



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIOS DE LUMINISCENCIA EN PELICULAS  
DELGADAS SOL-GEL DE  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ .

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A :

SHEILA NATHANYA FLORES DURÁN



DIRECTOR DE TESIS:  
DR. JORGE ALFONSO GARCÍA MACEDO

2010



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 de la alumna

Flores  
Duran  
Sheila Nathanya  
(595) 955-54-91  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
40207364625

### 2. Datos del tutor

Dr  
Jorge Alfonso  
García  
Macedo

### 3. Datos del sinodal 1

Dr  
Roberto  
Ortega  
Martínez

### 4. Datos del sinodal 2

M en C  
Raúl Wayne  
Gómez  
Y Gonzáles

### 5. Datos del sinodal 3

Dr  
Gerardo Jorge  
Vazquez  
Fonseca

### 6. Datos del sinodal 4

Dr  
Alfredo  
Franco  
Pérez

### 7. Datos del trabajo escrito

Estudios de Luminiscencia en películas delgadas Sol-Gel de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$   
39p  
2010

# Agradecimientos

Al Dr. Jorge García gracias por compartir conmigo un pedacito de su sabiduría y por todo el apoyo que me ha brindado, a la Dra. Guadalupe Valverde que me enseñó pacientemente el camino para poder empezar este trabajo.

Pá, que me das tu apoyo para poder perseguir mis sueños, eres mi ejemplo, mi héroe. Má, que has luchado por mí y mis hermanos, me has enseñado a no rendirme jamás y a seguir adelante sin no importar que obstáculos aparezcan en el camino. A mis hermanos que demuestran que querer es poder.

A la Oficina Martín Herrera, Liliana Corona, Marco Muñoz, Omar Mendoza, Ulises, Benoni Martínez, Abraham Alba, Nidia Taylor, Laura García y Paola Fuentes por siempre... que sin ellos simplemente no estaría aquí.

Y a los proyectos CONACYT 79781, NSF-CONACYT, PUNTA, RedNyN y PAPIIT IN107510. Agradezco el apoyo otorgado por la beca CONACYT. Agradezco también al M. en C. Manuel Aguilar-Franco (DRX), M. en C. Jaqueline Cañetas Ortega (MEB) y al técnico Diego Quiterio (preparación de las muestras para los estudios de MEB).

# Índice

<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1</b>	
<b>Antecedentes</b>	<b>2</b>
1.1 El TiO <sub>2</sub>	
1.1.1 Estructura de los nanomateriales de TiO <sub>2</sub> .	2
1.2 El Eu <sup>3+</sup>	3
1.3 Luminiscencia	4
1.3.1 Luminiscencia intrínseca	4
1.3.2 Luminiscencia extrínseca	5
1.4 Los procesos radiativos y no-radiativos	6
1.5 El proceso Sol-Gel	9
<b>Capítulo 2</b>	
<b>Desarrollo Experimental</b>	<b>11</b>
2.1 Espectroscopia Óptica	11
2.2 Difracción de rayos X (XRD)	13
2.3 Absorción Óptica (AO)	14
2.4 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	17
<b>Capítulo 3</b>	
<b>Resultados Experimentales, Discusión y Conclusiones</b>	<b>19</b>
3.1 Difracción de rayos X en películas delgadas de TiO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	19
3.2 Espectroscopia Óptica en películas delgadas de TiO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	20
3.2.1 TiO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	21
3.2.2 TiO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> PF127	23
3.2.3 TiO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	26
3.3 Absorción Óptica en películas delgadas de TiO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	31
3.4 Espectroscopia Infrarroja FTIR	34
Conclusiones	37
<b>Bibliografía</b>	<b>38</b>

# Resumen

En este trabajo se presentan los estudios realizados en películas delgadas de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127 y  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$   $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  producidas por el proceso Sol-Gel. Dichos estudios están conformados por diversas técnicas como son: Luminiscencia, Absorción Óptica (AO), Difracción de Rayos X (XRD) y Espectroscopia Infrarroja (IR). Estas muestras recibieron un tratamiento térmico de  $600^\circ\text{C}$  durante una hora, con la intención de observar la fase cristalina anatasa del  $\text{TiO}_2$ .

A través de la técnica de XRD se observaron las estructuras cristalinas presentes en las películas. Se encontró en la muestra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$   $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  la fase anatasa, mientras que las muestras de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127 permanecieron amorfas.

Utilizando la técnica de luminiscencia se observó que la intensidad de las transiciones mejoró después de que las películas recibieron el tratamiento térmico. A partir de la relación de intensidades de las transiciones  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  y  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$  se observó que el  $\text{Eu}^{3+}$  puede ser utilizado como sonda espectroscópica, ya que al comparar los cambios en estas intensidades, podemos conocer los aspectos de acomodo de la red cristalina.

Se obtuvieron los espectros de absorción óptica de las muestras en un intervalo de 300nm a 900nm. La muestra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  presenta un máximo de absorción en 331nm, la muestra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127 presenta tres máximos de absorción en 317nm, 395nm y 626nm y la muestra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$   $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  presentó dos máximos de absorción en 364nm y 367nm. Adicionalmente se obtuvo el band gap para las muestras de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127, que tienen un valor de 3.0eV y 3.5eV, respectivamente.

Se identificaron los modos vibracionales del EtOH en  $422\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$  en  $430\text{cm}^{-1}$  y  $445\text{cm}^{-1}$ , Red Ti-O en  $474\text{cm}^{-1}$  y  $488\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Ti-O}}$  en  $567\text{cm}^{-1}$ , el enlace C-H vib en  $1396\text{cm}^{-1}$ , el enlace C-H simétrico en  $2851\text{cm}^{-1}$  y  $2959\text{cm}^{-1}$ , el enlace anti simétrico en  $2920\text{cm}^{-1}$  y el enlace OH en  $3161\text{cm}^{-1}$  para la muestra de KBr con  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  amorfa. Para la muestra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  con fase cristalina, se identificaron los modos vibracionales del  $\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$  (anatasa) en  $440\text{cm}^{-1}$ ,  $447\text{cm}^{-1}$  y  $484\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Ti-O}}$  en  $565\text{cm}^{-1}$ ,  $581\text{cm}^{-1}$  y  $593\text{cm}^{-1}$ , el enlace C-H vib en  $1362\text{cm}^{-1}$ ,  $1375\text{cm}^{-1}$ ,  $1396\text{cm}^{-1}$  y  $1419\text{cm}^{-1}$ , el Ti-OH ( $\delta_{\text{OH}}$ ) en  $1649\text{cm}^{-1}$ , el enlace C-H simétrico en  $2853\text{cm}^{-1}$  y  $2962\text{cm}^{-1}$  y el enlace anti simétrico en  $2920\text{cm}^{-1}$ .

# Capítulo 1

## Antecedentes.

### 1.1 El $\text{TiO}_2$

El dióxido de Titanio ha recibido mucha atención debido a su estabilidad química, no toxicidad y bajo costo. Como resultado de su alto índice de refracción, es usado como capa anti reflectora en celdas solares y en muchos dispositivos ópticos de películas delgadas <sup>[1]</sup>.

El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor tipo n, los semiconductores pueden ser excitados por luz con una energía mayor que la de la banda de conducción y se forma un par electrón-hueco energético. Esta energía puede ser usada eléctricamente (celdas solares), químicamente (catálisis fotoquímica), entre otras.

#### 1.1.1 Estructura de los nanomateriales de $\text{TiO}_2$ .

El  $\text{TiO}_2$  tiene tres formas cristalinas, que son: anatasa, rutilo y brookita. La estructura cristalina de interés para este trabajo es la anatasa.

En la fig. 1.1 se muestra la estructura de la celda unitaria de la anatasa  $\text{TiO}_2$ . Esta estructura se puede describir en términos de cadenas octaédricas de  $\text{TiO}_2$  (al igual que el rutilo), donde cada ión de  $\text{Ti}^{4+}$  está rodeado por un octaedro de seis iones de  $\text{O}^{2-}$ . Las estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$  difieren en la distorsión de cada octaedro y por el patrón de montaje de la cadena octaédrica. En el rutilo, el octaedro muestra una ligera distorsión ortorrómbica; en la anatasa, el octaedro está significativamente distorsionado de tal forma que su simetría es menor que la ortorrómbica. En la estructura del rutilo, cada octaedro está en contacto con 10 octaedros vecinos, mientras que, en la estructura de la anatasa, cada octaedro está en contacto con ocho vecinos (ver fig. 1.1). Estas diferencias estructurales producen diferentes densidades de masa y estructuras de las bandas electrónicas. El ancho de banda indirecto para la anatasa es de 3.2 eV. <sup>[2]</sup>



Fig.1.1 Estructuras cristalinas de la anatasa.

## 1.2 El $\text{Eu}^{3+}$ .

El europio forma parte del grupo de los lantánidos (o tierras raras) y se considera como uno de los elementos más reactivos dentro de este grupo. Su número atómico es 63 y su configuración electrónica es  $[\text{Xe}]4f^7 6s^2$ ; posee una estructura cristalina de tipo cúbica centrada en el cuerpo o bcc por sus siglas en inglés

Esta tierra rara tiene en la capa 4f seis electrones y puede encontrarse en estado divalente o trivalente; la forma divalente del europio emite en el azules mientras que el europio trivalente emite en el rojo. La forma divalente del europio es paramagnética por la presencia de electrones no apareados.<sup>[3]</sup>

El ión trivalente del europio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) es de gran interés para los espectroscopistas, no solo por su moderada luminiscencia en la región espectral roja. En base a las reglas de selección, el número de líneas observado para las transiciones  ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_j$  ( $j=0, 1, 2, 3, 4$ ) en el espectro de excitación y las transiciones  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_j$  en el espectro de emisión se pueden utilizar para determinar el sitio de simetría.

En el espectro de emisión, la intensidad de la transición  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  es muy sensible a pequeños cambios en la primera esfera de coordinación del ion lantánido. Esta es conocida como una transición hipersensible. La transición hipersensible correspondiente para un espectro de excitación es la transición  ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_2$ . Las transiciones hipersensibles reflejan no solo cambios estructurales en la primera esfera de coordinación, sino también cambios químicos.<sup>[4]</sup>

El ión de europio  $\text{Eu}^{3+}$  es un activador en fósforos muy eficiente, sobre todo en los 254nm. Comúnmente, este ión emite en el rojo excitándolo del estado base  ${}^5\text{D}_0$  al estado  ${}^7\text{F}_j$ , aunque también es posible la emisión en el azul por medio de la transición  ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ .



### **1.3 Luminiscencia.**<sup>[5]</sup>

La luminiscencia es el fenómeno en el que los estados electrónicos de un sólido son excitados por alguna energía proveniente de una fuente externa y la energía de excitación es liberada como luz. Cuando la energía proviene de una luz incidente sobre el material, el fenómeno es conocido como fotoluminiscencia.

La fotoluminiscencia se divide en dos tipos principalmente, conocidos como luminiscencia intrínseca y extrínseca.

#### **1.3.1 Luminiscencia Intrínseca**

Como su nombre lo indica, esta es la luminiscencia propia del material y se divide en tres tipos (1) banda a banda, (2) luminiscencia por excitón, y (3) luminiscencia cruzada.

##### (1) Luminiscencia Banda a Banda

La luminiscencia perteneciente a la transición banda a banda, es decir, a la recombinación de un electrón en la banda de conducción con un hueco en la banda de valencia, se puede observar en cristales muy puros a temperaturas relativamente altas. A bajas temperaturas, esta luminiscencia se transforma en luminiscencia por excitón. Ejemplos de aplicaciones de luminiscencia por transiciones banda a banda, se tiene en un tipo de diodos luz-emisor muy brillante (no los tipos populares) y los láseres semiconductores.

##### (2) Luminiscencia por Excitón

Un excitón es una pseudo-partícula compuesta de un electrón excitado y un hueco vecino con interacción entre ellos sin recombinarse. Este par se mueve en el cristal transportando energía y produciendo luminiscencia perteneciente a la recombinación del electrón y el hueco. Existen dos tipos de excitones: el excitón de Wannier (o Wannier-Mott) y el excitón de Frenkel.

El modelo de excitón de Wannier consiste en un excitón compuesto por un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia ligados por la interacción de Coulomb.

El modelo de excitón de Frenkel se usa en casos donde la extensión de las funciones de onda del electrón - hueco es menor que la constante de la red.

##### (3) Luminiscencia Cruzada

Esta se lleva a cabo cuando existen recombinaciones entre los electrones de la banda de valencia y alguna otra valencia que haya sido creada en la banda más exterior del núcleo.

La luminiscencia cruzada puede llevarse a cabo solo cuando la diferencia de energía entre la banda superior de valencia y aquella banda más exterior del núcleo es más

pequeña que la energía del band gap, es decir,  $E_{c-v} < E_g$ . Si, por otro lado,  $E_{c-v} < E_g$ , ocurre un proceso Auger de tal forma que el hueco en la banda exterior del núcleo es llenado no radiativamente con un electrón en la banda de valencia y otro electrón en la banda de valencia es elevado a la banda de conducción. Entonces la luminiscencia cruzada es observable solo en materiales que satisfacen la condición de  $E_{c-v} < E_g$ .

### 1.3.2 Luminiscencia Extrínseca

La luminiscencia causada por impurezas introducidas intencionalmente, en la mayoría de los casos impurezas metálicas o defectos, es clasificada como luminiscencia extrínseca. Muchos de los tipos observables de luminiscencia que tienen aplicaciones pertenecen a esta categoría. Las impurezas incorporadas intencionalmente son llamadas activadores y los materiales hechos luminiscentes en esta forma son usualmente llamados fósforos.

La luminiscencia extrínseca en cristales iónicos y semiconductores es clasificada en dos tipos: no localizada y localizada.

#### Tipo no localizado

En semiconductores, las impurezas más importantes son los donores y aceptores que dominan las propiedades semiconductoras, y estos actúan como activadores de la luminiscencia. Existen dos tipos de transiciones luminiscentes, la transición de un portador de carga libre a un portador ligado, y la transición de un electrón ligado a un donador a un hueco ligado a un aceptor (que es usualmente conocido como transición par donador-aceptor). Este tipo de líneas y bandas luminiscentes se observan usualmente en compuestos semiconductores típicos.

#### Tipo localizado

Varios tipos de impurezas metálicas incorporadas intencionalmente en cristales iónicos y semiconductores a menudo crean centros localizados de luminiscencia eficientes. Algunos tipos de defectos de la red cristalina también actúan como centros localizados de luminiscencia. Los centros de tipo localizado se clasifican en dos: (a) tipo de transición permitida, y (b) tipo de transición prohibida, en lo que se refiere a transiciones dipolares eléctricas.

La transición dipolar eléctrica puede tomar lugar entre niveles de energía con paridad diferente. La regla de selección para esta transición en átomos es para el número cuántico azimutal  $\Delta l = \pm 1$ . Cuando se incorporan átomos e iones en un cristal, el carácter prohibido de la transición dipolar se altera por la perturbación del campo eléctrico del cristal, de manera que la transición prohibida se vuelve permitida.

Ejemplos típicos de activadores de tipo localizado y defectos luminiscentes se describen a continuación. Muchos fósforos que son importantes desde un punto de vista práctico son sintetizados a partir de la incorporación de los siguientes activadores:

- (a) Transición de tipo permitido

- (i) Transición  $s \leftrightarrow p$  — centro F (un electrón atrapado en una vacancia de anión),  $Tl^0$
- (ii) Transición  $s^2 \leftrightarrow sp$  —  $Tl^+$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$
- (iii) Transición  $f \leftrightarrow d$  —  $Eu^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$

(b) Transiciones de tipo prohibido.

- (i) Transición  $d \leftrightarrow d$  —  $Ti^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$
- (ii) Transición  $f \leftrightarrow f$  —  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  **$Eu^{3+}$** ,  $Tb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  (y otros iones trivalentes de tierras raras)

## 1.4 Los procesos radiativos y no-radiativos.

Se sabe que cuando un átomo dentro de un material absorbe un fotón, existen varios procesos a través de los cuales ese átomo disipa la energía almacenada. En forma general, la energía absorbida se puede perder de alguna de las siguientes maneras:

- a) Transiciones no-radiativas, que originan calentamiento en los alrededores del sistema son la conversión interna y el cruzamiento en el sistema.
- b) Emisión de radiación: la fluorescencia y la fosforescencia.

En la figura 1.2 se exponen los procesos de transición no-radiativas y de emisión de radiación. Un sistema en el estado base  $S_0$  alcanza un nivel  $S_j$  ( $j=1,2,\dots$ ) al absorber luz, la energía absorbida se puede perder a través de procesos radiativos o no radiativos (líneas punteadas). La desactivación vibracional, que se muestra en líneas punteadas verticales, da lugar a variaciones de estados vibracionales singuletes de menor energía.

Un espectro es generado por transiciones entre los distintos estados de energía; estas transiciones están regidas por reglas de selección bien definidas. Las reglas de selección reflejan la necesidad de conservar el momento angular del sistema fotón-átomo. También son importantes las consideraciones de simetría de las funciones de onda que intervienen en la descripción de los estados. De forma general, para las transiciones dipolares eléctricas la condición anterior es equivalente a que los elementos de matriz de  $\langle n | r | i \rangle$  sean diferentes de cero.<sup>[3]</sup>

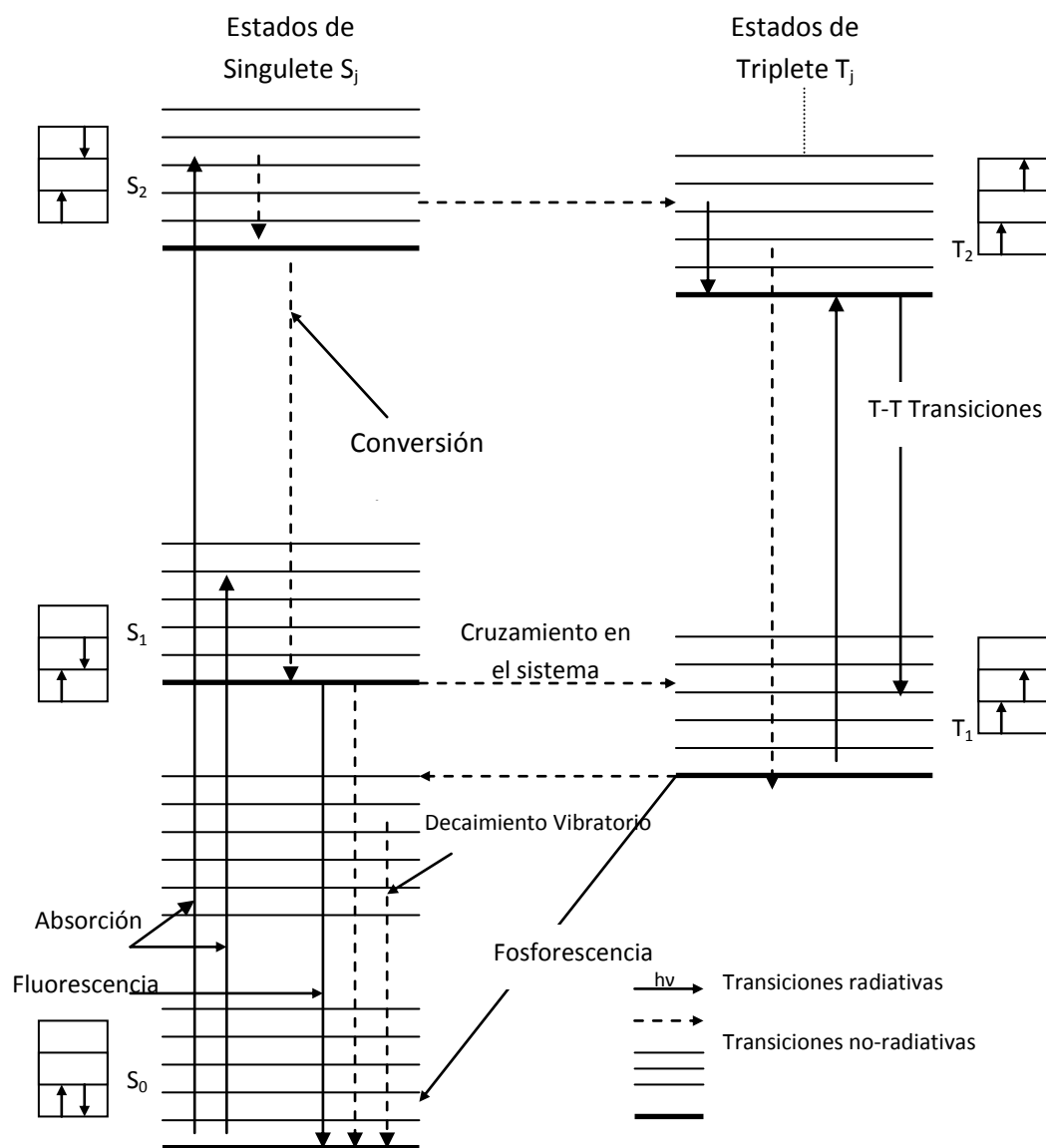


Fig. 1.2 Diagrama de transiciones electrónicas en los procesos radiativos y no-radiativos.

En forma resumida, las observaciones anteriores dan como resultado la siguiente lista de reglas de selección para átomos de uno y varios electrones.

Sistemas de un electrón	Sistemas de varios electrones	Acoplamiento LS
$\Delta l = \pm 1$	$\Delta J = 0, \pm 1$ $0 \leftrightarrow 0$ prohibida	$\Delta L = 0, \pm 1$ $0 \leftrightarrow 0$ prohibida
$\Delta j = 0, \pm 1$		$\Delta S = 0$

Tabla 1.1 Reglas de selección en las transiciones, donde  $l$  y  $L$  son los momentos angulares orbitales,  $j$  y  $J$  son los momentos angulares totales, para uno y varios electrones respectivamente y  $S$  es el espín.

### a) Transiciones no-radiativas

Las transiciones no-radiativas son transiciones que no están acompañadas de una emisión de radiación electromagnética. La emisión de energía de este tipo de transiciones es a través de fonones o vibraciones de la red cristalina que son absorbidos por los alrededores permitiendo el incremento de temperatura.

Entre las transiciones no-radiativas se tiene la conversión interna, este es un proceso que ocurre entre niveles de la misma multiplicidad<sup>1</sup>, por ejemplo  $S_1 \rightarrow S_0$ . Para niveles mayores como  $S_2$ , la vida media de las transiciones hacia el estado base es del orden de  $10^{-11}$  s.<sup>[3]</sup> Las vidas medias de los estados tripletes son más largas que las de estados singletes, lo cual da como consecuencia que las transiciones de estados tripletes sean más susceptibles a estar acompañadas de fonones.

El cruzamiento del sistema es también un proceso no-radiativo de desactivación de la energía de los electrones cruzados, el cual produce estados tripletes. Observando las reglas de selección, se puede ver que este proceso está prohibido y es relativamente lento por la poca diferencia de energía entre  $S_j$  y  $T_j$ . Sin embargo, es importante para un proceso radiativo llamado fosforescencia.

La desactivación no-radiativa es esencial en los casos en que se necesitan contribuir de manera importante con algún nivel de emisión; un ejemplo de esto es el láser.

### b) Emisión de radiación: la fluorescencia y la fosforescencia.

La fluorescencia es un proceso radiativo que consiste en la emisión de radiación del menor nivel vibracional del estado excitado  $S_1$  hacia el estado base. La vida media de estas transiciones es del orden de nanosegundos y se puede considerar como transición permitida

La fosforescencia es un proceso que se lleva a cabo cuando existe un cruzamiento del sistema de un estado  $S_j$  hacia un estado  $T_j$  (Fig. 1.3). Por medio de procesos de conversión interna o algún otro proceso el electrón excitado pasa al estado  $T_1$ , y finalmente regresa al estado base con emisión de radiación electromagnética.

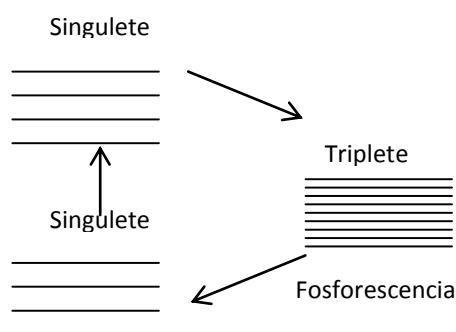


Fig. 1.3 Las transiciones electrónicas involucradas en la fosforescencia.

<sup>1</sup> La multiplicidad se define como  $|2S+1|$  donde S es el espín.

La existencia de procesos no-radiativos de conversión del sistema en las fosforescencias da como resultado que el tiempo de vida media sea muy largo, del orden de milisegundos, ya que estos se consideran radiativamente prohibidos.

Otro proceso importante es la absorción. Ésta se lleva a cabo cuando los electrones que se encuentran en algún nivel vibracional del estado base pasan al primer estado excitado  $S_1$ . En el caso de los espectros de luminiscencia, se caracterizan por registrar las transiciones de los estados excitados hacia el estado base, en el caso de los espectros de absorción, se busca registrar las transiciones del estado base hacia los primeros niveles vibracionales. Los espectros de absorción son útiles porque permiten determinar las emisiones de la molécula estudiada, puesto que, en el caso ideal, un espectro de excitación es casi igual al espectro de absorción, salvo un corrimiento de Stokes de algunos nanómetros hacia el infrarrojo producto de las pérdidas no-radiativas.

## 1.5 Proceso Sol-Gel.

El proceso de Sol-Gel es un proceso versátil utilizado en la síntesis de varios materiales. En un proceso típico de sol-gel, una suspensión coloidal, o un sol, se forma por la hidrólisis y reacciones de polimerización de los precursores, los cuales son por lo regular sales metales inorgánicas o compuestos metálicos orgánicos tales como alcóxidos metálicos. La polimerización completa y la pérdida de solventes llevan a la transformación del sol líquido a la fase del gel sólido. Se pueden producir películas delgadas en una pieza de sustrato por spin-coating o dip-coating. Un gel húmedo se formará cuando el sol sea fundido en un molde, y el gel húmedo se convertirá en una cerámica densa con un secado y un tratamiento térmico posterior. Un material altamente poroso y con extrema baja densidad llamada aerogel se obtiene si el solvente en el gel húmedo es removido bajo una condición súper crítica <sup>[3]</sup>.

El proceso sol-gel es una técnica que permite obtener materiales amorfos, incluso en forma de películas delgadas. Para obtener un material amorfo por el proceso sol-gel se pueden seguir dos métodos que se distinguen entre sí por los materiales empleados como precursores; éstos son:

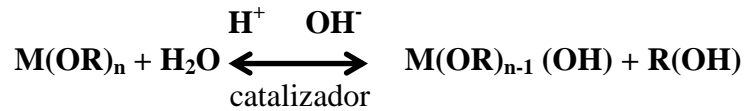
*Vía Acuosa.* Se logra agregando soluciones acuosas a un material inorgánico hasta lograr una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, o sea, una suspensión de partículas sólidas cuyo intervalo de separación dentro de un líquido puede ir de 1 a 1000 nm (esto es un sol), de tal forma que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance <sup>[4]</sup>. Para lograr la densidad deseada, se deja secar la solución hasta que se evapore la fase acuosa.

*Vía Alcóxida.* Este camino sucede cuando se logra la hidrólisis y polimerización (un polímetro es una molécula formada por muchas moléculas más básicas) entre mezclas de compuestos organometálicos, que se distinguen por tener enlaces directos entre un carbono y un metaloide, y por no poseer enlaces entre carbono y oxígeno. El secado se realiza posteriormente.

Añadiendo otras moléculas deseadas como impurezas se puede obtener un material híbrido, que contiene las moléculas impureza sin que éstas formen parte de la matriz.

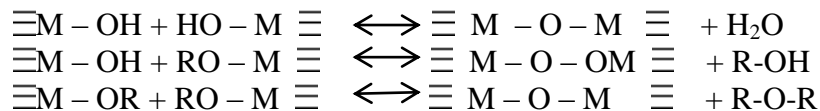
Los procesos de la hidrólisis, la polimerización y la condensación ocurren antes del secado.

La hidrólisis la podemos esquematizar de la siguiente forma: si el precursor se puede representar químicamente como  $M(OR)_n$ , entonces se presentan reacciones químicas como las siguientes:



Aquí **R** se refiere a la representación química del grupo “alquilo”, **M** a un metaloide, **OH** al radical “hidroxilo” y **R(OH)** a un alcohol.

Durante la condensación suceden reacciones químicas como las siguientes:



Aquí, los signos “-” representan enlaces químicos. En esta parte se lleva a cabo el proceso de polimerización, ya que la unión de varios grupos M-O-M da origen a un polímero, que forma la red estructural del material o matriz (que no necesariamente tiene arreglo cristalino).

En el proceso de secado los compuestos que no forman parte de la matriz polimérica se evaporan, por lo que el material se encoge hasta que las regiones que ocupaban los grupos no poliméricos adquieren un radio inferior a  $1 \mu m$ <sup>[6]</sup>, estas regiones son llamadas poros, y aquí es donde quedan atrapadas las moléculas contaminantes sin formar parte de la estructura de la matriz.

Las ventajas del proceso sol-gel son: la obtención de materiales puros y muy homogéneos, temperatura baja de preparación, facilidad para sintetizar fibras y películas, obtención de nuevas fases cristalinas en nuevos materiales no cristalinos, entre otras.

Algunos de los inconvenientes que presenta este proceso son que en el gel quedan residuos de los grupos hidroxilo, los largos tiempos de preparación en el caso de monolitos, la reducción del volumen de la muestra preparada y la dificultad de producción de muestras de gran tamaño <sup>[7]</sup>.

# Capítulo 2

## Desarrollo Experimental

A continuación se describen las técnicas que fueron utilizadas para llevar a cabo este trabajo.

### 2.1 Espectroscopia óptica

Para estudiar las propiedades ópticas de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127 (pluronic) y  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$   $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (nitrato de aluminio) se usó la técnica de fotoluminiscencia. Esta técnica se basa en las propiedades luminiscentes del material, es decir, la fluorescencia (emisiones breves) o la fosforescencia (emisiones largas); usando esta técnica se pueden obtener espectros de emisión y excitación.

La luz blanca de una lámpara es filtrada por un monocromador que permite que solo una longitud de onda de luz alcance la muestra. La luz emitida resultante es filtrada por otro monocromador que envía la señal a un detector fotomultiplicador. Al seleccionar una longitud de onda fija en uno de los monocromadores y correr en una región determinada de longitudes de onda el otro, se obtienen los espectros de luminiscencia.

- El espectro de emisión se obtiene excitando con una  $\lambda_{\text{ex}}$  fija, y registrando la intensidad de las emisiones en un intervalo  $[\lambda_0, \lambda_0']$ , esto da como resultado una gráfica  $I$  vs  $\lambda_0$  (Fig. 2.1).



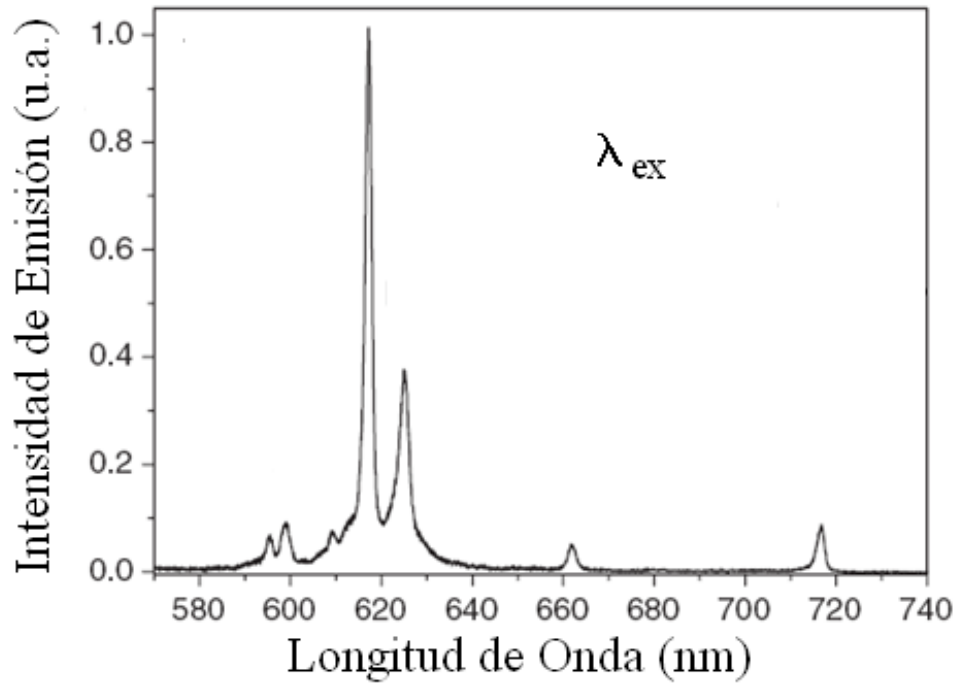


Fig. 2.1 Espectro típico de Emisión

- El espectro de excitación se obtiene mediante el proceso inverso, en este caso se mantiene fija  $\lambda_0$ , es decir la longitud de onda de observación, en tanto que se excita efectuando un barrido en un intervalo  $[\lambda_{ex}, \lambda_{ex}']$  con lo que se obtiene una gráfica  $I$  vs  $\lambda_{ex}$  (Fig. 2.1).

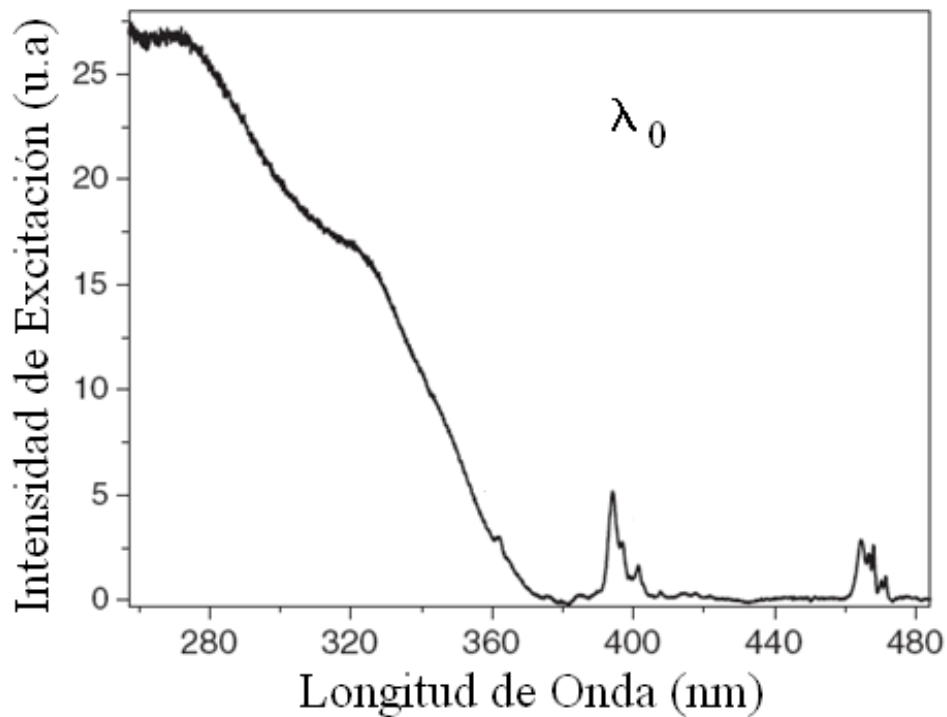


Fig. 2.2 Espectro típico de Excitación.

Los espectros de emisión y excitación fueron adquiridos con el fluorómetro SPEX Fluorolog-2 (fig. 2.3), cuya respuesta comprende el intervalo [200nm, 1700nm], y es controlado por una computadora SPEX DM3000F.

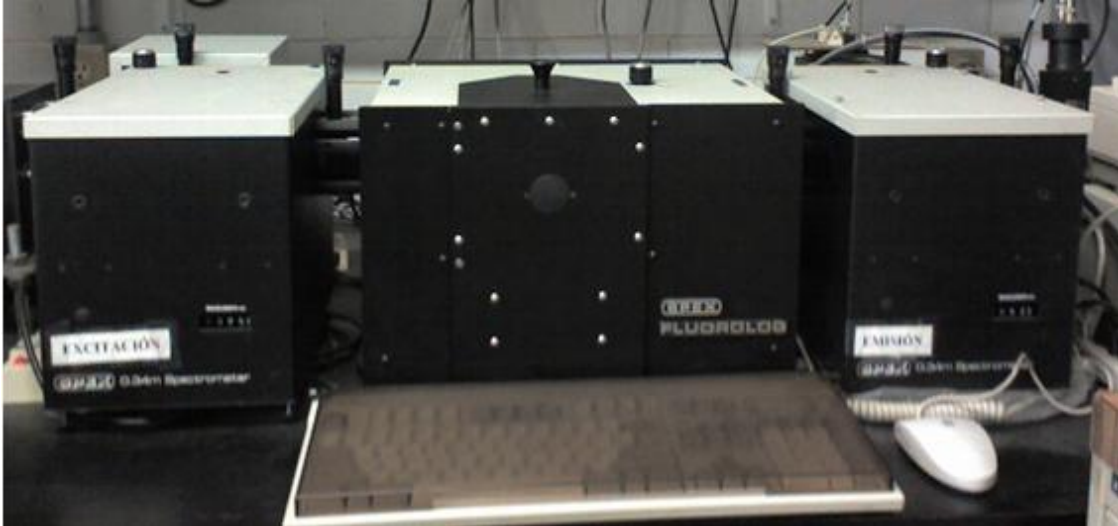


Fig 2.3 Fluorómetro SPEX Fluorolog-2

Este fluorómetro cuenta con una lámpara de Xe de 450W y una lámpara pulsada también de Xe de 150W, para las configuraciones DC y AC respectivamente. Ambos monocromadores poseen una distancia focal de 0.34m, y rendijas de difracción de 1200 líneas por mm, lo cual proporciona una resolución máxima de 0.15nm. En cada monocromador se encuentran ventanas de entrada y salida variables en el intervalo [10 $\mu$ m, 8mm]. La detección se lleva a cabo con un fotomultiplicador R928 entre los 200nm y los 1000nm. La computadora DM3000F coordina el equipo, presenta la visualización de los espectros y lleva a cabo el almacenamiento de datos.

## 2.2 Difracción de rayos X (XRD)

La cristalinidad de las películas fue determinada mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro Bruker AXS D8 Advance diffractometer (fig. 2.4) usando la radiación CuK $\alpha$  filtrada con Ni. Los difractogramas se obtuvieron en el intervalo de 20° a 80° en  $2\theta$  usando un tiempo de integración de 2s.



Fig. 2.4 Difractómetro Bruker AXS D8

Con este método se puede determinar el tipo de arreglo cristalino que posee la muestra. El tamaño y geometría de la celda unitaria se deducen de los picos del espectro de difracción de rayos X. Este fenómeno está fundamentado en la difracción que se produce cuando una onda se dispersa al interactuar con obstáculos cuya magnitud es comparable con su longitud de onda.

### **2.3 Absorción Óptica (AO).**

Los espectros de absorción óptica fueron obtenidos usando un espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 2 (Fig. 2.5) con una precisión de  $\pm 1\text{nm}$  en el intervalo de longitudes de onda de 300-900nm.

En esta técnica hicimos incidir un haz de luz monocromática sobre las películas. Esto permitió conocer las variaciones relativas de cada muestra, por lo que fue necesario hacer incidir el mismo haz de luminoso sobre una muestra de referencia (sustrato de vidrio). Así pudimos comparar la intensidad del haz transmitido por la película delgada con la intensidad del haz transmitido por la referencia.



Fig. 2.5 Espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 2

La intensidad del haz transmitido por la muestra disminuye con la distancia  $z$  debido a la absorción, de acuerdo con la siguiente relación:

$$I = I_0 e^{-\alpha \lambda |z|}, \quad (2.3.1)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica, que depende de la longitud de onda  $\lambda$  y de la intensidad inicial del haz  $I_0$ . Si la muestra tiene un espesor  $z=d$ , la expresión (2.3.1) se rescribe como:

$$I = I_0 e^{-\alpha \lambda |d|}. \quad (2.3.2)$$

El haz transmitido por la muestra tuvo intensidad igual a:

$$I_m = I_0 |1 - R(\lambda)|^2 e^{-\alpha \lambda |d|}, \quad (2.3.3)$$

con  $R$  el coeficiente de reflexión del material. En la referencia el haz transmitido fue:

$$I_r = I_0 |1 - R(\lambda)|^2. \quad (2.3.4)$$

La comparación entre el haz transmitido por la muestra con el de la referencia se hizo por el cociente de (2.3.3) y (2.3.4):

$$\frac{I_m}{I_r} = e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (2.3.5)$$

Los espectrofotómetros comunes, y en particular el que nosotros usamos, ofrecen como dato experimental de salida la densidad óptica (O. D.) la cual se define como:

$$\text{O.D.} = \log_{10} \left( \frac{I_r}{I_m} \right) = \alpha(\lambda) d \log_{10} e \quad (2.3.6)$$

A la gráfica de la variación de O. D. con respecto a la longitud de onda  $\lambda$ , se le conoce como el espectro de absorción óptica de la muestra; dicho espectro tiene una forma como la que se muestra a continuación (Fig. 2.6).

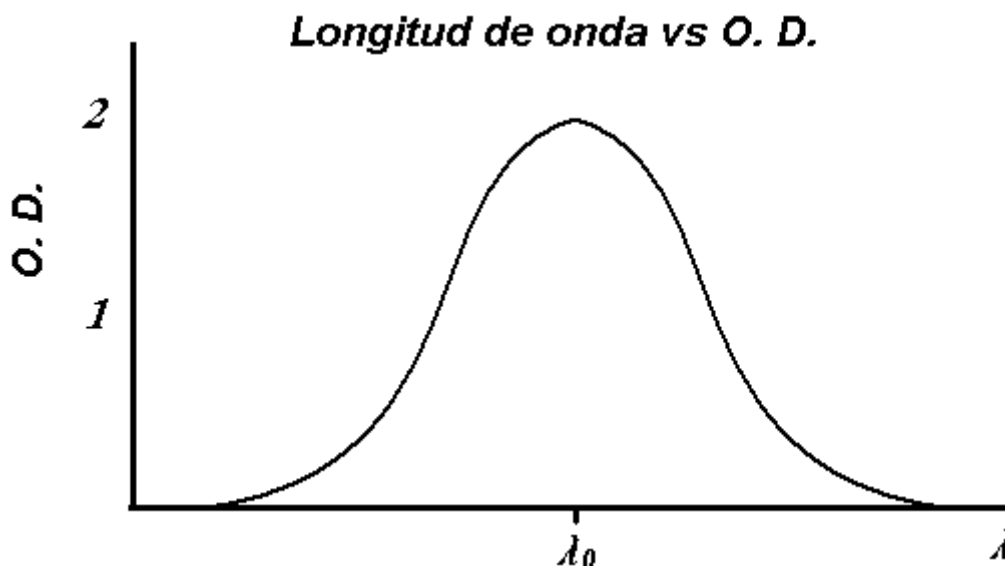


Figura 2.6 Forma del espectro típico de absorción óptica.

A partir de la ecuación (2.3.6) podemos obtener el coeficiente de absorción que depende de la longitud de onda:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\text{O.D.}}{d(0.43)} \quad (2.3.7)$$

Las películas de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127 y  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$   $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  amorfa y cristalina se colocaron en el espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 2 y obtuvimos su espectro de absorción para cada una en el intervalo de longitudes de onda de 300-900nm. Así determinamos los coeficientes de absorción para cada longitud de onda seleccionada y para cada muestra.

## 2.4 Espectroscopia de Infrarrojo

Los estudios de infrarrojo (FTIR) fueron realizados a temperatura con un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 FT-IR con el aditamento de ATR (Fig. 2.8) ambiente. El Tensor 27 trabaja con un láser de He-Ne cuya longitud de onda es 633nm; su intervalo de trabajo es desde el cercano infrarrojo y todo el mediano infrarrojo ( $400$  a  $4000\text{cm}^{-1}$ ).

La espectroscopia infrarroja es una técnica analítica que se utiliza para investigar una extensa variedad de moléculas proporcionando información acerca de la estructura y composición de las películas delgadas, es decir, proporciona información acerca de los elementos y enlaces presentes en las muestras. En la figura 2.7 se presenta un ejemplo de un espectro típico de FTIR.

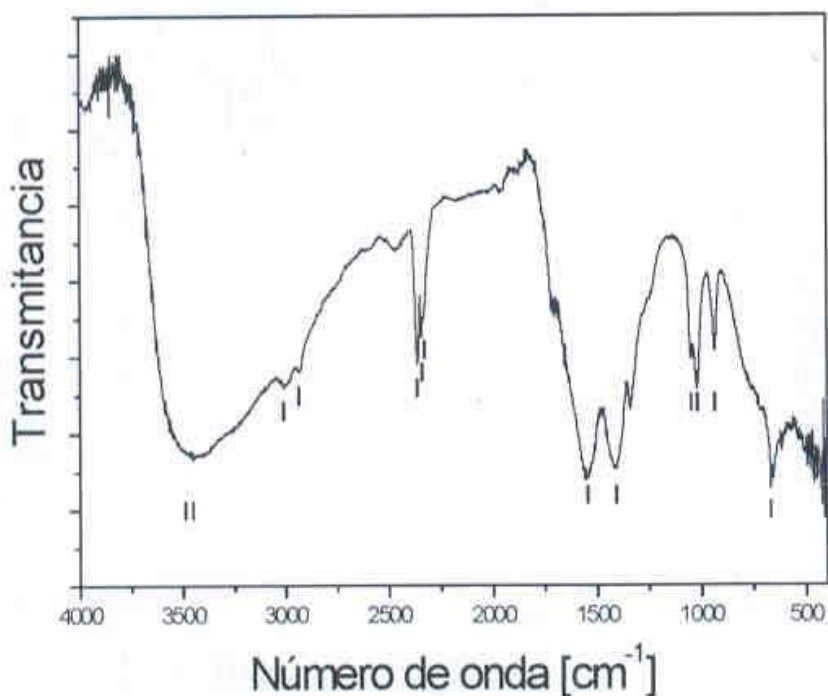


Fig. 2.7 Espectro de transmitancia de FTIR.

Se mezclaron dos muestras en polvo de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  con KBr utilizando un mortero. Uno de estos polvos sin tratamiento térmico y el otro con un tratamiento térmico adecuado de  $450^\circ\text{C}$  por 1h para conseguir la fase cristalina anatasa. A partir de estos polvos se obtuvieron dos pastillas utilizando una apastilladora Carver (Presión =2 MPa). El uso del KBr se debe a que este material es transparente en el IR.

Los estudios de infrarrojo fueron realizados en ambas pastillas ( $\text{KBr TiO}_2\text{:Eu}^{3+}$  cristalina y  $\text{KBr TiO}_2\text{:Eu}^{3+}$  amorfa). Se identificaron los modos vibracionales presentes en cada fase.



Fig. 2.8 Espectrómetro infrarrojo Bruker Tensor 27.

# Capítulo 3

## Resultados Experimentales, Discusión y Conclusiones.

Las películas delgadas de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127 y  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$   $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  se caracterizaron a través de las técnicas de fotoluminiscencia (FL), absorción óptica (AO), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia infrarroja (FTIR).

### 3.1 Difracción de rayos X en películas delgadas de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$

Se obtuvieron los difractogramas de las muestras para observar la fase de cristalización que presenta cada una de ellas.

La figura 3.1 contiene los difractogramas obtenidos para las muestras de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127. Después de recibir ambas un tratamiento térmico de  $600^\circ\text{C}$  durante 1h, se observa claramente que las dos muestras presentan una estructura amorfa, es decir, no se logró la cristalización de la muestra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  al darle un tratamiento térmico, ni al agregar al PF127, cuyo objetivo era dar una mejor estructura cristalina al  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ .

Por otro lado a la muestra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  se le agregó a un compuesto de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , tratando de obtener al ión  $\text{Eu}^{2+}$  estable, sin lograrlo.

En la figura 3.2 se presenta el difractograma correspondiente a la muestra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$   $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Como se observa, este difractograma indica que la muestra sin tratamiento presenta una estructura amorfa y después de un tratamiento térmico de  $600^\circ\text{C}$  durante 1h presenta la fase cristalina anatasa. Además, en el difractograma (Fig. 3.2) se observan los picos de reflexión de Bragg correspondientes a los planos (101), (004), (200), (211), (204) y (220) cuyos ángulos son  $2\theta = 25.44^\circ$ ,  $37.93^\circ$ ,  $48.12^\circ$ ,  $54.74^\circ$ ,  $63.02^\circ$  y  $70.57^\circ$  respectivamente. La posición de los picos de difracción está de acuerdo a los indicados en la tarjeta de datos ASTM (#21-1272) que corresponde a la fase cristalina anatasa.



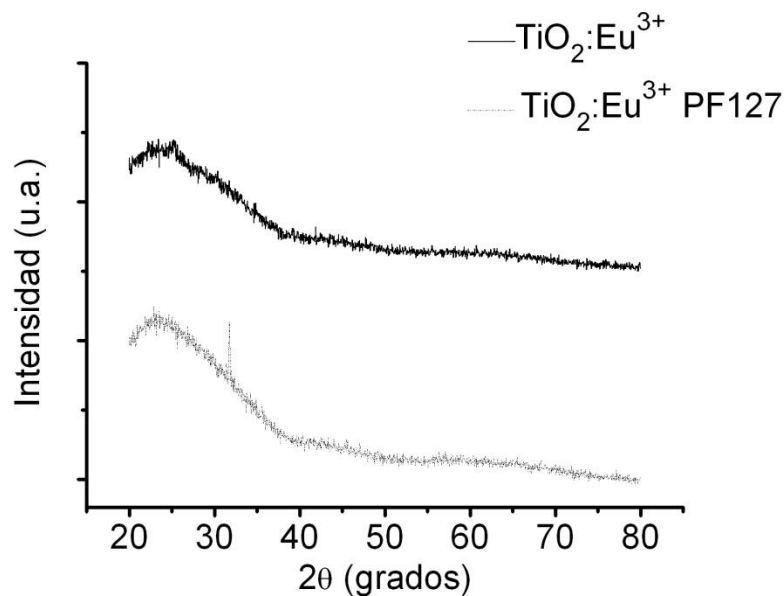


Fig. 3.1 Difractograma de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127 ambas con tratamiento térmico de  $600^\circ\text{C}$  durante 1h.

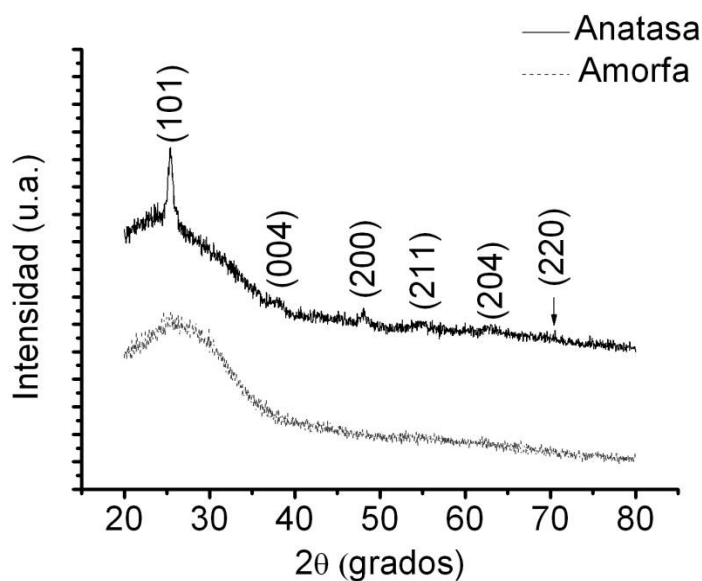


Fig. 3.2 Difractogramas de la películas delgadas de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$   $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , amorfa sin tratamiento térmico y anatasa con tratamiento térmico de  $600^\circ\text{C}$  durante 1h.

### 3.2 Espectroscopia Óptica en películas delgadas de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$

Se sabe que la intensidad de la luminiscencia correspondiente a las transiciones  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$  dependen de la simetría local del sitio que ocupe el europio [8]. En particular la relación de intensidad que existe entre la transición hipersensible  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  y la transición  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$  es útil para determinar la centro simetría. [9]

Se tomaron los espectros de luminiscencia de las muestras de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,

TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> PF127 y TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> amorfas antes y después del tratamiento térmico.

### 3.2.1 TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>

Para esta muestra se tomó el espectro de emisión excitando en  $\lambda_{ex}=394\text{nm}$  que corresponde al nivel <sup>5</sup>L<sub>6</sub>, tanto para la muestra sin tratamiento térmico, como para la que posee el tratamiento térmico de 600°C durante 1h.

La figura 3.3 presenta el espectro de emisión del TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> sin tratamiento térmico, el cual es debido a las transiciones del estado <sup>5</sup>D<sub>0</sub> al estado <sup>7</sup>F<sub>j</sub> (j = 1, 2, 3 y 4) del Eu<sup>3+</sup>. Las bandas correspondientes a los 591nm y 612nm, son las transiciones <sup>7</sup>F<sub>1</sub> y <sup>7</sup>F<sub>2</sub> respectivamente; encontramos que la transición <sup>7</sup>F<sub>3</sub> se ubica en los 648nm y a la transición <sup>7</sup>F<sub>4</sub> le corresponde la banda en 707nm.

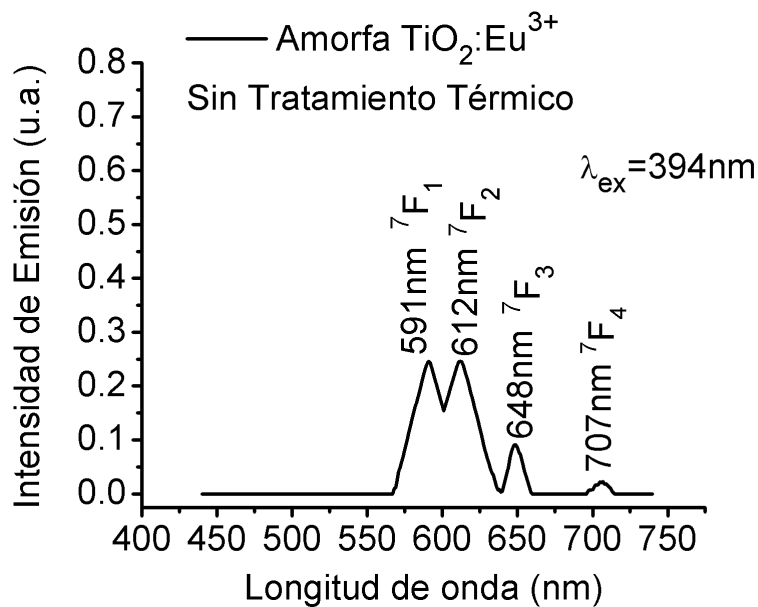


Figura. 3.3 Espectro de emisión de TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> sin tratamiento térmico excitado en  $\lambda_{ex}=394\text{nm}$ .

La figura 3.4 contiene el espectro de emisión de TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> con tratamiento térmico de 600°C durante 1h. La transición correspondiente a <sup>7</sup>F<sub>1</sub> se ubica en los 592nm, la transición más intensa <sup>7</sup>F<sub>2</sub> se encuentra en los 612nm, encontramos que la transición <sup>7</sup>F<sub>3</sub> se ubica en los 644nm y a la transición <sup>7</sup>F<sub>4</sub> le corresponden dos bandas en 708nm y 723nm.

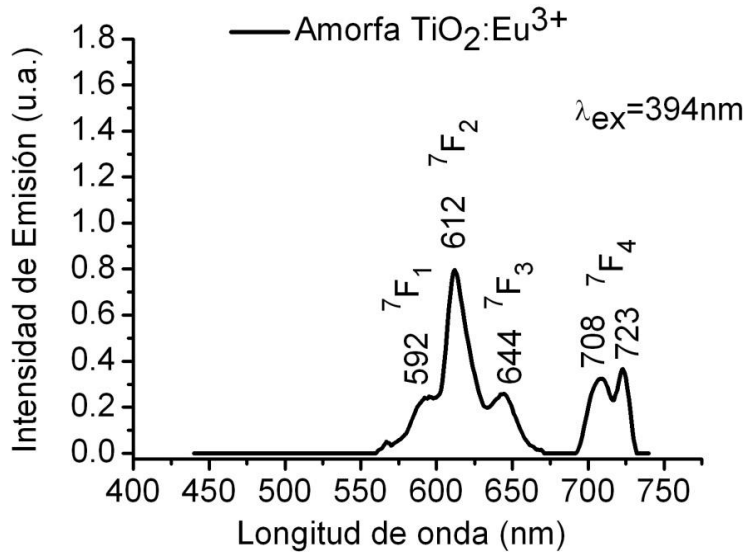


Fig. 3.4 Espectro de emisión de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  con tratamiento térmico de  $600^\circ\text{C}$  durante 1h excitado en  $\lambda_{\text{ex}} = 394\text{nm}$ .

A partir de los espectros de las figuras 3.3 y 3.4, podemos ver que la transición  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  crece notablemente con respecto a la transición  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ , lo cual nos indica que los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  comenzaron a tener una posición menos centro simétrica después de que la muestra fuera sometida a un tratamiento térmico de  $600^\circ\text{C}$  por 1h.

Los espectros de excitación para la emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  en  $610\text{nm}$  se presentan a continuación. En la figura 3.5 se exhibe el resultado de la muestra sin tratamiento térmico y en la figura 3.6 se encuentra el espectro de la que fue sometida al tratamiento térmico. Para la primera (fig. 3.5), las bandas se ubican en  $393\text{nm}$ ,  $467\text{nm}$ ,  $482\text{nm}$  y  $543\text{nm}$ , a las cuales les corresponden las transiciones  ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{L}_6$ ,  ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_2$ ,  ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_1$  y  ${}^7\text{F}_1\text{-}{}^5\text{D}_1$  respectivamente.

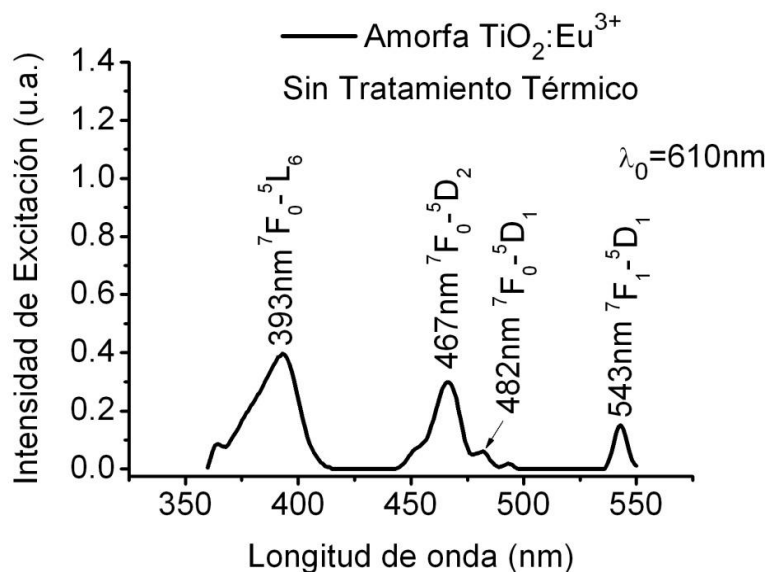


Figura 3.5 Espectro de excitación de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  sin tratamiento térmico en  $\lambda_0=610\text{nm}$ .

Para la muestra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  con tratamiento térmico se observa en la figura 3.6, que la banda en 376nm se le atribuye a la transición  ${}^7\text{F}_1-{}^5\text{G}_3$ , la banda en 397nm a  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{L}_6$ , la banda en 469nm a  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_2$ , la banda en 484nm a  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_1$  y la banda en 563nm a  ${}^7\text{F}_1-{}^5\text{D}_1$ .

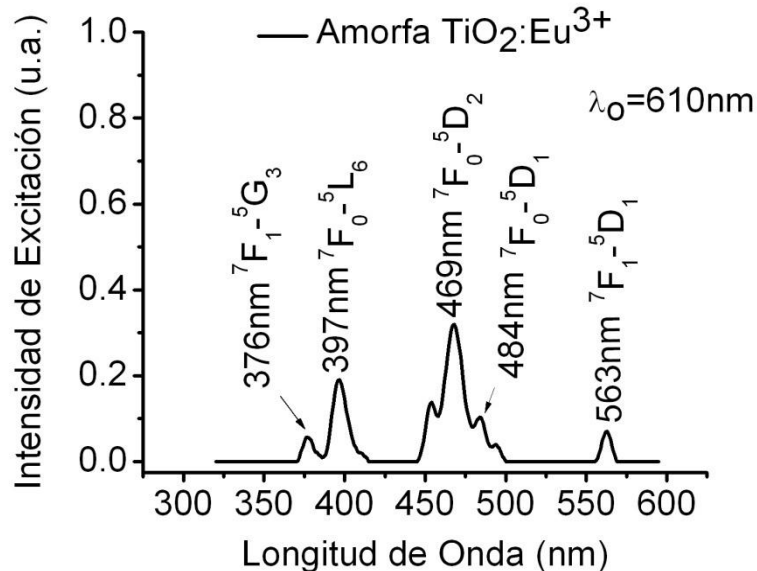


Fig. 3.6 Espectro de excitación de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  con tratamiento térmico de 600°C durante 1h en  $\lambda_0=610\text{nm}$ .

### 3.2.2 $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ PF127

El espectro de emisión, excitando en  $\lambda_{\text{ex}} = 394\text{nm}$ , que se obtuvo para la muestra sin tratamiento térmico, se presenta en la figura 3.7. A las transiciones del estado  ${}^5\text{D}_0$  al estado  ${}^7\text{F}_j$  ( $j = 1, 2, 3$  y  $4$ ) les corresponden las siguientes bandas:  ${}^7\text{F}_1$  se ubica en los 599nm, la transición más intensa  ${}^7\text{F}_2$  se encuentra en los 612nm y la transición  ${}^7\text{F}_3$  se ubica en los 641nm.

El espectro de emisión correspondiente a la muestra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127 que recibió un tratamiento térmico se presenta en la fig. 3.8. Para esta muestra se identificaron las transiciones del estado  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$  en los 593nm, la transición más intensa  ${}^7\text{F}_2$  se encuentra en los 614nm, la transición  ${}^7\text{F}_3$  se ubica en los 644nm y la transición  ${}^7\text{F}_4$  se encuentra en 704nm.

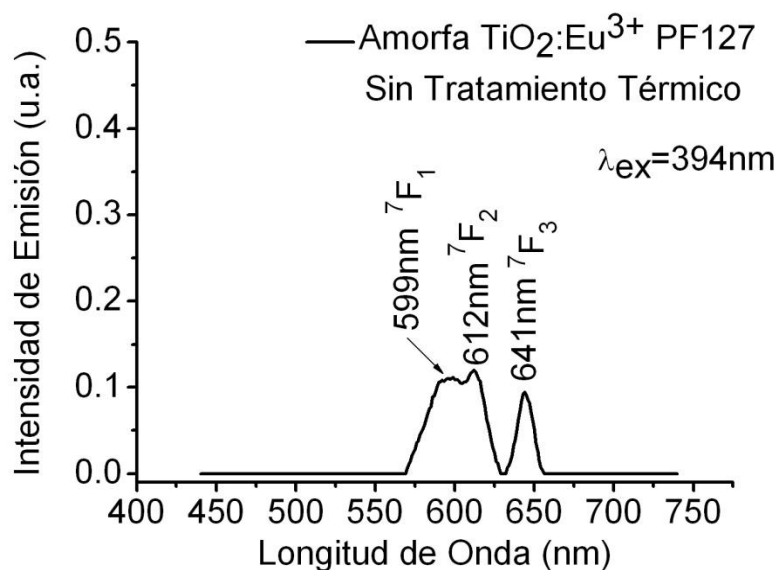


Figura 3.7 Espectro de emisión de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127 excitando en  $\lambda_{\text{ex}}=394\text{nm}$ .

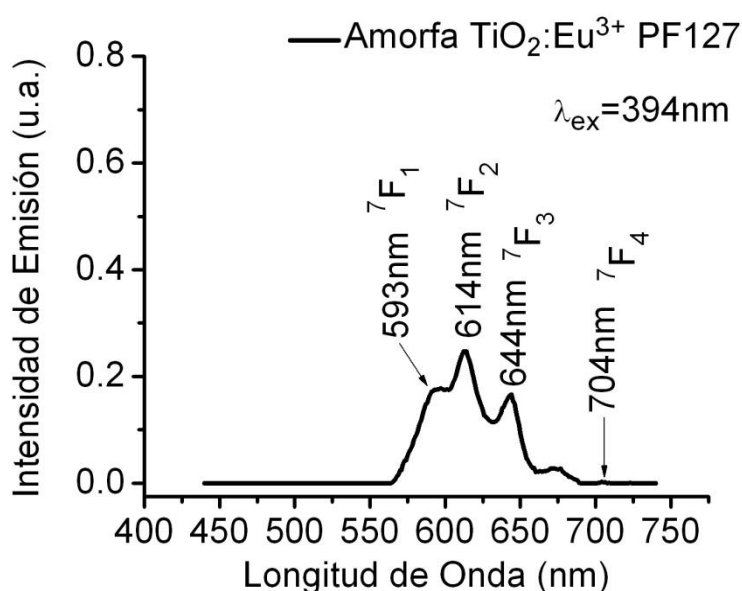


Figura 3.8 Espectro de emisión de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127 excitado en 394nm, después de calentar la muestra 1 h a 600C.

En la figura 3.9 se presenta el espectro de excitación para la emisión de la muestra sin tratamiento térmico en  $\lambda_0=612\text{nm}$ . La banda en 375nm se le atribuye a la transición  ${}^7\text{F}_1-{}^5\text{G}_3$ , la banda en 396nm a  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{L}_6$ , la banda en 467nm a  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_2$ , la banda en 482nm a  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_1$  y la banda en 561nm a  ${}^7\text{F}_1-{}^5\text{D}_1$ .

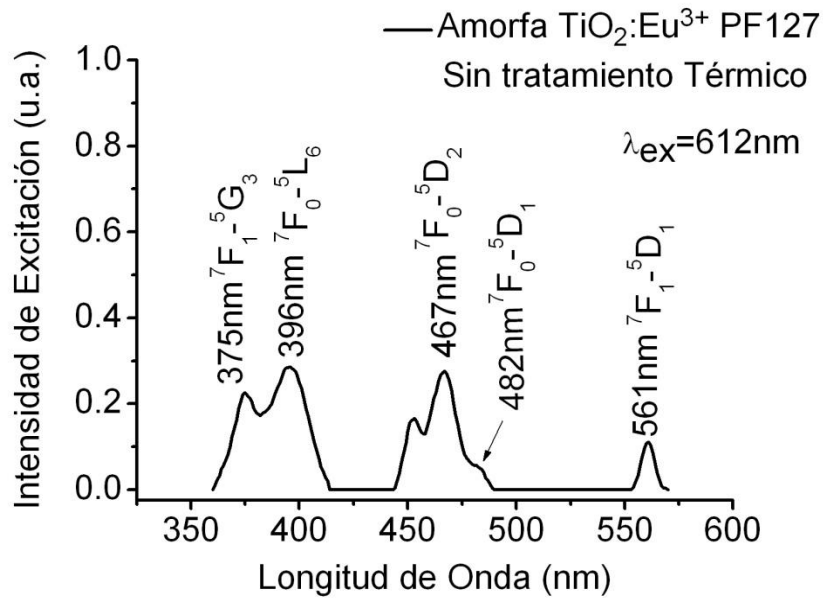


Figura 3.9 Espectro de excitación de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127 excitado en 394nm, sin tratamiento térmico.

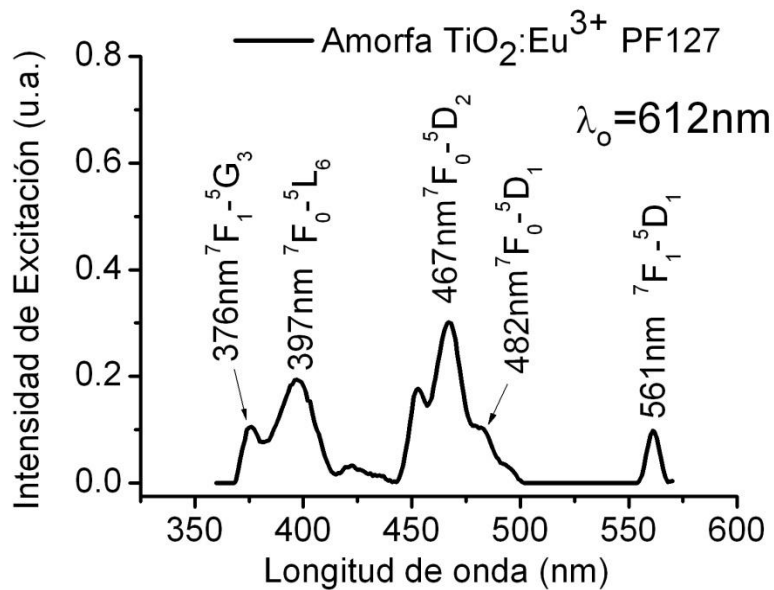


Figura 3.10 Espectro de excitación de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127 en  $\lambda_0=612\text{nm}$ , con tratamiento térmico.

En la figura 3.10 se muestra el espectro de excitación para la emisión en  $\lambda_0=612\text{nm}$ , después de calentar la muestra 1 h a  $600\text{C}$ . La banda en 376nm se le atribuye a la transición  ${}^7\text{F}_1-{}^5\text{G}_3$ , la banda en 397nm a  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{L}_6$ , la banda en 467nm a  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_2$ , la banda en 482nm a  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_1$  y la banda en 561nm a  ${}^7\text{F}_1-{}^5\text{D}_1$ .

### 3.2.3 TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

En la figura 3.11 se presenta el espectro de emisión para la muestra amorfa de TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, excitando en  $\lambda_{ex}=397\text{nm}$ . En este espectro se observan las transiciones del estado <sup>5</sup>D<sub>0</sub> al estado <sup>7</sup>F<sub>j</sub> (j = 1, 2, 3 y 4). La transición correspondiente a <sup>7</sup>F<sub>1</sub> se ubica en los 592nm, la transición más intensa <sup>7</sup>F<sub>2</sub> se encuentra en los 613nm, la transición <sup>7</sup>F<sub>3</sub> se ubica en los 649nm y la transición <sup>7</sup>F<sub>4</sub> se encuentra en 707nm.

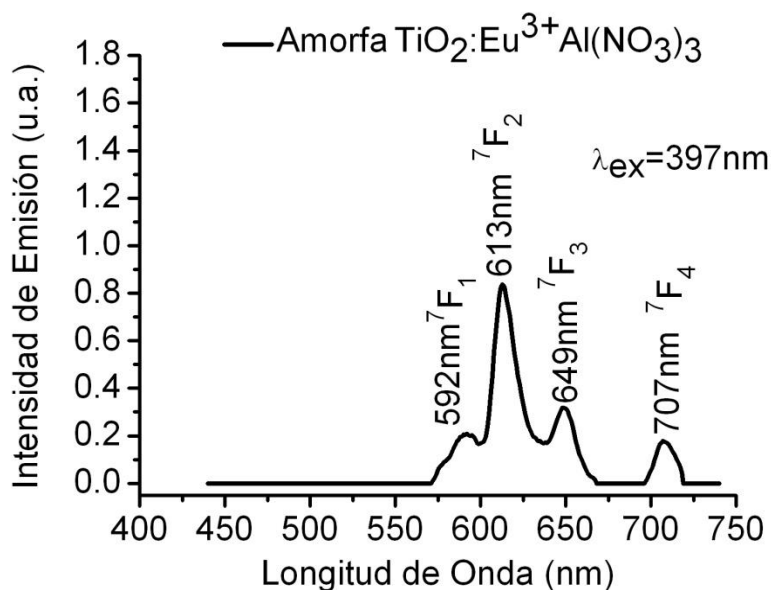


Figura 3.11 Espectro de emisión de TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> amorfa, excitando en  $\lambda_{ex}=397\text{nm}$

En la muestra con fase cristalina anatasa se obtuvo el espectro de emisión excitando en  $\lambda_{ex}=394\text{nm}$ . La figura 3.12 presenta el espectro de fotoluminiscencia que se obtuvo para este caso. Las transiciones que se observan también son debido a las transiciones del estado <sup>5</sup>D<sub>0</sub> al estado <sup>7</sup>F<sub>j</sub> (j = 1, 2, 3 y 4). La transición correspondiente a <sup>7</sup>F<sub>1</sub> se ubica en los 592nm, la transición más intensa <sup>7</sup>F<sub>2</sub> se encuentra en los 612nm, la transición <sup>7</sup>F<sub>3</sub> se ubica en los 646nm y la transición <sup>7</sup>F<sub>4</sub> se encuentra en 703nm.

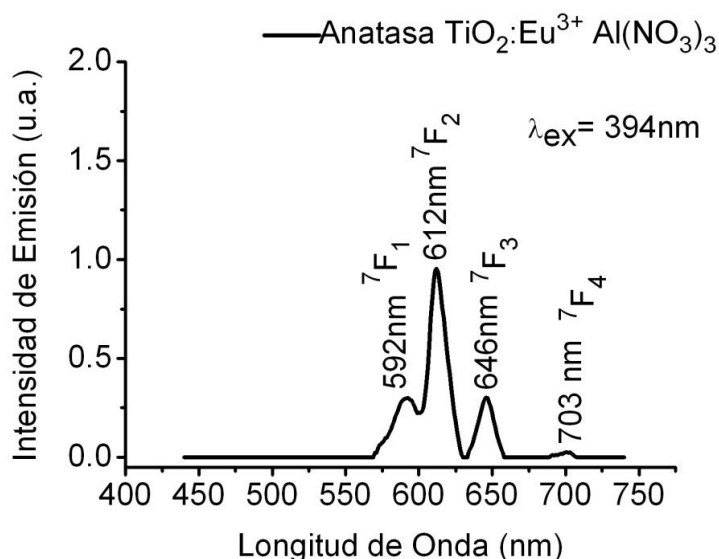


Figura 3.12 Espectro de emisión de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+} \text{Al}(\text{NO}_3)_3$  anatasa, excitado en  $\lambda_{\text{ex}}=394\text{nm}$ .

En la figura 3.13 se exhibe el espectro de excitación para la emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  en  $\lambda_0=612\text{nm}$ , para la muestra amorfa de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+} \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . La banda en 378nm se le atribuye a la transición  ${}^7\text{F}_1-{}^5\text{G}_3$ , la banda en 395nm a  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{L}_6$ , la banda en 465nm a  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_2$ , la banda en 476nm a  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_1$  y la banda en 560nm a  ${}^7\text{F}_1-{}^5\text{D}_1$ .

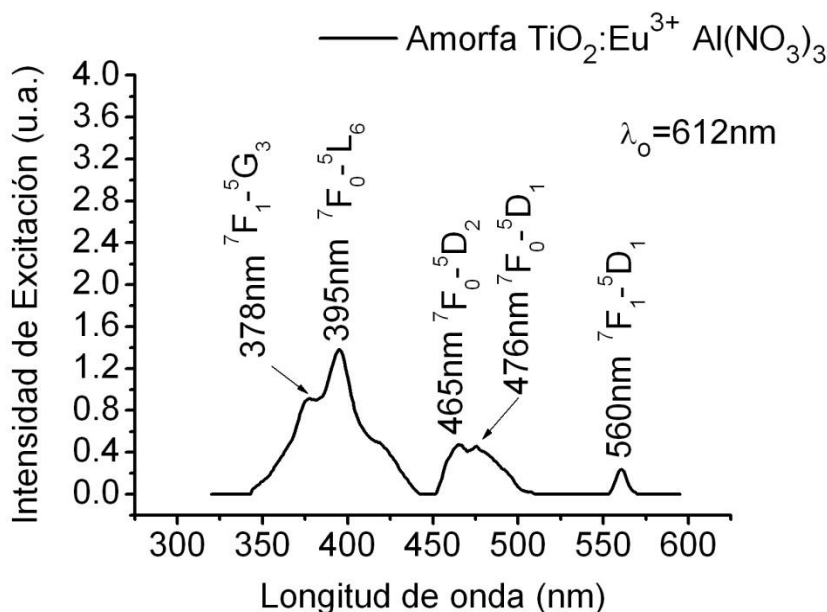


Figura 3.13 Espectro de excitación de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+} \text{Al}(\text{NO}_3)_3$  amorfa, en  $\lambda_0=612\text{nm}$ .

En la figura 3.14 se exhibe el espectro de excitación para la emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  en  $\lambda_0=612\text{nm}$ , para la muestra con fase cristalina anatasa de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+} \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . La banda en 378nm se le atribuye a la transición  ${}^7\text{F}_1-{}^5\text{G}_3$ , la banda en 395nm a  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{L}_6$ , la banda en 466nm a  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_2$ , la banda en 482nm a  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_1$  y la banda en 562nm a  ${}^7\text{F}_1-{}^5\text{D}_1$ .



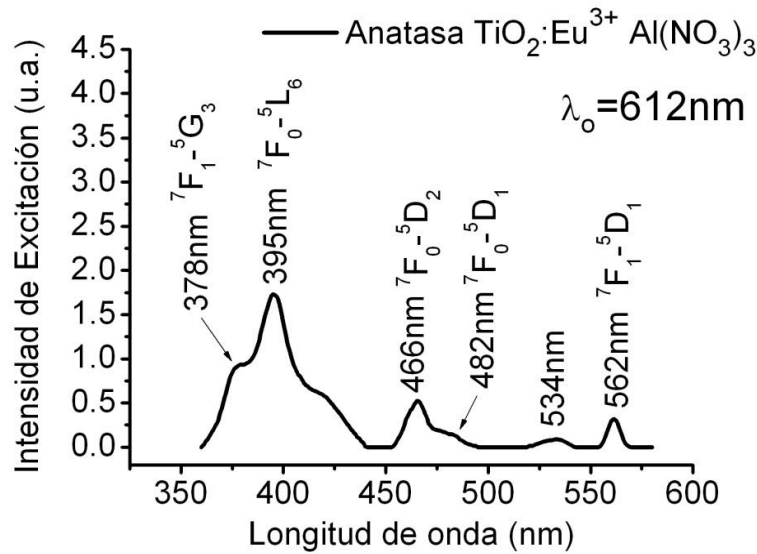


Figura 3.14 Espectro de excitación de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+} \text{Al}(\text{NO}_3)_3$  anatasa en  $\lambda_0=612\text{nm}$ .

El ión del  $\text{Eu}^{3+}$  es una sonda óptica sensible para detectar la simetría local a su alrededor. La transición del dipolo eléctrico inducido  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  tiene una intensidad espectral alta<sup>[10][11]</sup>, el aumento de la intensidad en esta transición, es un indicativo de sitios de baja simetría.<sup>[12]</sup>

Podemos observar que las bandas  $^7\text{F}_2$  correspondientes a los espectros de emisión de las tres muestras crecieron después del tratamiento térmico. Al ampliar se ve el cambio notable en las emisiones, las cuales fueron fortalecidas con la cristalinidad. Toda la luminiscencia creció como si hubiera más iones de  $\text{Eu}^{3+}$ . Suponemos que el  $\text{Eu}^{3+}$  estaba agregado y no lograba luminiscer pues la emisión de un ión es absorbida por otro contiguo, después del tratamiento térmico se desagregó y más iones entraron a la red cristalina y es por eso que la luminiscencia del  $\text{Eu}^{3+}$  mejoró.

Se nota claramente que la luminiscencia roja se incrementó en la muestra cristalina (fig. 3.9). Entonces el  $\text{Eu}^{3+}$  está sirviendo como sonda pues nos ilustra aspectos de acomodo, la diferencia entre los espectros de la amorfa y las tratadas térmicamente, especialmente la cristalina, son que después del tratamiento se obtiene un espectro más intenso, claro y definido.

Podemos decir, en general, que el tratamiento térmico sirvió para que se incorporaran a la matriz mas iones y estuvieran separados para que no hubiera inhibición debida a la concentración (concentration quenching). La inhibición por concentración se sabe que ocurre cuando hay muchas tierras raras vecinas, la energía que una emite es absorbida por otra vecina y no la deja salir del medio. Cuando están a una distancia mínima necesaria y a cualquier otra mayor es difícil que intercambien energía y entonces ésta sale del medio. Podemos decir que seguramente las distancias de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  crecieron después del tratamiento térmico, los aglomerados se separaron y se ve mejor la luminiscencia.

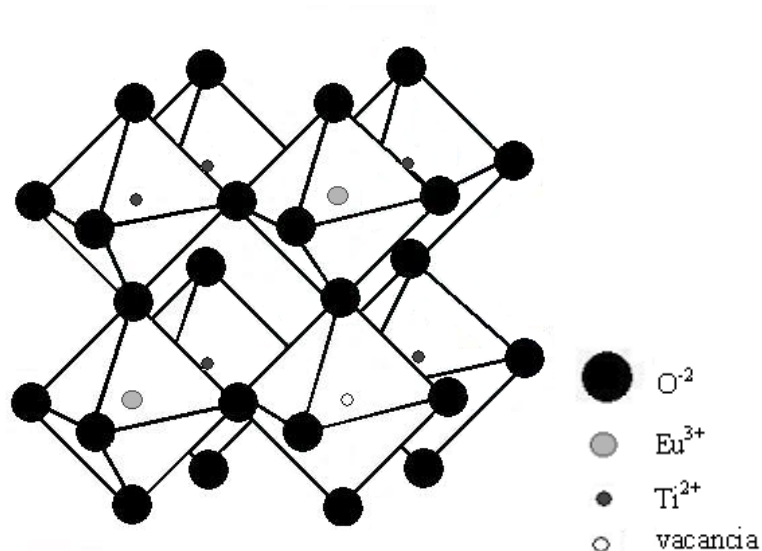


Figura 3.15 Celda base TiO<sub>2</sub> anatasa.

En la fig. 3.15 se presenta la celda base para la fase cristalina anatasa del TiO<sub>2</sub>. El ión de Eu<sup>3+</sup> debe entrar sustituyendo a un Ti<sup>2+</sup>, pero entonces por cada ión de Eu<sup>3+</sup> que entra se pierde una carga positiva, por lo que por cada dos iones Eu<sup>3+</sup> que son introducidos, debe generarse una vacancia de oxígeno que representa una pérdida de dos cargas negativas y así se puede compensar la carga de la red. Localmente donde está la vacancia de oxígeno hay un exceso de carga positiva que actúa repulsivamente con el Eu<sup>3+</sup> vecino, por lo tanto, puede dar lugar a que el Eu<sup>3+</sup> se desplace alejándose de la vacancia y se genera así un sitio no centro simétrico.

Como ya se indicó, la relación de intensidades de las transiciones <sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>2</sub>/<sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>1</sub> puede servir como una sonda espectroscópica para determinar el sitio de simetría en el que se encuentra el ion de Eu<sup>3+</sup>, entre mayor sea el cociente de intensidades menor será la simetría del sitio <sup>[9][13]</sup>.

En la tabla 3.1 se exhiben las posiciones correspondientes a las transiciones <sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>1</sub> y <sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>2</sub> de los espectros de emisión, así como la relación de intensidad, para las muestras analizadas.

Tabla 3.1 Relación de intensidades de las transiciones <sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>2</sub> y <sup>5</sup>D<sub>0-7</sub>F<sub>1</sub>, para las muestras sin y con tratamiento térmico (tt)

Muestra	λ <sub>ex</sub> [nm]	<sup>5</sup> D <sub>0-7</sub> F <sub>1</sub> [nm]	<sup>5</sup> D <sub>0-7</sub> F <sub>2</sub> [nm]	<sup>5</sup> D <sub>0-7</sub> F <sub>2</sub> / <sup>5</sup> D <sub>0-7</sub> F <sub>1</sub>
TiO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> sin tt	394	591	612	1.00
TiO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> con tt	394	592	612	3.18
TiO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> PF127 sin tt	394	599	613	1.10
TiO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> PF127 con tt	394	591	614	1.31
amorfa TiO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	397	592	613	3.36
anatasa TiO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	394	592	612	2.84

La relación de intensidades para la muestra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+} \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , de acuerdo a la tabla pasó de tener un cociente de intensidad de 3.36 para la amorfa, a 2.84 para la anatasa. Esta disminución sirve para decirnos que la impureza **cambió a un sitio de mayor simetría después de recibir el tratamiento térmico** que indujo la cristalización de la muestra. Esto indica que en la formación de la fase anatasa, al sustituir el ión europio al ión titanio queda bien centrado y que la vacancia de oxígeno compensadora de carga queda lejos del europio, sin afectarlo.

Mientras que para las muestras de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127 la relación de intensidades aumentó, pasó de 1.00 a 3.18 y del 1.10 a 1.31 respectivamente. Lo que nos indica que la impureza pasó a un sitio de menor simetría después del tratamiento térmico.<sup>[12]</sup> Por consiguiente, durante el tratamiento térmico el material se ordena y el ión europio pasa a un estado de menor simetría.

### 3.3 Absorción Óptica en películas delgadas de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$

Se obtuvieron los espectros de Absorción Óptica para las muestras amorfas en un intervalo de [300nm, 900nm] a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

En primer lugar se presenta (Fig. 3.16) el espectro de absorción óptica para la muestra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ , en el cual se observa que el máximo de absorción está en los 331nm.

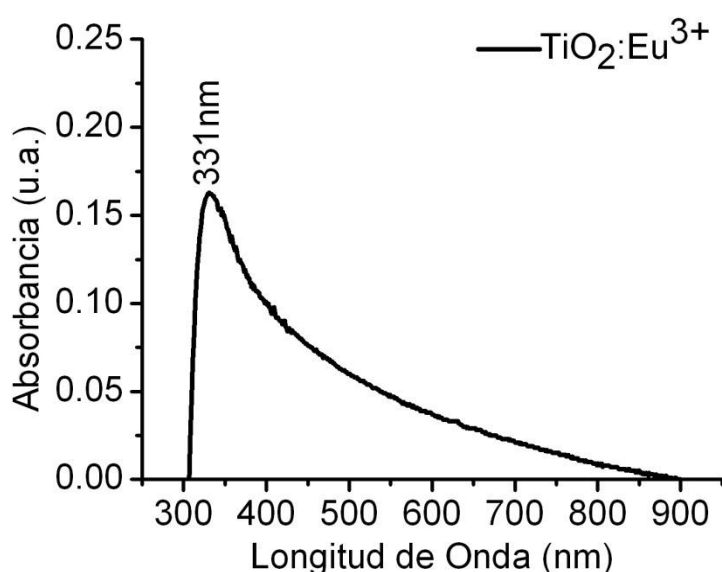


Figura 3.16 Espectro de absorción óptica para la muestra  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$

Este máximo está relacionado con la transición de los electrones del óxido de titanio de banda de valencia a la banda de conducción remontando la brecha prohibida (band gap).

Utilizando la ecuación 2.3.7 podemos obtener el coeficiente de absorción  $\alpha(\lambda)$ ,

$$\alpha \approx \frac{\text{O.D.}}{d \cdot 0.434}, \quad (2.3.7)$$

donde el valor del espesor  $d$  de la película delgada, fue obtenido a partir de una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM). El valor encontrado fue de  $d=6.02\mu\text{m}\pm 0.10\mu\text{m}$ .

A partir de este coeficiente  $\alpha(\lambda)$ , graficando  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  (Fig. 3.) es posible obtener el valor del band gap ( $E_g$ ) óptico de la película, pues el  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor. La intersección con el eje  $h\nu$  de la recta que pasa por la mayor

pendiente de esta gráfica es el valor buscado <sup>[1] [14] [15]</sup>.

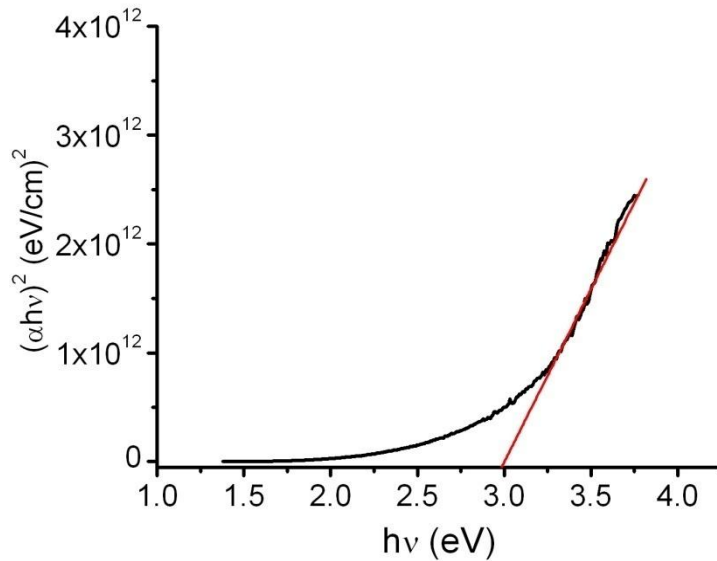


Figura 3.17 Cálculo de band gap para la muestra  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ .

Para la muestra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ , como se puede observar en la fig. 3.17, el punto en que la recta de mayor pendiente tangente a la curva intersecta el eje  $h\nu$  es de 3.0eV. Este es el valor del band gap.

En la fig. 3.18 Se presenta el espectro de absorción óptica de la muestra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+} \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Se observa que tiene dos máximos de absorción en 364nm y 397nm. El máximo en 397 corresponde a la transición  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{L}_6$  del  $\text{Eu}^{3+}$ .

No fue posible encontrar el valor del espesor de esta muestra, ya que la película delgada no fue apta para obtener una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM), y debido a esto no se pudo obtener el band gap.

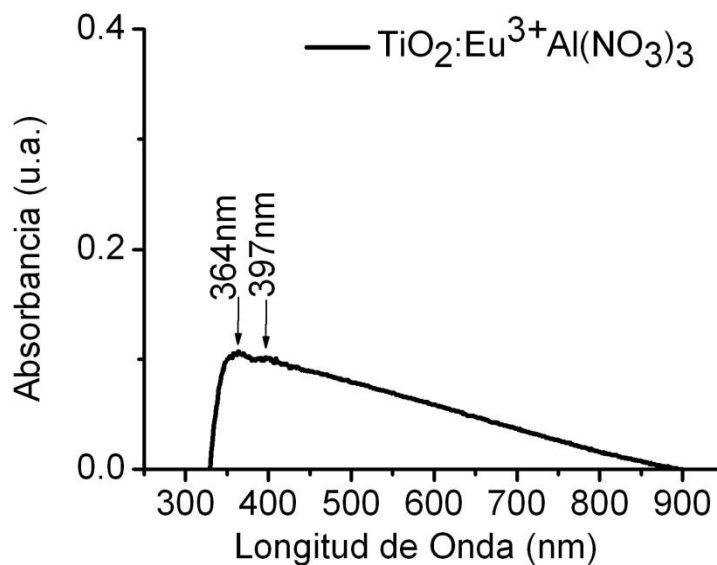


Figura 3.18 Espectro de absorción óptica de la muestra  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+} \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

En la fig. 3.19 se exhibe el espectro de absorción óptica correspondiente a la muestra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127. En este se observan tres máximos de absorción en 317nm, 395nm y 626nm.

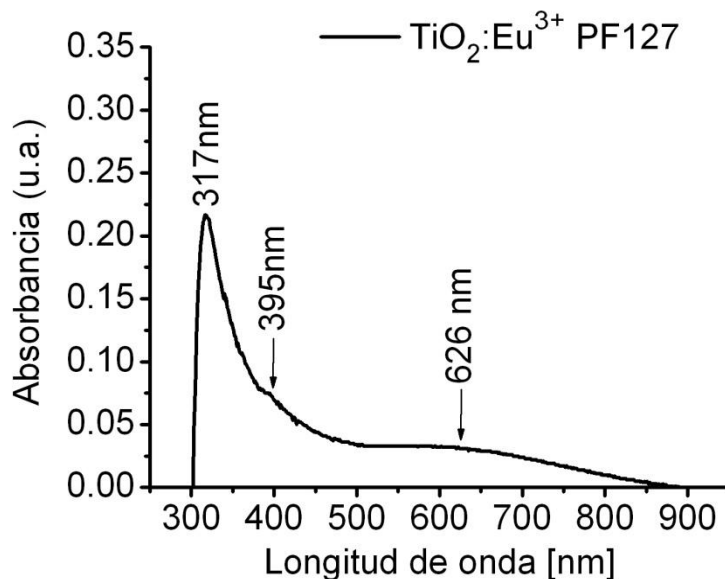


Figura 3.19 Espectro de absorción óptica de la muestra  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127.

Nuevamente se utilizó la ecuación 2.3.7 para obtener al coeficiente de absorción  $\alpha(\lambda)$ . El espesor de la película delgada obtenido por SEM resultó ser  $d=7.97\mu\text{m}\pm 1.77\mu\text{m}$ . Se gráfico la relación de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  (fig. 3.20), con esto se obtuvo que el band gap para la muestra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127 es de 3.5eV

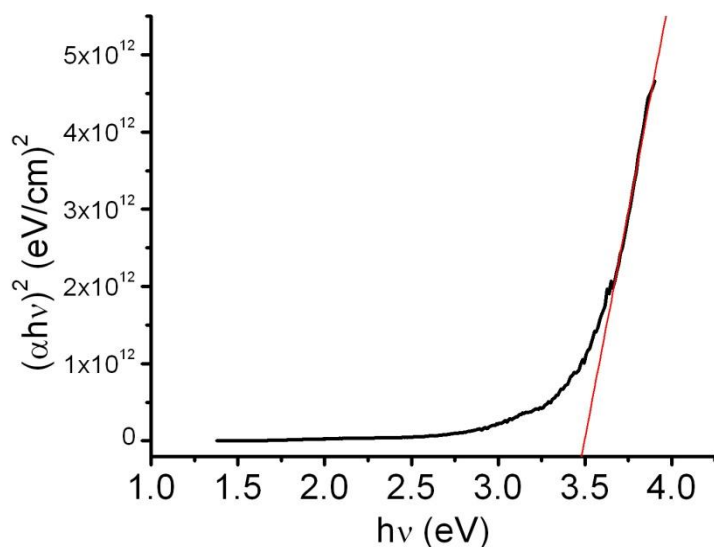


Figura 3.20 Cálculo de band gap para la muestra  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127.

### 3.4 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Los estudios de espectroscopia infrarroja se llevaron a cabo en las muestras más representativas. Para esto se elaboraron dos muestras, una de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  con fase amorfa y la otra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  con fase anatasa, la cual recibió un tratamiento térmico de  $450^\circ\text{C}$  por 1h, con el objetivo de identificar sus modos vibracionales. Estos espectros fueron adquiridos a temperatura ambiente en el intervalo de  $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ .

Ambas muestras se obtuvieron a partir de mezclar polvo de KBr con un polvo de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  con fase amorfa y uno de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  con fase cristalina. Se identificaron varias vibraciones en las muestras.

La figura 3.21 presenta el espectro correspondiente a la muestra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  amorfa. Se localizó la banda correspondiente al EtOH en  $422\text{cm}^{-1}$ . El modo  $\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$  fue localizado en el intervalo de  $430\text{-}445\text{cm}^{-1}$  y en la banda ubicada en  $530\text{cm}^{-1}$ . En el intervalo de  $474\text{-}488\text{cm}^{-1}$  se encontró la vibración del enlace de Ti-O. Mientras que la banda en  $567\text{cm}^{-1}$  se asigna al  $\nu_{\text{Ti-O}}$ . La vibración del C-H se ubicó en la banda  $1396\text{cm}^{-1}$ .

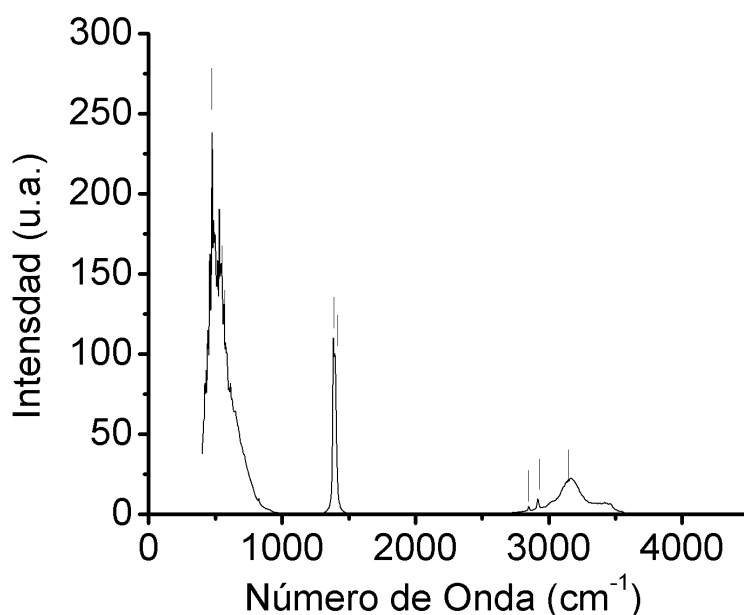


Figura 3.21 Espectro infrarrojo de la pastilla de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  con fase amorfa

En la figura 3.22 se exhibe el espectro infrarrojo de la pastilla que se obtuvo con fase anatasa. Se identificaron varias bandas en correspondientes a la asignación de  $\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$  (Anatasa) en  $440\text{ cm}^{-1}$ ,  $447\text{ cm}^{-1}$  y  $484\text{cm}^{-1}$ . También se identificaron las bandas  $565\text{cm}^{-1}$ ,  $581\text{cm}^{-1}$  y  $593\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la asignación  $\nu_{\text{Ti-O}}$ . En el intervalo  $1362\text{-}1419\text{cm}^{-1}$  se identificó el modo vibracional C-H. Esta pastilla

exhibe la presencia de enlaces de Ti-OH ( $\delta_{OH}$ ) en  $1649\text{cm}^{-1}$ .

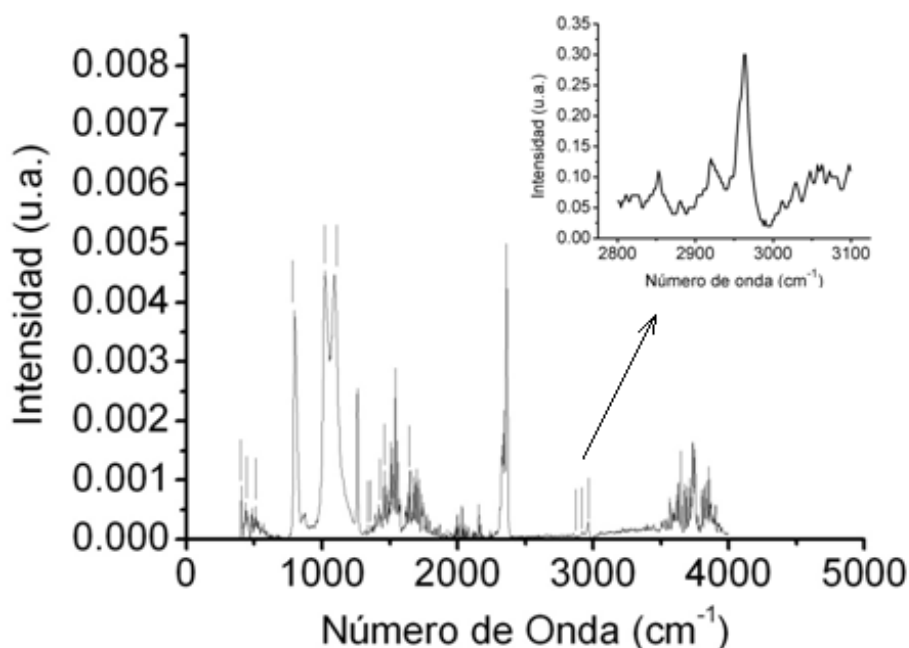


Figura 3.22 Espectro infrarrojo de la pastilla de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  con fase anatasa,  $450^\circ\text{C}$  por 1h.

En la tabla 3.2 se presentan los modos vibracionales que se identificaron para el espectro correspondiente de las muestras con fase cristalina y amorfa. Tanto para la muestra cristalina como para la amorfa se identificaron los enlaces simétricos C-H localizados en  $2853\text{cm}^{-1}$  y  $2962\text{cm}^{-1}$  para la cristalina y en  $2851\text{cm}^{-1}$  y  $2959\text{cm}^{-1}$  para la amorfa. El enlace C-H antisimétrico también fue identificado en ambas muestras y este se ubica en la banda  $2920\text{cm}^{-1}$  en ambos casos.

Se observa en la tabla que tras recibir el tratamiento térmico de  $450^\circ\text{C}$  durante 1h, la banda correspondiente al solvente (etanol) no fue encontrada. Esto indica que el tratamiento térmico eliminó los compuestos orgánicos e hidroxilos.



Tabla 3.2 Modos vibracionales identificados de la pastillas  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  con fase anatasa y amorfa.

Amorfa	Anatasa	
$\bar{\nu}_{\text{exp}} (\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}_{\text{exp}} (\text{cm}^{-1})$	Descripción
422		EtOH <sup>[21]</sup>
430		$\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$ <sup>[17]</sup>
	440	$\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$ (Anatasa) <sup>[17]</sup>
445		$\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$ <sup>[17],[18]</sup>
	447	$\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$ (Anatasa) <sup>[17]</sup>
474		Red Ti-O <sup>[18],[22]</sup>
	484	$\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$ (Anatasa) <sup>[17]</sup>
488		Red Ti-O <sup>[18],[22]</sup>
530		$\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$ <sup>[17]</sup>
	565	$\nu_{\text{Ti-O}}$ <sup>[17]</sup>
567		$\nu_{\text{Ti-O}}$ <sup>[17]</sup>
	581	$\nu_{\text{Ti-O}}$ <sup>[17]</sup>
	593	$\nu_{\text{Ti-O}}$ <sup>[17]</sup>
	1362	C-H vib <sup>[18]</sup>
	1375	C-H vib <sup>[18]</sup>
1396	1396	C-H vib <sup>[18]</sup>
	1419	C-H vib <sup>[18]</sup>
	1649	Ti-OH ( $\delta_{\text{OH}}$ ) <sup>[18]</sup>
2851	2853	Enlace C-H simétrico (DEA) <sup>[18],[19],[20]</sup>
2920	2920	Enlace C-H asimétrico (DEA) <sup>[19],[20]</sup>
2959	2962	Enlace C-H simétrico (DEA) <sup>[18],[19],[20]</sup>
3161		Especies OH <sup>[18]</sup>

# Conclusiones

1. A partir de los espectros de XRD se encontró que la muestra de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+} \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$  presentó la fase cristalina anatasa después de recibir un tratamiento térmico de  $600^\circ\text{C}$  durante 1h.
2. Al introducir el estabilizador (PF127) no se observó que la muestra cristalizara. Aún sin lograr la cristalización los átomos tuvieron un acomodo, puesto que se observa una diferencia entre los espectros de la muestra original (sin tratamiento térmico) y la tratada térmicamente.
3. La luminiscencia del ión  $\text{Eu}^{3+}$  mejoró en las muestras después de recibir un tratamiento térmico, aun cuando sólo una de ellas logró cristalizar.
4. El  $\text{Eu}^{3+}$  sirve como sonda espectroscópica, ya que nos da una idea clara de los aspectos de acomodo de la red cristalina. Además, es una buena sonda para detectar cambios en la estructura de la película, durante el tratamiento térmico de la muestra para pasarla de amorfa a cristalina.
5. Para las muestras de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127 la impureza **cambió a un sitio de mayor simetría** después de recibir el tratamiento térmico. Por consiguiente, durante el tratamiento térmico el material se ordena y el ión europeo pasa a un estado de menor simetría.
6. Se observó que para las muestras de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+} \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$  la impureza cambió a un sitio de mayor simetría después de recibir el tratamiento térmico, durante el cual el material se ordenó y el ión europeo pasó a un estado de menor simetría.
7. Se obtuvo el valor de la brecha de energía prohibida (band gap) para las muestras de  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  PF127, siendo estos de 3.0eV y 3.5eV respectivamente.

# Bibliografía

- [1] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller. "Photoinduced reactivity of titanium dioxide" *Progress in solid State Chemistry*, 32 (2004) 33-177.
- [2] X. Chen and S. S. Mao. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications" *Chem. Rev.* 2007, 107, 2891-2959.
- [3] J. A. Martínez Zúñiga tesis de maestría: "Estudio de confinamiento cuántico de PZT sobre Eu<sup>3+</sup> en muestras sol-gel" Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM, 2007.
- [4] K. Binnemans, C. Görller-Warland Katholieke Universiteit, Department of chemistry, "Trivalent Europium: Friend and enemy of spectroscopists".
- [5] S. Shionoya. Luminescence of solids. Photoluminescence ed. D.R. Vij. Pg 95-99.
- [6] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, "Sol-Gel science", Academic Press, inc, 1990.
- [7] Cable, J. M. Parker, "High Performance Glasses", Blackie 1992.
- [8] R. Palomino-Merino, A. Conde-Gallardo, M. García-Rocha, I. Hernández-Calderón, V. Castaño, R. Rodríguez. *Thin Solid Films* 401, 118-123 (2001).
- [9] Z. Zhao, Q.G. Zeng, Z.M. Zhang, Z.J. Ding. *Journal of Luminescence* 122-123 (2007) 862-865.
- [10] X. Chen, W. Luo. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 10, 1482-1494 (2010).
- [11] K. Binnemans. K.U. Leuven, *Bull. Soc. Chim. Belg.* Vol. 105 n° 12 (1996). European section.
- [12] V. C. Costa, W. L. Vasconcelos, K. L. Bray. *Química Nova* 21(3) (1998).
- [13] Z. Lu, J. Wang, Y. Tang, Y. Li. *Journal of solid state chemistry* 177 (2004) 3075-3079.
- [14] J. R. Lalanne, "Optical spectroscopies of electronic absorption", Singapore: World Scientific, 1999.
- [15] R. Juárez Arenas tesis de licenciatura: "Estudio de Fotoconductividad en películas delgadas de ZnO-TiO<sub>2</sub> en fase nanocrystalina y amorfa".

- [16] C. W. Jia, E. Q. Xie, J. G. Zhao, Z. W. Sun, A. H. Peng. *Journal of Applied Physics* 100, 023529 (2006).
- [17] S. Musić, M. Gotić, M. Ivanda, S. Popović, A. Turković, R. Trojko, A. Sekulić, K. Furić, *Mater. Sci. & Eng. B* 47, 33-40 (1997).
- [18] Y. Djaoued, S. Adilescu, P. V. Ashrit, *J. of Sol-Gel Sci. & Techn.* 24, 247-254 (2002).
- [19] I. N. Kuznetsova, V. Blaskov, L. Znaidi, *Mater. Sci. & En. B* 137, 31-39 (2007).
- [20] X. L. Cheng, H. Zhao, L. H. Huo, S. Gao, J. G. Zhao, *Sensors and Act. B* 102, 248-252 (2004).
- [21]. E. K. Plyler, *J. Res. Of the Nat. Bureau of Standards* 48 84), 281-286 (1952).
- [22] Z. Wang, H. Zhang, Z. Wang, L. Zhang, J. Yuan, *J. Mater. Res.* 18, 151-155 (2003).
- [23] K. Bukietynska, A. Mondry. *Journal of Alloys and Compounds* 323-324 (2001) 150-154.