

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS



SÍNTESIS Y PROPIEDADES LUMINISCENTES DE Ga_2O_3
DOPADO CON EUROPIO

TESIS

Que para obtener el título de

Físico

Presenta:

JORGE ANTONIO MORENO ROCHIN

Ensenada, Baja California. Junio de 2007

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS Y PROPIEDADES LUMINISCENTES
DE Ga₂O₃ DOPADO CON EUROPIO

T E S I S P R O F E S I O N A L

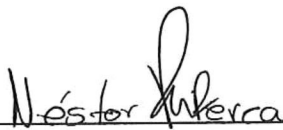
QUE PRESENTA

JORGE ANTONIO MORENO ROCHIN

APROBADO POR:



DR. GUSTAVO ALONSO HIRATA FLORES.
Director de Tesis



DR. NÉSTOR PEREA LÓPEZ
Sinodal



DR. LUIS JAVIER VILLEGAS VICENCIO
Sinodal

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Antonio Moreno Púlido y Maria Florida Rochin Leyva, que gracias a ellos soy lo que soy ahora, soy quien llego hasta aquí y soy quien ante todo nunca dejara de ser su hijo.

A mi hermano Erick por ser junto a mis padres lo más importante en este mundo y por compartir conmigo esos gratos momentos de juego en el rancho o donde quiera que nos encontrásemos juntos.

A mis grandes amigos de la preparatoria, Josafat López, Luis Covarrubias y David Alvarado por compartir conmigo grandes momentos en nuestras vidas y siempre estar allí cuando los necesito. De igual manera quiero darle las gracias a mis compañeros y amigos de la universidad, Rosendo Castañeda, Pascual Zerecero, Noemí Abundis, Brenda de la Rosa, Maria Jiménez, Gustavo Mendoza, Jose Luis Alvarez, Andolsa Arevalo, Ramiro Tapia, Priscilla Iglesias, Marco Barrera, Omar Ozuna y Marisol Ochoa por haberme hecho grato mi paso por la universidad así como también haberme dejado muchas enseñanzas durante este tiempo.

A la próximamente lic. en derecho Jessica Abeth Lagos Fregoso por haberme apoyado todo este tiempo con su amistad incondicional, sin importarle nada, muchas gracias por enseñarme a valorar más el tiempo y la gente que tengo a mi lado, gracias por tus palabras de aliento y por hacerme ver que cuando todo parece estar perdido siempre existe una salida.

A mi asesor de tesis Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores por su gran ayuda y dedicación al permitirme trabajar en su laboratorio y tenderme la mano siempre que fuera necesario.


A mis compañeros del laboratorio Daena Salgado, Francisco y Miguel Valenzuela (los cuates), Marcelo Tejeda, Carlos Rodríguez y Dr. Néstor Perea por ayudarme en la realización de esta tesis pues sin su ayuda y amistad muy posiblemente todo hubiera sido mucho más difícil

A la M.C. Eloisa Aparicio, Ing. Israel Gradilla, M.C. Eric Flores y Dr. Felipe Castellón por todo el soporte técnico para poder llevar el análisis de las muestras en diferentes etapas de la tesis.

RESUMEN de la tesis de Jorge Antonio Moreno Rochin presentada como requisito parcial para la obtención de la Licenciatura en Física. Ensenada, Baja California, México. 01 de Junio de 2007.

Síntesis y Propiedades Luminiscentes de Ga_2O_3 Dopado con Europio.

Resumen aprobado:


 Dr. Gustavo Alfonso Hirata Flores

El hombre ha evolucionado al paso de los años, con ello el progreso tecnológico se ha hecho evidente. Ejemplo de ello es el desarrollo de nuevos dispositivos para pantallas e iluminación, desde las televisiones en blanco y negro en 1936 hasta las nuevas pantallas de plasma de 60 pulgadas y desde la lámpara incandescente de Edison hasta las nuevas lámparas compactas; el progreso es obvio. Cada vez los nuevos dispositivos requieren del estudio de nuevos materiales luminiscentes para obtener un mejor desempeño, es por eso que en años recientes se ha captado especial interés en la utilización de tierras raras como activadores de materiales luminiscentes basados en óxidos, ya que estos presentan líneas de emisión muy definidas, además de que los óxidos son química y estructuralmente más estables que aquellos basados en sulfuros, utilizados actualmente en la industria de las pantallas.

En esta tesis se fabricaron polvos luminiscentes (con posibles aplicaciones en lámparas de estado sólido) de tamaño sub-micrométricos de óxido de galio dopado con europio $[(\text{Ga}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3]$ a distintas concentraciones molares ($x = 0.00, 0.01, 0.02$ y 0.03), mediante el método de síntesis por combustión a bajas temperaturas utilizando nitratos de galio $[\text{Ga}(\text{NO}_3)_3]$ y europio $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ como precursores e hidracina (N_2H_4) como combustible reductor. Las temperaturas máximas utilizadas fueron de 340°C bajo atmósfera de argón. Por último, se le aplicó un tratamiento térmico a 1200°C durante una hora con el fin de mejorar la microestructura cristalina de los materiales y con ello la intensidad luminiscente.

La estructura cristalina de $(\text{Ga}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ fue analizada mediante la técnica de difracción de rayos-X encontrando la fase monoclinica en los polvos. La morfología y la pureza de las muestras se analizaron utilizando el microscopio electrónico de barrido mediante las técnicas de detección de electrones secundarios y espectroscopía de dispersión de energía, respectivamente. También fueron analizadas las propiedades ópticas utilizando el espectro de emisión obtenido mediante espectrofotometría UV/VIS, y se encontró que todas las muestras presentan una banda ancha centrada en 445 nm que corresponde a una emisión azul clara brillante del óxido de galio (Ga_2O_3) al ser excitadas con fotones UV de $\lambda = 264\text{ nm}$. En las muestras dopadas con Eu se detectaron las contribuciones del óxido de galio en forma de banda ancha centrada en 452 nm y las transiciones $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_{J=0,1,2}$ características del ion Eu^{3+} que corresponden a los picos de emisión con máximos en 579 nm , 590 nm y 614 nm (color rojo) respectivamente, al excitar el material con una longitud de onda de 285 nm .

ÍNDICE.

a) Contenido.

1. INTRODUCCIÓN.....	8
1.1 ORGANIZACIÓN.....	8
1.2 OBJETIVOS.....	8
1.3 HISTORIA DE LA LUMINISCENCIA.....	9
1.4 DEFINICIÓN Y APLICACIONES DE LA LUMINISCENCIA.....	10
2. ANTECEDENTES.....	13
2.1 ESTRUCTURAS CRISTALINAS.....	13
2.2 TEORÍA DE BANDAS.....	14
2.3 MATERIALES LUMINISCENTES.....	16
2.4 LA SÍNTESIS POR COMBUSTIÓN.....	20
2.5 MATERIALES LUMINISCENTES BASADOS EN ÓXIDOS.....	21
2.6 EL ÓXIDO DE GALIO (Ga_2O_3).....	22
3. METODOLOGÍA.....	24
3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	24

	2
3.2 TÉCNICAS DE ANÁLISIS ESTRUCTURAL.....	28
3.2.1 Difracción de rayos-X.	28
3.2.2 Microscopio electrónico de barrido.	32
3.2.3 Espectrofotometría UV/VIS.	35
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.	37
4.1 RESULTADOS CARACTERIZACIÓN XRD.....	37
4.2 RESULTADOS CARACTERIZACIÓN SEM.	41
4.3 RESULTADOS CARACTERIZACIÓN LUMINISCENCIA.....	44
4.3.1 Análisis de luminiscencia del Ga ₂ O ₃	44
4.3.2 Análisis de luminiscencia del Ga ₂ O ₃ :Eu.....	49
5. CONCLUSIONES.....	55
LITERATURA CITADA.....	57
APÉNDICES.	63

b) Figuras.

FIGURA 1. ESTRUCTURAS CRISTALINAS BÁSICAS, CONOCIDAS COMO REDES DE BRAVAIS. LAS CUALES SE DEFINEN EN FUNCIÓN DE LAS POSIBLES LOCALIZACIONES DE LOS ÁTOMOS EN LA CELDA UNITARIA (KITTEL, 1971).....	14
FIGURA 2. DEFINICIÓN DE LOS VECTORES BASE Y DE LOS ÁNGULOS ASOCIADOS A UNA CELDA UNITARIA (BEISER, 2003).	14
FIGURA 3. LOS NIVELES DE ENERGÍA DEL SODIO SE TRANSFORMAN EN BANDAS CUANDO LOS ÁTOMOS ESTÁN MUY JUNTOS. EN LA FIGURA, r_0 REPRESENTA EL ESPACIAMIENTO ENTRE LOS ÁTOMOS EN EL SODIO SÓLIDO (ACOSTA <i>ET AL.</i> , 1975).....	15
FIGURA 4. NIVELES DE ENERGÍA: BANDAS DE CONDUCCIÓN Y VALENCIA PARA UN DIELECTRICO, UN SEMICONDUCTOR Y UN CONDUCTOR (BOYLESTAD <i>ET AL.</i> , 2003)...	16
FIGURA 5. (A) ION LUMINISCENTE A EN LA RED HUÉSPED. EXC.: EXCITACIÓN; EM.: EMISIÓN (RADIACIÓN EMITIDA AL REGRESAR AL ESTADO BASE); CALOR: REGRESO NO RADIATIVO AL ESTADO BASE. (B) TRANSFERENCIA DE ENERGÍA (T.E.) DESDE EL SENSIBILIZADOR S AL ACTIVADOR A (BLASSE <i>ET AL.</i> , 1994).	17
FIGURA 6. INTENSIDAD LUMINOSA COMO FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE EUROPIO (Eu^{3+}), UTILIZADO COMO ACTIVADOR DE $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, YVO_4 Y Y_2O_3 (BOSZE <i>ET AL.</i> , 2003).	19
FIGURA 7. REACTOR VISTO DESDE LA PARTE ALTA DE UN COSTADO Y EN SECCIÓN TRANSVERSAL.	26
FIGURA 8. DIAGRAMA REPRESENTATIVO DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL (SÍNTESIS POR COMBUSTIÓN).	27

- FIGURA 9. FENÓMENOS DE INTERFERENCIA CONSTRUCTIVA (ARRIBA) Y DESTRUCTIVA (ABAJO) DESPUÉS DE UN EVENTO DE DISPERSIÓN DE ONDAS. ES CLARO QUE UNA RELACIÓN DE FASE INTERMEDIA ENTRE ESTOS DOS CASOS EXTREMOS ES POSIBLE, DANDO COMO RESULTADO UN REFORZAMIENTO PARCIAL.29
- FIGURA 10. FENÓMENO DE INTERFERENCIA CONSTRUCTIVA Y DESTRUCTIVA DE UNAS ONDAS AL INCIDIR SOBRE UNA RED CRISTALINA.....30
- FIGURA 11. DIAGRAMA DE UN DIFRACTÓMETRO, SIMULANDO LA DIFRACCIÓN DE RAYOS-X SOBRE UN POLVO MUESTRA (TEJEDA *ET AL.*, 2005).31
- FIGURA 12. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE LOS PRINCIPALES RESULTADOS DE LA INTERACCIÓN DE UN HAZ DE ELECTRONES CON UNA MUESTRA (AVALOS *ET AL.*, 1993).
.....34
- FIGURA 13. ESQUEMA DEL ARREGLO ÓPTICO UTILIZADO POR EL ESPECTROFOTÓMETRO HITACHI DIGILAB F-4500 (TEJEDA, 2005).36
- FIGURA 14. PATRONES DE DIFRACCIÓN XRD PERTENECIENTES A MUESTRAS DE ÓXIDO DE GALIO SIN EUROPIO HORNEADAS A DISTINTAS TEMPERATURAS. EN COLOR NEGRO SE ENCUENTRAN RESALTADOS LOS MÁXIMO QUE COINCIDEN CON LA TARJETA DE DIFRACCIÓN JCPDS NÚMERO 41-1103 CORRESPONDIENTE AL OXIDO DE GALIO EN SU FASE B-.....38
- FIGURA 15. PATRONES DE DIFRACCIÓN XRD PERTENECIENTES A MUESTRAS DE Ga_2O_3 CON DISTINTOS PORCENTAJES DE EUROPIO DESPUÉS DE APLICARLES TRATAMIENTO TÉRMICO A UNA TEMPERATURA DE 1200°C DURANTE UNA HORA. EN COLOR NEGRO SE ENCUENTRAN RESALTADOS LOS MÁXIMO QUE COINCIDEN CON LA TARJETA DE

DIFRACCIÓN JCPDS NÚMERO 41-1103 CORRESPONDIENTE AL ÓXIDO DE GALIO EN SU FASE B-, MIENTRAS QUE EN COLOR AZUL SE ENCUENTRAN SEÑALADOS AQUELLOS MÁXIMOS QUE COINCIDEN CON LOS REPORTADOS EN LA TARJETA JCPDS NÚMERO 43-1008 QUE PERTENECE A ÓXIDO DE EUROPIO EN SU FASE CÚBICA.	40
FIGURA 16. MICROGRAFÍAS A UN AUMENTO DE 5000X OBTENIDAS CON SEM MEDIANTE LA DETECCIÓN DE ELECTRONES SECUNDARIOS DEL ÓXIDO DE GALIO PURO Y CON DISTINTOS PORCENTAJES MOLARES DE IMPURIFICACIÓN CON EUROPIO.	42
FIGURA 17. ESPECTROS OBTENIDAS CON SEM MEDIANTE LA TÉCNICA EDS EN MUESTRAS DE ÓXIDO DE GALIO CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 1200°C Y DISTINTOS PORCENTAJES MOLARES DE EUROPIO; (A) $x = 0.00$, (B) $x = 0.01$, (C) $x = 0.02$ Y $x = 0.03$	44
FIGURA 18. ESPECTRO DE EXCITACIÓN REPRESENTATIVO DEL Ga_2O_3 CON DOPAJE DE EU PARA OBTENER UN MÁXIMO DE EMISIÓN EN 445 NM.	46
FIGURA 19. ESPECTRO DE EMISIÓN DEL Ga_2O_3 CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 1200°C AL SER EXCITADO CON 264 NM.	47
FIGURA 20. ILUSTRACIÓN DEL PROCESO DE EXCITACIÓN Y EMISIÓN DEL B- Ga_2O_3	49
FIGURA 21. ESPECTRO DE EMISIÓN DEL $(\text{Ga}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ CON DIFERENTES PORCENTAJES DE DOPAJE CON EU AL SER EXCITADO CON 264 NM.	50
FIGURA 22. ESPECTRO DE EXCITACIÓN REPRESENTATIVO DEL Ga_2O_3 DOPADO CON EU PARA OBTENER UN MÁXIMO DE EMISIÓN EN 614 NM CORRESPONDIENTE AL ION Eu^{3+}	51

FIGURA 23. ESPECTRO DE EMISIÓN DEL $(\text{Ga}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ CON DIFERENTES PORCENTAJES DE DOPAJE DE EU AL SER EXCITADO CON 285 NM.....	52
FIGURA 24. ESQUEMA REPRESENTATIVO DEL PROCESO DE LUMINISCENCIA EN MUESTRAS DE ÓXIDO DE GALIO DOPADAS CON EUROPIO.	54
FIGURA 25 . ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO	65
FIGURA 26. MODELO DE COORDENADAS CONFIGURACIONAL (BLASSE <i>ET AL.</i> , 1994).	74
FIGURA 27. DIAGRAMA DE BANDAS QUE MUESTRA DIFERENTES TRANSICIONES DE ELECTRONES QUE PUEDEN SER ATRIBUIDAS A ENERGÍAS DE ABSORCIÓN O EMISIÓN DEL MATERIAL. LAS ONDAS REPRESENTAN AQUELLAS TRANSICIONES QUE PUEDEN PRODUCIR EMISIONES EN EL RANGO DEL VISIBLE (BOSZE, 2003).....	77

c) Tablas.

TABLA I. CLASIFICACIÓN DE LUMINISCENCIA SEGÚN LA FUENTE DE EXCITACIÓN.....	12
TABLA II. EJEMPLOS DE MATERIALES OBTENIDOS MEDIANTE EL MÉTODO DE SÍNTESIS POR COMBUSTIÓN ASÍ COMO ALGUNAS DE SUS APLICACIONES POTENCIALES.	21
TABLA III. PRESENTA LOS POSIBLES VALORES DE LOS NÚMEROS CUÁNTICOS, ASÍ COMO LA CANTIDAD QUE DETERMINA CADA UNO DE ELLOS.	68

1. INTRODUCCIÓN.

1.1 Organización.

En el capítulo 1 se muestra un panorama general de la historia de la luminiscencia, su definición y aplicaciones tecnológicas. En el capítulo 2 se describen los antecedentes y un marco teórico donde se presentan algunos conocimientos necesarios para comprender los resultados presentados. En el tercer capítulo se explica a detalle el procedimiento experimental realizado para la obtención del óxido de galio dopado con europio (Eu), así como la descripción de las técnicas de caracterización utilizadas en el estudio de este material. En el capítulo 4 se presentan los resultados y la discusión de los mismos. Finalmente, en el capítulo 5 se muestran las conclusiones generales a partir de los resultados obtenidos.

1.2 Objetivos.

Los objetivos de la presente tesis son: (A) Desarrollar materiales luminiscentes de tamaño submicrométrico y nanométrico de óxido de galio impurificado con diferentes concentraciones de europio ($\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$) mediante el método de síntesis por combustión de nitratos de galio y europio [$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$]. (B) Estudiar las propiedades microestructurales por difracción de rayos-X y la morfología de los polvos utilizando microscopía electrónica de barrido. (C) Realizar un análisis detallado de las

propiedades luminiscentes para encontrar la concentración óptima de europio que genere la mejor eficiencia luminiscente del material.

1.3 Historia de la luminiscencia.

El hombre siempre ha asociado los fenómenos luminosos con el calor, esto se debe a que hasta hace poco tiempo la luz artificial que se empleaba para trabajar o para leer siempre era caliente. Por ejemplo, se aplicaba calor o fuego a una vela, aceite de ballena, queroseno o gas de alumbrado para producir luz. Incluso en la actualidad persiste la relación luz-calor ya que para iluminarnos, en muchos casos, aún es utilizada la lámpara incandescente de Edison la cual irradia luz visible y calor mediante el calentamiento de un alambre de Tungsteno por el paso de una corriente eléctrica (Efecto Joule). No obstante, la producción de luz mediante la lámpara incandescente es una forma poco eficiente ya que muy poca de la energía invertida se transforma en luz visible (Enciclopedia de las Ciencias, 1983).

Desde tiempos inmemoriales se conocían sustancias y animales que resplandecían en las sombras, por lo que despertaban la curiosidad y las supersticiones. Un ejemplo de lo anterior son las primeras referencias escritas a las luciérnagas y gusanos luminiscentes que aparecen en las crónicas chinas Shih Ching (Libro de las Odas) en el período de 1500 a 1000 a.C.. Aristóteles (384-322 a.C.) en Grecia, observó la luz emitida por los peces en descomposición y lo registró en *De Coloribus*: “...algunas cosas no arden por su naturaleza, ni tienen fuego de ningún tipo, aún así parecen producir luz” (Henríquez, 2001). Estos fenómenos no eran comprendidos ya que

la incandescencia no podría en modo alguno explicar la producción de luz por los seres vivos; el calor que la acompaña muy pronto demostraría ser fatal para cualquier organismo (Enciclopedia de las Ciencias, 1983). Por lo cual llegaron a la conclusión de que la bioluminiscencia (luz irradiada por animales) tendría que estar causada por alguna clase de “luz fría”, en la que se debería producir poco calor, lo cual iba contra todo lo conocido en cuanto a luz se refería.

La luminiscencia de los sólidos fue reportada por primera vez en 1603 por Vincenzo Cascariolo de Bolonia (Italia), quien calentó polvos de barita natural (sulfato de bario) con carbón y encontró que la mezcla resultante en forma de torta brillaba en la noche. Él observó que la piedra aparentemente se “cargaba” de luz solar por el día y brillaba durante horas en la oscuridad. Por esto le llamó *lapis solaris* (piedra del Sol). A partir de Cascariolo se designó como fosforescentes a las sustancias que presentaban la propiedad de brillar durante largo tiempo después de ser excitadas. El término luminiscencia fue introducido en 1888 por el químico alemán Eilhard Wiedemann para abarcar los dos fenómenos, la fluorescencia y la fosforescencia, y definió a la luminiscencia como todos los fenómenos luminosos no causados solamente por el aumento de la temperatura (Henríquez, 2001).

1.4 Definición y Aplicaciones de la luminiscencia.

Actualmente se entiende como luminiscencia al proceso por el cual un material, generalmente sólidos inorgánicos, absorbe energía en diversas formas para después,

espontáneamente, emitirla en forma de radiación electromagnética (ver apéndice A), usualmente en el rango visible del espectro electromagnético o cercano a éste (ultravioleta o infrarrojo) (Blasse *et al.*, 1994). Así, la luminiscencia es la emisión de luz por medios diferentes a la incandescencia y por esta razón ocurre a temperaturas más bajas. Este proceso tiene dos pasos:

1. La energía incidente hace que los electrones de los átomos del material absorbente se exciten y salten de las órbitas internas de los átomos a las órbitas exteriores.
2. Cuando los electrones “caen” de nuevo a su estado original, emiten un fotón de luz.

El intervalo entre los dos pasos puede ser corto (menos que 0,0001 s) o largo (muchas horas). Si el intervalo es corto, el proceso se llama fluorescencia; si el intervalo es largo, el proceso se llama fosforescencia. En ambos casos, la luz producida es casi siempre de menor energía, es decir, de longitud de onda más larga que la luz excitante (ley de Stokes). La fluorescencia y la fosforescencia tienen muchas aplicaciones prácticas. La pantalla de los receptores de televisión se recubren con materiales fluorescentes, conocidos como fósforos, que brillan cuando son excitados por los rayos catódicos (haz de electrones). El interior de las lámparas fluorescentes tiene recubrimientos similares, que absorben la intensa e invisible componente ultravioleta de la fuente de luz primaria y se convierten en luz visible. También se presenta un espectáculo interesante al usar sustancias fluorescentes que son sensibles al ultravioleta, que al ser iluminados con esa luz producen un suave brillo azulado, a esto se le da el

nombre de lámparas de luz negra y se usa en teatros y espectáculos para lograr efectos luminosos, en la detección de minerales y en las pantallas de los equipos de rayos – X (Henríquez, 2001).

Existen diferentes tipos de luminiscencia, las cuales son nombradas según el tipo de excitación empleada, tal como lo muestra la Tabla I.

Tabla I. Clasificación de luminiscencia según la fuente de excitación

Tipo de Excitación	Tipo de luminiscencia
Radiación Ultravioleta	Fotoluminiscencia
Excitaciones mecánicas	Triboluminiscencia
Térmicas	Termoluminiscencia o crioluminiscencia
Eléctricas	Electroluminiscencia
Bombardeo con electrones	Cátodoluminiscencia
Rayos-X	Roentgenluminiscencia
Rayos Gamma	Radioluminiscencia
Fenómenos Químicos	Quimioluminiscencia
Vibraciones sonoras	Sonoluminiscencia

2. ANTECEDENTES.

2.1 Estructuras cristalinas.

Todos hemos oído hablar de los minerales o cristales naturales, los encontramos a diario sin necesidad de acudir a un museo, ejemplo de ello son las rocas y montañas que están constituidas por minerales tan cristalinos como aquellos contenidos también en la azúcar de un terrón, un trozo de porcelana o el oro de un anillo. Todos los materiales sólidos se pueden clasificar en cristalinos y amorfos de acuerdo a la regularidad con que los átomos o iones están ordenados uno con respecto al otro.

El estado cristalino de la materia es el de mayor orden, es decir, donde las correlaciones internas son mayores y a mayor rango de distancias. En los cristales, los átomos, los iones o las moléculas se agrupan en arreglos pequeños de átomos conocidos como celdas unitarias las cuales conservan la geometría de la estructura cristalina y que al repetirse, por traslación ordenada, generan lo que se conoce como red cristalina (Chang, 2002).

Existen 14 tipos diferentes de redes tridimensionales (redes de Bravais) que se agrupan en 7 sistemas cristalinos diferentes (cúbico, tetragonal, ortorrómbico, romboédrico o trigonal, hexagonal, monoclinico y triclinico) tal como lo muestra la Figura 1. Las redes se distinguen entre sí por la longitud de sus aristas de la celda unitaria, llamadas constantes o parámetros de la celda, y los ángulos entre los bordes de ésta, ver Figura 2 (Kittel, 1971).

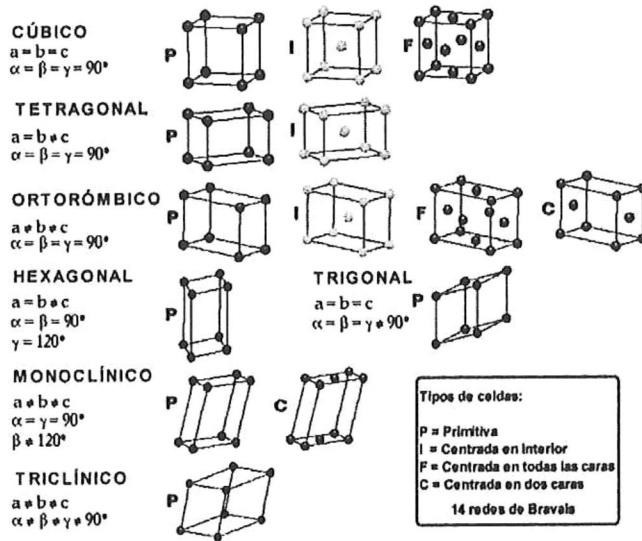


Figura 1. Estructuras cristalinas básicas, conocidas como redes de Bravais. Las cuales se definen en función de las posibles localizaciones de los átomos en la celda unitaria (Kittel, 1971).

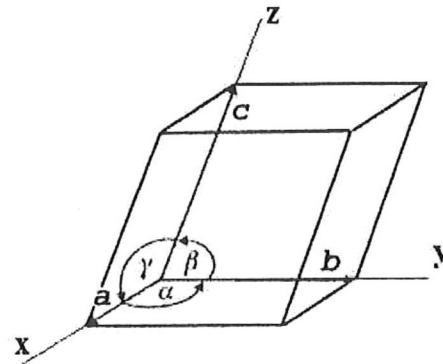


Figura 2. Definición de los vectores base y de los ángulos asociados a una celda unitaria (Beiser, 2003).

2.2 Teoría de bandas.

Los electrones contenidos en un átomo individual están ligados al núcleo por estados de energía bien definidos, entre los cuales existen bandas energéticas vacías, brechas, en las que ningún electrón de la estructura atómica puede permanecer según la teoría cuántica. Como un ejemplo, los 11 electrones en un átomo neutro de sodio ocupan cada uno un nivel específico de energía como se indica en la Figura 3. En un sólido, la situación se vuelve más compleja debido a que los átomos están densamente agrupados, e influyen en los átomos vecinos en forma significativa. De manera tal que, a medida que los átomos de un material se unen para formar una red cristalina, existirá una interacción entre los átomos, que tiene como efecto que los electrones de una órbita particular de un

de energía para un aislante, un semiconductor, y un conductor. En el conductor la banda de valencia no está llena, y los electrones pueden ser elevados fácilmente a la banda conductora. Por otro lado, si una banda llena de electrones está separada de una banda conductora por una brecha de energías prohibidas, mayor a 5 eV, el sólido será un aislante ó dieléctrico, ya que es difícil colocar electrones en la banda de conducción. Finalmente, en un semiconductor la brecha prohibida es pequeña y se encuentra entre 1 y 5 eV aproximadamente, por lo que algunos electrones pueden adquirir suficiente energía para saltar la brecha y llegar a la banda de conducción (Acosta *et al.*, 1975).

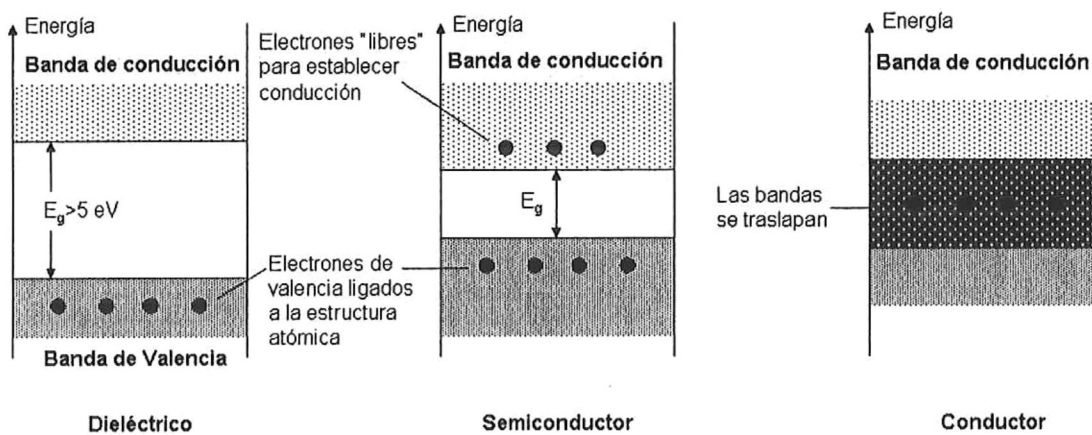


Figura 4. Niveles de energía: bandas de conducción y valencia para un dieléctrico, un semiconductor y un conductor (Boylestad *et al.*, 2003).

2.3 Materiales luminiscentes.

Los materiales inorgánicos luminiscentes, conocidos generalmente como "fosforescentes", son sólidos que convierten cierto tipo de energías en radiación electromagnética sin irradiar altas cantidades de calor (Blasse *et al.*, 1994). Estos

materiales generalmente están formados por una estructura cristalina huésped (*host lattice* en inglés), el cual es impurificado con una pequeña cantidad de material al que se le llamará activador, también conocido como centro luminiscente, tal como se esquematiza en la Figura 5A. Por ejemplo, considérese los siguientes materiales luminiscentes: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (rubí) e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, en estos casos las estructuras huésped serán Al_2O_3 e Y_2O_3 mientras que los activadores aparecerán como iones Cr^{3+} y Eu^{3+} respectivamente. Algunas veces, se adhiere un segundo tipo de dopante que actúa como un sensibilizador (*sensitizer* en inglés) como se observa en la Figura 5B (Blasse *et al.*, 1994; Acuña *et al.*, 2006).

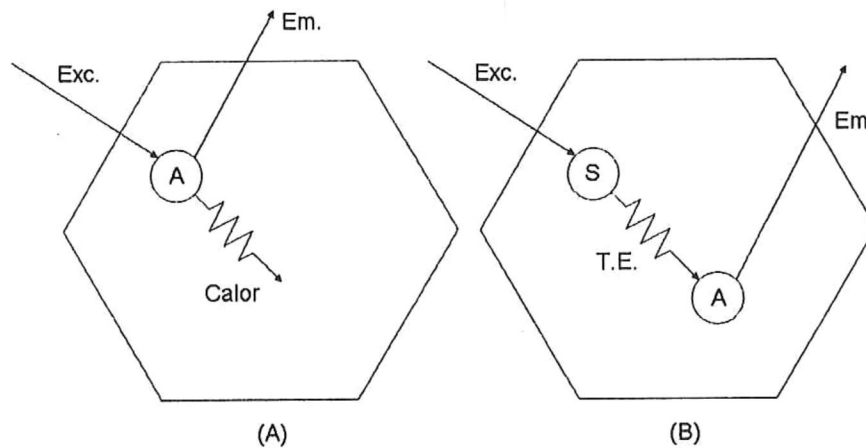


Figura 5. (A) Ion luminiscente A en la red huésped. Exc.: excitación; Em.: emisión (radiación emitida al regresar al estado base); Calor: regreso no radiativo al estado base. (B) Transferencia de energía (T.E.) desde el sensibilizador S al activador A (Blasse *et al.*, 1994).

Los materiales luminiscentes se pueden dividir en dos tipos: intrínsecos y extrínsecos. Los materiales luminiscentes intrínsecos son materiales puros; su luminiscencia está en función de la brecha de energías prohibidas E_g que separa la banda

de conducción de la banda de valencia del material. Los materiales luminiscentes extrínsecos son básicamente materiales intrínsecos impurificados, estas impurezas hacen las funciones de aceptores y emisores, teniendo sus niveles de energéticos dentro de la brecha prohibida del material intrínseco (Tejeda *et al.*, 2005).

En los materiales que son del tipo extrínseco el proceso de luminiscencia generalmente se lleva a cabo de la siguiente manera: la radiación de excitación es absorbida por el activador, promoviéndose así a un estado excitado. El estado excitado del activador regresa a su estado base al emitir radiación (mayor detalle en el apéndice E). Esto sugiere que cualquier ión ó material muestra luminiscencia, ese no es el caso, la razón de esto es que el proceso de emisión radiativa no se lleva a cabo en todos los materiales ya que generalmente existe la pérdida de energía, a diferentes escalas, por medios no radiativos dentro de los materiales, de tal suerte que sólo en ciertos casos existe emisión de luz. Un ejemplo de proceso no radiativo se presenta cuando la energía del estado excitado es utilizada para excitar las vibraciones (fonones) de la estructura cristalina huésped, lo cual se traduce en calentamiento del material. Para crear materiales luminiscentes con alta eficiencia es necesario suprimir el proceso no radiativo (Blasse *et al.*, 1994).

La concentración de activador dentro de un huésped normalmente es baja, encontrándose en un rango de 0.005 a 13 por ciento atómico para prevenir un efecto inhibidor de la luminiscencia conocido como “*quenching*” (en inglés), el cual ocurre en la mayoría de los materiales. Este efecto ocurre más allá de la concentración óptima, cuando los iones activadores pueden comenzar a interactuar y traslapar sus funciones de

onda haciendo que la energía sea transferida entre ellos y eventualmente conduce a relajaciones no radiativas, por lo cual la intensidad luminosa del material decrece. Este efecto es mostrado en la Figura 6, en la cual se observa como cambia la intensidad luminosa de acuerdo a la concentración de europio en distintos fósforos basados en óxidos, esta figura muestra como la intensidad luminosa decrece después de haber alcanzado una concentración óptima de Eu (Bosze *et al.*, 2003).

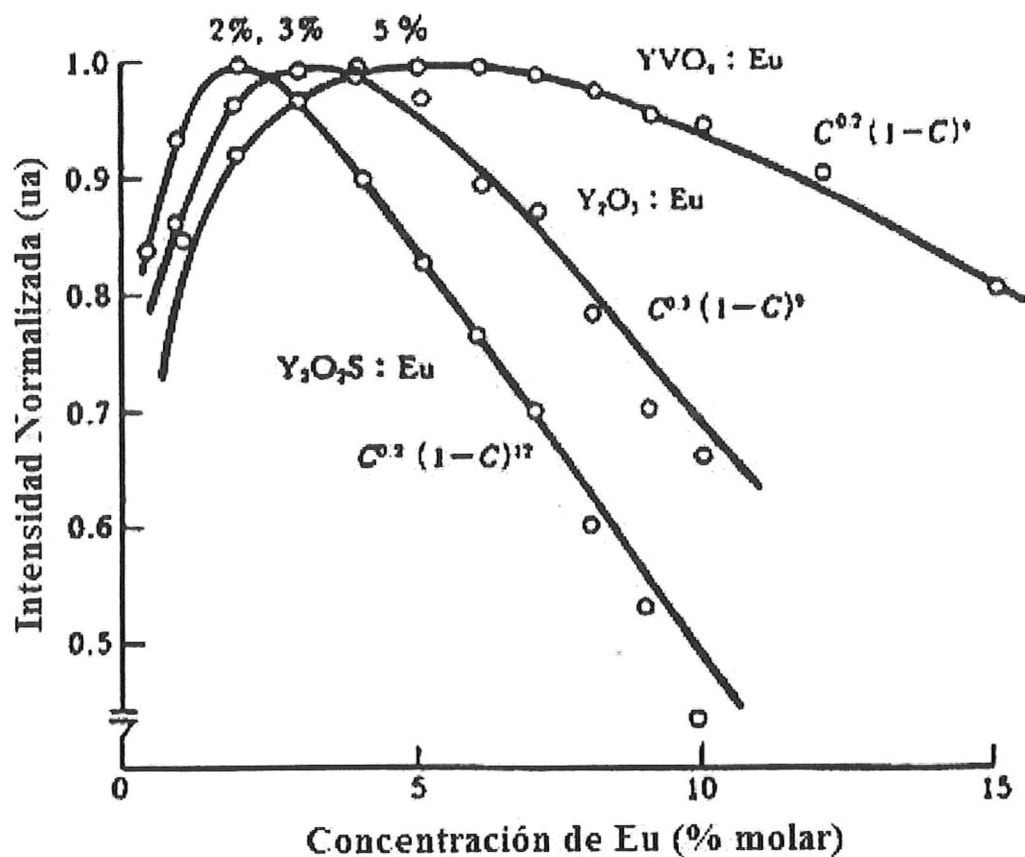


Figura 6. Intensidad luminosa como función de la concentración de europio (Eu^{3+}), utilizado como activador de Y_2O_2S , YVO_4 y Y_2O_3 (Bosze *et al.*, 2003).

2.4 La síntesis por combustión.

La síntesis por combustión (SC) de materiales es una técnica utilizada para la obtención de materiales relativamente nueva, por medio de la cual es posible combinar metales y no metales para producir una amplia gama de materiales avanzados tal como los mostrados en la Tabla II. Este proceso se caracteriza por producir reacciones exotérmicas además de hacer uso de condiciones únicas tales como altas tasas de calentamiento (arriba de 10^6 K/s), altas temperatura (500 – 3,000°C), y tiempos cortos de reacción (del orden de segundos). Como resultado de las condiciones anteriores la SC ofrece varias ventajas sobre otras técnicas convencionales de síntesis, una de ellas, es la capacidad de producir materiales con alta pureza, debido a que las altas temperaturas purgan los polvos de impurezas volátiles absorbidas o presentes en los reactantes. Además los altos gradientes de temperatura combinados con el rápido enfriamiento de la onda de combustión formarán microestructuras únicas, normalmente con estructura policristalina (granos orientados aleatoriamente), que no son posibles de obtener con otros métodos (European Space Agency, n.d.; Varma *et al.*, 2004).

Tabla II. Ejemplos de materiales obtenidos mediante el método de síntesis por combustión así como algunas de sus aplicaciones potenciales.

Composición	Aplicación
- Aluminuros - aluminio más otro metal como titanio o níquel (TiAl ₃ , NiAl)	Materiales para turbinas e ingeniería aeroespacial
- Boruros - boro más un metal como titanio ó lantano (TiB ₂ , LaB ₆)	Abrasivos, herramientas cortantes, cátodos eléctricos
- Carburos - carbón más un elemento como titanio, tungsteno o silicón (TiC, WC, SiC)	Abrasivos, herramientas cortantes, refuerzos cerámicos
- Hidruros - hidrogeno más uno o mas metales (MgH ₂ , ZrNiH ₃)	Almacenaje de hidrogeno, materiales catalíticos
- Nitruros - nitrógeno más un elemento como niobio o silicón (NbN, Si ₃ N ₄)	Piezas cerámicas para motor, baleros, protectores de seguridad nuclear
- Óxidos - oxigeno más uno o mas metales (YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} , La _{0.8} Sr _{0.2} CrO ₃)	Conductores de alta temperatura, sensores de gas y celdas de combustible.
- Silicatos - silicio más un metal como titanio o molibdeno (TiSi ₂ , MoSi ₆)	Elementos de calefacción, conectores eléctricos, barreras Schottky para electrones

2.5 Materiales luminiscentes basados en óxidos.

Recientemente varios grupos de investigación han prestado notable interés en materiales luminiscentes basados en óxidos (Chen Limiao *et al.*, 2007; Minami *et al.*, 2003; entre otros), debido a las ventajas que éstos poseen respecto de materiales basados en sulfuros que son utilizados actualmente en dispositivos opto-electrónicos comerciales tales como:

pantallas para computadoras, televisores de alta definición, lámparas de estado sólido, sensores de infrarrojo, entre otros. Los sulfuros son inestables química, estructural y térmicamente hablando, por lo que en algunos casos durante la operación de dispositivos opto-electrónicos puede que se lleven a cabo reacciones no deseadas en los sulfuros, lo cual recae en la disminución del tiempo de vida en los dispositivos.

Por el contrario, los materiales luminiscentes basados en óxidos son estables. Recientes estudios han probado que es posible utilizarlos en dispositivos opto-electrónicos (Minami *et al.*, 2003). En un reporte reciente (Chen Limiao *et al.*, 2007), en el cual se estudia el óxido de galio dopado con europio en su fase α - y β - (sistema cristalino tipo monoclinico), encuentran que la fase β - de este posee una banda luminiscente centrada en $\lambda = 614$ nm característica de luz visible roja. En este estudio concluyen que el óxido de galio impurificado con europio puede ser un buen candidato para ser utilizado sobre distintos sustratos en dispositivos opto-electrónicos de alta potencia.

2.6 El óxido de galio (Ga_2O_3).

Los materiales luminiscentes pueden estar basados en distintos materiales huéspedes (“*host*” en inglés), sin embargo, recientemente se ha tenido especial atención al desarrollo de fósforos basados en óxidos debido a que éstos son química y estructuralmente más estables que aquellos basados en sulfuros para su uso en pantallas planas de TV (*flat-panel displays* en inglés) (Hao *et al.*, 2004). Además, muchos de ellos

han mostrado otras propiedades interesantes por lo que han sido implementados en algunos dispositivos comerciales de alto impacto tales como lámparas fluorescentes (Srivastava *et al.*, 2003).

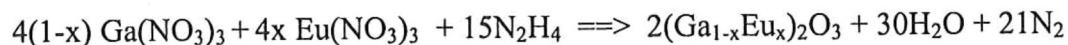
El óxido de galio (Ga_2O_3) ha captado especial interés entre todos los materiales luminiscentes basados en óxidos debido a su alta eficiencia luminosa cuando es dopado con algún metal de transición o tierra rara (Holloway *et al.*, 2002). El óxido de galio (Ga_2O_3) puede adoptar cinco estructuras cristalinas distintas, como son, α -, β - (sistema cristalino tipo monoclinico), γ -, δ - y ϵ - (Chen *et al.*, 2007). De estas fases, el β - Ga_2O_3 es un compuesto semiconductor importante ya que cuenta con una banda prohibida ancha de aproximadamente 4.9 eV (Cheah *et al.*, 2004; Woo *et al.*, 2005), lo cual provee la posibilidad de emisión de luz en el infrarrojo, visible y ultravioleta del espectro electromagnético (Nogales *et al.*, 2005). Además es un compuesto conocido por sus buenas propiedades luminiscentes y de conducción (Chen *et al.*, 2007).

Se pueden encontrar algunos artículos que investigan la luminiscencia de los polvos o películas delgadas del β - Ga_2O_3 al ser dopado con distintos elementos. Además, este se ha logrado sintetizar con distintas morfologías mediante distintos métodos que utilizan altas temperaturas, sin embargo, la correlación entre la estructura cristalina del $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y las características de luminiscentes aún no son bien comprendidas (Chen *et al.*, 2007).

3. METODOLOGÍA.

3.1 Procedimiento Experimental.

Los polvos de óxido de galio dopados con europio $[(\text{Ga}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3]$ a las concentraciones molares $x = 0.00, 0.01, 0.02$ y 0.03 (0, 1, 2 y 3 % molar respectivamente) se obtuvieron a través de la técnica de síntesis por combustión utilizando los siguientes precursores comerciales: nitrato de galio $[\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}]$, nitrato de europio $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e hidracina $(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$. La reacción de síntesis fue llevada a cabo utilizando la siguiente ecuación química, esta permite definir el porcentaje de impurificación y la cantidad en gramos de $(\text{Ga}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ que se desea obtener:



Una vez definida la cantidad, en gramos, y el porcentaje de impurificación para el óxido de galio que se desea obtener, se pesan cada uno de los nitratos de acuerdo a los cálculos estequiométricos y se diluyen en agua desionizada (aprox. 25ml) dentro de un vaso de precipitado hasta formar una solución homogénea. Hecho lo anterior, por seguridad se coloca el vaso de precipitado dentro de una cámara de guantes, se agrega la hidracina calculada obteniendo así una mezcla con textura gelatinosa que se agita durante unos minutos para obtener una mejor homogeneidad. Para llevar a cabo la reacción, el vaso de precipitado se introduce dentro de un reactor de alta presión de

acero inoxidable (ver Figura 7), el cual está equipado con un manómetro y un termopar para medir la presión y temperatura respectivamente. Una vez que el reactor es sellado, se le deja fluir argón por aproximadamente 15 minutos, para asegurarnos que la reacción se llevará a cabo en una atmósfera inerte. Cumplido el tiempo, el flujo de argón se suspende y se procede a calentar el reactor mediante una resistencia eléctrica interna hasta $\sim 340^{\circ}\text{C}$. Al llegar a la temperatura de 100°C se fluye argón nuevamente, mientras la temperatura sigue en aumento, y justo cuando el termopar marca 140°C se procede a presurizar la cámara del reactor a unos 145 PSI, aproximadamente, mediante la inyección de gas argón. Cuando el reactor llega a su temperatura final de 340°C , permanece bajo esta temperatura por quince minutos. Por último, se permite enfriar el reactor hasta temperatura ambiente bajo flujo de argón.

Durante el procedimiento se monitorea la presión con el fin de obtener información que pudiera indicar aproximadamente a que temperatura fue llevada a cabo la reacción de los materiales.

Por último, los polvos obtenidos fueron divididos en dos series con los mismos porcentajes de dopaje, con el fin de proporcionarles un tratamiento térmico con duración de una hora. La primera de ellas fue horneada a 1200°C mientras que la segunda a 800°C , ambas a presión atmosférica.

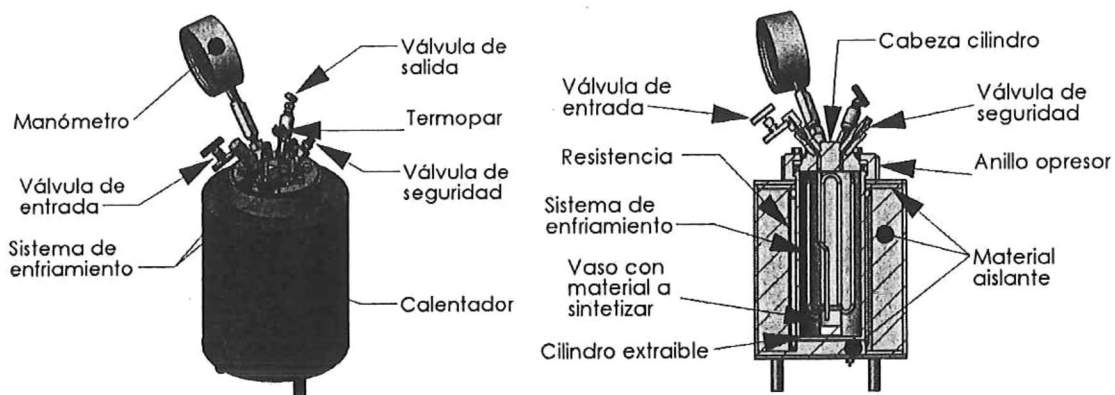


Figura 7. Reactor visto desde la parte alta de un costado y en sección transversal.

A continuación se muestra esquemáticamente el procedimiento experimental antes mencionado.

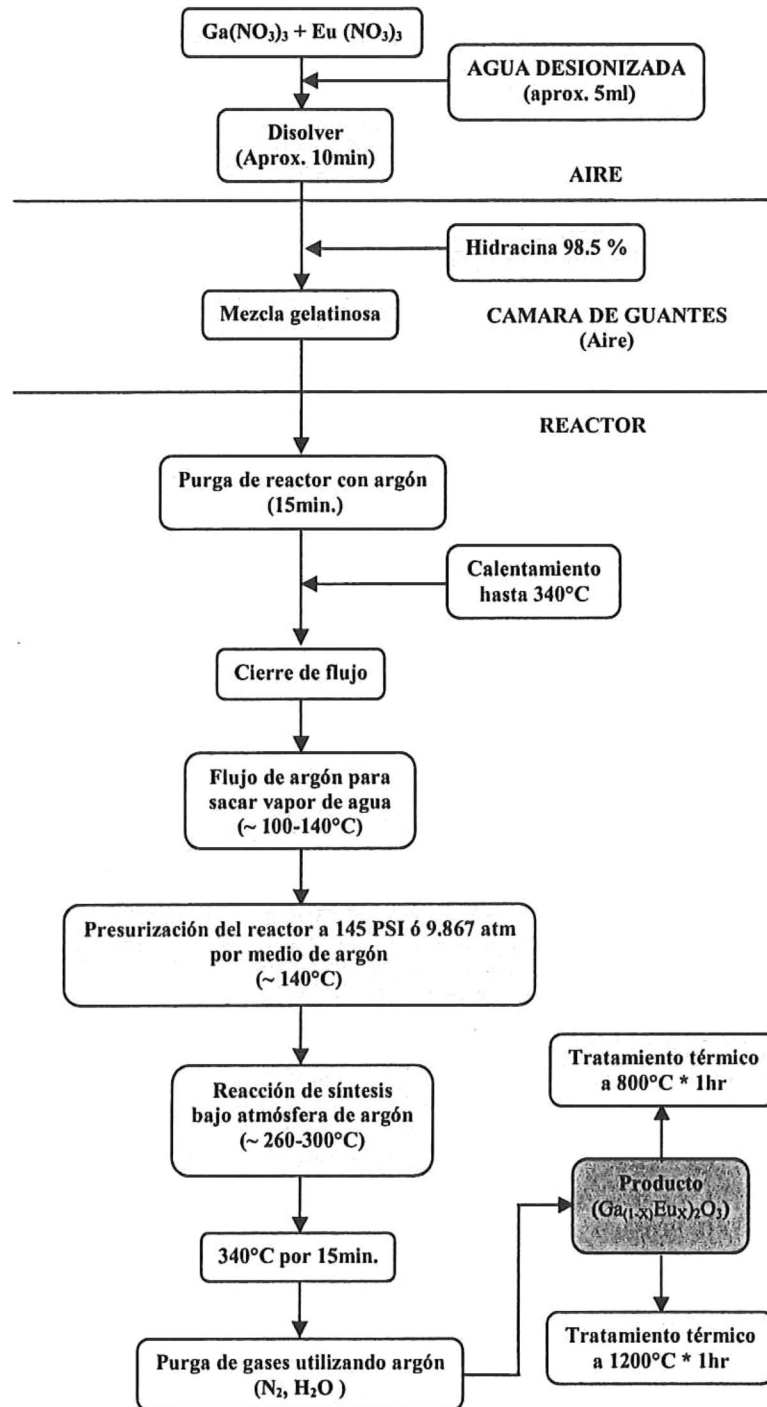


Figura 8. Diagrama representativo del procedimiento experimental (síntesis por combustión).

3.2 Técnicas de análisis estructural.

3.2.1 Difracción de rayos-X.

Existen una cantidad de fenómenos físicos que están relacionados íntimamente con ondas. Un fenómeno muy conocido es el llamado “difracción”, este ocurre cuando parte de un frente de onda altera su amplitud o fase al encontrarse un obstáculo (barrera o abertura pequeña) en su camino, lo cual provoca que los varios segmentos del frente de onda que se propagan más allá del obstáculo interfieren entre sí (ver figura 9). Para que la difracción ocurra el tamaño del obstáculo debe ser del orden de la longitud de onda de la onda incidente; cuando la longitud de onda es mucho más pequeña que el tamaño del obstáculo, el fenómeno no se observa (Hecht, 2000).

Los rayos-X son un tipo de radiación electromagnética (ver apéndice A) que tiene una alta energía y longitudes de onda muy cortas (10 nm - 0,001 nm), del orden de espacios atómicos de los sólidos (Blasse *et al.*, 1994). Cuando los rayos-X inciden sobre un cristal son difractados, lo cual es causado por los planos de átomos que componen el cristal y que se encuentran separados una distancia d entre sí (ver Fig. 10), llamados planos de celda, independientemente de la razón física real que causa el acontecimiento de la difracción.

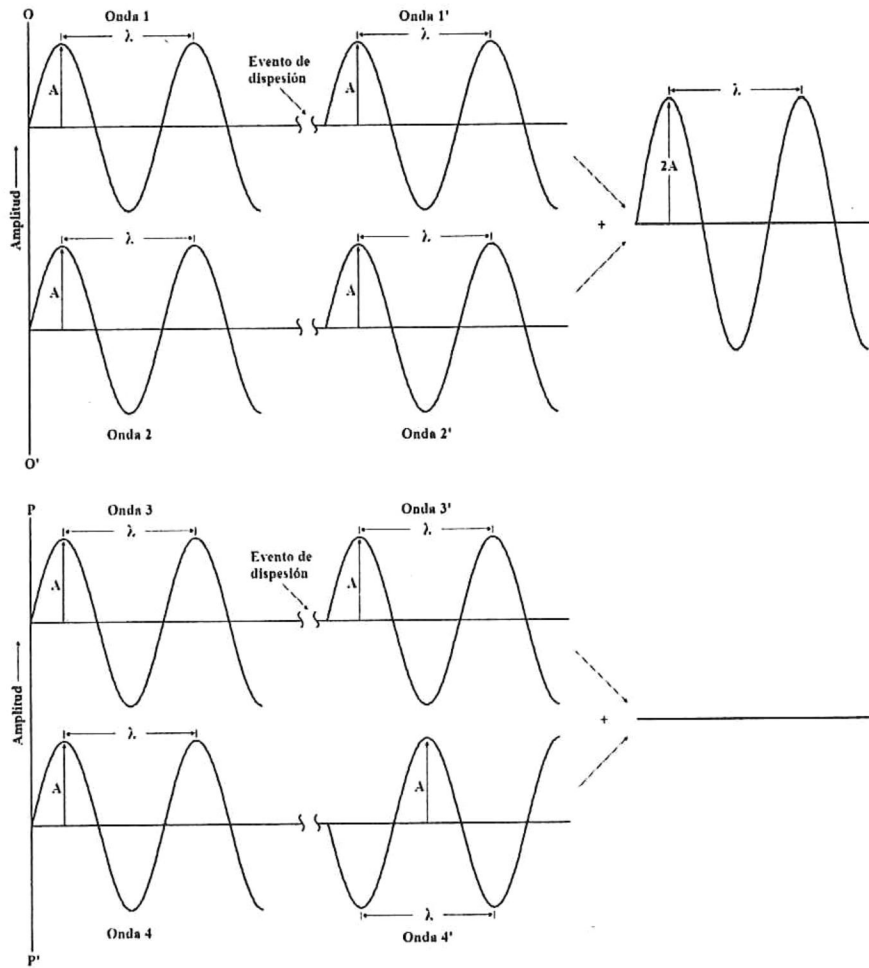


Figura 9. Fenómenos de interferencia constructiva (arriba) y destructiva (abajo) después de un evento de dispersión de ondas. Es claro que una relación de fase intermedia entre estos dos casos extremos es posible, dando como resultado un reforzamiento parcial.

W. L. Bragg advirtió la difracción de rayos-X en cristales por lo que analizó los patrones de difracción, dando como resultado la simple relación conocida como la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda del haz de rayos-X que incide sobre el cristal y d es la distancia entre planos. θ es el ángulo de incidencia y

reflexión del haz de luz (rayos-X) con respecto a los planos del cristal y no con la normal como se acostumbra en óptica (ángulo rasante).

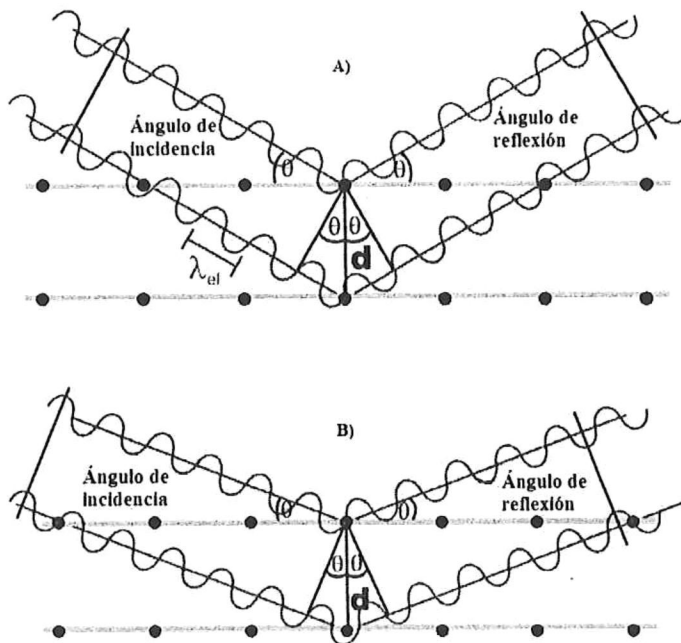


Figura 10. Fenómeno de interferencia constructiva y destructiva de unas ondas al incidir sobre una red cristalina.

A) Interferencia constructiva de las ondas reflejadas (las ondas se encuentran en fase, esto es, los máximos se superponen).

B) Interferencia destructiva de las ondas reflejadas (las ondas se encuentran desfasadas, esto es, máximos y mínimos se sobreponen).

La ley de Bragg es utilizada en cristalografía de rayos-X, la cual, es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable. Sus mayores limitaciones se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas biológicos *in vivo*, a sistemas amorfos o a gases (Chang, 2002).

Existen varias técnicas de difracción empleadas actualmente con las cuales se pueden obtener patrones de difracción producidos por un cristal. Comúnmente en un difractómetro (ver figura 11) la muestra analizada es expuesta a una radiación

monocromática de rayos-X, la cual incide sobre la superficie de la misma con un ángulo θ conocido, mientras que un detector giratorio recolecta, a la misma distancia de la muestra, el haz difractado por esta a los ángulos 2θ , con lo cual obtenemos un patrón de difracción del cristal (Askeland *et al.*, 2003). De un patrón de difracción se puede:

- 1) Medir el espaciamiento promedio entre las capas o filas de átomos.
- 2) Determinar la orientación de un solo cristal o grano.
- 3) Encontrar la estructura cristalina de un material desconocido.
- 4) Medir el tamaño, forma y la tensión interna de regiones cristalinas pequeñas.

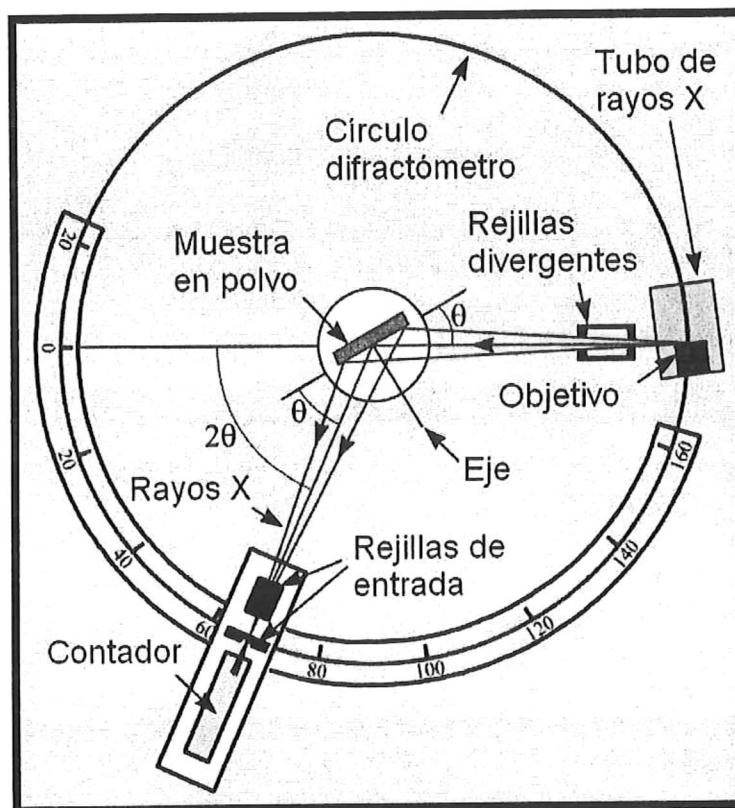


Figura 11. Diagrama de un difractómetro, simulando la difracción de rayos-X sobre un polvo muestra (Tejeda *et al.*, 2005).

En un sólido en forma de polvo, cada partícula de este es un cristal, con lo cual al tener una gran cantidad de estas, con orientaciones al azar, asegura que algunas partículas estén apropiadamente orientadas, de manera que cada grupo posible de planos de difracción sea capaz de difractarse y en algunos casos satisfacer la ley de Bragg (Blasse *et al.*, 1994).

En un instrumento de difracción de rayos-X (XRD por sus siglas en inglés), los rayos-X se producen bombardeando un blanco de metal con un haz de electrones de alta energía. Típicamente, los rayos-X utilizados son los emitidos por el cobre que tienen una longitud de onda $\lambda \approx 1.5406 \text{ \AA}$ (línea K- α_1) (Askeland *et al.*, 2003).

3.2.2 Microscopio electrónico de barrido.

En muchas ramas de la ciencia y la tecnología moderna, es imprescindible tener conocimiento tanto de la morfología de los materiales, como de su composición química. Con los desarrollos tecnológicos modernos, se han obtenido nuevas maneras de hacer análisis químicos, que eliminan muchos de los inconvenientes de la técnica química tradicional la cual es una técnica destructiva que hace uso de múltiples productos químicos además de utilizar varios gramos de material para conocer su composición.

Un avance muy importante en la ciencia fue el descubrimiento de los rayos-X en 1895, al ocurrir esto fue evidente que las energías de estos rayos están íntimamente ligados con la estructura atómica de los materiales que los emiten. Dado que la

estructura atómica de cada elemento químico es distinta, es de esperarse, que si se le estimula apropiadamente, cada elemento emita un patrón de rayos-X (o espectro) diferente que haga posible su identificación (Avalos *et al.*, 1993).

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscope*) es un instrumento el cual toma ventaja precisamente del efecto de emisión de los átomos mencionado en el párrafo anterior, esto permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Unas de las principales ventajas del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras (Grágeda *et al.*, 2005).

El SEM utiliza un haz de electrones (fuente de excitación) que está acelerado por una diferencia de potencial que va típicamente desde 1 KeV a 30 KeV. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra se produce una gran variedad de señales en respuesta a dicho estímulo (ver Fig. 12), entre ellas luz (catodoluminiscencia), electrones (secundarios y retrodispersados), rayos-X (característicos y de Bremsstrahlung), calentamiento, etc. Sin embargo, si quisiéramos detectar todas esas señales, tendríamos que tener un detector sensible a cada una de ellas (Avalos *et al.*, 1993). El SEM puede estar equipado con diversos detectores, pero en general, solo cuentan con dos o tres

detectores entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (*Secondary Electron Image* en inglés), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (*Backscattered Electron Image* en inglés), y un detector de energía dispersada. Este último es un detector a base de un semiconductor (silicio) que puede separar ó clasificar un haz de rayos X de acuerdo a la energía de estos, cuando se utiliza este detector se dice que se utiliza la técnica conocida como espectroscopia de rayos-X por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés, *Energy Dispersive Spectroscopy*), esto nos permite identificar cada elemento presente en la muestra (Grágeda *et al.*, 2005).

Una de las combinaciones más comunes es tener un detector de electrones secundarios, junto con un EDS, para analizar los rayos-X producidos y hacer análisis químico cualitativo y/o cuantitativo (Grágeda *et al.*, 2005).

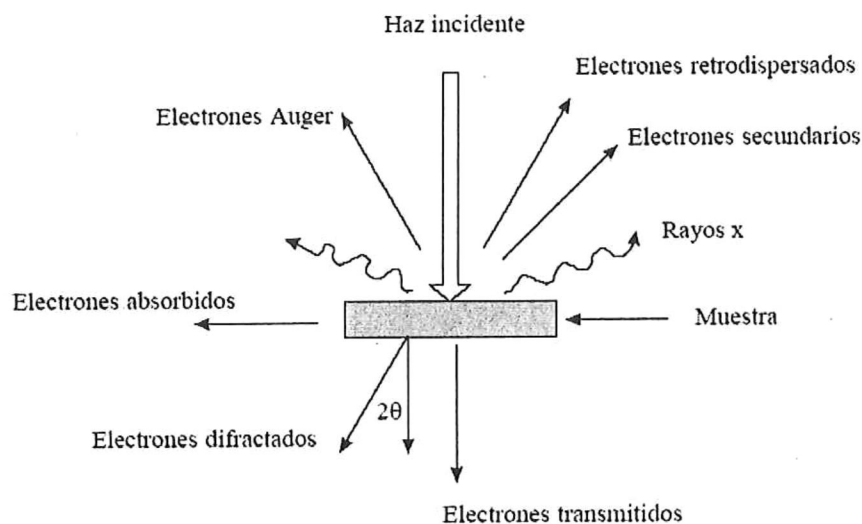


Figura 12. Diagrama esquemático de los principales resultados de la interacción de un haz de electrones con una muestra (Avalos *et al.*, 1993).

3.2.3 Espectrofotometría UV/VIS.

En el método de caracterización de Fotoluminiscencia (FL), se utiliza un arreglo de monocromadores de luz compuesto principalmente de rejillas de difracción, arreglo de lentes y espejos, una lámpara intensa de luz blanca (de amplio espectro) y un detector (fotomultiplicador), ver Figura 13.

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

La muestra se ilumina con esta luz y produce su respuesta característica (emisión). La radiación de esta emisión característica pasa por otro arreglo difractor-rejilla; de esta manera se barre todo el espectro deseado y se colecta la intensidad por medio de un detector. Al final de proceso, se obtiene un arreglo de valores de intensidad contra longitud de onda conocido como espectro de emisión por FL del material.

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

El perfil de excitación se obtiene al fijar una longitud de onda en el detector y se hace un barrido excitando el material con diferentes longitudes de onda. Así por ejemplo; se fija el valor de longitud de onda en el detector en 541 nm (color verde) y se

barre el espectro de excitación desde 200 hasta 400 nm (ultravioleta). Al final del proceso, tenemos un conjunto de valores longitud de onda contra intensidad para la emisión en 541 nm.

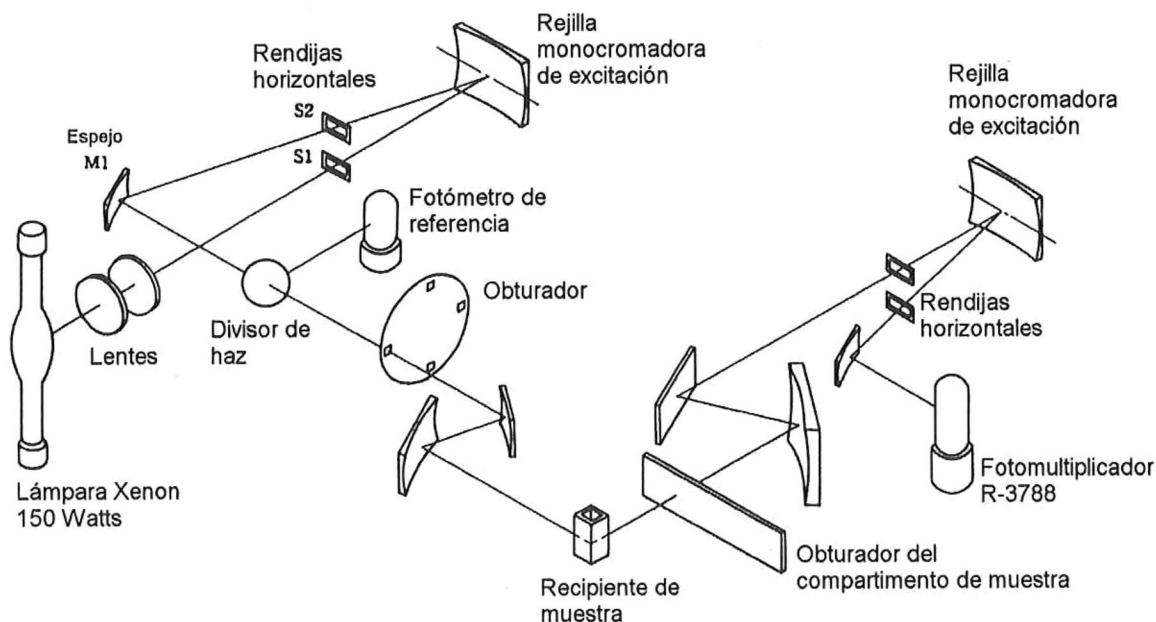


Figura 13. Esquema del arreglo óptico utilizado por el espectrofotómetro Hitachi DigiLab F-4500 (Tejeda, 2005).

El perfil de emisión se obtiene al fijar la longitud de onda de excitación y hacer un barrido en el espectro de emisión. Así por ejemplo; se fija el valor de excitación en una longitud de onda de 220 nm (ultravioleta lejano) y se barre el espectro de emisión desde 400 hasta 700 nm (visible). Al final de proceso tenemos un arreglo de valores longitud de onda contra intensidad para la longitud de onda de excitación de 220 nm. Las muestras estudiadas en esta tesis se analizaron utilizando un espectrofotómetro Hitachi DigiLab F-4500 (Tejeda, 2005).

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

Los análisis realizados en esta sección fueron hechos a muestras obtenidas mediante el método detallado en la sección 3.1 a los porcentajes molares de europio 0, 1, 2, y 3 %.

4.1 Resultados caracterización XRD.

Las muestras fueron caracterizadas con el método XRD utilizando un equipo de difracción de rayos-X marca Philips modelo X'pert, utilizando la radiación característica CuK_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) y operando a un voltaje de 40 kV, con una corriente de 30 mA.

En la figura 14 se presentan se presentan 3 curvas distintas correspondientes a los difractogramas de las muestra de óxido de galio sin impurificar obtenidas mediante tres condiciones distintas de horneado: sin hornear, horneadas a 800 y 1200°C durante una hora respectivamente. En cada una de las curvas se observan picos muy bien definidos, estos nos indican la fase (tipo de sistema cristalino) que se esta obteniendo en los polvos, lo cual es de suma importancia ya que de ello depende en gran medida las propiedades del material. Al buscar en la base de datos de difracción de rayos-X JCPDS se encontró que los picos marcados con líneas punteadas negras se encuentran bien identificados en la tarjeta de difracción JCPDS número 41-1103 (ver apéndice F) la cual evidencia la fase β - del óxido de galio.

Se aprecia también que la muestra sin hornear no presenta una fase β - definida totalmente ya que se puede apreciar la existencia de un máximo que no está definido en la tarjeta de difracción en la posición $2\theta \approx 22.5^\circ$, sin embargo, al aplicarle un tratamiento térmico de 800°C o 1200°C se verifica por completo la fase β - del óxido de galio.

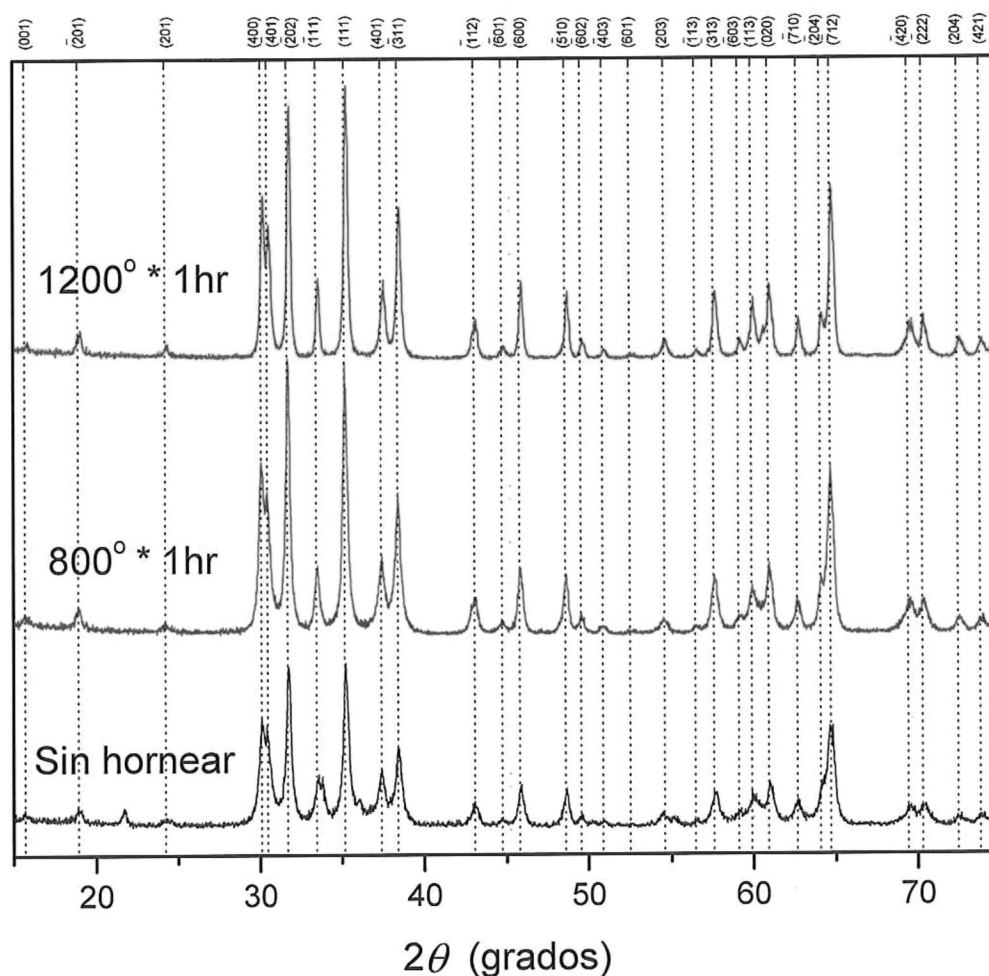


Figura 14. Patrones de difracción XRD pertenecientes a muestras de óxido de galio sin europio horneadas a distintas temperaturas. En color negro se encuentran resaltados los máximos que coinciden con la tarjeta de difracción JCPDS número 41-1103 correspondiente al óxido de galio en su fase β -

En la figura 15 se presentan las curvas correspondientes a los difractogramas de los polvos de óxido de galio con distintos porcentajes de impurificación de europio y tratados térmicamente a 1200°C durante una hora. En la figura se observa que se preserva la fase β - del óxido de galio típico en cada una de las muestras ya que se puede notar que cada una de las curvas mantiene los picos encontrados en la figura 14 (resaltados en negro), no obstante, se pueden advertir algunos picos extras que no se encontraban en las muestras sin dopar (resaltados en azul) los cuales coinciden con los máximos reportados en la tarjeta de difracción JCPDS número 43-1008 (ver apéndice G) que pertenecen a óxido de europio en su fase cúbica, estos se encuentran en pequeñas concentraciones y que crecen con el porcentaje de dopaje. Lo cual nos indica que parte del europio se une al oxígeno para formar óxido de europio (Eu_2O_3) en lugar de sustituirse todo en lugar del ion Ga^{3+} dentro del óxido de galio.

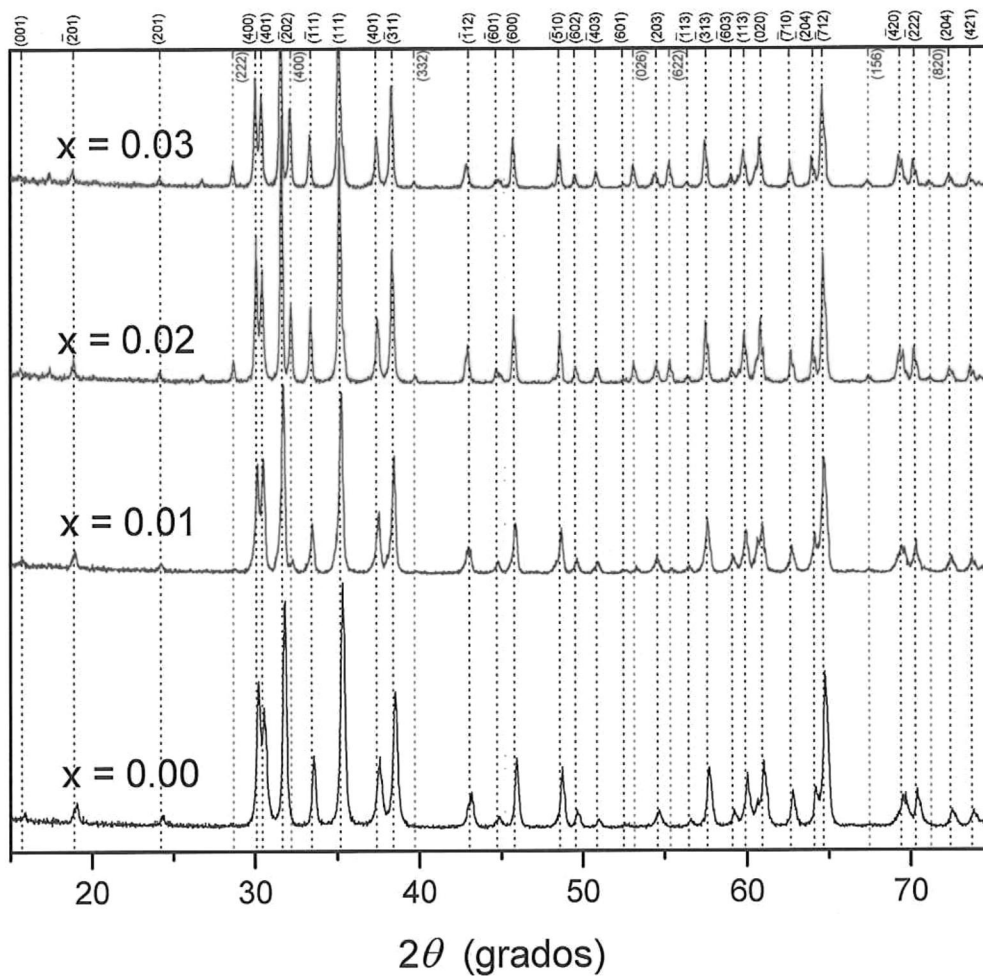


Figura 15. Patrones de difracción XRD pertenecientes a muestras de Ga₂O₃ con distintos porcentajes de europio después de aplicarles tratamiento térmico a una temperatura de 1200°C durante una hora. En color negro se encuentran resaltados los máximos que coinciden con la tarjeta de difracción JCPDS número 41-1103 correspondiente al óxido de galio en su fase β-, mientras que en color azul se encuentran señalados aquellos máximos que coinciden con los reportados en la tarjeta JCPDS número 43-1008 que pertenece a óxido de europio en su fase cúbica.

4.2 Resultados caracterización SEM.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-5300, con el cual se obtuvieron micrografías mediante la detección de electrones secundarios y espectros EDS para verificar la presencia de los elementos deseados.

Las micrografías obtenidas mediante SEM (ver Fig. 16) tienen una amplificación de 5000X. En ellas se observa que las imágenes de los polvos de óxido de galio sin dopaje (con y sin tratamiento térmico) muestran estructuras tipo barra con tamaño aproximado de 5 μm de longitud y un espesor de 0.2 – 0.6 μm . Se puede observar que al dopar a las diferentes concentraciones de europio se pierde la estructura de estas barras, en lugar de eso, las micrografías exhiben cúmulos sin forma definida y con menor porosidad. Lo cual puede influir en las propiedades luminescentes del material ya que muchas veces depende no sólo del tamaño de grano, sino también de la morfología de este.

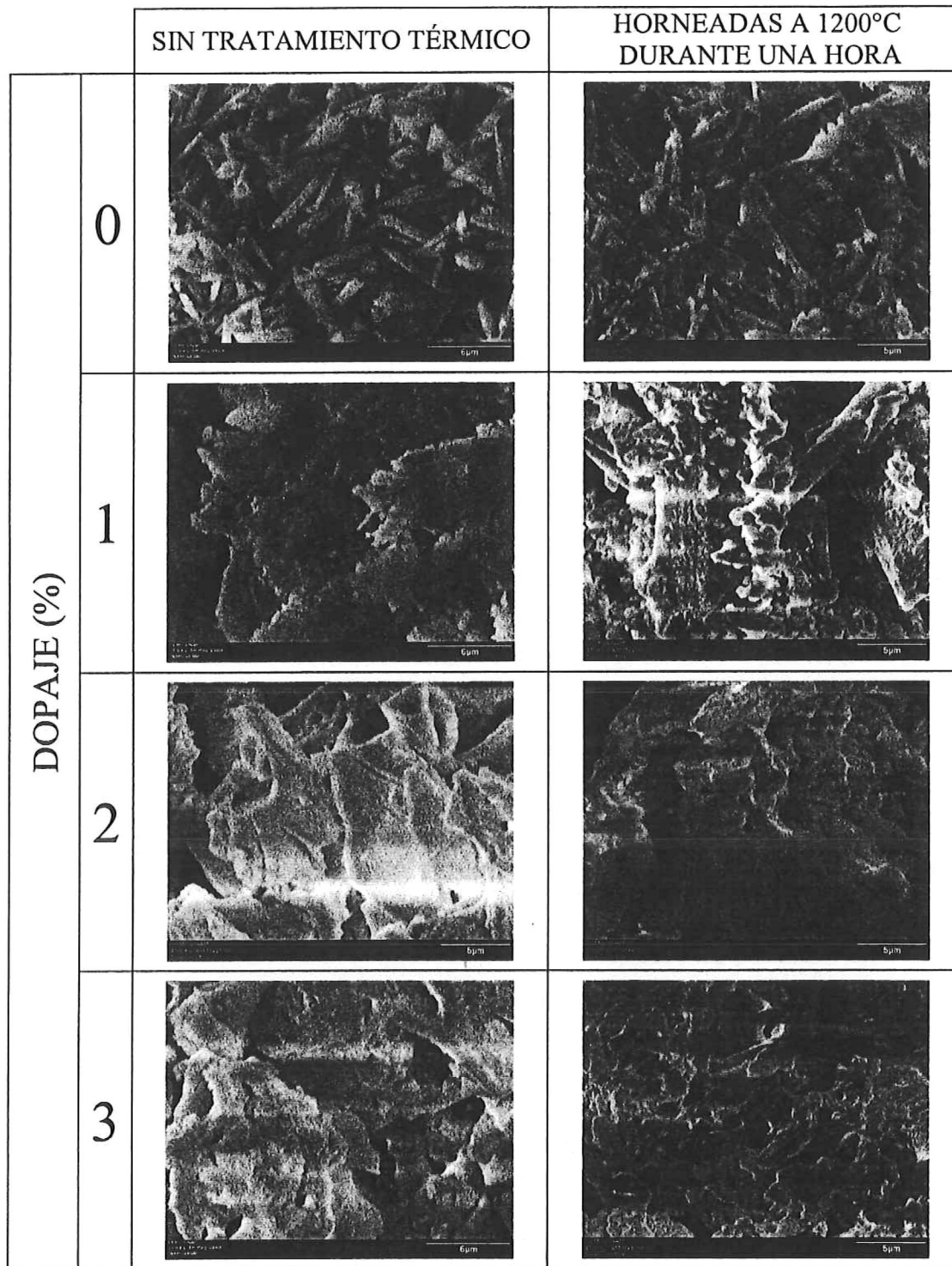


Figura 16. Micrografías a un aumento de 5000X obtenidas con SEM mediante la detección de electrones secundarios del óxido de galio puro y con distintos porcentajes molares de impurificación con europio.

Los espectros EDS mostrados en la Figura 17 corresponden a óxidos de galio impurificados con distintos porcentajes molares de europio obtenidos después de un tratamiento térmico a temperaturas de 1200°C y duración de una 1 hr. En ellos se observa solamente la presencia de oxígeno (O), galio (Ga) y europio (Eu), lo cual indica que no existe impureza alguna en el material dentro del límite de detección del instrumento. Esto es de mucha importancia ya que al asegurarnos que no existen impurezas no tendremos comportamientos o emisiones extrañas del material. También se puede observar el aumento de europio en las muestras con mayor dopaje.

Por último, cabe notar que en todas las graficas de la figura 17 existe un máximo extraño en el costado izquierdo del máximo perteneciente al oxígeno, este se encuentra vinculado con el elemento carbono (C) el cual se encuentra sobre la superficie en la que se coloca el material durante el análisis.

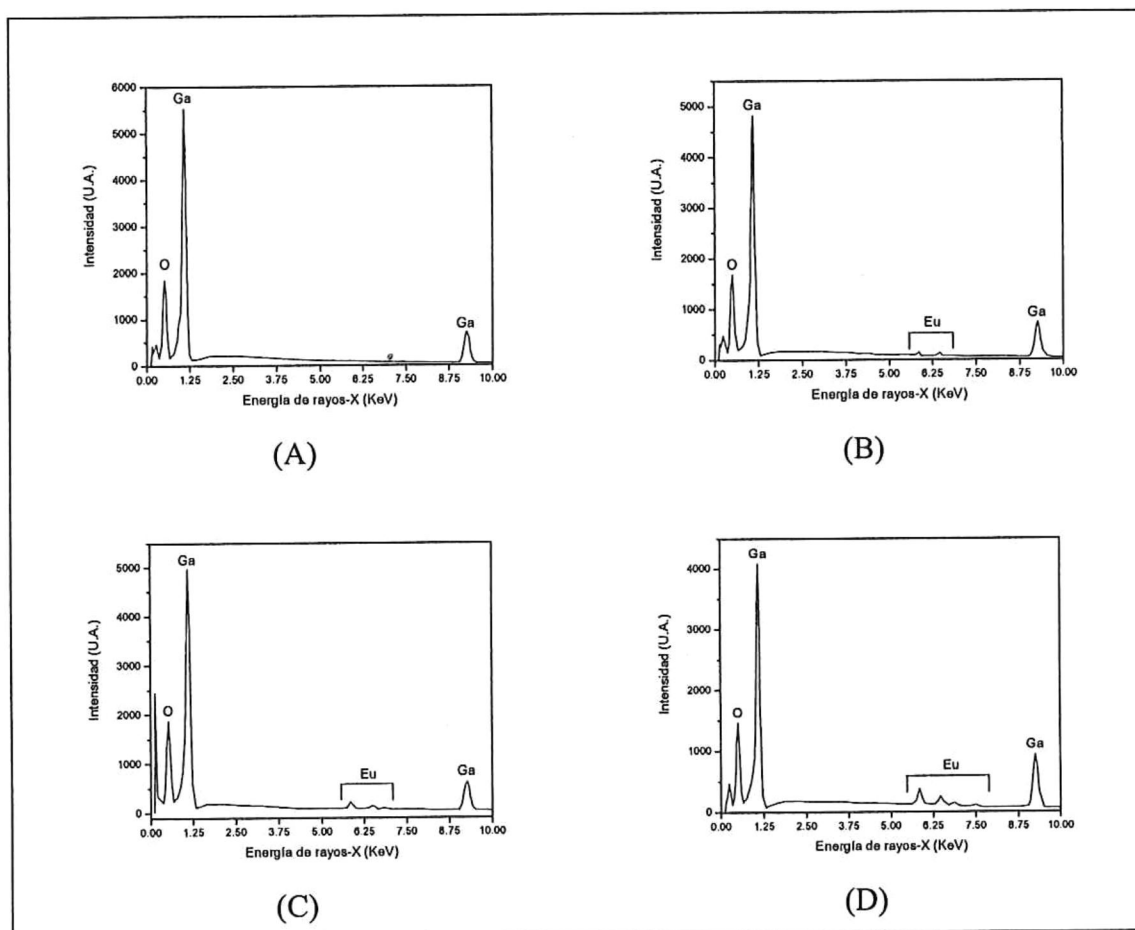


Figura 17. Espectros obtenidas con SEM mediante la técnica EDS en muestras de óxido de galio con tratamiento térmico a 1200°C y distintos porcentajes molares de europio; (A) $x = 0.00$, (B) $x = 0.01$, (C) $x = 0.02$ y $x = 0.03$.

4.3 Resultados caracterización luminiscencia.

4.3.1 Análisis de luminiscencia del Ga₂O₃.

En esta sección se analizaron las propiedades luminiscentes de los polvos obtenidos al ser horneados a 1200°C durante una hora, debido a que estos presentaron la mejor

emisión fotoluminiscente al ser analizados mediante espectrofotometría UV/VIS. En fotoluminiscencia generalmente se utilizan dos diferentes longitudes de onda UV para excitar los materiales, la primera de ellas corresponde a una longitud de onda (LO) de 254 nm (longitud de onda corta) mientras que la segunda corresponde a una LO de 365 nm (longitud de onda larga). Dichas LO son utilizadas como fuentes de excitación “primaria” para poder encontrar un perfil de emisión y visualizar si el material estudiado es fotoluminiscente y determinar el color que emite al ser iluminado con radiación UV.

En este trabajo, se encontró que el óxido de galio sin dopaje presenta una banda de emisión intensa (pico ancho de emisión) en 445 nm al ser excitado con LO de 254 nm mientras que al excitarlo con 365 nm no exhibe emisión alguna.

En la figura 18, se aprecia el espectro de excitación correspondiente al óxido de galio para obtener una emisión máxima centrada en 445 nm. Dicho espectro fue obtenido al fijar una LO de 445 nm en el detector de emisión y hacer un barrido con el detector de excitación, esto es, excitar con diferentes LO (en este caso de 200 a 400 nm, región ultravioleta). En la gráfica se puede observar un pico ancho centrado en 264 nm que corresponde a la longitud de onda que produce un máximo de emisión en 445 nm. Se puede ver claramente que en 365 nm no se presenta excitación alguna en el material (lo cual confirma lo mencionado en el párrafo anterior).

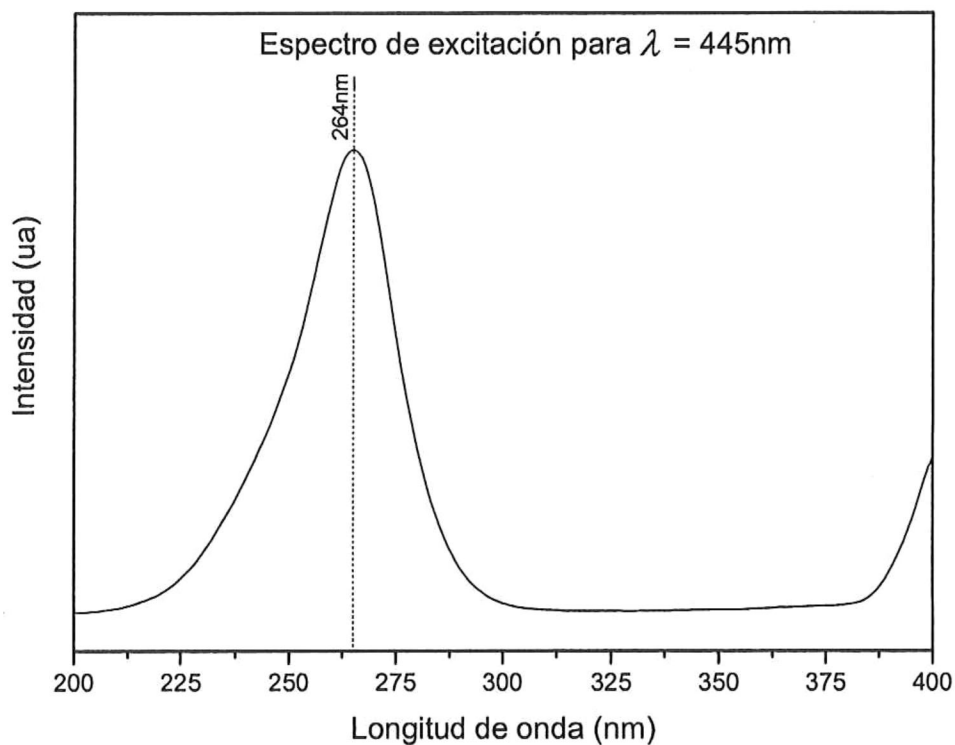


Figura 18. Espectro de excitación representativo del Ga_2O_3 con dopaje de Eu para obtener un máximo de emisión en 445 nm.

En la siguiente gráfica (Figura 19) se muestra el espectro de emisión del óxido de galio al ser excitado con la LO máxima obtenida del espectro de excitación (264 nm). Esta figura fue obtenida de manera similar a la Figura 18, solo que en este caso se fijó la longitud de onda de excitación del material en 264 nm y se realizó un barrido con el detector de emisión (de 400 a 790 nm).

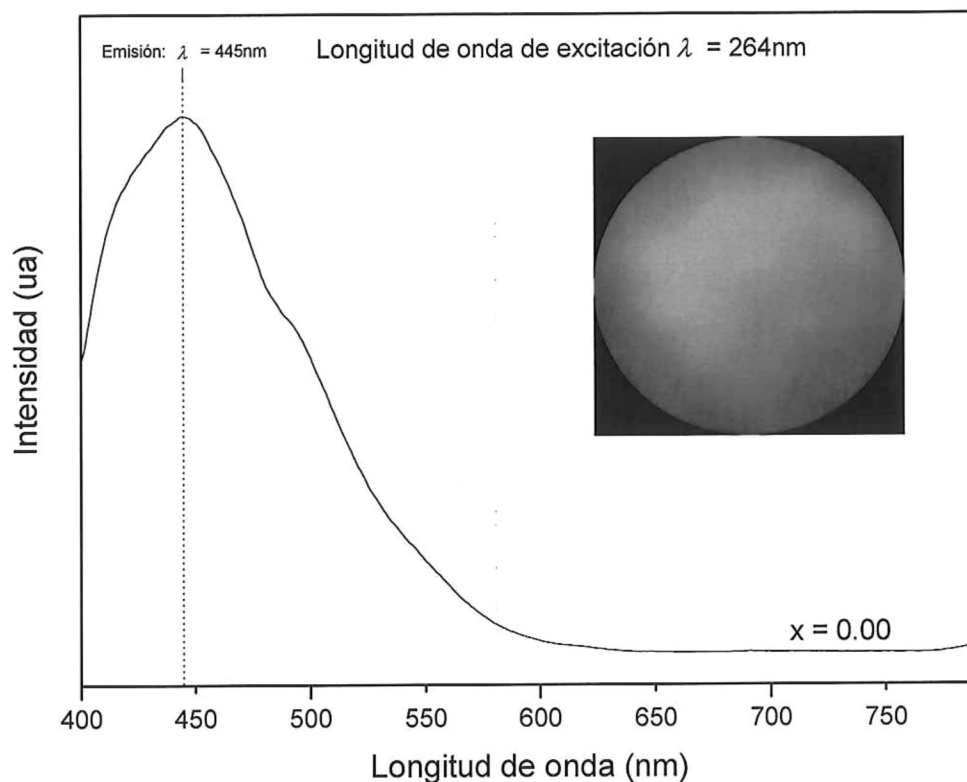


Figura 19. Espectro de emisión del Ga₂O₃ con tratamiento térmico a 1200°C al ser excitado con 264 nm.

En la Figura 19 se puede observar una banda centrada en 445 nm la cual corresponde a una emisión de color azul claro intenso que se debe a la fotoluminiscencia del óxido de galio.

El proceso de emisión de este material es algo complicado y aún en la actualidad no ha sido comprendido del todo, ya que existen diferentes centros de emisión y procesos de migración de energía que ocurren después de la excitación del material; la migración de energía puede ocurrir por difusión de huecos libres o por difusión de

huecos auto-atrapados (localizados por defectos en la red). No obstante, el proceso de emisión dentro del Ga_2O_3 ha sido estudiado en varios artículos (Harwing *et al.*, 1978; Binet Laurent *et al.*, 1998; Zhang Jun *et al.*, 2004 y Zhang Jie *et al.*, 2005), ellos proponen que la emisión puede ser atribuida a la recombinación de electrones que se encuentran en la banda donadora, formada por vacancias de oxígeno, con huecos de la banda aceptadora, formada por vacancias de galio o pares de vacancias galio-oxígeno.

En la Figura 20 se ilustra con más detalle el proceso de emisión en el óxido de galio (Ga_2O_3), en ella se aprecia que bajo la excitación de la radiación con longitud de onda de 264 nm (energía de la banda prohibida del material) los electrones son excitados (●) de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), en donde los electrones se mueven libremente y de manera espontánea se relajan a la banda donadora en forma no radiativa (vacancias de oxígeno). Finalmente los electrones se recombinan con los huecos de la banda aceptadora (vacancias del galio o pares de vacancias galio-oxígeno) al perder energía en forma de luz, en este caso de color azul claro intenso correspondiente a la curva de la figura 19 que se encuentra centrada en 445 nm, por último caen en forma no radiativa a la banda de valencia para regresar a su estado original.

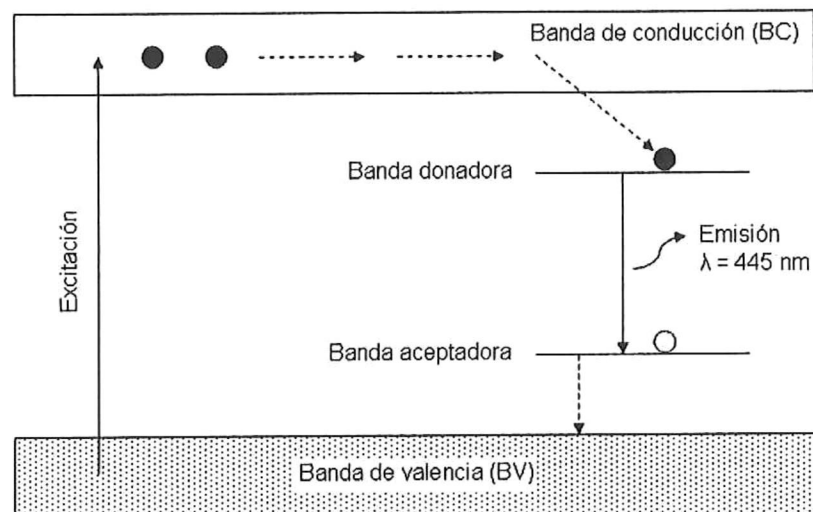


Figura 20. Ilustración del proceso de excitación y emisión del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

4.3.2 Análisis de luminiscencia del $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$.

Al impurificar el óxido de galio con europio, se sustituyen algunos iones de galio contenidos en la red del óxido por iones Eu^{3+} . Los iones Eu^{3+} tomarán el lugar de activador y así tendrán la posibilidad de emitir.

En la figura 21 se aprecian los espectros de emisión correspondientes a polvos de $(\text{Ga}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ con distintos porcentajes molares de impurificación ($x = 0, 0.01, 0.02$ y 0.03) que se excitan con 264 nm (longitud de excitación del material huésped). Se puede apreciar como cada una de las muestras presenta sólo una banda de emisión centrada en 445 nm correspondiente al óxido de galio y no se detecta emisión alguna proveniente del ion Eu^{3+} en ninguna de las muestras. Esto indica que al excitar el material con esta longitud de onda no existe transferencia de energía alguna del óxido de galio al ion Eu^{3+} .

Cabe mencionar que ninguna de las muestras presenta la misma intensidad de emisión ya que al analizar detalladamente la figura 21, es claro que la muestra que contiene un porcentaje de dopaje $x = 0.02$ en peso molar presenta la banda con mayor intensidad de emisión. Este fenómeno se trata de explicar en un artículo de luminiscencia en óxido de galio (Harwing *et al.*, 1978), en él se menciona que la intensidad de emisión del color azul en el óxido de galio puede ser influenciada por la naturaleza del dopante y el método utilizado para preparar los polvos.

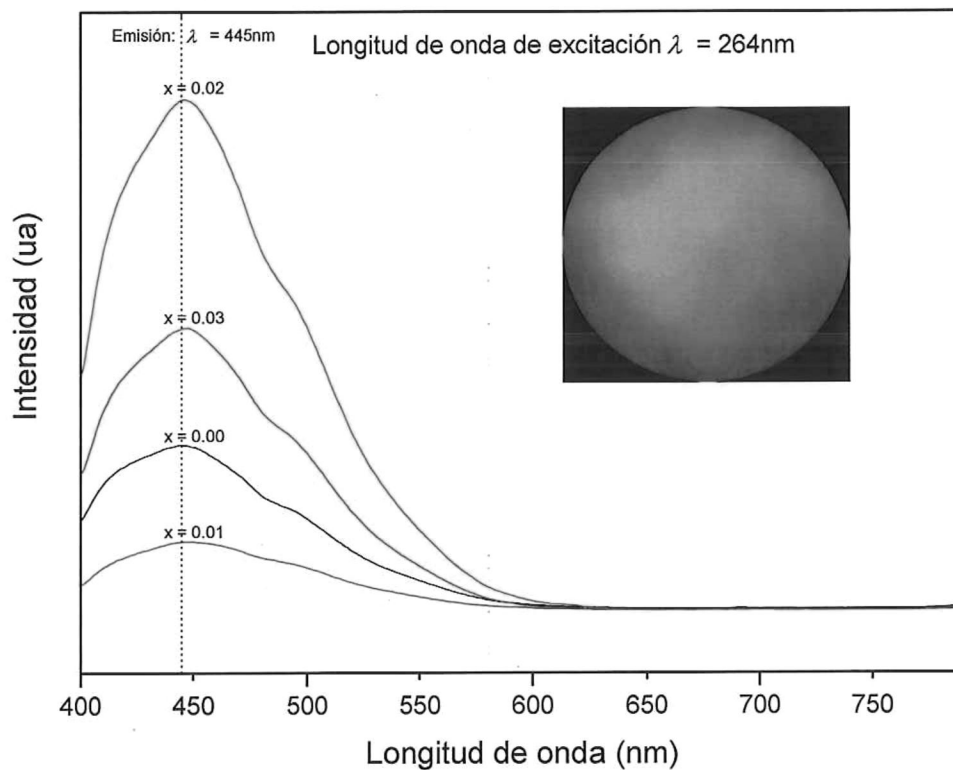


Figura 21. Espectro de Emisión del $(\text{Ga}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ con diferentes porcentajes de dopaje con Eu al ser excitado con 264 nm .

Para conocer el rango de longitudes de onda que excitan directamente el ión Eu^{3+} , fue necesario obtener el perfil de excitación (Figura 22). Se fija el detector de emisión del espectrofotómetro en 614 nm (emisión principal del ión Eu^{3+}) y se hace un barrido con distintas longitudes de onda de excitación en la región ultravioleta. En esta figura se pueden apreciar tres hombros de excitación principales, dos de ellos (362 y 382 nm) se encuentran reportados como longitudes de onda de excitación del ion Eu^{3+} (Chen Limiao *et al.*, 2007). Además, se aprecia que efectivamente a 264 nm no se logra excitar con gran efectividad el ion Eu^{3+} , ya que en este caso la longitud de onda que nos representa la máxima emisión del ion de europio es la de 285 nm, tal como se aprecia en la figura.

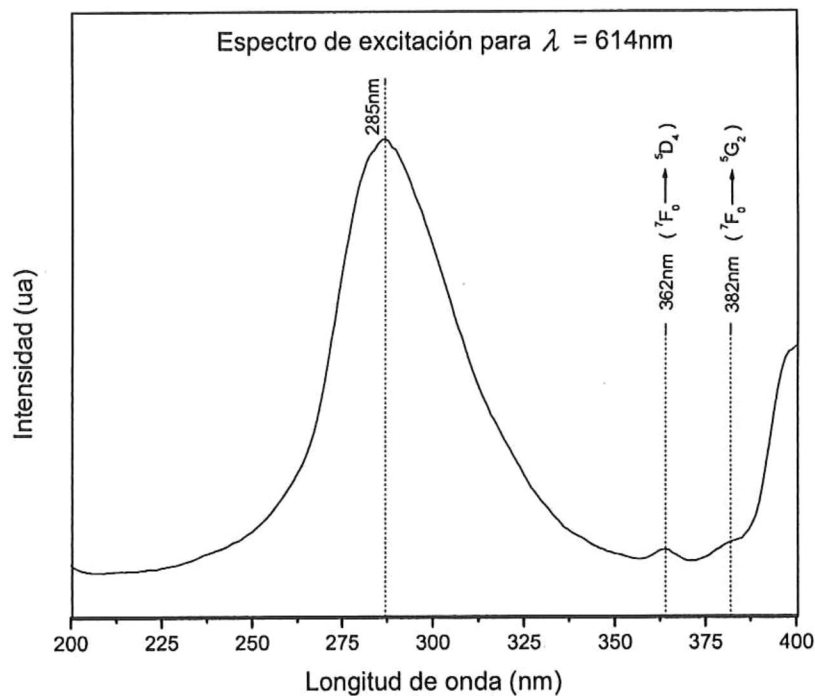


Figura 22. Espectro de excitación representativo del Ga_2O_3 dopado con Eu para obtener un máximo de emisión en 614 nm correspondiente al ion Eu^{3+} .

A continuación, en la Figura 23 se presenta el espectro de emisión de las muestras de óxido de galio dopado con europio ($x = 0.00, 0.01, 0.02$ y 0.03) al ser excitadas con 285 nm . En esta figura se aprecian varios picos (bandas) prominentes centrados en $452, 579, 590$ y 614 nm .

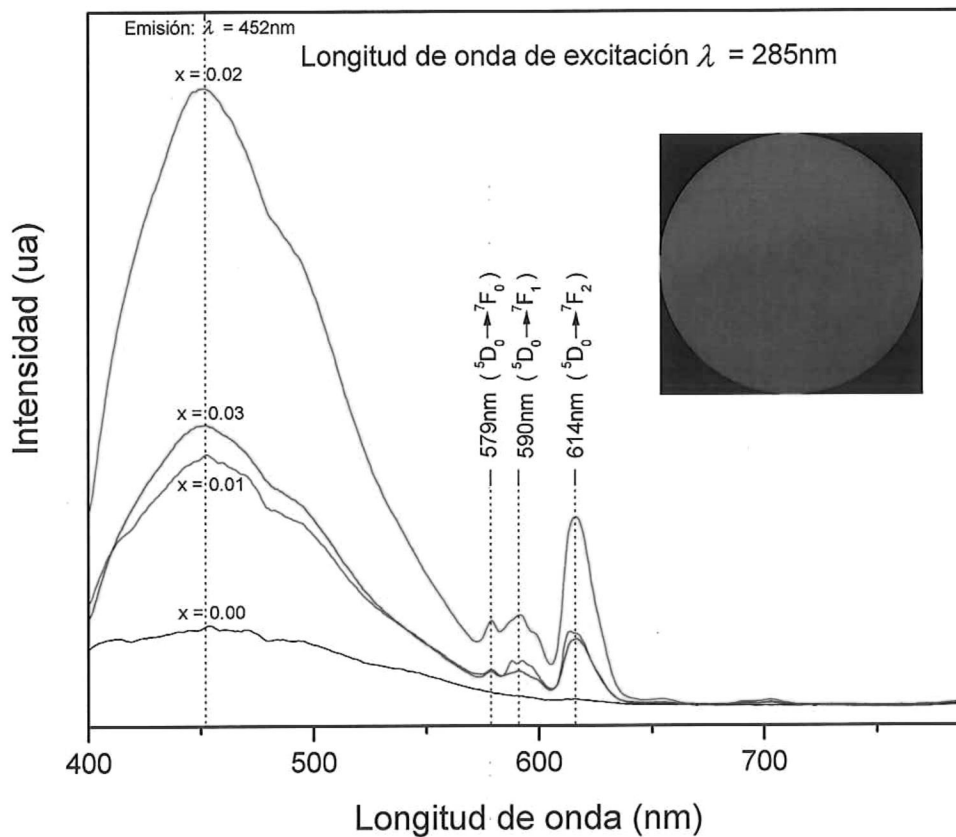


Figura 23. Espectro de emisión del $(\text{Ga}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ con diferentes porcentajes de dopaje de Eu al ser excitado con 285 nm .

La emisión de la banda centrada en 452 nm de la Figura 23 corresponde a una emisión del óxido de galio y se lleva a cabo de igual manera a la expuesta anteriormente

en todas las muestras, solo que esta vez la energía de excitación no es suficiente para promover electrones hasta la banda de conducción sino que son promovidos directamente a un nivel energético dentro de la banda donadora del óxido para después caer a la banda aceptadora (ver Figura 24).

Como ya se había mencionado, en la Figura 24 no sólo se observa la contribución de la banda centrada en 452 nm, sino que también aparecen bandas angostas centradas en 579, 590 y 614 nm que corresponden a las transiciones ${}^5D_0 - {}^7F_0$, ${}^5D_0 - {}^7F_1$ y ${}^5D_0 - {}^7F_2$ respectivamente (ver apéndices B, C y D), y se llevan a cabo dentro de los iones Eu^{3+} (Chen *et al.*, 2007 y Wakefield *et al.*, 1999). Estas transiciones ocurren debido a relajaciones cruzadas entre el óxido de galio y los iones Eu^{3+} después de haber promovido electrones de la banda de valencia a la banda donadora dentro del óxido de galio (ver Fig. 24). Dicho de otra manera, ocurre una transferencia de energía desde la banda donadora del óxido de galio hacia los iones de europio, los cuales son excitados al nivel 5D_0 para después perder energía en forma radiativa hacia los niveles ${}^7F_{J=0,1,2}$ los cuales emiten en color rojo y naranja. Además, se aprecia perfectamente que el óxido de galio impurificado al 2% molar presenta la mejor eficiencia en ambas bandas, es decir, de todas las muestras es la que emite más, tanto en el azul (452 nm) como en el rojo (614 nm).

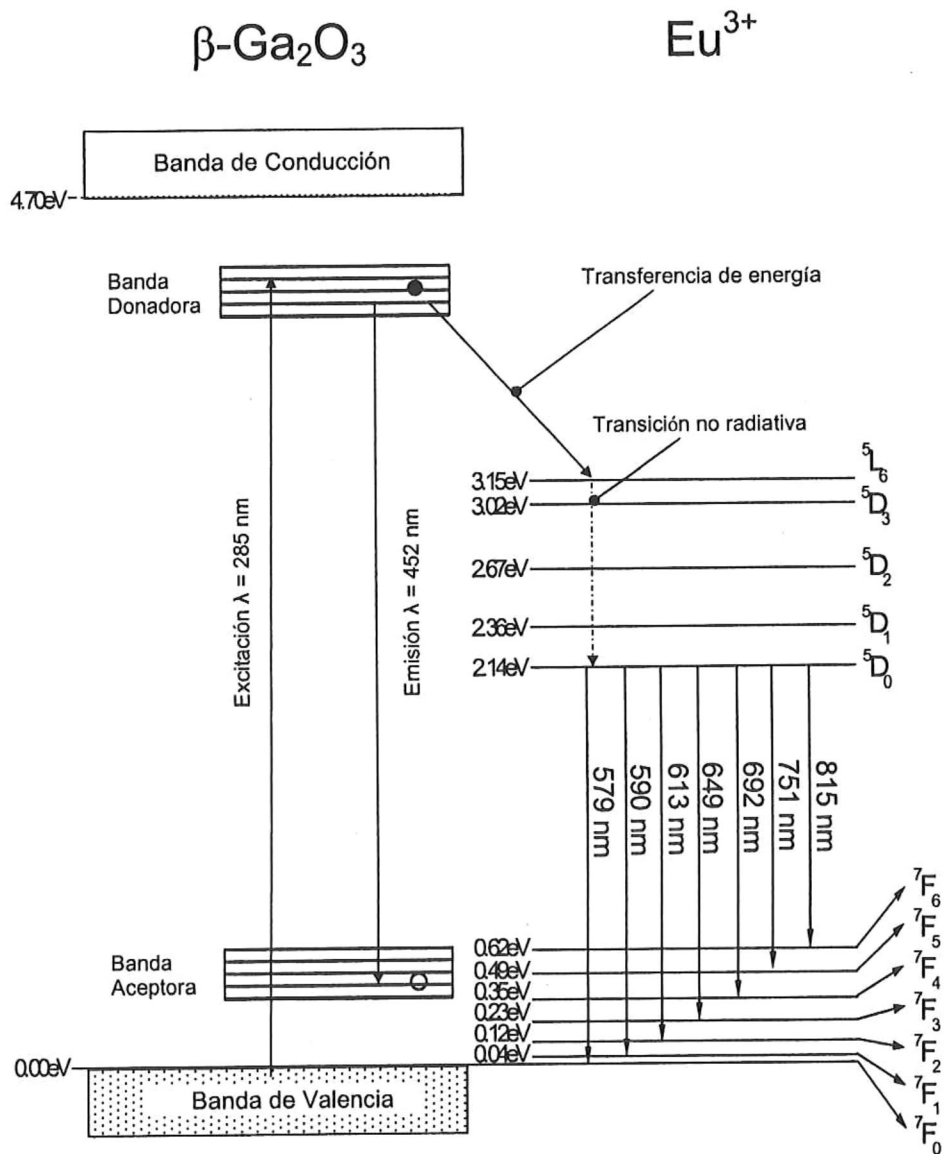


Figura 24. Esquema representativo del proceso de luminiscencia en muestras de óxido de galio dopadas con europio.

5. CONCLUSIONES.

En este trabajo se sintetizaron polvos luminiscentes de $(\text{Ga}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ con distintas concentraciones molares de europio ($x = 0, 0.01, 0.02$ y 0.03) utilizando la técnica de síntesis por combustión.

El análisis de difracción por rayos-X obtenido de polvos de óxido de galio sin dopaje muestra que se forma la fase β - (monoclínica) con máximos de difracción similares a los reportados en la tarjeta de difracción JCPDS # 41-1103. Por otro lado, en muestras de óxidos de galio dopados con europio (0, 1, 2 y 3 % en peso molar) se observa que la fase β - es se mantiene, sin embargo, se detectan algunos máximos de baja intensidad que coinciden con los de la tarjeta de difracción JCPDS # 43-1008 correspondientes a óxido de europio en su fase cúbica y que se encuentran en pequeñas concentraciones.

Las micrográficas obtenidas mediante SEM mostraron estructuras tipo barra con tamaño aproximado de $5 \mu\text{m}$ de longitud y un espesor de $0.2 - 0.6 \mu\text{m}$ en los polvos de óxido de galio sin dopaje (con y sin tratamiento térmico). Caso contrario sucede al dopar a las diferentes concentraciones de europio ya en ellas se pierde la estructura de estas barras, mostrando cúmulos sin forma definida y con menor porosidad.

Al realizar el análisis de luminiscencia en la muestra de óxido de galio se encontró que el material emite un color azul claro brillante correspondiente a una banda centrada en 445 nm , que se atribuye a vacancias en el galio y el oxígeno, al ser excitado con 264 nm .

Al analizar los polvos luminiscentes de $(\text{Ga}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ dopados con distintas concentraciones molares de europio ($x = 0, 0.01, 0.02$ y 0.03) se encontró que todas las muestras presentan la misma emisión centrada en 445 nm que presentaba el óxido de galio al ser excitado con 264 nm sin embargo, al excitar con 285 nm se encontraron diferentes picos de emisión centrados en las posiciones de $452, 579, 590$ y 614 nm . El primer pico (452 nm) corresponde a la emisión del óxido de galio mientras que las tres restantes corresponden a las transiciones $\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ y $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ provenientes del ión de europio (Eu^{3+}). Se concluye también que el 2% peso molar de europio presenta la eficiencia luminiscente más alta en ambas emisiones (445 nm y 614 nm).

Debido a las propiedades luminiscentes presentadas por el óxido de galio con y sin dopaje, se puede concluir que este es un material con posibles aplicaciones en dispositivos luminiscente, sobre todo en el área de iluminación como por ejemplo en lámparas de estado sólido.

LITERATURA CITADA.

Acosta Vigilio, Clyde L. Cowan y B. J. Graham. 1975. *Curso de Física Moderna*. Editorial Harla. 129, 390 pp.

Acuña Elgueta José, Williams Pinto Sandra y Seminario Salas Luis. 2006. *Luminiscencia*. Revista Ciencia Ahora. Revista No. 17, Año 9, Marzo-Abril.
Página Web: www.chillan.udec.cl/c_ahora/toc.htm

Askeland Donald R. y Pradeed P. Phulé. 2003. *The Science and Engineering of Materials*. 4ta edición. Thompson. 37-38, 884pp.

Avalos Borja Miguel e Israel Gradilla. 1993. *¿Qué es y para que sirve un espectrómetro de rayos-X?*. Divulgare. Junio/Agosto.

Barceinas Sánchez J.D.O. y A. Juárez Hernández. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Universidad Simón Bolívar.
Página Web: prof.usb.ve/hreveren/capitulo2.pdf

Beiser Arthur. 2003. *Concepts of Modern Physics*. 6ta edición. McGraw-Hill. 210, 211, 229 – 231, 233, 249 - 251 pp.

Binet Laurent and Didier Gourier. 1998. *Origin of the Blue Luminescence of β -Ga₂O₃*. Journal of Physics and Chemistry of Solids. Vol. 59, No. 8: 1241-1249 pp.

Bosze Joseph Eric. 2003. *Effect of Temperature and Microstructure on the Luminescent Properties of Europium Activated Yttrium Oxide Thin Films*. Tesis de Doctorado. University of California, San Diego. 13-18 pp.

Boylestad Robert L. y Louis Nashelsky. 2003. *Electrónica: Teoría de Circuitos y Dispositivos Electrónicos*. 8va edición. Editorial Pearson/Prentice Hall. 6 pp.

Blasse G. y B. C. Grabmaier. 1994. *Luminescent Materials*. Ed. Springer. 1pp

Chang Raymond. 2002. *Química*. 7ma edición. McGraw-Hill. Colombia. 429, 430, 435-437 pp.

Cheah K. W., K. C. Lo, H. P. Ho, P. K. Chu, K. F. Li y K. Y. Fu. 2004. *Preparation of GaN Thin Film and Ga₂O₃ Nanoribbons by Plasma Immersion Ion Implantation of N Into GaAs*. Journal of Applied Physics. 95(12): 8178 pp.

Chen Limiao, Hongbo Xie, Younian Liu y Kelong Huang. 2007. *Preparation and Photoluminescence Properties of Eu-doped α - and β -Ga₂O₃ Phosphors*. Solid State Communications. 141: 12-16 pp.

Enciclopedia de las Ciencias. 1983. 6ta ed. Vol. 5. Editorial Cumbre. 255-256, 156 pp.

European Space Agency (ESA). (n.d.). *What is Combustion Synthesis?*. Obtenida el 15 de noviembre de 2006.

Página Web: www.spaceflight.esa.int/users/materials/research/combust/intro.html

Grágeda Zegarra Mario y Susana Montesinos. 2005. *Aplicaciones de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis de Fractura de una Aleación de Cu – 10 Al*. Revista Electrónica Ciencia Abierta. No. 28.

Página Web: cabierta.uchile.cl/revista/28/articulos/pdf/edu3.pdf

Hao Jianhua, Zhindong Lou, Ian Renaud, Michael Cocivera. 2004. *Electroluminescence of Europium-Doped Gallium Oxide Thin Films*. Thin Solid Films. 457: 182 pp.

Harwing T. y Kellendonk. 1978. *Some Observations on the Photoluminescence of Doped β -Galliumsesquioxide*. Journal of Solid State Chemistry. 24, 255-263 pp.

Hecht Eugene. 2000. *Óptica*. Editorial. 3ra edición. Adison Wesley. España. 441 pp.

Henríquez Bruno. 2001. *La Luz Sin Llamas: Breve Historia de la Luminiscencia*. Revista Energía y Tú. No. 14, Abril/Junio.

Página Web: <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/revista14.htm>

Hewitt Paul G.. 2004. *Física Conceptual*. 9na edición. Editorial Pearson/Addison Wesley. México. 498, 499 pp.

Holloway Paul H. y Joo Han Kim. 2002. *Microstructural Characterization of Radio Frequency Magnetron Sputter-Deposited Ga₂O₃:Mn Phosphor Thin Films*. Journal of Vacuum Science Technology. A 20(3).

Kittel Charles. 1971. *Introduction to Solid State Physics*. 4ta ed. Editorial Wiley. 18pp.

Minami T.. 2003. *Oxide Thin-Film Electroluminescent Devices and Materials*. Solid-State Electronics. 47: 2237-2243 pp.

Nogales E., B. Mendez y J. Piqueras. 2005. *Cathodoluminescence from β -Ga₂O₃ Nanowires*. Applied Physics Letters. 86: 113112.

Parnis J. Mark. (n.d.). *Spin-Orbit Coupling and Atomic State (Term) Symbols*. Department of Chemistry, Trent University.

Página Web: trentu.ca/chemistry/termsymbols.pdf

Srivastava A. M. y C. R. Ronda. 2003. *Phosphors*. The Electrochemical Society Interface. IF6-03, 48-51 pp.

Página Web: www.electrochem.org/dl/interface/sum/sum03/IF6-03-Pages48-51.pdf

Tejeda Aguirre Elías Marcelo. 2005. *Materiales Luminiscentes Para Aplicaciones en Dispositivos Optoelectrónicos*. Tesis de Licenciatura. Universidad de Guadalajara. 8, 23-25 pp.

Varma Arvind y Alexander S. Mukasyan. 2004. *Combustion Synthesis of Advanced Materials: Fundamentals and Applications*. Korean Journal of Chemical Engineering. 21 (2): 527-536 pp.

Wakefield G., H. A. Keron, P. J. Dobson y J. L. Hutchinson. 1999. *Synthesis and Properties of Sub-50-nm Europium Oxide Nanoparticles*. Journal of Colloid and Interference Science. 215: 179-182.

Woo Kim Hyoun y Nam Ho Kim. 2005. *Formation of Bicrystalline β -Ga₂O₃ Nanorods*. Journal of Materials Science. 0022: 2461.

York Darrin M.. (n.d.). *Chapter 8: Multielectron Atom-Spin and Term Symbols*. Department of Chemistry, University of Minnesota.

Página Web: <http://theory.chem.umn.edu/Courses/PChemII-Spring-2000/StudyAids/chapt8.pdf>

Zhang Jie, Zhiguo Liu, Cuikun Lin y Jun Lin. 2005. *A Simple Method to Synthesize β -Ga₂O₃ Nanorods and Their Photoluminescence Properties*. Journal of Crystal Growth. 280: 99-106 pp.

Zhang Jun, Feihong Jiang y Lide Zhang. 2004. *Fabrication, Structural Characterization and Optical Properties of Semiconducting Gallium Oxide Nanobelts*. *Physiscs Letters A*. 322: 363-368 pp.

APÉNDICES.

Apéndice A

La luz y el Espectro Electromagnético.

La luz es energía, o radiación electromagnética, en forma de ondas o partículas llamadas fotones las cuales pueden ser emitidas por materiales. Las características principales de los fotones – su energía E , longitud de onda λ , y frecuencia ν – están relacionadas por la siguiente ecuación:

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

Donde c es la velocidad de la luz (en el vacío $c = 3 \cdot 10^8$ m/s) y h es la constante de planck ($6.62 \cdot 10^{-34}$ J·s = $4.14 \cdot 10^{-15}$ eV). Esta ecuación nos revela el comportamiento corpuscular de la luz, esto es, nos permite considerar el fotón como una partícula la cual tiene una energía E o en su defecto como una onda con frecuencia y longitud de onda característica (Askeland *et al.*, 2003).

La luz no es el único ejemplo de onda electromagnética, por lo cual existe un mapeo (arreglo) ordenado de las diferentes radiaciones electromagnéticas según su frecuencia (energía) o su longitud de onda característica llamado espectro electromagnético. Usualmente, el espectro electromagnético se divide en: ondas de radio, radiación infrarroja, luz visible, ultravioleta, rayos X y rayos gama (ver Fig. 25). La luz visible corresponde a la región del espectro que puede ser percibida por el ojo

humano, esta región va típicamente desde 380 nanómetros en el violeta, hasta los 780 nanómetros en el rojo aproximadamente (Hewitt *et al.*, 2004).

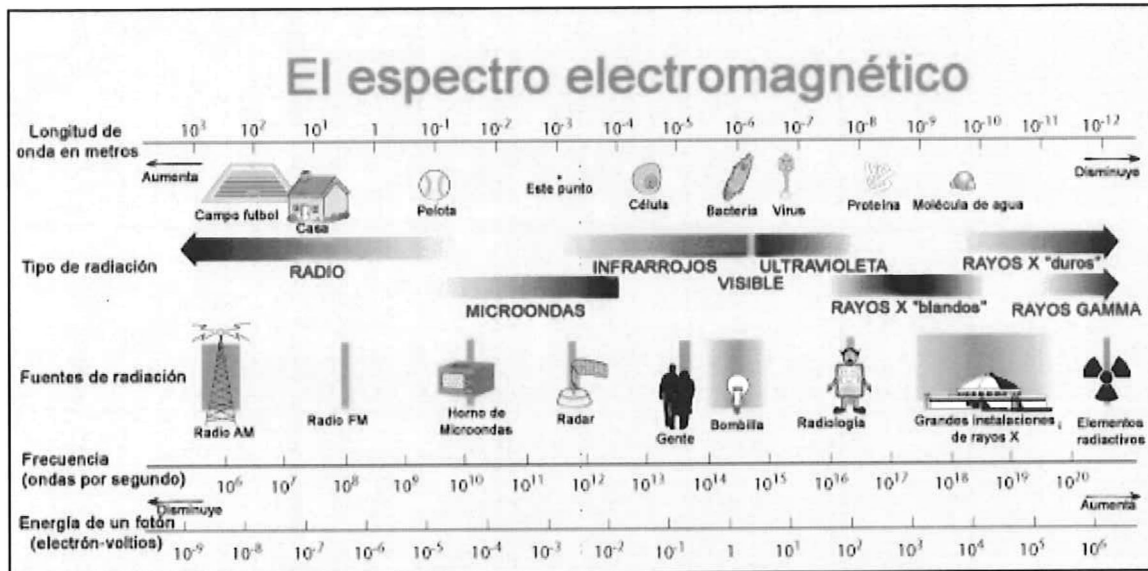


Figura 25 . Espectro Electromagnético

Apéndice B

Números Cuánticos.

El átomo está formado por un núcleo, que contiene neutrones y protones, el que a su vez está rodeado por electrones. Dichos los electrones ocupan niveles de energía discretos, esto es, cada electrón posee una energía particular; en un átomo no existen más de dos electrones con una misma energía (principio de exclusión de Pauli) (Askeland *et al.*, 2003).

El estado energético de cada electrón está determinado por cuatro números cuánticos, estos son los que asignan a cada electrón el nivel de energía que le corresponde dentro de un átomo. Se han definido cuatro números cuánticos, que son:

1) Número cuántico principal (n). Se refiere a la capa cuántica a la cual pertenece el electrón. Se le asignan valores enteros 1, 2, 3, 4, ..., pero también se le asignan letras: si $n = 1$ se le llama K, $n = 2$ es L y así sucesivamente.

2) Número cuántico orbital (l). Puede tomar los valores 0, 1, 2, ..., $n - 1$, este número cuantiza la magnitud del vector de momento angular orbital (L) del electrón en cuestión por medio de la relación $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$.

Este número cuántico al igual que el número cuántico principal también puede ser representado por letras, por ejemplo, a $l = 0$ se le asigna la letra s, p para $l = 1$, d para $l = 2$ y así sucesivamente.

3) Número cuántico magnético m_l . Este número cuántico determina las posibles orientaciones cuantizadas espaciales del momento angular orbital (L) y pueden considerarse como un desdoblamiento de cada subcapa en niveles más finos, que difieren ligeramente entre sí en energía. Los valores de este número están determinados por los valores de l , ya que para un valor dado de l , m_l puede tomar valores enteros desde $+l$ hasta $-l$, es decir, un total de $(2l + 1)$ valores de m_l por cada uno de l .

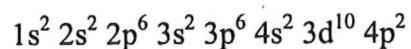
4) Número cuántico de spin s . Se refiere a la rotación que puede tener un electrón alrededor de su propio eje. Tal spin contribuirá al momento angular del electrón y modificará así las relaciones de energía. Este número tiene solamente dos valores $s = +\frac{1}{2}$ o $s = -\frac{1}{2}$, dependiendo de si el electrón gira sobre sí mismo en una u otra dirección.

Al especificar sus cuatro números, la "dirección" de un electrón particular en un átomo dado se define completamente; es decir, los cuatro números cuánticos sitúan a cada electrón en el nivel de energía (n), la subcapa (l), la sub-subcapa (m_l) y la dirección de su spin (s) (Barceinas *et al.*).

Tabla III. Presenta los posibles valores de los números cuánticos, así como la cantidad que determina cada uno de ellos.

Nombre	Símbolo	Valores Posibles	Cantidad Determinada
Principal	N	1, 2, 3,.....	Energía del Electrón
Orbital	L	0, 1, 2,....., n - 1	Magnitud del momento angular Orbital
Magnético	m_l	-1, ..., 0, ..., +1	Dirección del momento angular Orbital
Spin magnético	m_s	-1/2, +1/2	Dirección del spin (giro) del electrón

Una de las notaciones más utilizadas frecuentemente para mostrar la estructura electrónica de un átomo es la conocida como “configuración electrónica”, la cual combina el valor numérico del número cuántico principal n , la notación en letras minúsculas del número cuántico azimutal, y un superíndice que muestra el número de electrones en cada orbital (Askeland *et al.*, 2003). Por ejemplo, la configuración electrónica del germanio el cual tiene un número atómico de 32, es:



Apéndice C

Acoplamiento LS.

Cuando más de un electrón contribuye en momento angular orbital (MAO) y de spin al momento angular total \mathbf{J} de un átomo, \mathbf{J} sigue siendo el vector suma de estos momentos individuales. Para este tipo de átomos, cada uno de los momentos de este (es decir \mathbf{L} y \mathbf{S}) puede ser descrito como el acople de los momentos de cada electrón, esto es, los momentos orbitales \mathbf{L}_i de cada electrón se acoplan (o contribuyen) para obtener un solo momento angular orbital \mathbf{L} representativo del átomo al igual que los momentos de spin \mathbf{S}_i para obtener la resultante del momento de spin \mathbf{S} (Beiser, 2003).

Los momentos \mathbf{L} y \mathbf{S} interactúan vía el efecto spin-orbita para formar el momento angular total del átomo \mathbf{J} . Esta interacción entre \mathbf{L} y \mathbf{S} es conocida como acoplamiento Russel-Sanders o acoplamiento LS, y matemáticamente se puede expresar de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \mathbf{L} &= \sum \mathbf{L}_i \\ \mathbf{S} &= \sum \mathbf{S}_i \\ \mathbf{J} &= \mathbf{L} + \mathbf{S} \end{aligned}$$

Acoplamiento LS

El MAO total (L) para un átomo con más de un electrón se determina indirectamente haciendo la suma escalar de cada proyección del vector MAO sobre el eje de cuantización Z correspondiente a cada electrón que contiene este (átomo), utilizando el número cuántico m_l . Lo anterior es debido a que la suma directa del MAO

vía los vectores l_i requiere de sumas vectoriales, lo cual complica la situación. Por lo tanto, consideramos las sumas obtenidas debido a todas las configuraciones electrónicas posibles para obtener diferentes valores de M_L ($M_L = \sum_i m_{li}$), y después deducir el valor de L que nos dan los valores de M_L encontrado, sabiendo que existirá familia de valores de M_L asociados a cada valor L ya que $M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L$. El mismo procedimiento es aplicado para determinar el valor de S , el cual es determinado vía los valores m_s ($M_s = \sum_i m_{si}$).

Por otra parte los valores permitidos de J para cualquier átomo con más de un electrón serán $J = |L + S|, |L + S - 1|, \dots, |L - S|$. Por lo tanto si conocemos L y S , podremos conocer los valores o estados permitidos de J (Parnis, n.d.).

Apéndice D

Notación Espectroscópica.

En átomos con más de un electrón, el sistema de configuración electrónica ($1s^2 2s^2 2p^2 \dots$) no es suficiente para describir la energía y los posibles estados de un átomo, ya que esta nos deja saber sólo el número de electrones que tiene este pero jamás nos responde, por ejemplo, en cuales sub-orbitales p se encuentran los electrones ó cual es su estado de spin (Parnis, n.d.).

En mecánica cuántica existe la notación espectroscópica, notación utilizada generalmente en cuestiones de luminiscencia, la cual es una descripción abreviada de los números cuánticos de momento angular en átomos que contienen más de un electrón, por lo cual puede sustituir al sistema de configuración electrónica de un átomo. Esta notación aunque complicada, toma en cuenta que cada electrón contribuye en momento de orbital y de spin, además es una manera conveniente para describir los estados electrónicos en átomos, ya que esta nos da un mejor detalle de la configuración en que se encuentra el átomo (se encuentra relacionada con el nivel de energía de una configuración de electrones dada). Se asume como verdadero el acoplamiento LS. La notación espectroscópica del estado base del átomo obedece las leyes de Hund y tiene la siguiente forma o estructura (York, n.d.):

$$\text{Multiplicidad de Spin} \text{ Símbolo de MAO Total } M_{A \text{ total}} = 2S+1 L_J$$

Donde:

- S: es el número cuántico de spin total.
- $2S+1$: es la multiplicidad de spin, i.e., el (máximo) número de posibles estados distintos de J para una combinación dada de L y S (e.g. cuando $L = 2$ y $S = 1$, se tienen los valores $J = 3, 2,$ y 1 , los cuales son tres estados posibles).
- L: es el número cuántico de momento angular orbital total (equivalente en letras).
- J: es el número cuántico de momento angular total (acoplamiento Russel-Sanders ó LS).

Un ejemplo de lo anterior se muestra después de hacer los cálculos necesarios al encontrar que la notación espectroscópica equivalente del estado base del ion Eu^{3+} dada por la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^6 5s^2 5p^6$ será 7F_0 .

Apéndice E

Modelos de luminiscencia.

A grandes rasgos, existen dos modelos principales para la representación del proceso de luminiscencia de los materiales.

1) Modelo de coordenadas configuracional.

2) Modelo de estructura de bandas.

1) En general, cualquiera de los dos modelos es bien visto dentro de la comunidad científica, aunque principalmente se utiliza el de coordenadas configuracional para la explicación del fenómeno luminiscente de materiales. En este caso consideremos que el proceso de absorción y emisión se lleva a cabo en el centro luminiscente, dentro de un huésped no absorbente.

El modelo coordenadas configuracional se presenta en la Figura 26. En este, la energía potencial de los estados electrónicos fundamentales y excitados del centro luminiscente son graficados contra una coordenada general (esta coordenada describe uno de los modos vibracionales del centro luminiscente), la cual es frecuentemente la distancia internuclear (distancia metal-ligando) (Acuña *et al.*, 2006). Generalmente se considera el modo vibracional en el cual el ion metálico central se encuentra en reposo,

mientras que los ligandos que lo rodean se alejan y acercan en fase al mismo (Blasse *et al.*, 1994).

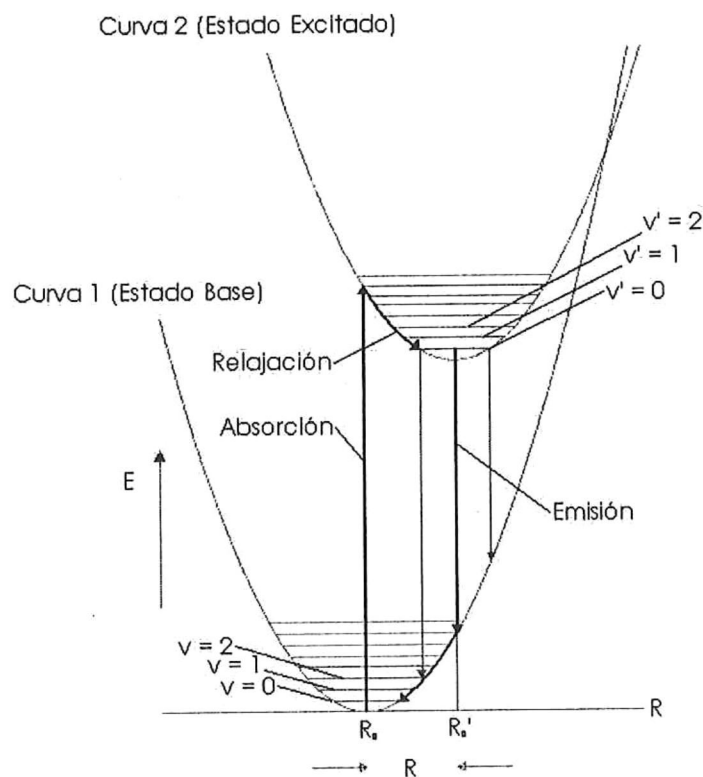


Figura 26. Modelo de coordenadas configuracional (Blasse *et al.*, 1994).

La figura 26 muestra dos curvas. La primera de ellas, muestra cualitativamente como la energía potencial varía en función de la distancia interatómica para el estado base del centro luminiscente. Esta curva pasa por un mínimo en la longitud de enlace de equilibrio, R_0 . Dentro de este estado fundamental, son posibles diferentes estados vibracionales del ion positivo, los cuales están dados por la solución cuántica del oscilador armónico $E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu$ (donde $v = 0, 1, 2, \dots$ y ν es la frecuencia del oscilador) que representa los niveles permitidos del oscilador (Blasse *et al.*, 1994).

Cada estado electrónico del centro luminiscente tiene una curva de energía potencial similar a la que presenta el estado base (en forma de parábola), es por eso que al igual que este estado (base), los estados excitados tienen curvas con la misma forma (al fin y al cabo también son estados electrónicos) sólo que estos tendrán diferente valor de distancia de equilibrio (R_0') y energía mayor. Estas diferencias se deben al hecho de que en un estado excitado el enlace químico es distinto al que se presenta en el estado base (más débil).

Antes de comenzar a explicar el proceso de luminiscencia utilizando el modelo de la Figura 26, cabe mencionar que las transiciones entre las dos parábolas representan transiciones electrónicas.

El proceso de luminiscencia ocurre "en pasos". El primero de ellos es el proceso de absorción (excitación), en el cual el centro luminiscente es promovido (como una transición vertical entre los puntos A y B) desde el menor nivel vibracional ($v = 0$) del estado base hasta un mayor nivel vibracional en el estado excitado. Una vez que esto sucede, el ion busca llegar al menor nivel vibracional del estado excitado ($v' = 0$) cediendo el exceso de energía a sus alrededores (generalmente en forma de vibraciones que producen calor llamadas fonones) tal como se puede ver en la Figura 26 entre los puntos B y C; esto sucede porque el ion siempre busca estar en equilibrio con sus alrededores, por lo tanto, este (ion) ajusta su posición debido a su nueva situación (de ion excitado) hasta que las distancias interatómicas igualan la distancia de equilibrio perteneciente a este estado excitado, este proceso es llamado relajación. Desde el menor estado vibracional perteneciente al estado excitado es posible regresar al estado base en

forma espontánea al emitir radiación (regularmente en la región del visible, $C \rightarrow D$), por lo que el ion (centro luminiscente) regresa a su estado base, sólo que esta vez al alcanzar dicho estado el centro generalmente llega a un nivel vibracional diferente de $v = 0$ dentro del estado base y por último ocurre un segundo proceso de relajación ($D \rightarrow A$) dentro de este estado base (Blasse *et al.*, 1994).

2) En la Figura 27 se muestra un diagrama de bandas con el cual es posible explicar el fenómeno de luminiscencia dentro un material luminiscente. Al dopar un material fosforescente con elementos que tienen una valencia distinta a la del huésped, se pueden crear ciertos niveles de energía dentro de la banda prohibida. Dichos niveles se muestran en la Figura 27 y son conocidos como aceptores, donadores y trampa. Los aceptores son elementos que pueden aceptar electrones fácilmente y se encuentran cerca de la banda de valencia. Los niveles donadores son elementos que pueden donar electrones fácilmente y se encuentran cerca de la banda de conducción. Los niveles trampa se encuentran cerca del punto medio de la banda prohibida y son altamente aceptores. Estos niveles generalmente mantienen atrapados a los electrones por periodos largos de tiempo y sólo interaccionan con fonones ($h\omega$), o calor, además pueden enviar de vuelta a los electrones a la banda de conducción y participar en el proceso de luminiscencia. Los electrones que quedan atrapados por las trampas pueden ser liberados incluso después de un largo periodo de tiempo que la fuente de excitación ha sido retirada, creando así una luminiscencia que puede durar desde segundos hasta horas.

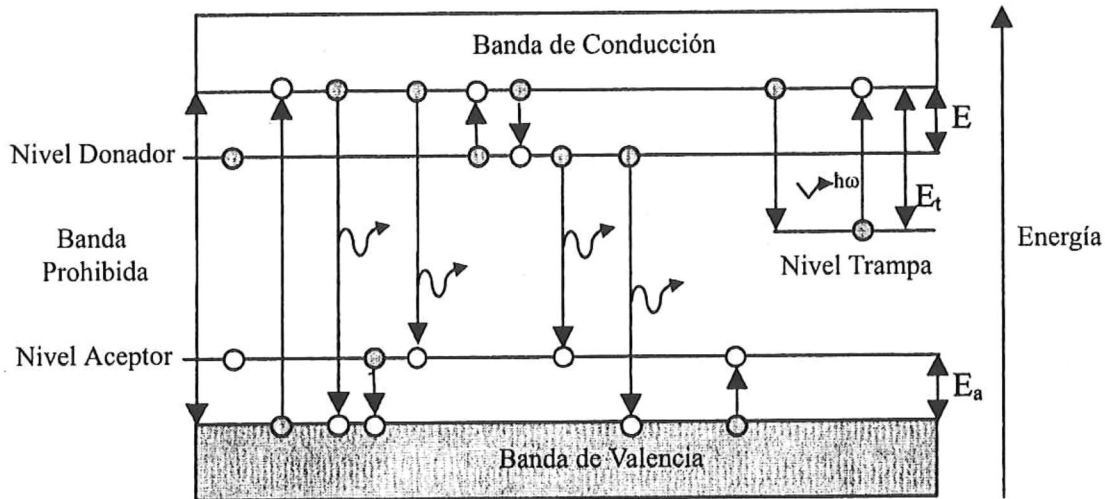


Figura 27. Diagrama de bandas que muestra diferentes transiciones de electrones que pueden ser atribuidas a energías de absorción o emisión del material. Las ondas representan aquellas transiciones que pueden producir emisiones en el rango del visible (Bosze, 2003).

La luminiscencia característica de un material luminiscente generalmente ocurre al “activar” el huésped con las transiciones (3d) o la de los iones metálicos de tierras raras (4f) que sustituyen los cationes del huésped. Como ya se ha mencionado, los iones dopantes crean nuevos niveles dentro del material huésped, sin embargo, estas impurezas pueden cambiar levemente las energías de las bandas de valencia y conducción de aquellas que normalmente exhibe el huésped (host) puro, pero casi no están interrumpidas como cuando un semiconductor es dopado con aceptores y donadores de valencia distinta (Bosze, 2003).

Apéndice F

Tarjeta JCPDS 41 - 1103.

41-1103		Wavelength= 1.54056									
Ga2O3		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Gallium Oxide		15.899	3	0	0	1	57.577	18	3	1	3
		18.908	18	2	0	1	59.090	7	8	0	3
		24.218	2	2	0	1	59.874	13	1	1	3
		30.095	54	4	0	0	60.518	9	8	0	1
		30.387	49	1	1	0	60.915	18	0	2	0
		30.462	57	4	0	1	61.272	4	7	1	1
		31.892	100	2	0	2	62.670	7	7	1	0
		31.892	0	0	2		64.083	10	2	0	4
		33.458	17	1	1	1	64.396	14	2	2	1
		35.178	68	1	1	1	64.666	46	7	1	2
		37.248	18	3	1	0	64.866	46	5	1	2
		37.392	19	4	0	1	68.189	<1	4	0	4
		38.387	38	3	1	1	68.169	0	0	4	
		42.844	7	3	1	1	68.514	<1	2	2	1
		43.037	10	1	1	2	67.438	<1	3	1	3
		44.738	4	8	0	1	69.113	4	8	0	1
		45.798	20	3	1	2	69.411	8	4	2	0
		45.798	20	6	0	0	69.840	7	4	2	1
		47.050	<1	2	0	3	70.297	10	2	2	2
		48.236	3	5	1	1	70.297	0	2	2	
		48.356	6	0	0	3	70.838	1	8	0	3
		48.617	18	5	1	0	72.421	5	2	0	4
		49.554	6	8	0	2	73.726	4	4	2	1
		49.554	4	4	0	2	74.348	2	4	2	2
		60.864	4	4	0	3	74.348	2	2	2	2
		62.493	1	6	0	1	76.508	1	5	1	4
		64.447	4	6	1	1	77.961	2	8	0	3
		64.587	4	2	0	3	78.105	1	10	0	1
		66.461	2	1	1	3	78.634	1	6	1	3

Rad.: CuKα λ: 1.54184 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.
 Cut off: 15.0 Int.: Diffract. I/Cor.: 1.4
 Ref: Wellon-Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid. (1989)
 Sys.: Monoclinic S.G.: C2/m (12)
 a: 12.227(1) b: 3.0389(2) c: 5.8079(4) A: 4.0235 C: 1.9112
 α: β: 103.820(6) γ: Z: 4 mp:
 Ref: Ibid.
 Dx: 6.941 Dm: SS/FOM: F₃₀ = 65(.0118, 39)
 Color: White
 Peak height intensity. Sample obtained from Alfa. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 4%. Dy3 Ni2 type. C.D. Cell: a=12.219, b=3.039, c=5.808, β=103.67, a/b=4.0209, c/b=1.9112, S.G.=C2/m(12). Silicon used as an internal stand. Single-crystal data used. FSC: mC20. To replace 11-370. Validated by calculated pattern 43-1012. See ICSD 34243 (PDF 76-573). Mwt: 187.44. Volume[CD]: 209.65.

2θ	Int	h	k	l
78.666	1	8	2	1
78.874	1	9	1	2
78.983	1	7	1	2
79.085	1	9	1	0
79.470	1	8	2	0
82.247	2	8	2	2
82.247	2	8	0	4
83.199	1	2	0	5
83.287	<1	4	2	3
84.141	3	4	0	5
84.330	4	7	1	4
84.557	3	6	2	1
85.283	1	9	1	3
85.581	2	10	0	3
85.581		9	1	1
86.118	1	0	0	5
86.251	1	2	2	3
88.956	2	8	0	5

Apéndice G

Tarjeta JCPDS 43 – 1008.

43-1008		Wavelength= 1.54056								C
Eu2O3	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Europium Oxide	16.298	<1	2	0	0	77.502	<1	7	5	2
	19.995	5	2	1	1	76.680	5	8	4	0
	28.428	100	2	2	2	79.851	<1	8	3	3
	30.753	1	1	2	3	81.021	<1	8	4	2
	32.939	32	4	0	0	82.179	1	6	5	5
	34.994	3	4	1	1	83.340	<1	6	6	4
	38.982	1	4	2	0	84.502	1	1	5	8
	38.835	2	3	3	2	88.808	1	7	6	3
	40.643	<1	4	2	2	87.966	2	8	4	4
	42.380	4	1	3	4	89.110	1	8	5	3
	45.684	1	5	2	1	90.288	1	8	6	0
	47.271	35	4	4	0	91.419	<1	10	1	1
	48.620	1	4	3	3	92.571	2	2	6	8
	50.332	<1	6	0	0	93.724	<1	3	4	9
	51.811	2	2	3	5	94.876	2	10	2	2
	53.263	1	0	2	6	96.026	1	7	6	5
	54.687	2	1	4	5	98.354	1	8	7	1
	56.083	13	6	2	2	99.518	2	0	4	10
	57.463	3	1	3	6	100.689	1	1	6	9
	58.817	5	4	4	4	101.867	1	10	4	2
	60.153	1	5	4	3	103.036	1	8	7	3
	61.470	1	0	4	6	105.420	1	10	5	1
	62.773	1	6	3	3	106.619	1	8	8	0
	64.063	1	6	4	2	109.026	1	10	4	4
	67.842	1	1	6	6	110.251	1	3	6	10
	69.084	4	8	0	0	111.486	1	8	6	6
	70.309	2	8	1	1	112.724	1	8	7	5
	71.526	1	8	2	0	113.991	1	10	6	2
	72.737	1	6	5	3	115.259	<1	9	6	5
	73.941	1	8	2	2	116.528	1	12	0	0
	75.134	2	8	3	1	117.817	1	1	8	9
	76.319	3	6	6	2	119.127	1	12	2	0

Rad.: CuK α 1 λ : 1.54056 Filter: Mono d-sp: Calculated
 Cut off: 15.0 Int.: Calculated I/Cor.: 12.05
 Ref: Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid. (1991)

Sys.: Cubic S.G.: Ia $\bar{3}$ (206)
 a: 10.6683 b: c: A: C:
 α : β : γ : Z: 16 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 7.283 Dm: SS/FOM: F₃₀ = 490(.0020 . 31)

Peak height intensity. Calculation of diffractometer peak intensities done with MICRO-POWD v. 2.2 (D. Smith and K. Smith) using default instrument broadening function (NBS Table), diffracted beam monochromator polarization correction, and atomic scattering factors corrected for anomalous dispersion. Cell parameters from 34-392. Atomic positions extrapolated from Saiki, A. et al., J. Ceram. Assoc. Jpn., 93 649-654 (1986): Eu(1) in 8b, Eu(2) in 24d with x=-.03241, 0 in 48e with x=.391, y=.1517, z=.3744. Isotropic thermal parameters from same source: Eu(1), B=.25; Eu(2), B=.21; O, B=.50. Mn2 O3 type. PSC: c180. Mwt: 351.92. Volume[CD]: 1283.76.