



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**LUMINISCENCIA EN PELÍCULAS
DELGADAS SOL-GEL DE ZnO:Eu³⁺ AMORFAS Y
CRISTALINAS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C A

P R E S E N T A:

ESTRELLA TERÁN HINOJOSA



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. JORGE ALFONSO GARCÍA MACEDO
2012**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Hoja de datos del jurado

1. Datos del alumno

Terán

Hinojosa

Estrella

55 59 77 52

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

301085410

2. Datos del Tutor

Dr. Jorge Alfonso

García

Macedo

3. Datos del sinodal 1

Gabriel Jorge

Torres

Villaseñor

4. Datos del sinodal 2

María del Carmen

Cisneros

Gudiño

5. Datos del sinodal 3

Montserrat

Bizarro

Sordo

6. Datos del sinodal 4

Jaques

Soullard

Saintrains

A Oliva

A Julieta

A Carolina

A Pequet

A Billy†

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi mamá “la señora” Oliva y a mi hermana Carolina por quererme y apoyarme durante todos los años de la carrera.

Agradezco al Dr. Jorge García Macedo por abrirme las puertas de su grupo. A la Dra. Guadalupe Valverde por todas sus enseñanzas dentro y fuera del laboratorio. A Sheila por sus consejos y su ayuda en el laboratorio.

Por otro lado, quiero agradecer a mis compañeros y amigos, que en diferentes momentos de la carrera estuvieron conmigo y que gracias a su pasión, su rebeldía, su alegría y su degeneración sigo en este camino. Yadira, Hans, Alejandro, Guillermo, Ricardo, Cristina, Vladimir y Shinya Tsukamoto.

Agradezco al M. en C. Manuel Aguilar-Franco (DRX), Ing. Mario Monroy (MEB), al técnico Diego Quiterio (preparación de las muestras para los estudios de MEB) y al proyecto PAPIIT IN107510.

Índice General

Índice General	5
Resumen	6
Capítulo 1. Introducción	8
1.1 Propiedades del óxido de zinc (ZnO)	8
1.2 Orbitales atómicos y reglas de selección	9
1.3 Europio III (Eu ³⁺)	10
1.4 Método sol-gel	12
1.4.1 Método alcóxido	12
1.4.2 El método de las sales en el proceso sol-gel	14
1.5 Técnica spin-coating	14
1.6 Absorción óptica (UV-visible).....	15
1.7 Espectroscopia infrarroja.....	17
1.8 Luminiscencia.....	19
1.9 Difracción de rayos X.....	21
1.9.1 Ley de Bragg.....	21
Capítulo 2. Desarrollo experimental.....	22
2.1 Preparación de las películas de ZnO contaminadas con Eu ³⁺	22
2.2 Difracción de rayos X.....	23
2.3 Microscopio de barrido (MEB)	23
2.4 Espectroscopia infrarroja.....	23
2.5 Espectroscopia óptica	24
2.5.1 Absorción óptica	24
2.5.2 Luminiscencia.....	25
2.6 Vidas medias de los estados excitados	26
Capítulo 3. Resultados y análisis.	27
3.1 Difracción de rayos X (DRX)	27
3.2 Absorción óptica	28
3.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	30
3.4 Cálculo de la energía de la banda prohibida	30
3.5 Espectroscopia infrarroja (IR).....	32
3.6 Luminiscencia.....	36
3.7 Tiempo de vida media	39
Capítulo 4. Conclusiones.....	42
Bibliografía.....	44

Resumen

En este trabajo se estudió el cambio de la luminiscencia del Eu^{3+} en películas delgadas de ZnO al transformarlas de amorfas a cristalinas. El objetivo fue estudiar la luminiscencia del Eu^{3+} . Los estudios del Eu^{3+} han cobrado importancia debido a las posibles aplicaciones tecnológicas de este elemento, como: pantallas de plasma y de emisión de campos; guías de onda dieléctricas con un ancho de banda mucho más grande que el ya disponible en guías de microondas o en circuitos eléctricos; láseres sólidos; imagenología biológica multicolor, entre otras.

Las películas delgadas de ZnO contaminado con Eu^{3+} ($\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$) fueron preparadas por el método sol-gel. El estudio de las películas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (FTIR), absorción óptica, luminiscencia, y tiempo de vida de la luminiscencia. Con ayuda de estas técnicas se investigó la propiedad luminiscente del ión Eu^{3+} en las películas amorfas y cristalinas.

Las películas delgadas sol-gel de $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ fueron depositadas en sustratos de vidrio mediante la técnica de spin-coating.

Usando difracción de rayos X se confirmó que las películas de $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ que recibieron un tratamiento térmico de 500°C por 1 hora presentaron la fase cristalina wurtzita del ZnO.

Con ayuda de la microscopía electrónica de barrido (MEB) se conocieron los espesores de las películas amorfas y cristalinas. Esto sirvió para calcular la energía de la banda prohibida (E_g) de las películas.

La espectroscopia infrarroja (IR) sirvió para identificar los enlaces moleculares presentes en las películas de $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ que resultaron de la síntesis por el método sol-gel, confirmándose así la formación del enlace Zn-O. Este estudio también se realizó en pastillas de ZnO amorfo y $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ amorfo y cristalino.

Mediante absorción óptica se identificaron bandas de absorción del Eu^{3+} en 394 nm y 464 nm que corresponden a las transiciones ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ y ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, respectivamente. Además se observó la transición banda a banda del ZnO.

En los estudios de fotoluminiscencia se obtuvieron espectros de emisión y excitación de las películas amorfas y cristalinas. En los espectros de emisión ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm) se identificaron las transiciones radiativas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,2}$. La razón de asimetría (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) sirvió para determinar que el ión Eu^{3+} cambió a un sitio de mayor simetría al cristalizar la muestra.

Se obtuvo el tiempo de vida de la luminiscencia originada por la transición hipersensible ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Se encontraron dos tiempos de vida de la luminiscencia para esta transición; es decir, el Eu^{3+} se localizó en dos sitios de diferente simetría en la matriz. En la muestra amorfa, el sitio de menor simetría corresponde al tiempo de vida corto (0.339 ± 0.003 ms) y el de mayor simetría corresponde al tiempo de vida largo (16.07 ± 4.18 ms). Después de cristalizar la muestra el tiempo de vida corto disminuyó aún más (0.109 ± 0.003 ms) y el largo aumentó (21.95 ± 2.37 ms). Revelando que al cristalizar la muestra, los iones Eu^{3+} en sitios con poca simetría cambiaron a sitios con mayor simetría dentro de la matriz.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Propiedades del óxido de zinc (ZnO)

El ZnO es un material semiconductor con banda prohibida de 3.4 eV (a temperatura ambiente). Su estructura cristalina más estable es la hexagonal compacta o wurtzita. Esto se debe a la diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno (1.65 para el zinc y 3.44 para el oxígeno) ocasionando un alto grado de ionicidad en su enlace, produciendo una repulsión considerable entre las nubes de carga de átomos vecinos con igual carga eléctrica. En la estructura cristalina tipo wurtzita, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa, esto se puede apreciar en la figura 1.1.1.

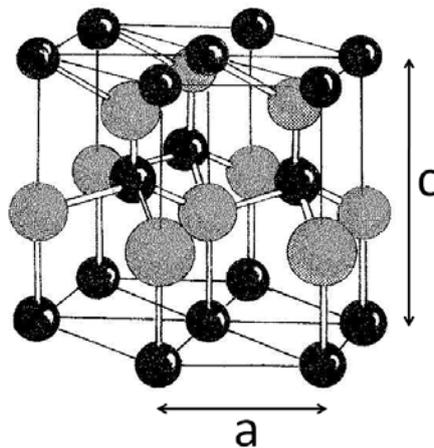


Figura 1.1.1. Estructura cristalina del ZnO: ● Oxígeno (O) y ● Zinc (Zn)

Dicha estructura cristalina se puede describir como una combinación alternada de un plano de átomos de zinc, y otro de átomos de oxígeno colocados a lo largo del eje c , con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$. El valor c es su parámetro de red en la dirección vertical. Los valores de los parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura, son $a = 3.253 \text{ \AA}$ y $c = 5.213 \text{ \AA}$ [1].

La Tabla 1.1.1 presenta algunas de las propiedades físicas más importantes de este material.

Propiedad	Símbolo (unidades)	Valor
Parámetros de red	a,c (Å)	3.253, 5.213
Temperatura de fusión	T _f (K)	>2250
Densidad	ρ (Kg·m ⁻³)	5675
Calor específico	C _p (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	41
Brecha de energía	eV	3.4
Concentración de portadores	m ⁻³	<10 ¹²
Energía de enlace excitónico	E _b (meV)	60
Masa efectiva de los electrones	m _n	0.28·m ₀
Movilidad de los electrones	m ² V ⁻¹ s ⁻¹	0.2
Masa efectiva de los huecos	m _p	0.58·m ₀
Movilidad de los huecos	m ² V ⁻¹ s ⁻¹	0.005-0.50

Tabla 1.1.1. Propiedades físicas del ZnO.

1.2 Orbitales atómicos y reglas de selección

De acuerdo con las leyes de la mecánica cuántica, los electrones en átomos libres ocupan los llamados orbitales atómicos. Cada orbital está caracterizado por su energía y está determinado por los números cuánticos n , l , m_l y m_s .

El número cuántico principal, n , toma los valores 1, 2, 3, etc. (enteros positivos). El número cuántico orbital, l , determina la forma espacial de los orbitales y toma los valores 0, 1, 2, ..., (n-1). A los valores de $l=0, 1, 2, 3$ se les denota por s, p, d, f , respectivamente. El número cuántico magnético, m_l , nos dice el número de posibles orientaciones de los orbitales. Para un valor de l , m_l puede tomar los valores $-l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, l-1, l$. La proyección del espín, m_s , puede tomar los valores $\frac{1}{2}$ ó $-\frac{1}{2}$ [2].

Las interacciones que existen entre los diferentes momentos angulares de un átomo (momento angular electrónico J y espín electrónico S) dan lugar a la estructura fina, dicha interacción sigue reglas bien definidas.

La interacción espín - órbita es la responsable del desdoblamiento de la estructura fina. En esta interacción se acoplan el momento angular orbital, L, y el momento angular de espín, S, para formar el momento angular electrónico total J

$$J = L + S \quad 1.1$$

De acuerdo a la teoría general de momento angular la magnitud del momento total electrónico puede tomar los valores

$$|L - S| \leq J \leq L + S \quad 1.2$$

Un estado electrónico o término se indica por la notación $^{2S+1}L_J$. Los posibles valores de L son S (L=0), P (1), D (2), F (3), G (4), etc. La multiplicidad del término está dada por 2S+1.

En la tabla 1.2.1 se muestran las reglas de selección para transiciones dipolares eléctricas y magnéticas en un átomo de varios electrones.

Átomo de varios electrones	Acoplamiento L-S
$\Delta J = 0, \pm 1$ $0 \leftrightarrow 0$ prohibida	$\Delta L = 0, \pm 1$
	$\Delta S = 0$

Tabla 1.2.1. Reglas de selección para transiciones dipolares eléctricas y magnéticas.

1.3 Europio III (Eu^{3+})

El europio forma parte del grupo de los lantánidos (o tierras raras). Su número atómico es 63 y su configuración electrónica es $[\text{Xe}]4f^76s^2$. Esta tierra rara tiene siete electrones en la capa electrónica 4f y puede encontrarse naturalmente en estado divalente o trivalente. El hecho de tener la capa 4f parcialmente llena provee a ambos iones de propiedades luminiscentes en la región visible. La forma divalente del europio emite en el azul mientras que el europio trivalente emite en el rojo. La forma divalente del europio es paramagnética por la presencia de electrones no apareados [3].

El ión trivalente del Europio (Eu^{3+}) tiene seis electrones en la subcapa 4f. El número cuántico orbital, l , de la subcapa 4f es 3, lo cual da origen a 7 ($= 2l + 1$) orbitales, cada uno de los cuales puede albergar dos electrones. Los electrones se acomodan en los orbitales de tal manera que proveen la combinación máxima de S. Además, S se combina con L para dar el valor de J.

En la tabla 1.3.1 se muestra la configuración electrónica del Eu^{3+} en su estado base y en su estado excitado.

	Configuración	Electrones de la subcapa 4f	$S = \sum s$	L	$J = S - L$	Término
Estado base	$4f^6$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow _$	3	3	0	7F_0
Primer estado excitado	$4f^55d^1$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow _ _ _$ \downarrow 5d	2	2	0	5D_0

Tabla 1.3.1 Configuración electrónica del Eu^{3+} .

Los niveles electrónicos de energía 4f del Eu^{3+} no se ven afectados en gran medida por sus alrededores debido a que están protegidos de campos eléctricos externos por los electrones de la capa más externa, lo cual permite estudiar los niveles de energía característicos de los electrones 4f del Eu^{3+} .

Como ya se mencionó, el hecho de que la capa 4f se encuentre parcialmente llena provee al Eu^{3+} de propiedades luminiscentes. La luminiscencia del Eu^{3+} es originada por transiciones electrónicas entre los niveles 4f, y se debe principalmente a interacciones dipolares eléctricas y magnéticas.

Aunque las transiciones dipolares eléctricas f-f (en iones libres) están prohibidas debido a su paridad, se vuelven permitidas por acoplamiento con términos impares del desarrollo multipolar del campo cristalino originado por los iones de Zn y O alrededor del Eu^{3+} .

En la figura 1.3.1 se muestra el diagrama parcial de energía del Eu^{3+} . En él se representan con flechas verticales las excitaciones (las que apuntan hacia arriba) de ${}^7\text{F}_0$ a ${}^5\text{D}_J$ ($J=0-4$) y las emisiones (apuntan hacia abajo) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=0-6$).

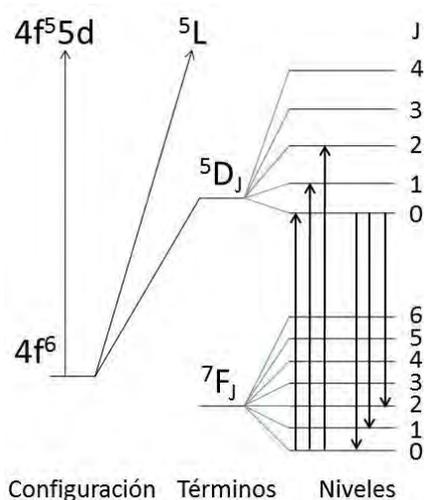


Figura 1.3.1. Diagrama de energía del Eu^{3+} .

La emisión alrededor de 600 nm (región naranja del visible) se debe a la transición dipolar magnética ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, dicha transición es insensible al sitio de simetría donde se encuentra el Eu^{3+} . La emisión entre 610 - 630 nm (región roja) se debe a la transición dipolar eléctrica ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ la cual es fuertemente influenciada por los alrededores del Eu^{3+} , debido a esto recibe el nombre de transición hipersensible. Cuando el Eu^{3+} se encuentra en un lugar con alta simetría la emisión naranja es mayor que la roja, cuando el ión está localizado en un lugar con poca simetría la emisión roja es la dominante. La transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ es prohibida debido a que ambos estados tienen la misma paridad, pero se vuelve permitida debido a que el lugar de simetría del Eu^{3+} es no centro-simétrico.

Transición	$\lambda(\text{nm})$	Origen	Referencia
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	~600	Transición dipolar magnética	[4]
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	610-630	Transición dipolar eléctrica	[4]
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	~640		

Tabla 1.3.2. Transiciones electrónicas radiativas del Eu^{3+} .

La relación de intensidad de ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ a ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, llamada *razón de asimetría*, sirve como una sonda espectroscópica del sitio de simetría donde se encuentra el ión Eu^{3+} , mientras mayor sea este cociente menor será la simetría del sitio [5].

1.4 Método sol-gel

El método sol-gel permite la preparación de materiales amorfos y policristalinos. Este método se basa en una mezcla de reactivos químicos a nivel molecular, permitiendo la fabricación de materiales a temperatura ambiente, además de admitir la adición de contaminantes, tales como colorantes orgánicos o tierras raras, útiles en aplicaciones luminiscentes (emisión láser, almacenamiento óptico de información, comunicaciones y marcadores biológicos).

La técnica sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se extrae del gel dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un período de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general, aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada. El proceso sol-gel se esquematiza en la figura 1.4.1 [6].

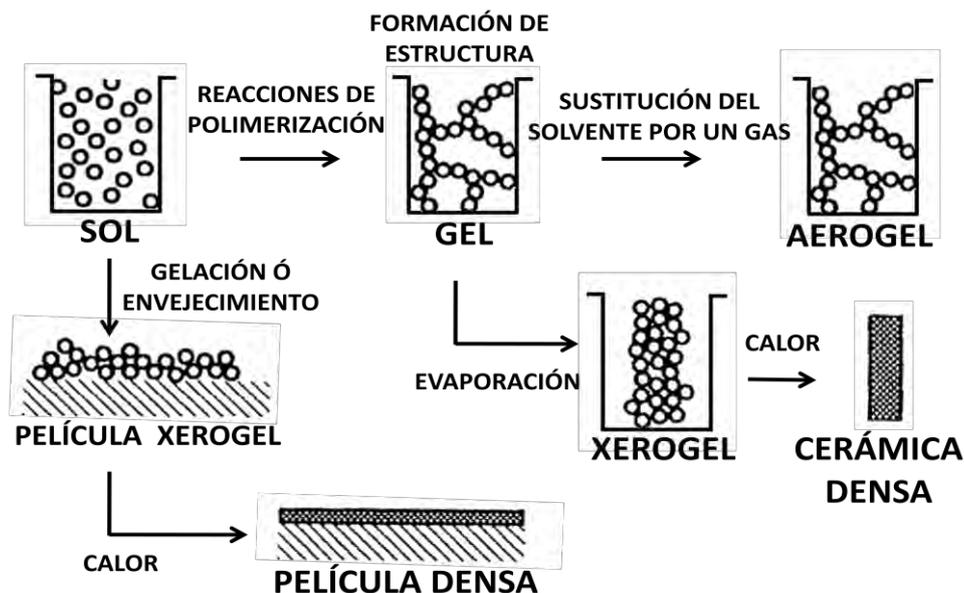


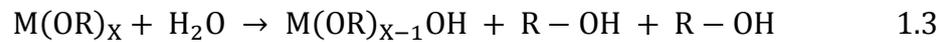
Figura 1.4.1. Proceso sol-gel

1.4.1 Método alcóxido

El método alcóxido es el más utilizado en el proceso sol-gel. En este caso los precursores son alcóxidos metálicos. Un alcóxido es un compuesto del tipo ROM, siendo R un radical alquilo, O un oxígeno y M un ión metálico. El proceso inicia con la fabricación de una solución que produce una red porosa por medio de reacciones de hidrólisis y polimerización [7].

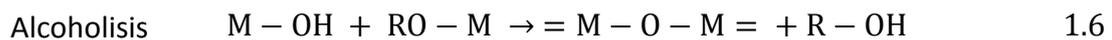
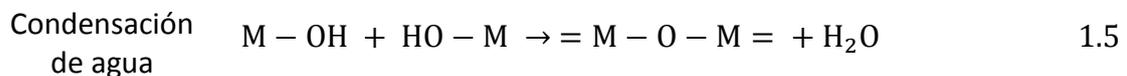
En forma general, la elaboración de la solución se lleva a cabo con tres elementos: un alcóxido metálico, un alcohol y agua. Para geles de titanio o circonio se utiliza isopropóxido, propóxido y alcohol isopropílico.

En esta etapa comienzan las reacciones que dan lugar a la gelación: la hidrólisis y la condensación. La ecuación siguiente describe el proceso de hidrólisis.



OH es el radical “hidroxilo” y R(OH) el alcohol . Los signos “ - ” representan enlaces químicos.

Al mismo tiempo ocurren reacciones de polimerización que se pueden describir de la siguiente forma.



donde los =M-O-M= son monómeros que tienen la propiedad de unirse y formar los polímeros. Las moléculas poliméricas pueden a su vez viajar en la solución y formar largas cadenas de polímeros. De manera que, al unirse todas estas cadenas con otras cadenas, resulta la estructura del gel. El proceso es auto-sostenido porque los productos secundarios de las reacciones son nuevamente H₂O, OH y el alcohol.

Lo anterior significa que las reacciones de hidrólisis, polimerización y condensación siguen hasta que la viscosidad de la solución es tal que deja de fluir. Un gel se define como un material consistente de fases sólidas y líquidas continuas de dimensiones coloidales, es decir existen polímeros (5-10 nm) a través de las cuales se puede viajar sin nunca entrar en contacto con la fase líquida (poros).

Posteriormente, se lleva a cabo un proceso de secado cuyo objetivo es la reducción y eliminación de los poros dentro del gel que contienen la fase líquida, lo que trae como consecuencia que los poros se vuelvan más pequeños y que el volumen total del disolvente dentro del gel disminuya. Dependiendo de las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo el secado, se puede obtener, o bien un xerogel (condiciones normales), o bien un aerogel (condiciones supercríticas). Todo lo anterior tiene como efecto un incremento entre las interacciones de las moléculas y la matriz. Finalmente, la densificación del gel puede llevarnos a la elaboración de una película ó una cerámica.

El método alcóxido permite obtener cerámicas como el PZT o PZTL, sin embargo, los alcóxidos de plomo son insolubles e inestables bajo almacenamiento [8].

1.4.2 El método de las sales en el proceso sol-gel

En el proceso sol-gel, también se pueden obtener geles reduciendo el número de alcóxidos presentes por medio del uso de sales, a condición de que éstas sean solubles en agua. La utilización de sales es muy útil cuando se emplean elementos de los grupos I y II, los cuales forman alcóxidos insolubles. Las sales utilizadas pueden ser citratos, acetatos, formatos, tartaratos y nitratos.

La preparación por la vía sol gel utilizando sales consiste en formar una solución con los componentes alcóxidos, enseguida se agregan las sales como solución en alcohol o agua. Entonces, toman lugar los procesos anteriormente descritos en el método alcóxido, para finalmente obtener una estructura gel con todos los componentes incorporados.

Dentro del grupo de sales, se utilizan principalmente los acetatos y los nitratos [8]. El uso de estas dos sales es similar; sin embargo, la utilización de los nitratos es particularmente peligrosa por ser altamente oxidables. En lo concerniente a los acetatos, en sistemas de silicatos estos producen una gelación rápida gracias a su pH, la cual puede ser en parte retardada por medio del ácido acético. Una de las desventajas de los acetatos es que no se degradan tan bien como los nitratos, lo cual provoca la existencia de residuos orgánicos.

La preparación por medio del método de sales es más complicada que en el método alcóxido porque, al momento de entrar en contacto el alcóxido con la sal, la hidrólisis del alcóxido se realiza más rápidamente que la correspondiente degradación térmica u oxidativa del acetato. Para evitar la acumulación de grupos acetatos se utiliza el método de Thomas, el cual consiste en producir acetatos alquilo al combinar ciertos acetatos con alcóxidos; la ecuación que describe la reacción es la siguiente:



donde la nomenclatura Ac representa el grupo $-\text{COCH}_3$.

Este proceso se consigue al calentar juntos el alcóxido y el acetato sin la presencia de ningún disolvente, es necesario que la razón entre alcóxido y acetato sea mayor que uno para producir una solución que pueda ser hidrolizada.

1.5 Técnica spin-coating

La solución obtenida mediante el proceso sol-gel favorece la preparación de películas delgadas. Uno de los métodos de preparación de películas delgadas es la técnica spin-coating [8]. Podemos dividir la formación de la película en 4 partes: depósito, dispersión, adelgazamiento y evaporación. En esta técnica, el sustrato se coloca sobre un soporte giratorio. Se agrega una cantidad considerable de la solución en la superficie del sustrato. Después el sustrato gira y el líquido se extiende en su superficie debido a la fuerza centrífuga. Cuando el líquido alcanza los límites del sustrato, parte del líquido es desalojado del mismo. A esta parte del proceso se le conoce como

adelgazamiento. La película puede someterse a un tratamiento térmico para incrementar su densidad y su adhesión al sustrato. El grosor de la película depende de la velocidad de giro y de la concentración de la solución. En la figura 1.5.1 se muestra el proceso de formación de la película.

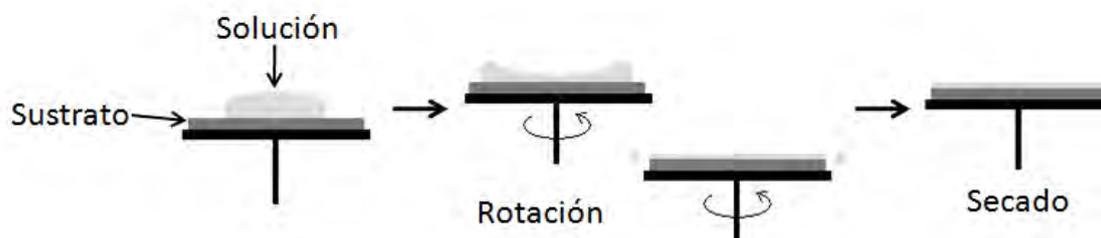


Figura 1.5.1 Técnica spin-coating.

Una de las ventajas de la técnica spin-coating es que la película adquiere un grosor uniforme durante el proceso. Para producir películas con mayor grosor, el proceso puede ser repetido para producir múltiples capas.

1.6 Absorción óptica (UV-visible)

Cuando una porción de radiación electromagnética pasa a través de un material transparente, una fracción de la radiación puede ser absorbida [9]. Como resultado de la absorción de energía, los átomos o moléculas del material pueden pasar de un estado de menor energía (estado inicial o estado base, E) a un estado de mayor energía (estado excitado, E^*). La figura 1.6.1 describe este proceso de excitación, el cual está cuantizado. La radiación electromagnética que es absorbida tiene una energía igual a la diferencia de energía entre el estado base y el estado excitado.

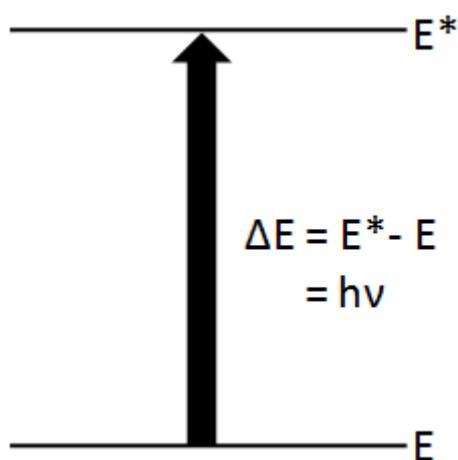


Figura 1.6.1 Proceso de excitación.

En el caso de la espectroscopía UV-visible, las transiciones que resultan de la absorción de la radiación electromagnética son transiciones entre niveles electrónicos de energía. El caso de nuestro estudio compete a las transiciones electrónicas $f-f$ entre estados espectroscópicos del campo ligante de metales de transición o iones de tierras raras. Este proceso involucra una capa electrónica d o f parcialmente llena que es

incorporada a un medio cristalino cuya simetría produce una diferencia en energía entre los diferentes orbitales. La intensidad de las bandas de absorción, originadas por transiciones $d-d$ o $f-f$, se ve afectada por la abundancia del catión absorbente y por una combinación de la simetría donde se encuentra el catión y reglas de selección de la mecánica cuántica, como ya se explicó.

La ley de Beer - Lambert [2] nos dice que la luz absorbida por un material, por unidad de longitud, para cualquier longitud de onda, sólo depende de la intensidad de la luz incidente

$$\frac{dI(\lambda)}{dx} = -\alpha I(\lambda) \quad 1.8$$

Donde α es una constante de proporcionalidad llamada coeficiente de absorción que depende de la longitud de onda. Integrando la ecuación anterior, encontramos que para una muestra no reflejante de espesor d :

$$I_T(\lambda) = I_o(\lambda)e^{-\alpha d} \quad 1.9$$

Donde I_o es la intensidad de la luz incidente e I_T es la intensidad de la luz transmitida (figura 1.6.2).

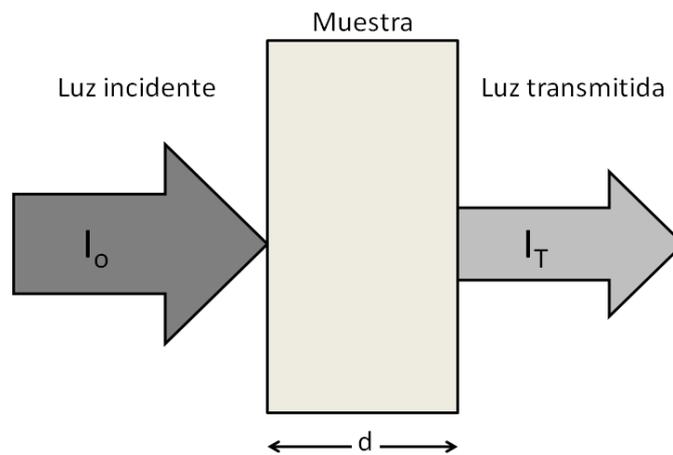


Figura 1.6.2. Ley Beer-Lambert

En estos términos, el espectro de transmisión es:

$$T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_o(\lambda)} = e^{-\alpha d} \quad 1.10$$

El coeficiente de absorción está dado por

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_o}{I_T} \right) = \frac{1}{d} \ln(T^{-1}) \quad 1.11$$

La absorbancia o densidad óptica (O.D.) se define como

$$O. D. = \log_{10} \left(\frac{I_o}{I_T} \right) = \alpha(\lambda) d \log_{10}(e) \quad 1.12$$

Si se conoce el espesor d de la muestra y un espectro de absorción donde se determine la densidad óptica de la misma, se puede obtener el coeficiente de absorción despejándolo de la ecuación anterior

$$\alpha(\lambda) = \frac{\text{O.D.}}{d \log_{10}(e)} \quad 1.13$$

1.7 Espectroscopia infrarroja

Casi cualquier compuesto, orgánico o inorgánico, que tenga un enlace covalente absorbe diferentes frecuencias de radiación electromagnética en una porción de la región infrarroja del espectro electromagnético. La región infrarroja se extiende desde el extremo superior de la región visible, aproximadamente $0.80 \mu\text{m}$, hasta la región de las microondas cerca de $400 \mu\text{m}$. El espectro infrarrojo se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano; en la tabla 1.7.1 se muestran los límites aproximados de cada una de ellas. La fracción de esta región, utilizada comúnmente por la química, se conoce como porción *vibracional* y está comprendida desde $2.5 \mu\text{m}$ hasta $25 \mu\text{m}$ [9].

Región	Longitud de onda (λ), μm	Número de onda ($\bar{\nu}$), cm^{-1}
Cercano	0.80 – 2.5	17500 – 4000
Medio	2.5 – 50	4000 – 625
Lejano	50– 400	625 – 10
Más usado	2.5 – 25	4000 – 400

Tabla 1.7.1. Regiones del espectro infrarrojo.

La unidad más común para referirse a la radiación en la región infrarroja vibracional del espectro electromagnético es el **número de onda ($\bar{\nu}$)**. La razón principal para usar esta unidad es que es directamente proporcional a la energía. Los números de onda se expresan en centímetros recíprocos (cm^{-1}) y se obtienen de tomar el inverso de la longitud de onda en centímetros.

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} \quad 1.14$$

La absorción de radiación en el infrarrojo se limita, en gran parte, a especies moleculares que tienen pequeñas diferencias de energía entre distintos estados vibracionales y rotacionales.

Para que una molécula absorba radiación en el infrarrojo debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación. Sólo bajo estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula y producir cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Por ejemplo, la distribución de carga alrededor de una molécula como el ácido clorhídrico no es simétrica, ya que el cloro tiene una densidad electrónica mayor que el hidrógeno. Por lo que el ácido clorhídrico tiene un momento dipolar significativo

y se dice que es una molécula polar. El momento dipolar está determinado por la magnitud de la diferencia de carga y por la distancia entre los dos centros de carga. Como la molécula de ácido clorhídrico vibra, se produce una fluctuación regular en su momento dipolar, y se origina un campo que puede interactuar con el campo eléctrico de la radiación. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que produce un cambio en la amplitud de la vibración molecular.

En el caso de moléculas homonucleares como O_2 , N_2 o Cl_2 , no hay un cambio neto del momento dipolar durante la vibración o rotación. En consecuencia estos compuestos no absorben radiación en el infrarrojo [10].

Dado que cada tipo de enlace tiene una frecuencia de vibración natural diferente, y que dos enlaces del mismo tipo en compuestos diferentes están en entornos ligeramente diferentes, no hay dos moléculas con diferente estructura que tengan exactamente el mismo espectro infrarrojo [9]. Aunque algunas de las frecuencias absorbidas pueden ser las mismas para ambas moléculas, en ningún caso dos moléculas distintas podrán tener el mismo espectro infrarrojo. En conclusión, el espectro infrarrojo puede significar para las moléculas lo mismo que las huellas digitales para los humanos.

Otro uso del espectro infrarrojo es la determinación de información estructural sobre las moléculas. Las absorciones de cada tipo de enlace se encuentran sólo en ciertas porciones de la región vibracional infrarroja. Un intervalo de absorción se puede definir para cada tipo de enlace. Fuera de este intervalo, cualquier absorción se debe a otro tipo de enlace.

La absorción de la radiación en la región infrarroja vibracional da lugar a diferentes tipos o modos de movimiento vibracional en una molécula. Pueden distinguirse dos modos básicos de vibraciones: de estiramiento (stretching) y de flexión (bending), estos modos se designan como ν y σ , respectivamente. El estiramiento, ν , involucra un cambio en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace de los átomos enlazados, mientras que la flexión, σ , implica un cambio en el ángulo entre dos enlaces. Los dos tipos básicos de vibraciones se representan esquemáticamente en la figura 1.7.1.



Figura 1.7.1. Tipos de vibraciones moleculares: estiramiento y flexión.

1.8 Luminiscencia

El nombre luminiscencia es el nombre genérico del fenómeno. Este se puede dividir en fluorescencia rápida, que se da a través de transiciones espín permitidas y fosforescencia lenta, transiciones espín prohibidas.

La energía de un estado electrónico excitado puede perderse de diferentes maneras [2]. Un decaimiento radiativo es un proceso en el cual una molécula pierde su energía de excitación en forma de un fotón, mientras que en un decaimiento no radiativo la energía es transferida a moléculas de los alrededores en forma de energía vibracional, rotacional o traslacional.

Los procesos radiativos pueden darse de manera espontánea o inducida.

- La emisión espontánea, al igual que la radioactividad, es un proceso completamente al azar que da lugar al decaimiento del estado excitado.



- La emisión estimulada o inducida puede ocurrir en presencia de luz de la energía de transición correcta, incidiendo sobre la muestra, actuado como un estimulador para la emisión de fotones de la misma energía.



En la figura 1.8.1 se muestra un diagrama de Jablonski. En él se muestra el estado base y el primero y segundo estados electrónicos, representados por S_0 , S_1 y S_2 , respectivamente. La emisión luminiscente es el resultado de una transición electrónica radiativa. Un electrón es excitado a algún nivel vibracional superior, ya sea de S_1 o de S_2 . Después de la excitación, el núcleo ajusta su posición a la nueva situación excitada, de modo que las distancias interatómicas igualan las distancias de equilibrio pertenecientes al nivel vibracional más bajo de S_1 . Este proceso se conoce como relajación o *conversión interna*. Durante este proceso no hay emisión. En este momento el electrón puede regresar al estado base mediante la emisión de un fotón. La diferencia de energía se libera como un fotón [11].

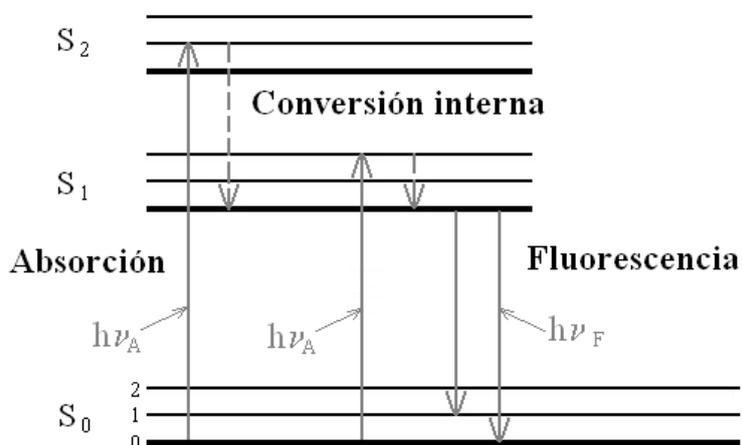


Figura 1.8.1. Diagrama de Jablonski.

Después de examinar el diagrama de Jablonski, podemos observar que la energía de emisión es menor que la de absorción, a este fenómeno se le conoce como desplazamiento de Stokes. Éste nos dice que la longitud de onda de la emisión fluorescente debe ser mayor que la de la radiación excitante.

La absorción de la energía de excitación que resulta en luminiscencia se muestra en espectros de excitación. El espectro de excitación demuestra que para una luminiscencia efectiva no sólo es importante la presencia de un nivel emisor, sino también la presencia de un nivel superior con absorción suficientemente intensa. El espectro de excitación nos permite elegir la longitud de onda más efectiva para observar la luminiscencia.

La combinación de las espectroscopias óptica y de excitación nos permite determinar por completo la forma de los niveles de excitación de los centros, que puede ser crucial para la interpretación de los centros luminiscentes, investigación de migración de energía, etc.

La luminiscencia es caracterizada usualmente por el rendimiento cuántico y la vida media.

- El rendimiento cuántico es la razón entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos. Centros de luminiscencia con el mayor rendimiento cuántico muestran la emisión más brillante (intensa).
- El tiempo de vida está relacionado con el tiempo promedio que el centro de luminiscencia pasa en el estado excitado antes de su regreso al estado base. Este se define como el tiempo requerido para que la intensidad de la luminiscencia disminuya una cantidad igual a $1/e$ de su valor original. El proceso de decaimiento de la intensidad $I(t)$ de la luminiscencia, después de terminada la excitación ($t=0$), se representa por una función exponencial que depende del tiempo transcurrido después de la excitación.

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad 1.17$$

Donde τ es la constante de decaimiento de la emisión o tiempo de vida del centro luminiscente.

El rendimiento cuántico y el tiempo de vida son modificados por factores que pueden incrementar o decrecer la pérdida de energía. La intensidad de la luminiscencia de los centros de luminiscencia está en función de su concentración, poder de absorción a una longitud de onda de excitación dada, y al rendimiento de la longitud de onda de emisión (λ_0).

1.9 Difracción de rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética producida por el frenado de electrones de elevada energía (es decir, longitud de onda corta) o por transiciones electrónicas que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X va desde 10^{-5} Å hasta 100 Å. Al igual que con otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de los rayos X y los electrones de la materia que atraviesa origina una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto destructivas como constructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción [10].

1.9.1 Ley de Bragg

En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por un cristal como se muestra en la figura 1.9.1. En este caso, un haz de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda \quad 1.18$$

donde n es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. De la figura 1.9.1, podemos ver que

$$AP = PC = d\text{sen}\theta \quad 1.19$$

donde d es la distancia entre los planos del cristal. Así, se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad 1.20$$

Esta última ecuación es conocida como la ley de Bragg.

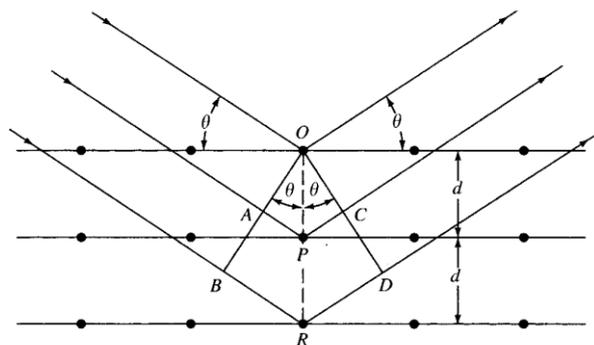


Figura 1.9.1. Difracción de rayos X por un cristal.

Capítulo 2. Desarrollo experimental

En este capítulo se explica el proceso mediante el cual se prepararon las películas de Oxido de Zinc contaminadas con el ión Europio (III) (ZnO:Eu^{3+}) y las técnicas experimentales usadas para su caracterización.

2.1 Preparación de las películas de ZnO contaminadas con Eu^{3+}

Todos los reactivos utilizados fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. La solución precursora para preparar las películas de ZnO fue sintetizada como se describe a continuación.

Se mezcló acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). Dicha mezcla se colocó en un matraz Erlenmeyer y se agitó magnéticamente en un reflujo a 150°C por 15 minutos, consiguiendo una solución transparente, que se dejó enfriar hasta solidificar. Posteriormente se le agregó etanol (EtOH , $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$), glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) y Trietilamina (TEA, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), esta solución se agitó magnéticamente por 2 horas. Finalmente se filtró (para retirar todo tipo de impurezas) obteniendo una solución transparente.

A esta solución se le agregó acetato de Europio (III) pentahidratado ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Eu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Las concentraciones molares relativas, para preparar la solución, se muestran en la tabla 2.2.1.

Compuesto	Concentración molar relativa
$\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	0.98
EtOH	7.5
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	0.15
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	1
$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Eu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.011

Tabla 2.2.1. Concentraciones molares relativas

Para depositar las películas se utilizaron sustratos de vidrio previamente limpiados con solución “piraña”. La solución piraña se compone de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), en una proporción 4:1. Los sustratos de vidrio se colocaron en un vaso de precipitado, al que se le agregó la solución “piraña”, hasta que quedaron totalmente sumergidos en ella. El vaso de precipitado se colocó en una parrilla a 100°C durante 30 min. Después, los sustratos se colocaron en un vaso de precipitado con agua desionizada y se hirvieron durante 30 min. Al extraer los sustratos del agua desionizada se limpiaron con agua desionizada tres veces. El exceso de agua se retiró a presión con aire comprimido. Los sustratos se cortaron con dimensiones de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$.

Las películas de ZnO:Eu^{3+} fueron depositadas por la técnica spin-coating. Se utilizó un Spin Coater SCS G3. La velocidad de depósito fue de 1200 rpm durante 15 segundos.

Con el fin de obtener la fase cristalina del ZnO, fase wurtzita, se les dio un tratamiento térmico a las películas de ZnO:Eu^{3+} de 500°C por 1 hora. Se caracterizaron las películas sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico mediante los estudios que se detallan a continuación.

2.2 Difracción de rayos X

Se llevó a cabo el estudio de difracción de rayos X, en las muestras con tratamiento térmico, para comprobar la existencia y el tipo de estructura cristalina.

El estudio de difracción de rayos X fue realizado en el Laboratorio de difracción de rayos X del Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM). Se usó un difractómetro Bruker AXS D8 Advance. El haz primario es una fuente $\text{CuK}\alpha$. Los datos se recolectaron en el intervalo angular 2θ de 10° a 90° y el tiempo de integración fue de 2s.

2.3 Microscopio de barrido (MEB)

Para determinar el band gap de las películas de ZnO:Eu^{3+} con fase wurtzita se midió el espesor de las películas con el microscopio electrónico de barrido JSM-5600, en el Laboratorio Central de Microscopía del IFUNAM.

2.4 Espectroscopia infrarroja

Con el fin de determinar los enlaces moleculares presentes en las muestras se realizaron estudios de espectroscopia infrarroja. Se usó un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 FT-IR, su intervalo de trabajo fue de 400 a 4000 cm^{-1} . En la figura 2.4.1 se presenta el espectrofotómetro con el aditamento Helios, ideal para analizar las películas de ZnO:Eu^{3+} . También se analizaron las pastillas de ZnO y ZnO:Eu^{3+} , en este caso se usó el aditamento ATR (difracción total atenuada, por sus siglas en ingles).

Las soluciones de ZnO y ZnO:Eu^{3+} obtenidas por el método sol-gel se dejaron envejecer hasta obtener un monolito, que finalmente se molió para obtener muestras en polvo. Las muestras en polvo de ZnO y ZnO:Eu^{3+} en fase amorfa y wurtzita fueron mezcladas

con bromuro de potasio (KBr), que jugó las veces del soporte de la muestra, para preparar las pastillas. El KBr es un compuesto que no absorbe en la región infrarroja, por lo que no exhibe ningún pico de absorción, además de brindar espectros de gran calidad.



Fig. 2.4.1. Espectrofotómetro Infrarrojo Bruker Tensor 27 FT-IR.

2.5 Espectroscopia óptica

En espectroscopia óptica, una muestra es iluminada con luz monocromática que va cambiando su longitud de onda para obtener información del sistema. Un espectro se obtiene de graficar la respuesta del sistema como función de la longitud de onda de la luz.

2.5.1 Absorción óptica

En un espectro de absorción se compara la luz incidente (señal suministrada) con la luz transmitida (señal obtenida). Las bandas de absorción óptica son el resultado de la absorción de la luz por parte de la muestra.

Los espectros de absorción sirven para revelar los niveles de energía excitados que posteriormente serán usados en los estudios de luminiscencia.

Los espectros de absorción óptica fueron obtenidos por un espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 2, en un intervalo de 300 nm - 900 nm. El espectrofotómetro Genesys 2 se observa en la figura 2.5.1 y se compone básicamente de [12]:

- Dos lámparas para iluminar la muestra, una de Deuterio y otra de Tungsteno-halógeno, en los intervalos de 200 nm a 340 nm y de 340 nm a 1100 nm, respectivamente. El haz de luz es 9 mm de alto por 2 mm de ancho.

- Dos detectores de Diodo de silicio UV. Un detector es usado para las mediciones de las muestras y el otro para mediciones de referencia.
- Un porta celdas con 8 compartimientos para colocar la muestra a analizar.
- El espectrofotómetro es controlado desde una computadora mediante el programa *WinSpec* (de Spectronic Instruments).



Figura 2.5.1. Espectrofotómetro Genesis 2.

2.5.2 Luminiscencia

Un espectro de emisión luminiscente se obtiene excitando con una λ_{ex} (longitud de onda de excitación) fija, mientras se registra la intensidad de la luminiscencia medida en un intervalo de longitudes de onda de emisión. En un espectro de excitación, por el contrario, se mantiene fija λ_o (longitud de onda de emisión) y se registra la intensidad de la luminiscencia en un intervalo de longitudes de onda de excitación.

Los espectros de emisión y excitación se obtienen usando dos monocromadores. El primero se usa para separar y fijar una frecuencia de excitación especificada y el segundo para explorar un intervalo de frecuencias de emisión. El segundo barre una región en el caso de que el primer monocromador haya seleccionado una longitud de onda, o permanece fijo a una frecuencia específica si el primer monocromador explora la frecuencia de excitación.

Los espectros de emisión y excitación se realizaron con un fluorómetro SPEX Fluorolog-2 (figura 2.5.2), cuyo rango de eficiencia se encuentra en el intervalo [200 nm, 1000 nm]. El fluorómetro cuenta con [13]:

- Una lámpara de Xenón de 450 W.
- Dos monocromadores de longitud focal 0.34 m y rendijas de 1200 líneas por mm, proporcionando una resolución máxima de 0.15nm. Cada monocromador tiene ventanas de entrada y salida variables (10 μ m-8mm).
- Un tubo fotomultiplicador R928.

- Computadora DM3000, desde la cual se fijan los parámetros de los espectros. Para cada espectro se restó la contribución del sustrato de vidrio.



Figura 2.5.2. Fluorómetro SPEX Fluorolog-2.

2.6 Vidas medias de los estados excitados

La medición de vidas medias de los estados excitados requieren excitación mediante una fuente pulsada, la duración del pulso es despreciable en comparación al tiempo de vida del proceso.

Para calcular el tiempo de vida de la luminiscencia se registra la intensidad luminiscente en función del tiempo.

Durante el experimento, el tiempo de integración de la señal del fotomultiplicador (ventana temporal) empieza después de un tiempo de retraso (delay time) definido por el usuario, para que la emisión que se mide no coincida con el pulso de la fuente. Este tiempo de retraso se toma para ignorar fluorescencia de corta duración, luz dispersada y fluorescencia de fondo.

Para la obtención de las vidas medias se utilizó un fluorómetro Perkin-Elmer LS55 equipado con [14]:

- Una lámpara de Xenón pulsada. Ancho de pulso a media altura $< 10 \mu\text{s}$.
- Dos monocromadores con intervalo de operación de 220 nm a 830 nm.
- Fotomultiplicador R928.
- Los parámetros se fijaron desde una computadora mediante el programa WinLab y la aplicación Short Phos Decay.

El tiempo de retraso y la ventana temporal de medición se tomaron como 0.08 ms y 4 ms y las rendijas de excitación y emisión se fijaron a 15 nm y 20 nm, respectivamente.

Capítulo 3. Resultados y análisis.

En este capítulo se presentan los resultados de las pruebas realizadas a las películas de ZnO:Eu³⁺ amorfas y cristalinas.

3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La figura 3.1.1 exhibe el difractograma de la película de ZnO:Eu³⁺ con tratamiento térmico de 500°C por una hora. La muestra amorfa solamente da una banda ancha que no tiene utilidad estudiar y por eso no se incluye.

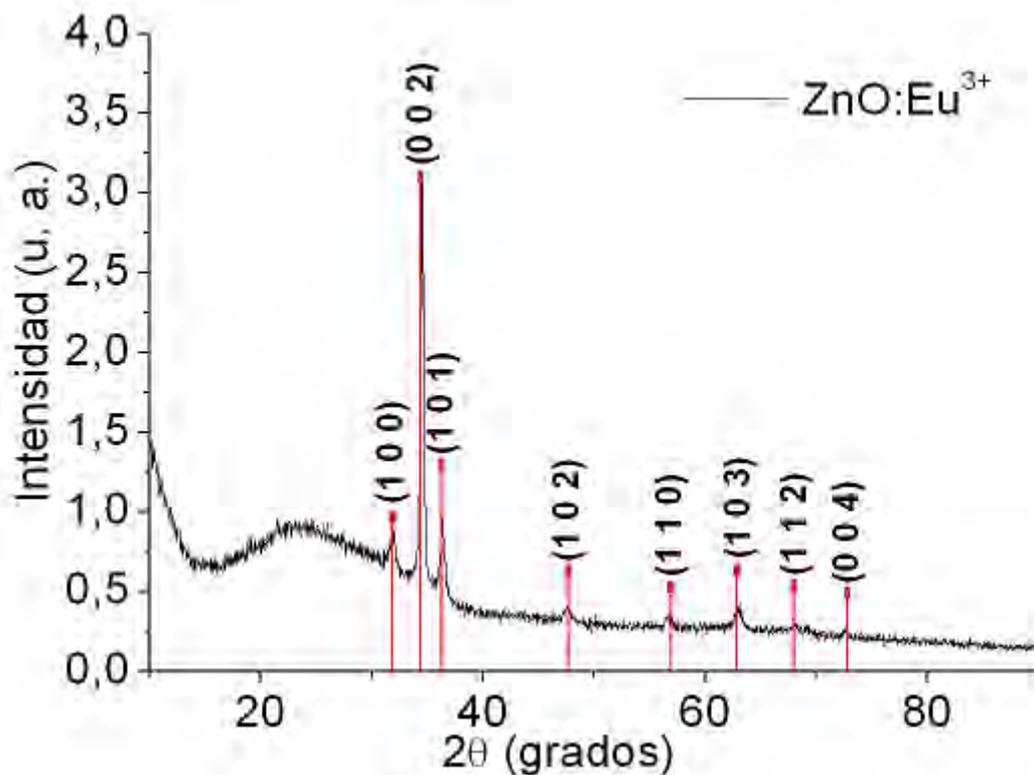


Figura 3.1.1. Difractograma de la película de ZnO contaminada con Eu³⁺ calentada a 500°C por 1 hora.

En el difractograma se identificaron con líneas verticales los picos de difracción $2\theta = 31.86^\circ, 34.51^\circ, 36.33^\circ, 47.58^\circ, 56.76^\circ, 62.82^\circ, 68.00^\circ, 72.59^\circ$ que corresponden a los planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (004). Estos planos coinciden con una de las fases cristalina del ZnO (carta #05-0664), conocida como fase wurtzita.

La banda que se observa entre 15° y 40° se debe al sustrato de vidrio sobre el cual está depositada la película.

3.2 Absorción óptica

Después de llevar a cabo la síntesis del ZnO, se realizó el estudio de absorción óptica a la solución obtenida. En la figura 3.2.1 se muestran los espectros de la solución de ZnO amorfo y de la solución de ZnO amorfo contaminada con Eu^{3+} . La solución a la que se le agregó el Eu^{3+} tiene dos picos que pertenecen a la absorción del Eu^{3+} , uno en 394 nm y otro en 464 nm. Estas longitudes de onda corresponden a las energías de excitación de las transiciones ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$. Al compararse los picos de absorción de ambas transiciones, se observa que en la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ se da la mayor absorción, debido a esto se usará 394 nm como longitud de onda de excitación (λ_{ex}) en los espectros de emisión y medición de tiempo de vida media de la luminiscencia.

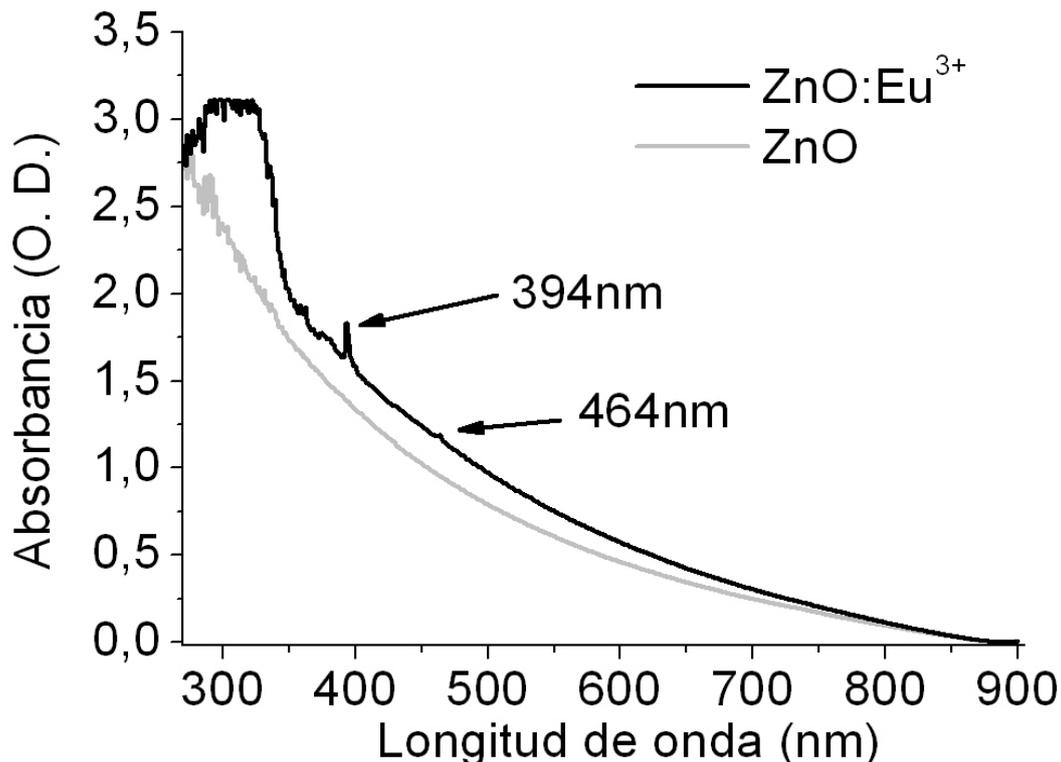


Figura 3.2.1. Espectros de absorción óptica de la solución de ZnO y ZnO Eu^{3+} amorfas.

Los espectros de absorción óptica de las películas de ZnO:Eu^{3+} en fase amorfa y fase wurtzita (figura 3.2.2) y el espesor de las muestras (tabla 3.3.1) serán usados para calcular el coeficiente de absorción óptica $\alpha(\lambda)$ (ecuación 1.13).

En la figura 3.2.2 se muestran los espectros de absorción óptica de las películas de ZnO:Eu³⁺ en fase amorfa y cristalina (wurtzita).

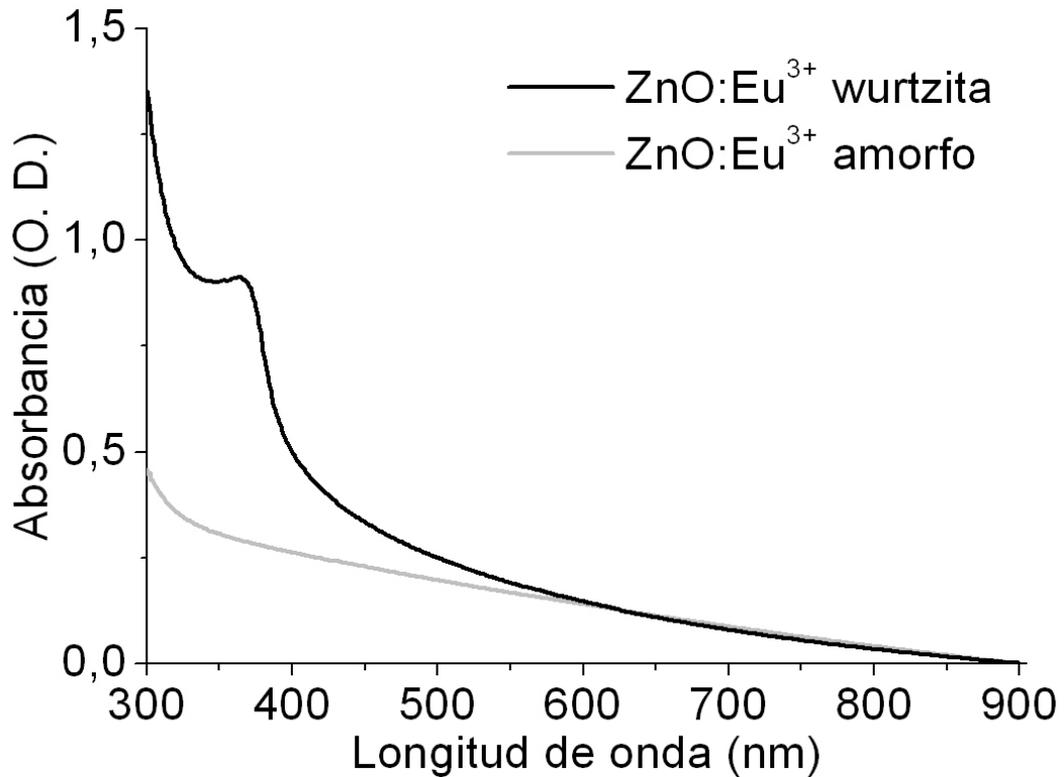


Figura 3.2.2. Espectros de absorción óptica de las películas de ZnO:Eu³⁺ con fase amorfa y fase wurtzita.

En el espectro del ZnO:Eu³⁺ con fase amorfa no se aprecia ninguna banda de absorción, mientras que para la película con fase wurtzita se tiene una banda de absorción que va, aproximadamente, de los 347 nm a los 369 nm y está centrada en 365 nm. Ésta se debe a la energía banda a banda del ZnO [15]. Las transiciones del Eu³⁺ no se observan en estas muestras, debido a lo delgado de la película; es decir, el poco material activo presente.

3.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El espesor de la película se midió con microscopia electrónica de barrido (MEB). En la figura 3.3.1 se muestra la imagen de la película de ZnO:Eu³⁺.

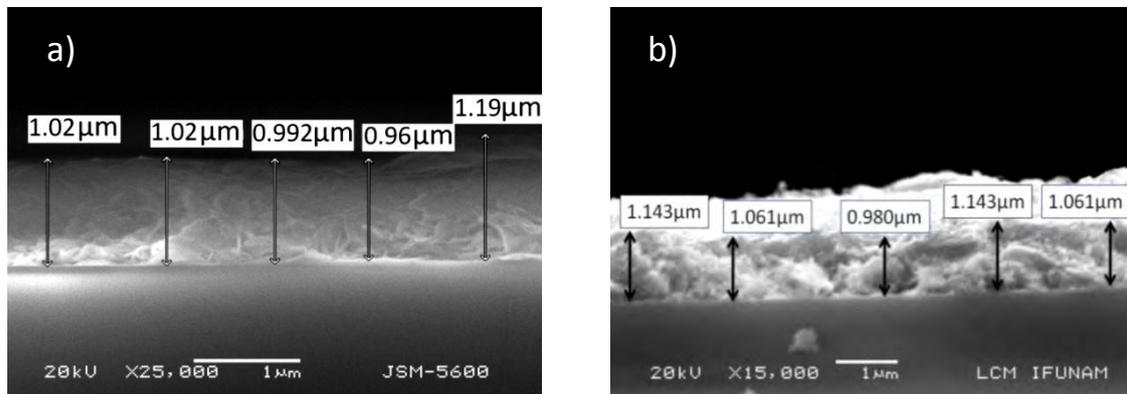


Figura 3.3.1. Micrografías del perfil de la película de ZnO contaminada con Eu³⁺ con fase a) amorfa y b) wurtzita.

El espesor de cada película se midió en 5 zonas diferentes y se promedió. En la figura 3.3.1 se muestran las mediciones. El espesor promedio, con su desviación estándar asociada, se presenta en la tabla 3.3.1.

	Espesor promedio (μm)	Desviación estándar
Película de ZnO:Eu ³⁺ amorfa	1.0364	0.0799
Película de ZnO:Eu ³⁺ wurtzita	1.0776	0.0712

Tabla 3.3.1. Espesor de la película de ZnO:Eu³⁺ fase wurtzita.

3.4 Cálculo de la energía de la banda prohibida

La energía de la banda prohibida o brecha de energía (E_g) se obtuvo de la ecuación [16]:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad 3.1$$

Donde $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción óptica (ecuación 1.13) que se calculó usando el espectro de absorción óptica tanto de la película amorfa como de la cristalina (figura 3.2.2). La energía de los fotones incidentes es $h\nu$ y C es una constante que depende de la movilidad de los excitones. Para obtener el valor de E_g se grafica $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ (figura 3.4.1) y se ajusta una recta en la parte lineal de la curva. El punto de la recta ajustada, que corta al eje de las energías, corresponde a la energía de la banda prohibida E_g .

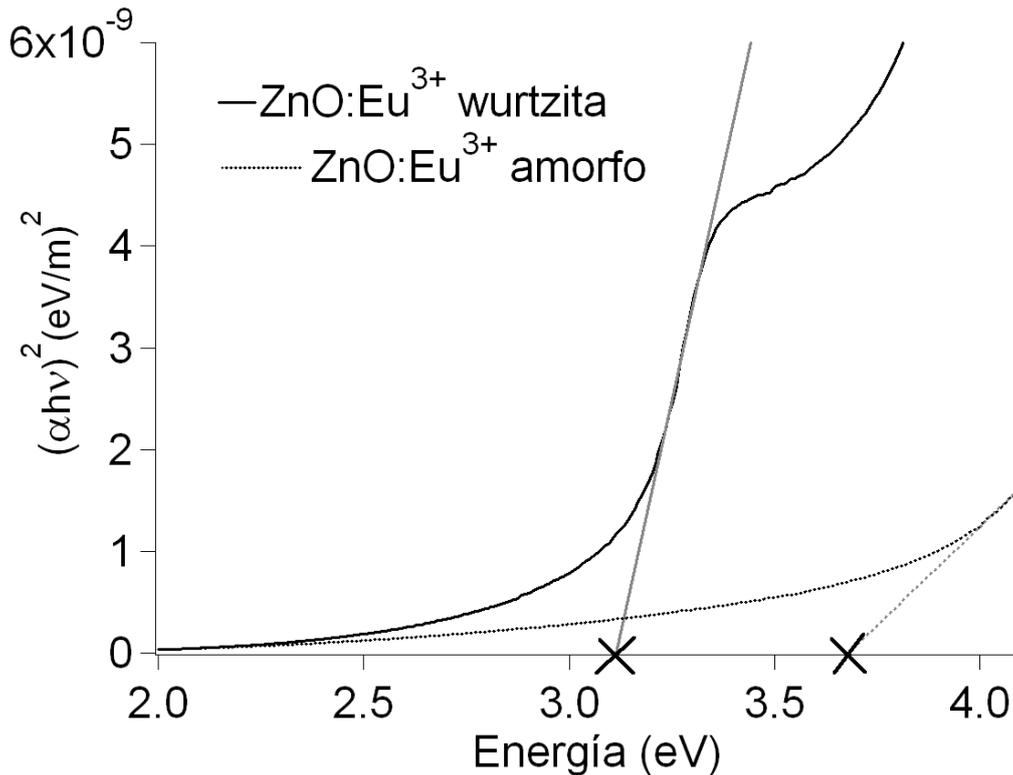


Figura 3.4.1. Cálculo de la brecha de energía del ZnO:Eu³⁺ amorfo y wurtzita.

La recta ajustada es lineal y su ecuación es:

$$Y = B * X + A \quad 3.2$$

En la tabla 3.4.1 se presentan los parámetros A y B de la línea ajustada, para la muestra amorfa y cristalina.

ZnO:Eu ³⁺	A (10 ⁻⁸ eV*m)	B (10 ⁻⁸ m)	χ ²
Amorfo	-1.427 ± 0.067	0.388 ± 0.016	4.754*10 ⁻²¹
Wurtzita	-5.686 ± 0.153	1.826 ± 0.047	1.598*10 ⁻²⁰

Tabla 3.4.1. Valores de las pendientes e intersecciones con el eje de las ordenadas de las rectas ajustadas

La energía de la banda prohibida se obtiene de hacer Y=0 en la ecuación 3.2, entonces X=E_g. El valor de la energía de la banda prohibida (tabla 3.4.2) es de 3.68 ± 0.017 eV para la muestra amorfa, mientras que es de 3.11 ± 0.004 eV para la cristalina.

ZnO:Eu ³⁺	C (10 ⁻⁸ m)	E _g (eV)
Amorfo	0.388 ± 0.016	3.68 ± 0.017
Wurtzita	1.826 ± 0.047	3.11 ± 0.004

Tabla 3.4.2. Valor de la banda prohibida (band gap) de las películas de ZnO:Eu³⁺ en fase amorfa y cristalina.

Cabe mencionar que este método para obtener E_g sólo tiene sentido en materiales cristalinos, por lo que es un abuso del método calcular E_g para un material amorfo, pero es de utilidad para tener una idea de cómo cambió E_g al pasar de amorfo a cristalino.

3.5 Espectroscopia infrarroja (IR)

El estudio de espectroscopia infrarroja se realizó en polvos de ZnO, ZnO:Eu³⁺ amorfos y en ZnO:Eu³⁺ en polvo con fase wurtzita, además de en películas de ZnO:Eu³⁺ amorfas y con fase wurtzita.

En la figura 3.5.1 se exhibe el espectro infrarrojo del polvo de ZnO amorfo (pastilla con KBr). La banda localizada en 3418 cm⁻¹ corresponde al modo vibracional de estiramiento de especies O-H (ν OH). Las bandas que se encuentran en 1580 cm⁻¹ y 1051 cm⁻¹ tienen su origen en el estiramiento antisimétrico y simétrico del C=O, respectivamente, presente en el acetato de zinc [17]. La banda localizada en 1408 cm⁻¹ corresponde al estiramiento de los grupos N-H presentes en el TEA y la de 1338 cm⁻¹ se debe al enlace de la molécula de ácido acético (HOOC-R) [18]. La banda de 474 cm⁻¹ se debe al modo vibracional de estiramiento del ZnO [17].

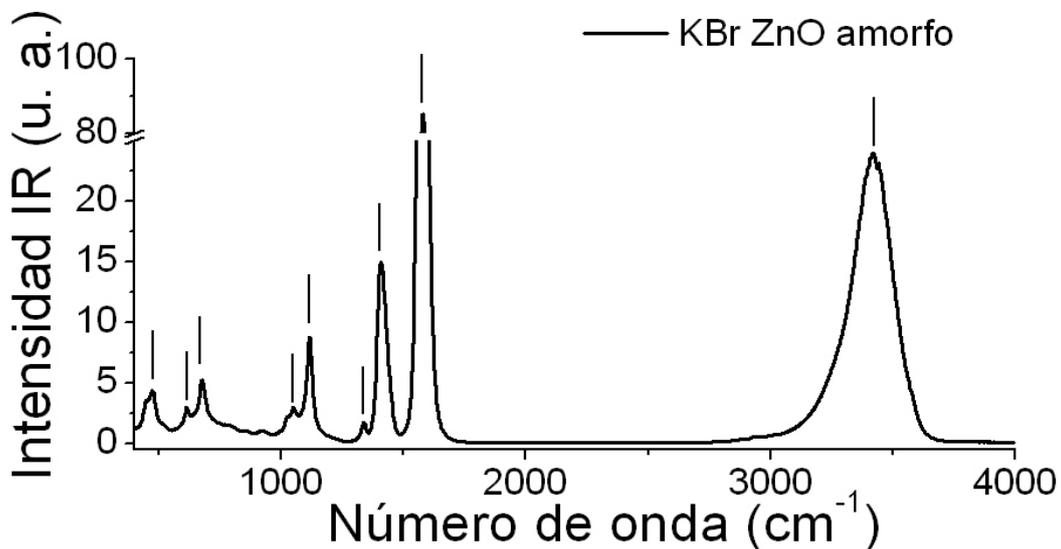


Figura 3.5.1. Espectro infrarrojo de pastilla de KBr ZnO amorfo.

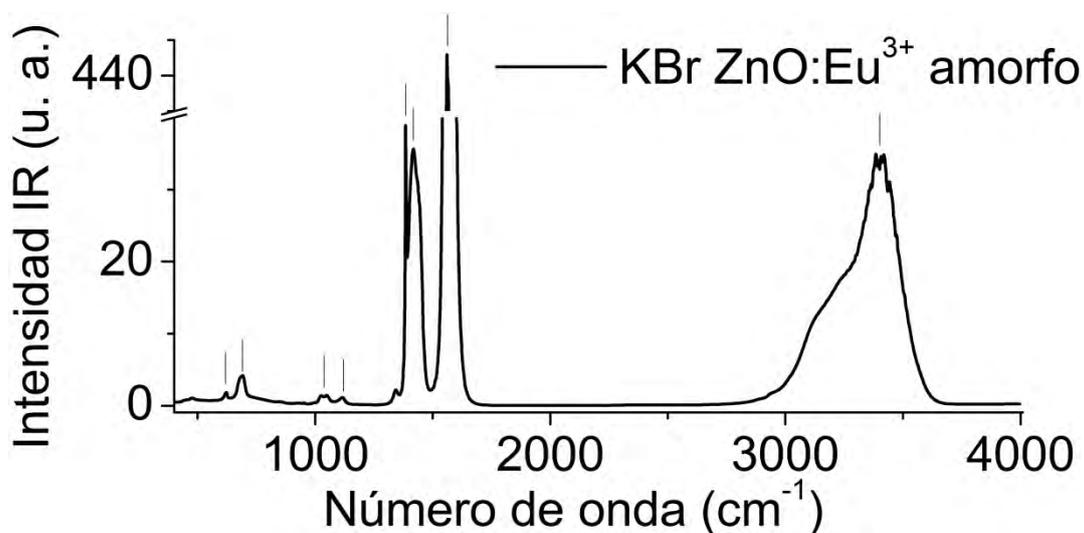


Figura 3.5.2. Espectro infrarrojo pastilla KBr ZnO:Eu³⁺ amorfo.

En la figura 3.5.2 se presenta el espectro infrarrojo del polvo de ZnO:Eu³⁺ amorfo. En este espectro, únicamente se pudieron identificar los modos de vibración que tienen su origen en especies O-H (3418 cm⁻¹), en el estiramiento de los grupos C=O (antisimétrico en 1560 cm⁻¹ y simétrico en 1049 cm⁻¹) y el estiramiento de los grupos N-H (1418 cm⁻¹).

En el caso del polvo de ZnO:Eu³⁺ wurtzita (figura 3.5.3) se tiene un pico dominante en 449 cm⁻¹, debido al estiramiento del ZnO (ν ZnO). Al amplificar 50 veces la región comprendida entre 600 – 4000 cm⁻¹ se identificaron picos. El pico localizado en 3420 cm⁻¹ se atribuye a grupos OH en nano-partículas absorbidas de la atmosfera. El pico en 1556 cm⁻¹ se debe al estiramiento asimétrico del enlace C = O. La banda localizada en 1418 cm⁻¹ es originada por el estiramiento del grupo NH.

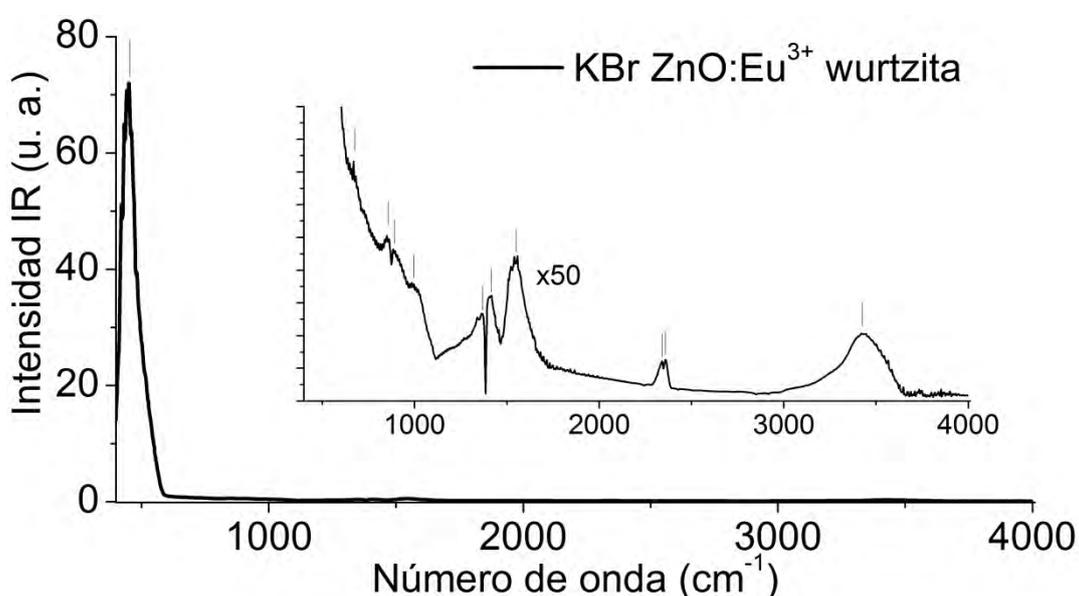


Figura 3.5.3. Espectro infrarrojo pastilla KBr ZnO:Eu³⁺ fase wurtzita.

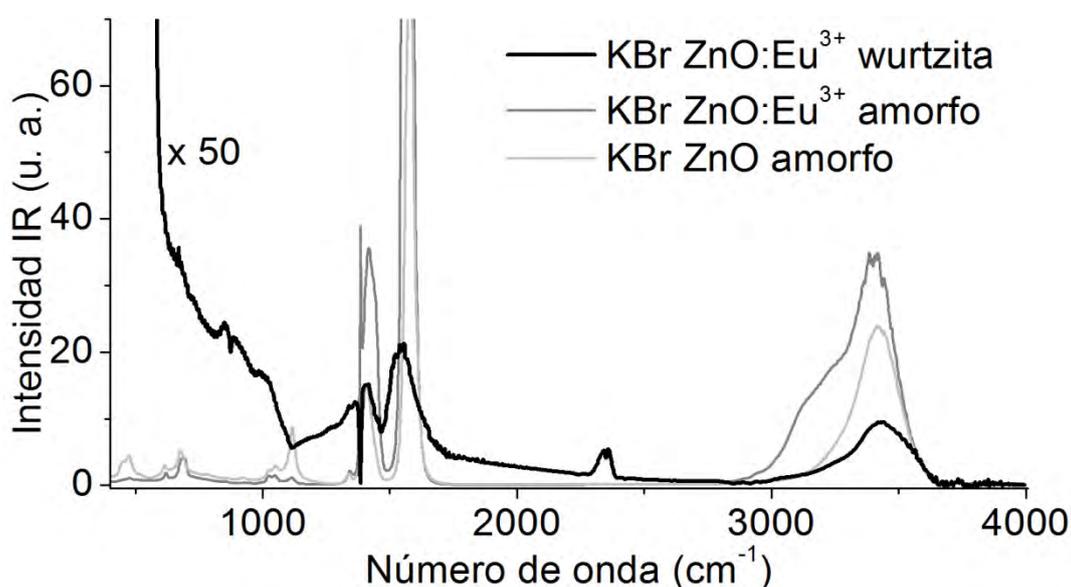


Figura 3.5.4. Comparación entre espectros infrarrojos de pastillas de KBr.

En la tabla 3.5.1 se enlistan los picos presentes en los espectros 3.5.1 y 3.5.2, además de la asignación de modos de vibración y los enlaces moleculares que los originan.

Pastilla ZnO amorfo	Pastilla ZnO:Eu ³⁺ amorfo	Pastilla ZnO:Eu ³⁺ wurtzita	Asignación enlace molecular
cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	
474		449.4	v ZnO
615	621		
679	690	669	
		849	
		883	
		984	
1051	1049		v C=O
1117	1115		
1338			HOOC-R
		1362	
	1385		
1408	1418	1418	v NH
1580	1560	1556	v asimétrico del C=O
		2341	
		2359	
3418	3418	3420	Especies O-H

Tabla 3.5.1 Asignación de modos vibracionales de pastillas de KBr con ZnO amorfo, ZnO:Eu³⁺ amorfo y ZnO:Eu³⁺ fase wurtzita.

En las figuras 3.5.5 y 3.5.6 se despliegan los espectros infrarrojos de las películas de ZnO:Eu³⁺ amorfas y con fase wurtzita, depositadas sobre sustratos de vidrio. Tanto en la muestra amorfa como cristalina se tiene la banda originada por el estiramiento del enlace Si-O (entre 770 y 790 cm⁻¹) y la banda debida al estiramiento del enlace Si-OH (900 - 910 cm⁻¹), ambas bandas son originadas por el sustrato sobre el cual está depositada la película. En la muestra amorfa se identificaron las siguientes bandas: 3371 cm⁻¹, corresponde a especies O-H, en 1394 cm⁻¹ corresponde al estiramiento del enlace C-O y el grupo HOOC-R origina la banda localizada en 1337 cm⁻¹.

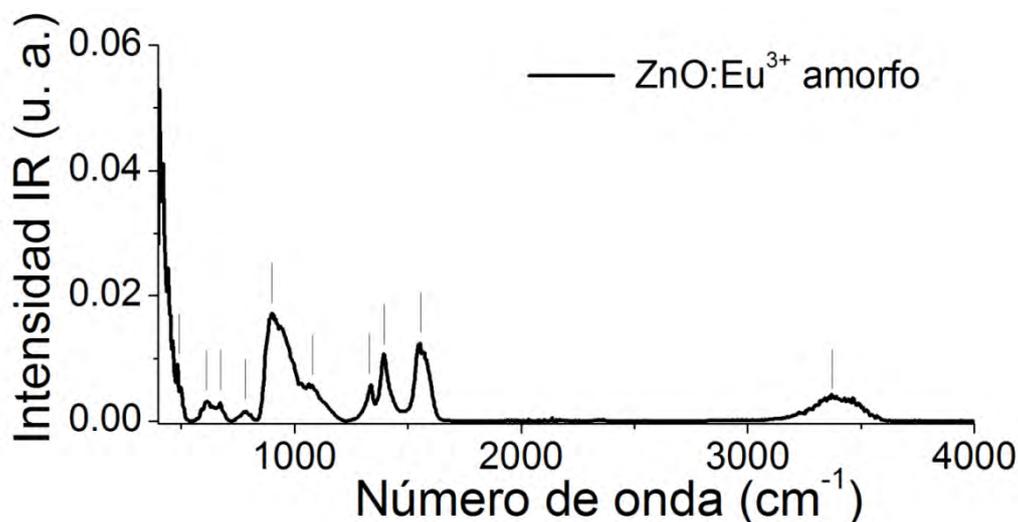


Figura 3.5.5. Espectro infrarrojo de la película de ZnO:Eu³⁺ amorfa.

En la muestra cristalina se aprecia que después del tratamiento térmico desaparece por completo la banda debida a las especies OH. En 1473 cm^{-1} aparece un pico debido a la vibración de flexión tipo scissoring del CH_2 ($\sigma\text{ CH}_2$).

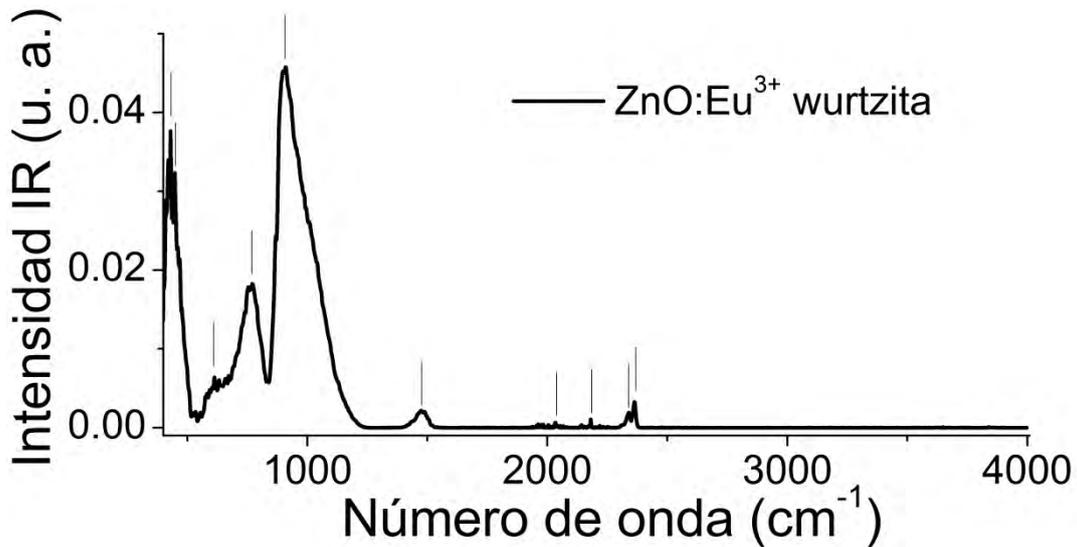


Figura 3.5.6. Espectro infrarrojo de película de ZnO:Eu^{3+} con fase wurtzita.

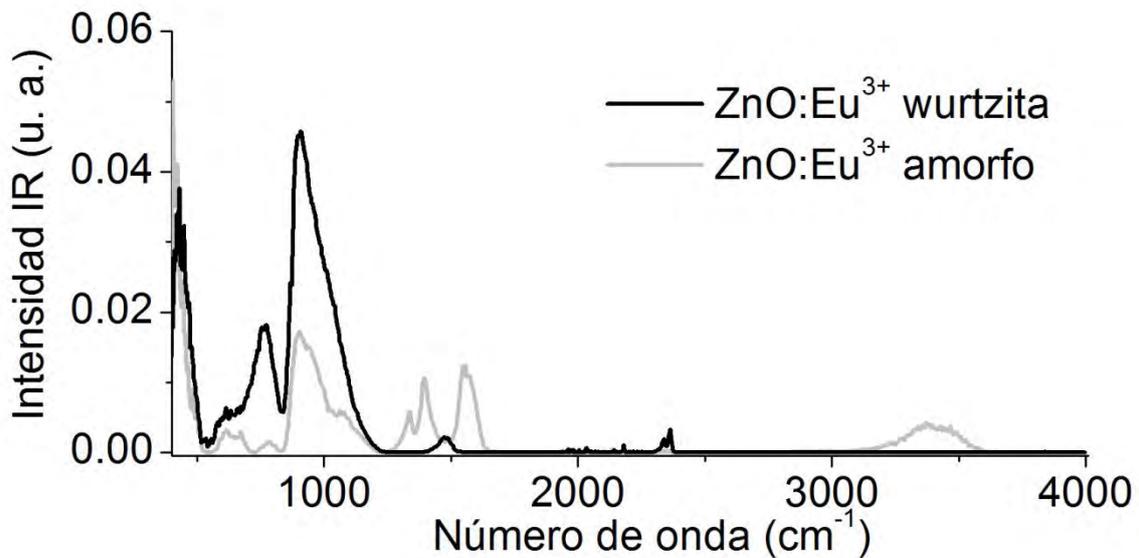


Figura 3.5.7. Espectroinfrarrojo de las películas de ZnO:Eu^{3+} amorfa y wurtzita.

La tabla 3.5.2 muestra los picos de los espectros IR de la película de ZnO:Eu³⁺ amorfa y wurtzita, además de las asignaciones de los enlaces moleculares que los originan.

Película ZnO:Eu ³⁺ amorfa cm ⁻¹	Película ZnO:Eu ³⁺ wurtzita cm ⁻¹	Asignación enlace molecular
	430	
	447	
484		v ZnO
615	613	
671		
789	771	v (Si-O-Si) simétrica
901	908	v (Si-OH)
1065		
1337		HOOC-R
1394		v C-O
	1473	σ tipo scissoring del CH ₂
1555		
	2033	
	2181	
	2340	
	2363	
3371		Especies O-H

Tabla 3.5.2. Asignación de modos vibracionales para las películas en fase amorfa y fase wurtzita.

3.6 Luminiscencia

En esta sección se presentan los espectros de emisión y excitación de las películas de ZnO:Eu³⁺, excitando los niveles *f-f* del Eu³⁺, además de mostrar la evolución de la luminiscencia en las películas al pasar de fase amorfa a cristalina.

En la figura 3.6.1 se puede observar la luminiscencia de la película al excitar en 394 nm, que corresponde a la transición radiativa ⁷F₀ → ⁵L₆ del Eu³⁺ [19].

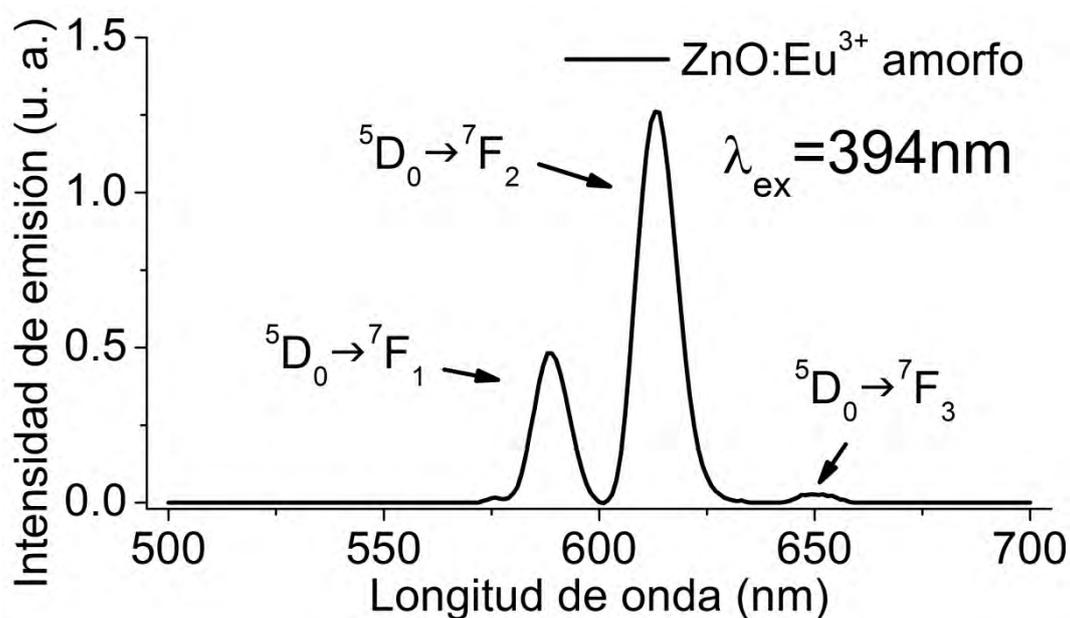


Figura 3.6.1. Espectro de emisión del ZnO:Eu³⁺ amorfo. Usando una $\lambda_{ex}=394\text{nm}$.

En la figura 3.6.1 se observan tres bandas. La banda en 588 nm se debe a la transición dipolar magnética ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ [4, 19], que como ya se dijo, esta transición es independiente del sitio de simetría donde se aloja el Eu^{3+} . La banda centrada en 614 nm corresponde a la transición dipolar eléctrica ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [4, 19], ésta es una transición prohibida, pero se vuelve permitida cuando el Eu^{3+} se encuentra en un sitio de baja simetría. La banda localizada en 649 nm es originada por la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ [19].

En la figura 3.6.2 se presenta el espectro de emisión de la película de ZnO:Eu^{3+} fase wurtzita y en la figura 3.6.3 la comparación con el espectro de la película amorfa.

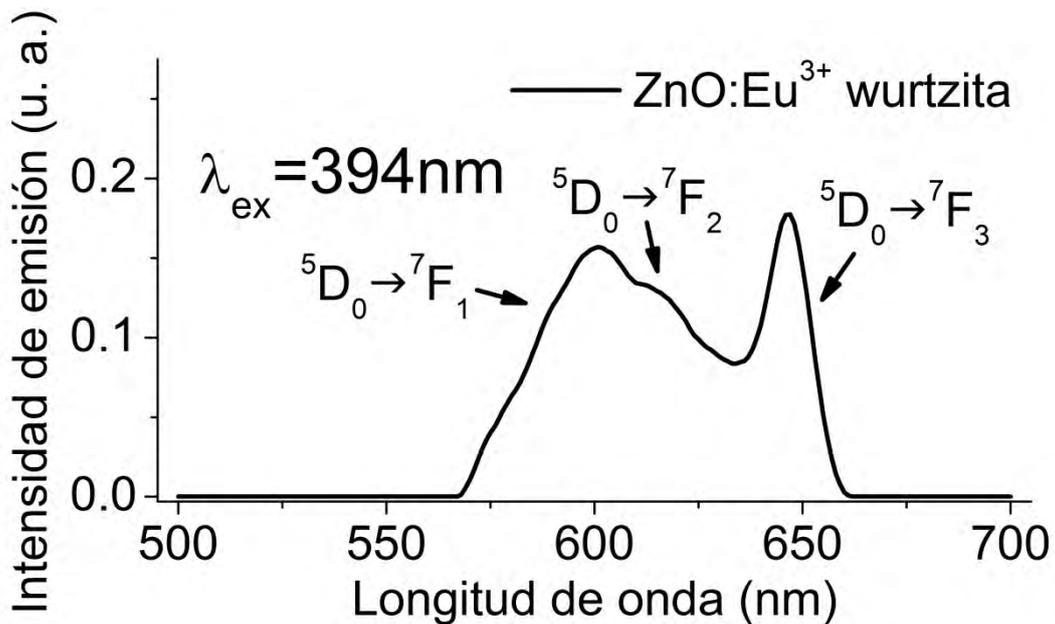


Figura 3.6.2. Espectro de emisión de la película de ZnO:Eu^{3+} fase wurtzita.

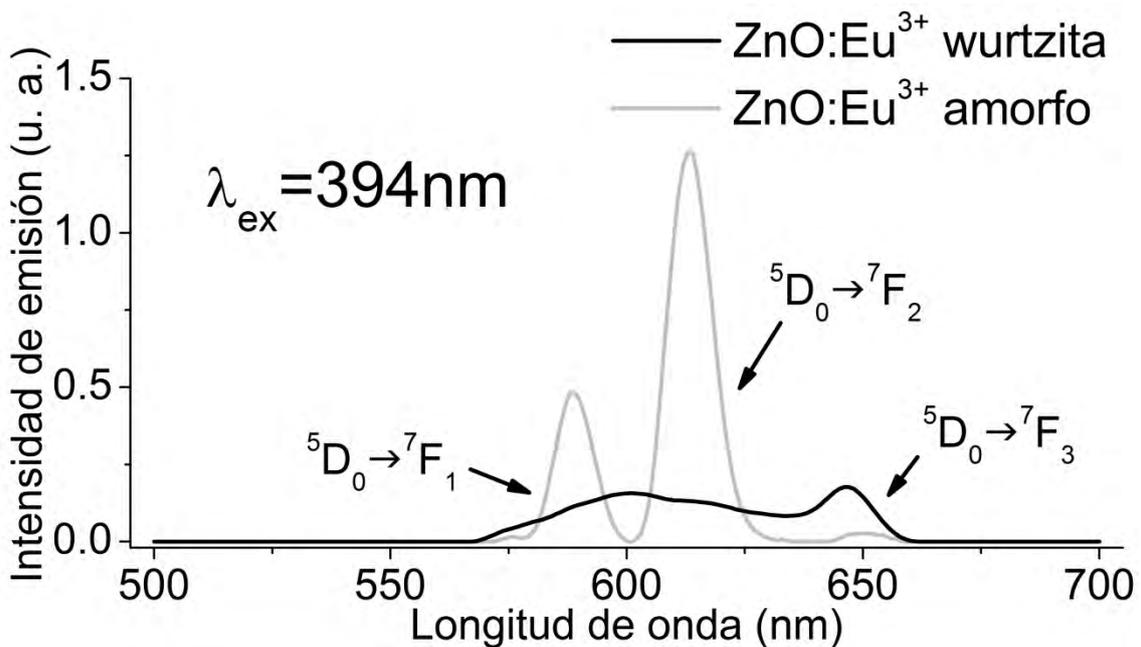


Figura 3.6.3. Espectros de emisión de la película de ZnO:Eu^{3+} amorfa y cristalina.

Como se mencionó en el capítulo 1, la razón de asimetría puede dar cuenta del cambio del sitio de simetría del Eu^{3+} en la matriz de ZnO al pasar de amorfa a cristalina. En la figura 3.6.3 se aprecia que la intensidad de la transición hipersensible $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, disminuye fuertemente después del tratamiento térmico. Al calcular la razón de asimetría (tabla 3.6.1) vemos que ésta decrece al cristalizar la muestra, por lo que concluimos que el ión Eu^{3+} pasa a un sitio de mayor simetría en la estructura cristalina del ZnO después del tratamiento térmico. Ocasionando que la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ se vuelva menos probable.

Espectro de emisión ($\lambda_{\text{ex}} = 394\text{nm}$)	Intensidad de Emisión en 588 nm $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	Intensidad de Emisión en 614 nm $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	Razón de asimetría $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
ZnO:Eu ³⁺ amorfo	0.48	1.26	2.625
ZnO:Eu ³⁺ wurtzita	0.11	0.13	1.182

Tabla 3.6.1. Razón de asimetría.

Se tomaron espectros de excitación, observando en las bandas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ que corresponden a las longitudes 588 nm y 614 nm, respectivamente. En las figuras 3.6.4 y 3.6.5 se puede ver el cambio de la excitación en la película al pasar de amorfa a cristalina. En ambos casos se observan dos excitaciones, una en 394 nm y otra en 464 nm. La banda que muestra mejor respuesta es la centrada en 394 nm. Esto concuerda con lo que se observó en la figura 3.2.1, la excitación en 394 nm es la que nos da la mayor emisión de fotones.

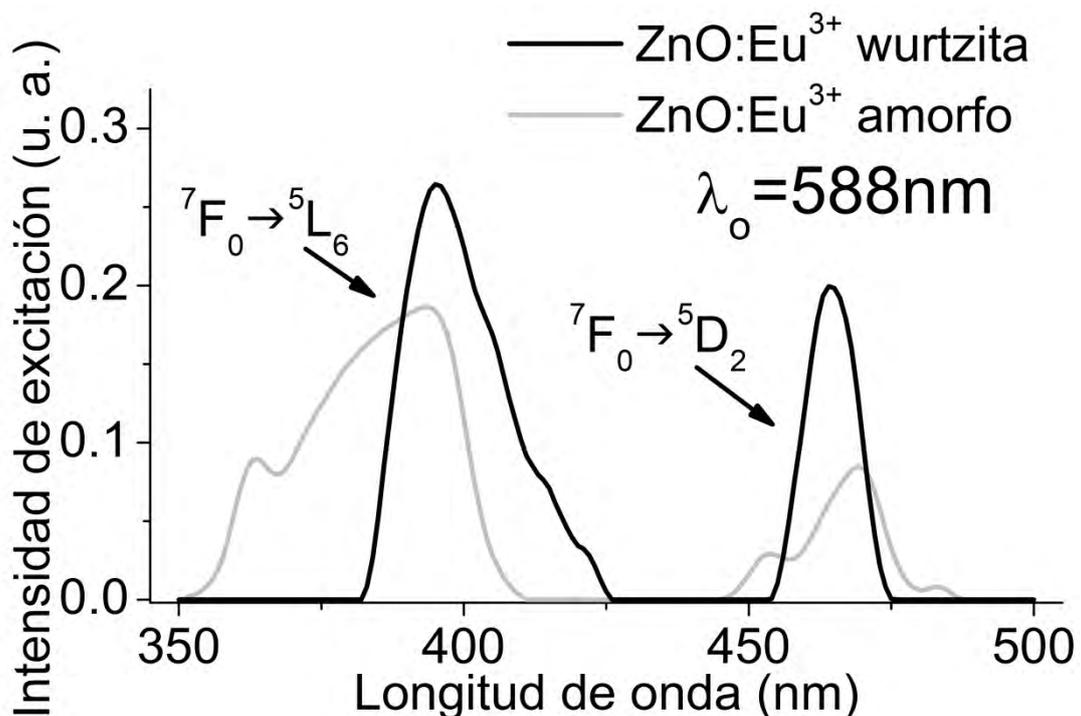


Figura 3.6.4. Espectros de excitación de la muestra amorfa y cristalina ($\lambda_0=588\text{nm}$).

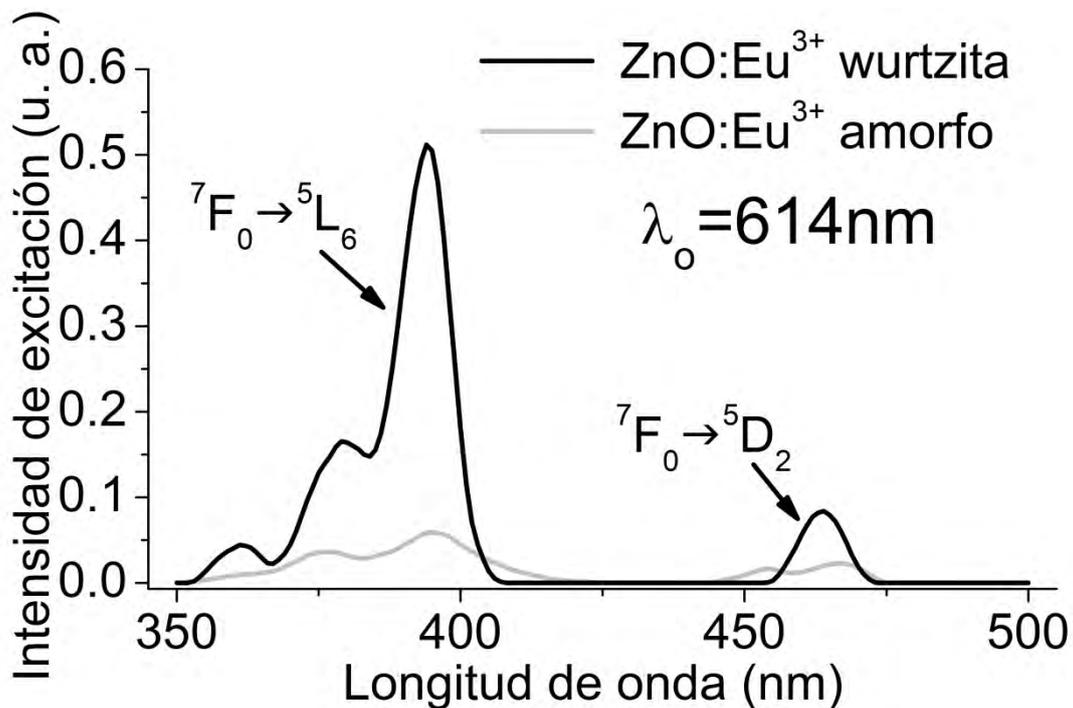


Figura 3.6.5. Espectros de excitación de la muestra amorfa y cristalina ($\lambda_o=614\text{nm}$).

3.7 Tiempo de vida media

Por último se presenta el tiempo de vida medio de la luminiscencia debida al decaimiento de la emisión hipersensible ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ localizada en 614 nm.

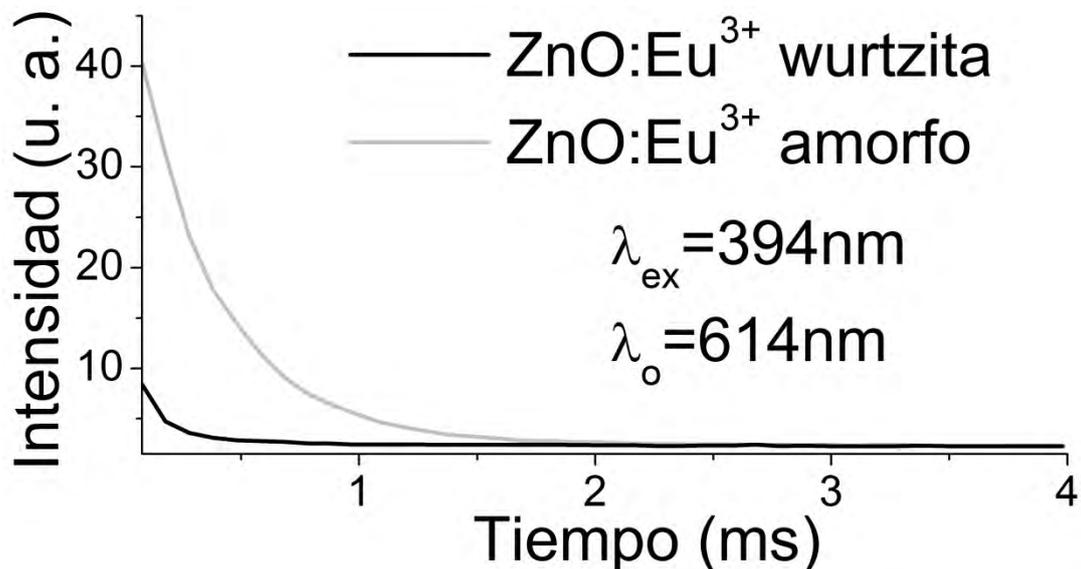


Figura 3.7.1. Decaimiento de la intensidad luminosa de la banda de emisión localizada en 614nm (excitando en 394nm).

En la figura 3.7.1 se observan las curvas de decaimiento de la muestra amorfa y cristalina, excitando en 394 nm y observando en 614 nm. Este decaimiento corresponde a la emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

El tiempo de vida de la luminiscencia, τ , se obtiene a partir de la ecuación 1.17. Esta ecuación nos dice que el proceso de decaimiento de la intensidad luminosa, $I(t)$, ocurre de manera exponencial. Para obtener τ , se aplicó el logaritmo natural a las curvas de decaimiento de la figura 3.7.1. En la figura 3.7.2 se puede apreciar que $\ln(I(t))$ está conformado por dos rectas de diferentes pendientes. Esto indica que, para cada curva, se tienen dos tiempos de vida de la luminiscencia, uno lento y uno rápido. En este caso, la intensidad luminosa se puede describir como:

$$I(t) = A_1 * \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 * \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad 3.3$$

Para cada curva de la figura 3.7.1 se obtuvieron los tiempos de vida de la luminiscencia τ_1 y τ_2 , esto se hizo usando el programa OriginPro 7.5.

En la figura 3.7.2, la intensidad luminosa de la muestra amorfa tiene dos tiempos de vida. La luminiscencia con un tiempo de vida $\tau_1 = 0.339$ ms corresponde a iones Eu^{3+} en sitios más asimétricos que los que tienen un tiempo de vida $\tau_2 = 16.07$ ms. Al cristalizar la muestra ocurren dos cosas: por un lado, un grupo de iones Eu^{3+} pasan a ocupar lugares más simétricos dentro de la red cristalina, volviéndose más prohibida esta transición, y por lo tanto, alargándose su tiempo de vida ($\tau_2 = 21.95$ ms); por otro lado, un grupo de iones Eu^{3+} ocupa sitios aún más asimétricos dentro de la red y acorta el tiempo de vida de su luminiscencia ($\tau_1 = 0.109$ ms).

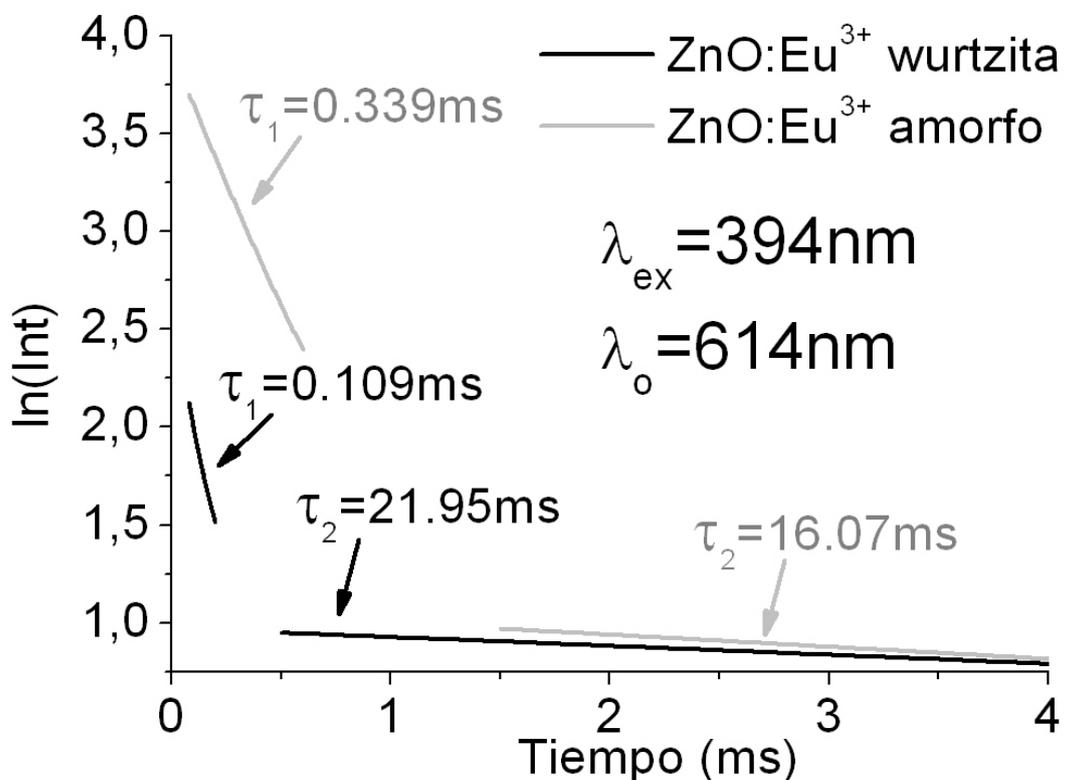


Figura 3.7.2. Tiempo de vida de la luminiscencia.

En la tabla 3.7.1 se presenta el tiempo de vida media de la componente lenta y de la componente rápida, para la muestra amorfa y cristalina.

	Componente rápida	Componente lenta	χ^2
	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	
ZnO:Eu ³⁺ amorfo	0.339±0.003	16.07±4.18	0.02462
ZnO:Eu ³⁺ wurtzita	0.109±0.003	21.95±2.37	0.00506

Tabla 3.7.1. Vidas medias de la emisión para la muestra amorfa y cristalina (λ_{ex} =394nm, λ_o =614nm)

Capítulo 4. Conclusiones

1. El tratamiento térmico de 1h a 500°C fue efectivo para producir la fase cristalina wurtzita de las películas delgadas de ZnO:Eu³⁺. Los espectros de difracción de rayos X lo prueban.
2. El valor de la energía de la banda prohibida, E_g , de la película de ZnO:Eu³⁺ es de 3.11 ± 0.004 eV. Este valor es menor al reportado en la literatura que es de 3.4 eV para el ZnO.
3. Con respecto al estudio IR, lo primero que notamos es que la banda originada por los grupos OH (encontrados en los solventes usados para preparar las películas) desaparece después del tratamiento térmico. Tanto en pastillas como en películas se encontraron los modos vibracionales: ν ZnO, ν antisimétrico del C=O presente en el acetato de zinc, un enlace débil de la molécula de ácido acético (HOOC-R).
4. El espectro de absorción de la solución de ZnO:Eu³⁺ revela bandas delgadas que corresponden a las transiciones radiativas ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (394 nm) y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (464 nm) del Eu³⁺. La banda centrada en 365 nm corresponde a la energía banda a banda del ZnO.
5. En los espectros de emisión de las películas amorfas y cristalinas se exhiben las transiciones radiativas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (588 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (614 nm) y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (649 nm). La razón de asimetría (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) decrece al cristalizar la muestra. Esto indica que el Eu³⁺ pasa a ocupar sitios de mayor simetría dentro de la estructura cristalina del ZnO.
6. Se constató que el Eu³⁺ pasa a ocupar sitios de mayor simetría, después de cristalizar las películas de ZnO:Eu³⁺, al medir el tiempo de vida media de la luminiscencia. Se encontró que las curvas de decaimiento de la luminiscencia, tanto en la muestra amorfa como cristalina, se componían de dos componentes de decaimiento, cada una con su tiempo de vida τ . Los tiempos

de vida de la muestra amorfa son 0.339 ± 0.003 ms, al que se le llamó tiempo de vida corto, y 16.07 ± 4.18 ms, a este se le llamó tiempo de vida largo. Al cristalizar la muestra el tiempo de vida corto disminuyó aún más, 0.109 ± 0.003 ms, mientras que el tiempo de vida largo aumentó 21.95 ± 2.37 ms. Esto indica que algunos iones Eu^{3+} , que se encontraban en sitios de poca simetría, pasaron a ocupar lugares de mayor simetría, alargando el tiempo de vida de la luminiscencia. Mientras que otros iones Eu^{3+} , que ya de por sí estaban en sitios de poca simetría, pasaron a lugares más asimétricos, acortando aún más su tiempo de vida luminiscente. Al cristalizar la muestra la intensidad luminiscente disminuyó. Esto se debió a que al tener un mejor acomodo el Eu^{3+} en la matriz de ZnO la probabilidad de transiciones radiativas disminuyó.

Bibliografía

- [1] R. Tena Zaena, “El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas”; Tesis Doctoral, Universidad de Valencia, España (2004).
- [2] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer. “Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials”; Springer-Verlag, Berlin (2005).
- [3] J. A. Martínez Zúñiga, “Estudio de confinamiento cuántico de PZT sobre Eu^{3+} en muestras sol-gel”; Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México (2007).
- [4] T. Kano, Editado por: W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, “Fundamentals on Phosphors”; Taylor and Francis Group LLC, E.U.A. 2nd ed. (2007).
- [5] J. Chen, J. Wang, F. Zhang, D. Yan, G. Zhang, R. Zhuo and P. Yan, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 105306 (2008).
- [6] www.smf.mx/boletin/2006/Bol-20-1/Articulos/sol-gel.htm
- [7] R. W. Jones, “Fundamental Principles of Sol-Gel Technology”; 1st Ed., London: Inst. of Metals (1989).
- [8] C. J. Brinker, G. W. Scherer, “Sol-gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing”; Academic Press, E.U.A., 1st ed. (1990).
- [9] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, J.R. Vyvyan, “Introduction to Spectroscopy”; Brooks/Cole, USA (2009).
- [10] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, “Principios de análisis instrumental”, McGraw Hill, España (2001).
- [11] J. R. Lakowicz, “Principles of fluorescence spectroscopy”; Springer (2006).
- [12] Manual del Operador, Espectrofotómetros SPECTRONIC® GENESYS™ Spectronic Instruments, Inc. (1996).
- [13] J. A. Martínez Zúñiga, “Obtención de películas delgadas de PZT:Eu³⁺ por la vía sol-gel y estudio luminiscente de la impureza”; Tesis de Licenciatura; Facultad de Ciencias; UNAM (2005).
- [14] L. A. Romero Miranda, “Estudio de luminiscencia en películas nanoestructuradas de SiO₂:DR1 y películas nanoestructuradas de PMMA:DR1, como función de la orientación dipolar por Efecto Corona”; Tesis de Licenciatura; Facultad de Ciencias; UNAM (2007).
- [15] M. Zhong, G. Shan, Y. Li, G. Wang, Y. Liu, Materials Chemistry and Physics 106, 305–309 (2007).

- [16] G.G. Valle, P. Hammer, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004).
- [17] X.L. Cheng, H. Zhao, L.H. Huo, S. Gao, J.G. Zhao, *Sensors and Actuators B* 102, 248–252 (2004).
- [18] M. N. Kamalasanan, S. Chandra, *Thin Solid Films* 288, 112-115 (1996).
- [19] M. Peres, A. Cruz, S. Pereira, M. R. Correia, *et al.*, *Applied Physics A* 88, 129–133 (2007).

...All those moments will be lost in time, like tears in rain.

Time to die.¹

¹ *Blade Runner, Ridley Scott, 1982.*