidrógeno a 1200°C.

difracciones de los planos (400), (-110), (-401) del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a 30.095° , 30.367° , 30.462° en 2θ respectivamente. También se ven presentes en un pico de media-alta intensidad, que a diferencia de los porcentajes de 2 y 10% donde estas mismas difracciones media-alta se ven disminuidas hasta muy baja. De igual manera la difracción a 28.426° en 2θ correspondientes al plano (222) del b.c.c. Eu_2O_3 se ve evidente en el dopaje de 2% y aun más en el 10%.

4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

A continuación la Figura 31 muestra las diferentes morfologías de las muestras obtenidas.



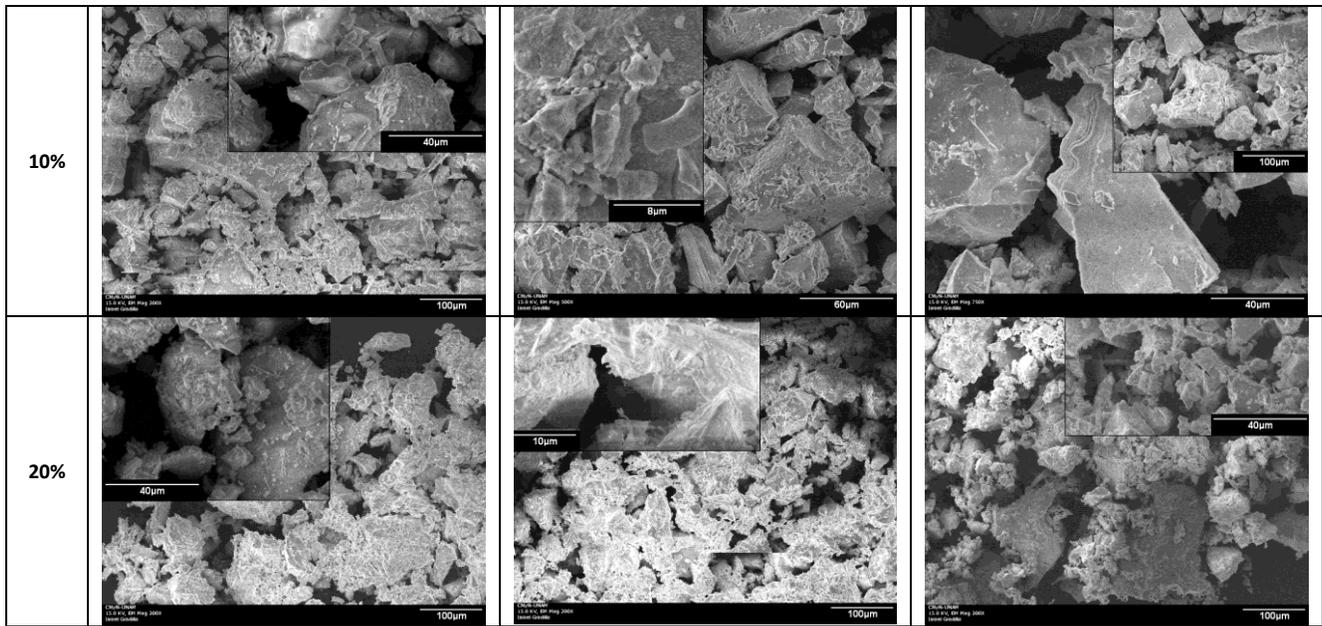


Figura 31. Morfología de muestras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a diferentes dopajes de europio, con y sin tratamientos térmicos.

Con este estudio de microscopía se puede observar el drástico cambio que hay en la morfología del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, he incluso de manera cualitativa, se puede reportar que el incremento en el dopaje de europio, creaba la dificultad de obtener imágenes de mayor resolución, debido a que las partículas presentan efectos de carga.

En las muestras de 0.02% las imágenes indican una morfología tipo aguja del óxido de galio, dando un cambio interesante, en el horneado a atmósfera ambiente, donde obtenemos estas mismas agujas pero ahora en cúmulos ovalados de entre 80 y 90 μm de diámetro, las agujas en si tienen un largo entre 4 y 6 μm . y con un ancho desde 100 nm hasta 1 μm .

Las muestras de 2% de dopaje nos muestra como el europio tiene un efecto de cohesión en las partículas tipo aguja del óxido de galio, estas dejan de estar separadas para unirse a manera de

canales o redes, que no siguen una línea recta y con una textura algo accidentada, estos huecos que se pueden observar tienen su origen en la síntesis misma, y surgen de las moléculas de agua y nitrógeno que desprenden del material al ser evaporadas al realizarse la combustión. Las medidas encontradas en estas “redes” son muy variables partiendo desde 1 μm hasta 10 μm de diámetro y donde la longitud se ve aumentada debido a las interconexiones que una y otra partícula guardan. Los huecos, sin embargo, muestran un poco más de uniformidad que van desde los 100 nm hasta los 2 μm al 10 y 20 % de dopaje dan la apariencia de rocas sólidas que tienen medidas desde los 4 μm hasta mayores de 100 μm , así también, las características de huecos se pierden, los cristales mas pequeños forman parte de los cristales más grandes, adheridos a su superficie.

4.3 ÁREA SUPERFICIAL DE N₂ (BET)

Debido a que la luminiscencia es considerada un fenómeno superficial se realizaron estudios de área superficial en el Ga₂O₃, para verificar una posible correlación entre el área superficial y la intensidad en la luminiscencia del material.

En la Tabla IV se resumen los resultados de BET a las muestras con diferentes dopajes y tratamientos térmicos

	Sin Horneear	Horneadas	Horneadas c/ Flujo de H+
0.02%	12.2773 m ² /gr	.1732 m ² /gr	3.27 m ² /gr
2%	23.8436 m ² /gr	.1085 m ² /gr	2.1251 m ² /gr

10%	90.9682 m ² /gr	.0982 m ² /gr	1.7068 m ² /gr
20%	72.0645 m ² /gr	.0890 m ² /gr	0.8291 m ² /gr

Tabla IV. Se muestran los resultados de área superficial por el método de absorción de nitrógeno para las muestras de β -Ga₂O₃ con diferentes dopajes con y sin tratamiento térmico.

A continuación en la Tabla V se presentan los resultados obtenidos en la medición de área superficial por absorción de nitrógeno y, como comparativo, se utilizan como ejemplos los difractogramas y microscopías de la muestra con dopaje al 2%. También en la Tabla V podemos observar, como el tratamiento térmico efectivamente tiene un efecto a crecer los cristales, los difractogramas muestran una definición secuencial en sus picos, así como las microscopías muestran como el material tiende a crear cristales más grandes, esto se ve reflejado en la disminución del área superficial.

23.8436 m ² /gr	.1085 m ² /gr	2.1251 m ² /gr

Tabla V. Se comparan resultados de difracción de rayos x, microscopías electrónicas y área superficial para la muestra con dopaje de 2%.

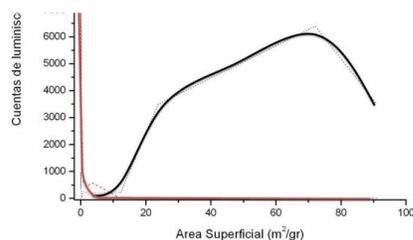


Figura 32. Se comparan resultados de fotoluminiscencia de las emisiones a 445 y 614 nm contra el área superficial para la muestra con dopaje de 2%. Las curvas mostradas surgen de la regresión polinomial de los puntos adquiridos.

La Figura 32 muestra una gráfica de intensidad de luminiscencia vs. área superficial, en ella se puede apreciar como la luminiscencia azul (445 nm) tiende a aparecer cuando el área superficial disminuye lo cual sucede con el tratamiento térmico que define la estructura cristalina, así como promueve las vacancias de oxígeno, que es la razón propuesta de esta emisión. La emisión roja (614 nm) al contrario tiende a disminuir con el decrecimiento del área superficial, considerando que no existe una pérdida de europio en las muestras con el tratamiento térmico y que el europio superficialmente es diseminado en la matriz, que al calentar y crear conglomerados estos se ven atrapados dentro del bulto y su efecto luminiscente decrece.

4.4 ANÁLISIS DEL ESPECTRO INFRARROJO EN EL MODO DE REFLECTANCIA DIFUSA (IR).

A continuación se muestran los espectros de reflectancia difusa de radiación infrarroja.

Los espectros de las muestras tal y como fueron sintetizadas se muestran en la Figura 33. Principalmente en ellas encontramos un ancho pico cargado hacia la derecha (aprox. a los 3600 cm^{-1}) toda la gama de este ancho pico corresponde a vibración de estiramiento y rotación de las moléculas O-H las cuales corresponden a el agua molecular de la muestra (hidratación), así también, los picos en el 1453, 1500 y 1650 cm^{-1} corresponden a vibraciones de moléculas de agua.

Por su parte el pico en el 2350 cm^{-1} indica la presencia de CO_2 atmosférico.

Símbolo	cm^{-1}	Razón
---------	------------------	-------

Un pico muy importante se encuentra en el 800 cm^{-1} este corresponde a uniones de doble enlace del oxígeno con una especie metálica, en nuestro material correspondería a uniones del átomo de galio con el átomo de oxígeno.

A	2600 – 3600	O-H
A	1250 - 1750	O-H
B	1650	CO ₂
C	800	Ga=O

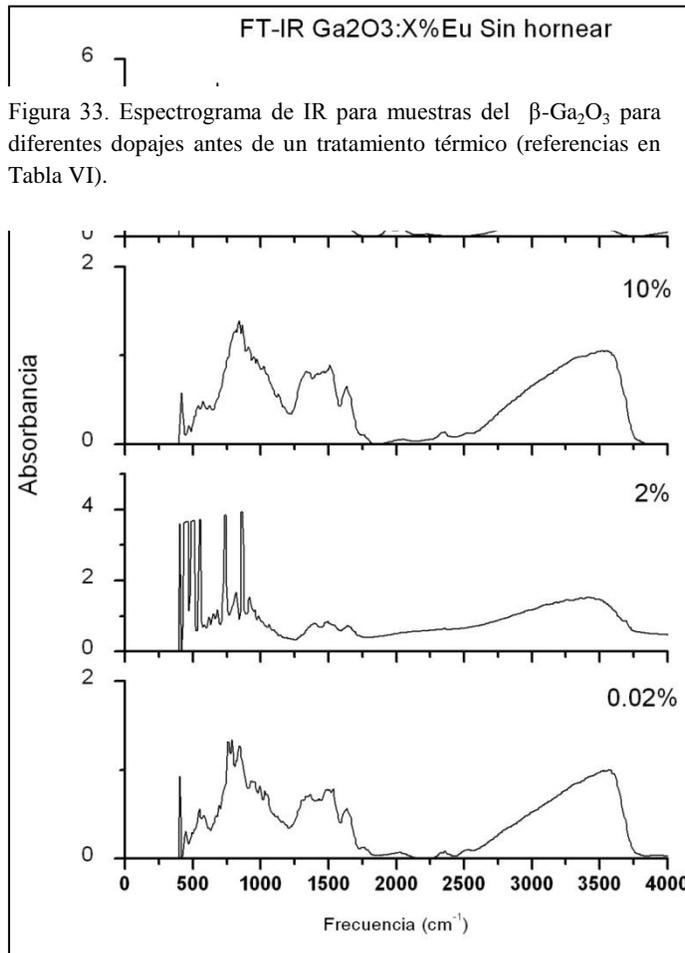


Figura 33. Espectrograma de IR para muestras del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ para diferentes dopajes antes de un tratamiento térmico (referencias en Tabla VI).

Tabla VI. Referencia a la Figura 33.

Después de un tratamiento de horneado a 1200°C en una atmósfera ambiente las absorbancias correspondientes a moléculas de agua de hidratación han disminuido o sido eliminadas por completo, esto asegura el secado de la muestra donde esto era de esperar debido a las altas temperaturas utilizadas.

De manera similar a las muestras no horneadas, el pico de los 800 cm^{-1} correspondientes a dobles enlaces del átomo de galio con el de oxígeno continúa presente y con un carácter más definido.

En la muestra con mayor dopaje encontramos un pequeño pico debido a CO_2 atmosférico.

Evidente es la aparición de picos en los $2500 - 3100\text{ cm}^{-1}$ en las muestras con alto dopaje, como es de esperarse, estos tienen su origen en el ion europeo y corresponden a las más altas absorbancias de IR características del Eu_2O_3 (ver Anexo 5).

Así mismo, en los 580 cm^{-1} existe un pico adjudicado a óxidos de tierras raras con simetría cúbica, esto siendo corroborado en los difractogramas y con las literaturas y tratamiento térmico.

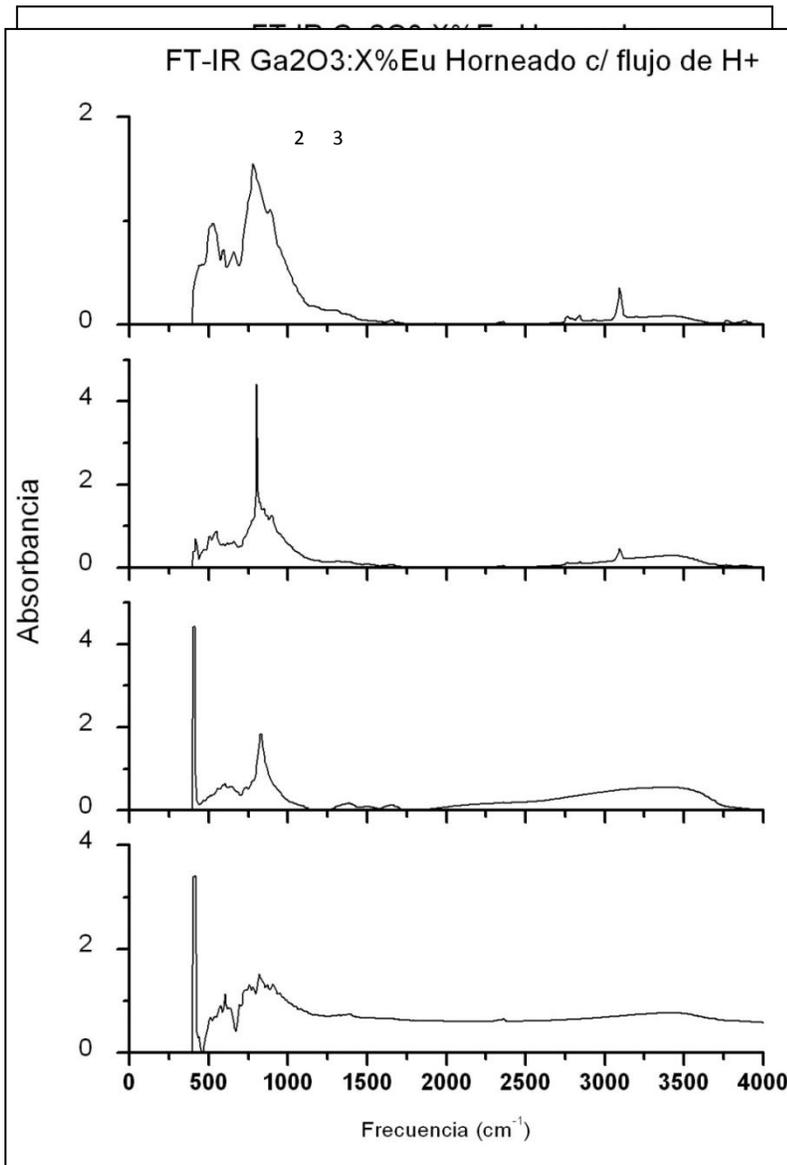
Símbolo	cm^{-1}	Razón
D	2500 - 3100	Eu_2O_3
B	1650	CO_2
C	800	Ga=O
E	580	Cub. Eu_2O_3

Tabla VII. Referencia a la Figura 33.

Tabla 7. Referencia a la figura 34.

Eu_2O_3 para
atmósfera

De manera similar a las muestras horneadas a una atmósfera ambiente las muestras horneadas a atmósfera de hidrógeno muestran patrones de la presencia de Eu_2O_3 , de dobles enlaces entre el galio y el oxígeno, pero éste a diferencia si cuenta con una ligera presencia de



agua de hidratación esto de alguna manera esperado debido a las características mismas del horneado.

Así la similitud relativa de los espectros, sin picos característicos de otros enlaces, muestra que la atmósfera de H⁺ no forma algún tipo de nuevo enlace.

Figura 35. Espectrograma de IR para muestras de β -Ga₂O₃ para diferentes dopajes con un tratamiento térmico en una atmósfera de hidrógeno (referencias en Tabla VIII).

Símbolo	cm ⁻¹	Razón
A	2600 - 3600	O-H
D	2500 - 3100	Eu ₂ O ₃
C	800	Ca-O

Tabla VIII. Referencia a la Figura 35.

4.5 REFLECTANCIA DIFUSA DEL ESPECTRO DE UV- VIS

A continuación se muestran los resultados de los análisis de transmitancia de la radiación electromagnética del rango UV – Visible, y a su vez se muestra el ancho de banda (en eV) calculado de manera gráfica a partir de estos análisis. La información útil de esta técnica se encontró solo en el rango UV.

De manera general, las muestras tienen un ancho de banda de los 4.8 eV a los 5.5 eV, no existe un efecto contundente sobre el ancho de banda calculado debido a los tratamientos térmicos de atmósfera ambiente y atmósfera de H⁺, aun cuando, la forma de las curvas de transmitancia si tiene una variación relativa.

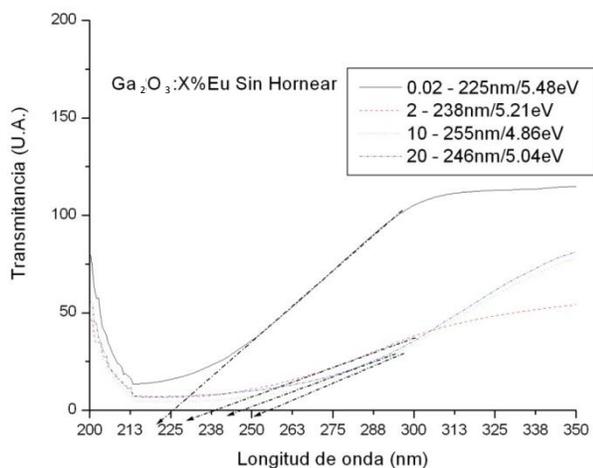


Figura 36. Análisis de UV-Vis para muestras sin hornear.

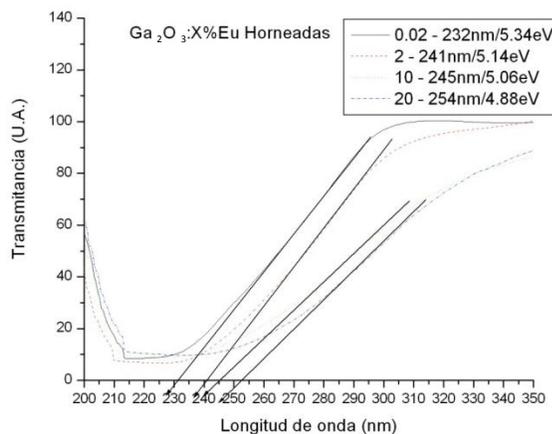
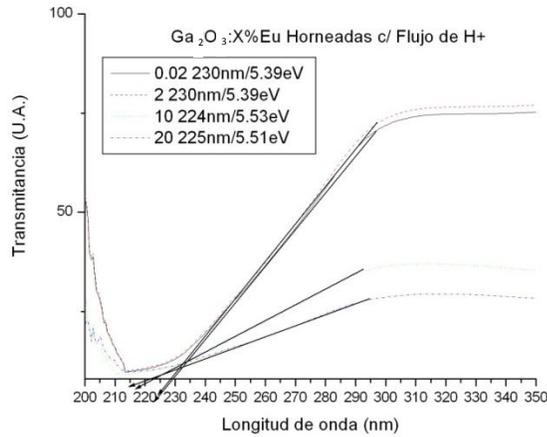


Figura 37. Análisis de UV-Vis para muestras horneadas en atmósfera ambiente.

	Sin Hornear	Horneado Atmósfera Ambiente	Horneado Atmósfera Hidrógeno
0.02%	5.48	5.34	5.39

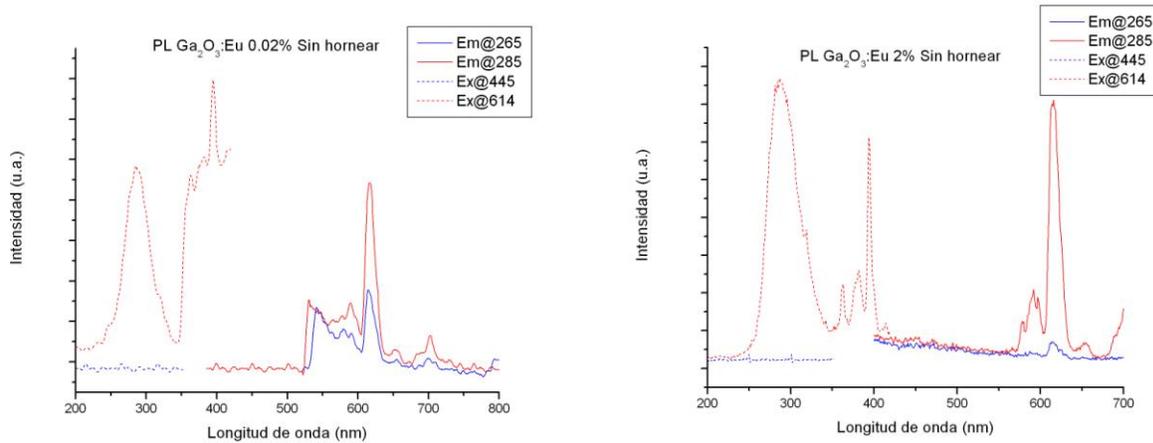


2%	5.21	5.14	5.39
10%	4.86	5.06	5.53
20%	5.04	4.88	5.51

Tabla IX. Valores del ancho de banda calculado gráficamente de los análisis de UV-Vis

Figura 38. Análisis de UV-Vis para muestras horneadas en atmósfera de hidrógeno.

En esta sección se muestran los análisis de fotoluminiscencia en 3 secciones cada una con un porcentaje diferente de concentración de Eu. En ellas se muestran los espectros de emisión (Em) y excitación (Ex) característicos del material, que comprenden a un color azul-blanco centrado en $\lambda = 445 \text{ nm}$ y un color rojo centrado en $\lambda = 614 \text{ nm}$ con su correspondiente longitud de onda de excitación para el azul de 265 nm y para el rojo de 285 nm .



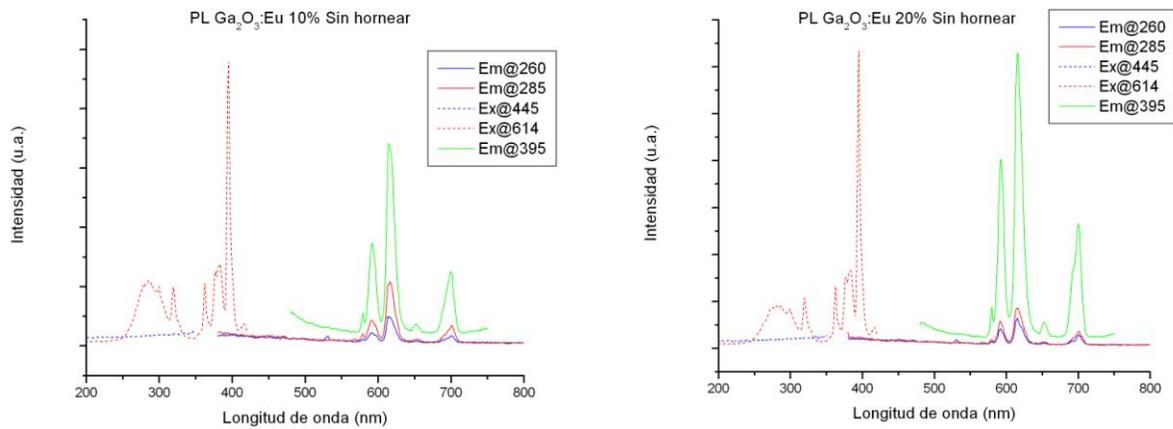
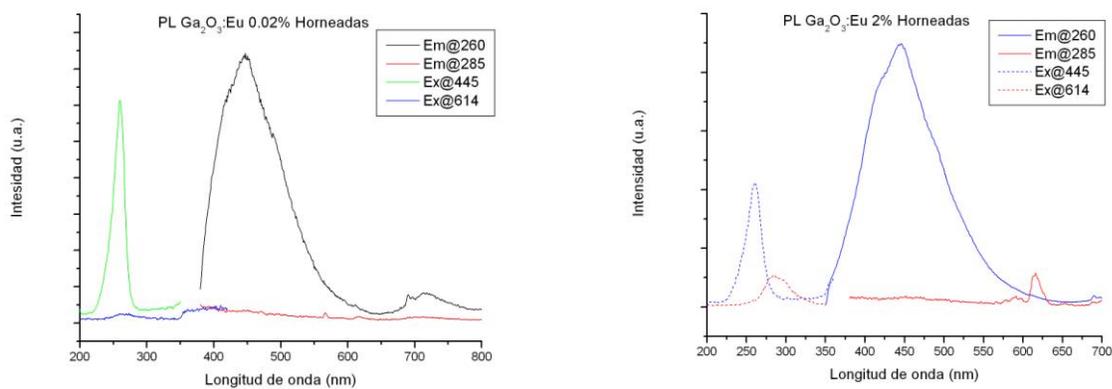


Figura 39. Espectros de emisión y excitación fotoluminiscentes para muestras sin hornear del β -Ga₂O₃ con dopajes de a)0.02%, b)2%, c)10%, d)20% de Europio.

En la Figura 39 se presentan los espectros de los materiales sin tratamiento térmico. De manera general se observa que la emisión azul no se encuentra presente y la excitación para la emisión roja son dominantes, en esta misma emisión roja se puede percibir en la muestra con bajo dopaje que la emisión y excitación roja son pobres (debido al bajo porcentaje de Eu). La muestra de 2% de dopaje de Eu emite con gran intensidad un pico centrado en 614 nm y que de manera común es acompañada por emisiones más débiles en los 590 nm y 580 nm, que se asignan a transiciones interatómicas del europio, el cual como característica propia sus orbitales internos no están llenos y causan estos fenómenos de transiciones interatómicas. Estas transiciones tienen correspondencia en 614 nm a una transición $5D_0 \rightarrow 7F_2$ la de 590 a $5D_0 \rightarrow 7F_1$, en las excitaciones podemos apreciar a los 285 nm un pico ancho de excitación y a los 390 nm otro pico pero muy definido y agudo. El pico ancho se conoce como una excitación de transferencia de carga, en este caso, los alrededores de la tierra rara cobran mucha importancia; siendo el caso una sustitución del átomo de Ga³⁺ por un átomo de Eu³⁺, o siendo el hecho de la

existencia de la especie Eu_2O_3 , el europio es rodeado por átomos de oxígeno, la transferencia de carga se da como un fenómeno de red, en el que los átomos de oxígeno enlazados con el europio son capaces de recibir esta excitación y transferir esta energía al Eu^{3+} para crear la emisión de 614 nm; en el caso de la excitación de 390 nm, la cual se ve que predomina en las muestras con alto dopaje, la excitación es recibida directamente por el ion europio, donde son los niveles interatómicos los que son excitados y esta recibiendo esta energía, estos niveles y sus energías las cuales son bien definidas corresponden a la agudeza del pico de 390 nm, en información general se puede clasificar como en la Figura 9-b. La muestra de bajo dopaje, como era de esperarse, no muestra una emisión intensa, sin embargo, los dopajes de 2, 10 y 20% si tienen intensidades importantes, en ellas, podemos apreciar la diferencia de excitación que existe entre las muestras de 2% y altos dopajes (10 y 20%), es evidente que la muestra de 2% tiene una mayor excitación a los 285 nm que a los 390 nm, con esta información proponemos, que para efectos de una interacción energética entre la red y el ion europio, este dopaje es ideal, si el interés recae en excitar el material con longitud de onda mayores, los altos dopajes serían los materiales a utilizar.



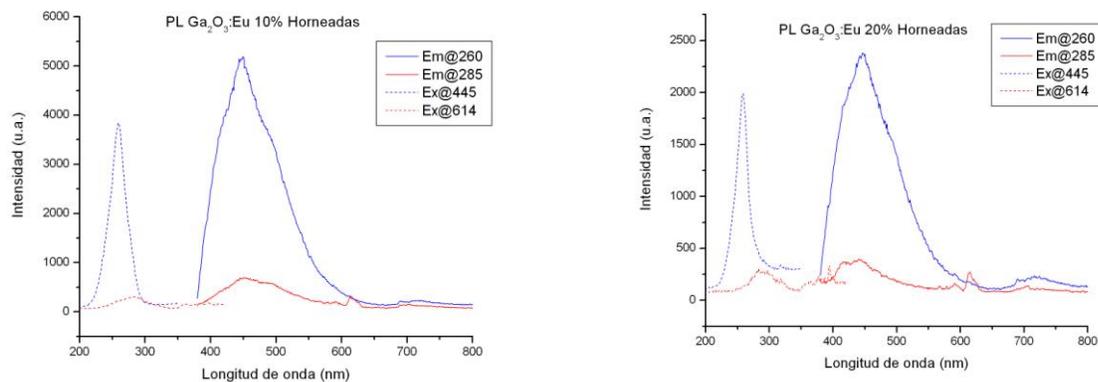


Figura 40. Espectros de emisión y excitación fotoluminiscentes para muestras horneadas en atmósfera ambiente del β -Ga₂O₃ con dopajes del a)0.02%, b)2%, c)10%, d)20%.

En la Figura 40, se presentan los espectros de las muestras después del tratamiento térmico a 1200°C por 2 hrs. a una atmósfera ambiente. Se observa que los espectros de emisión han cambiado drásticamente, ya que, la emisión roja, se ha disminuido o perdido completamente, y una emisión azul ha aparecido (445 nm) y así también su excitación (265 nm). La disminución de la emisión roja, se adjudica a que el ion, que antes del tratamiento formaba parte de la superficie, pasa a formar parte del bulto, ésta debido a la aglomeración de las partículas, que los análisis de microscopía y área superficial corroboran. La emisión azul, la cual según la literatura es adjudicada a defectos de vacancias de oxígeno y/o galio, aparece después del tratamiento térmico, se aprecia que a la vez que el tratamiento térmico forma los aglomerados que hacen que el Eu se vea envuelto en el bulto crea en la red anfitriona estos defectos y, con esto, la emisión azul. Con estos resultados se propone que las vacancias de oxígeno, en mayor o total proporción, son las causantes de la emisión azul; esto siendo apoyado por el hecho de que:

- En las muestras antes del horneado, aún cuando los iones Eu tomaban los espacios del Ga en la red (siendo esto vacancias de galio) la emisión no se hacía presente en lo mas mínimo.

- Una vez horneada, en los dopajes bajos (con menos europio para sustituir el galio) las emisiones son mas fuertes, que en las muestras de alto dopaje y que incluso se ve una disminución del 10 al 20%, sugiriendo una posible interferencia en los procesos de luminiscencia.

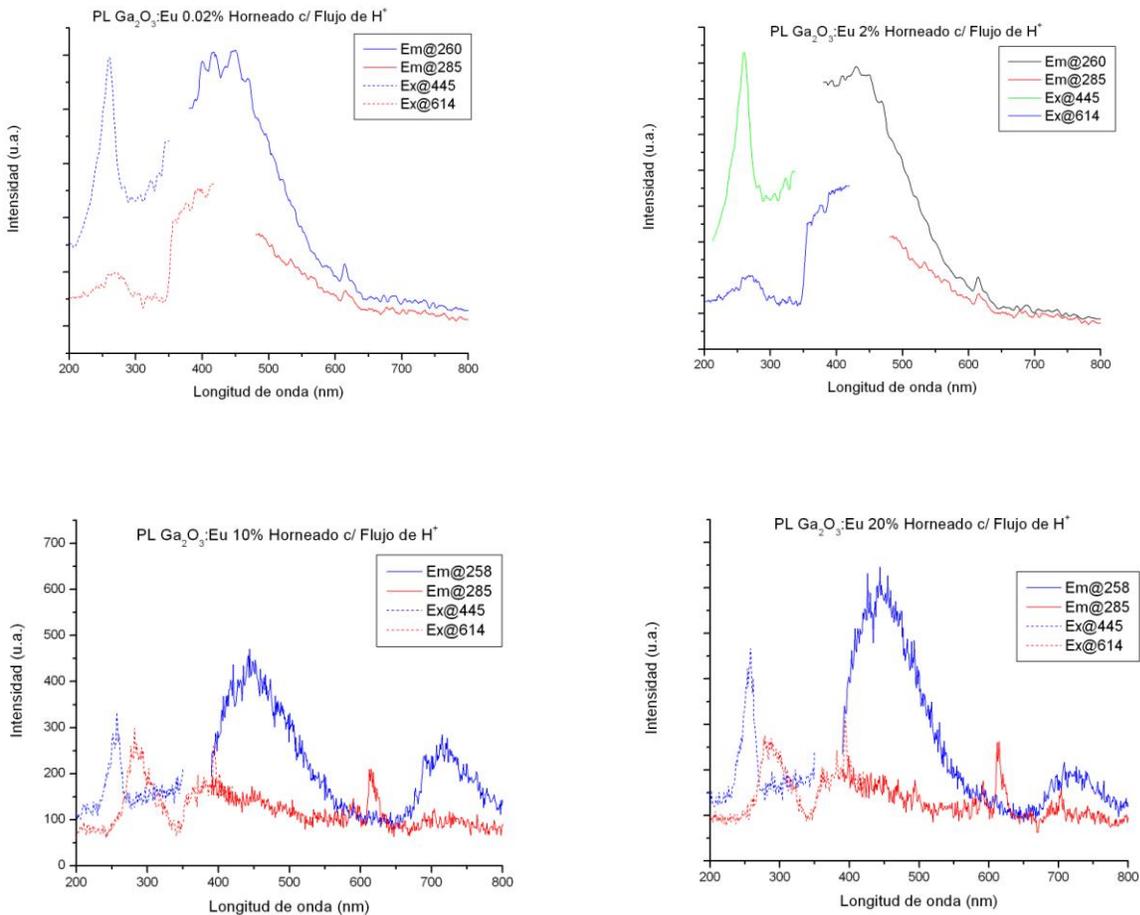


Figura 41. Espectros de emisión y excitación fotoluminiscentes para muestras horneadas en atmósfera de hidrógeno del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con dopajes del a)0.02%, b)2%, c)10%, d)20%.

Los espectros de luminiscencia mostrados en la Figura 41, que corresponden a las muestras que tuvieron un tratamiento térmico bajo atmósfera de hidrógeno, los cuales creaban una expectativa debido al hecho, de que el hidrógeno formaría vacancias de galio y oxígeno en las muestras y que por lo tanto su luminiscencia podría aumentar durante los tratamientos. Se obtuvo un material depositado en las paredes del vidrio del horno tubular, de apariencia metálica, el cual se comprobó que correspondía al galio, sin embargo, los análisis muestran que aún cuando este tratamiento, es efectivo en la remoción de galio de la muestra sin crear nuevas especies, no es efectivo lumínicamente; de la misma manera, con esto, podemos agregar, a nuestra favor de que la emisión azul corresponde en total a mayor proporción a las vacancias de oxígeno y no de galio, el hecho de que aun con una remoción efectiva de galio las emisiones azul no se ven tan incrementadas como en el caso del tratamiento térmico con atmósfera ambiente.

Finalmente se muestra en la Figura 42 y 44, los espectros luminiscentes obtenidos utilizando el SAALC, estos, al igual que los espectros anteriores, tienen una medición a temperatura ambiente, pero también cuentan con mediciones a temperaturas de nitrógeno líquido y su paulatino regreso a temperatura ambiente. De esta manera los espectros etiquetados por “X min” corresponden a los minutos transcurridos después de obtener la temperatura de nitrógeno líquido.

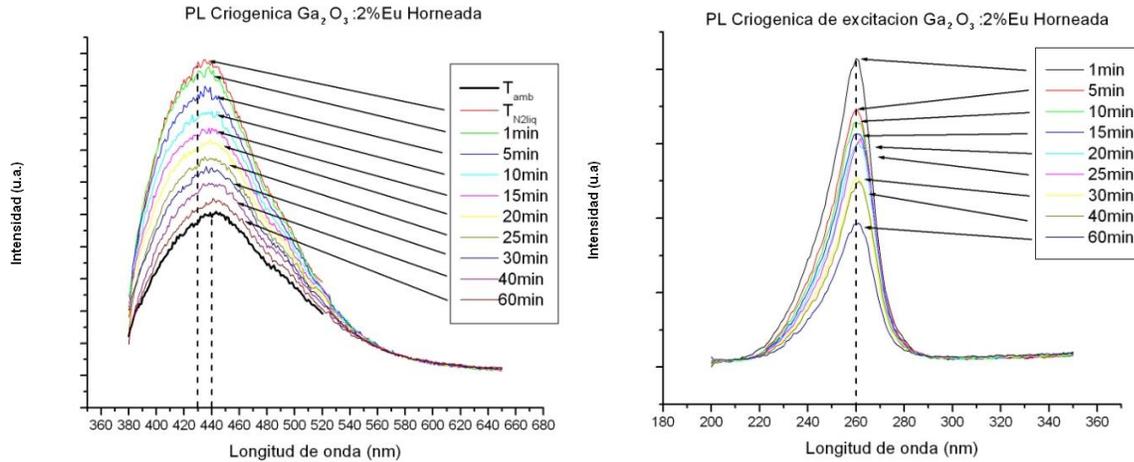


Figura 42. Espectros criogénicos de emisión y excitación fotoluminiscentes del color azul para muestras horneadas en atmósfera ambiente del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con dopajes del 2%.

En la Figura 42 tenemos los espectros de emisión y excitación para la emisión azul; el espectro de emisión como se puede observar, en apariencia tiene un incremento radical, casi del doble, en la intensidad de su emisión, así mismo, se puede observar un cambio en el valor de la cresta de 10 a 15 nm, así como, el hecho de que el pico tiende a recorrerse a la izquierda (a valores más energéticos), realizando la técnica gráfica-matemática de deconvolución, obtenemos lo que se aprecia en la Figura 43. El espectro de excitación aumenta en intensidad, y se ensancha, en el inicio de la excitación siendo a temperatura ambiente 225 nm y a temperatura de nitrógeno líquido 215 nm.

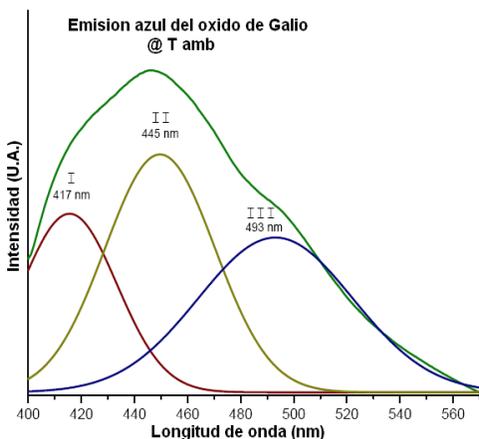


Figura 43. Deconvolución del espectro a temperatura ambiente de la emisión azul del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Esta aproximación matemática nos muestra que la emisión centrada en los 440 nm corresponde a la unión de 3 picos etiquetados como I, II y III, centrados en 417 nm (2.97 eV), 445 nm (2.78 eV) y 493 nm (2.51 eV) respectivamente (una medición experimental de estos

valores podría ser tomada utilizando el SAALC en modo de laser pulsado, ver apéndice 3).

Tomando en cuenta la Figura 42 y 43, y el hecho de que la temperatura del nitrógeno líquido causa un efecto de recorrer hacia la izquierda el espectro de emisión (centrándose más en el pico I, el más energético) se sugiere que los picos II y III si son afectados por la baja temperatura.

En la Figura 44 tenemos los espectros de emisión y excitación para la emisión roja; el espectro de emisión tiene un incremento no tan radical como la emisión azul, así mismo, no hay un desplazamiento horizontal en la gráfica del valor de la cresta. El espectro de excitación también cuenta con un ligero incremento en intensidad pero sin desplazamiento horizontal de sus valores.

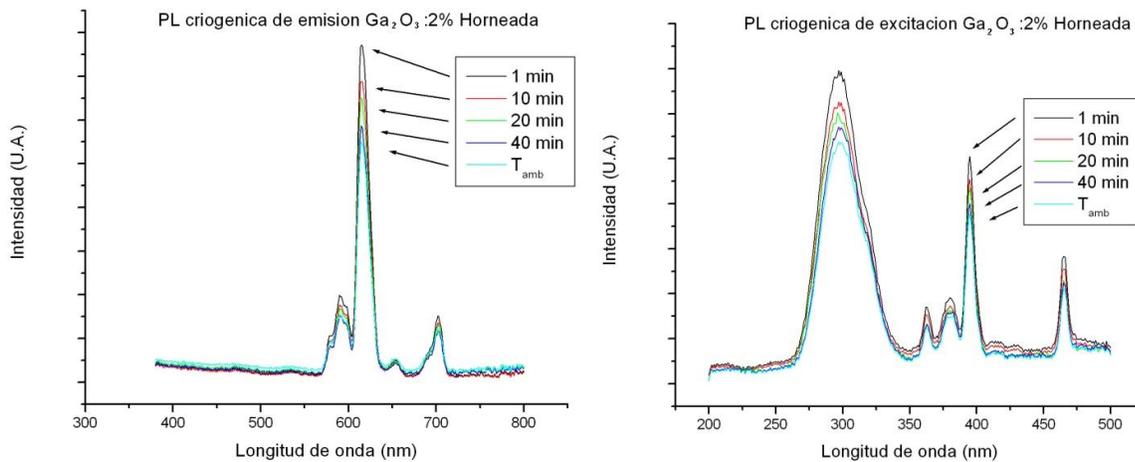


Figura 44. Espectros criogénicos de emisión y excitación fotoluminiscentes del color rojo para muestras horneadas en atmósfera ambiente del β -Ga₂O₃ con dopaje del 2%.

Con los datos obtenidos a través del SAALC se proponen las rutas energéticas de emisión de los materiales luminiscentes. En la Figura 45 se encuentra la ruta de la emisión para una excitación de 265 nm (4.7 eV), se propone que el electrón parte de la banda de valencia y no de un nivel aceptor ya que esta excitación no se ve afectada por la disminución de temperatura, una vez en el nivel profundo, que el tratamiento térmico con atmósfera de hidrógeno indica que las vacancias de oxígeno son más importantes en la creación de este nivel que las vacancias de galio, éste pierde energía (1.73 eV) en una emisión no radiativa (posiblemente fonones), lo cual lleva al electrón a un nivel intermedio a 2.97 eV (417 nm) de la banda de valencia. La prueba del agudizamiento hacia la izquierda de la emisión azul, nos da la pauta para proponer que las emisiones menos energéticas, vistas en la deconvolución, 445 nm y 493 nm corresponden a niveles aceptores, los cuales, con las bajas temperaturas, la excitación térmica que promovía sus ocupaciones se ve disminuida, y por tanto, la ruta de emisión se enfoca a decaer en un nivel que no fué afectado por las bajas temperaturas, como lo sería el caso a decaer en la misma banda de valencia y es por esto que la emisión más energética se la da esta posición, así mismo, se considera que el aparente incremento de intensidad luminiscente con bajas temperaturas es debido a que se focaliza la energía en una sola ruta de decaimiento, a diferencia en temperaturas ambiente donde se comparte en 3.

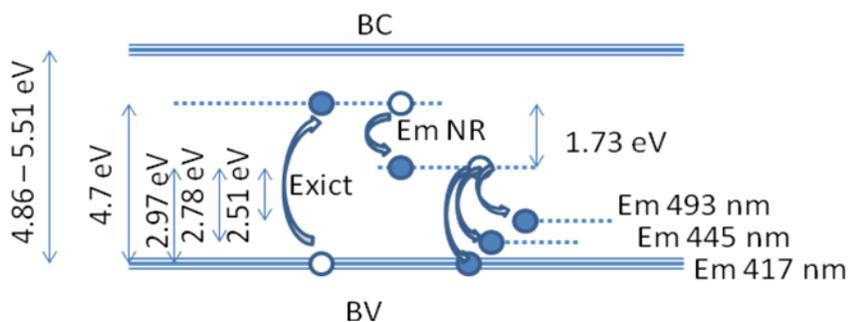


Figura 45. Ruta energética de emisión y excitación propuesta para la emisión azul del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$

En la Figura 46 se muestra, una propuesta de la ruta energética de la emisión roja del Eu^{3+} en la matriz del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, igualmente se propone que la excitación comienza en la banda de valencia y no en niveles aceptores, ya que no existe alguna variación en el espectro de excitación a bajas temperaturas; iniciando en la banda de valencia, el electrón puede ser excitado con 4.35 eV (285 nm) y 3.17 eV (390 nm), esto es respectivamente, el nivel de transferencia de carga de los átomos de oxígeno al europio y el nivel de excitación directa al ion europio. La excitación de 285 nm (a baja concentración de Eu) tiende a ser superior a la 390 nm, y viceversa a los altos dopajes, esto se explica al considerar que en los altos dopajes, al existir mayor número de iones europio la excitación directa es más favorable y en el caso de los bajos dopajes al existir menor concentración, la excitación por transferencia de carga es la que favorece las emisiones. A partir de estas excitaciones, se plantea que los niveles de las emisiones de los 590 nm, 614 nm, 645 nm y 690 nm se localizan a 1.07 eV, 1.16 eV, 1.25 eV y 1.38 eV de la banda de valencia, respectivamente; esto debido a que no existen un desplazamiento o variación en los espectros para estas emisiones.

Estas emisiones ampliamente conocidas para el ion Eu^{3+} corresponden a relajaciones radiativas de transiciones interatómicas entre los niveles energéticos $^5\text{D}_0$ y los niveles: $^7\text{F}_1$ (592nm), $^7\text{F}_2$ (614 nm), $^7\text{F}_3$ (645 nm), $^7\text{F}_4$ (690 nm).

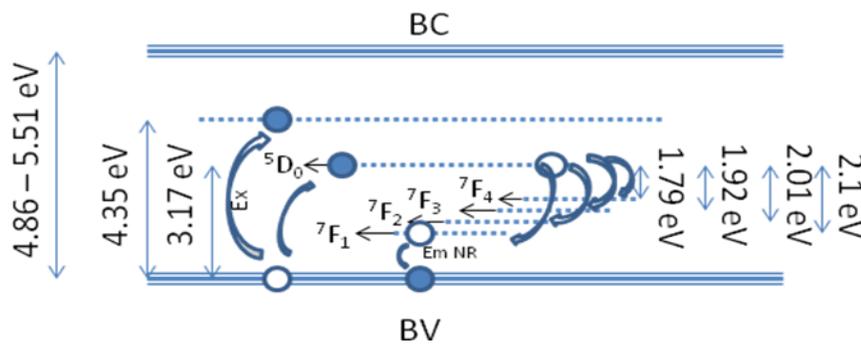


Figura 46. Ruta energética de emisión y excitación propuesta para la emisión roja del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

5. CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas basadas en los resultados de este trabajo son:

- La obtención de β -Ga₂O₃ dopado con europio como material luminiscente es factible por el método de síntesis por combustión.
- Estos materiales, tal y como fueron sintetizados, ofrecen valores aceptables de intensidad luminiscente, principalmente en color rojo.

- Bajo un tratamiento térmico en atmósfera ambiente, el material luminiscente ofrece valores aceptables de intensidad luminiscente, principalmente en color azul, la emisión roja es desplazada, se concluye con estudios de área superficial y microscopía, que antes del horneado el europio se encuentra disperso superficialmente en la muestra y que después del horneado pasa a formar parte del bulto al crearse un aglomerado de cristales debido al tratamiento térmico.
- Bajo un tratamiento en atmósfera de hidrógeno, el material luminiscente ofrece valores pobres de intensidad luminiscente para ambos colores, así mismo, con este empobrecimiento de la luminiscencia se concluye que los niveles por defectos involucrados en emisiones radiativas del material, se deben en su totalidad a vacancias de oxígeno, debido a que el tratamiento térmico removía átomos de galio de material, sin alterar la estructura (visible en los difractogramas de rayos X).
- El ancho pico de emisión azul observado en los análisis de fotoluminiscencia corresponden a 3 emisiones acopladas centradas en 417, 445 y 492 nm, donde estas últimas dos se consideran niveles aceptores involucrados con excitaciones térmicas, ya que disminuyen en intensidad a bajas temperaturas; se posiciona a la emisión mas energética justo en el borde de la banda de valencia ya que esta se define, agudiza y aumenta (a estas bajas temperaturas).
- Las emisiones de color rojo, principalmente la emisión en los 614 nm no se ve afectada por las bajas temperaturas (de la misma manera el espectro de excitación). Se concluye que las excitaciones tienen su inicio en la banda de valencia y no en niveles dentro de la

banda prohibida, así mismo, todas las transiciones interatómicas del europio se realizan a niveles profundos dentro de la banda prohibida.

- Con los resultados obtenidos por reflectancia difusa del espectro de UV/Vis se constata que los óxidos de galio obtenidos por el método de síntesis por combustión tienen valores aproximados del ancho de banda de 4.8 a 5.5 eV, y que en estos valores los tratamientos térmicos no tienen un efecto crítico.

REFERENCIAS

- [1]. N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1970), p.3561
- [2]. M. Freisher, H. Meixner, *Sens. Actuators* **B4** (1993), p.15023

- [3]. E. Aubay, D. Gourier, *Phys. Rev.* **B47** (1993), p.123
- [4]. R. Roy, V.G. Hill and E.F. Obson, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952), p. 719.
- [5]. A.W. Laubengayer and H.R. Engle, *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939), p.1210
- [6]. H.H. Tippins, *Phys. Rev.* **140** (1965), A316
- [7]. M.R. Lorenz, J.F. Woods, *J. Phys. Chem. Solids* **28** (1967), p.403
- [8]. L. Binet and D. Gourier, *J. Phys. Chem. Solids* **59** (1998), p.1241
- [9]. C. Herbert, B. Minnier, J. Brown, *J. Electrochem. Soc* **116** (1969), p.1019
- [10]. S. Geller, *J. Chem. Phys.* **33** (1960), p.676
- [11]. J. Ahman, G. Svensson, J. Albertsson, *Acta Cryst.* **C52** (1996), p.1336
- [12]. G. Blasse and A. Bril, *J. Phys. Chem. Solids* **31** (1970), p.707
- [13]. T. Harwing, F. Kellendonk, S. Slappendel, *J. Phys. Chem. Solids* **39** (1978), p.675
- [14]. J.S. Kim, H.E. Kim, H.L. Park, *Solid State Comm.* **132** (2004), p. 459
- [15]. Y. Chun, Z. Junying, X. Daoqui, W. Ximing, *Journal of rare earths* **25** (2007), p.90
- [16]. J.S. Kim, H. E. Kim, H.L. Park, *Journal of luminescence* **122-123** (2007), p.710
- [17]. G. Sinha and A. Patra, *Chem. Phys. Lett.* **473** (2009) p.151
- [18]. H. Xie, L. Chen, Y. Liu, *Solid State Comm* **141** (2007), p.12
- [19]. G. Liu, X. Duan, H. Li, *Mat. Chem. and Phys.* **110** (2008), p.206
- [20]. T. Miyata, T. Nakatami, T. Minami, *Journal of luminescence* **87-89** (2000), p.1183
- [21]. J. Hao, Z. Lou, I. Renaud, *Thin Solid Films* **467** (2004), p.182
- [22]. I. Warshaw, R. Roy, *J. Phys. Chem.*, **65** (1961), p. 2048
- [23]. R. L. Mozzi, O. J. Guentert *J. Phys. Chem.*, **36** (1962), p. 298
- [24]. V. B. Glushkova, A. G. Boganov, *Seriya khimicheskaya*, **7** (1965) p. 1131

- [25]. Raymond Chang, *Quimica McGraw-Hill* **7^{ma} ed** (2002) p.429-430, 435-347
- [26]. Charles Kittel, *Introduction to solid state physics, Editorial Wiley* **4^{ta} ed.** (1971), p.18
- [27]. Sidney Borowitz, *Fundamentos de mecanica cuantica Reverte* **2^{da} ed.** (1973), p.1
- [28]. Raymond A. Serway, *Fisica moderna Cengage Learning Editores* **3^{ra} ed.** (2006), p.65
- [29]. A. P. French, *Introduccion a la fisica cuantica Reverte* **Ed. Ilustrada** (1982), p.99
- [30]. G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminiscent materials Springer-Verlag* (1994), p.21
- [31]. John Moore and H.J. Feng, *Progress in Materials Science* **39** (1995), p.243
- [32]. John Moore and H.J. Feng, *Progress in Materials Science* **39** (1995), p.275
- [33]. U. Anselmi, F. Maglia, G. Spinolo, *Chimica & Industria Science and Technology Milan* (2000), p.1
- [34]. J.J. Kingsley, L.R. Pederson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **296** (1993), p.361
- [35]. J. McKittrick, L.E. Shea, C.F. Bacalski, *Displays* **19** (1999), p.169
- [36]. J.A. Kerr in *CRC Handbook of Chemistry and Physics 1999-2000 : A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data (CRC Handbook of Chemistry and Physics, D.R. Lide, USA, 81st edition, 2000.*
- [37]. Sing, K.S.W. 1998. *Adv. Colloid Interface Sci.* **76-77**: 3-11p.
- [38]. Sing, K.S.W., D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierrotti, J. Rouquerol y T. Siemienieswka. 1985. *Pure Applied Chem.* **57**: 603-619 p.
- [39]. A. Kitai *Luminescent Materials and Applications*, John Wiley (2008) 278 p.
- [40]. S.R. Rotman, *Wide-gap luminescent materials Academic Publishers* (1996) 368 p.

APÉNDICE 1

JCPDS Óxido de galio monoclinico

41-1103		Wavelength= 1.54056 *								
Ga2O3	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Gallium Oxide	15.699	3	0	0	1	57.577	18	3	1	3
	18.906	16	2	0	1	59.090	7	6	0	3
	24.218	2	2	0	1	59.874	13	1	1	3
	30.095	54	4	0	0	60.518	9	8	0	1
	30.367	49	1	1	0	60.915	18	0	2	0
	30.462	57	4	0	1	61.272	4	7	1	1
Rad.: CuK α λ : 1.54184 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	31.692	100	2	0	2	62.670	7	7	1	0
Cut off: 15.0 Int.: Diffract. I/leor.: 1.4	31.692		0	0	2	64.083	16	2	0	4
Ref: Welton-Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid. (1989)	33.458	17	1	1	1	64.396	14	2	2	1
	35.176	68	1	1	1	64.666	46	7	1	2
	37.248	16	3	1	0	64.666	46	5	1	2
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/m (12)	37.392	19	4	0	1	66.169	<1	4	0	4
a: 12.227(1) b: 3.0389(2) c: 5.8079(4) A: 4.0235 C: 1.9112	38.387	38	3	1	1	66.169	0	0	4	
α : β : 103.820(6) γ : Z: 4 mp:	42.644	7	3	1	1	68.514	<1	2	2	1
Ref: Ibid.	43.037	10	1	1	2	67.436	<1	3	1	3
	44.736	4	6	0	1	69.113	4	8	0	1
	45.798	20	3	1	2	69.411	8	4	2	0
	45.798	20	6	0	0	69.640	7	4	2	1
	47.050	<1	2	0	3	70.297	10	2	2	2
Dx: 5.941 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 65(.0118 , 39)	48.236	3	5	1	1	70.297	0	2	2	
Color: White	48.356	6	0	0	3	70.838	1	6	0	3
Peak height intensity. Sample obtained from Alfa. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 4%. Dy3 Ni2 type. C.D.	48.617	16	5	1	0	72.421	5	2	0	4
Cell: a=12.219, b=3.039, c=5.806, β =103.67, a/b=4.0209.	49.554	6	6	0	2	73.726	4	4	2	1
c/b=1.9112, S.G.=C2/m(12). Silicon used as an internal stand.	49.554		4	0	2	74.348	2	4	2	2
Single-crystal data used. PSC: mC20. To replace 11-370.	50.864	4	4	0	3	74.348	2	2	2	2
Validated by calculated pattern 43-1612. See ICSD 34243 (PDF 76-573). Mwt: 187.44. Volume[CD]: 209.55.	52.493	1	6	0	1	76.508	1	5	1	4
	54.447	4	5	1	1	77.961	2	6	0	3
	54.567	4	2	0	3	78.105	1	10	0	1
	56.451	2	1	1	3	78.534	1	5	1	3

2 θ	Int	h	k	l
78.665	1	6	2	1
78.874	1	9	1	2
78.983	1	7	1	2
79.085	1	9	1	0
79.470	1	6	2	0
82.247	2	6	2	2
82.247	2	8	0	4
83.199	1	2	0	5
83.287	<1	4	2	3
84.141	3	4	0	5
84.330	4	7	1	4
84.557	3	6	2	1
85.283	1	9	1	3
85.581	2	10	0	3
85.581		9	1	1
86.118	1	0	0	5
86.251	1	2	2	3
86.956	2	6	0	5


 . 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.4

APÉNDICE 2

JCPDS Óxido de europio cúbico y monoclinico

43-1008		Wavelength= 1.54056						C			
Eu2O3		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Europium Oxide											
		16.298	<1	2	0	0	77.502	<1	7	5	2
		19.995	5	2	1	1	78.680	5	8	4	0
		28.428	100	2	2	2	79.851	<1	8	3	3
		30.753	1	1	2	3	81.021	<1	8	4	2
		32.939	32	4	0	0	82.179	1	6	5	5
		34.994	3	4	1	1	83.340	<1	6	6	4
		36.962	1	4	2	0	84.502	1	1	5	8
		38.835	2	3	3	2	86.808	1	7	6	3
		40.643	<1	4	2	2	87.966	2	8	4	4
		42.380	4	1	3	4	89.110	1	8	5	3
		45.684	1	5	2	1	90.268	1	8	6	0
		47.271	35	4	4	0	91.419	<1	10	1	1
		48.820	1	4	3	3	92.571	2	2	6	8
		50.332	<1	6	0	0	93.724	<1	3	4	9
		51.811	2	2	3	5	94.876	2	10	2	2
		53.263	1	0	2	6	96.026	1	7	6	5
		54.687	2	1	4	5	98.354	1	8	7	1
		56.083	13	6	2	2	99.518	2	0	4	10
		57.463	3	1	3	6	100.689	1	1	6	9
		58.817	5	4	4	4	101.867	1	10	4	2
		60.153	1	5	4	3	103.036	1	8	7	3
		61.470	1	0	4	6	105.420	1	10	5	1
		62.773	1	6	3	3	106.619	1	8	8	0
		64.063	1	6	4	2	109.026	1	10	4	4
		67.842	1	1	5	6	110.251	1	3	5	10
		69.084	4	8	0	0	111.496	1	8	6	6
		70.309	2	8	1	1	112.724	1	8	7	5
		71.526	1	8	2	0	113.991	1	10	6	2
		72.737	1	6	5	3	115.259	<1	9	6	5
		73.941	1	8	2	2	116.528	1	12	0	0
		75.134	2	8	3	1	117.817	1	1	8	9
		76.319	3	6	6	2	119.127	1	12	2	0
Rad.: CuK α λ : 1.54056 Filter: Mono d-sp: Calculated											
Cut off: 15.0 Int.: Calculated I/Icor.: 12.05											
Ref: Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA. ICDD Grant-in-Aid, (1991)											
Sys.: Cubic		S.G.: Ia $\bar{3}$ (206)									
a: 10.8683	b:	c:	A:	C:							
α :	β :	γ :	Z: 16	mp:							
Ref: Ibid.											
Dx: 7.283		Dm:		SS/FOM: F $_{30}$ = 490(.0020 , 31)							
Peak height intensity. Calculation of diffractometer peak intensities done with MICRO-POWD v. 2.2 (D. Smith and K. Smith) using default instrument broadening function (NBS Table), diffracted beam monochromator polarization correction, and atomic scattering factors corrected for anomalous dispersion. Cell parameters from 34-392. Atomic positions extrapolated from Saiki, A. et al., J. Ceram. Assoc. Jpn., 93 649-654 (1985): Eu(1) in 8b, Eu(2) in 24d with x=-.03241, O in 48e with x=.391, y=.1517, z=.3744. Isotropic thermal parameters from same source: Eu(1), B=.25; Eu(2), B=.21; O, B=.50. Mn2 O3 type. PSC: cI80. Mwt: 351.92. Volume[CD]: 1283.76.											

 . 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

71-0589

Wavelength= 1.54060

C

CuKα1		CuKα2		CuKα3		CuKα4		CuKα5		CuKα6		CuKα7		CuKα8		CuKα9		CuKα10																																																																																	
2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l																																																																																
10.191	2	0	0	1	40.885	181	8	0	2	17.879	20	2	0	1	41.400	82	2	0	4	20.483	7	0	0	2	42.087	504	8	0	1	22.174	56	2	0	2	25.824	9	4	0	0	28.028	187	2	0	2	27.121	9	1	1	1	31.437	943	3	1	0	32.204	960*	1	1	2	33.852	25	1	1	2	34.194	2	3	1	1	35.828	25	2	0	3	38.788	2	4	0	3	38.415	11	8	0	1	38.857	151	8	0	0	39.583	57	1	1	3	39.889	36	3	1	2

Rad: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Corr.: 3.30
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)
 Ref: Yaked, H.L., Acta Crystallogr., Sec. B, 35, 584 (1979)

Sys: Monoclinic S.G.: C2/m (12)
 a: 14.1105(2) b: 3.8081(1) c: 8.808(2) A: 3.9173 C: 2.4452
 α: ° β: ° γ: ° Z: 8 mp:

Ref: Inéd.
 Dx: 7.954 Dm: 7.954

Peak height intensity, R-factor: 0.065, 03 Sm2 type, PSC:
 mCSD, Mwt: 351.92, Volume[CD]: 440.94.

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
82.506	12	8	0	4	80.818	11	9	1	3	81.937	12	0	1	
82.603	15	7	1	0	80.833	8	1	1	8	82.181	3	11	1	3
82.603	8	0	0	0	80.852	8	4	2	3	82.282	4	12	0	2
82.728	10	0	0	5	80.843	4	8	0	5	83.020	59	3	3	0
83.033	5	2	2	1	80.892	19	3	1	8	83.020	59	8	2	6
83.536	117	4	0	4	80.892	10	0	0	3	83.336	34	3	3	1
83.690	363	7	1	2	70.415	37	10	0	1	83.428	52	12	0	0
84.637	160	4	0	5	70.415	8	0	0	8	83.428	52	1	3	2
84.837	8	0	3	3	70.544	7	1	5	5	83.514	28	11	1	1
85.173	117	5	1	4	70.544	8	2	3	3	84.148	30	5	1	7
85.173	0	2	2	2	70.750	33	2	2	4	84.148	30	1	3	2
85.422	304	7	1	1	71.707	13	1	1	8	84.366	64	8	2	4
85.648	32	5	1	3	73.148	10	5	1	8	84.875	31	7	1	8
85.871	35	2	2	2	73.396	8	9	1	2	84.997	19	6	0	6
85.871	3	1	4	4	73.633	4	9	1	4	85.184	28	5	1	6
86.090	32	8	0	3	73.633	8	0	0	5	85.184	28	2	2	6
86.390	4	2	0	5	74.268	1	5	1	5	85.522	16	3	3	2
87.491	5	7	1	3	74.324	3	10	0	4	85.522	16	6	2	4
87.810	31	2	2	2	75.000	89	7	1	4	85.705	9	8	0	8
88.321	153	1	1	5	75.379	74	8	2	1	86.203	39	0	2	6
89.316	27	3	1	5	75.379	74	4	0	8	86.387	54	11	1	4
89.583	189	4	2	1	75.552	45	2	2	5	86.882	27	12	0	1
89.809	207	4	2	2	75.857	10	8	0	4	87.119	2	4	2	6
89.817	151	0	2	3	75.946	8	8	2	4	87.784	4	1	3	3
90.763	95	3	0	2	76.128	6	8	2	0	87.784	4	3	3	2
92.353	74	3	0	4	76.128	0	0	2	5	88.014	17	9	1	4
93.341	19	2	0	6	76.793	53	4	2	4	88.138	9	4	0	7
93.494	28	5	1	5	77.085	80	4	0	7	88.502	75	11	1	2
93.494	28	4	2	2	77.085	3	1	5	5	88.502	75	10	2	2
93.646	19	8	0	4	77.874	87	4	2	5	88.815	48	2	0	8
93.805	4	4	0	5	77.874	4	6	2	3	89.062	5	8	2	3
94.401	52	0	0	6	78.808	4	8	2	1	89.402	34	3	3	3
95.312	4	8	2	1	79.238	73	11	1	1	89.975	22	2	2	6
95.515	47	8	2	0	79.422	42	7	1	8					
95.538	28	9	1	0	79.581	27	8	2	3					
95.638	9	1	2	2	79.581	2	2	2	5					
96.642	5	7	1	3	79.796	17	11	1	2					
96.892	30	8	2	2	79.796	9	1	3	3					
96.892	10	0	2	2	80.172	17	9	1	5					
97.390	8	10	0	0	80.172	1	3	0	0					
97.390	2	2	4	4	80.517	5	11	1	0					
97.528	3	8	0	3	80.545	8	10	0	5					
97.528	0	2	4	4	80.888	5	1	3	1					
97.684	9	8	2	1	81.287	34	3	1	7					
98.513	24	2	0	6	81.287	1	3	1	1					
98.656	14	9	1	1	81.937	3	10	0	3					


 © 2005 ICSD—International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.
 PCPDFWIN v. 2.4

APÉNDICE 3

DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL SAALC

Este equipo fué diseñado para su construcción en cuatro fases que a continuación se presentan, seguido a esto se muestran los planos y medidas.

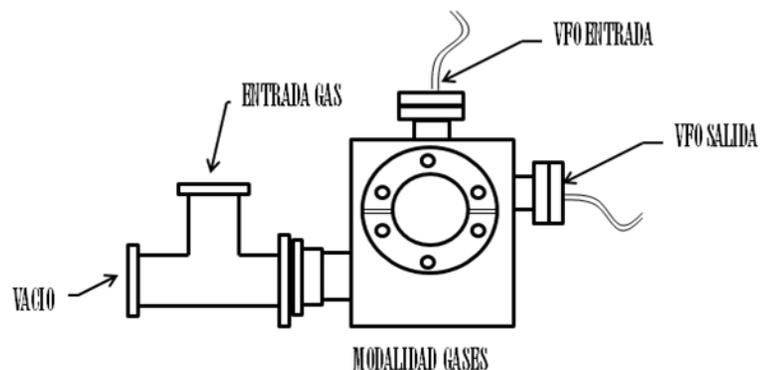
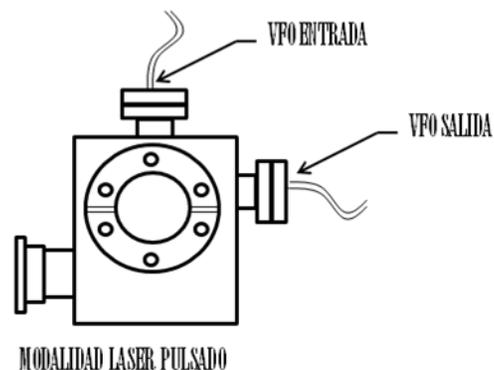
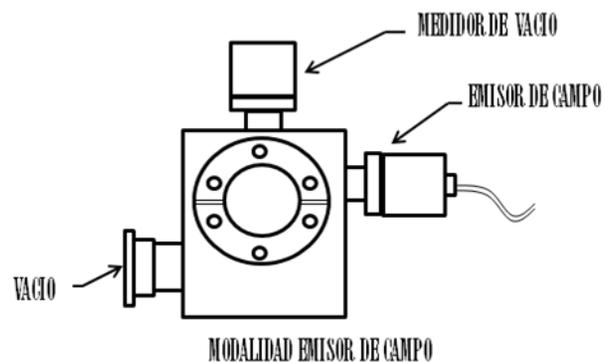
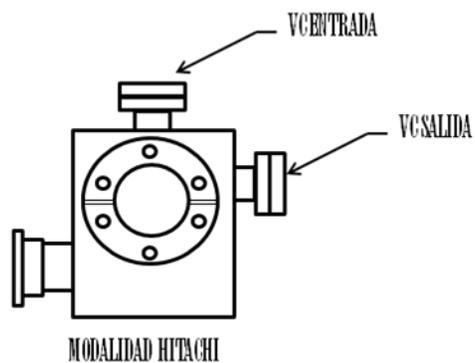
Las cuatro fases corresponden a las diferentes modalidades que el SAALC puede adoptar, siendo totalmente funcional desde la primera.

Durante la primera fase, el diseño consta de una cámara de vacío con 2 ventanas de cuarzo para la entrada y salida de luz, un portamuestras para el enfriamiento, así como, un pasamuro eléctrico para las conexiones de los cartuchos calefactores y el termopar que servirán para la segunda fase. Utilizando el SAALC de esta manera le llamamos modalidad HITACHI debido a que las características al momento limitan su uso al equipo de luminiscencia HITACHI LAB F-4500.

Durante la segunda fase se muestran los cartuchos calefactores y el termopar son conectados y calibrados para su uso. En esta fase la modalidad HITACHI sigue siendo la única con la diferencia que ahora la temperatura puede ser controlada y monitoreada.

Durante la tercera etapa se desmontan los *flanges* de cuarzo para ser remplazados por *flanges* con conexión de fibra óptica en la entrada y salida de luz. La fibra óptica de entrada de luz es conectada a un rayo laser pulsado y la fibra óptica de salida de luz es conectada a un dispositivo de carga aplicada (CCD por sus siglas en inglés) el cual estaría conectada a su vez con una computadora y el software adecuado. Al terminar los arreglos pertinentes para esta fase tendríamos la modalidad LASER PULSADO y EMISOR DE CAMPO. En el caso de la modalidad de EMISOR DE CAMPO los *flanges* de fibra óptica serían remplazados por el emisor y un medidor de vacío, la entrada de vacío sería utilizada para crear el vacío necesario para la operación de un cañón de electrones.

Durante la cuarta fase solo sería la adición de una tubería “T” para realizar las conexiones pertinentes entre la bomba de vacío y los tanques de gas, se recomienda el uso de los *flanges* de fibra óptica acoplado al rayo laser esto debido a su mayor versatilidad.



DIBJO : ALVARADO CHAVARIN CARLOS

DISEÑO: ALVARADO CHAVARIN CARLOS

FECHA: 15 OCTUBRE DE 2009

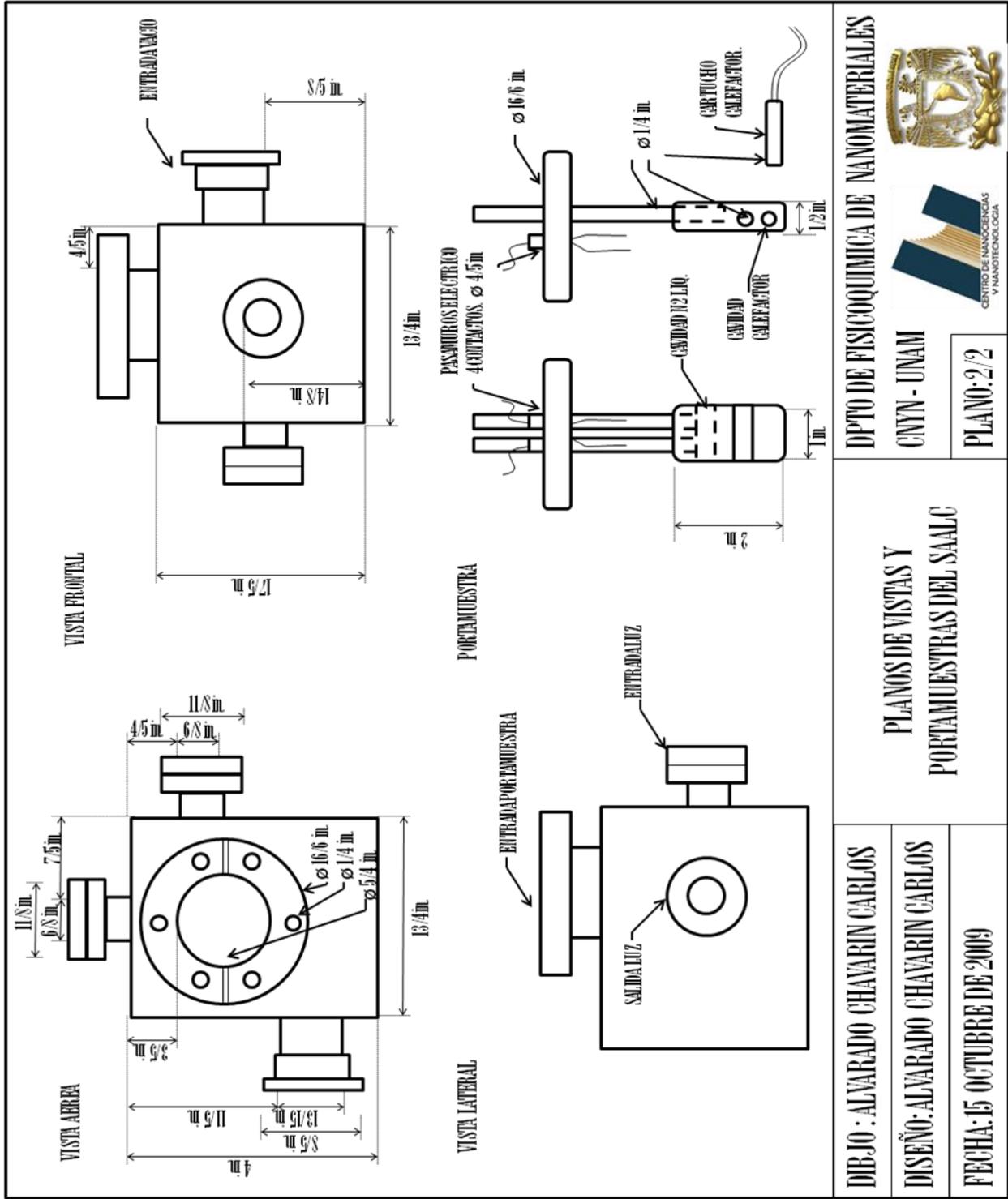
MODALIDADES DE OPERACION DEL
SISTEMA DE ADAPTACION PARA
ANALISIS DE LUMINISCENCIA
CRIOGENICA (SAALC)

DPTO DE FISICOQUIMICA DE NANOMATERIALES

CNYN - UNAM

PLANO: 1/2





DIBJO: ALVARADO CHAVARIN CARLOS

DISEÑO: ALVARADO CHAVARIN CARLOS

FECHA: 15 OCTUBRE DE 2009

PLANOS DE VISTAS Y PORTAMUESTRAS DEL SAALC

DPTO DE FISISQUIMICA DE NANOMATERIALES

CNPN - UNAM

PLANO: 2/2



APÉNDICE 4

ACERCA DEL ESTUDIO DE XPS

La espectroscopia de rayos X (XPS) es una herramienta de análisis de superficies para cuestiones de conocer cuales y cuantas especies existen con diferentes ambientes quimicos, su principio se basa en arrancar de la estructura interna del átomo electrones con energías características del átomo de la especie en una valencia especifica.

El ion europio puede estar presente tanto es su forma trivalente (Eu^{3+}) como en su forma bivalente (Eu^{2+}). Una manera cualitativa de conocer si esta presente la especie Eu^{2+} sería teniendo una emisión radiativa característica del mismo alrededor de los 550 nm Si la emisión fuera no radiativa o la concentración de estos iones fuera tal que no causara detección en los análisis de PL, aun así la especie podría estar presente, por cuestiones meramente informativas se decidió corroborar la impresión de que esta especie no se encuentra en nuestras muestras y es por esto que se decidió realizar los análisis de XPS, y en caso de encontrarse, se realizaría en que relación se encuentra con respecto al ion Eu^{3+} .

Este análisis se realizo para 4 muestras con concentración constante de europio (2%) para verificar repetitividad, una vez realizado este análisis, se verifica junto con el libro de referencia que las energías de enlace o amarre y los espectros de XPS que existen en las ventanas del galio $5d^{3/2}$ y el europio $5d$ se traslapan, que sería el análisis mas representativo del europio, es por esto, que se buscó en otro ventana del europio para poder recabar información, sin embargo, los resultados obtenidos mostrados en la Figura 47 muestran la inexistencia de picos con los cuales trabajar.

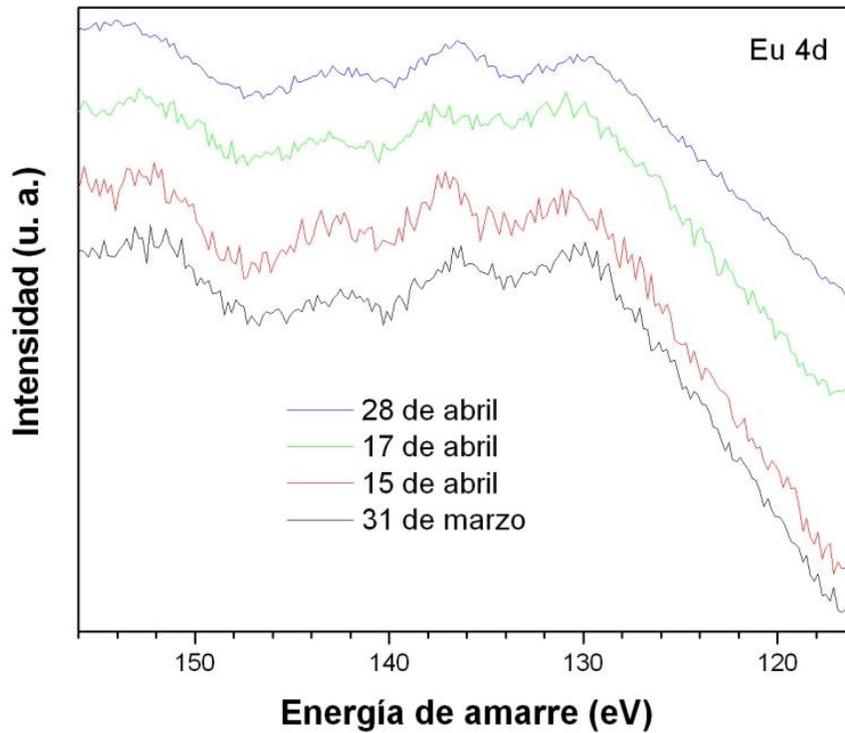


Figura 47. Espectro XPS en la ventana energética del 4d del Eu para muestras de oxido de galio.

Así mismo se desea mencionar que durante el análisis, el material al ser irradiado con rayos X mostro luminiscencia lo cual lo convierte en un material roegetluminiscente. Se hace mención de este fenómeno para futuras investigaciones

APÉNDICE 5

REFLECTANCIA DIFUSA DEL ESPECTRO INFRARROJO DEL ÓXIDO DE EUROPIO.

