



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MEXICO

---

---

**POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS**

**DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y PRUEBA DE  
FUENTES DE LUZ VISIBLE Y UV PULSADAS  
EN NANOSEGUNDOS**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)**

PRESENTA:

**SAYAB GARCÉS ESCAMILLA**

DIRECTOR DE TESIS:

**DR. ANTONIO MARCELO JUÁREZ REYES**

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL:

**DR. EFRAÍN RAFAEL CHÁVEZ LOMELI**

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL:

**DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLÍS**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## Índice general

Índice general	I
Adagio	IV
Agradecimientos	VI
Resumen	VIII
Abstract	X
I. INTRODUCCIÓN	1
I.a. Motivación .....	1
I.b. Contenido .....	2
II. MARCO TEÓRICO	4
II.a. Conceptos de semiconductores: Diodo Emisor de Luz .....	4
II.a.1. Historia de el LED azul y de la doble heteroestructura .....	4
II.a.2. Recombinación radiativa y no radiativa .....	7
II.a.3. La unión P-N en monouniones y enmultiuniones .....	16
II.a.4. Efecto de las heterouniones sobre la resistencia del dispositivo .....	18
II.b. Conceptos de emisión por Fluorescencia .....	21
II.b.1. El fenómeno de la fluorescencia .....	21
II.b.2. El diagrama de Jablonski .....	24
II.b.3. Características de la Fluorescencia .....	25
III. INSTRUMENTACIÓN Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	28
III.a. LED's y circuitos de operación .....	28
III.b. Optimización temporal de la Ledosol V .....	32
III.b.1. Simulación Numérica del COR .....	32
III.b.2. Observación del pulso ultracorto devuelto por el COR .....	33
III.c. Sistemas de observación y medición de los pulsos .....	38
III.c.1. Arreglo experimental para observar el pulso de luz Azul .....	38
III.c.2. Arreglo para observar el pulso de luz UV .....	39
III.c.3. Arreglo para observar los espectros del led UV y de C1 .....	40
III.d. Preparación de la solución de Cumarina 1 .....	42
IV. RESULTADOS	46
IV.a. Pulsos ultracortos de nanosegundos .....	46

IV.a.1. Observación de los pulsos de la fuente Ledosol V .....	46
IV.a.2. Observación de los pulsos de la fuente Ledosol UV .....	49
IV.b. Espectros de emisión .....	55
IV.b.1. Modo Continuo y Modo Pulsado del led UV .....	55
IV.b.2. Modo Monocromatizado del led UV .....	56
IV.b.3. Modos Continuo, Monocromatizado y Pulsado de C1 .....	57
IV.c. Análisis y discusión .....	59
IV.c.1. Fuente pulsada Ledosol V .....	59
IV.c.2. Fuente pulsada Ledosol UV .....	60
IV.c.3 Emisión y espectros del led UV y de la C1 .....	61
V. CONCLUSIONES	65
Bibliografía	69

## **Adagio**

”... Los jóvenes de América se ponen la camisa al codo,  
hunden las manos en la masa,  
y la levantan con la levadura del sudor.  
Entienden que se imita demasiado,  
y que la salvación está en crear.  
Crear es la palabra de pase de esta generación.  
El vino, de plátano; y si sale agrío ¡es nuestro vino! ... ”

*Nuestra América*, José Martí.

## Agradecimientos

A continuación se fragua en unas cuantas líneas la gran cantidad de gentes que participaron de manera directa e indirecta en el presente trabajo de tesis y en mis estudios de posgrado. Gracias:

> a Antonio Juárez (Toño), mi tutor y asesor, por su tiempo, disposición, basto apoyo y, también, por las charlas, discusiones y sus consejos.

> a mi Comité Tutorial y sinodales, por las discusiones y revisiones en aras de mejorar el presente trabajo de tesis.

> a Armando Bustos y Ricardo Bustos, por su apoyo técnico durante el desarrollo de las prácticas experimentales en el laboratorio.

> al CONACyT, por darme la oportunidad y el lujo de gozar de una beca durante el programa de maestría.

> a la DGAPA, por otorgarme apoyo económico para concluir mi trabajo y escritura de la presente tesis de maestría por medio del proyecto “Estudio de los procesos de autoionización molecular en gases neutros y plasmas” clave IN113910 del programa PAPIIT.

> a los estudiantes en servicio social, de licenciatura, maestros, doctores y posdocs del grupo de Física Atómica, Molecular y Óptica y, también, a todo el personal del Laboratorio de Colisiones.

> a mi familia por una basta lista de razones.

> a mis amigos del DF, quienes estuvieron presentes a pesar de la distancia.

> a mis profesores y amigos del ICF, que hicieron de los días de trabajo ardúo una tertulia o una tunada bienlograda.

## Resumen

En este trabajo se desarrolla el diseño, la construcción y las pruebas necesarias de dos fuentes pulsadas de luz en nanosegundos. Una de las fuentes tiene un máximo central de emisión en 470 nm (Azul), mientras que la segunda fuente emite en el Ultravioleta (362 nm). La fuente Azul trabaja con un circuito oscilador por relajamiento autosostenido, el cual está compuesto por un par complementario de transistores bipolares de respuesta ultrarápida. La fuente Ultravioleta utiliza un circuito generador de pulsos de corriente elevada, el cual se logra con un par de transistores de modo avalancha y, además, es excitado externamente. Ambas fuentes pueden operarse en tres modos: el modo Continuo, el modo Monocromatizado y el modo Pulsado. Los pulsos de luz observados en el modo pulsado tienen una duración característca de 13.00 ns y se repiten a una frecuencia de 10.0 kHz. En el modo monocromatizado, el ancho espectral de la fuente se reduce por medio de un monocromador óptico lograndose una fuente sintonizable en un intervalo de 12.00 nm. Por otro lado, con la finalidad de demostrar la utilidad de la fuente de luz Ultravioleta en estudios aplicados, también se presentan estudios espectroscópicos de la emisión fluorescente de una solución orgánica de Cumarina 460. Las fuentes de luz que se desarrollan tienen la ventaja de haberse construido usando componentes convencionales y de bajo costo, sin perder aún así el amplio margen de usos tanto en la vertiente aplicada como en la vertiente fundamental.

## **Abstract**

Here, we present the design, construction and test of two nanosecond pulsed light sources. The first source emits light centered at 470 nm (Blue) while second one is centered at 362 nm (Ultraviolet). The Blue source works with a free-running relaxation oscillator composed of a complementary pair of ultra-speed bipolar transistors. The Ultraviolet source uses a high current pulse generator, based on avalanche transistors which is externally triggered. Both sources can operate at three modes: Continuous mode, Monochromatized mode and Pulsed mode. In the pulsed mode, short pulses are observed with a characteristic duration time of 13.00 ns at a repetition rate of 10.0 kHz. In the monochromatized mode, the linewidth of the source is reduced by means of an optical monochromator, thus providing a tunable source over a range of 12.00 nm. Furthermore, in order to illustrate the usefulness of the Ultraviolet source to applied studies we present spectroscopy studies from fluorescence emission of an organic specimen solution (Coumarin 460 molecule). The light sources presented here have the advantage of being constructed with conventional and low cost components, and have a wide scope for applications both applied and fundamental.



# I. INTRODUCCIÓN

## I.a. Motivación

Actualmente, existe la necesidad de métodos y técnicas experimentales, relacionadas con el uso de pulsos cortos de luz, en una gran diversidad de áreas de la investigación básica y de las ingenierías. Las fuentes pulsadas de luz de alta y de baja intensidad, así como de elevadas tasas de repetición, resuelven algunas de estas necesidades. Por ejemplo, se pueden usar fuentes pulsadas de luz para mejorar y caracterizar detectores de luz [13] así como fuentes de excitación débil para llevar a cabo conteo fotónico individual [7]. Asimismo, es posible usar fuentes pulsadas de luz para realizar estudios no invasivos en células dopadas con marcadores luminiscentes con tal de obtener una cuenta de los glóbulos rojos en la sangre. Con fuentes pulsadas de luz es posible realizar estudios dependientes del tiempo tal y como la difusión libre de compuestos en soluciones usando la fluorescencia de las moléculas debida al efecto Förster (transferencia no radiativa de energía entre moléculas) [12], estudios del transporte electrónico, iónico y de la ionización efectiva en una muestra gaseosa al reprocir el método pulsado de Townsend [8], así como estudios del fenómeno de prerruptura en las descargas eléctricas [21] por mencionar sólo algunas de las muchas aplicaciones que encuentran las fuentes pulsadas de luz.

Algunas alternativas de instrumentación para satisfacer las necesidades planteadas anteriormente son los láseres pulsados o, de otro modo, modulados externamente por medio de un choper. De igual manera, para los usos en el laboratorio o para las aplicaciones prácticas, en el pasado se han empleado las fuentes de luz basadas en ciclos autosostenidos de carga y descarga eléctrica o de relajación de los plasmas. Sin embargo, los altos costos que oscilan entre los 40,000 USD de estas fuentes así como las consideraciones de espacio, consumo de energía y de la seguridad para el usuario pueden dificultar la implementación de dichas fuentes en laboratorios pequeños.

El presente trabajo de tesis corresponde al área de Instrumentación y de la Física experimental del Posgrado en Ciencias Físicas de la UNAM. Este trabajo, por un lado, tiene por objetivo lograr el funcionamiento y evidenciar las posibles aplicaciones de un par de fuentes pulsadas de luz en el intervalo de emisión visible y del ultravioleta. Por otro lado, el proyecto pretende proporcionar una herramienta para resolver la necesidad de producir luz pulsada en el orden temporal de los nanosegundos y, además, emplearla para diversos experimentos que se realizan en el grupo experimental de Física Atómica y Molecular y Óptica (FAMyO) del Instituto de Ciencias Físicas

(ICF), entidad UNAM del campus Cuernavaca, Morelos.

Entre otras características, las lámparas pulsadas que se desarrollaron en este trabajo pueden generar pulsos ultrabreves de luz a frecuencias elevadas, hasta del orden de kilohertz. Además, deberán ser portátiles o de fácil transporte, así como procurar los controles necesarios y elementos de seguridad para ser empleados de manera sencilla y confiable por el personal del laboratorio FAMyO.

El mayor reto de este proyecto es el de utilizar los recursos con los que cuenta el laboratorio y ajustarse a un presupuesto bajo. Por tanto, los diseños, la construcción y las pruebas de las lámparas se diseñaron e implementaron con la instrumentación estandar del laboratorio FAMyO.

## **I.b. Contenido**

En el capítulo siguiente, capítulo (II), trata a grandes rasgos la teoría de los dispositivos emisores de luz con base en semiconductores. Dentro de este resumen se procura un mayor énfasis a los dispositivos de mayor trascendencia y de vanguardia, como lo son los diodos emisores de luz hechos de películas delgadas de compuestos GaN y AlGaN. También, se trata un resumen correspondiente a la teoría de la excitación de una molécula. En particular se mencionan las características primordiales de la emisión por fluorescencia.

En el capítulo (III) se presentan los aspectos experimentales del diseño, la construcción y las pruebas de las fuentes pulsadas de luz construidas. En particular, se describen los circuitos de operación y algunas de sus componentes las cuales fueron empleadas para la construcción y el funcionamiento de las dos fuentes desarrolladas con motivo de la presente tesis, así como los principios fundamentales de su funcionamiento. En esa misma sección se presentan los datos técnicos de los diodos emisores de luz (LED's) por pulsar: un led azul y un segundo led Ultravioleta (led UV). En este mismo capítulo se reporta el método experimental llevado a cabo para optimizar la duración del pulso ultracorto de una de las fuentes pulsadas de luz LED. Para ilustrar un uso potencial de la fuente pulsada UV se llevan a cabo mediciones de fluorescencia de un tinte orgánico llamado Cumarina 460. En la sección (III.c) se muestran los arreglos experimentales y los distintos sistemas de medición utilizados para las observaciones. En la sección (III.d.) se describe brevemente la naturaleza de la molécula de Cumarina 460 (C1), así como la preparación de la solución en etanol. La solución de C1 nos proporciona una manera de demostrar el uso de una de las fuentes pulsadas desarrolladas en el presente trabajo de maestría.

En el capítulo (IV) se presentan los resultados obtenidos tanto para las las fuentes construídas (las características de sus pulsos y su respuesta espectral), así como para las emisiones por fluorescencia de la C1. Este capítulo comprende tres secciones las cuales resumen el trabajo de las observaciones y de las mediciones de los pulsos ultrabreves, los espectros obtenidos del led UV y los espectros de emisión de la solución orgánica C1. Por otro lado, y muy a propósito de agotar la versatilidad del led UV, los espectros de emisión del mismo led UV y de la solución de C1 se logran en tres modos diferentes. Estos modos de operación son: el modo Continuo (MC), el

modo Monocromatizado (MM) y el modo Pulsado (MP). En una sección posterior de este mismo capítulo se presenta el análisis de los resultados y, también, una breve discusión sobre la duración de los pulsos ultrabreves.

Por último, en el capítulo (V) se hace un recuento general de los logros alcanzados con las fuentes Ledosol V y Ledosol UV, así como de las limitaciones de éstas mismas. Además se mencionan algunas sugerencias para reducir la duración del pulso ultrabreve en trabajos futuros.

## II. MARCO TEÓRICO

### II.a. Conceptos de semiconductores: Diodo Emisor de Luz

Las fuentes de luz LED, en la longitud de onda del azul y del Ultravioleta, han sido desarrollados relativamente recientemente. Su disponibilidad a nivel comercial ha revolucionado diversos campos de aplicación tanto en el área de comunicaciones como en el de entretenimiento (Blue ray discs), y en la investigación. Dada la importancia e impacto de estas fuentes es conveniente hacer un breve repaso histórico del desarrollo de estas fuentes novedosas de luz.

#### II.a.1. Historia de el LED azul y del UV

A finales de los años 60's la Corporación de Radio de los Estados Unidos Americanos (RCA, por sus siglas en inglés) fue una de las pioneras en ensamblar televisores a color para proyectar imágenes con el uso de tubos de rayos catódicos (CRT) de tres tipos de haces. Fue James Tietjen quien, siendo director de la División de Investigación de Materiales en Princeton, Nueva Jersey, auguraba que para formar una imagen completa a color la pantalla debería contar con pixeles rojos, verdes y azules. Esta previsión se fundaba en su conocimiento de la existencia de la tecnología del compuesto GaAsP para construir LED's rojos y de la tecnología del compuesto GaP:N para construir LED's verdes. Por lo que restaba desarrollar un compuesto para construir un LED azul. Y así obtener una TV a colores con base en LED's.

En el año de 1968 Tietjen reclutó para su grupo a un de nombre Paul Maruska. Tietjen le impuso al chico el reto de encontrar un método para crecer películas delgadas de GaN las cuales, según Tietjen, producirían LED's azules. Maruska fue bien recibido porque tenía experiencia en el crecimiento de películas con GaAsP y poder producir LED's rojos. La técnica que el chico manejaba era la de aproximación epitaxial en fase de vapor de metales halogenuros (MHVPE).

Los primeros trabajos que Paul Maruska realizó con el compuesto GaN fueron consecuencia de una recopilación de una bibliografía, y de su concienzudo estudio, que comprendía los trabajos con GaN de los años 1930 a 1940. En esos años el GaN se extraía en forma de polvo al hacer reaccionar el metal líquido de galio con amoníaco a temperaturas elevadas. Maruska eligió al zafiro como sustrato para sus depósitos ya que este material goza de propiedades de dureza y, además, de no reaccionar con el amoníaco. El joven Maruska obtuvo resultados desastrosos al iniciar el crecimiento de sus películas con GaN al vacío. Sin embargo, las causas habían sido un mal entendido con respecto de la descomposición del compuesto utilizado (a 600 °C). Así, lo que

Maruska obtuvo durante estos primeros experimentos fueron películas policristalinas de GaN. No fue sino hasta 1969 que el joven descubrió las condiciones óptimas de atmósfera para crecer sus películas. Lo que introdujo en la cámara al vacío fue una atmósfera de amoníaco con tal de favorecer el crecimiento del compuesto y no la descomposición del mismo. Entonces, Maruska fijó la temperatura de la cámara a la usual para crecer GaAs (850 °C). Lo que encontró para su sorpresa fue que el zafiro aparecía sin recubrimiento alguno. Pero mejor dicho la película con GaN había conseguido una superficie con acabado especular. Sin entretenerse demasiado con la sorpresa llevó la muestra al centro de análisis de la misma RCA y poder atacarlo con radiación. El patrón de Laue de la muestra reveló que el depósito del compuesto sobre el zafiro había formado sin lugar a dudas la primera película delgada monocristalina con GaN.

Después el éxito siguió acogiendo los logros que obtuvo Maruska ya que estudios diversos resolvieron en que las películas eran de tipo N sin haberse siquiera planeado. A partir de esto Maruska se dio a la tarea de realizar una unión PN. El zinc parecía ser el dopante idóneo tipo P, o fuente de aceptores, por algunos indicios de haberse logrado con compuestos como GaAs y GaP. Sin embargo, incluso para altas concentraciones de Zn, no se lograron conductores tipo P.

No fue sino hasta el regreso de Jacques Pankove, después de un año sabático dedicado a escribir su más celebre libro, a los laboratorios de la RCA cuando en enero de 1970 se enteró y, también, se interesó en las películas delgadas del compuesto GaN. Así, Pankove dedicó su regreso a realizar estudios de fotoluminiscencia y absorción óptica de la película lograda con GaN. Consecuentemente, en el verano de 1971, la RCA anunció el primer ejemplo de electroluminiscencia a partir del compuesto con GaN. El dispositivo consistía en una capa aislada de Zn dopado el cual se puso en contacto con dos superficies del compuesto, cuando se llegó a observar una luz azul centrada en 475nm.

Por su parte, el equipo de la RCA suponía que el magnesio (Mg) era un mejor dopante tipo P que el zinc. Por lo que se dieron a la tarea de crecer películas delgadas con GaN dopadas con Mg utilizando la técnica conocida de MHVPE. Fue hasta 1972, y con el uso de dicha técnica, que se logró obtener emisiones de luz azul y de luz violeta con un máximo central en 430nm. Cabe resaltar que estas películas con GaN, incluso las dopadas con Mg, no presentaban conductividad tipo P. Se pensaba que la luminiscencia fuese debida a la mediación de inyección de cargas minoritarias o debido a la ionización por impacto en las regiones aisladas de campo eléctrico intenso en la película. Los protagonistas de estas aplicaciones, Pankove y el equipo de la RCA, ofrecieron un modelo para la operación de estos dispositivos con base en la ionización por impacto y por tunelaje tipo Fowler-Nordheim ([14], pag.17). Las razones se reducían a que las características de la unión de compuestos lograda era prácticamente independiente de la temperatura. Estas dificultades por explicar los fenómenos que ocurrían en la emisión del arreglo de compuestos bastaron para que el mismo Tietjen, pionero de tan novedosos trabajos, diera por terminada la investigación de estas fuentes de luz.

Después de haberse esforzado y haber alcanzado un éxito parcial en las investigaciones para ganar la carrera de los LED's azules los trabajos de Pankove y sus colaboradores cesaron virtualmente, y casi desaparecieron. Fue hasta 1989 que Isamu Akasaki y sus colaboradores, en Nagoya, Japón, quienes se negaban a renunciar a las investigaciones de lograr un LED azul. Así,

fueron estos últimos investigadores los que mostraron a la ciencia y a la ingeniería el primer material verdaderamente dopado tipo P. Además, observaron la conductividad tipo P del compuesto GaN. Hecho que se logró al hacer que los estados aceptores del Mg quedaran activados como resultado de la incidencia de un haz de electrones sobre la misma muestra. Además del transcurso exitoso de las investigaciones, se evidenció la posibilidad de que la activación de estos estados en el Mg era posible con tan sólo llevar a cabo un segundo cocido (rehornear la muestra) a una temperatura elevada después de haberse crecido. Los estudios continuaron positivamente a tal grado de hacerse necesaria la elaboración de superredes dopadas con la activación de estados aceptores profundos. Estos avances en el dopado tipo P abrieron el camino a uniones PN eficientes y la posibilidad de poder obtener dispositivos fotoelectrónicos tales como los LED's y diodos laser de hoy en día. Actualmente, la técnica de dopado con Mg sobre el compuesto GaN es la base de todos los LED's y diodos laser a paritr de nitruros.

Gracias a los logros de obtener una fuente de luz eficiente y, más en partícular, del dopado tipo P, se obtuvo la primera homounión LED PN. Esta homounión fue reportada por Akasaki en 1992 la cual constituyó a un LED que emitía luz con un ancho de banda amplio yendo del ultravioleta al azul. Este componente, resultado de una carrera exhasutiva iniciada por el joven Paul Maruska y su ocurrencia de colocar una placa de zafiro como sustrato, fue presentado en las conferencias del gremio en ese mismo año. Estos acercamientos se llevaron a cabo en Karuizawa, Japón.

Al rededor del tema de la patente y de la producción de los LED's con base en nitruros (GaN) existe una corporación japonesa, Industrias Químicas Nichia. En un inicio esta compañía reunió a un equipo de investigadores, Shuji Nakamura así como Takashi Mukai por mencionar algunos, quienes contribuyeron en el desarrollo del crecimiento del compuesto GaN, de los LED's y de los laseres para su comerciización. Entre estas contribuciones destaca la invención, en 1995, de los primeros LED's con doble heteroestructura de colores verde y azul. Estos LED's superaron por un factor de diez la eficiencia de led logrado y exhibido por Akasaki en el año de 1992. Para 1996 las contribuciones del equipo de Nichia rebasaron las expectativas pues mostraron un verdadero laser con base en los compuestos GaInN/GaN y la técnica de heteroestructuras. Estos dispositivos emitían luz azul tanto en modo pulsado como en modo de onda continua (CW, por sus siglas en inglés).

Las investigaciones sucedieron muy a prisa. Mientras iniciaba el año de 1990 siendo un trabajador más de la corporación Nichia, con 36 años de edad, un título de ingeniero, sin proyecto de Ph.D. Ni siquiera probable y sin publicaciones plausibles Nakamura entró a la batalla de los dispositivos con GaN. A finales de ese mismo año Nakamura se había convertido en Profesor de la Univesidad de California en Santa Barbara y un consultor de la Corporación de Iluminación Cree quien fuese una fiera competidora de la misma Nichia.

Para estos años los avances y el conocimiento de nuevas técnicas de depósito y de nuevos materiales dopantes era abrumador. Por ejemplo, el material semiconductor con base en nitruros del tipo GaInN se utilizaba en el desarrollo de LED's blancos. Sin embargo, la conveniencia de estas técnicas y de estos compuestos novedosos varian desde los LED's blancos con el principio de convertidores de longitud de onda basados en fósforo hasta otros LED's blancos con el principio de convertidores de longitud de onda hechos de materiales semiconductores. Por ende,

las expectativas eran plausibles y de mayor alcance para los LED's blancos. Se esperaba que éstos tuviesen una mayor capacidad para entregar altas luminosidades comparadas con el resto de las fuentes de luz como lo son las incandescentes y las de fluorescencia. En ese entonces las fuentes de luz convencionales alcanzaban una eficiencia luminosa de entre 15 y 100 lm/W, mientras que algunos cálculos y las posibles mejoras en las técnicas y los dopantes aseguraban que los LED's blancos podrían tener una eficiencia luminosa por encima de los 300 lm/W.

## II.a.2. Recombinación raditiva y no radiativa

En un material semiconductor los electrones y los huecos se recombinan tanto radiativamente, en compañía de un fotón, como sin necesidad de ello (sin emisión de radiación alguna) [14]. Así, en la construcción de un dispositivo emisor de luz se prefiere el primer fenómeno de radiación y, por consiguiente, debería resultar el más eficiente ya que la recombinación sin radiación jamás podría reducirse a cero. Llevar al máximo los procesos de recombinación radiativos y a un mínimo los procesos no radiativos puede ser logrado de diferentes maneras. En los párrafos siguientes se mencionan algunos procesos por los cuales es posible obtener radiación después de un proceso de recombinación, así como algunos procesos que no involucran radiación en la recombinación.

En términos de cualidad la radiación obtenida después de la recombinación de un par electrón-hueco depende de las concentraciones mismas de estos portadores de carga. Cualquier semiconductor dopado o no dopado tiene dos tipos de cargas libres: los electrones y los huecos. En condiciones de equilibrio térmico el producto de las concentraciones de electrones y huecos es constante, o sea,

$$n_0 p_0 = n_i^2, \quad (1)$$

donde  $n_0$  y  $p_0$  son las concentraciones de electrones y de huecos, y  $n_i$  es la concentración de carga intrínseca. La ecuación (1) se conoce como la ley de acción de masas.

El exceso de cargas en un semiconductor puede ser producido por la absorción de luz o por la inyección de corriente. La concentración total de carga está dada por,

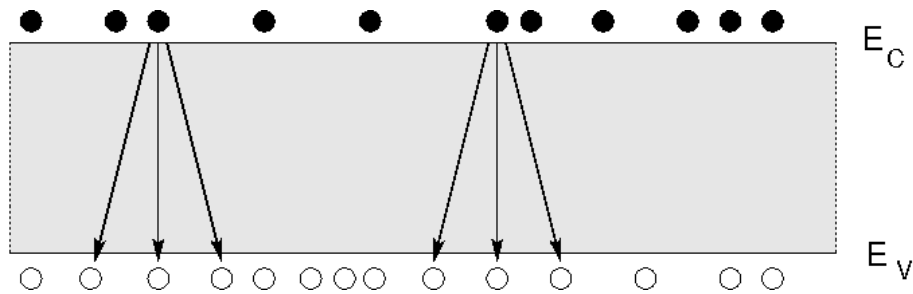
$$n = n_0 + \Delta n \quad y \quad p = p_0 + \Delta p, \quad (2)$$

donde  $\Delta n$  y  $\Delta p$  son los excesos de concentración de electrones y de la concentración de huecos, respectivamente.

En la figura (1) se ilustra un diagrama de bandas de un semiconductor típico, con los estados de electrones y de huecos. Un primer paso en el estudio de la recombinación pretende conocer la rapidez a la cual la concentración de carga disminuye. Denotando por  $R$  a dicha rapidez de recombinación, consideremos a un electrón libre ubicado en la banda de conducción. La

probabilidad de que un electrón se recombine con un hueco es proporcional a la concentración de huecos. Pero, también, el número de recombinaciones será proporcional a la concentración de electrones, tal y como se ilustra en la figura (1). De lo anterior se puede inferir que rapidez de cambio de recombinación es proporcional al producto de las concentraciones de electrones y de huecos ( $R \propto n p$ ). Así, el ritmo de cambio de la recombinación por unidad de tiempo por unidad de volumen puede escribirse como:

$$R = -\frac{dn}{dt} = -\frac{dp}{dt} = Bnp, \tag{3}$$



**Figura 1: Recombinación del par electrón-hueco.** El número de recombinaciones por unidad de tiempo por unidad de volumen es proporcional al producto de las concentraciones de electrones y de huecos,  $R \propto np$ .

donde B es una constante de proporcionalidad típicamente del orden de entre  $10^{-11}$  y  $10^{-9}$   $\text{cm}^3/\text{s}$ . La ecuación (3) se le conoce por ecuación de rapidez de cambio bimolecular y a la constante B por coeficiente bimolecular de recombinación.

Ahora consideremos a un semiconductor sujeto a la excitación por fotones, o fotoexcitación. Las concentraciones en equilibrio y de exceso para los electrones y los huecos son  $n_0$ ,  $p_0$ ,  $\Delta n$  y  $\Delta p$ , respectivamente. Desde el momento en que los electrones y los huecos se generan y al mismo tiempo van aniquilándose (por recombinación) en pares, la cuantía de las concentraciones de estos mismos en el estado estacionario resulta ser ([14], pag.29),

$$\Delta n(t) = \Delta p(t). \tag{4}$$

Usando la ecuación (3) y usando el resultado de la ecuación (4), la rapidez de recombinación resulta estar dada por

$$R = B [n_0 + \Delta n(t)] [p_0 + \Delta p(t)]. \tag{5}$$



Una de las maneras de resolver la ecuación anterior es con la suposición de un bajo nivel de excitación. En donde la concentración de cargas producidas por fotoexcitación es mucho menor que la concentración de cargas mayoritarias, o sea,  $\Delta n \ll (n_0 + p_0)$ . Entonces, tomando en cuenta el equilibrio alcanzado o condición de estacionariedad:  $\Delta n(t) = \Delta p(t)$  obtenemos

$$\begin{aligned} R &= Bn^2 + B(n_0 + p_0)\Delta n(t) \\ R &= R_0 + R_{exceso}. \end{aligned} \quad (6)$$

El primer sumando del lado derecho de la ecuación (6) puede identificarse como la rapidez de cambio de la recombinación en el estado de estacionario ( $R_0$ ) y, el segundo término, como la rapidez de recombinación excedente ( $R_{exceso}$ ).

La concentración de carga dependiente del tiempo puede ser calculada utilizando la ecuación de tasa de cambio siguiente:

$$\frac{dn(t)}{dt} = G - R = (G_0 + G_{exceso}) - (R_0 + R_{exceso}), \quad (7)$$

donde  $G_0$  y  $R_0$  son la rapidez de cambio de producción y la rapidez de cambio de la recombinación de pares, respectivamente, en el equilibrio.

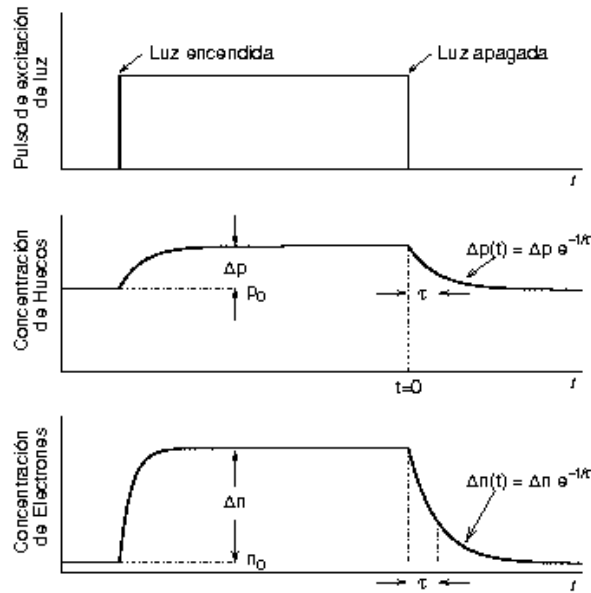
Asumamos ahora que el semiconductor ha sido iluminado. Por consiguiente las cargas excedentes se han producido. Sea el tiempo  $t = 0$  al cual concluye la iluminación, o sea,  $G_{exceso} = 0$ , tal y como se indica en la ilustración de la figura (2). La rapidez de cambio de la recombinación puede ser calculada utilizando las ecuaciones (6) y (7), y con la condición  $G_0 = R_0$ . Resultando

$$\frac{d}{dt} \Delta n(t) = -B(n_0 + p_0) \Delta n(t). \quad (8)$$

La cual tiene como solución:

$$\Delta n(t) = \Delta n_0 e^{-t/\tau}, \quad (9)$$

donde  $\Delta n_0 = \Delta n(t = 0)$ , y  $\tau$  resulta ser la vida media de la carga eléctrica cuya expresión está dada por:



**Figura 2: Concentraciones de carga como función del tiempo: antes, durante y después de la excitación debida a un pulso de luz.** Se asume un semiconductor de tipo P, así,  $p_0 \gg n_0$ . Los electrones y los huecos son generados en pares ( $\Delta p = \Delta n$ ). Además, la condición de un bajo nivel de excitación implica que  $\Delta n \ll p_0$ . Usualmente la concentración de cargas minoritarias en equilibrio es más pequeña por lo que puede considerarse que  $n_0 \ll \Delta n$ .

$$\tau = \frac{1}{B(n_0 + p_0)}. \quad (10)$$

Para semiconductores de cierto tipo de dopaje excedente específico el resultado en (10) se reescribe como sigue:

$$\tau_n = \frac{1}{Bp_0} = \frac{1}{BN_A} \text{ para semiconductor tipo P} \quad (11)$$

y

$$\tau_p = \frac{1}{Bn_0} = \frac{1}{BN_D} \text{ para semiconductor tipo N,} \quad (12)$$

donde  $\tau_n$  y  $\tau_p$  son las vidas medias de los electrones y de los huecos.  $N_A$  y  $N_D$  son las densidades de los estados aceptores y dadores, respectivamente. Con este resultado es posible simplificar la ecuación de rapidez de cambio (8) de un semiconductor con cierta conductividad

específica. Lo que se obtiene son las ecuaciones de la rapidez de cambio monomoleculares siguientes,

$$\frac{d}{dt} \Delta n(t) = -\frac{\Delta n(t)}{\tau_n} \text{ para semiconductor tipo P} \quad (13)$$

y

$$\frac{d}{dt} \Delta n(t) = -\frac{\Delta p(t)}{\tau_p} \text{ para semiconductor tipo N.} \quad (14)$$

Una vez que la fotoexcitación concluye la concentración de carga minoritaria decae exponencialmente con cierta constante de tiempo característica conocida como vida media de carga minoritaria  $\tau$ . O lo que es lo mismo el tiempo medio entre generación y recombinación de carga minoritaria.

Cabe recalcar que la concentración de carga mayoritaria también decae con la misma rapidez  $\tau$ . Aunque, sólo una pequeña fracción de carga mayoritaria desaparece por recombinación. Por lo que en el régimen de bajo nivel de excitación el tiempo promedio que tarda en recombinarse la carga mayoritaria es bastante más prolongado que el correspondiente para la carga minoritaria.

Contrariamente para el caso de tener un alto nivel de fotoexcitación la concentración de carga generada es mucho más grande que la concentración de carga en equilibrio, o  $\Delta n \gg (n_0 + p_0)$ . La ecuación bimolecular (8) es diferente y está dada por,

$$\frac{d\Delta n(t)}{dt} = -B\Delta n^2. \quad (15)$$

Resolviendo la ecuación (15) y aplicando la condición inicial  $\Delta n(0) = \Delta n_0$  se obtiene,

$$\Delta n(t) = \frac{1}{Bt + \Delta n_0^{-1}}. \quad (16)$$

Esta solución muestra un decaimiento de carga diferente al exponencial en contraste con la aproximación de baja densidad. Sin embargo, puede calcularse una constante de tiempo por medio de la pendiente del decaimiento a partir de la ecuación siguiente,

$$\tau = -\frac{\Delta n(t)}{\frac{d\Delta n(t)}{dt}}. \quad (17)$$

De donde se obtiene una constante de tiempo igual a,

$$\tau = t + \frac{1}{B\Delta n_0}. \quad (18)$$

La relación (18) es el caso de un decaimiento no exponencial en donde la constante de tiempo cambia en el tiempo. Esta misma relación evidencia que la manera de cambiar de la carga minoritaria promediada en el tiempo es siempre en aumento. Por lo que para tiempos suficientemente largos las condiciones del régimen de bajo nivel de excitación debieran alcanzarse y la constante  $\tau$  aproximarse al resultado obtenido para dicho régimen.

Como se mencionó en un evento de recombinación radiativa se emite un fotón con una energía igual a la brecha de energía del semiconductor en cuestión, tal y como se ilustró con la figura (3). Muy diferente lo que sucede durante el fenómeno de recombinación no radiativa. Durante la recombinación no radiativa la energía del electron puede transformarse en energía vibracional que hace mover la malla atómica del cristal, es decir, la energía por excitación genera fonones. Así, la energía llevada por el electron se disipa por calor. Estos eventos, resultado de la recombinación no radiativa, no se desean obviamente en la construcción de componentes emisores de luz.

Existen variados mecanismos físicos por los cuales la recombinación no radiativa puede ocurrir. De éstos los más comunes tienen que ver con los defectos de la estructura cristalina. Algunos de estos defectos incluyen a los átomos externos indeseables, a los defectos nativos y a las dislocaciones. Para los semiconductores compuestos los defectos nativos incluyen los intersticios, las vacancias, entre otros. Todos estos defectos tienen sus propias estructuras y niveles de energía las cuales son diferentes a las de los átomos por sustitución en los semiconductores. Estos defectos indeseables forman típicamente uno o varios niveles de energía adentro de la brecha.

Los niveles de energía dentro de la brecha del semiconductor resultan ser lugares eficientes de recombinación, más aún si el nivel de energía se ubica alrededor de la mitad de la brecha. La recombinación de cargas a partir de un nivel de disipación o de trampa se muestra esquemáticamente en la figura (4).

La rapidez de cambio de la recombinación no radiativa a través de un nivel de valencia suficientemente profundo con una energía por disipación o de trampa  $E_T$  cuya concentración sea  $N_T$  está dada por,

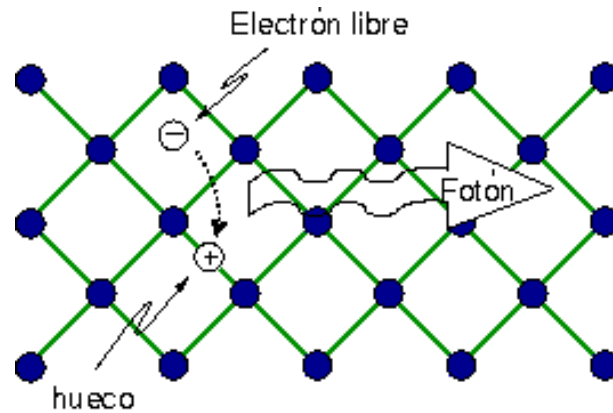
$$R_{SR} = \frac{p_0 \Delta n + n_0 \Delta p + \Delta n \Delta p}{(N_T v_p \sigma_p)^{-1} (n_0 + n_1 + \Delta n) + (N_T v_n \sigma_n)^{-1} (p_0 + p_1 + \Delta p)}, \quad (19)$$

donde  $\Delta n = \Delta p$ ,  $v_n$  y  $v_p$  son las velocidades térmicas de los electrones y huecos, y  $\sigma_n$  y  $\sigma_p$  son las secciones transversales de captura de los estados por trampa. Los términos  $n_1$  y  $p_1$  son las

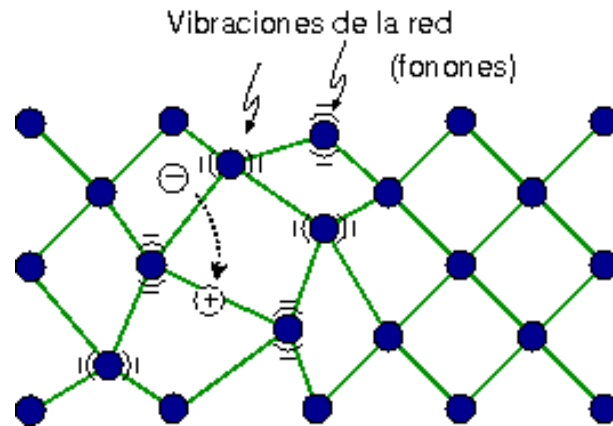
concentraciones de electrones y de huecos cuando la energía de Fermi está localizada en el estado trampa. Cuyas expresiones son de la siguiente forma,

$$n_1 = n_i \exp\left(\frac{E_T - E_{Fi}}{kT}\right) \text{ y } p_1 = n_i \exp\left(\frac{E_{Fi} - E_T}{kT}\right), \quad (20)$$

donde  $E_{Fi}$  es el nivel de Fermi en el semiconductor intrínseco.



(a)



(b)

**Figura 3: Recombinación radiativa y recombinación no radiativa.** (a) Recombinación radiativa de un par electron-hueco acompañado de la emisión de un fotón con energía  $h\nu \sim E_g$ . (b) Cuando la recombinación no presenta emisión de radiación (recombinación no radiativa) la energía almacenada desde la excitación se disipa hacia la red semiconductor en forma de fonones.

La vida media de recombinación no radiativa puede ser deducida por la ecuación  $R_{SR} = \Delta/\tau$ . Por tanto,

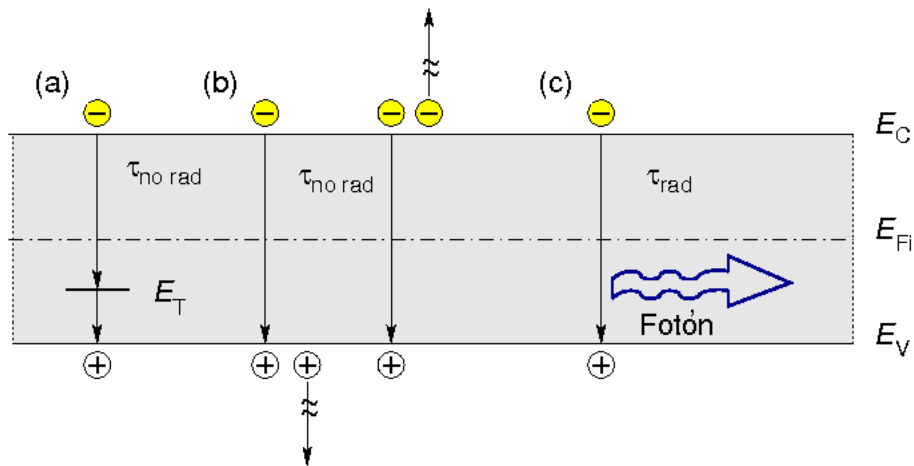
$$\frac{1}{\tau} = \frac{p_0 + n_0 + \Delta n}{(N_T v_p \sigma_p)^{-1} (n_0 + n_1 + \Delta n) + (N_T v_n \sigma_n)^{-1} (p_0 + p_1 + \Delta p)}. \quad (21)$$

Asumiendo que el material semiconductor es de tipo P y tomando en cuenta las diferencias entre las cargas minoritarias y mayoritarias, o sea,  $p_0 \gg n_0$  y  $p_0 \gg p_1$ . Además podemos asumir una desviación pequeña del equilibrio:  $\Delta n \ll p_0$ , por lo que la vida media para la carga minoritaria cumple la siguiente relación,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{n_0}} = N_T v_n \sigma_n. \quad (22)$$

Si los electrones fuesen las cargas mayoritarias, su vida media se obtendría de manera análoga, de donde,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{p_0}} = N_T v_p \sigma_p. \quad (23)$$



**Figura 4: Recombinación ilustrada con un diagrama de bandas.** (a) No radiativa a través de una excitación hacia la banda de valencia o estado profundo, (b) No radiativa via la recombinación de Auger, (c) Recombinación radiativa.

Este resultado muestra que la ecuación de rapidez de cambio por recombinación (19) está

limitada por la rapidez de cambio de captura de las cargas minoritarias. Este mismo resultado sugiere que la captura de cargas mayoritarias es un evento mucho más probable que la captura de cargas minoritarias.

Otro mecanismo importante de recombinación sin radiación es la llamada recombinación Auger. En este proceso la energía que proporciona el distanciamiento entre el par electron-hueco y la posibilidad de poderse recombinar ( $\sim E_g$ ) es la que se disipada promoviendo un electron libre hacia un estado superior dentro de la misma banda de conducción o, también y de otro modo, de un hueco promovido hacia un estado inferior dentro de la banda de valencia. Este proceso se ilustra esquemáticamente en la figura (4.b). Las cargas excitadas a niveles superiores perderán su energía por la emisión de múltiples fonones y será hasta que se ubiquen cerca del borde de la banda que deje de ocurrir esta disipación.

Las tasas de cambio de recombinación debidas al proceso de Auger están dadas como siguen,

$$R_{Auger} = C_p np^2 \quad (24)$$

y

$$R_{Auger} = C_n n^2 p . \quad (25)$$

La recombinación de Auger es proporcional al cuadrado de la concentración de carga ( $p^2$  o  $n^2$ ) siendo necesarias dos cargas del mismo tipo, sean dos huecos o dos electrones, con tal de que ocurra esta recombinación.

Por otro lado, también durante la recombinación Auger las cantidades físicas de energía y del ímpetu deben satisfacer su conservación ([14], pag.40). Además, las diferencias en las estructuras de las bandas de conducción y la de valencia en los materiales semiconductores ocasionan generalmente que los coeficientes  $C_p$  y  $C_n$  sean distintos.

Para el caso de que las cargas excedentes tengan mayor concentración que las cargas en el equilibrio, o sea, el ya mencionado límite de excitación elevada, la ecuación de la rapidez de cambio por recombinación Auger se reduce a la siguiente fórmula,

$$R_{Auger} = (C_p + C_n) n^3 = Cn^3 , \quad (26)$$

donde C es el coeficiente de Auger.

La recombinación Auger reduce la eficiencia de luminiscencia en los semiconductores solamente a muy alta excitación o a una muy alta inyección de corriente. Este comportamiento se

debe a la dependencia cúbica con la concentración de carga que presenta la recombinación de Auger.

### II.a.3. La unión PN en homouniones y en heterouniones

La distribución de carga en la monounión PN, o sea, uniones que consisten sólo de un material, depende de la constante de difusión de las cargas. La constante de difusión puede ser inferida a partir de la movilidad de cargas ( $\mu_{n,p}$ ) por la relación de Einstein, la cual para los semiconductores no degenerados está dada por,

$$D_n = \frac{kT}{e} \mu_n \text{ y } D_p = \frac{kT}{e} \mu_p . \quad (27)$$

Las cargas eléctricas inyectadas a un semiconductor neutral el cual aún no es dispuesto en el seno de un campo eléctrico externo se propagan por difusión. Cuando estas cargas son inyectadas hacia una región del tipo de conductividad opuesta las cargas minoritarias se recombinan eventualmente. La distancia media a la cual una carga minoritaria se difunde antes de recombinarse es conocida como distancia de difusión. Así, por ejemplo, en promedio los electrones inyectados sobre regiones tipo P se difunden a lo largo de una distancia  $L_n$  antes de recombinarse con algún hueco en su cercanía. Dicha distancia promedio de difusión está dada por las siguientes relaciones:

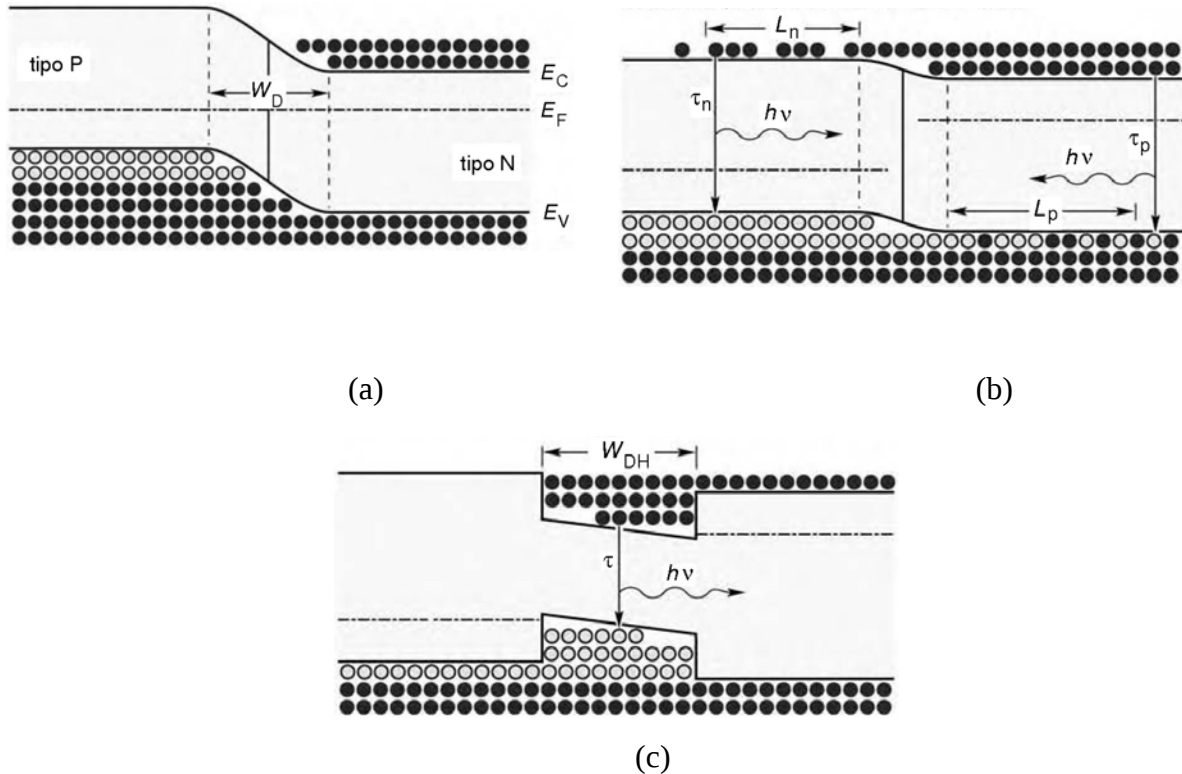
$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \text{ y } L_p = \sqrt{D_p \tau_p} , \quad (28)$$

donde  $\tau_n$  y  $\tau_p$  son la vida media de los electrones y de los huecos, respectivamente. Algunos semiconductores alcanzan típicamente una longitud de difusión del orden de varios micrómetros. Basta con poner el ejemplo de la distancia promedio de difusión que los electrones tienen en un compuesto como el GaAs tipo P siendo del orden de  $\approx 15\mu\text{m}$ .

La distribución de cargas en una unión PN sin polarización y esta misma unión pero con polarización directa se ilustran en las figuras (5.a) y (5.b), respectivamente. Cabe hacer notar que las cargas minoritarias están distribuidas a lo largo de distancias mayores que lo esperado típicamente. Además, la concentración de cargas minoritarias decrece conforme estas se difunden hacia la región adyacente. Lo que da lugar a una región grande en donde ocurre la recombinación con fuertes cambios en la concentración de las cargas minoritarias. Sin embargo, como se concluirá más adelante, grandes regiones de recombinación en monouniones no beneficia la recombinación radiativa.

Todos los diodos emisores de luz de alta intensidad no se podrían lograr con el uso de las monouniones sino más bien se fabrican a partir de heterouniones las cuales presentan ventajas sobre las primeras. De hecho, los dispositivos con heterouniones o heteroestructuras mencionados



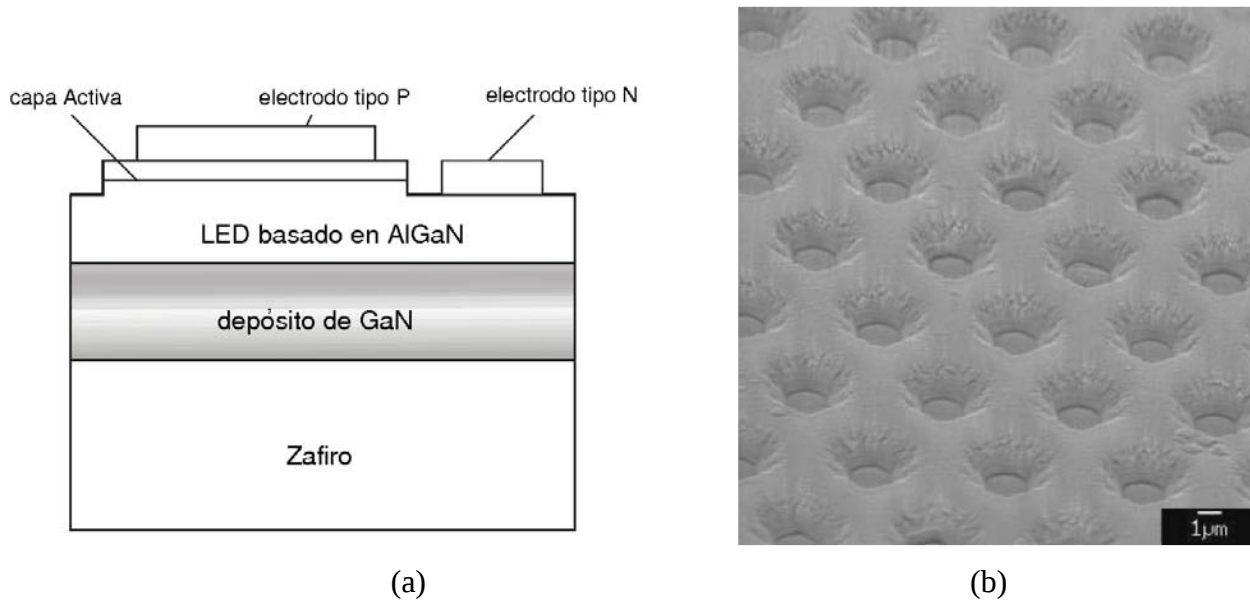


**Figura 5: Monounión PN (a) sin polarización y (b) con polarización directa. (c) Multiunión PN con polarización directa.** En la subfigura (a) se ilustran los niveles de energía de la banda de valencia ( $E_V$ ), la banda de conducción ( $E_C$ ) y la energía de Fermi ( $E_F$ ). Además, se delimita el ancho medio de difusión en la monounión ( $W_D$ ). Para la subfigura (b) se ilustra la difusión que sufren las cargas, las cuales se difunden una distancia promedio  $L_p$  y  $L_n$  antes de recombinarse. En las multiuniones las cargas se confinan entre las barreras de heterounión. En la subfigura (c) se ilustra el ancho medio ( $W_{DH}$ ) de la heterounión y su vida media de recombinación ( $\tau$ ).

emplean dos tipos de semiconductores. Uno de estos semiconductores presenta una región activa con una brecha pequeña y el otro presenta una región de barrera con una brecha grande. Si la estructura se compone de dos regiones de barrera, o sea, dos semiconductores de brecha grande, entonces lo que se obtiene es un diseño con doble heteroestructura.

Una de las ventajas de acumular portadores minoritarios en un región pequeña con el uso de las heteroestructuras se ilustra en la figura (5.c). Las cargas inyectadas sobre la región activa de una doble heteroestructura están confinadas en la región activa debido a las barreras. Entonces, el grueso de la región para la recombinación está delimitado por el ancho de la región activa en vez de por la distancia promedio de difusión.

Estos párrafos anteriores tienen una serie de consecuencias. En primer lugar y asumiendo que el ancho de la región activa es mucho menor que la distancia media de difusión, ya que las



**Figura 6: Imágenes de los diseños logrados en el laboratorio de NICHIA corp.** (a) Diagrama de las películas delgadas que componen básicamente a los led NICHIA, el sustrato de zafiro es primordial tal y como fue concebido por el joven Paul Maruska, (b) Imágen SEM del electrodo tipo N (con estados dadores en mayor cantidad que los estados aceptores), es posible apreciar los patrones formados por la técnica de depósito por evaporación y de las dimensiones de las muestras micrométricas.

distancias de difusión pueden alcanzar valores desde 1 hasta 20  $\mu\text{m}$ , las cargas en la región activa de la doble heteroestructura logran una mayor concentración que en las regiones grandes de una homounión. Por otro lado, como se había obtenido anteriormente y según ecuación (8) es evidente que para altas concentraciones de carga en la región activa la rapidez de recombinación radiativa aumenta. Y, también, la vida media de la recombinación disminuye. Razones suficientes para concluir que los LED's de alta eficiencia se basan en diseños de doble heteroestructura o pozos cuánticos (quantum wells). En la figura (6) se ilustra el diagrama y la imágen SEM de uno de los diseños desarrollados.

#### II.a.4. Efecto de las heterouniones sobre la resistencia del dispositivo

El confinamiento de las cargas en la región activa mejora la eficiencia de los LED's gracias al empleo de las heteroestructuras ya que se evita considerablemente la difusión de las cargas minoritarias a distancias grandes. Las heteroestructuras también pueden servir para confinar luz en cierto ancho de banda como lo que se logra con los LED's emisión en el borde. En general los LED's y lasers de materiales semiconductores más recientes se componen de varias heterouniones. Por ejemplo, de películas en contacto, de regiones activas y de regiones de guía de ondas. Sin embargo, las heteroestructuras tienen múltiples problemas asociados con las

heterouniones.

Uno de los inconvenientes en el uso de las heteroestructuras es la resistencia que opone la interfase de la heteroestructura o hetero-interfase. En la figura (7.a) es posible ilustrar lo que se manifiesta en la hetero-interfase, para ello se dibujan las bandas de la heteroestructura. Como sabemos la heteroestructura se constituye de dos semiconductores con diferentes brechas de energía. Y, además, ambos lados de la heteroestructura son, sin pérdida de generalidad, de conductividad tipo N. Las cargas del semiconductor de brecha ancha se difunden sobre el material de brecha angosta con tal de que éstas ocupen los estados de banda con energía menor. Como resultado de la transferencia de los electrones se obtiene un dipolo electrostático, que consiste de una región de agotamiento o de carga positiva con donadores ionizados en el semiconductor de brecha ancha, y una región de acumulación o de carga negativa en el semiconductor de brecha angosta. Las cargas transferidas desde un semiconductor a otro deben superar la barrera angosta, ya sea por efecto túnel o por excitación térmica. La resistencia debida a este diseño de heterouniones puede perjudicar el desempeño del dispositivo especialmente en dispositivos de potencia elevada. La potencia disipada por efecto de la resistencia de las heteroestructuras aumentan gradualmente la temperatura de la región activa y, por consiguiente, la eficiencia radiativa se ve disminuida.

Se ha demostrado que las discontinuidades de las bandas de heteroestructuras pueden ser eliminadas a partir de la graduación en la composición química del semiconductor en la vecindad de la heteroestructura. El diagrama de bandas con la graduación de la heteroestructura se muestra en la figura (7.b). En esta misma figura puede observarse que desaparece la interrupción abrupta para el flujo de electrones hacia la banda de conducción. Así, una resistencia adicional es introducida en el diseño de las heteroestructuras la cual se elimina por completo con una graduación de forma parabólica.

La forma parabólica de la región tiene razones convenientes. Una de ellas es que el material de la brecha ancha presentará un agotamiento de cargas libres debido a su transferencia hacia el material de brecha angosta. Por lo que se obtiene una concentración donadora de carga en el material de brecha amplia. Asumiendo que la concentración de donadores ( $N_D$ ) es constante a lo largo de la heteroestructura. La solución de la ecuación de Poisson se somete al siguiente potencial electrostático:

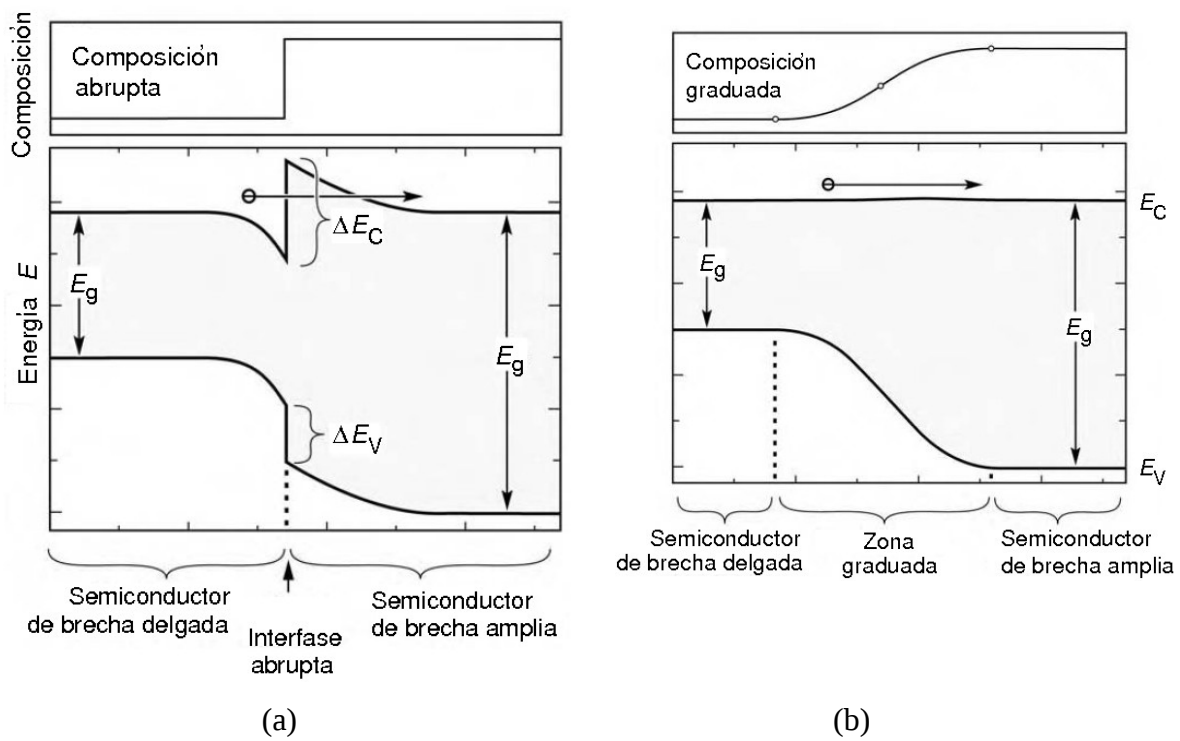
$$\Phi = \frac{eN_D}{2\epsilon} x^2 . \quad (29)$$

Para compensar el potencial de agotamiento de forma parabólica la composición de los semiconductores se varia también de manera parabólica. Lo cual conlleva a un potencial practicamente plano.

A continuación se presenta una regla de diseño aproximada para la graduación de la heteroestructura. Para ello se asume que la discontinuidad de la banda de conducción de una

heterounión toma el valor  $\Delta E_C$  y que la estructura está uniformemente dopada con una concentración  $N_D$ . Supongamos que las cargas se han transferido al semiconductor de brecha angosta, por lo que se genera en el semiconductor de brecha amplia una región de agotamiento con una anchura  $W_D$ . Si el potencial modificado tiene un valor de  $\Delta E_C / e$  en la región de agotamiento, entonces los electrones ya no se van a transferir más hacia el material de brecha angosta. El grueso de la región de agotamiento puede ser inferida a partir de la ecuación (29) para obtener,

$$W_D = \sqrt{\frac{2\varepsilon\Delta E_C}{e^2 N_D}} \quad (30)$$

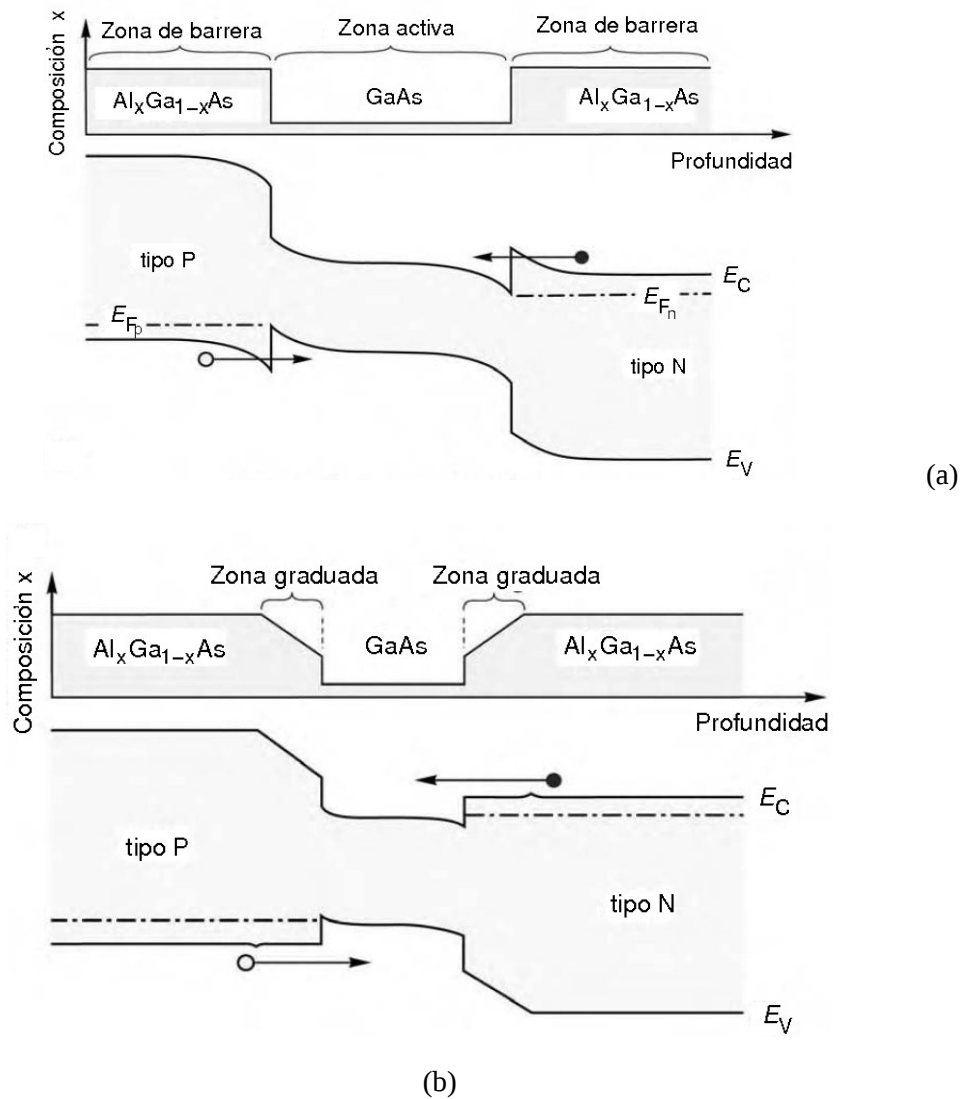


**Figura 7: Diagrama de bandas de (a) una heterounión abrupta tipo NN y (b) una heterounión con graduación de dos semiconductores con diferentes brechas de energía.** Se ilustra la mayor resistencia que opone la unión abrupta en comparación con la unión con graduación. La responsable de esta diferencia es la barrera electrónica que se forma en la unión abrupta.

Una interfase de heteroestructura debiera ser graduada en una distancia igual a  $W_D$  con tal de minimizar la resistencia que genera el cambio abrupto de la pendiente en la heteroestructura. Podría decirse que a pesar de que la ecuación (30) es un resultado aproximado es una excelente guía para el diseño de algún dispositivo emisor cuyo diseño se base en las heteroestructuras. El cálculo podría mejorarse tomando en cuenta el cambio del potencial debido a la acumulación de

electrones en una película de material semiconductor de brecha angosta.

La técnica de graduación es útil para cualquier heteroestructura e incluso para las heteroestructuras contiguas a la región activa. El efecto de la graduación de una doble heteroestructura se ilustra en la figura (8). La composición y el diagrama de bandas de una estructura sin graduación se ilustra en la primera de estas imágenes, ver figura (8.a). En esta figura se evidencia que en ambas hetero-interfases las barreras son consecuencia de la transferencia de carga libre hacia la región activa. Es así como, bajo las condiciones de polarización directa, estas barreras incrementan la resistencia del dispositivo.



**Figura 8: Diagrama de bandas de (a) una heteroestructura doble y abrupta y de (b) una heteroestructura doble graduada.** La interfase de la unión abrupta, cuya forma es de barrera-pozo, opone mayor resistencia que la unión con graduación. Las causantes de tal resistencia efectiva del diseño son las barreras formadas en las interfaces.

En la figura (8.b) se ilustra el caso de las hetero-interfases graduadas. Para este caso se muestran regiones con graduación lineal las cuales cubren parcialmente la región activa. En el diagrama de bandas mostrado puede inferirse la posibilidad de eliminar las barreras en las heterointerfases por medio de la técnica de graduación. Como puede observarse en la figura (8.b) una graduación lineal produce pequeños altibajos o pellizcos en la interfase entre las regiones graduadas y no graduadas. Estos pellizcos debieran desaparecer con la aplicación de una graduación parabólica.

En general el transporte de las cargas en este diseño semiconductor (a lo largo de las heteroestructuras) debe de realizarse evitando la generación de calor para evitar que el rendimiento de los dispositivos sea pobre o se vea disminuido durante su funcionamiento.

Finalmente, entre lo que se desea y lo que es necesario es la regularidad de la red o malla de los dispositivos de diseños con base en las heteroestructuras. Así como en las estructuras graduadas las cuales permiten minimizar el número de dislocaciones que actúan como centros de recombinación no radiativa.

## **II.b. Conceptos de emisión por Fluorescencia**

Así como los avances en la investigación de las fuentes de luz innovaron el desarrollo de los LED's, los estudios espectroscopicos también lograron favorecerse. En particular los estudios de la emisión por fluorescencia debida a soluciones orgánicas. El sin número de estudios de estas soluciones son gracias simplemente a la variada y amplia gama de fuentes de luz desarrolladas hoy en día. A continuación, en las próximas secciones, se resumen algunas de las propiedades de las soluciones orgánicas y su emisión conforme sea de interes para el presente trabajo de tesis.

### **II.b.1. El fenómeno de la fluorescencia**

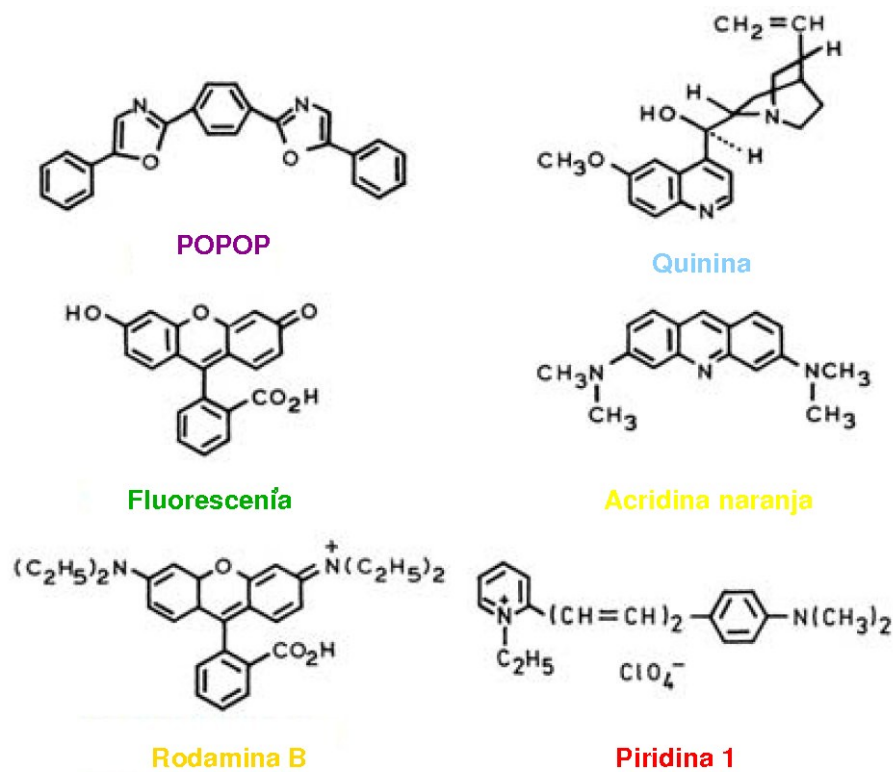
La luminiscencia es una medida de la intensidad de la emisión de luz de cualquier sustancia. Este fenómeno es debido a la excitación de los estados electrónicos del sistema molecular. Dependiendo de la naturaleza del estado excitado la luminiscencia se manifiesta generalmente de dos formas: en emisión por fluorescencia o como emisión por fosforescencia. La fenomenología es la siguiente, a partir de que la molécula es excitada externamente desde algún estado singulete el espin del electrón del orbital excitado y el espin del electrón en el orbital del estado base se encuentran apareados (con signos opuestos). Así, la relajación o desexcitación de la molécula hacia el estado base es una transición permitida entre los espines interactuando. El proceso descrito anteriormente se lleva a cabo de manera rápida y con la emisión de un fotón. La rapidez de cambio de la emisión por fluorescencia es típicamente del orden de  $10^8 \text{ s}^{-1}$  y, por ende, la vida media de este proceso es cercana a los 10ns ( $10 \times 10^{-9} \text{ s}$ ).

La emisión por fluorescencia, o simplemente fluorescencia, se manifiesta en moléculas

aromáticas. Una de estas moléculas de mayor popularidad y abundancia es la quinina. Ésta puede encontrarse en agua tónica.

Es interesante hacer notar que el primer fluoroforo (molécula que fluoresce), descubierto en el año de 1845 gracias a los estudios de Sir John Frederick William Herschel, es la misma quinina la cual vino a revolucionar la óptica molecular por medio del desarrollo del primer espectrofluorometro hacia la década de 1950.

En la vida diaria es posible encontrar algunos otros compuestos fluoroforos. Unos resplandecen hacia las tonalidades verdosas y otros en las rojo-anaranjadas como lo es la fluorescencia de la rodamina, ver figura (9). Estos compuestos moleculares fluorescentes se pueden encontrar, por ejemplo, en los productos para los automóviles como el anticongelante que se hace circular a lo largo del radiador.



**Figura 9: Estructura química de sustancias fluorescentes.** Estas cinco sustancias tienen una base de solvente y se preparan en el laboratorio para producir las soluciones resplandecientes.

Otras soluciones orgánicas sustitutas también son fluorescentes. Por ejemplo, el 1,4 - bis (5-phenyloxazol-2-il) benceno (POPOP) se usa para conteo de centelleo, mientras que la acridina naranja es útil para pigmentar el DNA. La piridina I y la rodamina también se utilizan en láseres de colorante.

Las observaciones de la respuesta espectral fluorescente se presenta generalmente como el espectro de emisión. El espectro de emisión por fluorescencia es una gráfica de la intensidad de fluorescencia en contra de la longitud de onda o, en para algunos otros propósitos, contra el número de onda. El espectro de emisión varía según la estructura química del fluoróforo y del solvente utilizado para preparar la muestra molecular.

### II.b.2. El diagrama de Jablonski

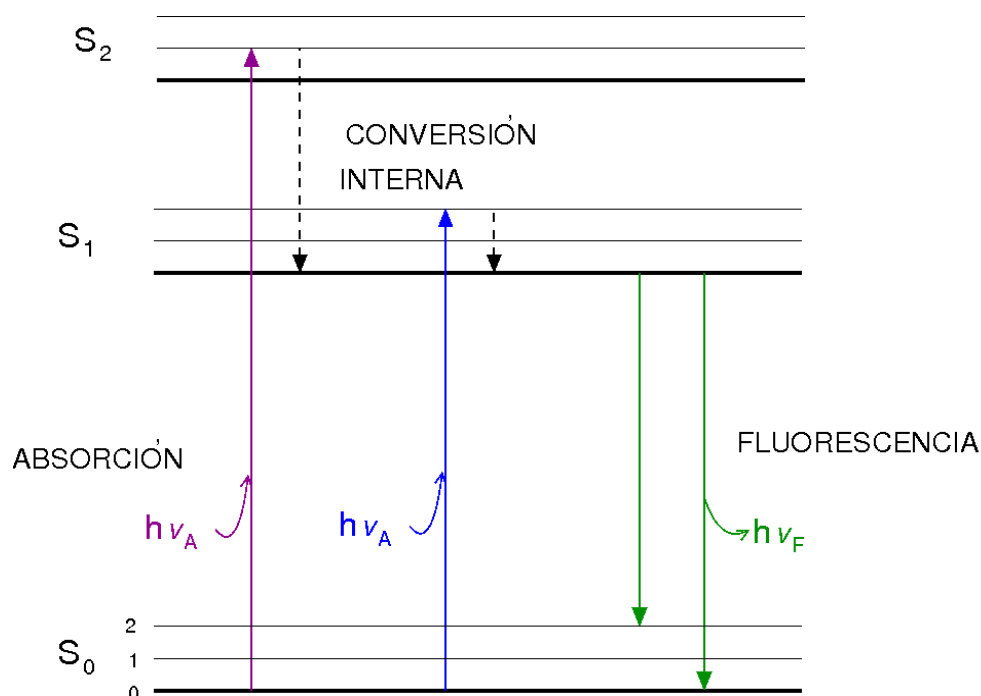
Una de las maneras de ilustrar gráficamente los procesos que ocurren en la fluorescencia durante la absorción y la emisión de la luz es con el uso del diagrama de Jablonski. Dicho diagrama es tan versátil que puede usarse como punto de partida en la investigación de los fenómenos, tanto su intensidad como su rapidez en que ocurren, durante la absorción y la emisión de luz. Así, las observaciones dan cuenta de los posibles procesos y de los estados excitados que intervienen en estos mismos.

En la figura (10) se ilustra un diagrama típico de Jablonski. Los estados electrónicos base, primer excitado y segundo excitado están señalados por  $S_0$ ,  $S_1$  y  $S_2$ , respectivamente. En cada uno de estos niveles de energía los fluoróforos pueden, además, estar excitados vibracionalmente en el estado 0, 1 o 2, etc. Las excitaciones y desexcitaciones posibles están indicadas por las líneas verticales de la figura (10). Por otro lado, la brevedad de una u otra transición es del orden de  $10^{-15}$  s. Estos tiempos entre transiciones son tan breves que el movimiento del núcleo de la molécula (principio Frank – Condon) sigue siendo despreciable.

Una vez que la luz es absorbida por el fluoróforo, éste es excitado usualmente a un estado vibracional superior de  $S_1$  o  $S_2$ . Normalmente, salvo algunas excepciones, las moléculas en fases condensadas se relajan rápidamente hacia el nivel vibracional inferior de  $S_1$ . Este fenómeno de relajación es conocido como Conversión Interna y ocurre en un tiempo del orden de  $10^{-12}$  s o menor. Así, la conversión interna ha concluido mucho antes de que la fluorescencia aparezca, ya la vida media típica temporal de esta última es cercana a los  $10^{-8}$  s.

Por otro lado, una vez que la molécula regresa al estado base electrónico después de la fotoexcitación, ésta cae en algún estado vibracional distinto al inferior. Sin embargo, la molécula alcanza rápidamente ( $10^{-12}$  s) el equilibrio térmico. Una de las características más usuales de la emisión a estados vibracionales superiores es que el espectro de emisión es típicamente una imagen espejo del espectro de absorción de la transición  $S_0 \rightarrow S_1$ . La similitud es debida a que la excitación electrónica no altera significativamente la geometría del núcleo. Por ende, el espacio entre los estados vibracionales del estado electrónico excitado es similar a los del estado base. Lo cual resulta en que las estructuras vibracionales observadas del espectro de absorción y de emisión son similares.





**Figura 10: Diagrama de Jablonski.** Estados electrónicos y vibracionales observados típicamente en la emisión por fluorescencia.

## II.b.3. Características de la Fluorescencia

### II.b.3.i. El corrimiento de Stokes

Según se aprecia en el diagrama de Jablonski de la figura (10) las energías en la fase de emisión por fluorescencia son típicamente menores que las energías en la fase de absorción. Es decir, en la fluorescencia las energías son menores, o de longitud de onda mayor que las de la fuente de excitación.

Algunos estudios hacia el año de 1852 apuntan la peculiaridad de las diferencias de energías entre la longitud de onda de radiación excitadora y de la radiación emitida como fluorescencia (leagdo de Sir G.G. Stokes). A partir de las observaciones del profesor Stokes es posible evidenciar muchas de las propiedades de las soluciones fluorescentes. Una de las soluciones bastante estudiadas desde ese entonces es la quinina. La quinina, solución incolora, presenta un espectro de absorción dentro del intervalo de radiación UV, la cual es invisible ante nuestros ojos. Esta solución fluoresce en el azul, radiación que sufre una atenuación exponencial conforme recorre mayor distancia. Sin embargo, es posible observar la fluorescencia en la dirección perpendicular a la de la incidencia y tan cerca como nos permita el contenedor de la solución.

El corrimiento de Stokes no es más que una consecuencia del principio de conservación de la energía. Una de las razones que provoca este corrimiento es la rapidez con la que decae la molécula desde estados vibracionales superiores en el estado  $S_1$ . Además, los fluoróforos decaen generalmente a estados vibracionales, del estado  $S_0$ , por encima del estado vibracional inferior (0), según se puede apreciar en la figura (10). Por lo que las cantidades de energía disipada durante el proceso de llevar al equilibrio térmico a la molécula excitada, una vez que ha fluorescido, cumplen cierta proporción con qué tan grande fue la excitación sufrida por la molécula.

### **II.b.3.ii. Independencia del espectro de emisión con la luz excitadora**

Como ya se ha mencionado varias características de la fluorescencia dependen de los tiempos de relajación entre distintos fenómenos alrededor de la fluorescencia. Y, también, del antes y después de este tipo de emisión. Así, no es la excepción el caso de que la fluorescencia sea independiente a la longitud de onda de la radiación excitadora.

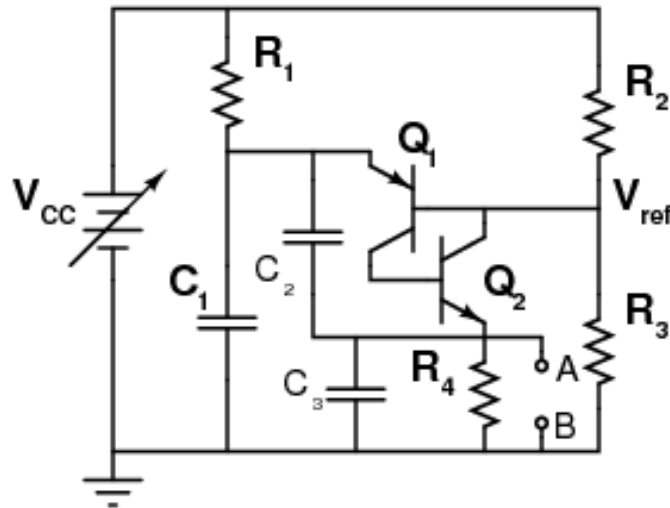
Una vez que la molécula es excitada hacia niveles superiores, tanto electrónicos como vibracionales, la energía sobrante se disipa rápidamente. Llevando al fluoróforo al nivel vibracional más bajo en el estado  $S_1$ . Esta breve relajación sucede en escasos  $10^{-12}$  s y podría explicarse a partir del fuerte empalme de estados con valores de energía muy parecidos. Así, la independencia del espectro de emisión con la longitud de onda es debida a que dicha relajación de estados superiores sucede en tan poco tiempo ( $10^{-12}$  s).

## **III. INSTRUMENTACIÓN Y MÉTODOS EXPERIMENTALES**

En las siguientes secciones se describen los circuitos y las componentes electrónicas que son utilizadas en la construcción de las fuentes pulsadas de luz, las cuales constituyen el objetivo del trabajo de maestría presente. Primero se describen y mencionan algunas de las especificaciones: su composición y datos técnicos, de las fuentes de luz, o diodos emisores de luz (LED's), utilizados: Azul y Ultravioleta. También se describen y esquematizan los circuitos de operación con que se obtienen los pulsos de corriente necesarios para pulsar a cada led. Las fuentes construidas, basadas en diodos emisores de luz (LED), emiten en el azul y en el ultravioleta, y en el resto de este trabajo serán denominadas con los nombres de Ledosol V y Ledosol UV, por Visible y Ultra Violeta, respectivamente. Por otro lado, la sección (III.b.) está dedicada a la descripción y al desarrollo del método llevado a cabo para las fases de optimización temporal y de optimización en la amplitud del pulso ultrabreve de la lámpara Ledosol V. En la sección (III.c.) se describen tanto los sistemas de medición como los métodos experimentales empleados para los distintos procedimientos y en la caracterización, las pruebas y las mediciones de los pulsos y las mediciones de la fluorescencia. Por último, en la sección (III.d.) se describe a la molécula orgánica de la cumarina 460 (C1), así como el proceso de preparación de ésta. Para la preparación de la solución de cumarina 460 se disuelve en etanol cierta cantidad de masa de la C1. Con lo cual se obtiene la solución para estudiar su fluorescencia y cuyas mediciones se presentan en el capítulo (IV).

### **III.a. LED's y circuitos de operación**

La lámpara pulsada de luz Ledosol V cuenta con un diodo emisor de luz (LED) azul de 5 mm tipo lámpara (modelo: 5/AZUL ULTRA). Esta clase de LED es comercial y es posible encontrarlo en cualquier tienda de Electrónica. Dicho LED es de elevada luminosidad y emite luz azul debido a su composición de nitruro de galio indio (InGaN). Sus especificaciones básicas son las siguientes: longitud de onda central (a 10 mA) = 470 nm, ángulo de dispersión = 30 grados, intensidad luminosa (a 20 mA) = 1500 mcd, corriente máxima de operación (CC) = 20 mA, potencia máxima de disipación = 120 mW y voltaje típico de polarización directa = 3.5 V (circulando 20 mA) [17].

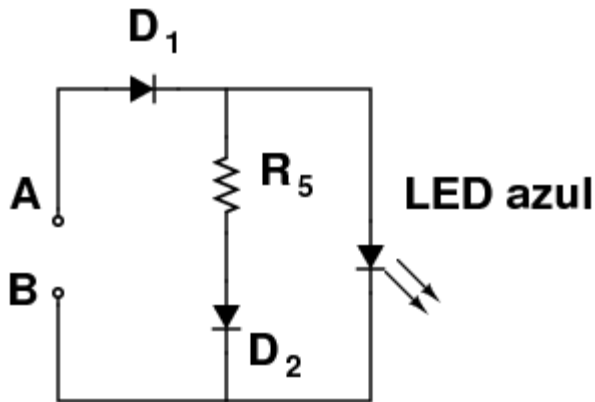


**Figura 11: Arreglo de las componentes electrónicas del circuito básico de operación de la Ledosol V.** Circuito oscilador por relajamiento (COR).  $Q_1 = 2SA1206$  y  $Q_2 = 2SC2901$  (transistores bipolares ultrarápidos tipos PNP y NPN, con tiempos de permanencia de 16 ns y 6 ns [11, 10], respectivamente),  $R_1 = 200 - 250 \text{ k}\Omega$ ,  $R_2 = 1 \text{ k}\Omega$ ,  $R_3 = 10 \text{ k}\Omega$ ,  $R_4 = 220 \text{ }\Omega$ ,  $C_1 = 68 \text{ pF}$ ,  $C_2 = 10 \text{ pF}$  y  $C_3 = 15 \text{ pF}$ .

La operación en modo pulsado del LED azul es posible al acoplar sus terminales un circuito oscilador por relajamiento (COR) y un circuito compuesto de un filtro de diodos (CFD) [13]. El COR, el cual se ilustra en la figura (11) y que es el circuito básico de operación de la Ledosol V, funciona con base en un circuito RC. Inicialmente, cuando el condensador  $C_1$  está descargado la caída de voltaje en sus terminales es cero, por lo que los transistores  $Q_1$  y  $Q_2$  están apagados. El potencial  $V_{ref}$  está fijo y su valor está determinado por los valores del divisor de voltaje constituido por las resistencias de  $R_2$  y  $R_3$ . Paulatinamente, el voltaje aplicado  $V_{cc}$  va cargando al condensador  $C_1$  vía el resistor  $R_1$ . Cuando el voltaje sobre  $C_1$  rebasa el valor de  $V_{ref}$  y alcanza un valor igual al voltaje emisor-base de  $Q_1$  más  $V_{ref}$ , es este mismo transistor que se activa y empieza a conducir. Por lo cual el transistor  $Q_2$  se activa y el valor de  $V_{ref}$  cae abruptamente ocasionando el encendido completo de  $Q_1$ . Estas acciones propician la descarga de  $C_1$  a través de la resistencia  $R_4$  y a lo largo de una malla de baja impedancia produciéndose las condiciones necesarias para que el COR regrese a su condición inicial.

El circuito filtro de diodos (CFD), cuyo esquema se ilustra en la figura (12), se compone de un conjunto de diodos que operan junto con el LED azul y que realizan una función al dejar pasar la señal pulsada devuelta por el circuito básico de operación, el COR. En un inicio, el diodo  $D_1$  deja pasar sólo la componente positiva de la señal pulsada y, además, auxilia a mejorar la definición de ascenso del pulso excitador. Después, la señal se bifurca hacia el led azul y hacia el resistor  $R_5$  en serie con el segundo diodo  $D_2$ . La posición en paralelo de el resistor  $R_5$  y el diodo  $D_2$  con el led azul permite la aplicación de la máxima amplitud del pulso logrado por el COR sobre el led azul. Y, también, se controla el suministro de la corriente sobre el led. La magnitud del resistor  $R_5$  puede ser usada para alterar el tiempo de respuesta del diodo  $D_2$ . Ya que la activación y

desactivación de este segundo diodo ( $D_2$ ) dependerá de la corriente circulando en esa rama de la malla. Por lo tanto, esto afecta la cantidad de energía proporcionada al LED. Por lo que la manera en la que se pulsa al led azul: forma del pulso y su duración a la altura media, depende intrínsecamente de los valores de  $R_5$  y de que tan pronta o retardada sea la respuesta del diodo  $D_2$ . Los circuitos COR y CFD se acoplan por medio de las terminales A y B según se señalan en las figuras (11) y (12).

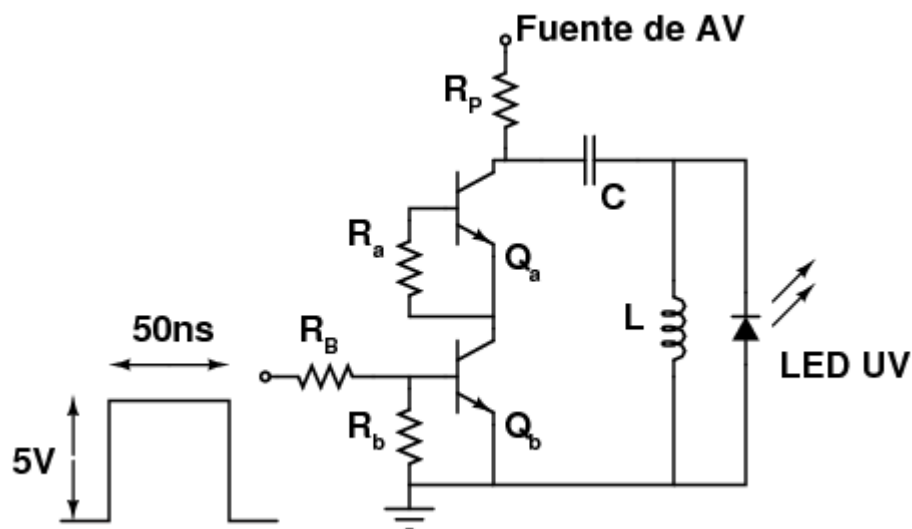


**Figura 12: Arreglo de diodos para acoplar el LED Azul.** El CFD selecciona (filtra) los pulsos positivos y regula la corriente suministrada al LED azul de acuerdo a los valores de  $R_4$  y  $C_3$ . El CFD utiliza diodos de señal:  $D_1 = D_2 = 1N4148$ , con un tiempo de recuperación de 4 ns y cuya capacitancia alcanza 4 pF sin polarización [6],  $R_5 = 10 \Omega$ .

Por otro lado, la lámpara Ledosol UV se construye a partir de un LED tipo chip que emite en el ultravioleta (UV) (Nichia Corporation, modelo: NCSU033A(T)). Este led es comercial, pero es relativamente más difícil de conseguir, debido a que su desarrollo tecnológico es relativamente reciente. Esta tecnología se desarrolló hace dos décadas y esta aún en desarrollo. El led NICHIAcorp. se conforma de epicapas (películas delgadas sobrepuestas) crecidas sobre moldes de GaN en substratos de zafiro [5]. Las especificaciones de este novedoso led se indican a continuación: longitud de onda central (excitando con 500 mA) = 365 nm, ancho espectral = 9 nm, corriente máxima de operación en modo CC = 700 mA, potencia máxima de disipación = 3.3 W y voltaje típico de polarización directa = 3.6 V (circulando 500 mA) [4].

Para operar al led UV en modo Pulsado (MP) se desarrolla un circuito Generador de Pulsos de Corriente elevada (GPC) [18]. Este circuito funciona a partir de un par de transistores bipolares y es excitado externamente por un pulso rectangular que se obtiene a partir de un generador de pulsos comercial. Además, se construye un inductor ( $L$ ) con un diámetro de 5 mm, de 15 vueltas y cuya inductancia mide 1.1  $\mu$ H, ver figura (13).

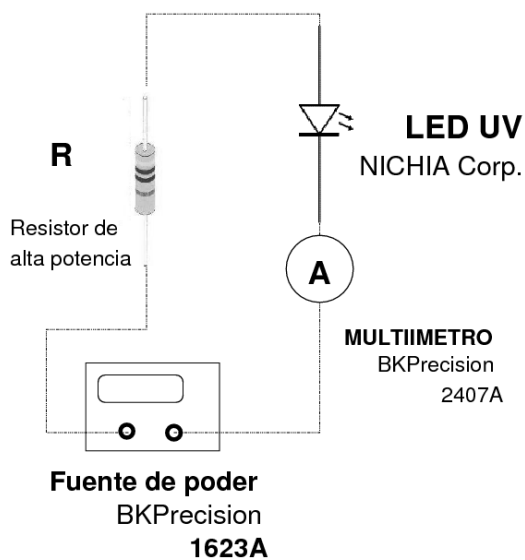
Los transistores bipolares que conforman al circuito GPC son de tipo NPN (Zetex, modelo: ZTX415, VCBO = 260 V) y operan en modo de avalancha [22]. A partir de una polarización adecuada de los transistores ZTX415, éstos pueden devolver pulsos de corriente elevada hasta de 60 A y, además, de muy corta duración que pueden alcanzar los 10 ns de duración en su ancho a la mitad de su altura máxima [3].



**Figura 13: Circuito Generador de Pulsos de Corriente elevada (GPC) para operar al led UV en modo pulsado (MP).** Las componentes en el arreglo son:  $Q_a = Q_b = \text{ZTX415}$ ,  $R_p = 63 \text{ k}\Omega$ ,  $R_B = 220 \Omega$ ,  $R_a = 51 \Omega$ ,  $R_b = 1 \text{ k}\Omega$ ,  $C = 15 \text{ pF}$  y  $L = 1.1 \mu\text{H}$ . Este circuito se excita externamente con un pulso rectangular de 5 V de amplitud y con 50 ns de duración. Se emplea un módulo LC-meter HM8010 (HAMEG instruments) para medir la inductancia L. El par de transistores NPN en modo avalancha son polarizados con valores mayores que +500 V.

Para los propósitos de esta tesis y con el fin de dotar de mayor versatilidad a la fuente led-UV se contempla el objetivo de implementar dos modos más de operación. Estos modos son el modo Continuo (MC) y el modo Monocromatizado (MM), los cuales conforman el resto de modos a los que se somete la fuente de luz semiconductor. Estos dos modos se logran con un sólo circuito de operación y, para el modo monocromatizado, se añade un mini-monocromador.

**Figura 14: Circuito RLED para operar al led UV en modo Continuo y en modo Monocromatizado.** Para caso de tener una polarización directa de 30.0 V el circuito RLED alcanza 74.1 mA. Se utiliza un multímetro digital BKPrecision 2407A (máximos: 10A/60 s, 600 V en CC y AC). La mínima escala es de centésimas de miliampere mientras que las cifras significativas llega a las décimas de miliampere.



Para lograr los modos MC y MM se opera un circuito de operación que consta de un resistor (R) en serie con el led UV (de NICHIAcorp.), o circuito RLED para ser más breves. Este circuito se ilustra en la figura (14). Con tal de no exceder la máxima potencia de disipación permitida por el LED NICHIAcorp. (3.3 W) y para obtener el mayor desempeño del este led se busca la resistencia (R) óptima. El arreglo de resistores final resulta de 5 de éstos de alta potencia (1 W) en paralelo cuya resistencia equivalente es de 361.5  $\Omega$ .

### **III.b. Optimización temporal de la Ledosol V**

Esta sección presenta el método desarrollado para optimizar el desempeño de la fuente de luz visible. La optimización se realiza sobre dos cualidades del pulso ultracorto: su duración, la cual mide el ancho del pulso a la mitad de la altura máximo del mismo o *full width at half maximum* (FWHM, por sus siglas en inglés), y su amplitud. En primer lugar, el método consiste en la simulación numérica de los circuitos que excitan a la lámpara. Esta simulación permite ubicar el número de parámetros idóneo para la operación de la fuente. En segundo lugar, se llevan a cabo observaciones con el circuito real construido y se identifican y eligen los parámetros relevantes que caracterizarán al pulso. Consecuentemente, el tercer paso consiste en realizar mediciones de la amplitud y de la duración del pulso ultracorto. Cabe señalar que la simulación numérica se hace sólo sobre el circuito de relajación, el COR. La razón de limitar la simulación numérica a este circuito obedece al hecho de que el COR es el circuito básico de operación para operar a la Ledosol V. Y, además, porque la duración y la amplitud de los pulsos de luz dependen del grado de desempeño de dicho circuito. Para llevar a cabo la simulación numérica del circuito se utiliza un software de fácil adquisición y con un amigable menú de interacción con el usuario que se llama CircuitMaker.

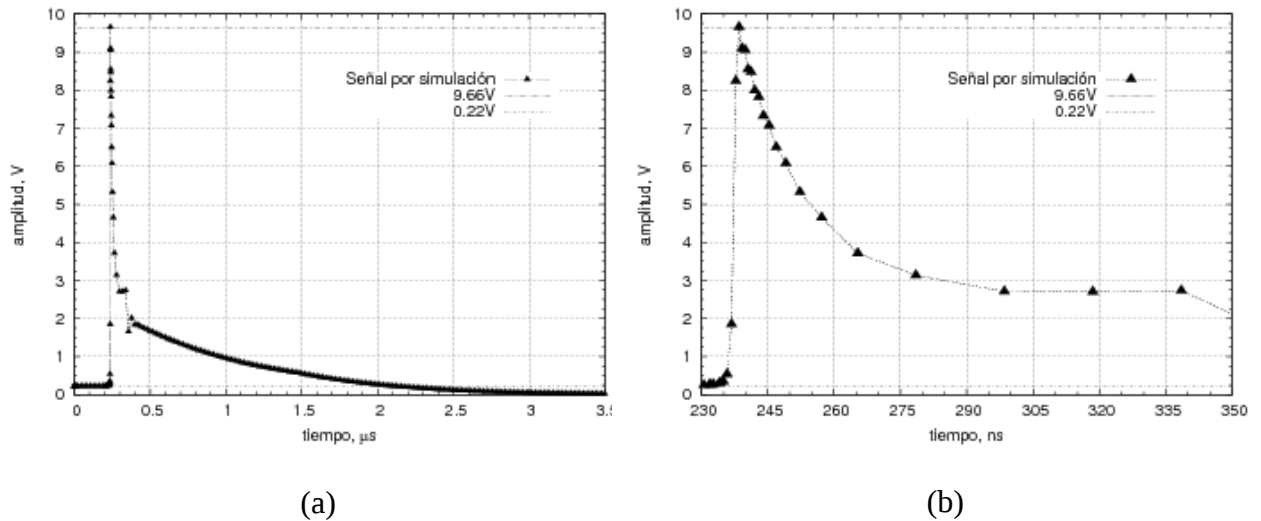
Con base en las simulaciones hechas se busca, de manera preliminar, la forma esperada de los pulsos, mismos que serán observados en el osciloscopio. En este segundo paso del método de optimización se identifican los parámetros relevantes en la operación de la fuente, parámetros tanto independientes como dependientes. Los parámetros seleccionados auxiliarán en la caracterización del pulso y en elegir las condiciones óptimas de operación de la fuente Ledosol V.

El tercer paso de este método consiste en medir experimentalmente las características de los pulsos que devuelve la Ledosol V. Estas mediciones son la base para identificar los valores de las resistencias y capacitancias adecuadas para operar a la lámpara Ledosol V.

#### **III.b.1. Simulación Numérica del COR**

Los circuitos de operación de la Ledosol V no rebasan las veinte componentes electrónicas en su composición. Sin embargo, la introducción de componentes tanto activas como no lineales, por ejemplo los transistores bipolares, dificultan la tarea de deducir analíticamente su comportamiento. Esta y las razones presentadas al inicio de la sección anterior (**III.b.**) motivan la tarea de llevar a cabo simulaciones numéricas del COR.

Como se ha dicho se utiliza el programa de simulación CircuitMaker para llevar a cabo las simulaciones numéricas del circuito. Este programa corre en la arquitectura Windows y está basado en el código de simulación SPICE (Simulated Program with Integrated Circuit Emphasis) desarrollado en UC Berkeley. CircuitMaker funciona con la versión 3 de SPICE. SPICE trabaja con ecuaciones lineales simultáneas que son expresadas en forma matricial y en el que en cada paso de la simulación se determinan los voltajes y las corrientes DC del circuito en cuestión. Así, el circuito se reduce a un arreglo de conductancias que se colocan en una matriz, de la forma  $G * V = I$ , para construir las ecuaciones. Cuando el circuito incluye elementos no lineales, SPICE realiza múltiples iteraciones de las ecuaciones lineales para saldar las no linealidades. Los cálculos se inician con valores prueba de los voltajes en cada nodo y, basándose en las conductancias del circuito, se obtienen las corrientes en cada malla del circuito. Después, SPICE utiliza estos valores de corriente para recalculer los voltajes en cada nodo y el ciclo vuelve a repetirse. Este ciclo continua hasta que todos los voltajes en cada nodo y las corrientes a su derrededor se ajusten a tolerancias epecíficas.



**Figura 15: Simulación en CircuitMaker.** a, Amplitud y extensión del pulso simulado en CircuitMaker. b, Acercamiento del pulso donde es posible notar una saturación después de la componente más breve del pulso.

Con las simulaciones de CircuitMaker se pueden obtener las soluciones temporales de la amplitud del pulso devuelto por el COR. Para estas simulaciones algunas componentes carecen de soporte en las propias bibliotecas del programa CircuitMaker. Por ejemplo los transistores complementarios PNP-2SA1206 y NPN-2SC2901, básicos para el funcionamiento de la Ledosol V, no tienen un elemento que los reproduzca fielmente. Razón por la cual se eligen los elementos más cercanos (genéricos) a estos transistores bipolares respecto a sus especificaciones técnicas. Después, conforme a las propias herramientas que ofrece el simulador CircuitMaker, se realiza una edición de las especificaciones de dichos elementos para acercar sus valores a los valores usados en el circuito a simular. Las propiedades de los transistores complementarios son similares



al resto de los demás excepto por los tiempos de respuesta muy cortos, tanto a la subida como a la bajada de una señal. Esta singular propiedad permite obtener los pulsos de nanosegundos requeridos para los propósitos de la presente tesis. Las modificaciones técnicas realizadas sobre las componentes genéricas, con tal de hacerlas semejantes a las de nuestro circuito fueron: para el transistor genérico PNP (Si, 625 mW, 40 V, 200 mA, 250 MHz) se modifica el tiempo de tránsito ideal en polarización directa a  $t_F = 500.0$  ps y el tiempo de tránsito ideal en polarización inversa a  $t_R = 3.0$  ns. El transistor complementario al anterior se modifican a  $t_F = 400.0$  ps y  $t_R = 1.0$  ns.

Los resultados de la simulación del COR en CircuitMaker se muestran en la figura (15). Las gráficas de esta figura se obtienen usando valores de simulación en la polarización del COR a  $V_{CC} = 15$  V. La duración del pulso simulado o FWHM es de 19.6 ns, la amplitud máxima del pulso ultracorto es de 9.66 V. En la figura (15.b) se aprecia una amplitud, al rededor de 2.71 V, que va de los 300ns hasta los 400ns, aproximadamente. Dicha meseta de la señal completa, la cual acompaña al pulso ultracorto, es posible observarla en el osciloscopio. Las observaciones mencionadas se muestran en la sección siguiente (III.b.2.).

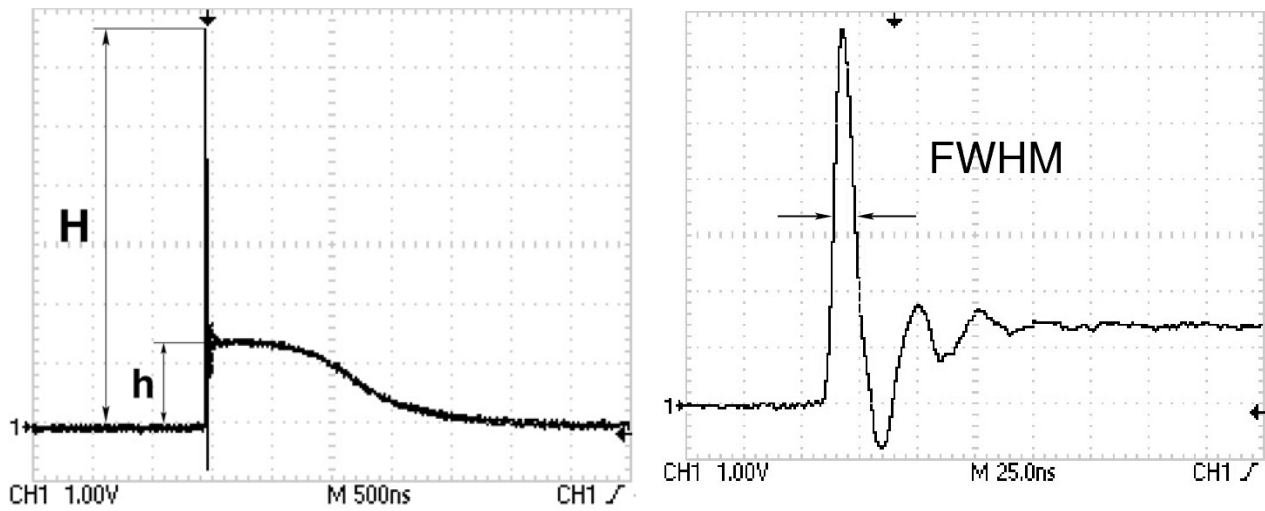
### III.b.2. Observación del pulso ultracorto devuelto por el COR

Como ya se mencionó en párrafos anteriores el circuito de operación básico de la Ledosol V está asociado a un circuito RC. Por esta razón la optimización de la duración del pulso o FWHM y de la amplitud del mismo pulso se realiza sobre los valores de la constante de tiempo  $\tau$  del circuito RC. Entonces, el estudio se hace variando los valores de la resistencia  $R_1$  con  $C_1$  fija, y viceversa manteniendo  $R_1$  fija y variando  $C_1$ . Con lo anterior se espera que en las terminales A y B, según se ilustra en la figura (11), los pulsos devueltos por el COR difieran en duración y amplitud. El valor de la resistencia de  $R_1$  se modifica a partir de un elemento resistivo variable, conocido como Preset o Trimpot. Para cambiar el valor de la capacitancia de  $C_1$  se soldan en paralelo los condensadores necesarios.

En el circuito COR existen diversos parámetros independientes:  $V_{CC}$ ,  $R_1$ ,  $C_1$ ,  $V_{CE}$  y  $V_{EB}$ . De los anteriores es que depende la duración, la frecuencia a la que se repiten los pulsos ultracortos y la amplitud de estos. Para caracterizar la forma, la amplitud y la duración del pulso se escogen los parámetros siguientes: H, h y el FWHM, tal y como se especifican visualmente en la figura (16). Así mismo, para el proceso de optimización de las amplitudes máxima (H) y media (h), y del ancho a la altura media (FWHM) del pulso se escoge el voltaje de corriente continua  $V_{CC}$  como parámetro independiente. Este voltaje  $V_{CC}$  es el mismo que se aplica sobre las terminales de polarización, A y B, del COR ilustrado en la figura (11) de la sección (III.a.).

Una vez identificados los parámetros por controlar y por observar se realizan las primeras mediciones. Para ello el circuito COR se polariza con una fuente de potencia CC regulada BKPrecision (1623A, 60 V, 1.5 A) y los pulsos ultracortos se observan en un osciloscopio Tektronix de 2 canales (TDS1002B, 60 MHz, 1.0 GS/s).

En la figura (17) se muestran las observaciones del FWHM al mantener fijo el valor de  $R_1$  (223.3 k $\Omega$ ) y modificando el valor de la capacitancia  $C_1$  : 48.00, 58.00, 68.10, 78.19 y 88.30 pF.

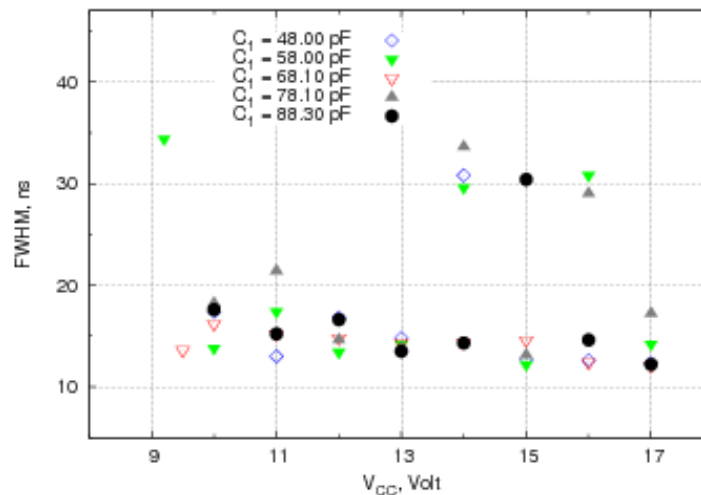


(a)

(b)

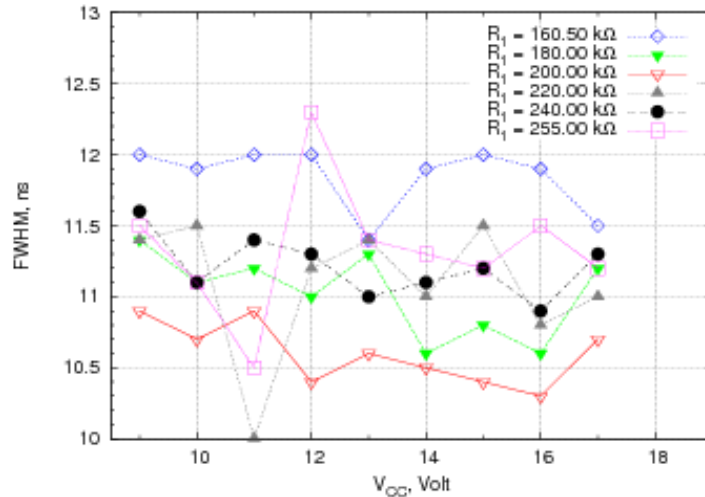
**Figura 16: Parámetros que se usan para caracterizar el pulso ultracorto devuelto por el COR.** a, El pulso devuelto por el COR tiene dos componentes de amplitudes diferentes,  $H = 6.7 \text{ V}$  y  $h = 1.4 \text{ V}$ . b, La duración del pulso es caracterizada por el tiempo transcurrido a la altura media del pulso ultracorto (FWHM), en este caso en particular con  $\text{FWHM} = 8.0\text{ns}$ .

Por otro lado, en la figura (18) se muestran las mediciones correspondientes a mantener constante el valor de la capacitancia  $C_1$  ( $67.00 \text{ pF}$ ) y modificar el valor de la resistencia  $R_1$ :  $160.50$ ,  $180.00$ ,



**Figura 17: FWHM de un pulso ultracorto de la fuente Ledosol V.** Manteniendo fija la resistencia de  $R_1$  ( $223.3 \text{ k}\Omega$ ) y variando  $C_1$ .

200.00, 220.00, 240.00 y 255.00 k $\Omega$ . Los valores del voltaje CC, o  $V_{CC}$ , admitidos por la fuente Ledosol V abarcan un intervalo amplio que va de 9.00 V a 17.00 V.



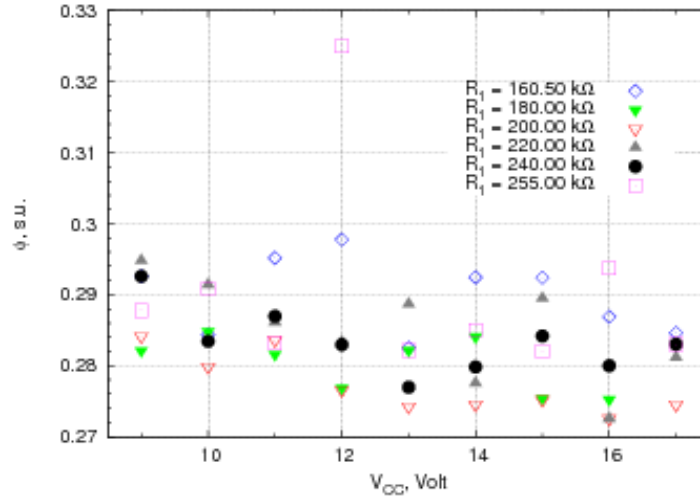
**Figura 18: FWHM de un pulso ultracorto de la fuente Ledosol V.** Manteniendo fija la capacitancia de  $C_1$  (67.00 pF) y variando  $R_1$ .

En dichas observaciones, ilustradas en las figuras (17) y (18), se presenta una dispersión notable, tanto para el caso de modificar los valores de la resistencia  $R_1$  como de la capacitancia  $C_1$ . Por ejemplo, si calculamos el promedio del FWHM pesado con los valores del voltaje aplicado se obtienen 14.03 ns ( $\pm 0.01$  ns) para un valor de capacitancia  $C_1 = 68.10$  pF. Mientras que para los valores de  $C_1 = 58.00$  pF y  $C_1 = 78.10$  pF resultan los FWHM de 19.82 ns y 20.33 ns, respectivamente. Por otro lado, cuando se mantiene fijo el valor de  $C_1$  la dispersión disminuye hasta un orden de magnitud. Este último resultado decide la manera de hacer más estable y reproducible a la fuente Ledosol V, o sea, manteniendo el valor de  $C_1$  fijo y modificar el valor de la resistencia  $R_1$ . Sin embargo, la dispersión no desaparece. Por ejemplo, para el caso de un valor de  $R_1 = 255.00 \text{ k}\Omega$  se obtiene un FWHM (promedio pesado) igual a 11.34 ns. En estas mismas mediciones el promedio pesado para el FWHM mínimo es igual a 10.57 ns que corresponde a un valor de  $R_1 = 200.00 \text{ k}\Omega$ . Mientras que para los valores de  $R_1 = 160.50 \text{ k}\Omega$  y  $R_1 = 220.00 \text{ k}\Omega$  se obtienen 11.83 ns y 11.08 ns, respectivamente.

Los intervalos de tiempo a los que se obtienen las observaciones del FWHM, ya sea por variar  $C_1$  o sea por variar  $R_1$ , varían según el valor de la componente. Para el caso de mantener fijo el valor de  $R_1$  el intervalo de observaciones es amplio: de 12.10 ns a 54.40 ns, ver figura (17), es decir, presenta una dispersión ancha. A diferencia del caso contrario, o sea, manteniendo fijo el valor de  $C_1$ , el intervalo de observaciones del FWHM es estrecho que va de 10.00 ns a 12.30 ns, ver figura (18).

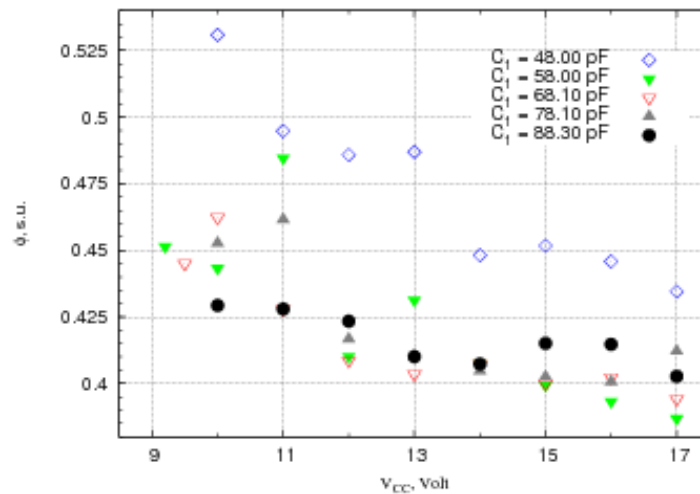
Las observaciones de las amplitudes del pulso, tanto la máxima (H) como la mediana (h),

también cambian su valor y, de hecho, presentan dispersión. En la figura (19) se muestra el comportamiento del cociente  $h/H$  ( $= \phi$ ) para distintos valores de resistencias  $R_1$ . En este caso el



**Figura 19: Cociente  $\phi = h/H$  de amplitudes: de la meseta  $h$  y del máximo  $H$ .** La serie de mediciones consta de 6 valores distintos para la resistencia de  $R_1$ .

valor de  $\phi$  presenta un mínimo el cual sucede cuando el valor de la resistencia es de  $R_1 = 200.00 \text{ k}\Omega$  y es



**Figura 20: Cociente  $\phi = h/H$  de amplitudes: de la meseta  $h$  y del máximo  $H$ .** Se logran 5 series con los valores respectivos de capacitancia de  $C_1$ .

igual a 0.2766 ( $\pm 0.0015$ ). Lo cual es consecuente con haber encontrado el desempeño más óptimo con relación al FWHM de la Ledosol V para el mismo valor de  $R_1$ . Una interpretación de este último resultado es que bajo estas condiciones el COR está devolviendo un pulso con una amplitud  $H$  3 veces mayor que la amplitud  $h$ . En el caso de un valor de  $R_1 = 220.00 \text{ k}\Omega$  el cociente  $\phi$ , promediado con pesos, resulta igual a 0.2840, mientras que para un valor de  $R_1 = 160.50 \text{ k}\Omega$  y  $R_1 = 255.00 \text{ k}\Omega$  se obtienen 0.2896 y 0.2899, respectivamente.

Por otro parte, en la figura (20) se muestra el comportamiento del cociente  $\phi$  para distintos valores de capacitancia  $C_1$ . Los valores con mayor dispersión, y los cuales presentan valores más grandes a los mencionados en el párrafo anterior, pertenecen al valor de  $C_1 = 48.00 \text{ pF}$ . Resultado que corrobora el pésimo desempeño de la fuente Ledosol V al mantener el valor de la resistencia  $R_1$  fijo. Sin embargo, la dispersión disminuye considerablemente para algunos otros valores de capacitancia. Tal es el caso de los valores  $C_1 = 58.00 \text{ pF}$  y  $C_1 = 78.10 \text{ pF}$  cuyos cocientes  $\phi$  promediados son 0.4182 y 0.4171, respectivamente. En especial se obtiene un valor mínimo de  $\phi$  para un valor de capacitancia  $C_1 = 68.10 \text{ pF}$  el cual es 0.4132.

### **III.c. Sistemas de observación y medición de los pulsos**

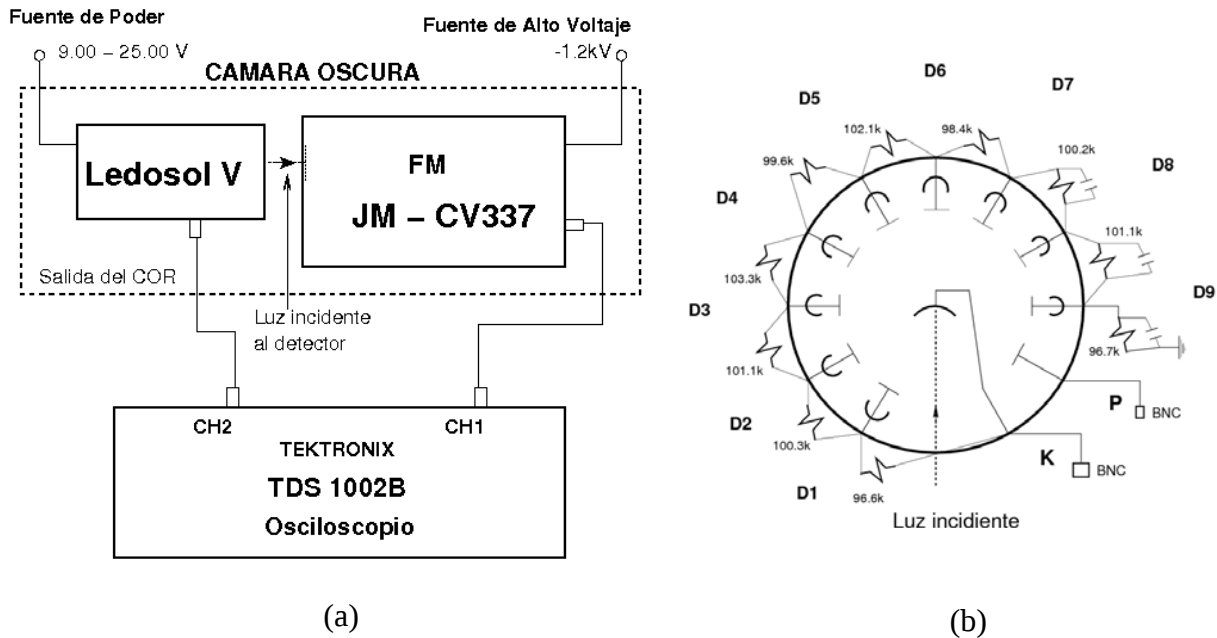
El diseño de los circuitos eléctricos y la optimización de la fuente de luz en el visible (lámpara Ledosol V) son la base para la construcción de la fuente semiconductor en el ultravioleta, lámpara Ledosol UV. Y, además, de un prototipo mejorado para la fuente azul. Los detalles de la operación y del diseño de estas dos fuentes se mostrarán en el capítulo siguiente. A continuación se muestran los instrumentos y los arreglos experimentales necesarios para llevar a cabo las observaciones que constituyen el objetivo principal del presente trabajo de tesis.

#### **III.c.1. Arreglo experimental para observar el pulso de luz Azul**

El voltaje y la corriente que se aplican al circuito de operación COR son controlados desde una fuente de poder BK Precision CC regulada. Los pulsos tanto eléctrico como óptico son observados en un osciloscopio Tektronix de 2 canales modelo TDS1002B, cuyo ancho de banda es de 60 MHz y con 1.0 GS/s de velocidad de muestreo, ver figura (21.a).

Para detectar el pulso óptico se utiliza un fotomultiplicador marca JM modelo CV 337, versión económica de un Hamamatsu 1P28. Este fotomultiplicador se polariza a -1.2 kV con una fuente de poder de alto voltaje marca Fluke modelo 415B que consta de un intervalo amplio de voltaje tanto positivo como negativo (0 a  $\pm 3100 \text{ V}$ ) de corriente continua (CC). Esta fuente puede entregar hasta 30 mA con un rizo menor a 1 mV.

En particular, en estas observaciones se utiliza el fotomultiplicador JM CV337. Del cual se tiene acceso a los resistores que dividen el voltaje sobre sus dinodos suministrado entre ánodo y cátodo. En la figura (21.b) se ilustra la distribución de los 9 dinodos, el ánodo y el cátodo, así como de los resistores y sus valores que componen a dicho fotomultiplicador.



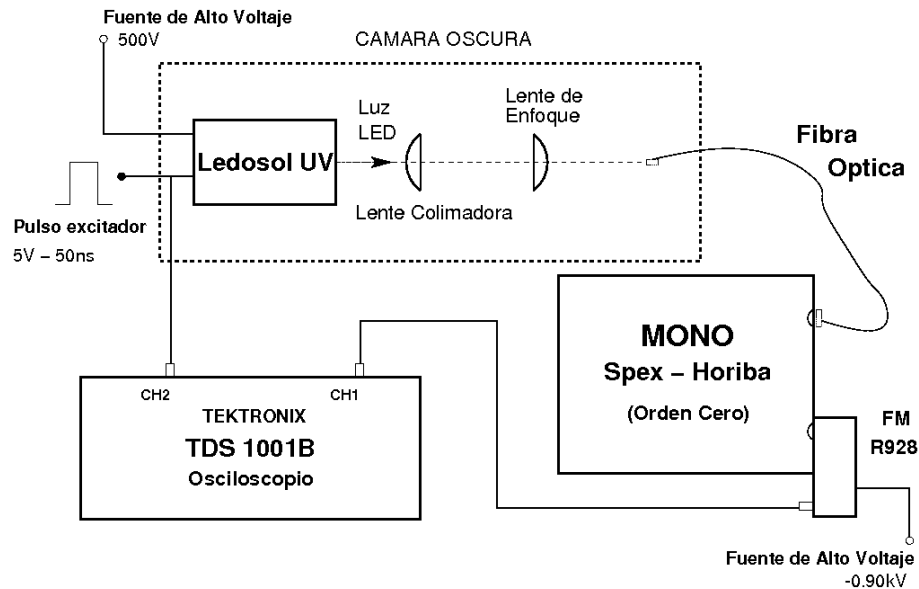
**Figura 21: Arreglo experiemtal para la Ledosol V.** a, Se ilustra la fuente Ledosol V, misma que se aísla ópticamente junto con el fotomultiplicador al introducirse en una cámara oscura. b, El arreglo de dinodos, cátodo y ánodo del fotomultiplicador JM-CV337. El cátodo (K) se polariza con Alto Voltaje ( $> 500V$ ), mientras que la señal de luz amplificada proveniente del ánodo (P) se guía a la sonda del osciloscopio.

### III.c.2. Arreglo para observar el pulso de luz UV

Para el caso de la fuente ledoSOL UV el circuito de operación (GPC) se polariza con la fuente Fluke y es excitado externamente con un Generador de Pulsos rectangulares Hung-Chang (PG 1000, 10 V, 50  $\Omega$ ). Los pulsos de excitación y óptico se visualizan en un osciloscopio Tektronix de dos canales (TDS 1001B, 40 MHz, 500 MS/s).

Las partes principales que constituyen el arreglo experimental empleado para observar este pulso se pueden dividir en dos partes: un arreglo óptico y un arreglo eléctrico, ver figura (22). El sistema óptico se conforma de un par de lentes plano-convexas Thorlabs (LA1951-A y LA1027-A, distancia focal = 25.4 mm y 35.0 mm, respectivamente), una fibra óptica multimodal optimizada para radiación ultravioleta y un Monocromador Spex (270M, distancia focal = 24cm, rejilla Horiba-JobinYvon con 2400 l/mm eficiente entre 300-650 nm). El sistema eléctrico se conforma de los pulsos ultracortos tanto eléctricos como ópticos, los cuales se visualizan en un osciloscopio Tektronix de dos canales modelo TDS1001B con un ancho de banda de 40 MHz y una velocidad de muestreo de 500 MS/s. El pulso óptico se visualiza por su detección desde un fotomultiplicador Hamamatsu (R928, fotocátodo multialcalino, diámetro = 28 mm, 185-900 nm). Para polarizar a este fotomultiplicador se utiliza una fuente de alimentación (estabilizada en

voltaje) diseñada y construída por el personal del laboratorio a partir de un módulo de alto voltaje Bertan (modelo: PMT-50C-N, intervalo de alto voltaje: 0 a -5 kV CC, intervalo de corriente: 0 a 0.5 mA, con un rizo de 10 mV).



**Figura 22: Arreglo experimental para observar los pulsos ultracortos de la fuente Ledosol UV.** El circuito GPC junto con led UV conforman a la lámpara Ledosol UV. Misma que se polariza con alto voltaje ( $\sim 500V$ ) y es excitada electricamente con un pulso rectangular externo.

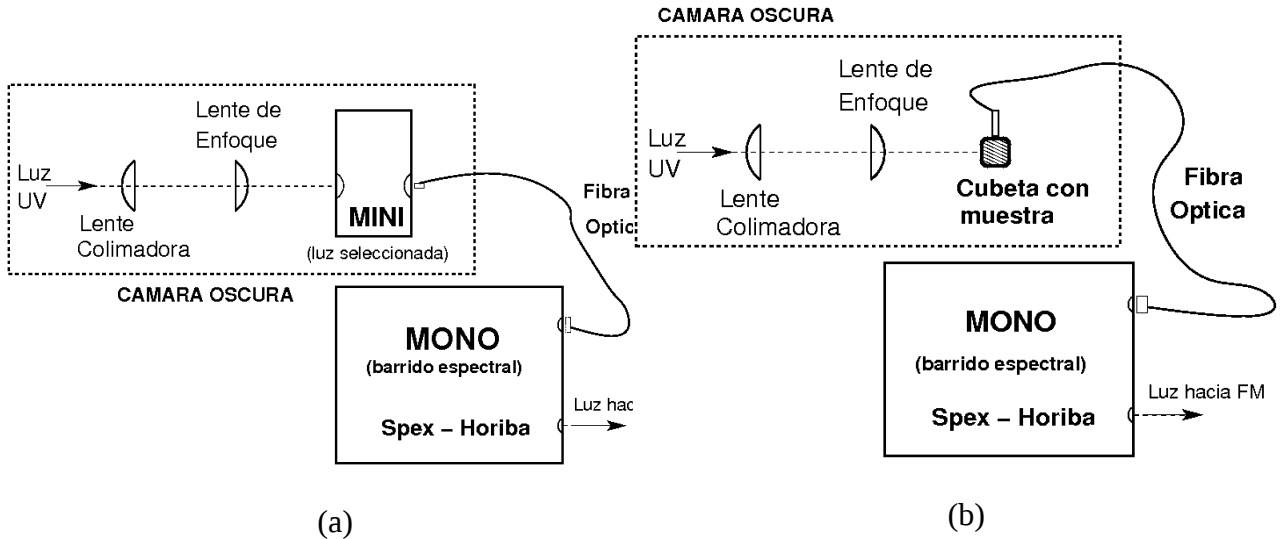
### III.c.3. Arreglo para observar los espectros del led UV y de C1

Una vez que las fuentes pulsadas de luz están construidas son probadas, para entonces las fuentes estarán listas para realizar mediciones relevantes en diferentes campos. Entre las aplicaciones de estas fuentes de luz está la espectroscopia en el ultravioleta para realizar estudios no invasivos en células dopadas con marcadores luminiscentes y así obtener una cuantía de los globulos rojos en la sangre. También, las fuentes pulsadas de luz son útiles para realizar estudios dependientes del tiempo tal como la difusión libre de compuestos en soluciones usando la fluorescencia de las moléculas debida al efecto Förster, así como estudios del fenómeno de prerruptura en las descargas eléctricas.

Con tal de realizar las observaciones de los pulsos ópticos que devuelve la fuente desarrollada en este proyecto (lámpara Ledosol UV), ésta se prueba. Por otro lado, la radiación UV de esta fuente se enfoca para bombear una solución orgánica fluorescente de cumarina 460 (C1). Para ilustrar una de las aplicaciones del instrumento desarrollado se llevan a cabo estudios de espectroscopia. Estos estudios abarcan tanto a la misma fuente de bombeo (o excitadora), o sea, al LED UV (de NICHIAcorp.), como a la emisión de la C1. El acoplo de los instrumentos se pueden dividir en diferentes sistemas de medición o arreglos: el arreglo óptico, el arreglo de

detección y, por último, el arreglo de control y adquisición.

El Sistema Óptico permite determinar el espectro de emisión del led UV. En este sistema de observación se emplea un par de lentes plano-convexas. Asimismo, se utiliza la fibra óptica, cuyas características fueron presentadas en la sección anterior, y un monocromador. Esta instrumentación y el arreglo convenido entre ellas se ilustran en la figura (22). Este acoplo de instrumentos también se utilizó en el arreglo experimental para observar los pulsos de la Ledosol



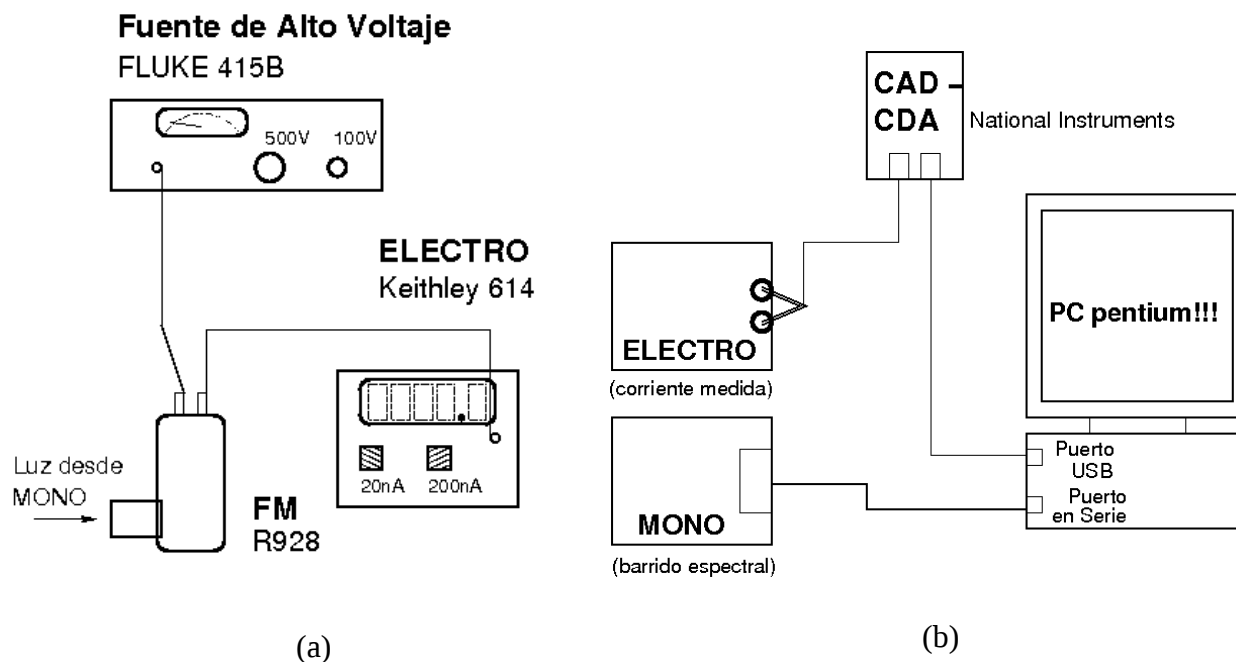
**Figura 23: Arreglos ópticos para los estudios espectrales del led UV y de la cumarina 460.** a, Acoplamiento del minimonocromador para los barridos en modo Monocromatizado del led UV. b, Para los barridos en modo Continuo y en modo Pulsado se retira el minimonocromador.

UV. Para el caso de los espectros del led UV en modo Monocromatizado se utiliza un mini-monocromador marca OPTOMETRICS LLC modelo DMC101, cuya rejilla de difracción cuenta con un rayado de 2,400 l/mm y un intervalo de confianza entre los 180 nm y los 650 nm. Este mini-monocromador tiene una resolución de 1.66 nm. El mini-monocromador, o MINI, se coloca entre el led UV y la fibra óptica. El orden de estos tres instrumentos mencionados logran la obtención del espectro del led UV en modo Monocromatizado. Por otro lado, durante la obtención del modo Monocromatizado de la emisión de la cumarina 460 el orden de la instrumentación lo inicia la Ledosol UV, o sea, el led UV seguida del MINI. Luego se coloca la cubeta con la solución orgánica de C1. Este acoplo se ilustra en el esquema de la figura (23). La solución de cumarina 460 por estudiar está contenida en una cubeta de cuarzo Q7 que optimiza el paso de la luz UV.

Una vez que la luz es dispersada por el MONO ésta pasa al Sistema de Detección donde se inicia la detección con un fotomultiplicador Hamamatsu R928, el cual es polarizado con una fuente de poder de alto voltaje Fluke 415B. Esta instrumentación también es utilizada en la



detección del pulso de la Ledosol UV, ilustrada en la figura (22). La magnitud de la corriente devuelta por el FM-R928 es medida con un electrómetro marca Keithley modelo 614. En este electrómetro (ELECTRO) se usan dos escalas de operación: 20 y 200 nA. El modelo 614 cuenta con supresor de corriente el cual es utilizado para calibrar la corriente cero del sistema, ver figura (24.a).



**Figura 24: Acoplo e instrumentación para detección y adquisición.** a, Sistema de detección y polarización de Alto Voltaje. b, Sistema de control y adquisición. El programa de LABview hecho exprofeso resuelve la comunicación con los instrumentos a partir de un Convertidor Analógico-Digital y Convertidor Digital-Analógico (CAD-CDA) de National Instruments.

Por último, el Sistema de Control y Adquisición cuenta con una computadora personal marca Dell procesador pentium III y 128 MB en RAM. Una interfaz analógico-digital (CAD-CDA) marca National Instruments modelo USB-6009, con 8 entradas (Multifunction I/O) y de 14 bits. Para un barrido en tiempo real el desplazamiento del monocromador se controla a partir de la PC-DELL por medio del puerto paralelo. La adquisición y el control se realizan desde un programa de LABview hecho exprofeso, ver figura (24.b).

### III.d. Preparación de la solución de Cumarina 1

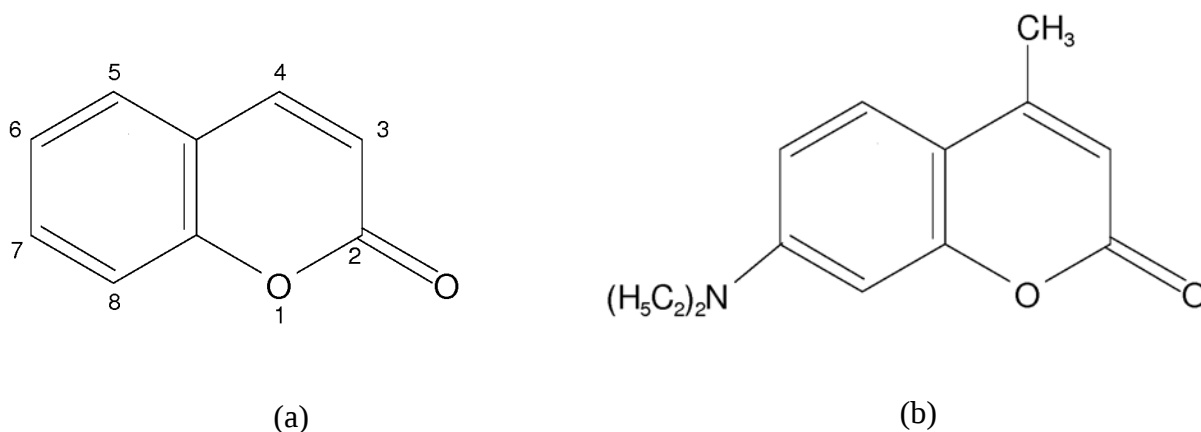
Los estudios de espectroscopia han volteado recientemente hacia las soluciones orgánicas y su fluorescencia. Algunas de las razones que en gran parte justifican la motivación y hinchan el ímpetu del presente estudio se mencionan a continuación.

En primera instancia las soluciones orgánicas son de fácil adquisición y, además, son relativamente económicas. En segundo lugar, los espectros de su fluorescencia se encuentran dentro del espectro visible: desde la luz violeta hasta la luz roja, por mencionar los más abundantes. Por otro lado, el tiempo de relajación y la vida media de los estados de energía que intervienen en el fenómeno de la fluorescencia son del orden de nanosegundos. Así, dependiendo de la molécula en estudio pueden obtenerse vidas medias de algunos nanosegundos hasta decenas o centenas de nanosegundos. Debido a estas características de la fluorescencia una fuente pulsada de luz en el orden temporal de nanosegundos encuentra múltiples aplicaciones en el área de la espectroscopia.

Algunos estudios de espectroscopia de fluorescencia en soluciones orgánicas se llevan a cabo excitando con fuentes pulsadas de luz lo más monocromática posible y, de hecho, es cada vez más a menudo. Por ejemplo, es posible utilizar un laser de titanio-safiro para excitar soluciones orgánicas tales como cumarinas y xantenos [1].

Las cumarinas, o benzo- $\alpha$ -pironas son una amplia e importante variedad de compuestos químicos de tipo cíclico. Su estructura de definición consiste en anillos acoplados de pirona y benzeno. La estructura de la cumarina padre se ilustra en la figura (25.a) [19].

Las Cumarinas son comunes en la naturaleza y fue en 1820 que se logró aislar la primer cumarina a partir de una variedad específica de frijol. El estudio de las cumarinas data de mediados del siglo XX y, por tanto, mucho se sabe de su emisión fluorescente y de su fosforescencia [16], [15]. Una de las cumarinas poco estudiada actualmente es la cumarina 460 (C1) cuya estructura química se ilustra en la figura (25.b).



**Figura 25: Estructura química y numeración esquemática de la Cumarina.** a, Molécula de la cumarina padre. b, Molécula de la Cumarina 460.

La cumarina 460 se prepara en una solución de alcohol etílico de  $5 \times 10^{-3}$  molar de

concentración. Para preparar la solución de C1 (molécula:  $C_{14}H_{17}NO_2$ ) [20] se dispone de un matraz aforado de 25 ml de capacidad, una báscula analítica Explorer OHAUS, alcohol etílico (Etanol) a 99.9 % de pureza, el cual es el disolvente de la solución y el polvo blanco y cristalino C1, el soluto.

Antes de mezclar el disolvente y el soluto arriba mencionados se hace un cálculo para respetar la concentración molar requerida. Conociendo la masa molar de la C1 (231.30 g/mol), el volumen de nuestra solución final ( $2.5 \times 10^{-2}$  L) y la concentración requerida ( $5 \times 10^{-3}$  molar), se resuelve en una masa igual a 0.0289 gr de soluto.

La elección de la concentración final de la solución de C1 está basada en la tabla de longitudes de onda de láser [20] para dicha molécula. Entre otras razones existen limitantes del equipo espectroscópico sobre el intervalo de longitudes de onda posibles a resolver. Dichas especificaciones técnicas del equipo y sistemas de medición se detallan en las primeras secciones del presente capítulo.

## **IV. RESULTADOS**

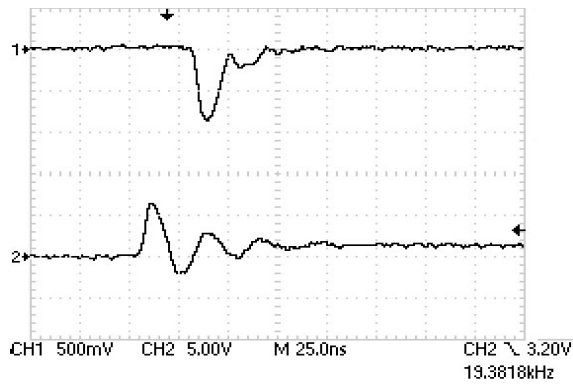
En este capítulo se muestran los resultados obtenidos usando las fuentes que fueron descritas en capítulos anteriores. En la primera sección del presente capítulo se muestran los pulsos ultracortos de luz visible (Azul) y de luz ultravioleta (UV). Tando el ancho a la altura media (FWHM) de estos pulsos, como la frecuencia de pulsado y la amplitud de éstos. En la sección que le sigue se muestran los estudios de la composición espectral de la luz emitida por el led UV y por la Cumarina. Cabe recordar que los estudios espectroscópicos se llevaron a cabo en tres modos de operación distintos: el modo continuo (MC), el modo monocromatizado (MM) y el modo pulsado (MP). En la última sección de este capítulo se presenta el análisis de los resultados obtenidos y se discuten estos mismos con respecto a los conceptos tratados en la sección (II.a.) y (II.b.). Asimismo, con el fin de hacer notar los atributos y los usos potenciales en distintas áreas de la investigación, se enumeran las virtudes y los defectos de las lámparas desarrolladas. Y, también, los aspectos en los que éstas podrían ser mejoradas en un futuro.

### **IV.a. Pulsos ultracortos de nanosegundos**

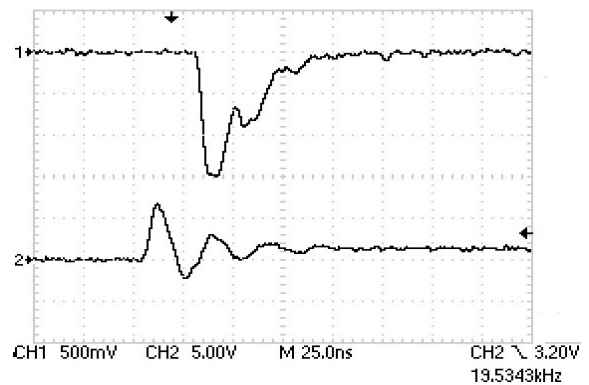
La presente sección muestra los resultados obtenidos, y en particular las características de los pulsos de nanosegundos de las fuentes pulsadas. Primero, se presentan los pulsos y la caracterización de éstos utilizando la fuente Ledosol V. Después, se presentan los pulsos de nanosegundos y su caracterización con la fuente Ledosol UV.

#### **IV.a.1. Observación de los pulsos de la fuente Ledosol V**

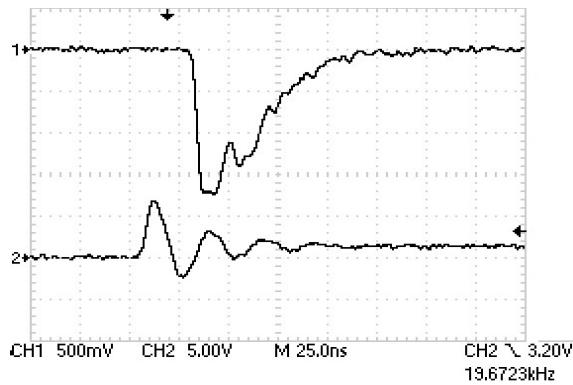
El sistema empleado para la observación del pulso azul consiste de un fotomultiplicador JM-CV337 y un osciloscopio Tektronix-TDS1002B (ver fig. 21). El canal 1 del osciloscopio (CH1, en la figura) recoge la señal de salida del Fotomultiplicador. El canal 2 (CH2) recoge la señal desde las terminales A y B del circuito COR. La lámpara Ledosol V es polarizada con la fuente de poder BK Precision modelo 1623A para un amplio intervalo de voltajes que van de los 13.0 V a los 26.0 V.



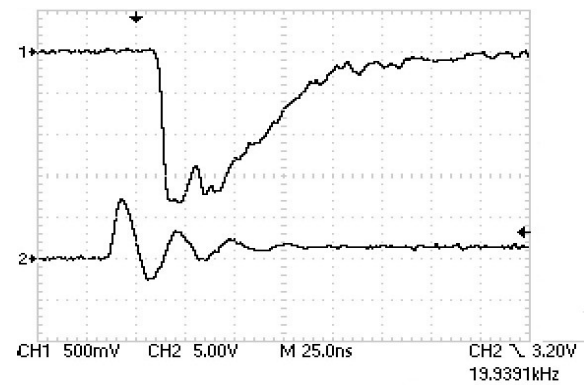
(a)



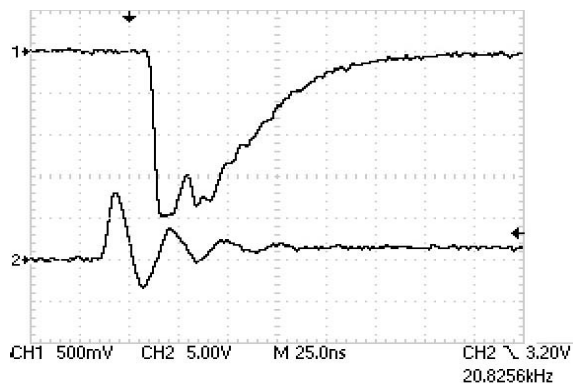
(b)



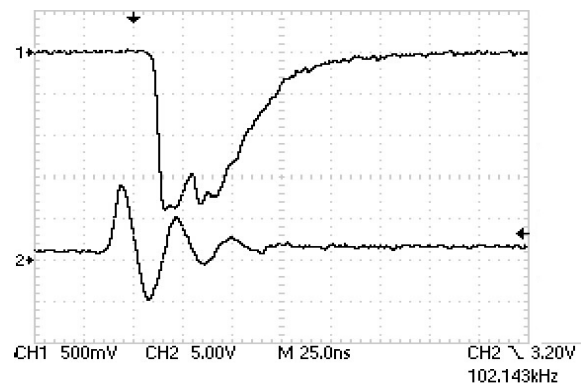
(c)



(d)



(e)



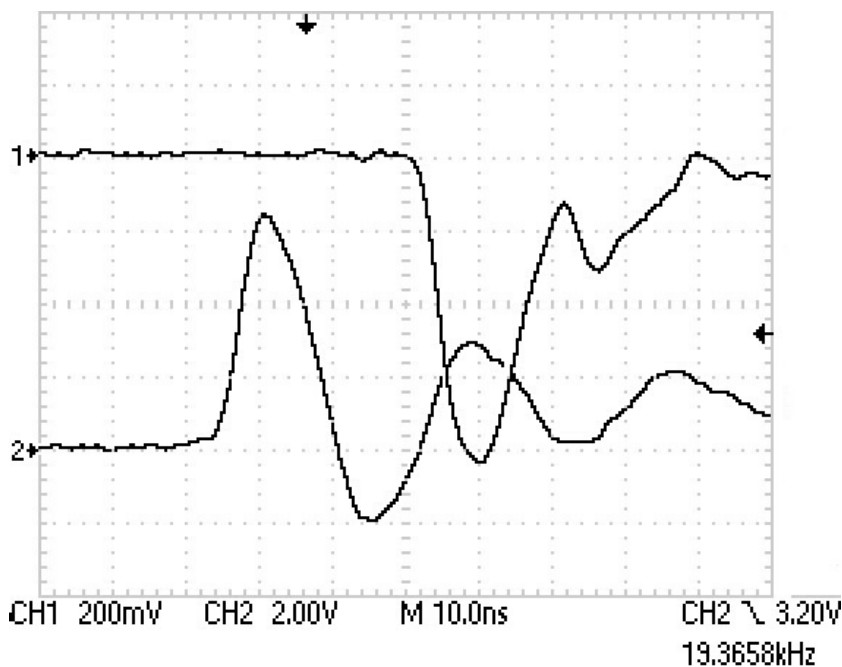
(f)

**Figura 26: Serie de observaciones del pulso de luz azul con la fuente Ledosol V.** CH2: señal de excitación y CH1: señal óptica. Polarización de la fuente Ledosol V: (a) 13.0 V, (b) 13.5 V, (c) 14.0 V, (d) 15.0 V, (e) 17.0 V y (f) 26.0 V. Las observaciones se resuelven con el arreglo experimental de la figura (21) el cual consta de un fotomultiplicador que es polarizado a -1.2 kV.

Durante la observación de estas señales es posible observar ruido eléctrico debido en mayor medida a la inducción eléctrica causada por las altas frecuencias a las que se opera la Ledosol V. Frecuencias de operación que van de 15 a 30 kHz. Por tal motivo, los pulsos de nanosegundos se apartan y se guían con líneas de transmisión terminadas en  $50\Omega$  hacia la sonda del osciloscopio. La terminación de  $50\Omega$  consiste en colocar un resistor con este mismo valor en paralelo con el cable coaxial (BNC).

En la figura (26) los incisos (a) - (f) ilustran una serie de observaciones del pulso que devuelve la Ledosol V. Cada una de las figuras se obtiene con un valor distinto de voltaje de polarización de la fuente. Para el inciso (a) la fuente se polariza a 13.0 V, el inciso (b) corresponde a un polarización de 13.5 V sobre la fuente, el (c) a 14.0 V y el (d) a 15.0 V, sin embargo, todos éstos incisos corresponden a una demanda de 0.01 A de corriente. A diferencia de las últimas dos figuras: la figura del inciso (e) se polariza a 17.0 V y demanda 0.02 A, mientras que la observación ilustrada en el inciso (f) se polariza con 26.0 V y demanda 0.03 A de corriente.

En la serie de observaciones de la figura (26) llama la atención los cambios en la forma del pulso de luz conforme se modifica la amplitud de la señal de excitación. Los cambios en el ancho del pulso de luz y su amplitud son paulatinos y dependen de la polarización de la fuente Ledosol V. La amplitud de la señal óptica aumenta un 200 %, considerando la polarización mínima de 13.0 V y la máxima de 26.0 V. A diferencia de la duración del pulso o FWHM, el cual aumenta de 13 ns, con 13.0 V de polarización, hasta 52 ns, a 26.0 V de polarización, lo que equivale a un 400 % de aumento.



**Figura 27: Pulsos de excitación y óptico de la fuente Ledosol V.** La imagen a la izquierda evidencia dos hechos. Uno, un pulso óptico de 12 ns (CH1) seguido de una componente óptica secundaria y, dos, el retraso entre las señales de excitación (CH2) y la óptica. Este retraso mide 29 ns y es debido al trayecto de los electrones generados en el seno del fotomultiplicador. La imagen se obtiene polarizando a el fotomultiplicador, esquematizado en la figura (21), con -1.2 kV y con la fuente Ledosol V polarizada a 13.0 V

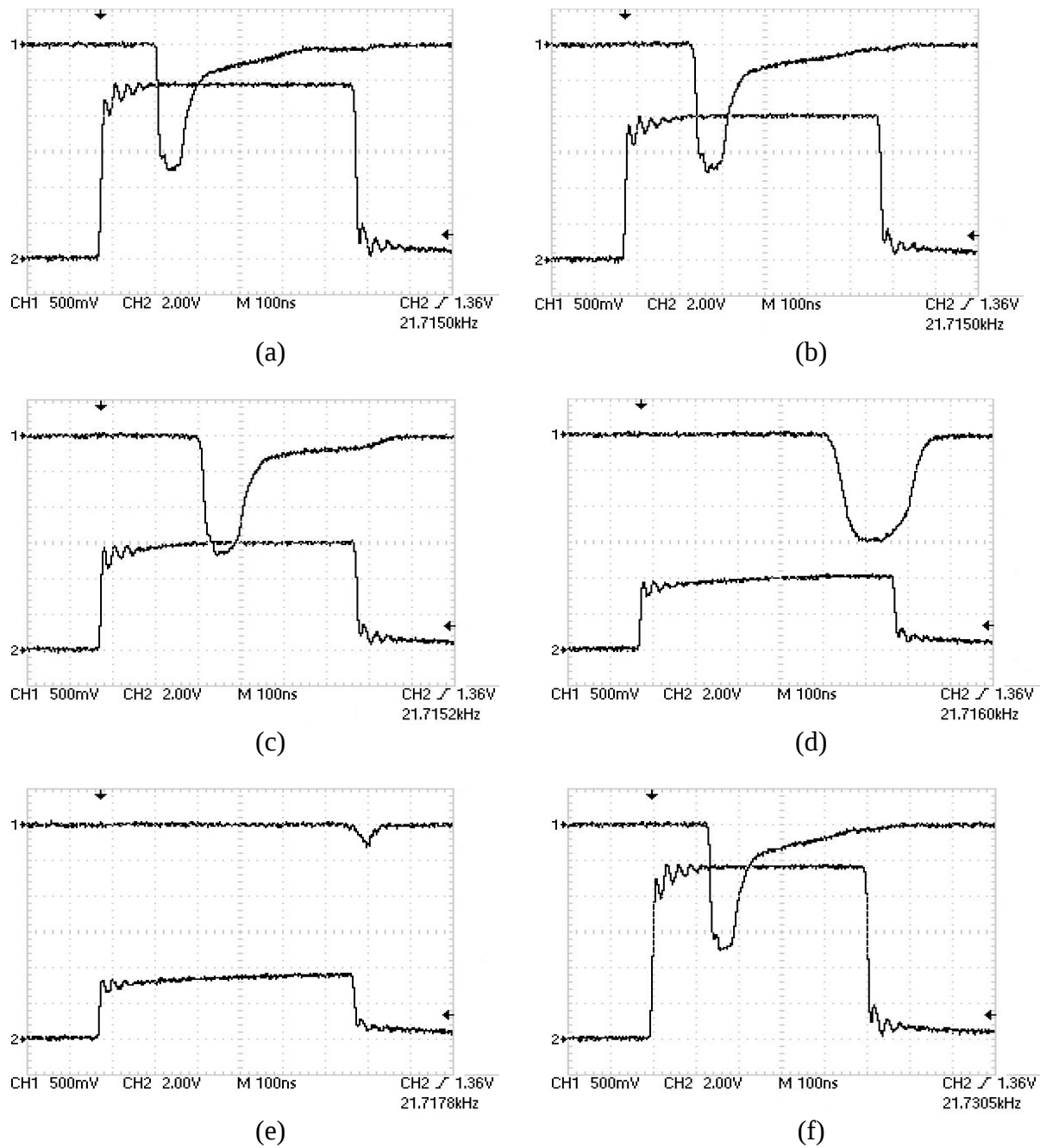
Según puede pareciarse en las observaciones ilustradas en la figura (26) se encuentra un retraso entre las señales de excitación y la señal óptica. La ampliación en la figura (27) de una de estas observaciones muestra un retraso igual a 29 ns entre los máximos de cada una de las señales. La razón de este retraso es debida al tiempo que le lleva a un electrón transitar desde que es expulsado del cátodo hasta que es absorbido por el ánodo. Dicho tiempo es igual a 22 ns [2]. Los nanosegundos faltantes son los mismos que tarda el pulso de excitación en alcanzar el valor típico de polarización del led Azul (3.5 V). Por otro lado, la señal óptica, proveniente del canal 1 (CH1), muestra un pulso de luz con un ancho medio o FWHM de 13 ns. A ésta le sigue una señal óptica secundaria de forma irregular y de amplitud considerable. Pues consta de 300 mV contra los 840 mV del máximo.

#### **IV.a.2. Observación de los pulsos de la fuente Ledosol UV**

En el presente trabajo el led UV está sometido tanto a pulsos ultracortos (FWHM  $\approx$  10ns) que se repiten a frecuencias elevadas, entre 10 y 20 kHz, como a señales de corriente continua (3 W). Por ejemplo, en los modos de operación Continuo y Monocromatizado, especificados en la sección (III.a.), se hacen circular corrientes no mayores que 80 mA sobre el led UV. Mientras que en el modo de operación Pulsado las corrientes que circulan son no mayores que 30 A. Por otro lado, el led UV a pesar de ser un producto acabado presenta un comportamiento peculiar cuando es pulsado. Este comportamiento se observa experimentalmente utilizando un circuito con un resistor en serie con el led UV (RLED), el cual se esquematiza en la figura (14). También se utilizan el generador de pulsos Hung-Chang, especificado en la subsección (III.c.2.), y el osciloscopio Tektronix, el cual se especifica en la subsección (III.c.1.) para su visualización. En la presente subsección se muestran los resultados tanto del comportamiento peculiar del led UV como de los pulsos de nanosegundos obtenidos desde la fuente Ledosol UV.

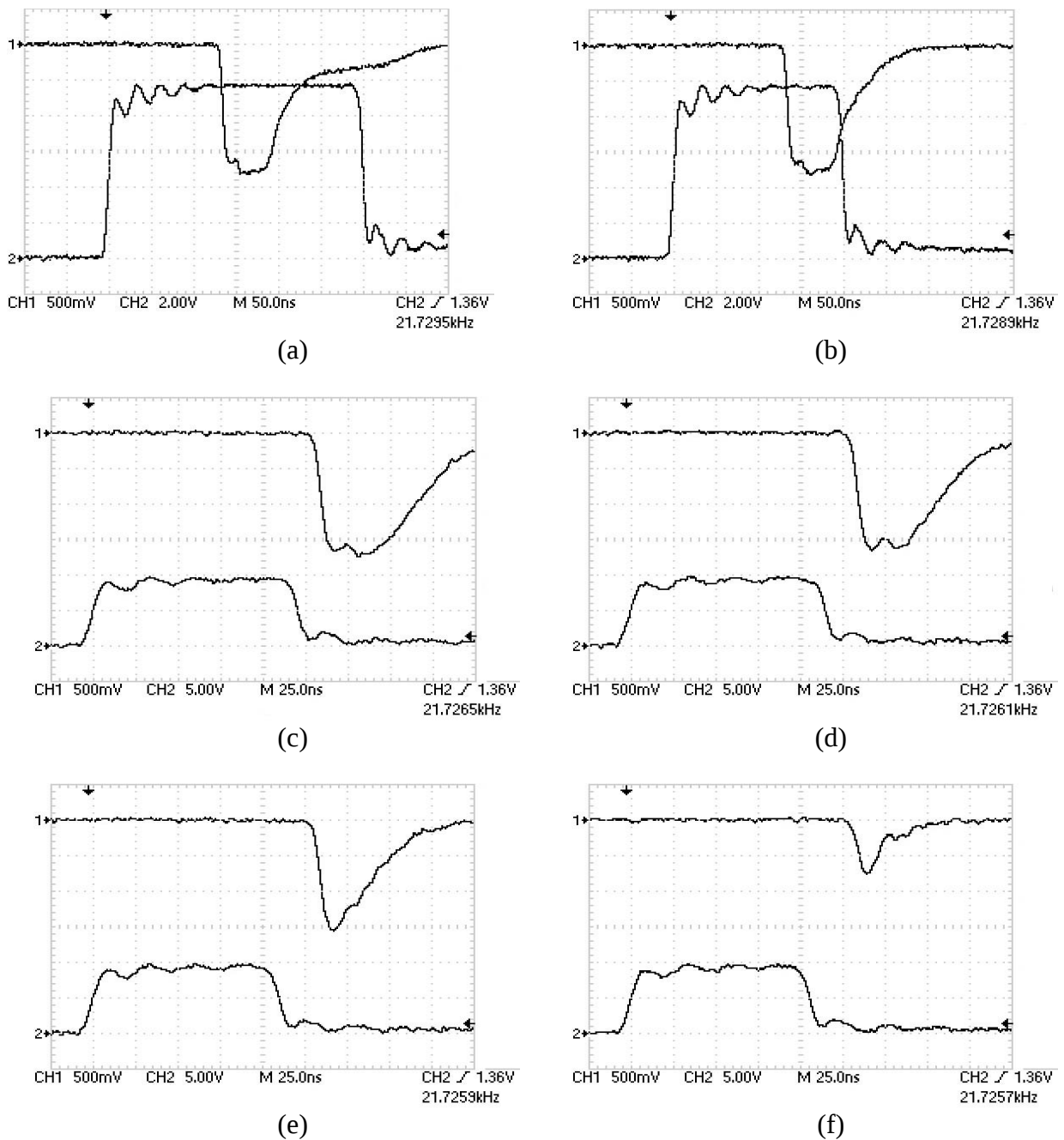
Las series de imágenes de las figuras (28) y (29) muestran dos de las razones por las cuales el pulso de excitación que se utiliza en la Ledosol V no es factible para excitar al led UV. Primero, la amplitud de emisión del led UV tiene una dependencia con la propia del pulso de excitación. Más notable aún es el retraso creciente entre el pulso de excitación y el pulso óptico conforme se disminuye la amplitud de excitación. Por ejemplo, para la excitación pulsada de 10 V durante 600 ns a una frecuencia al rededor de 22 kHz existe un retraso de 130 ns, mientras que para una amplitud de 3.8 V el tiempo de retraso es cercano a 600 ns, ver figura (28). La explicación de este notable efecto va más allá de los alcances de esta tesis, pues se relaciona con las propiedades intrínsecas de el led Nichia. Sin embargo, es conveniente enfatizar su observación para que sea considerado en estudios posteriores.

Segundo, el led UV emite de manera muy semejante sin importar la duración del pulso de excitación, lo cual ocurre hasta un umbral temporal y a una amplitud dada. Por ejemplo, para la excitación pulsada al rededor de 22 kHz y con una amplitud fija de 10 V no existe diferencia en la emisión del led UV entre un pulso de excitación de 300.0 ns y otro de 115.0 ns, lo cual queda ilustrado en la figura (29). Sin embargo, existe un umbral temporal para el cual no hay emisión debido a la baja corriente que circula en el led UV.



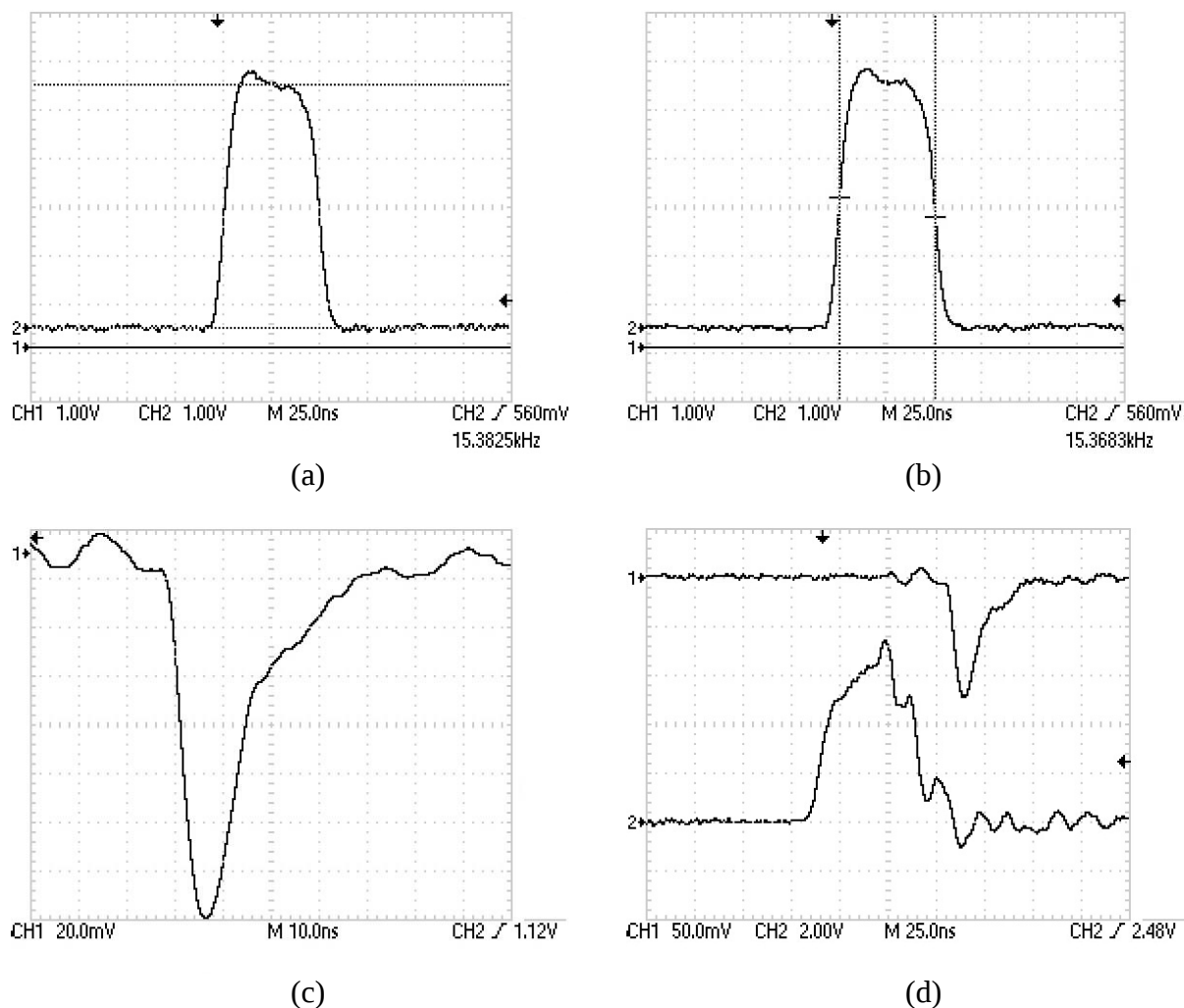
**Figura 28: Comportamiento del led UV en modo Pulsado a diferentes amplitudes.** Se monta un circuito RLED como el de la figura (14), se mantiene constante la duración del pulso rectangular en 600 ns y su amplitud se varia. 10.0 V en (a), 8.0 V en (b), 6.0 V en (c), 4.0 V en (d), 3.8 V en (e) y se regresa a 10.0 V en (f). Además de observarse una disminución en la amplitud del pulso de la emisión del led UV conforme la amplitud del pulso rectangular disminuye, es interesante lo que ocurre con el retraso entre cada señal, éste aumenta.





**Figura 29: Comportamiento del led UV en modo Pulsado a diferentes duraciones.** Se monta un circuito RLED como el de la figura (14), se fija la amplitud del pulso de excitación en 10.0 V y se disminuye su duración a 300.0 ns en (a), a 200.0 ns en (b), a 120.0 ns en (c), a 115.0 ns en (d), a 110.0 ns en (e) y a 105.0 ns en (f). El pulso de la emisión del led UV se modifica ligeramente conforme la duración del pulso excitador disminuye, pero hay un umbral temporal al cual el led UV deja de emitir. Entonces, además de haber un umbral de voltaje se encuentra un umbral temporal al cual ya no hay emisión alguna.

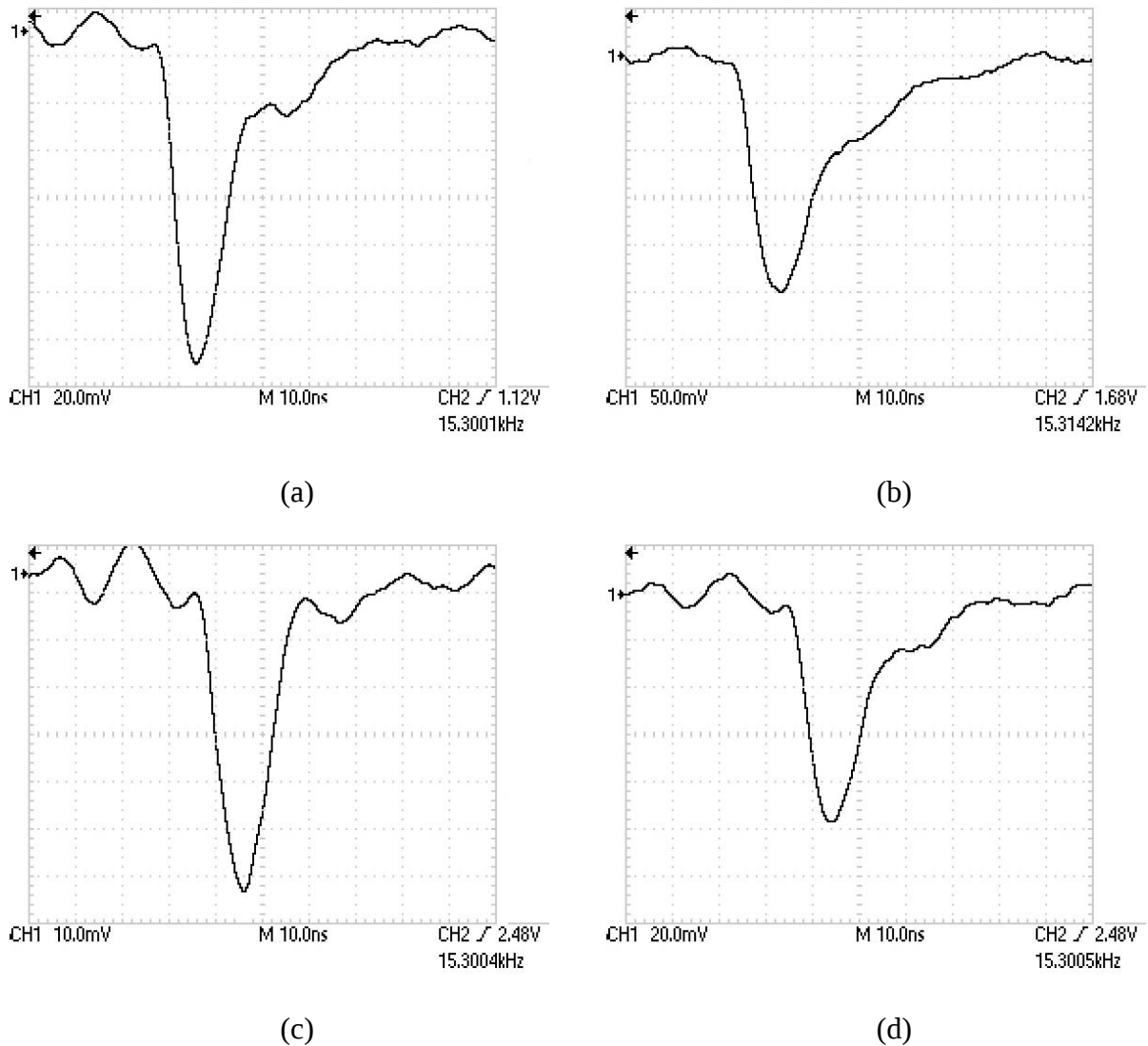
Teniendo en cuenta las respuestas temporales y las que respectan a la amplitud del led UV se construye la lámpara ledoSOL V utilizando el circuito de operación detallado en la sección (II.a.). Este circuito es un Generador de Pulsos de Corriente elevada (GPC) del cual se presenta un esquema en la figura (13). Por otro lado, la lámpara Ledosol UV se excita externamente con un pulso rectangular de 5 V de amplitud y 50 ns de duración, ver figuras (30.a) y (30.b). El pulso típico óptico devuelto por la Ledosol UV se muestra en la figura (30.c). También, en la figura (30.d) se muestra el pulso óptico, el cual es visualizado desde el canal 1 (CH1) del osciloscopio, y el pulso de excitación desde el canal 2 (CH2). En esta última figura es evidente la presencia de señales parásitas debidas al ruido eléctrico y a la inducción por las altas frecuencias.



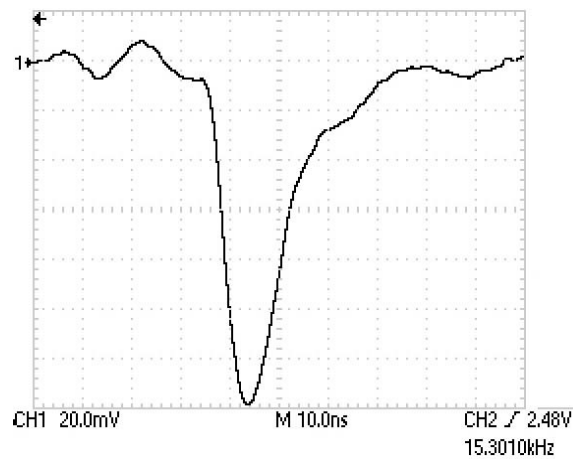
**Figura 30: Pulso de excitación y óptico a partir de la Ledosol UV.** Pulso que excita al circuito GPC: (a) con una amplitud de 5 V y (b) con una duración de 50 ns, (c) Pulso óptico que devuelve la Ledosol UV con un FWHM igual a 12.80 ns, el cual es obtenido con una polarización de 50 V sobre el circuito GPC, (d) Ruido y desfase de los pulsos de excitación y óptico.

En las figuras (31) y (32) se muestra una serie completa de las observaciones hechas del pulso ultracorto que devuelve la Ledosol UV. Cada observación corresponde a un valor del voltaje de polarización del circuito GPC dentro del intervalo de 500 V a 540 V. Así, en la primera parte de esta serie, la figura (31) muestra 4 pulsos que corresponden a 500 V, 510 V, 515 V y 517 V.

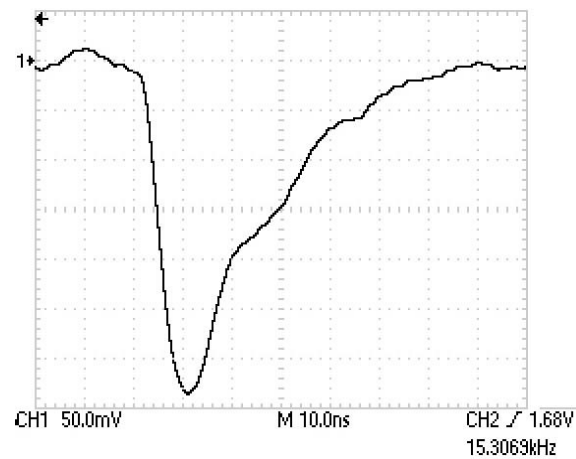
La segunda parte de esta serie de observaciones se muestra en la figura (32). En esta figura las observaciones corresponden a un voltaje de operación de 519 V, 520 V, 530 V y 340 V.



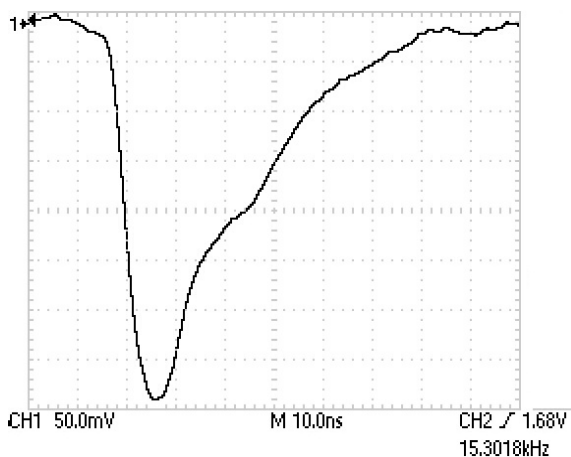
**Figura 31: Serie 1 de pulsos ultracortos de luz UV.** FWHM del pulso óptico y voltaje de polarización del circuito GPC: (a) 12.80 ns a 500 V, (b) 15.20 ns a 510 V, (c) 12.40 ns a 515 V y (d) 12.00 ns a 517 V.



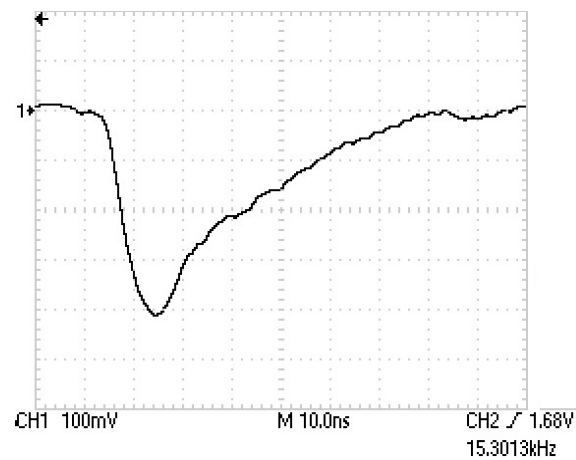
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 32: Serie 2 de pulsos ultracortos de luz UV.** FWHM del pulso óptico y voltaje de polarización del circuito GPC: (a) 12.00 ns a 519 V, (b) 19.20 ns a 520 V, (c) 22.80 ns a 530 V y (d) 24.80 ns a 540V.

Cabe mencionar que todas las observaciones realizadas, ya mostradas, corresponden a una operación óptima del circuito GPC a 15 kHz de frecuencia. Los valores más pequeños del ancho temporal a la mitad de la altura máxima (FWHM) del pulso se alcanzaron a 517 V y 519 V, correspondiendo al valor de 12.00 ns. Mientras que el mayor valor de FWHM fue de 24.80 ns cuyo voltaje de polarización fue de 540 V.

Las observaciones se realizaron con el sistema de observación y medición detallado en la sección (III.c.2.) y esquematizado en la figura (22). La operación del fotomultiplicador R928 se

llevó a cabo con un voltaje de polarización igual a  $-0.70$  kV. El monocromador Spex se colocó en el orden cero (paso 898) y las rendijas se abrieron a  $600 \mu\text{m}$  (a la entrada) y a  $500 \mu\text{m}$  (a la salida).

Con lo que respecta a el ruido y las señales parásitas, éstas son debidas típicamente al distanciamiento de las componentes. Tal es el caso de el circuito GPC ya que su prototipo aún en tarjeta ProtoBoard limita la cercanía y las posiciones de sus componentes. Por tal motivo en la visualización de los pulsos óptico y el de excitación, ver figura (30.d), el segundo de éstos recibe una deformación de mayor consideración que la del primero. Entre otras razones porque es con esta señal de excitación que se dispara al osciloscopio.

#### **IV.b. Espectros de emisión**

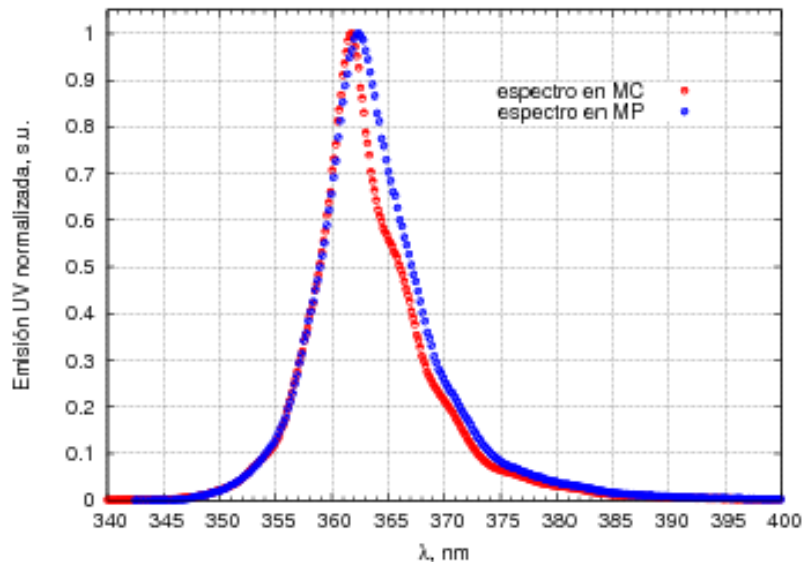
Como se explicó al inicio de este cuarto capítulo el led UV es operado en tres modos: el modo Continuo, el modo Pulsado y el modo Monocromatizado. La operación de la fuente en estos diferentes modos de operación permiten estudiar distintos aspectos instrumentales y de interés científico. El primer estudio consiste en conocer qué tanto se ven modificados los espectros de emisión de la fuente semiconductor de luz UV (led UV) como función de los distintos modos de operación. El segundo estudio consiste en observar el espectro de emisión de una solución orgánica (Cumarina 460) excitada con la luz UV, la cual provenga de los diferentes modos de operación de la fuente.

En esta sección se presentarán los espectros de emisión tanto de la fuente Ledosol UV, la cual cuenta con el led UV de NICHIA corp., como de la solución de Cumarina 460. En primera instancia se presentan los espectros de emisión del led UV. También, las emisiones de este led en los modos de operación Continuo y Pulsado se comparan entre sí, mientras que la emisión en el modo Monocromatizado se presentará en un apartado distinto. Después, se presentan los resultados espectroscópicos de las emisiones por fluorescencia de la Cumarina 460 en los tres modos de operación del led UV.

##### **IV.b.1. Modo Continuo y Modo Pulsado del led UV**

La emisión del led UV en modo Continuo (MC) y la correspondiente en modo Pulsado (MP) se obtienen usando los arreglos experimentales detallados en la subsección (III.c.2). En ésta se ilustraron los esquemas de la instrumentación y su acoplamiento, ver figuras (23) y (24). Mismos que fueron necesarios para resolver los espectros que a continuación se presentan.

En la figura (33) se muestra la superposición de las observaciones graficadas de los espectros en modo MC y modo MP, las cuales se normalizan al máximo de emisión. Como puede apreciarse en la figura (33) cada uno de estos modos presenta un máximo central distinto. Así, en el modo Continuo el led UV alcanza su máximo central en  $361.67$  nm y presenta un Ancho de Banda a la Mitad de su Altura Máxima ( $\text{FWHM}_{\text{BW}}$ , por sus siglas en inglés) igual a  $7$  nm, de  $359$  nm a  $366$  nm. Mientras que para el modo Pulsado éste alcanza su máximo central en  $362.38$  nm y presenta



**Figura 33: Espectro del led UV en modo Continuo y en modo Pulsado.** Los espectros normalizados se asemejan en su primer componente de pendiente positiva. Sin embargo, en la componente de pendiente negativa la diferencia tiende a aumentar mientras se aleja del máximo central, igual a 361.67 nm en el modo MC e igual a 362.38 nm en el modo MP.

un  $FWHM_{BW}$  de 8 nm, de 359 nm a 367 nm.

A propósito de comparar las dos emisiones caracterizadas en el párrafo anterior, según la figura (33) se evidencia diferentes comportamientos del led UV según el modo en el que es operado. Esta diferencia aparece después de los 359 nm y se acentúa conforme la longitud de onda va incrementando.. Así mismo, las inflexiones de la gráfica del espectro en modo en MC, como la más pronunciada que se presenta en los 364.50 nm, tienden a suavizarse. En consecuencia, el espectro en el modo MP es más ancho (por 1 nm) y más suave que el del modo MC.

#### IV.b.2. Modo Monocromatizado del led UV

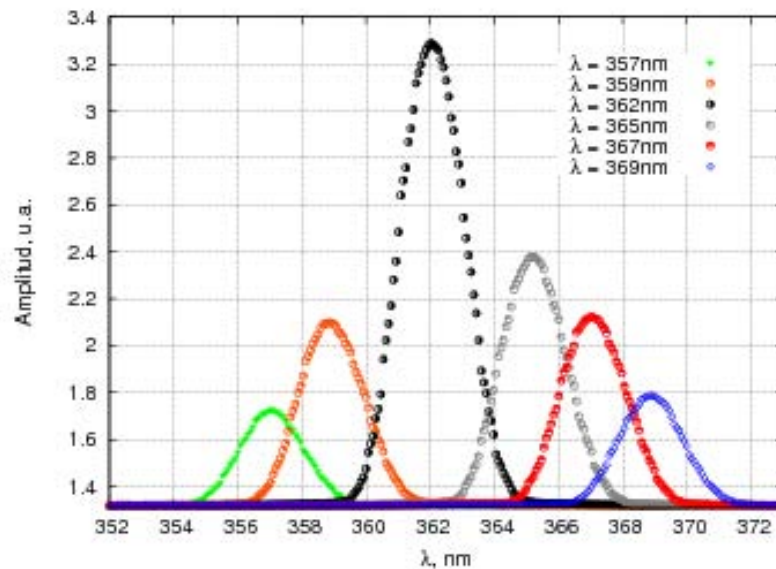
La fuente de luz UV utilizada en este trabajo es un led tipo chip (NICHIA corp.) que tiene un Ancho de Banda a la Mitad de su Altura Máxima ( $FWHM_{BW}$ ) igual a 7 nm. Además, el led UV emite desde una longitud de onda de 345 nm hasta los 390 nm, tal y como lo ilustra la gráfica de la figura (33). Sin embargo y aunque el intervalo espectral de trabajo del led UV sea relativamente estrecho es posible tener una fuente de luz UV con un  $FWHM_{BW}$  más reducido y de frecuencia sintonizable. Ésto es posible empleando un monocromador distinto para seleccionar la luz del led.

La monocromatización se logra colocando dicho monocromador antes del espectrómetro, tal y

como se ilustra en la figura (23.a) de la subsección (III.c.3.). Este monocromador selecciona una longitud de onda del espectro completo del led UV, y es esta radiación la que se lleva al espectrómetro o a excitar a la solución de C1.

En la figura (23.a), de la subsección (III.c.3.), se ilustra el arreglo y el acoplamiento de los dos monocromadores utilizados. El primer monocromador sirve para seleccionar una longitud de onda del espectro de emisión del led UV, ver figura (33). A partir de esta selección se logra la monocromatización en seis longitudes de onda: 357.02, 358.90, 362.02, 365.15, 367.02 y 368.90 nm. El espectro de cada una de estas longitudes de onda se ilustran graficamente en la figura (34). Cabe aclarar que el segundo monocromador tiene la función de resolver el espectro óptico. A su vez, forma parte de el sistema óptico del arreglo experimental, el cual se detalla en la figura (23.b) de la subsección (III.c.3.).

La monocromatización del espectro de emisión del led UV se muestra graficamente en la figura (34). Donde se enciman las seis distintas longitudes de onda resultantes. Como es posible observar en esta figura el poder de resolución del primer monocromador es de 2.5 nm.



**Figura 34: Espectro en modo Monocromatizado del led UV.** Las seis curvas que se presentan corresponden al modo de operación Monocromatizado. Cabe recordar que esta serie de espectros es la discretización del espectro completo del led UV en modo Continuo, mismo que se muestra en la figura (33).

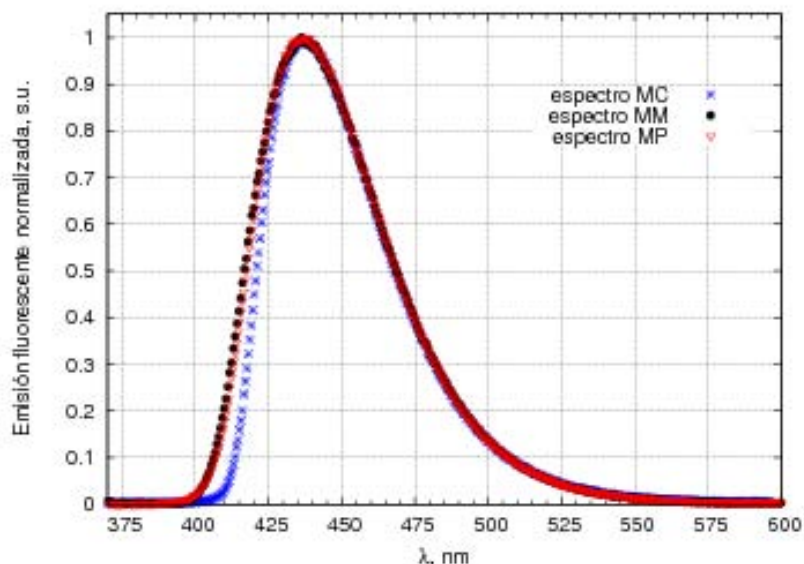
#### IV.b.3. Modos Continuo, Monocromatizado y Pulsado de C1

Las soluciones orgánicas han sido estudiadas desde mediados del siglo XX [16], a pesar de que algunas de ellas fueron aisladas por primera vez alrededor de la mitad del siglo XIX [15]. Entre otras características las soluciones orgánicas poseen gran capacidad de emitir luz

fluorescente al ser excitadas o bombeadas con luz más energética. La radiación emitida por el proceso de la fluorescencia ocurre en el orden temporal de los nanosegundos. En este sentido, a partir de los estudios de fluorescencia dependientes del tiempo es posible obtener información intrínseca de la molécula fluorescente en cuestión [12].

Por lo anterior, se tiene que los tres distintos modos a los que es posible bombear a la solución de C1 son: el modo Continuo (MC), el modo Pulsado (MP) y el modo Monocromatizado (MM). Mismos que podrían proporcionar información sobre el comportamiento de la molécula  $C_{14}H_{17}NO_2$  ante tal excitación.

Los espectros en cada uno de los tres modos logrados de la solución de cumarina 460 se muestran en las graficas de la figura (35). En esta figura se observan las diferencias y las similitudes de los tres espectros. Una de las similitudes es que comparten el mismo máximo central. Máximo de amplitud que resulta igual a 437.62 nm. Sin embargo, los valores respectivos del  $FWHM_{BW}$  difieren para cada uno de estos modos de operación. Siendo los espectros de los modos MM y MP los más parecidos. Así, el modo MC se diferencia de los otros dos modos por tener un espectro más estrecho, cuyo valor de  $FWHM_{BW}$  es de 47.07 nm yendo de 420.93 nm a 468.00 nm.



**Figura 35: Espectros de la solución de Cumarina 460 (C1) en sus tres modos.** Los modos Continuo, Pulsado y Monocromatizado de la C1 se obtienen al excitar con los tres modos respectivos del led UV. El máximo central se comparte entre los tres espectros cuyo valor es de 437.62 nm.

Mientras que el modo MP consta de un  $FWHM_{BW}$  igual a 51.43 nm yendo de 417.41 nm a 468.84 nm. Y el modo MM es algo más ancho que los anteriores cuyo valor de  $FWHM_{BW}$  es de 52.04 nm yendo de 416.60 nm a 468.64 nm.

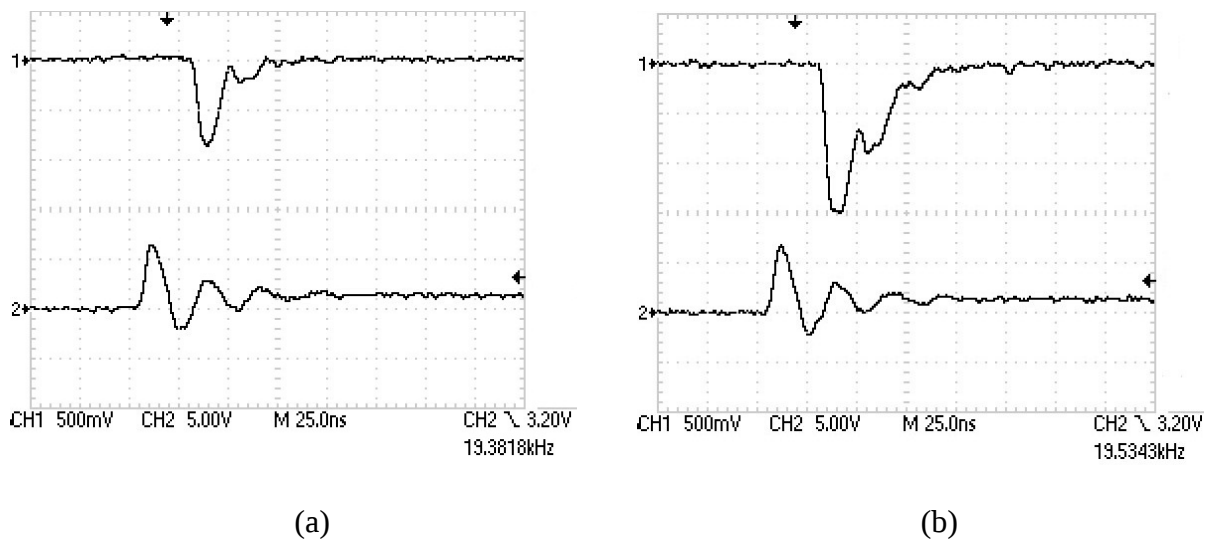


Durante la toma de datos y experimentación es imprescindible contar con un aislamiento óptico óptimo. El aislamiento óptico se logra con la cámara oscura que se ilustra en el esquema de la figura (23.b) de la subsección (III.c.3.).

#### IV.c. Análisis y discusión

Una vez que se han presentado los resultados experimentales en seguida se detallan algunas características tanto de los pulsos de nanosegundos observados como de los estudios espectrales obtenidos.

Las características y los comportamientos que se van a considerar en esta sección tienen la finalidad de comprobar y demostrar el funcionamiento de las lámparas pulsadas de luz que en esta tesis se han desarrollado. Las pruebas mismas dan cuenta de la veracidad de los estudios espectrales.

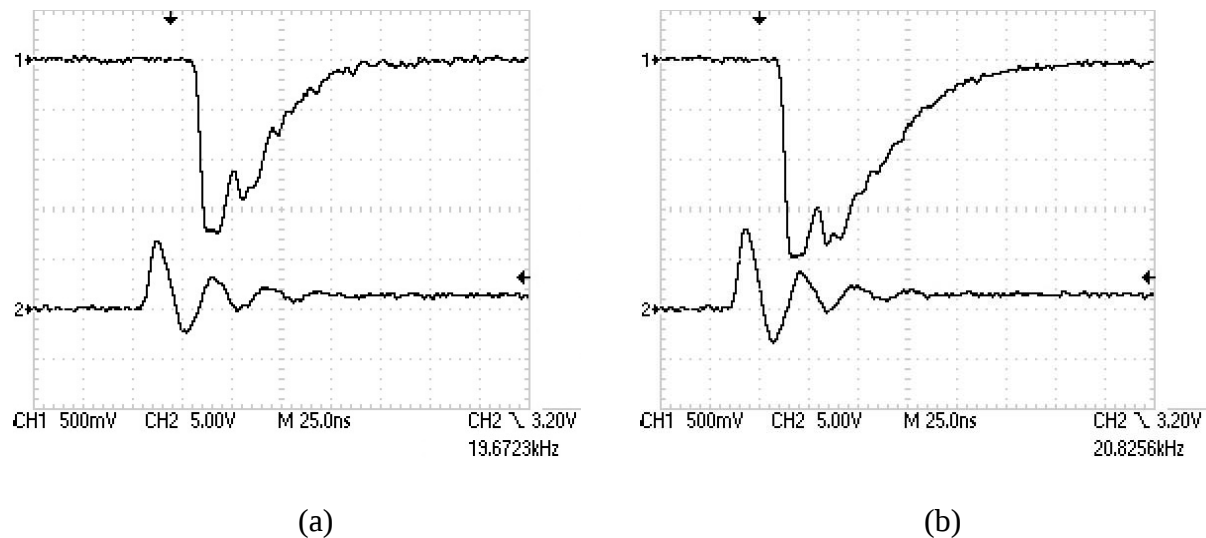


**Figura 36: Serie de observaciones del pulso de luz azul con la fuente Ledosol V.** CH2: señal de excitación, y CH1: señal óptica. Polarización de la fuente Ledosol V: (a), 13.0 V y (b), 13.5 V.

##### IV.c.1. Fuente pulsada Ledosol V

Según la figura (36.a) es posible deducir un umbral para el cual el led Azul comienza a emitir de manera pulsada. Estos pulsos de luz son posibles debido al acoplamiento logrado entre los circuitos COR y CFD, circuitos constituyentes de la Ledosol V.

El resto de las observaciones mostradas en las figuras (36) y (37) demuestran la existencia de dos componentes temporales adentro del pulso que emite la Ledosol V. La primera emisión es de



**Figura 37: Serie de observaciones del pulso de luz azul con la fuente Ledosol V.** CH2: señal de excitación, y CH1: señal óptica. Polarización de la fuente Ledosol V: (a), 14.0 V y (b), 17.0 V.

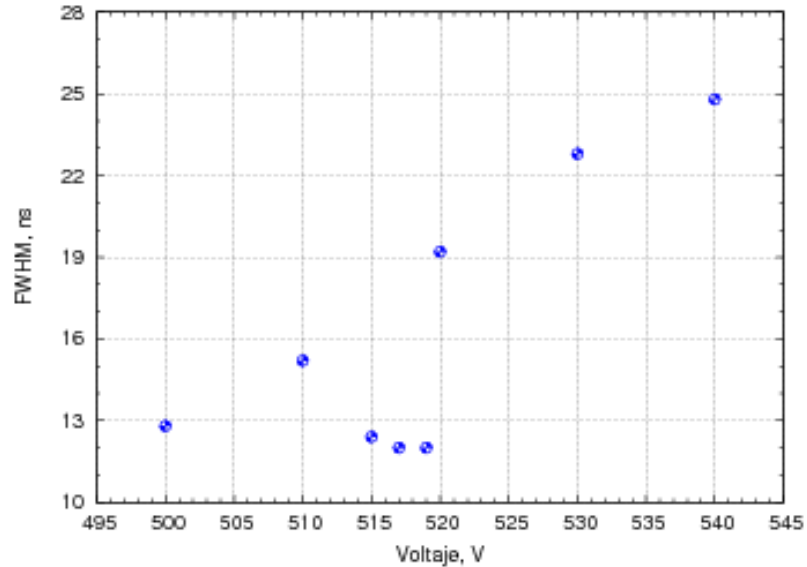
una respuesta temporal mayor y aparece antes, mientras que la segunda componente del pulso tiene mayor retardo y, además, presenta menor amplitud. También, es posible observar que estas dos componentes temporales se definen conforme se aumenta el voltaje de operación de la Ledosol V.

Las mediciones del pulso compuesto de la Ledosol V son las siguientes. La primer componente, con menos retraso que la segunda, tiene un una valor de FWHM de 12.0 ns y se logra observar operando con 13.0 V de polarización a la Ledosol V. La segunda componente se observa después de los primeros 25 ns de la aparición del pulso compuesto. El pulso completo tiene un FWHM poco menor a 50 ns. Dicho pulso aparece desde que la Ledosol V es polarizada con 13.5 V, ver figura (36). Por otro lado, como es propio del comportamiento de los transistores, el pulso presenta saturación. La saturación de las dos componentes del pulso se demuestra en la serie de observaciones mostradas en la figura (37). En estas observaciones se manifiesta gradualmente la saturación conforme aumenta el voltaje de operación de la Ledosol V.

#### IV.c.2. Fuente pulsada Ledosol UV

Durante las observaciones del pulso ultracorto que devuelve la lámpara Ledosol UV se distingue un intervalo reducido de optimización. Esta optimización está en estrecho compromiso con el votaje de operación del circuito GPC el cual va de los 515 V a los 520 V. El ancho temporal a la mitad de la altura máxima (FWHM) en este intervalo de voltajes no rebasa los 14 ns, pero tampoco disminuye por debajo de los 12 ns. En la figura (38) se grafican las mediciones

del proceso de optimización. En esta misma figura se aprecia un comportamiento lineal en las vecindades de los valores mínimos de FWHM.



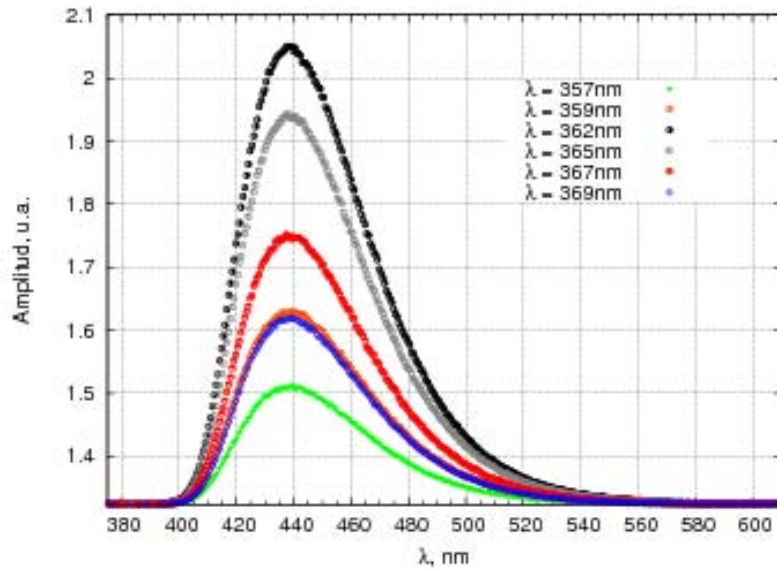
**Figura 38: Optimización de la lámpara Ledosol UV.** Las observaciones mostradas se obtuvieron con el fotomultiplicador R928 polarizado con  $-0.70$  kV. Este fotomultiplicador pertenece al sistema medición esquematizado en la figura (24.a) y utilizado en el acoplamiento ilustrado en la figura (23.a).

Cabe destacar que para voltajes por debajo de los 500 V el pulso devuelto por la Ledosol UV disminuye en amplitud más no en duración. Es decir, para voltajes menores que 490 V el pulso óptico desaparece porque los transistores ZTX415 no devuelven la corriente necesaria para activar al led UV.

### IV.c.3. Emisión y espectros del led UV y de la C1

La aplicación de la luz UV en sus diferentes modos: Continuo, Pulsado y Monocromatizado, sobre la solución de Cumarina 460 presentan características importantes. A continuación se resumen las primordiales.

En primera instancia se comprueba el carácter lineal que tiene el fenómeno de fluorescencia. En este caso particular tenemos la fluorescencia de la C1 conseguida con una excitación de un ancho de banda que va de 357 nm a 369 nm. En la figura (39) se muestran las graficas sin normalizar de la fluorescencia de C1 en modo MM. Las longitudes de onda de excitación se pueden apreciar en la figura (34) de la subsección (IV.b.2).

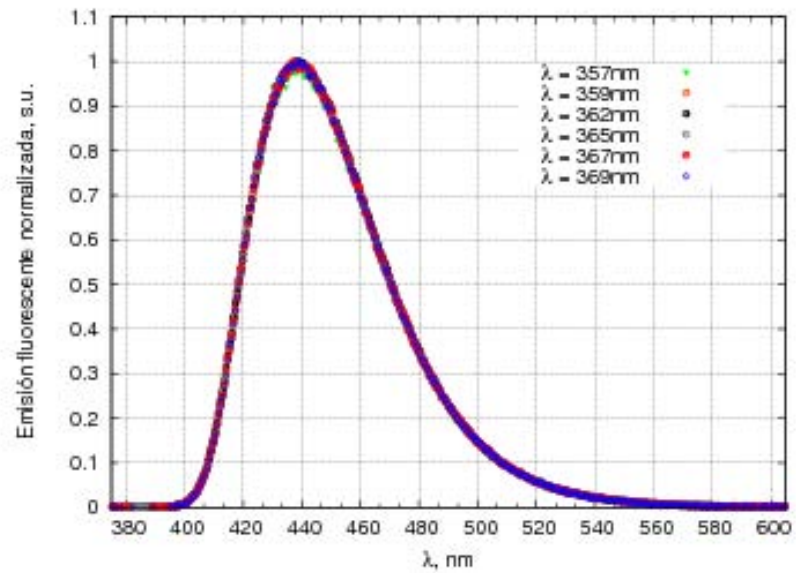


**Figura 39: Comportamiento lineal de la emisión de la Cumarina 460.** Los espectros mostrados se obtuvieron polarizando al fotomultiplicador R928 con -0.90 kV. El fotomultiplicador R928 se esquematiza en la figura (24.a) y se utiliza para el acoplamiento ilustrado en la figura (23.a). También, el circuito RLED, esquematizado en la figura (14), está polarizado con 30.0 V (74.1 mA).

Así, según la figura (39) la emisión por fluorescencia de la C1 sucede en forma proporcional a la amplitud de la luz que la excita. Por otra parte, una vez que se normalizan los espectros de cada una de las emisiones de la C1, siendo excitada con el led UV en modo Monocromatizado, se resuelve en que la fluorescencia no sufre ningún cambio ni del máximo central, cuyo valor es 437.62nm, ni en valor del FHM<sub>BW</sub> igual a 52.04 nm, yendo de 416.60 nm a 468.64 nm, ver figura (40).

Los espectros de las observaciones normalizadas al máximo de emisión se muestran en la figura (40). Estos espectros advierten un comportamiento usual de emisión por fluorescencia. Es decir, la independencia de la fluorescencia con la longitud de onda de excitación es evidente. Por otro lado, cabe señalar el poder de resolución de cada monocromador utilizado. Para el caso del minimonocromador DMC101 se tiene un valor de resolución de 1.66 nm, mientras que el monocromador Spex-Horiba alcanza a resolver centésimas de nanometro. Este segundo monocromador se hace trabajar con diferentes aberturas de sus rendijas. La abertura de entrada se abre a 500 μm en la rendija de entrada y con 300 μm la rendija de salida.

Las características observadas en los espectros mostrados en la figura (40) se pueden encontrar en algún libro de texto que trate el tema de la fluorescencia. Algunas de estas características son las siguientes. Los espectros de fluorescencia se ubican en longitudes de onda mayores que los propios de excitación. En otras palabras, los espectros de fluorescencia cumplen el corrimiento de Stokes, o sea, que la fluorescencia ocurre típicamente a energías menores que las propias de excitación (espectro de absorción). Y, por otro lado, que el espectro de emisión por fluorescencia es típicamente independiente de la longitud de onda de excitación [9].



**Figura 40: Normalización de los seis espectros de emisión de la C1.** Los diferentes modos de Monocromatización tienen un espectro idéntico de fluorescencia.

## V. CONCLUSIONES

En esta sección final se hace un sumario del trabajo realizado y se sintetizan las conclusiones de mayor importancia alcanzadas en este mismo.

Antes de iniciar las conclusiones conviene recordar que la invención de los LED's optimizados para radiar en el UV tomó cerca de 3 décadas a partir de los años 60's, tal y como se extendió en el capítulo (II). La innovación de estos componentes electrónicos involucró el desarrollo de la ciencia y de la ingeniería para lograr las técnicas óptimas de depósito de materiales y la búsqueda de los compuestos útiles para elevar la potencia de radiación. Por otra parte, la patente, los conflictos y las empresas culpables o no de que hoy en día sea posible conseguir en un lapso no mayor a 15 días uno de estos LED's con un costo alrededor de USD\$100.00. Estas fuentes novedosas de luz resultan suficientemente versátiles como para utilizarse, por ejemplo, en estudios de fluorescencia. Además de aprovecharse en gran medida su portabilidad y su pronta respuesta eléctrica, también es posible utilizarla en modo pulsado, tal y como el presente trabajo de tesis ha mostrado.

Las componentes eléctricas y electrónicas involucradas en la construcción de las fuentes pulsadas se acoplan y se sueldan según los diseños mostrados en el capítulo (III). El resultado de dichos diseños fue la construcción de dos fuentes pulsadas: la Ledosol V y la Ledosol UV, que radian en el azul y en el Ultravioleta, respectivamente. Estas fuentes fueron probadas tanto para obtener las primeras observaciones como para encontrar las condiciones óptimas de pulsado e intensidades de emisión.

La fuente azul (470 nm) o Ledosol V se hizo pulsar con el Circuito Oscilador por Relajamiento ilustrado en la figura (11). A diferencia de lo que se esperaba, esta fuente produjo pulsos ultracortos de 50 ns en su ancho a la mitad de su altura máxima (full width at half maximum). Por otro lado, la fuente Ultravioleta (461.67 nm) o Ledosol UV se logró pulsar con el arreglo del circuito Generador de Pulsos de Corriente elevada ilustrado en la figura (13). Esta segunda fuente, la cual cuenta con un par de transistores NPN que operan en modo de avalancha, produjo pulsos de menor duración que el Azul. Los pulsos observados en el laboratorio al operar la Ledosol UV midieron 12.00 ns en su ancho a la mitad de la altura máxima (FWHM).

Las mediciones y resultados obtenidos a partir de las fuentes pulsadas de luz fueron justo los indicadores para que la Ledosol UV se aplicará a estudios de fluorescencia. Los estudios llevados

a cabo fueron tanto de espectros de emisión por fluorescencia como de los espectros de emisión de la fuente semiconductor utilizada, el led UV (o led UV de Nichia corp.). La molécula orgánica seleccionada para los estudios de fluorescencia fue la Cumarina 460 (C1), disuelta en etanol. Tanto los estudios de emisión del led UV como los de fluorescencia, fueron comparados con un par más de estudios. Estos estudios no son más que el resultado de lograr tres diferentes modos de operación del led UV, y por ende, tres distintos modos de excitar a la Cumarina 460. Los tres modos distintos de operación del led UV son: el modo Continuo (MC), el modo Pulsado (MP) y el modo Monocromatizado (MM). Brevemente, podemos resumir que el modo MC fue logrado al hacer circular una corriente directa sobre el led UV. El modo MP no es más que el pulso de luz UV que emite la fuente Ledosol UV. Y, por último, el modo MM se obtuvo al colocar monocromador pequeño inmediatamente después de el led Nichia operando en modo MC.

Los espectros obtenidos del led UV produjeron algunos comportamientos inesperados. Por ejemplo, el máximo de emisión en el modo Pulsado se recorre 0.71 nm hacia la derecha del espectro en el modo Continuo. O sea, el espectro en modo Continuo resulta ser más energético que el espectro en el modo Pulsado. También, se observa un ensachamiento del espectro en modo Pulsado igual a 1.00 nm con respecto al espectro en modo Continuo. El ancho de banda a la altura media de su máximo ( $FWHM_{BW}$ ) para el espectro en modo Continuo es igual a 7.00 nm. En el modo Monocromatizado se aislaron seis sintonías distintas. Las seis sintonías del led UV operando en el modo Monocromatizado fueron: 357.02, 358.90, 362.02, 265.15, 367.02 y 368.90 nm. Tal y como se esperaba, el  $FWHM_{BW}$  de cada una de estas sintonías fue de 2.5 nm, cuyo valor iguala a la resolución del mini-monocromador utilizado para lograr el modo MM.

Gracias al dominio de los tres modos de operación del led UV se pudo excitar a la solución de C1 y llevar a cabo los estudios de fluorescencia. Por tanto, en las mediciones espectrales, con un error menor a la centésima de nanómetro, resulta que el máximo espectral de la C1 no se recorre bajo ninguno de los tres modos de excitación. Así, el máximo de fluorescencia de la C1 preparada ( $5 \times 10^{-3}$  molar de C1 + etanol) fue igual a 437.62 nm.

A diferencia del máximo central de la fluorescencia de la C1 el  $FWHM_{BW}$  de cada uno de los modos de emisión de esta misma solución orgánica si se distinguen en intervalos y formas. En el modo MC el espectro de la C1 resulta tener un  $FWHM_{BW}$  igual a 47.07 nm, lo que lo hace de los tres el más angosto. En el modo MM el espectro de la C1 tiene como  $FWHM_{BW}$  un valor igual a 52.04 nm. Finalmente, el  $FWHM_{BW}$  del espectro de la C1 en el modo MP tiene un valor igual a 51.43 nm.

Una de las propiedades importantes de las fuentes pulsadas construídas en el presente trabajo es la frecuencia de pulsado. El cuidado que se tuvo de hacer las fuentes de alta frecuencia (del orden de kilohertz) es por la simple razón de obtener la mayor luminosidad promediada en el tiempo sin perder el pulsado de nanosegundos. Para el caso de Ledosol V su frecuencia de pulsado más eficiente se ubica dentro del intervalo que va de 15 a 30 kHz. Mientras que la Ledosol UV alcanza ser eficiente en su operación dentro del intervalo de frecuencias que va de 10 a 20 kHz.

El trabajo instrumental culmina en un par de lámparas pulsadas de luz de fácil transporte, las cuales constan de una carcasa con un volúmen no mayor a un litro y de un peso menor a 1/2 kg. Cada una de las carcasas contienen en su interior los circuitos de operación de cada una de las fuentes. En su interior estas carcasas contienen las tarjetas impresas de los circuitos de operación, las componentes soldadas que constituyen a cada uno de estos circuitos, las conexiones para la aplicación de voltajes de polarización, las terminaciones BNC de entradas y salidas de señal, y las aberturas para el libre paso de la radiación proveniente de el el led Azul o el led UV.

La fuente Ledosol UV encuentra aplicaciones en los estudios de fluorescencia ya examinados en el capítulo (III). Sin embargo, el valor del FWHM igual a 12.00 ns resulta ser insuficiente para competir con los tiempos de vida media de un estado excitado  $S_1$  durante la fluorescencia de una solución. Ya que estos tiempos de relajación son típicamente de algunas unidades de nanosegundos.

Actualmente la fuente Ledosol UV tiene algunas aplicaciones directas. Por ejemplo, se ha aplicado en estudios de la dinámica de celulas reproductoras de ratones y de erizos. Estos estudios parten del hecho de que los iones de calcio producidos durante el movimiento de estas células emiten fluorescencia al ser excitadas con luz UV. Una segunda aplicación de la Ledosol UV se encuentra en el área de la corrosión de los aceros. Estos aceros pertenecen a ductos dentro de los yacimientos de petróleo o de gas. Actualmente existe un recubrimiento que trata al acero contra la corrosión el cual durante el proceso de su aplicación debe ser bañado con luz UV. La energía e intensidad de la luz UV realiza un efecto de maduración en el recubrimiento, o sea, lleva al equilibrio térmico a la superficie del ducto y al material aplicado. Estos son solo dos de los muchos ejemplos en los cuales la fuente que se ha desarrollado puede contribuir en un futuro.

La fuente pulsada Ledosol UV también tiene posibles mejoras. Entre las posibles mejoras está la de hacer pulsar la luz UV a mayores frecuencias, del orden de 30, 50 o más kilohertz. Estas frecuencias elevadas pueden suplir la baja lumniscencia promediada en el tiempo, debido a un ciclo de trabajo (duty cycle) tan bajo como 0.0002, aproximadamente. Por otro lado, los pulsos que produce la fuente Ledosol UV prácticamente tienen una duración de una década de nanosegundos (12.00 ns). Al respecto, existe la posibilidad de poder reducir el tiempo de duración (FWHM) de estos pulsos lo cual, automáticamente, ampliaría la gama de aplicaciones de la misma Ledosol UV. En cuanto a la reducción del FWHM de los pulsos de nanosegundos se resolvería con la optimización de los valores del inductor L, el cual también fue construído en el laboratorio.



## Bibliografía

- [1] C. Cremer y E.H.K. Stelzer A. Fischer. Fluorescence of coumarins and xanthenes after two-photon absorption with a pulsed titanium-sapphire laser, 1995.
- [2] Electron Tube Center. Photomultiplier Tube 1P28, Feb 1999.
- [3] Neil Chadderton. The ZTX415 Avalanche Mode Transistor. An introduction to Characteristics, Performance and Applications, January 1996. Application Note 8. Issue 2.
- [4] Nichia Corporation. Specifications for Nichia Chip type UV LED. Model: NCSU033A(T), STSE-CC6130A 061218.
- [5] Kazuyuki Akaishi Kousuke Matoba Katsuhiro Yasutomo Yoshio Kasai-Masahiko Sano Shin-ichi Nagahama y Takashi Mukai Daisuke Morita, Masashi Yamamoto. Watt-class high-output-power 365 nm ultraviolet light-emitting diodes. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43:5945–5950, 2004.
- [6] NXP founded by Philips. Discrete semiconductors. DATA SHEET. 1N4148; 1N4448. High-speed diodes, Aug 10 2004.
- [7] Technical Information. Photon counting using photomultiplier tubes. Hamamatsu Photonics K.K., 2005.
- [8] E Basurto y J L Hernández-Ávila J de Urquijo, A M Juárez. Electron swarm coefficients in 1,1,1,2 tetrafluoroethane (r134a) and its mixtures with ar. *Eur. Phys. J. D*, 51:241–246, 2009.
- [9] Joseph R. Lakowics. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer, Singapore, third edition, 2006.
- [10] NEC. NPN silicon transistor. Modelo: 2SC2901.
- [11] NEC. PNP silicon transistor. Modelo: 2SA1206.
- [12] Felix Coberling (Application Note). Fret analysis of freely diffusing molecules using the microtime 200. PicoQuant GmbH, June 2004.
- [13] Sean Danaher Joseph I H Allen Lee F Thompson y John E McMillan Omar Veleदार, Phillip O Byrne. Simple techniques for generating nanosecond blue light pulses from light emitting diodes. *Meas. Sci. Technol.*, 18:131–137, 2007.
- [14] E Fred Schubert. Light-emitting diodes. Cambridge University Press, New York,

second edition, 2006.

- [15] Suresh M. Sethna and Narsinh M. Shah. The chemistry of coumatins, 1945.
- [16] Pill-Soon Song and III William H. Gordon. A spectroscopic study of the excited states of coumarin. *The Journal of Physical Chemistry*, 74:4234–4240, 1970.
- [17] STEREN. LED de alta luminosidad de 5mm Azul. Modelo: 5/AZUL ULTRA.
- [18] Yasumitsu Fujisawa y Mamoru Hashimoto Tsutomu Araki. An ultraviolet nanosecond light pulse generator using a light emitting diode for test of photodetectors. *Rev. Sci. Instrum.*, 68:1365–1368, March 1997.
- [19] Brian D. Wagner. The use of coumarins as environmentally-sensitive fluorescent probes of heterogeneous inclusion systems. *Molecules*, 14:210–237, 2009.
- [20] [www.exciton.com](http://www.exciton.com). Coumarin 460. Catalog No. 04600. CAS No. 91-44-1.
- [21] Manuel Arrayás y José L Trueba. Investigations of pre-breakdown phenomena: streamer discharges. *Contemporary Physics*, 46:265–276, 2005.
- [22] Paul Horowitz y Winfield Hill. *The art of electronics*. Cambridge University Press, New York, USA, second edition, 1989. pag. 321.