



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA
Y TECNOLOGÍA AVANZADA



**SINTESIS DE $Y_2O_3: Sm^{3+}$ ASISTIDA POR MICROONDAS EN ALCOHOL
BENCÍLICO Y DE ZnO TIPO “p” Y “n” POR LA RUTA SOL GEL.**

TESÍS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

PRESENTA:

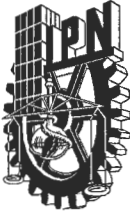
I.Q.I RAÚL IVAN SÁNCHEZ ALARCÓN

DIRECTORES DE TESIS

DR. GILBERTO ALARCÓN FLORES

DR. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO

MÉXICO, D.F., ENERO DEL 2016



RINSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 11:00 horas del día 16 del mes de Diciembre del 2015 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-Legaría para examinar la tesis titulada:

Síntesis de Y₂O₃: Sm³⁺ asistida por microondas y de ZnO tipo "p" y "n" por la ruta sol-gel

Presentada por el alumno:

Sánchez

Alarcón

Raúl Ivan

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

A	1	4	0	6	3	4
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dr. Gilberto Alarcón Flores

Dr. Manuel García Hipólito

Dr. Miguel A. Aguilar Frutis

Dr. José Guzmán Mendoza

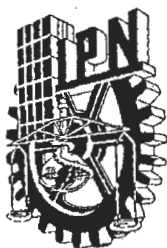
Dr. Ciro Falcony Guajardo

PRÉSIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. José Antonio Calderón Arenas



CICATA - I.P.N. U. LEGARIA
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día **15** del mes de **Diciembre** del año **2015**, el (la) que suscribe **Raúl Ivan Sánchez Alarcón** alumno(a) del Programa de **Maestría en Tecnología Avanzada**, con número de registro **A140634**, adscrito(a) al **CICATA Unidad Legaria**, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) **Doctores: Gilberto Alarcón Flores y Manuel García Hipólito** y cede los derechos del trabajo titulado **Síntesis de $Y_2O_3:Sm^{3+}$ asistida por microondas y de ZnO tipo "p" y "n" por la ruta sol gel**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones **ivanalarcon67@yahoo.com.mx**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

IQI Raúl Ivan Sánchez Alarcón

DEDICATORIA

Las palabras no bastarían para agradecer esos momentos de compañía en los momentos felices y en los momentos de tristeza, en los desvelos, en las arduas horas de trabajo, de estudio, de frustraciones, pero también de mucha satisfacción. Este largo y arduo camino que he recorrido hasta este momento me ha llevado a conocer que nunca he caminado solo. Estos años de caminar me han enseñado cosas que muy difícilmente se aprenden en las escuelas, y que son las que llevare siempre en mi corazón. A Dios doy gracias por haber puesto a mis padres (María Leticia y Raúl), que con sus consejos y su experiencia me han instruido. Gracias por la vida de mi hermana (Karen) que ha sido una compañía muy importante, que con sus consejos y su alegría han sido una parte importante de mi vida. A Dios doy gracias, porque sin Él, nada de esto sería posible. Gracias Dios por tu fidelidad, por ser mi fortaleza y mi luz en medio de la oscuridad. Gracias, porque tú eres bueno, y para siempre es tu misericordia.

AGRADECIMIENTOS.

Manifiesto mi más sincero agradecimiento a los Doctores Gilberto Alarcón Flores y Manuel García Hipólito por, la paciencia, dedicación, amistad y la dirección para el desarrollo de ésta investigación.

Al Dr. Miguel A. Aguilar Frutis por su valiosa colaboración, revisión y valiosas sugerencias para el desarrollo de éste trabajo y por su gran amistad.

Al Dr. José Guzmán Mendoza por la revisión y valiosas aportaciones para el mejoramiento de esta tesis.

Al Dr. Ciro Falcony Guajardo del CINVESTAV-IPN por la revisión y valiosos comentarios para el mejoramiento de este trabajo y por el gran apoyo con los equipos para la caracterización fotoluminiscente y cátodoluminiscente de los materiales obtenidos.

A todos los profesores del CICATA-IPN por compartir sus conocimientos para mi formación académica.

Al Dr. Juan P. Martínez Pastor del ICMUV-Universidad de Valencia. España por las facilidades otorgadas tanto del laboratorio como de los equipos de caracterización, para la realización de una parte de este trabajo.

Al Dr. Pedro J. Rodríguez Canto del ICMUV-Universidad de Valencia por su valiosa colaboración en la síntesis y caracterización del ZnO dopado.

Al Ing. Mario A. García Montes por su colaboración en la realización de las mediciones con el microscopio electrónico de barrido.

Al Dr. Salvador Carmona Téllez del CINVESTAV-IPN por su participación en la realización de las mediciones fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia.

A los Doctores Raúl Borja Urby y Nicolás Cayetano Castro del CNMN-IPN por su colaboración en la realización de las mediciones con el microscopio electrónico de transmisión

A Leticia Cardona Gómez, Laura Y. Vega Haro, Pablo Méndez Ortiz y Andrés Bautista por su tiempo y atención en los trámites administrativos.

A la SIP-IPN por su valioso apoyo económico brindado mediante los proyectos de investigación Nos. 20140459y 20151093

Al CONACyT por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios de Maestría.

A mis grandes amigos: Verónica Maqueda Gonzales, José Antonio Luna Guzmán, Edgar Carro Gastélum y Cruz Paredes Sánchez por su compañerismo.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron con su amistad y trabajo para convertir este sueño en realidad.

Muchas Gracias

ÍNDICE GENERAL

Índice general	1
Índice de figuras	1
Índice de tablas	1
Resumen	1
Abstract	1
Capítulo I Introducción	1
I.1 Revisión bibliográfica sobre la obtención de polvos y capas delgadas de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$	2
I.2 Revisión bibliográfica sobre la obtención de capas conductoras de ZnO	2
I.3 Objetivos	5
Capítulo II Fundamentos teóricos	4
II.1 Consideraciones generales sobre la luminiscencia de materiales	5
II.2 Consideraciones generales sobre óxidos transparentes conductores	5
II.3 Síntesis química asistida por microondas de materiales nano estructurados	5
II.5 Técnicas de caracterización instrumental	5
II.5.1 Difracción de rayos X.....	6
II.5.2 Espectroscopia de IR por transformada de Fourier (FTIR)	6
II.5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	6
II.5.4 Espectroscopia de energía dispersada.....	6
II.5.5 Cátodo luminiscencia	6
Capítulo III Metodología experimental	4
III.1 Síntesis de materiales híbridos benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ y de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ por asistencia de microondas.....	5
III.1.1 Reactivos y equipos utilizados	6
III.1.3 Métodos empleados	6
III.2 Metodología experimental para la obtención de capas conductoras de ZnO	5
III.2.1 Reactivos empleados	6

III.2.2 Variables a controlar	6
III.2.3 Métodos usados para la obtención de capas conductoras de Al: ZnO	6
III.2.4 Métodos usados para la obtención de capas conductoras de (Al, N): ZnO	6
III.2.5 Métodos usados para la obtención de capas conductoras de (Ag, N): ZnO	6
III.2.6 Obtención de capas de ZnO	6
III.3 Técnicas de caracterización instrumental	5
III.3.1 Caracterización de tipo estructural, morfológica y de análisis de composición	6
III.3.2 Caracterización de tipo óptico	6
III.3.3 Caracterización de tipo eléctrico	6
Capítulo IV Propiedades luminiscentes de nano materiales basados en Sm: Y2O3 obtenidos por asistencia de microondas en alcohol bencílico	4
IV.1 Caracterización estructural, morfológica y de composición.....	5
IV.1.1 Difracción de rayos X	6
IV.1.2 Espectroscopia de IR por transformada de Fourier (FTIR).....	6
IV.1.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	6
IV.1.4 Espectroscopia de energía dispersada (EDS)	6
IV.1.3 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y análisis de composición	6
IV.2 Caracterización de tipo óptico	5
IV.2.1 Fotoluminiscencia	6
IV.2.2 Catodoluminiscencia.....	6
Capítulo V Formación de uniones p-n basadas en ZnO por medio de spin coating sol-gel	4
V.1 Caracterización estructural, morfológica y de composición.....	5
V.1.1 Difracción de rayos X	6
V.1.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	6
V.1.3 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).....	6
V.1.4 Espectroscopia de energía dispersada (EDS) en SEM y HR TEM.....	6
V.2 Caracterización de tipo óptico	5
V.2.1 Espectroscopia de UV -VIS	6

V.2.2 Fotoluminiscencia (PL)	6
V.3 Caracterización de tipo eléctrico	5
V.3.1 Mediciones de efecto Hall	6
V.3.2 Graficas I-V	6
Conclusiones	4
Bibliografía	4
Anexos	4

Índice de figuras

Figura 1.1. Sitios con simetría C_2 y C_{3i} presentes en la estructura cristalina del Y_2O_3 .

Figura 1.2. Espectro de absorción y emisión fotoluminiscente de $Sm^{3+}: Y_2O_3$ dopado al (2%_{mol} Sm^{3+}) obtenido por síntesis asistida por microondas en etanol y tratado térmicamente a 1000 °C. La λ_{exc} fue de 366 nm. La emisión es debido a las transiciones radiativas $^4G_{5/2}$ a 6H_J (Donde $J=5/2, 7/2, 9/2$ y $11/2$).

Figura 1.3. Esquema de niveles de energía del ion Sm^{3+} incorporado en una red de Y_2O_3 . Las flechas en negro indican las transiciones radiativas, en cambio, las flechas en color gris indican las transiciones involucradas en el proceso de relajación cruzada.

Figura 1.4 Estructura hexagonal tipo wurzita del ZnO.

Figura 2.1. Mecanismos básicos de luminiscencia en centros ópticamente activos: a) Excitación directa, b) Excitación vía sensibilizador.

Figura 2.2. Descripción grafica del desplazamiento de Stokes.

Figura 2.3. Forma de los orbitales f.

Figura 2.4. Desdoblamiento de los orbitales f cuando un ion lantánido se aloja dentro de una red cristalina.

Figura 2.5 Una molécula de agua en un campo eléctrico oscilante.

Figura 2.6. Esquema de la difracción de rayos X.

Figura 2.7. Esquema de la microscopia electrónica de barrido.

Figura 2.8. Esquema que muestra la formación de los rayos X característicos de cada elemento

Figura 3.1 Mezcla de reacción antes (a) y después de irradiar con microondas (b). Viales de reacción G-30 fueron usados como recipientes de reacción.

Figura 3.2 Reactor mono modal de microondas Monowave 300 de la marca Anton Paar.

Figura 3.3 Evolución de la temperatura (Línea amarilla), presión (Línea verde) y potencia de microondas (Línea azul) con respecto al tiempo de reacción.

Figura 3.4. a) Estructura del dispositivo basado en uniones p-n de ZnO. b) Imagen tomada al dispositivo formado por spin coating sol gel basado en ZnO.

Figura 4.1 Difractograma de rayos X de muestras de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidas a distintas temperaturas de síntesis.

Figura 4.2 Difractograma de rayos X de muestras de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidas a distintas temperaturas de síntesis.

Figura 4.3 Espectros de infrarrojo de materiales híbridos benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidos a distintas temperaturas de síntesis y la estructura química propuesta del producto obtenido. Los materiales fueron dopados con el 1% mol de Sm^{3+} .

Figura 4.4. Espectros de infrarrojo de nano híbridos benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$: a) Obtenidos a 270 °C, b) Calcinados a 1000 °C.

Figura 4.5. Micrografías de SEM obtenidas de materiales híbridos benzoato – $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidos a distintas temperaturas de síntesis.

Figura 4.6. Imágenes de HRTEM de nanohíbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidos a distintas temperaturas de síntesis.

Figura 4.7. Imágenes de HR-TEM de nano híbridos benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidos a distintas temperaturas de síntesis en alcohol bencílico. Las imágenes fueron tomadas a una amplificación mayor para observar las lamelas presentes en el material híbrido.

Figura 4.8. Patrones de difracción de electrones obtenidos de materiales híbridos benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidos a 3 temperaturas de síntesis distintas. El voltaje del haz de electrones fue de 200 kV.

Figura 4.9. a) Imágenes de HR-TEM de nanopulvos de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidos después de la calcinación. b) Patrón de difracción de electrones obtenido de la muestra calcinada a 1000 °C. c) Imagen a mayor amplificación de una nanopartícula de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ obtenida a 1000 °C.

Figura 4.10. a) Análisis elemental sobre la superficie de una nanopartícula de material híbrido benzoato-Sm: Y_2O_3 . b) Espectro obtenido del análisis elemental realizado sobre la superficie de una nanopartícula.

Figura 4.11. a) Análisis elemental realizado de manera lineal sobre la superficie de una nanopartícula de material híbrido benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. b) Perfil de elementos obtenido después de hacer el análisis elemental.

Figura 4.12. a) Análisis elemental sobre la superficie de una nanopartícula de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. b) Espectro obtenido del análisis elemental realizado sobre la superficie de una nanopartícula.

Figura 4.13. a) Análisis elemental realizado de manera lineal sobre la superficie de una nanopartícula de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. b) Perfil de elementos obtenido después de hacer el análisis elemental.

Figura 4.14. Espectro de excitación fotoluminiscente de materiales híbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. La medición fue hecha a 298 K.

Figura 4.15. Espectro de emisión fotoluminiscente de materiales híbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ sintetizados a distintas temperaturas con asistencia de microondas. La λ_{exc} usada en todos los casos fue de 292 nm. La medición fue hecha a 298 K.

Figura 4.16. Espectro de emisión fotoluminiscente variando la concentración del ion activador Sm^{3+} . La λ_{exc} es de 292 nm. Todos los materiales fueron sintetizados a 270 °C en alcohol bencílico. La medición fue hecha a 298 K.

Figura 4.17. Espectro de excitación fotoluminiscente de nanopulvos de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ calcinados a 1000 °C. El espectro fue obtenido monitoreando la emisión en 608 nm. La concentración de Sm^{3+} en la muestra fue de 0.5 %_{mol}. La medición fue hecha a 298 K.

Figura 4.18. Espectro de emisión fotoluminiscente de nanopulvos de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ calcinados a 1000 °C como función de la concentración del ion activador Sm^{3+} en las muestras. La longitud de onda de excitación fue de 366 nm para todos los casos. La medición fue hecha a 298 K.

Figura 4.19 Espectro de emisión catodoluminiscente de nanopulvos de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ variando el voltaje de aceleración de los electrones. La concentración de Sm^{3+} en la muestra fue de 0.5%_{mol}.

Figura 4.20 Espectro de emisión catodoluminiscente de pulvos de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ como función de la concentración del ion activador Sm^{3+} . El voltaje de aceleración de los electrones se mantuvo en 5 kV.

Figura 4.21. Imagen tomada sobre una muestra de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ cuya concentración del ion activador es de 0.5%_{mol}. El voltaje de aceleración usado es de 5 kV.

Figura 5.1 Difractogramas de capas: a) ZnO Puro, b) (Ag, N): ZnO, c) Al: ZnO y d) (Al, N): ZnO.

Figura 5.2. Micrografías obtenidas por SEM de capas delgadas de: a) ZnO Puro, b) Al: ZnO, c) (Ag, N): ZnO y d) (Al, N): ZnO.

Figura 5.3. Imágenes de HR-TEM de polvos de: a y b) (Al, N): ZnO y d y e) (Ag, N): ZnO. Las figuras c y f son los patrones de difracción de electrones de polvos de: c) (Al, N): ZnO y d) (Ag, N): ZnO.

Figura 5.4. Análisis EDAX hecho en SEM sobre capas delgadas de: a) (Ag, N): ZnO y b) (Al, N): ZnO.

Figura 5.5. Espectros de Análisis de Rayos X dispersados (EDAX) obtenidos en HR-TEM de capas de: a) (Al, N): ZnO y b) (Ag, N): ZnO.

Figura 5.6. Mapping elemental de una nanopartículas obtenida de una capa de (Al, N): ZnO.

Figura 5.7. Grafica del coeficiente de absorción óptica como función de la longitud de onda de capas de (Ag,N): ZnO calentadas a diferentes temperaturas. El espesor de ambas capas es de aproximadamente 426 nm.

Figura 5.8 Capas de (Ag, N): ZnO calentadas a la temperatura de secado (150 °C) y a 500 °C. La coloración de las capas calentadas a 150 °C desaparece debido a la incorporación de Ag en la red cristalina del ZnO.

Figura 5.9. Grafica del coeficiente de absorción óptica como función a la longitud de onda para capas de: a) ZnO, b) Al: ZnO, c) (Al, N): ZnO y d) (Ag,N): ZnO. Las muestras fueron calentadas a 500 °C.

Figura 5.10 Gráficos de Tauc para la determinación del band gap óptico de a) Capas de ZnO, b) Capas de Al: ZnO, c) (Al, N): ZnO y d) (Ag, N): ZnO.

Figura 5.11 Espectros de transmisión para capas de ZnO, Al: ZnO, (Al, N): ZnO y (Ag, N): ZnO.

Figura 5.12. Espectros de emisión fotoluminiscente de: a) Capas delgadas de ZnO, Al: ZnO, (Al, N): ZnO y (Ag, N): ZnO obtenidas por síntesis química sol gel, b) Capas delgadas de Al: ZnO. La longitud de onda de excitación en todos los casos fue de 330 nm.

Figura 5.13 Grafica I-V obtenida de capas de ZnO puro y (Ag, N): ZnO

Figura 5.14 Graficas I – V obtenidas para capas de: a) Al: ZnO y b) (Al, N): ZnO

Figura 5.15 Graficas I-V obtenidas de uniones p-n basadas en ZnO: a) Al: ZnO/ (Al, N): ZnO y b) Al: ZnO/ (Ag, N): ZnO.

Índice de tablas

Tabla 2.1. Clasificación de la luminiscencia según el tipo de excitación

Tabla 4.1 Análisis elemental EDS de nano híbridos Benzoato-Sm³⁺: Y₂O₃ obtenido a distintas temperaturas de síntesis.

Tabla 4.2. Asignación de los picos de emisión a las transiciones electrónicas correspondientes en el espectro de emisión cátodoluminiscente mostrado en la figura 4.19.

Tabla 5.1. Análisis EDAX realizado en SEM sobre capas de ZnO tipo “p”

Tabla 5.2 Análisis EDAX realizado en HR-TEM sobre polvos obtenidos de capas de (Al, N): ZnO y (Ag, N): ZnO.

Tabla 5.3 Posición del pico excitónico para capas de ZnO

Tabla 5.4 Resumen de propiedades eléctricas determinadas por medio de Efecto Hall para capas de tipo “p” y “n” de ZnO. Las mediciones se efectuaron a 298 K.

RESUMEN

Películas de ZnO dopadas con Al^{3+} , N^{3-} and Ag^{1+} fueron depositadas por medio de spin coating. Estas fueron obtenidas utilizando precursores en solución basados en la síntesis química sol-gel. Cuando las capas de ZnO son dopadas con el ion Al^{3+} se obtienen capas de tipo “n” El “band gap” óptico para este material ($E_g=3.2967$ eV) esta desplazado hacia energías mayores con respecto al “band gap” del ZnO puro ($E_g=3.2712$ eV) debido a la presencia del efecto Moss Burstein.

Al usar un co dopado Al-N y Ag-N, las capas presentaron una conductividad eléctrica tipo “p”, la cual fue comprobada por mediciones de efecto Hall y la prueba de la punta caliente. La incorporación de los dopantes Al-N y Ag-N fue confirmada por medio de EDS en HR-TEM. Todas las capas conductoras de ZnO presentaron un efecto de “wrinkling” debido a la presencia de monoetanolamina, así como del proceso de secado. Por medio de difracción de rayos X se observó que las capas presentaron policristalinidad con un crecimiento preferencial en la dirección (002). Las capas de ZnO obtenidas mostraron una transparencia promedio del 80 % en la región visible. Todas las muestras presentaron luminiscencia debido a la emisión entre los límites de banda y procesos de recombinación de excitones.

Dos tipos de uniones p-n basadas en ZnO fueron formadas usando “spin coating” sol gel: Al: ZnO/ (Al, N): ZnO y Al: ZnO/ (Ag, N): ZnO. Ambos dispositivos formados mostraron un comportamiento rectificante según como lo sugieren los gráficos de corriente contra voltaje. También se llevó a cabo la síntesis asistida por microondas de materiales híbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ en alcohol bencílico. Estos materiales crecen en forma de lamelas constituidas de una fase orgánica y una inorgánica. En todos los materiales híbridos sintetizados se detectó la presencia del ion Sm^{3+} por medio de análisis elemental de EDS.

La luminiscencia en materiales híbridos consiste en la excitación directa de los anillos aromáticos de benzoato, cuya energía es transferida hacia los estados excitados del ion Sm^{3+} por medio del fenómeno conocido como “Efecto antena”. Como lo revelaron las mediciones de fotoluminiscencia. Donde se muestra que la longitud de onda de excitación fue de 292nm y la longitud de onda de emisión principal fue de 610nm que corresponde a la transición $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$. Además de las otras longitudes de onda tal como 567, 651, y 713nm y que están asociadas a las transiciones intraconfiguracionales $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ ($J=5/2, 9/2$ y $11/2$) respectivamente del ion Sm^{3+} . Al variar la concentración del ion ópticamente activo Sm^{3+} se observó que la emisión es inhibida por medio de “Cross-Relaxation” a concentraciones mayores del 1% mol.

Al eliminar la parte orgánica de los materiales híbridos, las propiedades tanto ópticas como estructurales cambian. La luminiscencia es debida a las transiciones intraconfiguracionales característicos en los niveles del ion Sm^{3+} , siendo la transición más intensa ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ la cual produce una emisión con longitud de onda de 610nm. Sin embargo, el “quenching” de concentración debido a la relajación cruzada se da a concentraciones mayores al 0.5% mol, lo cual se debe a la eliminación de los anillos aromáticos.

La emisión cátodoluminiscente es muy semejante a la fotoluminiscente debido a que presenta los mismos picos desdoblados en $J+1/2$. El máximo de emisión se localizó en 608 nm, debido a la transición ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$. La concentración del ion activador a la cual se obtuvo mayor intensidad de emisión fue de 0.5% mol. Por encima de esta concentración se presenta inhibición de la emisión luminiscente.

Abstract

Al³⁺, N³⁻ and Ag¹⁺ doped ZnO films were deposited by spin coating using a precursor's solution based sol-gel chemical synthesis. When ZnO films are doped with Al³⁺, the films are n-type conducting, for this material the $E_g = 3.2967$ eV band gap value was obtained. It was found that this value was shifted towards higher energies with respect to the pure ZnO band gap (eV $E_g = 3.2712$) due to the presence of the Moss Burstein effect.

When ZnO films were co-doped with Al-N and Ag-N, they showed a p-type conductivity which was ascertained by Hall and hot probe measurements. The incorporation of dopants Al-N and Ag-N was confirmed by EDS in HR-TEM. All conductive films of ZnO showed a wrinkling effect due to the presence of monoethanolamine as well as the drying process. By means of X-ray diffraction the films showed poly crystallinity and present a (002) preferential orientation. Also showed an average 80% transparency in the visible region. All samples showed luminescence due to the emission between the band limits and exciton recombination processes. Two types based on ZnO p-n junctions were formed using spin coating sol gel: Al: ZnO / (Al, N): ZnO and Al: ZnO / (Ag, N): ZnO. Both devices showed formed by rectifying behavior as suggested by the current versus voltage graphs.

It was also carried out, microwave-assisted synthesis of hybrid materials such as Benzoato- Sm³⁺: Y₂O₃ in benzyl alcohol. These materials were grown as lamellae that consist of organic and inorganic phase. In all hybrid materials synthesized have presented Sm³⁺ ion, it was detected by EDS elemental analysis.

Luminescence on these hybrid materials was due to the direct excitation of the benzoate aromatic rings, whose energy was transferred to the Sm³⁺ excited states through the phenomenon known as antenna effect. It was revealed by photoluminescence measurements. In addition, these were shown that the excitation wavelength was at 292nm and the main emission wavelength was at 610nm, this peak was dominant associated with the transition $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$. Also to other wavelengths as 567, 651 and 713nm and are associated with transitions intraconfigurational $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J = 5/2, 9/2$ and $11/2$) respectively into Sm³⁺ ion. Furthermore, a quenching concentration was observed at concentrations greater than 1% mol.

By removing the organic part of the hybrid materials, both optical and structural properties are changed. The emission observed has the spectral characteristics typical of radiative transitions among the electronic energy levels associated with Sm³⁺ ion. However, the quenching concentration due to cross relaxation, it was found that at concentrations greater than 0.5 mol% occurs, which is due to the elimination of the aromatic rings.

The cathodoluminescent spectra is very similar to the photoluminescent spectra because it has the same peaks unfolded in $J + 1/2$. The emission maximum is located at 608 nm, due to the transition ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$. The concentration of activator ion to which higher emission intensity was obtained was 0.5 mol%. Above this concentration the inhibition of luminescent emission occurs.

Capítulo I

Introducción

El desarrollo de nuevas tecnologías y el impacto que estas han generado en la sociedad, han sido producto de un arduo trabajo de investigación y desarrollo por parte de la comunidad científica a nivel mundial. Pero todo este desarrollo ha sido posible gracias al descubrimiento y uso de nuevos materiales funcionales, con propiedades tan únicas que han impactado al ser humano. No podríamos concebir la vida cotidiana como tal sin el uso de computadoras, teléfonos inteligentes, tabletas electrónicas, pantallas de televisión basadas en OLED's, etc. Entre los tipos de materiales que han tenido gran aplicación comercial destacan los materiales luminiscentes así como los conductores transparentes conductores.

El uso de materiales luminiscentes se conoce desde el siglo XVII, con la llamada piedra de Bologna, la cual presentaba una particular emisión de luz amarilla cuando era expuesta a la luz solar. Su uso estaba limitado a la ornamentación. Con forme al paso de los años y a llegada de nuevos descubrimientos científicos y tecnológicos, los materiales luminiscentes han sido pieza clave para el desarrollo de nuevas tecnologías de iluminación (Como las lámparas ahorradoras de energía y los LED's), electrónica (Televisores, teléfonos celulares, etc.), medicina (Equipos de rayos X, marcadores de células, etc.), así como en otros campos ^[1], especialmente aquellos materiales dopados con iones de la serie de los lantánidos. Los fósforos luminiscentes basados en iones lantánidos presentan una pureza de color excepcional debido a que presentan bandas de emisión como de líneas debido a sus transiciones interconfiguracionales f-f, cuyas aplicaciones han abarcado muchas áreas.

Paralelamente, el desarrollo de nuevos materiales con alta transparencia y alta conductividad eléctrica, han catapultado el desarrollo de nuevos materiales transparentes conductores. Este tipo de materiales se conocen desde principios del siglo XX, siendo el ITO (Oxido de indio y estaño), uno de los TCO's mas conocidos y con aplicaciones variadas. El desarrollo de las pantallas táctiles (Como en el caso de teléfonos inteligentes, computadoras, tabletas electrónicas, etc), celdas solares, entre otras tecnologías, han sido posibles gracias al descubrimiento de óxidos transparentes conductores. Sin embargo, la mayoría de los TCO's que se conocen presentan conductividad tipo "n", por ello es preciso desarrollar TCO's con conductividad de tipo "p" para el desarrollo de la electrónica transparente. ^[2,3, 4]. Sin embargo, es preciso encontrar nuevas formas de obtener materiales funcionales, con lo cual se pueda abatir el costo de producción, sin perder sus características únicas que presentan dichos materiales.

El presente trabajo forma parte de un proyecto de investigación a mediano plazo, que tiene como objetivo la obtención de dispositivos funcionales usando óxidos transparentes

conductores, así como fósforos luminiscentes dopados con iones lantánidos, con el propósito de evaluar sus propiedades tanto ópticas como eléctricas.

Para ello se ha propuesto la síntesis química asistida por microondas de materiales híbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ y de nanopulvos de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, y su caracterización óptica y estructural, ya que existen pocas investigaciones sobre el dopado del Y_2O_3 con el ion activador Sm^{3+} , cuya emisión en el rojo naranja del espectro electromagnético es vital para cierto tipo de aplicaciones.

Por otro lado se evaluarán las propiedades de capas conductoras de ZnO, contemplando el uso de tres tipos distintos de dopantes (Al^{3+} , Al-N y Ag-N), con el único propósito de observar la variación en sus propiedades ópticas, estructurales y eléctricas. Estas capas conductoras de ZnO han sido depositadas por medio de spin coating sol gel, ya que este método permite obtener capas depositadas sobre superficies grandes a un bajo costo de producción, y que además no requiere del uso de altos vacíos para realizar el depósito.

En el *Capítulo I* se hace una breve revisión bibliográfica del estado del arte sobre la obtención de Y_2O_3 y su dopado con el ion Sm^{3+} , así como de los trabajos de investigación que se han hecho acerca de capas de ZnO con conductividad tipo “p” y “n”.

En el *Capítulo II* se describe algunos conceptos básicos y teoría sobre luminiscencia, óxidos transparentes conductores, síntesis asistida por microondas, síntesis química sol gel, técnica de spin coating y una breve reseña sobre las técnicas de caracterización instrumental usadas en esta tesis.

En el *Capítulo III* se presenta la metodología experimental desarrollada para la obtención de materiales híbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, nanopulvos de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ y capas conductoras de ZnO dopado. Así mismo se mencionan los equipos usados en la caracterización de los materiales mencionados.

En el *Capítulo IV* se muestran resultados obtenidos sobre la caracterización estructural y óptica de materiales híbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ y de nanopulvos de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, así como la discusión de los mismos para comprender la serie de resultados obtenidos.

En el *Capítulo V* se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de tipo estructural, óptico y eléctrico de capas conductoras de ZnO. Asimismo se hará un análisis de los efectos de los dopantes en la conductividad eléctrica del ZnO y se llevará a cabo la discusión de los resultados obtenidos.

En el *Capítulo VI* se presentan las conclusiones obtenidas después de llevar a cabo el análisis de los resultados obtenidos y los trabajos posteriores que se desarrollarían con respecto a esta línea de investigación.

I.1 Revisión bibliográfica sobre la obtención de polvos y capas delgadas de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$

A grandes rasgos, la emisión de un material luminescente puede ser debida a la recombinación radiativa cerca de las bandas (luminiscencia intrínseca), así como la emisión de luz debido a la relajación radiativa entre los niveles excitados y basales ciertos átomos de impureza, conocidos como centros ópticos (luminiscencia extrínseca) ^[5].

Particularmente en el caso de la luminiscencia extrínseca, un ion ópticamente activo se aloja en la red cristalina de un material huésped, por lo cual, muchos materiales han sido propuestos, en función de la aplicación y las condiciones de operación del dispositivo donde serán empleados.

Uno de esos materiales que suelen usarse como redes huéspedes de iones ópticamente activos es el Y_2O_3 , que es un material que presenta una alta región de transparencia, desde 0.2-8 μm , además un band gap óptico de 5.6 eV, lo cual ubica a este material como un aislante eléctrico, y un alto índice de refracción (~ 1.8). Dado que su punto de fusión es bastante elevado (2400 °C), presenta una gran estabilidad química y térmica ^[6, 7].

El Y_2O_3 es un material candidato para este tipo de aplicaciones, ya que tiene una energía fonónica relativamente baja (430-550 cm^{-1}), lo cual garantiza un aumento en la probabilidad de obtener transiciones radiativas, por lo que se tiene en cierta manera control de los procesos de inhibición de la emisión por fonones, y por tanto, tener un rendimiento cuántico elevado ^[5].

El Y_2O_3 presenta varias fases, siendo la más común la fase cubica centrada en el cuerpo, que presenta un grupo espacial Ia-3, con una constante de red de 10.68 Å. La celda unitaria de la itria presenta 16 moléculas de Y_2O_3 como $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{16}$. Cada celda tiene 48 sitios de aniones O^{2-} y 32 sitios de cationes Y^{3+} , de los cuales, 8 de ellos presentan centros con simetría C^{3i} y 24 con simetría C^2 que es un sitio no centro simétrico (ver Figura 1.1) ^[5, 8]. Esto es importante, ya que algunos iones lantánidos presentan transiciones hipersensitivas, las cuales dependen fuertemente de los sitios cristalográficos que ocupan estos iones en las redes cristalinas.

Este material presenta un amplio rango de usos, como aislante dieléctrico en equipos electroluminescentes, como guía de onda, sensores, como aislante y como cerámico ^[9]. Sin embargo, una de sus aplicaciones más conocidas es como material huésped de iones de la serie de los lantánidos, siendo el material más conocido el $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, el cual presenta

emisión en el rojo, y que es usado en tubos de rayos catódicos, y que tiene potencial para ser usado en displays de emisión de campo^[10].

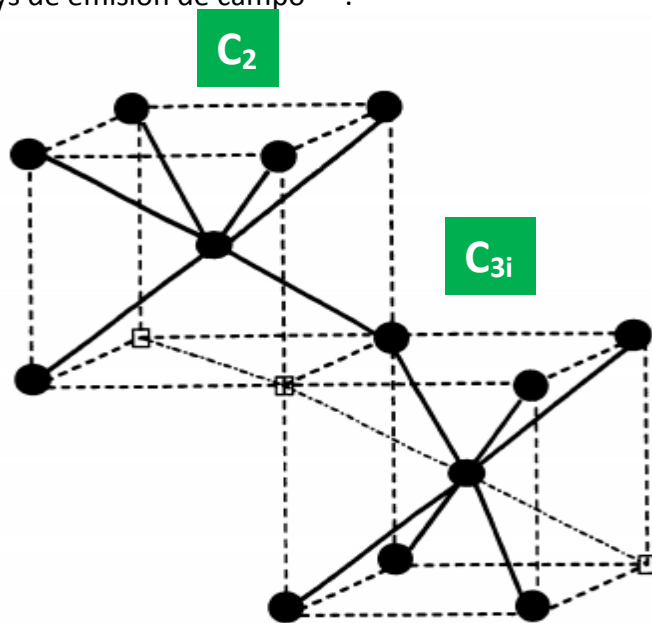


Figura 1.1. Sitios con simetría C² y C³ⁱ presentes en la estructura cristalina del Y₂O₃.

Diferentes tipos de síntesis han sido empleadas para obtener polvos de Eu³⁺:Y₂O₃, entre las cuales destacan el método de precipitación, síntesis electroquímica, sol gel, spray pirolisis, método de combustión, síntesis hidrotermal/ solvotermal y síntesis asistida por microondas, llegando a obtener distintas morfología de partícula, que van desde los nanotubos, nanowires, nanorods y nanobelts^[11,12].

Sin embargo, la mayoría de esas técnicas requiere que el polvo sea tratado térmicamente a temperaturas cercanas a los 1000 °C para obtener la fase cristalina del material, además de que algunas requieren un consumo de tiempo elevado. Sin embargo, la síntesis de microondas ha ido ganando terreno, ya que es un medio de calentamiento más efectivo, además de que no consume mucho tiempo, es decir, las síntesis son más rápidas^[11,12]. Sin embargo, la necesidad de altas temperaturas es necesaria para alcanzar la fase cristalina del Y₂O₃.

Por otra parte, Niederberger, Pinna y Garnweitner, así como sus respectivos grupos de investigación han llevado a cabo la síntesis de materiales con excelente cristalinidad y control del tamaño de partícula usando síntesis no acuosa en alcohol bencílico. Para ello, alcoхidos, acetatos, acetilacetatos, e incluso cloruros, han sido disueltos en alcohol bencílico bajo condiciones anhidras, llegando a obtener una gama de materiales que van desde el TiO₂, ZnO, así como óxidos mixtos. Este grupo de investigación llevo a cabo la síntesis no acuosa de Eu³⁺:Y₂O₃ en alcohol bencílico, llegando a obtener materiales híbridos

orgánico inorgánico de benzoato- $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, observando la formación de lamelas. Este material presenta buenas propiedades ópticas, ya que la emisión del material cuando es dopado con Eu^{3+} es en la región roja del espectro electromagnético. Al calentar estos materiales híbridos por encima de los 500°C , la fase cubica centrada en el cuerpo es obtenida^[13].

Varios de los iones de la serie de los lantánidos han sido ocupados para dopar al Y_2O_3 , siendo el Eu^{3+} e que más se ha empleado, sin embargo, iones como Sm^{3+} no han sido totalmente explorados. La emisión de luz debido al ion Sm^{3+} es generalmente en la región rojo-naranja de espectro electromagnético, debido a las transiciones electrónicas $^4\text{G}_{5/2}$ a $^6\text{H}_J$ (Donde $J=5/2, 7/2, 9/2$ y $11/2$) tal y como se muestra en la figura 1.2. Sin embargo, uno de los fenómenos que más se presentan en los materiales dopados con Sm^{3+} es la inhibición de la emisión por procesos de cross-relaxation. Este proceso se presenta a cuando la concentración es relativamente alta, a modo de que exista transferencia de energía entre iones de Sm^{3+} , es decir, que la energía que emite un ion de manera radiativa es absorbido por un átomo vecino para ser excitado a niveles mas altos. Este proceso se presenta entre los niveles $^4\text{G}_{5/2}$ a $^6\text{F}_J$ ($J= 5/2, 7/2, 9/2$ y $11/2$) como nivel donante a los niveles aceptores $^6\text{H}_{5/2}$ a $^7\text{F}_J$ ($J= 5/2, 7/2, 9/2$ y $11/2$), tal y como se muestra en la figura 1.3.

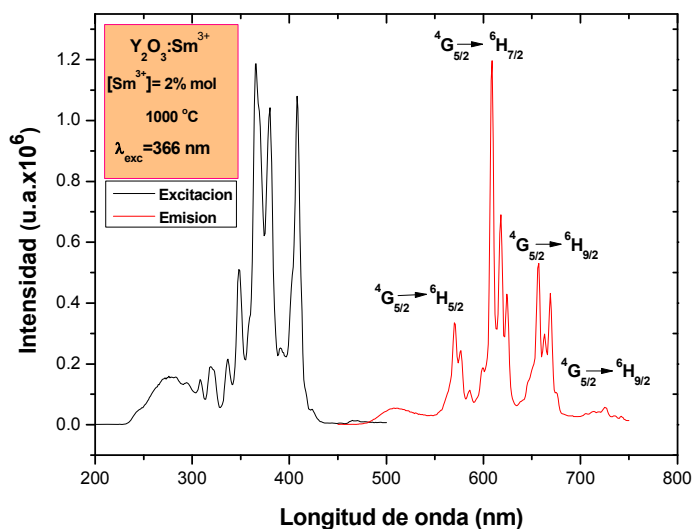


Figura 1.2. Espectro de absorción y emisión fotoluminiscente de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ dopado al (2%mol Sm^{3+}) obtenido por síntesis asistida por microondas en etanol y tratado térmicamente a 1000°C . La λ_{exc} fue de 366 nm. La emisión es debido a las transiciones radiativas $^4\text{G}_{5/2}$ a $^6\text{H}_J$ (Donde $J=5/2, 7/2, 9/2$ y $11/2$).

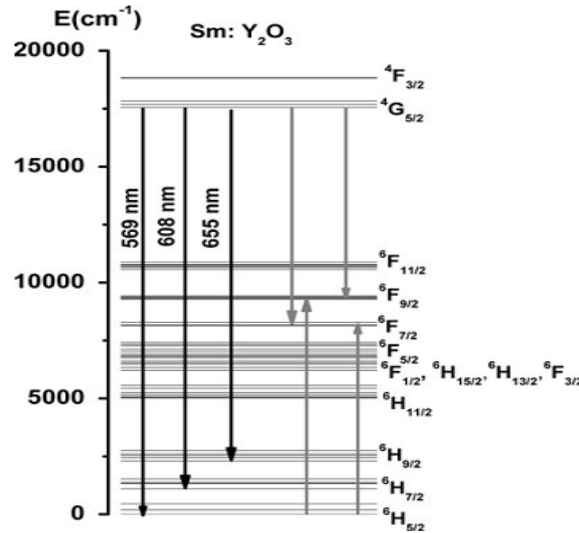


Figura 1.3. Esquema de niveles de energía del ion Sm³⁺ incorporado en una red de Y₂O₃. Las flechas en negro indican las transiciones radiativas, en cambio, las flechas en color gris indican las transiciones involucradas en el proceso de relajación cruzada ^[15].

Sin embargo, el creciente interés por la emisión del ion Sm³⁺ se debe a la creciente necesidad de encontrar láseres con emisión en longitud de onda de 400 nm, lo cual hace que el ion Sm³⁺ sea un potencial candidato para esta aplicación ^[14]. Es por eso que se llevó a cabo un estudio de las propiedades de materiales híbridos de benzoato- Sm³⁺: Y₂O₃ y de nanopulvos de Sm³⁺: Y₂O₃ usando síntesis asistida por microondas, ya que no hay trabajos en la literatura sobre este material sintetizado por esta técnica.

I.2 Revisión bibliográfica sobre la obtención de capas conductoras de ZnO

ZnO es un material semiconductor con un band gap de 3.37 eV y una energía de excitón enlazado de 60 meV, cuya transparencia abarca toda la región visible del espectro. Este material presenta una estructura hexagonal tipo wurzita, tal y como se muestra en la figura 1.4. Entre sus aplicaciones más conocidas destacan los diodos emisores de luz en longitud de onda corta, fotodetectores, celdas solares, OLED's y en electrónica flexible ^[16, 17].

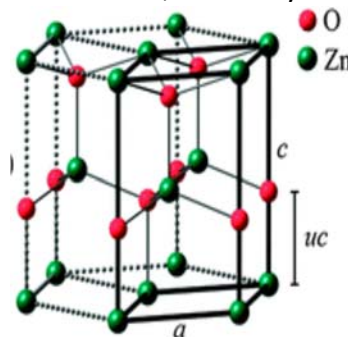


Figura 1.4 Estructura hexagonal tipo wurzita del ZnO.

Generalmente, ZnO sin dopar presenta conductividad tipo “n” debido a la presencia defectos en su estructura cristalina tales como vacancias de oxígeno (V°) y átomos de zinc intersticiales (Zn^i), y el valor de su conductividad incrementa por la adición ciertas impurezas tales como Al, In y Ga obteniendo mínimos de resistividad de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, lo cual hace que el ZnO dopado una alternativa económica para sustituir al ITO (In: SnO_2)^[18].

Sin embargo, para poder realizar avances en la elaboración de dispositivos basados en ZnO es necesario encontrar una estrategia óptima para tener ZnO con conductividad de tipo “p”^[19]. Este tipo de conductividad es poco común ya que es necesario reducir las vacancias de oxígeno así como la adición de ciertas impurezas donantes. Aunque se ha logrado una conductividad de tipo “p” usando impurezas tales como Li, K, Ag, N, entre otras, el carácter “p” se pierde con respecto al tiempo debido a la presencia de mecanismos de auto compensación, así como una baja solubilidad de las impurezas aceptaras^[19, 20].

Recientemente se ha demostrado teóricamente (First principle calculations) que es posible obtener el carácter tipo “p” en ZnO por medio de un co-dopado dual, tales como Al-N y Ag-N, que ha demostrado resultados prometedores en cuanto a la estabilidad del carácter tipo “P” con respecto al tiempo. Este comportamiento ha sido discutido y existe una teoría de que el carácter tipo “p” se debe a la formación de un aceptor dual, además de que por cálculos teóricos se ha demostrado que hay un desplazamiento de la banda de valencia a mayores energías, lo cual provoca que los niveles aceptores se encuentren a mayor profundidad y por lo tanto la concentración de huecos incrementa^[21]. Es por ello que en este trabajo de investigación se llevó a cabo la obtención de capas delgadas de ZnO de tipo “p” por medio de co-dopados Ag-N y Al-N, para posteriormente llevar a cabo el diseño de un dispositivo basado en ZnO.

I.3 Objetivos

- Obtener polvos luminiscentes de $\text{Sm}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ y materiales híbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ usando síntesis asistida por microondas usando alcohol bencílico como solvente.
- Determinar las condiciones experimentales para la síntesis de $\text{Sm}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ y de materiales híbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$.
- Caracterizar óptica y estructural de los polvos de $\text{Sm}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ y de materiales híbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$, a fin de evaluar sus propiedades luminiscentes, y determinar la estructura del producto final.

- Obtener capas de ZnO tipo “p” a partir de un co-dopado Ag-N y Al-N por medio de síntesis sol-gel.
- Obtener capas de ZnO tipo “n” con conductividad alta por medio de un doping con Al por medio de síntesis sol-gel.
- Caracterizar óptica y estructuralmente las capas de ZnO tipo “n” y “p” obtenidas por medio de síntesis sol-gel.
- Realizar el diseño, construcción y caracterización de uniones p-n basadas en ZnO.

Bibliografía Capítulo I

[1] C. Feldmann, T. Jüstel, C.R. Ronda, P. J. Schmidt. (2003), *Adv. Funct. Mater.*, 13, No. 7, 511-516.

[2] E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins. (2012), *Adv. Mater.*, 24, 2945-2986.

[3] C.I. Bright, D. M. Mattox, V. H. Mattox. (2007), *50 Years of Vacuum Coating Technology and the Growth of the Society of Vacuum Coaters*, Society of Vacuum Coaters, Chapter 7, 38-45.

[4] H. Hosono. (2007), *Thin Solid Films*, 515, 6000-6014.

[5] G. Alarcón-Flores, (2011), *Síntesis de películas delgadas y polvos luminiscentes de óxido de itrio impurificado con tierras raras*.

[6] G. Kumar Das, T. T. Yang Tan. (2008), *J. Phys. Chem. C*, 112, 11211-11217.

[7] T. S. Atabaev, H. H. T. Vu, H. K. Kim, Y. H. Hwang. (2012), *J. Kor. Phys. Soc.*, 60, No. 2, 244-248.

[8] R. Withnall, J. Silver, (2012), *Handbook of Visual Display Technology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1020-1028.

[9] S. Zhong, S. Wang, H. Xu, H. Hou, Z. Wen, P. Li, S. Wang, R. Xu. (2009), *J. Mater. Sci.*, 44, 3687-3693.

[10] A.V. Murugan, A. K. Viswanath, V. Ravi, B. A. Kakade, V. Saaminathan. (2006), *Appl. Phys. Lett.*, 89, 123120, 1-3.

- [11] A.P. de Moura, L.H. de Oliveira, E.C. Paris, M.S. Li, J. Andrés, J.A. Varela, E. Longo, I.L.V. Rosa, (2011), *J. Fluorsc.*, 21, 1431-1438.
- [12] S. Zhong, J. Chen, S. Wang, Q. Liu, Y. Wang, S. Wang. (2010), *J. All. Comp.*, 492, 322-325.
- [13] N. Pinna, M. Niederberger, (2009), *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents . Synthesis, formation, assembly and application*, Springer Verlag.
- [14] C. Gheorghe, A. Lupei, V. Lupei, L. Gheorghe, (2012), *Optoelect. Adv. Mater.*, 6, 44-48.
- [15] A. Lupei, C. Tiseanu, C. Gheorghe, F. Voicu, (2012), *Appl. Phys. B.*, 108, 909-918.
- [16] K. Ellmer, A. Klein.(2008), *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1-27.
- [17] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, (2015), *Superlattices and Microstructures*, 85, 101-111
- [18] A. A. Al-Ghamdi, O. A. Al-Hartomy, M. El Okr , A.M. Nawar, S. El-Gazzar, F. El-Tantawy d, F. Yakuphanoglu, (2014), *Spectrochimica Acta Part A*, 131, 512-517.
- [19] H. Morkoç, Ü. Özgür. *Zinc Oxide. Fundamentals, Materials and Device Technology*. (2009), Wiley-VCH, 245-264.
- [20] M. B. Islam, M. M. Rahman, M.K.R. Khan, M.A. Halim, M.A. Sattar, D. K. Saha, M.A. Hakim. *Appl. Surf. Sci.* (2012), 258, 9604-9609.
- [21] L. Duan, P. Wang, X. Yu, X. Han, Y. Chen, P. Zhao, D. Li, R. Yao. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2014), 16, 4092-4097

Capítulo II

Fundamentos teóricos

II.1 Consideraciones generales sobre la luminiscencia de materiales

De manera general, cuando hablamos de luminiscencia nos referimos al fenómeno de emisión de luz por un material cuando este es excitado con una fuente de energía, que dependiendo del tipo de energía de excitación, podemos tener distintos tipos de luminiscencia, como se muestra en la tabla 2.1. Al material que presenta estas propiedades se le conoce como fosforo. Este tipo de fenómeno son particulares de la naturaleza, las auroras boreales, las luciérnagas, así como algunos peces en la profundidad del océano, son claro un claro ejemplo^[1, 2].

Proceso Luminiscente	Fuente
Fluorescencia	Luz
Fosforescencia	Luz
Cataliluminiscencia	Reacción química
Termiluminiscencia	Calor
Electroluminiscencia	Campo eléctrico

Tabla 2.1. Clasificación de la luminiscencia según el tipo de excitación^[2]

Un material luminiscente presenta fluorescencia cuando su tiempo de decaimiento, es decir, el tiempo en el que un electrón pasa del estado basal al excitado, sea corto (en la escala de los nanosegundos). Un material luminiscente presentara fosforescencia cuando su tiempo de decaimiento sea largo (tiempos largos, incluso del orden de horas o días). Esta cuestión sobre los tiempos del proceso de luminiscencia son importantes, ya que dependiendo el tiempo será la aplicación del material. Materiales con tiempo de decaimiento corto son útiles para aplicaciones en la tecnología LASER, mientras que tiempos de decaimiento largo son útiles en señalamientos^[1, 3].

La emisión de luz debido a un material se debe a la relajación radiativa entre niveles energéticos, y puede ser de dos clases, ya sea debido a niveles producidos por defectos superficiales, band gap, etc., o bien, por ciertos elementos químicos que funcionan como impurezas. Se dice que la luminiscencia es intrínseca debido a que no es necesario agregar

una impureza para que el proceso se lleve a cabo, es decir, es una propiedad inherente del material, debido a factores como defectos superficiales, etc. Ej.: ZnO, ZnS, CdS, entre otros.

Por el contrario, la luminiscencia es extrínseca cuando es necesario agregar cierta clase de iones llamados impurezas, los cuales son responsables de la luminiscencia del material, ya que en esos iones se llevan a cabo transiciones electrónicas en sus niveles de energía, cuya emisión va desde el UV hasta el IR. Ej.: Sm^{3+} : TiO_2 , Ce^{3+} : YAG, Mn^{2+} : ZnS, Eu^{3+} : Y_2O_3 , entre otros. Generalmente, los iones que se utilizan como impurezas son iones de metales de transición y/o iones de metales de la serie de los lantánidos. Cuando un material es dopado con ciertas impurezas, se pueden distinguir dos tipos de mecanismos de luminiscencia en centros ópticamente activos. El primero de ellos es cuando el centro óptico es excitado directamente, como en la figura 2.1a. Por otro lado, la energía de excitación suele incidir en alguna impureza que funciona como sensibilizador, es decir, transfiere su energía al centro óptico, para que en este se lleve a cabo los procesos de relajación radiativa (Figura 2.1b). Algunas veces, la misma red huésped puede funcionar como sensibilizador de la luminiscencia.

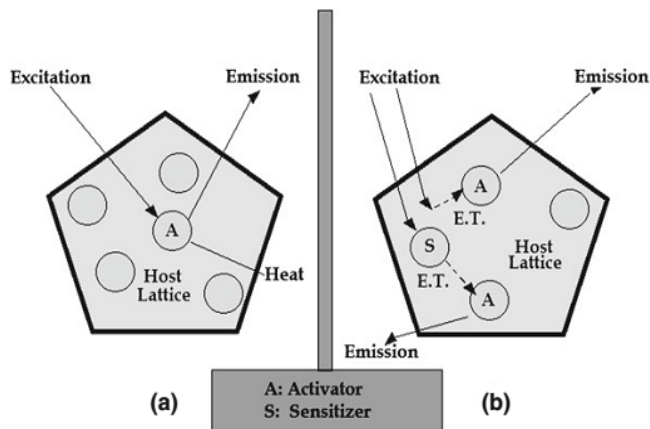


Figura 2.1. Mecanismos básicos de luminiscencia en centros ópticamente activos: a) Excitación directa, b) Excitación vía sensibilizador.

En los materiales luminiscentes existen dos procesos básicos: las transiciones radiativas y no radiativas. Las transiciones radiativas se caracterizan por la emisión de luz entre niveles energéticos. En cambio, las transiciones no radiativas son el proceso en el cual parte de la energía que se usa para excitar al material es emitida como fonones a la red cristalina. Estos procesos radiativos y no radiativos, junto con la transferencia de energía a iones vecinos (relajación cruzada), son procesos que compiten en la luminiscencia de materiales.

Para tener una idea de ambos procesos, es necesario auxiliarnos de la Eficiencia cuántica luminiscente, y se define como la relación del número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos, lo cual es en muchos de los casos, es igual al tiempo medido con

respecto al tiempo de decaimiento de cierta transición. Cuando la eficiencia cuántica luminiscente es alta, la cantidad de fotones emitidos y absorbidos es casi similar, caso contrario, la energía de excitación es transferida como fonones a la red.

Cuando llevamos a cabo la caracterización foto luminiscente de un material, se obtienen dos tipos de espectro, el de absorción y el de emisión, cuya forma en bandas depende mucho del ion ópticamente activo que funciona como impureza, o debido a niveles energéticos debido a defectos en superficie, etc. Cuando la emisión de luz es de baja energía comparada con la energía de excitación se dice que se tiene un desplazamiento de Stokes (Figura 2.2). Por el contrario, el Desplazamiento anti-Stokes se presenta cuando un material es excitado con una radiación de menor energía y se emite radiación de mayor energía. Este último se relaciona con el fenómeno de up conversion.

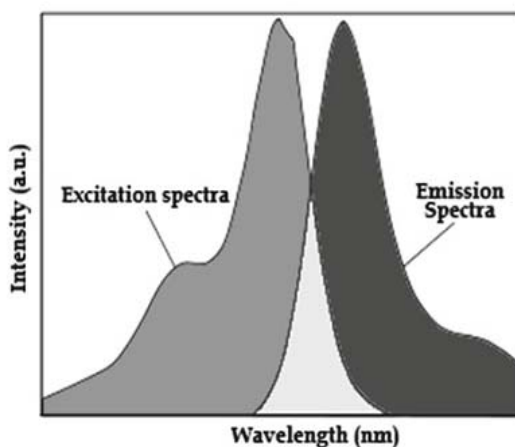


Figura 2.2. Descripción grafica del desplazamiento de Stokes.

Entre los iones ópticamente activos que se usan con más frecuencia en materiales luminiscentes, son los iones lantánidos. La serie de los lantánidos comprende a los elementos que van desde el lantano (La) hasta lutecio (Lu) y su configuración electrónica es $[\text{Xe}^{54}] 6s^2 4f^n$. Muchas de sus propiedades características son debidas a la capa 4f mas interna, que esta apantallada por otras capas externas, lo cual resulta en un número de niveles discretos. La forma de los orbitales f se muestra en la figura 2.3.

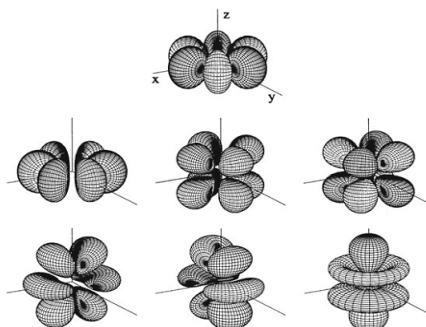


Figura 2.3. Forma de los orbitales f.

Debido a este apantallamiento de los electrones f por las capas más externas, la influencia del campo cristalino es menor, pero igualmente necesaria para que existan los desdoblamientos Stark. El problema a considerar es la situación en la que un ion lantánido se aloja en un material cristalino. Para ello debemos considerar los efectos del campo cristalino, el efecto spin orbita, la atracción del núcleo y la repulsión entre electrones, lo cual provoca un desdoblamiento en los niveles f, y entre esos niveles es donde se llevan a cabo las transiciones en los iones lantánidos (Figura2.4).

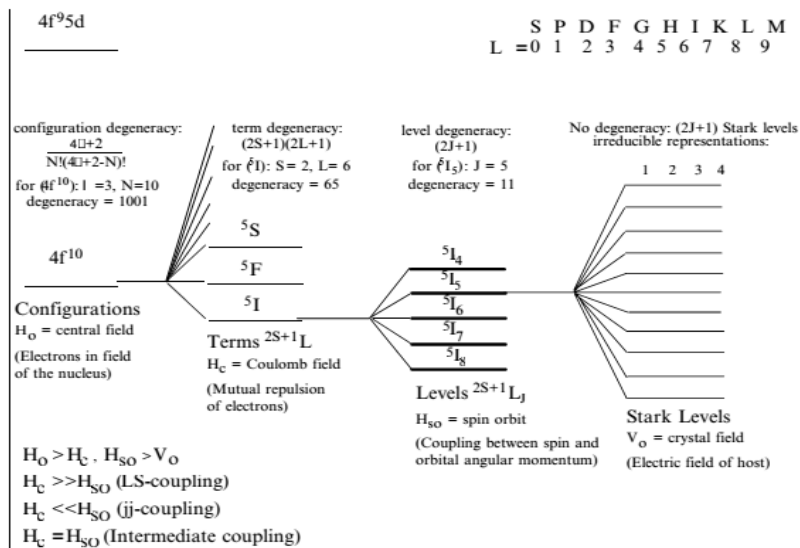


Figura 2.4. Desdoblamiento de los orbitales f cuando un ion lantánido se aloja dentro de una red cristalina.

Las transiciones electrónicas entre orbitales f está prohibida por las reglas de selección de paridad de Laporte, pero debido a la influencia del campo cristalino, hay una mezcla de estados de paridad opuesta dentro de las funciones de onda 4f (estados de paridad mezclada), lo cual relaja la regla de selección y la transición se lleva a cabo. A este tipo de transiciones se les conoce como transiciones intra-configuracionales.

Esta clasificación puede subdividirse en 2 categorías:

- Transferencia de carga ($4f^n \rightarrow 4f^{n+1} L^{-1}$): Estas transiciones se buscan en lantánidos que tienen una tendencia a ser reducidos y es comúnmente observada en iones tetravalentes.
- Transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$: Estas transiciones son fuertemente dependientes del campo cristalino y es buscada en lantánidos que tienen tendencia a ser oxidados, y es común de iones de las tierras raras divalentes.

II.2 Consideraciones generales sobre óxidos transparentes conductores

Los óxidos transparentes conductores (TCO's por sus siglas en ingles), son una clase de materiales que han llamado la atención de la comunidad científica debido a su transparencia tan alta en la región visible, así como su conductividad eléctrica. Se esperaría que este tipo de materiales presentase un band gap amplio, más sin embargo pasa lo contrario. Es por ello que este tipo de materiales es bastante intrigante.

Los TCO's fueron descubiertos a principios del siglo XX y el primero en descubrirse fue el CdO. Con forme paso el tiempo un nuevo tipo de TCO fue encontrado, el óxido de indio y estaño, que tiene amplias aplicaciones en la industria electrónica hoy en día. Generalmente, la mayoría de los TCO's que se conocían eran de tipo "n", esto debido a las vacancias de oxígeno en el material. Sin embargo, a finales del siglo XX, con las investigaciones de Hosono, nuevas clases de TCO's con conductividad tipo "p" fueron descubiertos, los cuales estaban basados en Cu. Generalmente, para que un TCO tenga aplicación debe tener una alta conductividad, transparencia y una movilidad de portadores alta.

La movilidad viene definida como la facilidad con la que un portador de carga se mueve a través de un material y que matemáticamente se define como ^[29, 30]:

$$\mu = \frac{e * \tau}{m}$$

Dónde:

μ = Movilidad de portadores de carga [=] $\text{cm}^2/\text{s} * \text{V}$

e = Es la carga del portador de carga [=] C

τ = Es el tiempo promedio de dispersión [=] s

m^* = Es la masa reducida del portador de carga,

La movilidad de portadores está relacionada con la conductividad de un material de la siguiente manera ^[20, 30]:

$$\sigma = ne\mu$$

Dónde:

σ = Es la conductividad [=] $\text{S} * \text{cm}^{-1}$

$n =$ La concentración de portadores de carga $[=] \text{ cm}^{-3}$

II.3 Síntesis química asistida por microondas de materiales nano estructurados

El uso de las microondas estuvo limitado como fuente de calentamiento de alimentos, sin embargo no fue sino hasta la década de 1980 cuando las microondas fueron usadas como medio de calentamiento efectivo en síntesis química. Las microondas son ondas electromagnéticas con un rango de frecuencia entre los 0.3 y los 300 GHz, con una longitud de onda entre 1 mm a 1 m. Originalmente las microondas fueron introducidas en la síntesis orgánica, pero con el paso del tiempo, este medio de calentamiento fue usado en la síntesis de nanopartículas, ya que puede controlarse la nucleación en el crecimiento de nano materiales.

La eficiencia de la síntesis química depende mucho de la eficiencia del calentamiento de materiales por medio de calentamiento dieléctrico. Dos mecanismos de calentamiento suelen destacarse: Rotación dipolar y conducción iónica.

En la rotación dipolar, cuando una molécula polar es calentada, esta tiende a alinearse con el campo eléctrico oscilante, lo cual genera fricción y por consecuencia calor (Figura 2.5). Para el caso de la conducción iónica, cuando existen partículas cargadas en disolución, estas tienden a oscilar debido a la acción de las microondas, lo cual provoca colisiones con molecular vecinas o átomos, lo cual genera calor.

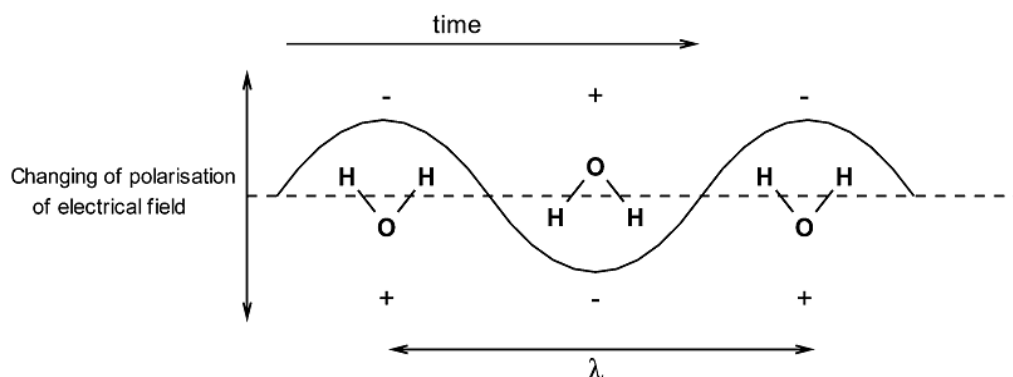


Figura 2.5 Una molécula de agua en un campo eléctrico oscilante.

Al hablar de calentamiento dieléctrico viene a la mente que una sustancia posee ciertas características dieléctricas que aumentan la eficiencia de calentamiento por un campo de microondas. Las características de un material en particular en cuanto a la característica de calentamiento dependen mucho de la habilidad del mismo de transformar la energía de las microondas en calor. Esta habilidad está determinada por el valor de la $\tan \delta$, que viene definida como el cociente entre la pérdida dieléctrica y la constante dieléctrica. Cuanto mayor sea el valor de la $\tan \delta$, un solvente será más apto para ser calentado por microondas.

A pesar de que la pérdida dieléctrica puede ser alta, la eficiencia de calentamiento es a veces baja, esto se debe a la poca profundidad de penetración de las microondas. La profundidad de penetración se define como la profundidad de penetración de las microondas en un material y el flujo de energía ha disminuido al 36.8% de su superficie, es decir, cuando la densidad de energía se reduce a $1/e$ de su valor inicial. Puede ser estimada por la siguiente expresión:

1/2

$$Dp = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{2}{\left[\epsilon'' \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right)^2} - 1 \right) \right]}$$

La profundidad de penetración dependerá de la temperatura, de los iones en solución y de la polaridad del solvente. En el caso de soluciones que contengan iones, los puntos calientes ocurren solo en la superficie del reactor, por lo que es necesario un sistema de agitación potente.

II.5 Técnicas de caracterización instrumental

II.5.1 Difracción de rayos X

Esta técnica de caracterización es no destructiva y nos da información acerca de la estructura cristalina de un material. Cuando un haz de rayos X incide sobre los electrones de la muestra, estos son dispersados, y dado que la distancia entre los átomos es similar a la longitud de onda de la radiación incidente, el resultado que se obtiene es la difracción, y para que exista la condición de onda constructiva, es necesario que se cumpla con la relación de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), donde n es el orden de la difracción, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de la difracción. Esta técnica nos da información de tipo estructural, como la estructura cristalina y fases presentes, constantes de red, entre otros datos.

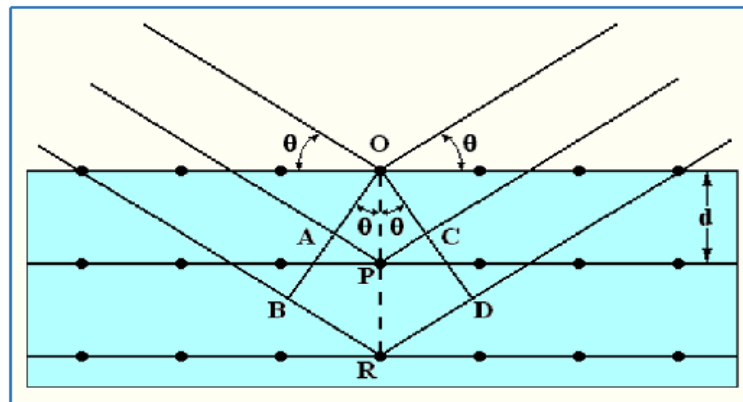


Figura 2.6. Esquema de la difracción de rayos X.

II.5.2 Espectroscopia de IR por transformada de Fourier (FTIR)

Cuando una sustancia es irradiada con radiación infrarroja, cuando la frecuencia de la misma es similar a la vibración del material, se produce un proceso de resonancia, seguido de un proceso de absorción de energía. Ya que una sustancia puede absorber energía a ciertas frecuencias, esto se traduce en distintas bandas en el espectro de transmisión en el infrarrojo, lo cual da una idea de los enlaces presentes en una sustancia.

II.5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica no es destructiva, ya que básicamente un haz de electrones se hace incidir sobre la superficie de un material, generando una cantidad de electrones, entre ellos los secundarios, que son arrancados de la superficie del material. Esta señal es detectada y amplificada y utilizada para formar la imagen. La imagen se forma mediante un tubo de rayos catódicos (TRC) sincronizado con una sonda de electrones que barre la superficie de la muestra. Con esta técnica podemos obtener información sobre la morfología de un material.

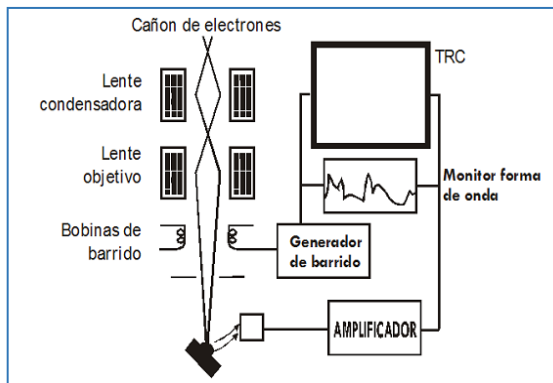


Figura 2.7. Esquema de la microscopia electrónica de barrido.

II.5.4 Espectroscopia de energía dispersada

Cuando una muestra es irradiada con electrones, se sabe que algunos de ellos son desprendidos de los átomos, y la recombinación radiativa de ese espacio con un electrón de capas más externas en forma de rayos X, los cuales son característicos de cada elemento. Estos rayos X característicos son analizados por un detector, el cual se encarga de proporcionarnos la energía de cada fotón de rayos detectado.

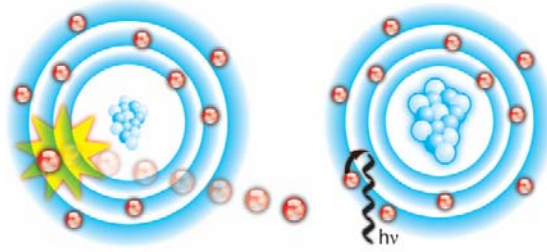


Figura 2.8. Esquema que muestra la formación de los rayos X característicos de cada elemento.

II.5.5 Cátodo luminiscencia

Cuando un haz de electrones incide sobre un material una gran parte de ellos penetran y los otros son expulsados de la superficie como electrones retrodispersados. Los electrones que se introducen en el material se atenúan y van perdiendo energía debido a las colisiones elásticas e inelásticas con los iones de la red, generando diferentes tipos de señales como rayos X, electrones Auger, fotones, electrones secundarios y pares electrón-hueco principalmente.

La cátodoluminiscencia de los iones activadores excitados en los materiales es generada simultáneamente tanto por el haz de electrones como por la recombinación de los portadores de carga móviles (electrón-hueco) El fenómeno de Cátodoluminiscencia se produce cuando los electrones primarios penetran en la red huésped y pierden su energía al interactuar con los electrones y los núcleos de los átomos. A voltajes de aceleración relativamente bajos, el volumen luminiscente tiene una forma semiesférica, pero a voltajes elevados se confina a un canal estrecho a la entrada del cristal y termina en una forma más o menos esférica.

Por otro lado, el arreglo de los componentes para esta caracterización consiste de un cañón de electrones que genera el haz de electrones que choca con la muestra ubicada en una pequeña cámara de vacío, la radiación emitida es transportada a través de una fibra óptica hacia un monocromador y al detector de un espectrofluorímetro para finalmente ser analizada y procesada por una computadora.

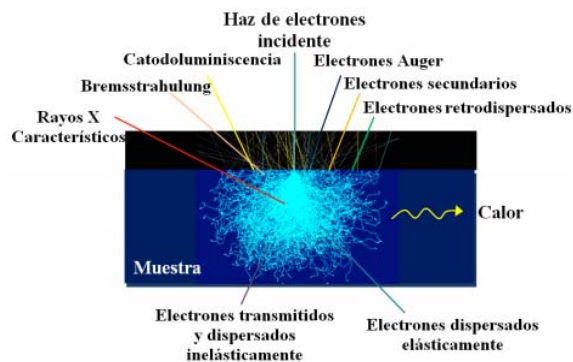


Figura 2.9. Esquema del haz de electrones incidente sobre un material luminescente

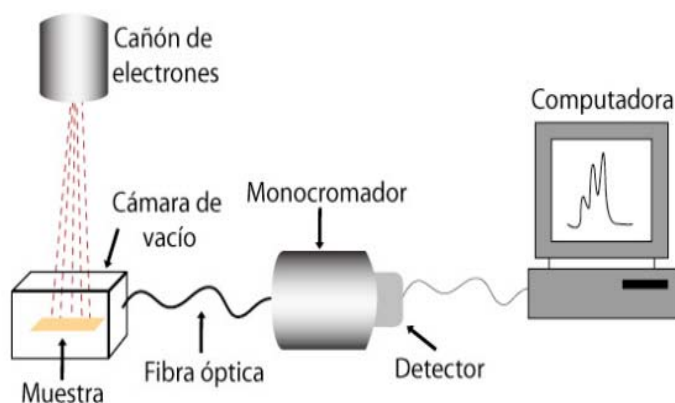


Figura 2.10. Esquema de un equipo de medición de catodoluminiscencia.

Bibliografía Capítulo II

- [1] K.N. Shinde, S.J. Dhole, H.C. Swart, K. Park. (2012), Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting. Pág. 41-59.
- [2] C. Feldmann, T. Jüstel, C.R. Ronda, P. J. Schmidt. (2003), Adv. Funct. Mater., 13, No. 7, 511-516.
- [3] A. Kitai, (2008), Luminescent material and applications, John Wiley and sons.
- [4] S.V. Eliseeva, J.C. G. Bünzli, (2010), Chem. Soc. Rev., 39, 189-227.
- [5] G. Blasse, B. C. Grabmaier, (1994), Luminescent materials, Springer Verlag
- [6] B. Di Bartolo, O. Forte (2006), Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing, Springer Verlag, 403–433

- [7] M. A. Omar. Elementary Solid State Physics: Principles and Applications. (1973). Addison-Wesley Publishing Company Inc. 142-147.
- [8] R. M. Pasquarelli, D. S. Ginley, R. O'Hayre. Chem. Soc. Rev. (2011), 40, 5406-5441
- [9] G. Oropeza Rosario, (2014), "Crecimiento De Películas Delgadas De Óxido De Cobre-Cromo Dopado Con Calcio En Función De Temperatura, Razón De Molaridad Y Porcentaje De Dopante".
- [10] M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, (2004), Green Chem., 6, 128-141.
- [11] M. Baghbanzadeh, L. Carbone, P. D. Cozzoli, C. O. Kappe, (2011), Angew. Chem. Int., 50, 11312-11359.
- [12] I. Bilecka, I. Djerdj, M. Niederberger, (2008), Chem. Commun., 886-888.
- [13] B.L. Hayes, (2012), Microwave synthesis. Chemistry at the speed of light.
- [14] J.M. Kremsner, A. Stadler, (2013), A Chemist's guide to microwave synthesis.
- [15] S. Horikoshi, N. Serpone, (2013), Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications.

Capítulo III Metodología experimental

III.1 Síntesis de materiales híbridos benzoato-Sm³⁺: Y₂O₃ y de Sm³⁺:Y₂O₃ por asistencia de microondas

III.1.1 Reactivos y equipos utilizados.

Para llevar a cabo la síntesis asistida por microondas de materiales híbridos Benzoato - Sm³⁺:Y₂O₃ se usó Y (NO₃)₃*6H₂O (P.M.=383.01, Sigma Aldrich) y como reactivo fuente del ion Sm³⁺ se usó SmCl₃*6H₂O (P.M.= 364.81, Sigma Aldrich). Como disolventes se utilizaron etanol anhidro (J.T. Baker) y alcohol bencílico anhidro (Meyer). Cloroformo (J.T. Baker) fue usado para lavar los polvos sintetizados por microondas. Los materiales híbridos fueron sintetizados en un reactor mono modal de microondas Monowave 300 (Anton Paar, ver Fig. 3.2) y como recipientes de reacción fueron usados viales de vidrio borosilicato G-30 con capacidad de 30 mL (Anton Paar, ver Fig. 3.1), los cuales se sellan con un septum de silicón.

III.1.2 Métodos empleados

Se preparó una solución 0.1 M de Y (NO₃)₃*6H₂O usando una mezcla 92 %_{vol} alcohol bencílico y 8%_{vol} etanol absoluto como solventes. Diferentes cantidades de SmCl₃*6H₂O fueron agregadas en orden de variar la concentración del ion activador Sm³⁺ en los materiales sintetizados (0, 0.125, 0.25, 0.5, 1, 2 y 3 %_{mol} Sm³⁺). Posteriormente 15 mL de la solución precursora fueron agregados en un tubo de vidrio borosilicato G-30 de 30 mL, introduciendo una barra de agitación magnética (Figura 3.1 a). Una vez sellado el tubo de reacción con un septum de silicón, este se introdujo dentro del reactor mono modal de microondas Monowave 300 (Anton Paar). El reactor de microondas fue programado para calentar la mezcla de reacción a 270 °C por 15 minutos, y enfriar a 55 °C usando una corriente de aire comprimido. Una rampa de calentamiento fue usada en orden de alcanzar la temperatura de reacción. La presión máxima alcanzada durante el calentamiento fue de 20 bar aproximadamente. El diagrama de presión, temperatura y potencia de microondas con respecto al tiempo obtenido del proceso se muestra en la figura 3.3. Una vez enfriada la mezcla de reacción, el polvo obtenido (Figura 3.1b) es separado por centrifugación y lavado 3 veces con cloroformo para eliminar el exceso de alcohol bencílico en la muestra. Los polvos se secaron a temperatura ambiente por 12 hr. Para determinar la temperatura óptima de reacción, la solución precursora dopada con el 1%_{mol} de Sm³⁺ fue irradiada con microondas a tres distintas temperaturas de reacción (230

°C, 250 °C y 270 °C) por 15 minutos. Para llevar a cabo un comparativo entre los materiales híbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ sintetizados por microondas con respecto a la fase puramente inorgánica, los materiales híbridos fueron calcinados a 1000 °C por 3 hr en una mufla en atmosfera de aire.

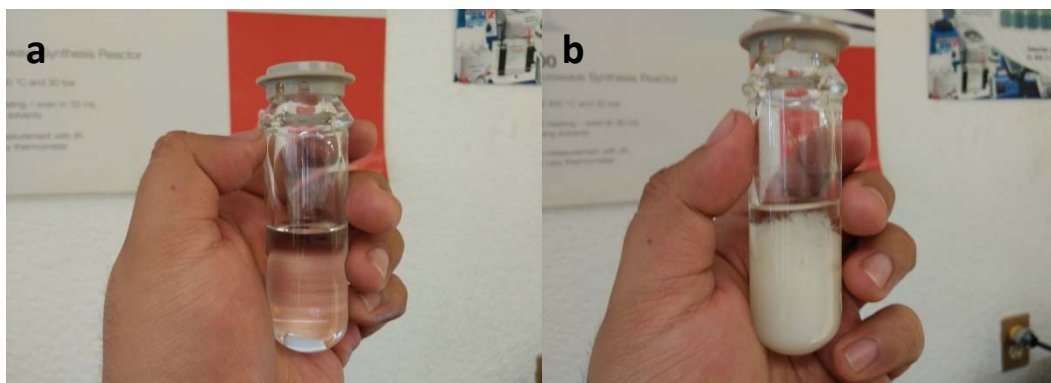


Figura 3.1 Mezcla de reacción antes (a) y después de irradiar con microondas (b). Viales de reacción G-30 fueron usados como recipientes de reacción.



Figura 3.2 Reactor mono modal de microondas Monowave 300 de la marca Anton Paar.

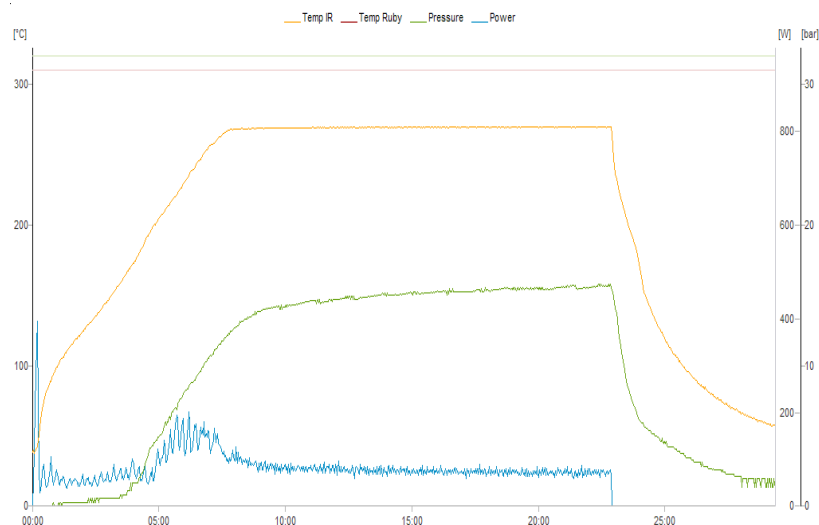


Figura 3.3 Evolución de la temperatura (Línea amarilla), presión (Línea verde) y potencia de microondas (Línea azul) con respecto al tiempo de reacción.

III.2 Metodología experimental para la obtención de capas conductoras de ZnO

III.2.1 Reactivos empleados

Para llevar a cabo la síntesis de capas conductoras de ZnO se usó $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O (P.M.= 219.52, Sigma Aldrich). Como reactivo fuente del ion Al^{3+} se usó $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (P.M.= 375.13, Sigma Aldrich). AgNO_3 (P.M.= 169.87, ACROS Organics) fue usado como reactivo fuente del ion Ag^+ . Para realizar el dopado con N^{3-} se usó una solución de NH_4OH con concentración entre el 28-30% (P.M.= 17.03, Fisher Chemical). Como agente estabilizante en el sol precursor se usó monoetanolamina (Fisher Chemical). 2-propanol (Fisher Chemical) fue usado como solvente.

III.2.2 Obtención de capas conductoras de Al: ZnO

Una solución 0.5 M de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0.5 M de monoetanolamina fue preparada usando 2 propanol como solvente. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ fue agregado en orden de tener una relación molar de iones Al^{3+} a iones Zn^{2+} de 0.01:1 en solución. La solución se mantiene en agitación magnética a 70 °C por 1 hr, dejando envejecer por un periodo de 24 hr a temperatura ambiente antes del depósito. La solución precursora se deposita por spin coating sobre sustratos de vidrio Corning e ITO a 3000 rpm por 15 s, secando a 150 °C por 10 min en una parrilla de calentamiento. Estos ciclos de deposición-secado se repiten 7 veces en orden de alcanzar el espesor deseado de 236 nm. Para obtener la fase cristalina del material, las capas fueron tratadas térmicamente a 500 °C por una hora en atmosfera de aire. Para incrementar el valor de la conductividad eléctrica, a las capas de Al: ZnO se

les dio un post-tratamiento a 300 °C por 2 hr en una atmosfera reductora de 95% N₂ y 5% H₂.

III.2.3 Obtención de capas conductoras de (Al, N): ZnO

El procedimiento de preparación del sol así como el proceso de deposición y secado sobre sustratos de vidrio Corning es similar al mostrado en el punto III.2.2, solo que a la solución precursora se agregó una solución de NH₄OH con concentración de 28-30 % w, manteniendo una relación molar en solución de iones N³⁻ a Zn²⁺ de 1:1, y de iones Al³⁺ a iones Zn²⁺ de 0.01:1. Las capas de (Al, N): ZnO alcanzaron un espesor de 521 nm. Una vez depositadas las capas y eliminado los componentes volátiles, se calentaron a 500 °C en atmosfera de aire, y ningún post tratamiento fue aplicado en este caso.

III.2.4 Obtención de capas conductoras de (Ag, N): ZnO

El sol usado en la obtención de capas de (Ag, N): ZnO se prepara de manera similar al proceso mostrado en el punto III.2.2, solo que en este caso se agregó AgNO₃ como fuente del ion dopante Ag⁺, cuya relación molar con respecto a los átomos de Zn²⁺ es de 0.01:1. Asimismo, una solución de NH₄OH con concentración entre 28-30%w fue agregada en orden de mantener una relación equimolar entre los átomos de N y los de Zn en solución. Las capas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio Corning, alcanzando un espesor promedio de 426 nm. Una vez depositadas las capas sobre los sustratos, y eliminado los componentes volátiles, se procedió a dar un tratamiento térmico en atmosfera de aire a 500 °C por 1 hr.

III.2.5 Obtención de capas de ZnO

Para efectos comparativos en cuanto a las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, una capa de ZnO puro fue depositada tal y como se muestra en la sección III.2.2, solo que ningún dopante fue agregado. Una vez que se depositó el sol y eliminados los componentes volátiles, se procedió a dar un tratamiento térmico a 500 °C por 1 hr en atmosfera de aire. El espesor alcanzado fue de 482 nm.

III.2.6 Formación de uniones p-n usando capas conductoras transparentes de ZnO.

El dispositivo basado en la unión p-n de capas de ZnO se muestra en la figura 3.4a. Para ello, una capa de Al: ZnO fue depositada sobre un sustrato de vidrio/ITO, tal y como se describe en la sección III.2.2. Una sección del sustrato vidrio/ITO se dejó sin recubrir, ya que esa sección de ITO servirá como contacto. Dos tipos de dispositivos han sido contemplados, usando dos capas de ZnO con co dopado Ag-N y co dopado Al-N, en orden de observar la variación en las propiedades eléctricas del dispositivo formado. Todas las capas de ZnO han sido depositadas por medio de spin coating. Posteriormente se depositaron contactos óhmicos de Ag por medio de sputtering. Los contactos de Ag fueron depositados sobre la superficie de las capas de (Al, N): ZnO y (Ag, N): ZnO, además

sobre la superficie de la capa de ITO. Finalmente se procedió a hacer conexiones eléctricas usando hilos de Ag, como se muestra en la figura 3.4b.

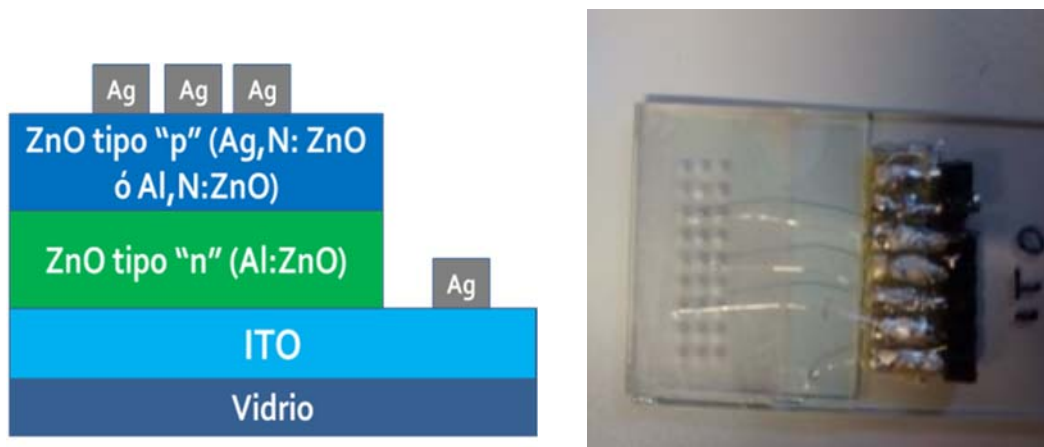


Figura 3.4. a) Estructura del dispositivo basado en uniones p-n de ZnO. b) Imagen tomada al dispositivo formado por spin coating sol gel basado en ZnO.

III.3 Técnicas de caracterización instrumental.

III.3.1 Caracterización de tipo estructural, morfológica y de análisis de composición

Para llevar a cabo la caracterización por difracción de rayos X tanto de los materiales híbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ y de las capas conductoras de ZnO se usó un difractómetro D-5000 de la marca Siemens, usando la línea $\text{K}\alpha$ del Cu ($\lambda=0.1540$ nm).

Las imágenes de SEM de los materiales híbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ fueron tomados en un microscopio electrónico de barrido JSM-6300 de la marca Jeol, el cual, tiene acoplado un sistema de microanálisis Voyager de la marca Noran Instruments. Todas las medidas fueron hechas usando un volteje de aceleración de los electrones de 20 kV. Las micrografías de capas conductoras de ZnO fueron tomados en un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss EVO. Las micrografías fueron tomadas usando un voltaje de aceleración de 20 kV.

Las micrografías de TEM, así como los apatrones de difracción de electrones y el análisis elemental de los materiales híbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ y de los nano polvos de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ fueron tomadas usando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución JEM-2100 de la marca Jeol, que opera a 200 kV. Las mediciones de HR-TEM fueron realizadas en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnología del IPN. Las muestras en polvo fueron dispersas en 2 propanol y depositada sobre una rejilla de difracción de cobre-carbono.

En el caso de las nanopartículas de (Ag, N): ZnO y (Al, N): ZnO, las imágenes de HR-TEM, patrones de difracción de electrones y el análisis de composición fue realizado en un

microscopio electrónico de transmisión TECNAI G2 F20 de la marca FEI, que es un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo de 200 kV con resolución de 0.24 nm. Para preparar la muestra, las capas de (Ag, N): ZnO y (Al, N): ZnO fueron desprendidas de la superficie del sustrato rascando con ayuda de una espátula, y el polvo obtenido fue dispersado en etanol y depositado sobre una rejilla de difracción de cobre-carbono.

El análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier fue llevado en un equipo Spectrum One de la marca Perkin Elmer, el cual esta acoplado a un equipo de ATR. En este equipo se midieron los espectros de infrarrojo de los materiales híbridos Benzoato-Sm³⁺:Y₂O₃ y de los nanopolvos de Sm³⁺: Y₂O₃.

III.3.2 Caracterización de tipo óptico

Los espectros de absorción y de transmisión óptica para capas conductoras de ZnO, Al: ZnO, (Ag, N): ZnO y (Al, N): ZnO fueron medidos en un equipo Shimadzu UV-2501-PC de doble haz.

Los espectros de absorción y emisión foto luminiscente para capas conductoras de ZnO, Al: ZnO, (Ag, N): ZnO y (Al, N): ZnO, así como de los materiales híbridos Benzoato-Sm³⁺: Y₂O₃ y de los nanopolvos de Sm³⁺: Y₂O₃ fueron medidos en un espectrofluorimetro SPEX Fluoro-Max-P el cual consta de una lámpara de xenón de emisión continua de 1500-300 watt.

Los espectros de emisión cátodoluminiscente obtenidos de nanopolvos de Sm³⁺: Y₂O₃ fueron obtenidos por medio de una cámara de vacío ($\leq 10^{-2}$ Torr), de acero inoxidable y con una pistola electrónica de cátodo frio de la marca Luminoscope modelo ELM-2 MCA de RELION Co. El haz e electrones fue deflactado a un ángulo de 90° para enfocararlo sobre una pastilla hecha de material luminiscente. La luz emitida es conducida por medio de una fibra óptica hacia el espectrofluorimeto SPEX Fluoro-Max-P. La corriente aplicada al haz de electrones se mantuvo en 0.05 mA con un voltaje de aceleración en el rango de 3 a 7 kV.

III.3.3 Caracterización de tipo eléctrico

Para determinar la conductividad, cantidad de portadores, así como la movilidad en capas de ZnO, Al: ZnO, (Al, N): ZnO y (Ag, N): ZnO, fueron determinados en un equipo HMS-3000 de la marca ECOPIA, el cual cuenta con un imán de 0.55 T para llevar a cabo las mediciones. Las gráficas I-V de las capas conductoras de ZnO, así como las gráficas I-V para los dispositivos basados en capas conductoras de ZnO fueron medidos con un multímetro marca Keithley Serie 2400.

Capítulo IV

Propiedades luminiscentes de nano materiales basados en $\text{Sm}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidos por asistencia de microondas en alcohol bencílico

IV.1 Caracterización estructural, morfológica y de composición

IV.1.1 Difracción de rayos X

Los materiales sintetizados en alcohol bencílico y dopados con el 1%^{mol} de Sm^{3+} obtenidos a 3 distintas temperaturas de síntesis, fueron analizados por difracción de rayos X. En los difractogramas se observa un pico intenso en $2\theta = 4.8^\circ$, el cual es atribuido por los autores a la difracción (100) de la fase lamelar de un material híbrido orgánico-inorgánico^[1]. En la figura 4.1 también se observan 3 picos ubicados en $2\theta = 9.8^\circ$, 19.6° y 24.6° que básicamente corresponden a las reflexiones a segundo, cuarto y quinto orden del pico (100), incluso los autores señalan que aún es posible observar la reflexión a sexto orden del mismo pico en $2\theta \approx 30^\circ$. Esto significa que el material presenta un alto grado de orden y mono dispersividad en cuanto a la fase orgánica e inorgánica^[2]. Algunos picos de los mostrados en los difractogramas posiblemente coincidan con el patrón de difracción de la modificación monoclinica del Y_2O_3 (JCPDS 44-339)^[1], sin embargo hay diferencias sustanciales como el desplazamiento de algunos picos, así como el desdoblamiento de otros picos como los que se observan en $2\theta \approx 30^\circ$. Esto se debe a que posiblemente el Y_2O_3 octaédrico crece en forma de láminas bidimensionales con reducida periodicidad en direcciones que no están en el plano^[1,2].

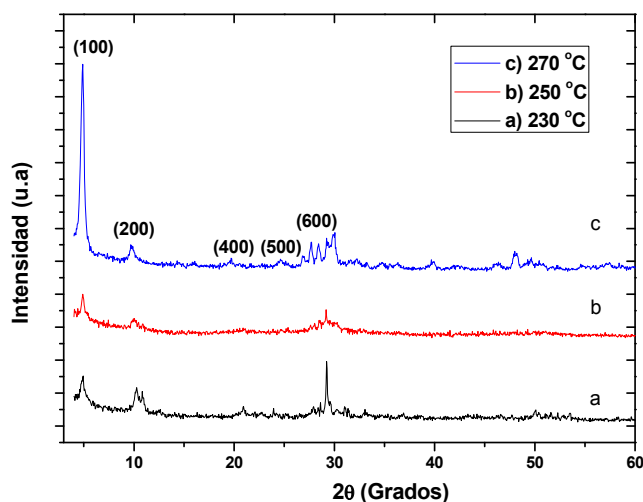


Figura 4.1 Difractograma de rayos X de muestras de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidas a distintas temperaturas de síntesis.

Considerando la intensidad del pico (100) del material híbrido, a medida que la temperatura de síntesis va aumentando, la intensidad del mismo va en aumento, por lo que se puede concluir que la fase deseada se logra obtener hasta una temperatura de síntesis de 270°C . La temperatura no fue elevada cerca de los 300°C debido a los límites de operación del reactor de microondas.

Posteriormente se llevó a cabo la calcinación de los polvos sintetizados a 270°C a la temperatura de 1000°C . En la figura 4.2 se hace un comparativo entre los difractogramas de las muestras antes y después de la calcinación. Sorprendentemente la forma de los difractogramas cambia considerablemente, ya que a 1000°C el material obtenido presenta los picos de difracción característicos de la fase cubica centrada en el cuerpo característica del Y_2O_3 (JCPDS No. 41-1105)^[4], lo cual influye de manera significativa tanto a las propiedades estructurales así como a las propiedades ópticas.

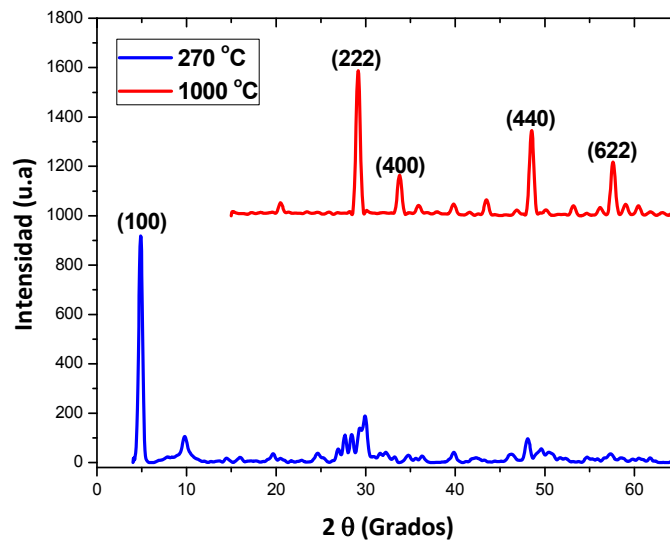


Figura 4.2 Difractograma de rayos X de muestras de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidas a distintas temperaturas de síntesis.

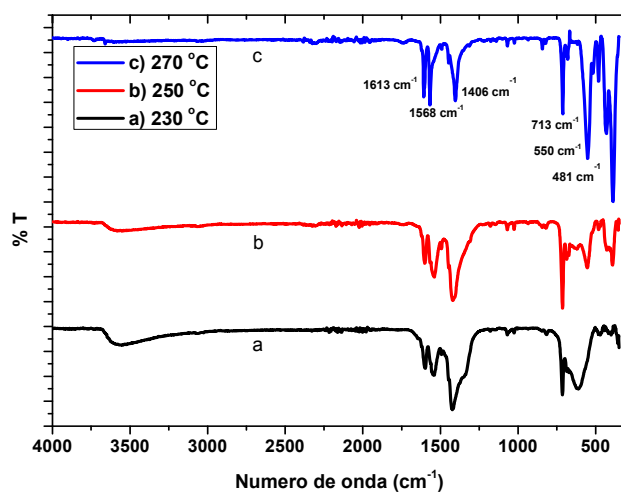
Sin embargo, analizando la región del difractograma entre $2\theta=30-60^\circ$ observamos que hay cierta correspondencia entre los picos observados para la fase bcc del Y_2O_3 obtenido después de la calcinación y los picos correspondientes a la fase lamelar (materiales obtenidos a 270°C). Anteriormente se mencionó que parte de los picos en esa región podrían corresponder a la modificación monoclinica del Y_2O_3 , sin embargo esto ha sido tema de discusión, debido a que si se presenta una estructura lamelar (Como algunas investigaciones sugieren), la parte inorgánica del material obtenido tendría un espesor

relativamente pequeño para poder hacer una determinación exacta de la fase presente en la región entre $2\theta=30-60^\circ$ [2]. Para facilitar la comprensión de los difractogramas de los materiales obtenidos a 270°C , se consideraran los picos correspondientes a la región anterior como correspondientes a la fase bcc del Y_2O_3 .

IV.1.2 Espectroscopia de IR por transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 4.3 se muestran los espectros de IR obtenidos de los polvos de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidos a distintas temperaturas de síntesis en alcohol bencílico. Vemos un grupo de tres picos centrados en 1613 , 1568 y 1406 cm^{-1} en todos los espectros, lo cual está relacionado con anillos aromáticos que forman parte de la estructura híbrida. Un pico adicional centrado en 713 cm^{-1} es observado y es asignada a anillos aromáticos mono sustituidos [4]. Otra característica que resalta de los espectros es la aparición de dos picos adicionales los cuales se ubican en 550 y 481 cm^{-1} y son asignados al enlace de alargamiento Y-O [4, 5]. Según algunas investigaciones previas, la síntesis de óxidos de tierras raras en alcohol bencílico dan como producto final la obtención de materiales híbridos compuestos de una fase orgánica, que en este caso está formada grupos benzoato, así como de una capa inorgánica formada de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. La espectroscopia infrarroja refuerza claramente los datos obtenidos por difracción de rayos X sobre la obtención de una fase lamelar, por lo que el tipo de compuestos obtenidos en alcohol bencílico son materiales híbridos orgánicos – inorgánico de benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. La característica principal de estos compuestos es que la reflexión del pico (100) a tercer orden no aparece, debido a la presencia de dos capas de material inorgánico cuyo espesor es de 0.6 nm aproximadamente. La estructura propuesta en base a los datos obtenidos se encuentra en la figura 4.3.

Analizando los espectros de IR obtenidos a tres distintas temperaturas, podemos observar que los picos anteriormente observados se van definiendo más a medida que la temperatura de síntesis aumenta, especialmente en la región donde se detecta la parte inorgánica del material, por lo que podemos concluir que el material híbrido logra obtenerse de manera óptima hasta los 270°C .



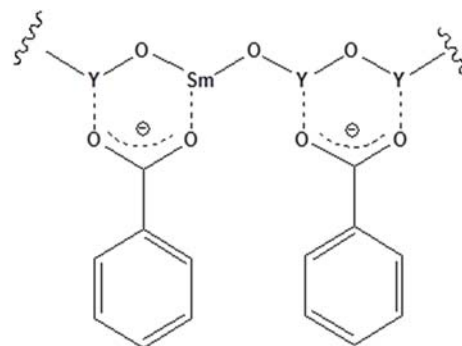


Figura 4.3 Espectros de infrarrojo de materiales híbridos benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidos a distintas temperaturas de síntesis y la estructura química propuesta del producto obtenido. Los materiales fueron dopados con el 1% mol de Sm^{3+} .

Los polvos obtenidos a la temperatura óptima de síntesis fueron calcinados a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, y los espectros obtenidos se muestra en la figura 4.4. En los espectros se observó la desaparición de los picos asignados a la fase orgánica (Benzoato), quedando solamente los picos atribuidos al alargamiento del enlace Y-O. Esto confirma lo anteriormente observado por difracción de rayos X, ya que al eliminar la fase orgánica del material híbrido se obtiene la fase cubica centrada en el cuerpo (bcc) característica del Y_2O_3 .

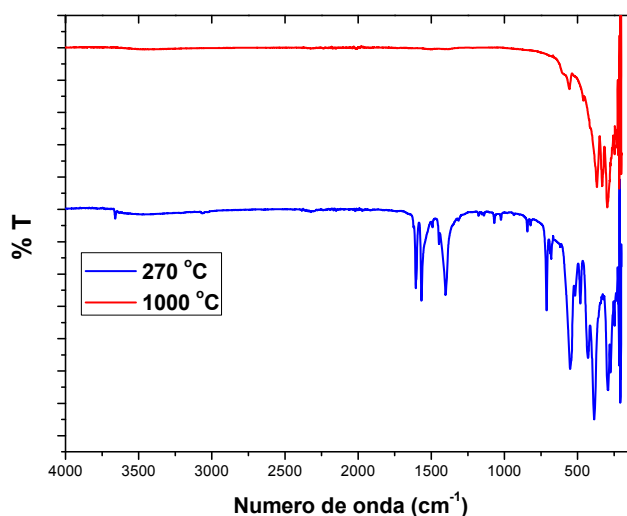


Figura 4.4. Espectros de infrarrojo de nano híbridos benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$: a) Obtenidos a $270\text{ }^\circ\text{C}$, b) Calcinados a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

IV.1.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la figura 4.5 se muestran las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido de los materiales híbridos sintetizados por microondas a tres distintas temperaturas. Se observó que el material híbrido está compuesto de láminas entrelazadas entre sí, y que a

medida que la temperatura de síntesis va en aumento, la cantidad de estas láminas aumenta. La forma en la que ha crecido el material es similar a las estructuras híbridas de óxidos de gadolinio obtenidos por Zhang y su grupo^[6]. Aunque las condiciones de síntesis y el tipo de precursores son distintos, se llega al mismo tipo de estructuras híbridas, solo con menos consumo de tiempo y con reactivos que presentan moléculas de hidratación.

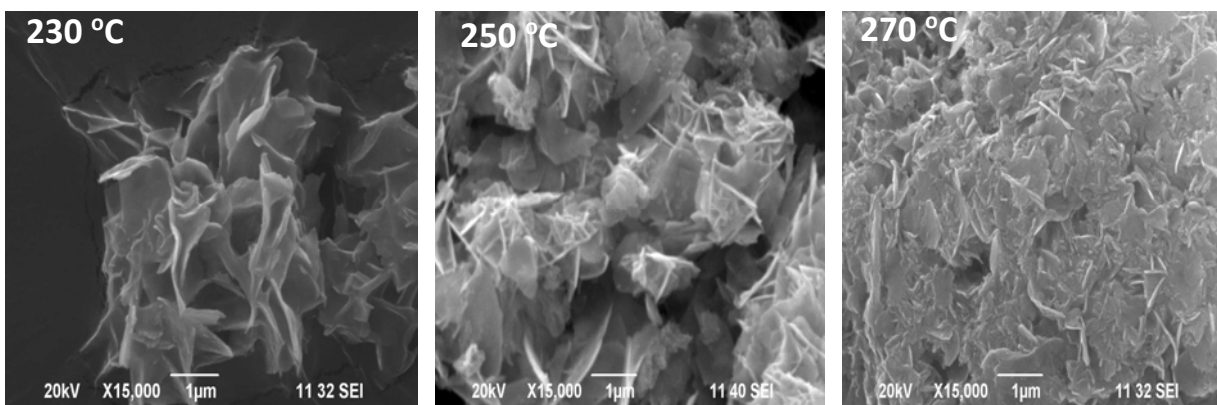


Figura 4.5. Micrografías de SEM obtenidas de materiales híbridos benzoato – Sm³⁺: Y₂O₃ obtenidos a distintas temperaturas de síntesis.

IV.1.4 Espectroscopia de energía dispersada (EDS)

Por medio de análisis de EDS se logró determinar la composición de los materiales híbridos obtenidos a tres distintas temperaturas, lo cual se resume en la tabla 4.1. Se observó que a distintas temperaturas de síntesis, la relación oxígeno a itrio va disminuyendo hasta alcanzar un valor estimado de 2.88 a la temperatura de 270 °C, lo cual corresponde a la fórmula química Y^{1.95}O^{5.46}C⁷H^{5.52} reportada para este tipo de compuesto^[1]. Es por ello que consideramos a esta temperatura como la óptima para sintetizar a los materiales híbridos.

Por otra parte la incorporación del ion dopante samario a la red cristalina del material se mantiene ligeramente constante en los tres casos, sin embargo existe un valor de incertidumbre debido a que el contenido de samario en las muestras se encuentra dentro de los límites de detectividad del equipo. Algo que se omitió en este análisis es la cuantificación del contenido de carbono en las muestras, lo cual llega a ser muchas veces incierta, sin embargo, la presencia de compuestos de carbono en la estructura híbrida ha sido confirmada con anterioridad por medio de espectroscopia de IR.

Temperatura de síntesis (°C)	Y	O	C	H
230	1.95	5.46	7	5.52
250	1.95	5.46	7	5.52
270	1.95	5.46	7	5.52

Sm (Y:Sm)	0.012	0.0007	0.0077

Tabla 4.1 Análisis elemental EDS de nano híbridos Benzoato-Sm³⁺:Y₂O₃ obtenido a distintas temperaturas de síntesis.

IV.1.5 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y análisis de composición.

En la figura 4.6 se muestran micrografías obtenidas por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución de los materiales híbridos obtenidos a tres distintas temperaturas de síntesis. En cuanto a la morfología del material es muy parecido a la que se reporta en trabajos reportados por Zhang^[6] y por Pinna^[7]. Los polvos están compuestos por nano laminas entrecruzadas que conforman aglomerados de material, esto para los nanopolvos obtenidos a 230 °C y 250 °C. Los polvos obtenidos a 270 °C muestran una morfología diferente, ya que las nano laminas se encuentran apiladas y no entrecruzadas como en los casos anteriores, muy posiblemente influenciado por la temperatura de síntesis lo cual influye de cierta manera en el crecimiento y la morfología del material final.

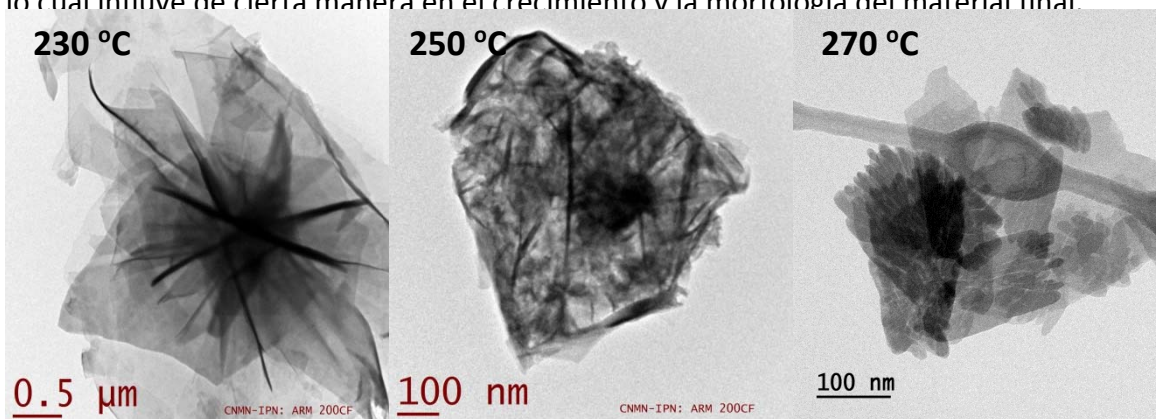


Figura 4.6. Imágenes de HRTEM de nanohíbridos Benzoato-Sm³⁺:Y₂O₃ obtenidos a distintas temperaturas de síntesis.

Por otro lado al llevar a cabo un análisis de estos materiales a una magnificación mayor (Figura 4.7), podemos observar que los polvos estas compuestos de estructuras alargadas, las cuales están compuestas de una secuencia de lamelas paralelas cuyo espaciado es el mismo, con contrastes electrónicos distintos. Este patrón de lamelas paralelas se define mejor en los materiales híbridos cuando la temperatura de síntesis alcanza los 270 °C. Las

partes más oscuras son regiones donde hay más dispersión de electrones, lo cual corresponde a la fase inorgánica compuesta de $\text{Sm}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$, mientras que las partes claras corresponden a la fase de benzoato que está presente en el material^[1]. El espesor de la fase inorgánica es de 0.6 nm y 1.7 nm para la fase orgánica. Estas micrografías refuerzan los datos obtenidos por difracción de rayos X así como espectroscopia de IR. La forma de las lamelas alargadas de manera horizontal es debido al dopado con Sm^{3+} , tal y como se sugiere en investigaciones previas.

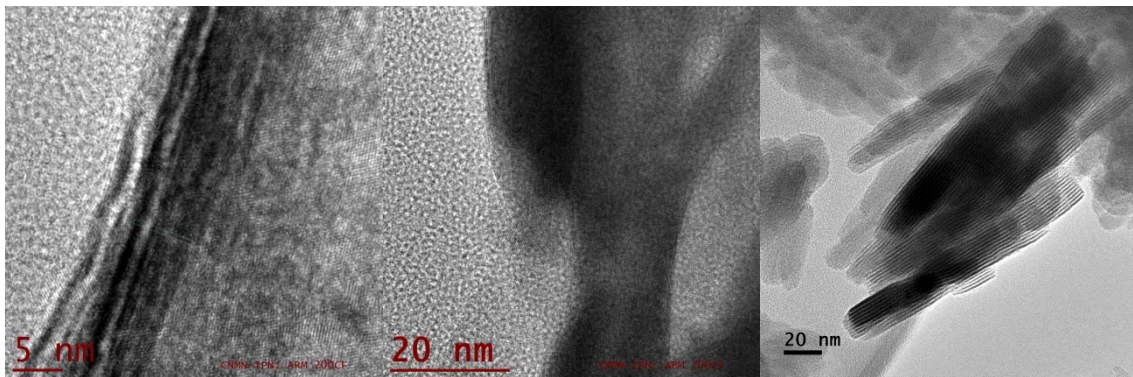


Figura 4.7. Imágenes de HR-TEM de nano híbridos benzoato- $\text{Sm}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidos a distintas temperaturas de síntesis en alcohol bencílico. Las imágenes fueron tomadas a una amplificación mayor para observar las lamelas presentes en el material híbrido.

En la figura 4.8 se muestran los patrones de difracción de electrones obtenidos de muestras de materiales híbridos benzoato- $\text{Sm}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidos a distintas temperaturas de síntesis. En todos los patrones se observó un conjunto de anillos concéntricos bien definidos, lo cual indica que las muestras presentan naturaleza policristalina. Dichos patrones de difracción de electrones fueron indexados usando la carta JCPDS No. 41-1105 del Y_2O_3 . Dado que el espesor de la capa orgánica es de 1.7 nm y de la inorgánica 0.6 nm, se encontró que los dos anillos con mayor intensidad en todas las imágenes corresponden a los planos (100) de la fase lamelar del material híbrido y (222) de la fase inorgánica de Y_2O_3 .



Figura 4.8. Patrones de difracción de electrones obtenidos de materiales híbridos benzoato-Sm³⁺: Y₂O₃ obtenidos a 3 temperaturas de síntesis distintas. El voltaje del haz de electrones fue de 200 kV.

Por otra parte, al calcinar los polvos obtenidos a 270 °C a la temperatura de 1000 °C, la parte orgánica del material híbrido es eliminada, obteniendo así la fase bcc del Y₂O₃ tal y como se demostró por difracción de rayos X así como por espectroscopia de IR por transformada de Fourier. Analizando las micrografías de HR-TEM se observó que el material ordenado en forma de láminas alternadas de material orgánico e inorgánico ha desaparecido por completo, por lo que las nanopartículas observadas son de Y₂O₃. Sin embargo, los materiales calcinados retiene la forma alargada de las nanopartículas de materiales híbridos, tal y como se observa en la figura 4.9. El patrón de difracción de electrones correspondiente presenta una serie de puntos que se acomodan en torno a una circunferencia, lo cual denota que los materiales calcinados son policristalinos. Los puntos que forman los anillos en el patrón de difracción indican que las nanopartículas están bien definidas, tal y como se observa en la figura 4.9. Indexando dicho patrón de difracción de electrones hay correspondencia con los datos de difracción de rayos X de la tarjeta JCPDS No. 41-1105^[8,9].

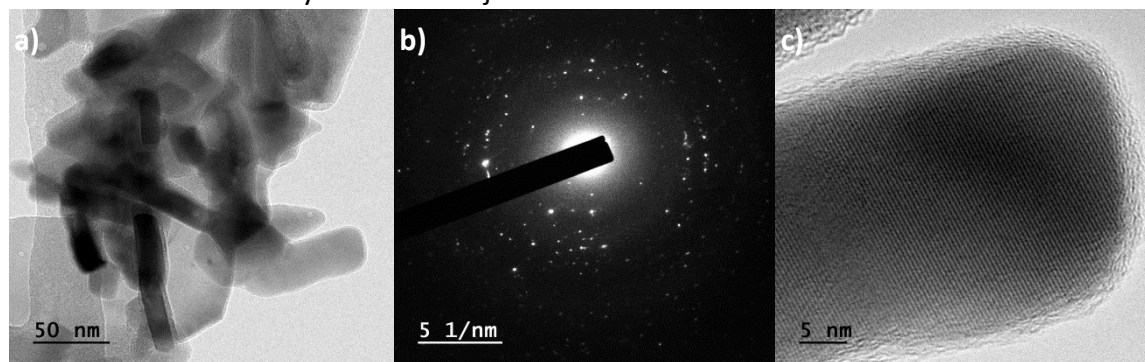


Figura 4.9. a) Imágenes de HR-TEM de nanopulvos de Sm³⁺: Y₂O₃ obtenidos después de la calcinación. b) Patrón de difracción de electrones obtenido de la muestra calcinada a 1000 °C. c) Imagen a mayor amplificación de una nanopartícula de Sm³⁺: Y₂O₃ obtenida a 1000 °C.

Para cuantificar la cantidad de samario presente en los materiales sintetizados, se llevó a cabo un análisis elemental sobre una nanopartícula de material híbrido benzoato-Sm³⁺: Y₂O₃. Al llevar a cabo un análisis de composición sobre un área determinada de una nanopartícula (Ver Figura 4.10), se constató en el espectro que la cantidad de oxígeno así como de itrio es cercana a la estequiometría, tal y como se demostró en el análisis de EDS hecho en SEM. Por otra parte se logró confirmar la presencia de samario en los materiales híbridos, aunque la cantidad de dicho elemento es viene asociada con cierta incertidumbre, ya que cae dentro de los límites de detección del equipo, sin embargo su influencia en las propiedades ópticas es evidente. La cantidad de carbono cuantificada es grande debido a la presencia de grupos benzoato dentro del material híbrido. La fórmula química esperada para este material es

$\text{Y}_{1.95}\text{O}_{5.46}\text{C}_7\text{H}_{5.52}$ [1]. Por otro lado, parte del contenido de carbono observado se puede atribuir al material del que está compuesta la rejilla de difracción.

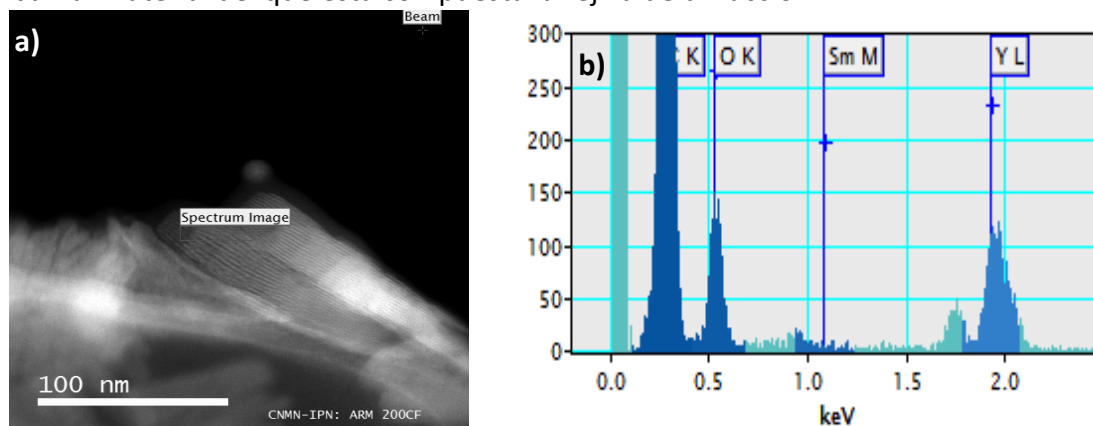


Figura 4.10. a) Análisis elemental sobre la superficie de una nanopartícula de material híbrido benzoato-Sm: Y2O3. b) Espectro obtenido del análisis elemental realizado sobre la superficie de una nanopartícula.

Al llevar a cabo el análisis elemental de manera lineal (Ver Fig. 4.11), se obtuvo un perfil donde se aprecia que el contenido en carbono es mayor, esto es debido a la presencia de la fase orgánica del material híbrido. Cabe recordar que el material de que está formada la rejilla contiene carbono. Es posible apreciar en dicho perfil que el contenido tanto de itrio así como de oxígeno se aproxima al valor estequiométrico, además de que se detectó la presencia de samario en las muestras.

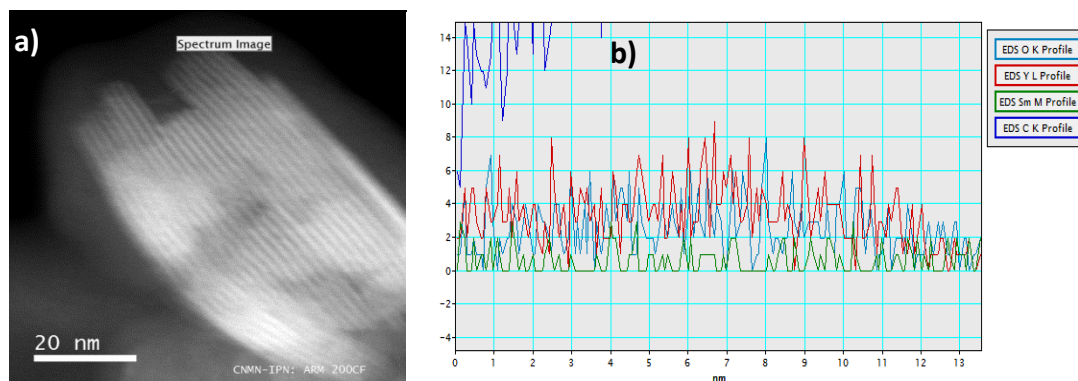


Figura 4.11. a) Análisis elemental realizado de manera lineal sobre la superficie de una nanopartícula de material híbrido benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. b) Perfil de elementos obtenido después de hacer el análisis elemental

El mismo análisis elemental sobre un área determinada fue llevado a cabo sobre una nanopartícula de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ después de haber eliminado la fase orgánica del material híbrido (Ver Fig. 4.12),

observando que los elementos presentes en la misma son itrio y oxígeno, cuya proporción se acerca a la estequiometrica, además de que se observó la presencia de samario en el espectro de análisis elemental, sin embargo su concentración está cerca de los límites de detección del equipo, por lo cual es difícil determinar con precisión la cantidad exacta de samario en la muestra, sin embargo su presencia causa cambios en las propiedades ópticas. Cabe destacar que ninguna señal de carbono de la fase orgánica del material híbrido fue detectada. Haciendo un análisis elemental de manera lineal (Ver Fig. 4.13) se logra corroborar la relación estequiometria entre el itrio y el oxígeno, así como el contenido de samario en la muestra.

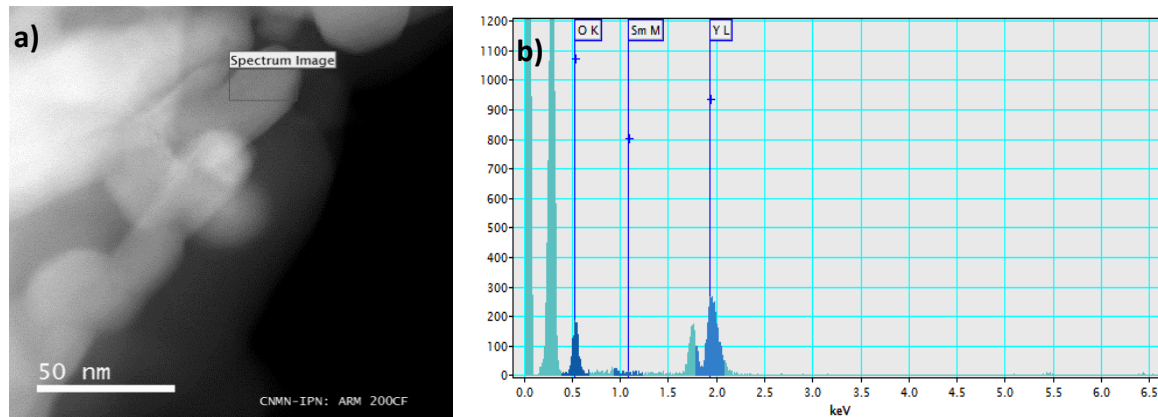


Figura 4.12. a) Análisis elemental sobre la superficie de una nanopartícula de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. b) Espectro obtenido del análisis elemental realizado sobre la superficie de una nanopartícula.

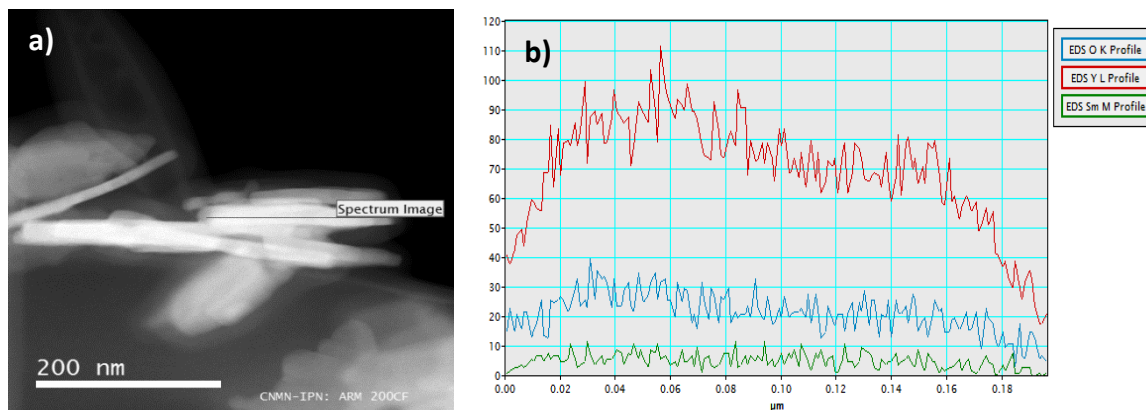


Figura 4.13. a) Análisis elemental realizado de manera lineal sobre la superficie de una nanopartícula de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. b) Perfil de elementos obtenido después de hacer el análisis elemental.

IV.2 Caracterización de tipo óptico

IV.2.1 Fotoluminiscencia

En las figuras 4.14 se muestra el espectro de excitación foto luminiscente de materiales híbridos benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidos en alcohol bencílico. Este espectro presenta una

banda ancha que abarca desde los 250 nm hasta 425 nm, observando dos máximos centrados en 292 nm y 380 nm respectivamente. Estos máximos son reportados para materiales híbridos obtenidos en alcohol bencílico, especialmente aquellos materiales híbridos basados en lantánidos. El máximo de absorción en 292 nm está fuertemente relacionada con la excitación directa del anillo bencénico presente en las moléculas de benzoato que conforman la fase orgánica del material híbrido, y su posterior transferencia de energía a los iones Sm^{3+} , muy posible desde los estados sigulete (S^1 y S^2) de la molécula orgánica a los niveles excitados dentro del ion Sm^{3+} . El máximo de absorción centrado en 380 nm se relaciona con la excitación del anillo aromático y la emisión de luz desde el estado triplete (T^1) de los anillos de benzoato ^[3, 10, 11].

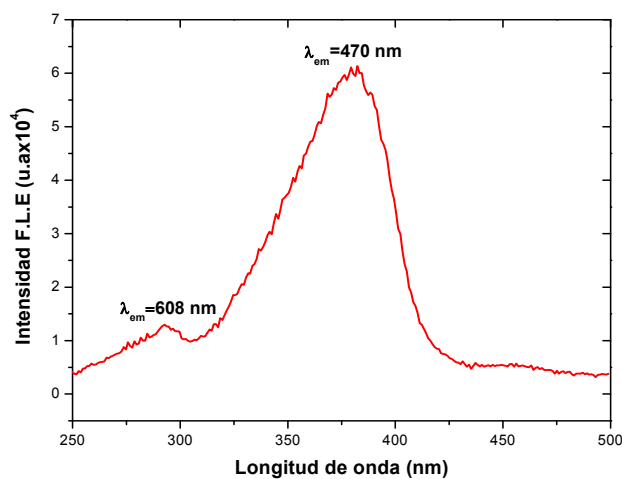


Figura 4.14. Espectro de excitación fotoluminiscente de materiales híbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. La medición fue hecha a 298 K.

Los materiales híbridos sintetizados a distintas temperaturas y dopados al 1% Sm^{3+} fueron analizados por espectroscopia fotoluminiscente usando la longitud de onda de 292 nm tal como se muestra en la figura 4.15. En dichos espectros se observó la aparición de cuatro bandas de emisión con máximos localizados en 567 nm, 610 nm, 651 nm y 713 nm, correspondientes a las transiciones interconfiguracionales f-f entre el estado excitado $^4G_{5/2}$ a los estados basales 6H_J (Donde $J=5/2, 7/2, 9/2$ y $11/2$) del ion Sm^{3+} . La forma de las bandas de emisión están relativamente ensanchadas con respecto a las observadas para materiales puramente inorgánicos, y esto se debe a la presencia de los anillos benzoato en la estructura del material híbrido ^[7]. Además de las bandas de emisión correspondientes al ion Sm^{3+} , una banda ancha en aproximadamente 470 nm es observada, y muy posiblemente se deba a las transiciones entre los niveles correspondientes a las moléculas de benzoato, según reportan algunas fuentes ^[1, 10, 11].

La transición electrónica más intensa en los espectros de emisión es la centrada en 610 nm debido a la transición entre ${}^4G_{5/2}$ a ${}^6H_{7/2}$, que está localizada en la región rojo naranja del espectro electromagnético. Es posible apreciar en la figura 4.15 que la intensidad de la transición ${}^4G_{5/2}$ a ${}^6H_{7/2}$ aumenta como función del incremento de la temperatura de síntesis, alcanzando un máximo de emisión hasta los 270 °C. Por lo tanto, 270 °C es la temperatura óptima para obtener los materiales híbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ con un máximo de emisión en 610 nm. Las evidencias observadas en la caracterización estructural confirman la obtención de la fase lamelar a estas condiciones experimentales.

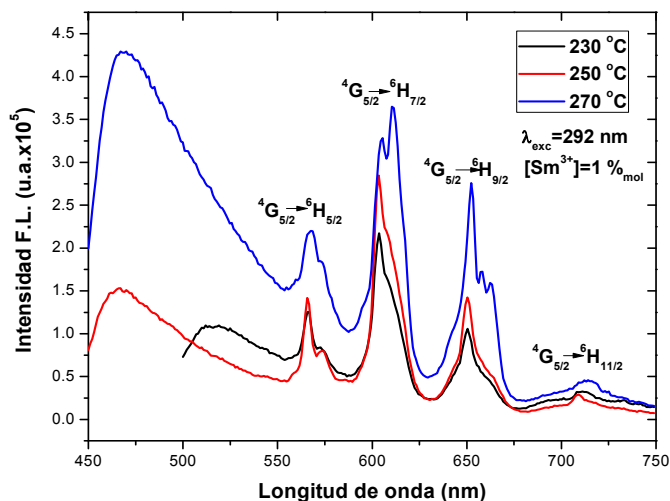


Figura 4.15. Espectro de emisión fotoluminiscente de materiales híbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ sintetizados a distintas temperaturas con asistencia de microondas. La λ^{exc} usada en todos los casos fue de 292 nm. La medición fue hecha a 298 K.

Una vez establecida la temperatura óptima de síntesis, se llevó a cabo la obtención de materiales híbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ variando la concentración del ion activador Sm^{3+} , observando una fuerte dependencia de esta variable en la intensidad de emisión fotoluminiscente en las transiciones electrónicas ${}^4G_{5/2}$ a 6H_J (Donde $J=5/2, 7/2, 9/2$ y $11/2$) (Ver Fig. 4.16). A medida que la cantidad de ion activador Sm^{3+} en los materiales híbridos aumenta, la intensidad de la emisión sigue esta tendencia ascendente hasta cierto límite de concentración, que en este caso fue del 1 % $^{\text{mol}}$ del ion activador Sm^{3+} , como se observa en la Figura 4.16. Por arriba de esta concentración la emisión tiende a decaer. Al proceso antes mencionado se le conoce como inhibición de la emisión por concentración. Este fenómeno se presenta particularmente en la mayoría de las investigaciones relacionadas con materiales luminiscentes dopados con lantánidos. Específicamente, y en el caso particular

del ion Sm^{3+} , el proceso de inhibición de la emisión más frecuente es el de la relajación cruzada (Cross-Relaxation)^[12].

Cross-Relaxation es el proceso de inhibición de la emisión relacionado con la transferencia de energía entre iones ópticamente activos cuando la concentración es relativamente alta. A diferencia de otros procesos de transferencia, en el proceso de Cross-Relaxation la energía emitida por un ion es aceptada por su vecino como energía de excitación. Este mecanismo es muy común para muchos iones lantánidos^[13]. Para el caso del ion Sm^{3+} , se ha reportado que la Cross-Relaxation se lleva a cabo entre los niveles $^4\text{G}_{5/2}$ a $^6\text{F}_J$ ($J=5/2, 7/2, 9/2$ y $11/2$) como nivel donante a los niveles aceptores $^6\text{H}_{5/2}$ a $^7\text{F}_J$ ($J=5/2, 7/2, 9/2$ y $11/2$)^[12, 14].

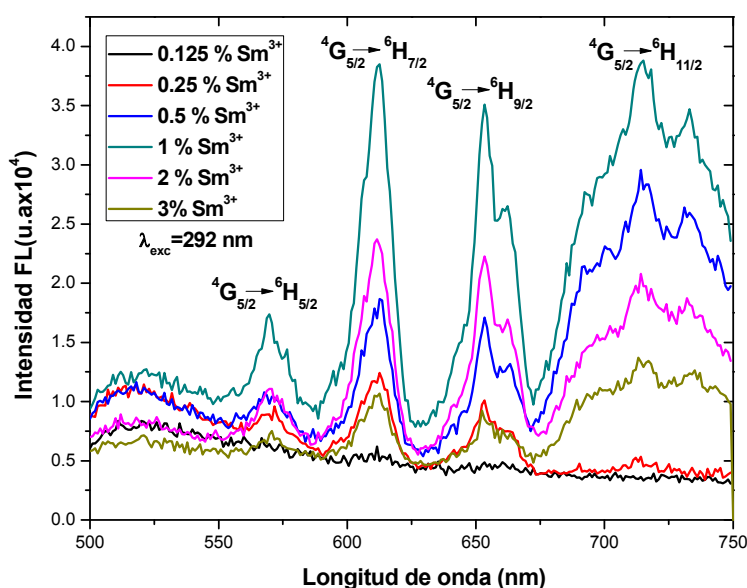


Figura 4.16. Espectro de emisión fotoluminiscente variando la concentración del ion activador Sm^{3+} . La λ_{exc} es de 292 nm. Todos los materiales fueron sintetizados a 270°C en alcohol bencílico. La medición fue hecha a 298 K.

Con el objetivo de comparar las propiedades ópticas del material híbrido con respecto al material meramente inorgánico, los materiales híbridos Benzoato- $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ fueron calcinados a la temperatura de 1000°C con el objetivo de eliminar la fase orgánica del material híbrido. Una de las diferencias observada de estos materiales calcinados con respecto al material híbrido se encuentra en la forma del espectro de excitación fotoluminiscente. En la figura 4.17 se observa que dicho espectro está formado por bandas angostas de excitación correspondientes a las transiciones electrónicas desde el estado basal $^6\text{H}_{5/2}$ a los estados excitados $^4\text{K}_{15/2}$ (348 nm), $^4\text{D}_{3/2}$ (366 nm), $^6\text{P}_{7/2}$ (380 nm) y $^6\text{P}_{3/2}$ (408 nm) del ion Sm^{3+} ^[15]. El espectro de excitación fue medido con respecto a la emisión en 608 nm correspondiente a la transición electrónica $^4\text{G}_{5/2}$ a $^6\text{H}_{7/2}$. La diferencia radica en que la

excitación del ion Sm^{3+} fue de manera directa, en cambio, materiales híbridos hubo un proceso de transferencia de energía, por lo tanto, la forma de los espectros de emisión cambian considerablemente.

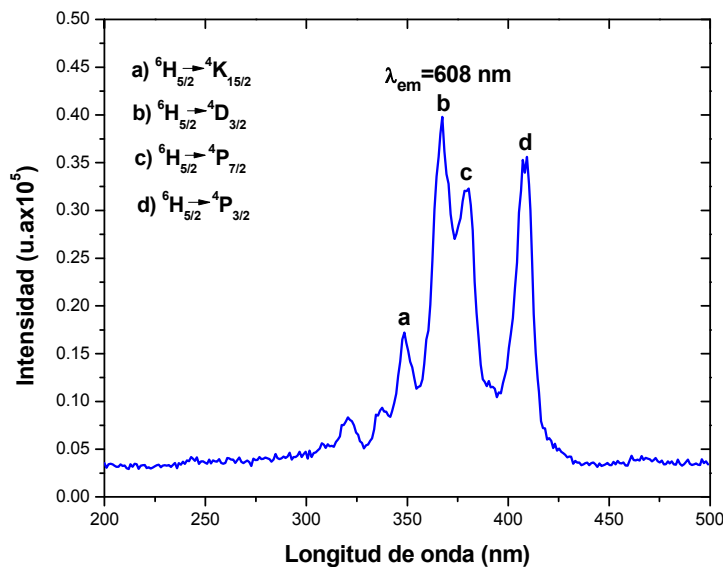


Figura 4.17. Espectro de excitación fotoluminiscente de nanopulvos de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ calcinados a 1000°C . El espectro fue obtenido monitoreando la emisión en 608 nm . La concentración de Sm^{3+} en la muestra fue de $0.5\%_{\text{mol}}$. La medición fue hecha a 298 K .

En la figura 4.18 se muestran los espectros de emisión fotoluminiscente variando la concentración del ion dopante, solo que a diferencia de los espectros de emisión fotoluminiscente mostrados en la figura 4.16, los polvos fueron calcinados a 1000°C . Entre las similitudes que se guarda entre los espectros de emisión tanto de los materiales híbridos y de los materiales calcinados es la aparición de las bandas de emisión debido a las transiciones interconfiguracionales desde $^4\text{G}^{5/2}$ a $^6\text{H}^J$ (Donde $J=5/2, 7/2, 9/2$ y $11/2$). Sin embargo, la intensidad de emisión debido a las transiciones $^4\text{G}^{5/2}$ a $^6\text{H}^{9/2}$ y $^4\text{G}^{5/2}$ a $^6\text{H}^{11/2}$ disminuye con respecto a lo observado en la figura 4.16, siendo la transición más intensa la $^4\text{G}^{5/2}$ a $^6\text{H}^{5/2}$, posiblemente debido a la eliminación de los grupos benzoatos que transferían su energía al ion activador y por tanto, la intensidad de esas transiciones aumentaba.

Algo que es notorio tanto en los espectros de la figura 4.16 y 4.18 es la concentración a la cual se observa la inhibición de la luminiscencia debido al proceso de Cross-Relaxation. En el caso de los materiales calcinados a 1000°C , el quenching por concentración fue observado a la concentración de $0.5\%_{\text{mol}} \text{Sm}^{3+}$ (Ver Fig. 4.17). Este desplazamiento muy posiblemente se deba a la transferencia de energía vía "efecto antena" desde los grupos benzoato hacia el ion activador Sm^{3+} , ya que en vez de que el ion Sm^{3+} transfiera su energía a un átomo vecino,

esta energía es de cierta manera proporcionada por los anillos aromáticos. Sin embargo, cuando la concentración de Sm^{3+} aumenta por arriba del 2%^{mol}, los efectos de la relajación cruzada son observados. Por otra parte, muchas de las investigaciones correspondiente a la obtención de materiales luminiscentes inorgánicos dopados con Sm^{3+} usan una concentración de este ion por debajo o igual al 1%^{mol}, pero no se puede negar este desplazamiento del quenching de concentración en los materiales híbridos. Los espectros mostrados en la figura 4.18 fueron excitados a la longitud de onda de 366 nm, tal y como se observó en el espectro de excitación de la figura 4.17 debido a la excitación entre niveles energéticos en el ion Sm^{3+} .

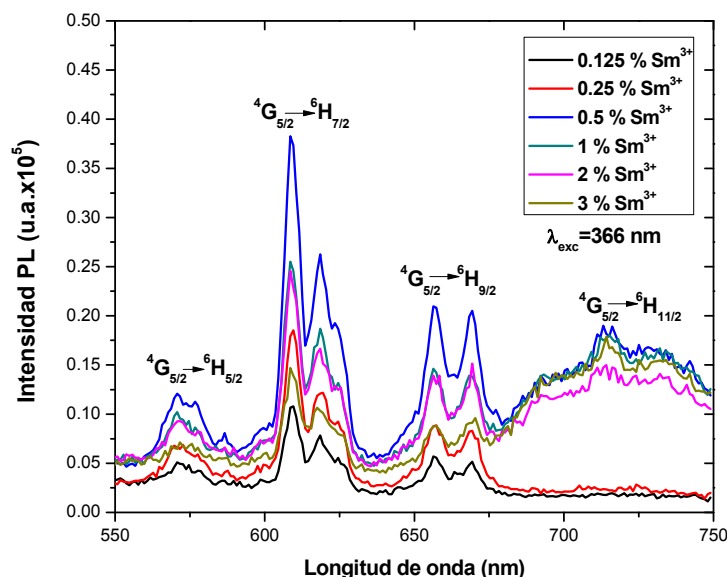


Figura 4.18. Espectro de emisión fotoluminiscente de nanopulvos de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ calcinados a 1000°C como función de la concentración del ion activador Sm^{3+} en las muestras. La longitud de onda de excitación fue de 366 nm para todos los casos. La medición fue hecha a 298 K.

IV.2.2 Cátodoluminiscencia

En la figura 4.19 se muestran los espectros de emisión cátodoluminiscente de nanopulvos de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidos a distintos voltajes de aceleración de los electrones en un rango de 3 a 7 kV manteniendo la corriente constante en 0.05 mA. Para llevar a cabo este análisis se usó la muestra que tiene mayor intensidad fotoluminiscente, que fue a la concentración de 0.5%^{mol} Sm^{3+} . En todos los espectros se observa que la emisión está en la región rojo naranja del espectro debido a las transiciones electrónicas desde $^4\text{G}_{5/2}$ a $^6\text{H}_J$ (Donde $J=5/2, 7/2$ y $9/2$). Dada la forma y el número de picos correspondientes en cada transición, el ion Sm^{3+} se aloja en un sitio C^2 del Y_2O_3 , siendo el número de desdoblamiento máximo para el ion Sm^{3+} en este tipo de sitio es $(J+1/2)$ ^[16, 17]. La asignación correspondiente de los picos del espectro de

emisión catodoluminiscente a cada transición electrónica es mostrada en la tabla 4.2. También se observó que a medida que el voltaje de aceleración de los electrones aumenta, la intensidad de emisión catodoluminiscente aumenta, esto se debe principalmente al mayor volumen de penetración de los electrones, creando un mayor volumen de excitación^[18].

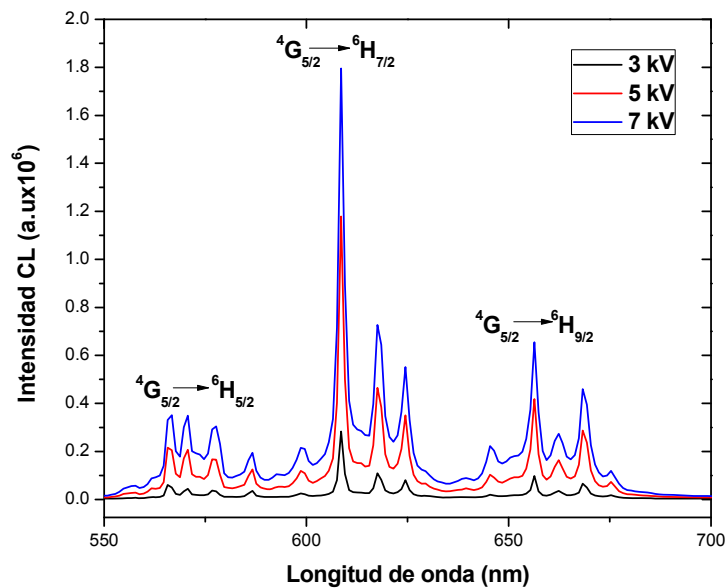


Figura 4.19 Espectro de emisión catodoluminiscente de nanopulvos de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ variando el voltaje de aceleración de los electrones. La concentración de Sm^{3+} en la muestra fue de $0.5\%_{\text{mol}}$.

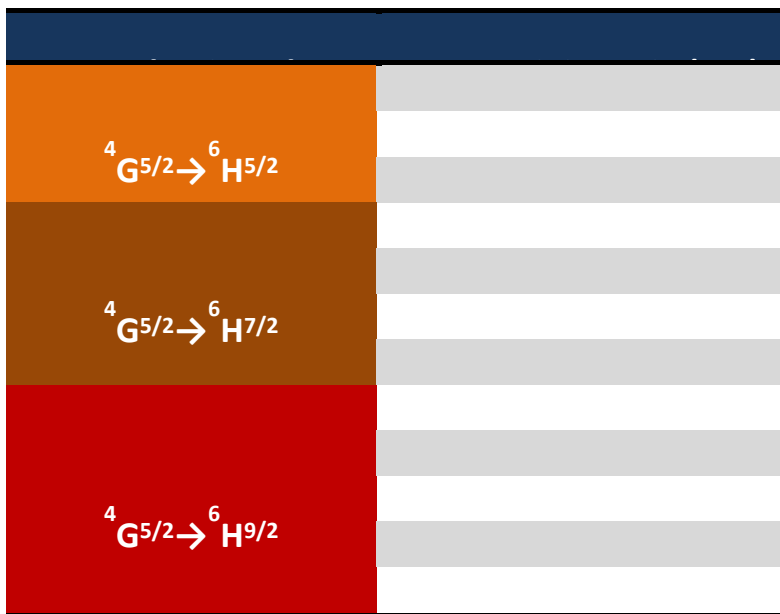


Tabla 4.2. Asignación de los picos de emisión a las transiciones electrónicas correspondientes en el espectro de emisión catodoluminiscente mostrado en la figura 4.19^[16,17].

En la figura 4.20 se muestran los espectros de emisión catodoluminiscente de polvos de $\text{Sm}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ calcinados a 1000°C como función de la concentración del ion activador Sm^{3+} , para ello se usó un voltaje de aceleración de los electrones de 5 kV, manteniendo la corriente de 0.5 mA. El espectro de emisión catodoluminiscente presenta características similares a los espectros a los mostrados en la figura 4.19, con emisión en la región rojo-naranja del espectro electromagnético (Ver Fig. 4.21). Claramente se puede constatar que el máximo de emisión catodoluminiscente se encuentra cuando la concentración del ion activador es 0.5%^{mol}. Por encima de esta concentración, el proceso de inhibición de la emisión se presenta. Esto se debe principalmente a los defectos superficiales presente en el material, a la absorción de impurezas, las cuales se convierten en inhibidores, produciendo capas de voltaje muerto. Otros procesos de inhibición de la emisión es la inhibición por calentamiento, la cual se produce por la alta energía del haz de electrones, efecto Auger y transferencia de energía resonante entre iones hasta llegar a un sitio asesino. Sin embargo, dado que el material fue dopado con el ion activador Sm^{3+} , el proceso más común de inhibición es la Cross-Relaxation descrita anteriormente^[8, 13,19].

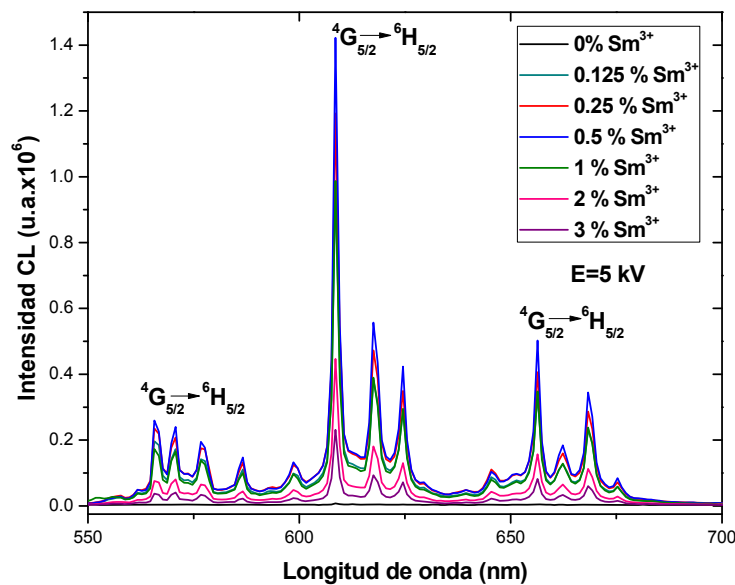


Figura 4.20 Espectro de emisión catodoluminiscente de polvos de $\text{Sm}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ como función de la concentración del ion activador Sm^{3+} . El voltaje de aceleración de los electrones se mantuvo en 5 kV.



Figura 4.21. Imagen tomada sobre una muestra de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ cuya concentración del ion activador es de 0.5%^{mol}. El voltaje de aceleración usado es de 5 kV.

Bibliografía Capítulo IV

- [1] N. Pinna, G. Garnweitner, P. Beato, M. Niederberger, M. Antonietti, (2005), *Small*, 1, 112-121.
- [2] M. Karmaoui, R. A. Sá-Ferreira, A. T. Mane, L. D. Carlos, N. Pinna. *Chem. Mater.* (2006), 18, 4493-4499
- [3] M. Karmaoui, L. Mafra, R. A. Sá Ferreira, J. Rocha, L.D. Carlos, N. Pinna. (2007), *J. Phys. Chem. C.*, 111, 2539-2544
- [4] M. Jayasimhadri, B.V. Ratnam, K. Jang, H.S. Lee, B. Chen, S. S. Yi, J. H. Jeong, L. R. Moorthy. (2010), *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, 494-499.
- [5] K. Mishra, Y. Dwivedi, A. Rai, S. B. Rai, (2012), *Appl. Phys. B*, 109, 663-669.
- [6] H. Xiao, P. Li, F. Jia, L. Zhang, (2009), *J. Phys. Chem. C.*, 113, 21034-21041.
- [7] N. Pinna. (2007), *J. Mater. Chem.*, 17, 2769-2774.
- [8] G. Alarcón-Flores. (2011). *Síntesis De Películas Y Polvos Luminiscentes De Óxido De Itrio Impurificado Con Tierras Raras*. Pág. 122-123.
- [9] G. Alarcón-Flores, M. García-Hipolito, M. Aguilar-Frutis, E. Zaleta-Alejandre, C. Chacón, F. Ramos-Brito, S. Carmona-Téllez, J. Guzmán-Mendoza, C. Falcony. (2015), *Ceram. Int.*, 41, 743-748.

- [10] X. Bai, G. Caputo, Z. Hao, V. T. Freitas, J. Zhang, R.L. Longo, O. L. Malta, R.A.S. Ferreira, N. Pinna. (2014), Nat. Commun, 5: 5702, 1-8.
- [11] X. Bai, A. Pucci , V. T. Freitas , R. A. S. Ferreira , N. Pinna. (2012), Adv. Funct. Mater., 22, 4275-4283.
- [12] F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli. (2004), Nanotechnology, 15, 75-81.
- [13] K.N. Shinde, S.J. Dhoble, H.C. Swart, K. Park. (2012), Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting. Pág. 41-59.
- [14] A. Lupei, C. Tiseanu, C. Gheorghe, F. Voicu, (2012), Appl. Phys. B., 108, 909-918
- [15] E. Pavitra, G. S. R. Raju, Y. H. Ko, J. S. Yu. (2012), Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 11296-11307.
- [16] C.A. Kodaira, R. Stefani, A.S. Maia, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito. (2007), J. Lumin., 127, 616-622.
- [17] R. A. Buchanan, K. A. Wickersheim, J. L. Weaver, E. E. Anderson. (1968), J. Appl. Phys. 39, 4342-4347.
- [18] V. Kumar, A.K. Bedyal, S. S. Pitale, O.M. Ntwaeaborwa, H.C. Swart. (2013), J. All. Comp., 554, 214-220.
- [19] E. Martinez-Sanchez, M. Garcia-Hipolito, J. Guzman, F. Ramos-Brito, J. Santoyo-Salazar, R. Martinez-Martinez, O. Alvarez-Fregoso, M. I. Ramos-Cortes, J. J. Mendez-Delgado, C. Falcony. (2005), Phys. Stat. Sol. A., 1, 102-107.

Capítulo V

Formación de uniones p-n basadas en ZnO por medio de spin coating sol-gel

V.1 Caracterización estructural, morfológica y de composición

V.1.1 Difracción de rayos X

En la figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las capas de ZnO, Al:ZnO, (Al, N): ZnO y (Ag, N): ZnO, y en todos los difractogramas pueden apreciarse la aparición de las reflexiones ubicadas en $2\theta \approx 31^\circ$, 34° y 36° que corresponden a las direcciones (100), (101) y (200) respectivamente, las cuales están asociadas a la estructura hexagonal tipo wurzita (JCPDS 36 - 1451)^[1], que es característica del ZnO, siendo el pico (002) el de mayor intensidad en todos los difractogramas. Este crecimiento preferencial se debe a muchos factores, entre los cuales destaca la química del sol (concentración de precursores, el agente estabilizante y el solvente), la temperatura del secado y el método de depósito empleado (en este caso spin coating), entre otros^[2]. Este tipo de crecimiento preferencial es observado en la mayoría de las investigaciones relacionadas con la formación de capas de ZnO por medio de síntesis química sol gel. En el difractograma correspondiente a las capas de Al: ZnO se observa que la intensidad del pico (002) disminuye considerablemente, además de que el mismo pico se desplaza relativamente hacia ángulos mayores ($2\theta = 34.47^\circ$) con respecto a la posición del mismo pico en el difractograma para capas de ZnO puro ($2\theta = 34.11^\circ$). Esto se debe a la posible disminución de la distancia interplanar debido a la incorporación sustitucional del ion dopante Al^{3+} en la red cristalina del ZnO^[3, 33, 34], donde la diferencia de radios iónicos es marcada ($r_{Zn^{2+}} = 0.074$ nm y $r_{Al^{3+}} = 0.054$ nm)^[8], ya que el ion dopante interfiere en el proceso de cristalización del ZnO^[6]. La incorporación sustitucional del Al^{3+} en la red de ZnO ha sido objeto de investigación, teóricamente se ha demostrado que un átomo de Al^{3+} requiere de menos energía para colocarse en un sitio tetraédrico vacío dentro de la red del ZnO. Sin embargo, el ion Al^{3+} debe sustituir a un átomo de Zn^{2+} de la red cristalina para generar un portador libre que incremente la conductividad eléctrica. Si el Al^{3+} se coloca de manera intersticial existe un decremento en las propiedades eléctricas, por lo que la incorporación sustitucional es preferible, aunque no ha quedado claro cómo es que un átomo con radio iónico menor (Al^{3+} en este caso) sustituya átomos de Zn en la red de ZnO, lo cual ha generado mucha discusión^[33, 34]. Además, en el difractograma no se logró observar ninguna fase adicional como Al_2O_3 ^[27].

Observamos que en el difractograma de las capas de (Ag, N): ZnO el pico de difracción (002) aparece desplazado hacia ángulos 2θ mayores con respecto al patrón de difracción del ZnO puro, lo cual está relacionado con un incremento de la tensión en la red, mejorando la calidad cristalina de la capa [5]. Cabe destacar que la diferencia de radios iónicos no es tan marcada como el caso anterior ($r_{Ag^+} = 0.081$ nm, $r_{Zn^{2+}} = 0.074$ nm, $r_{N^{3-}} = 0.132$ nm y $r_{O^{2-}} = 0.124$ nm) [7,8], por lo tanto la disminución en la intensidad del pico (002) no es tan drástica como el caso anterior. Además, en los patrones de difracción de las capas de (Ag,N): ZnO no se observaron picos de difracción adicionales atribuibles a otras fases tales como Ag_2O , Ag^0 y nitruros [4].

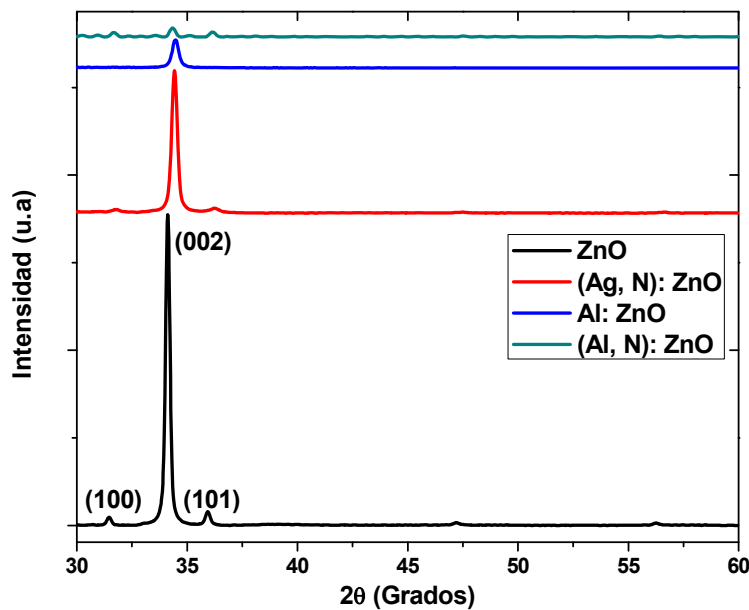


Figura 5.1 Difractogramas de capas: a) ZnO Puro, b) (Ag, N): ZnO, c) Al: ZnO y d) (Al, N): ZnO.

Para las capas de (Al, N): ZnO se observó que la intensidad del pico (002) es menor que todas las muestras, dado que no hay una diferencia tan marcada entre los radios iónicos tanto del O^{2-} como del N^{3-} . La disminución de la intensidad del pico se atribuye en parte a la incorporación de Al^{3+} , como en el caso de las capas de Al: ZnO. Ningún pico de difracción adicional correspondiente a nitruros de zinc o aluminio logra observarse, por lo que los dopantes se incorporaron sustitucionalmente en la red cristalina del ZnO [27].

Para determinar el tamaño de cristal (D) se usó la fórmula de Scherrer siguiente [9]:

$$D = \frac{0.9 * \lambda_{CuK\alpha}}{FMWH * \cos\theta}$$

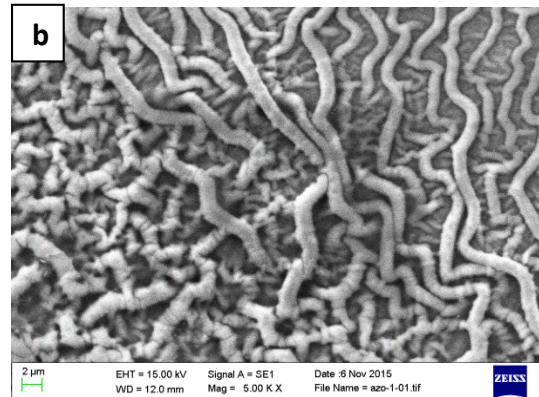
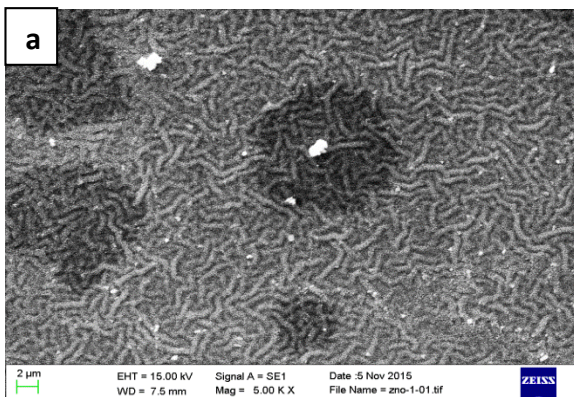
Donde D es el tamaño de la cristal en nm, $\lambda_{CuK\alpha} = 0.15408$ nm, FMHW corresponde a el ancho del pico a la mitad de la altura en radianes y θ corresponde al ángulo de la difracción transformado a radianes. Se determinó que el tamaño de cristal para las capas de ZnO, (Ag, N): ZnO, Al: ZnO y (Al, N): ZnO es de 27.4 nm, 26.1 nm, 21.7 nm y 25.8 nm respectivamente. Como referencia del cálculo se usó el pico (002) que es el más intenso en todas las muestras.

V.1.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la figura 5.2 se muestran cuatro micrográficas obtenidas por microscopia electrónica de barrido de distintas capas de ZnO puro e impurificado, depositadas por spin-coating sol-gel, y todas ellas presentan un patrón muy característico de ramificaciones onduladas, llamadas wrinkles, sobre la superficie del sustrato, y es muy común que se formen en este tipo de capas, que fueron depositadas por medio de síntesis sol-gel. A este fenómeno se le conoce como wrinkling. [12, 13].

En el 2005, Park y su grupo estudiaron el fenómeno de wrinkling con más detenimiento [12] describiéndolo como un efecto de la relajación del esfuerzo durante el proceso de secado, lo cual conduce a la formación de patrones ondulados que se extienden como ramificaciones a lo largo de la superficie del sustrato, cuya ondulación (λ) es proporcional a $t^{3/4}$, donde t es el espesor de la capa. Entre los factores que influyen en la formación de estas ondulaciones se encuentra la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y la capa gelificada.

Algunos autores han propuesto que la formación de wrinkling en capas de ZnO formadas por sol-gel se debe principalmente a la presencia de monoetanolamina (MEA) en la solución precursora y a la tasa de enfriamiento después del sinterizado de la capa, siendo la presencia de MEA la principal razón, aunque también influyen el uso de tratamientos térmicos previos, así como la tasa de enfriamiento [14].



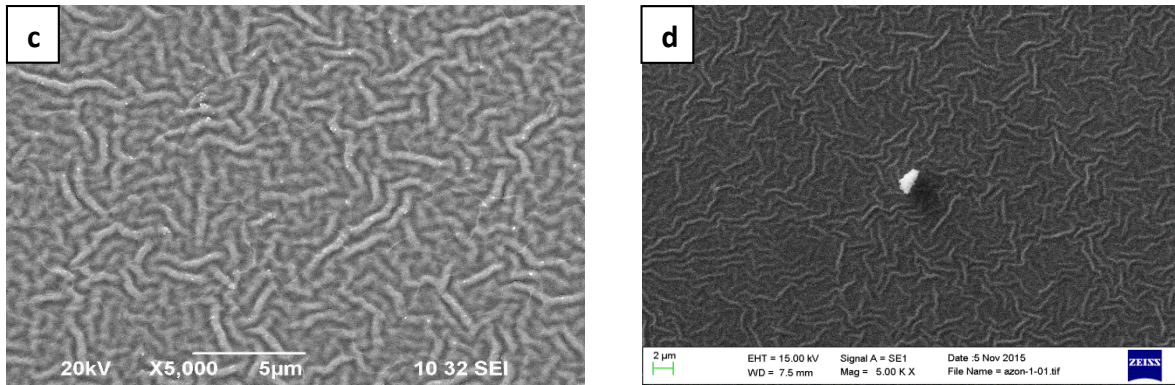
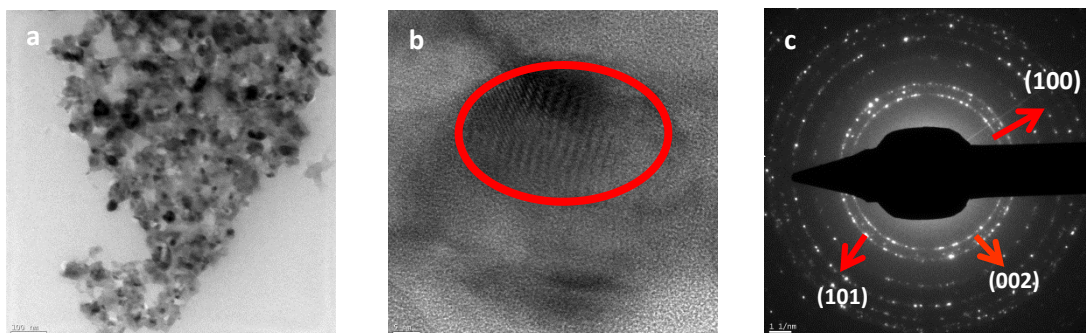


Figura 5.2. Micrografías obtenidas por SEM de capas delgadas de: a) ZnO Puro, b) Al: ZnO, c) (Ag, N): ZnO y d) (Al, N): ZnO.

V.1.3 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

En la figura 5.3 se muestran las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución para (Ag, N): ZnO y (Al, N): ZnO, para ello se desprendió la capa sinterizada de la superficie del sustrato y el polvo obtenido se analizó ^[10]. Podemos observar que el polvo está formado, para todos los resultados, de aglomerados esféricos de tamaño nanométrico, los cuales integran la capa delgada. Los patrones de difracción de electrones correspondientes son similares, mostrando un patrón de anillos concéntricos, lo cual indica que las muestras de ZnO son de naturaleza policristalina, y los puntos más intensos que forman el círculo indican que los nanocristales están bien definidos ^[11]. Los patrones de difracción fueron indexados y se encontró que los primeros tres anillos cercanos al centro corresponden a los planos (100), (002) y (101) de la estructura cristalina del ZnO con estructura tipo wurzita, lo cual se corrobora con los patrones de difracción de rayos X (Figura 5.1)^[11].



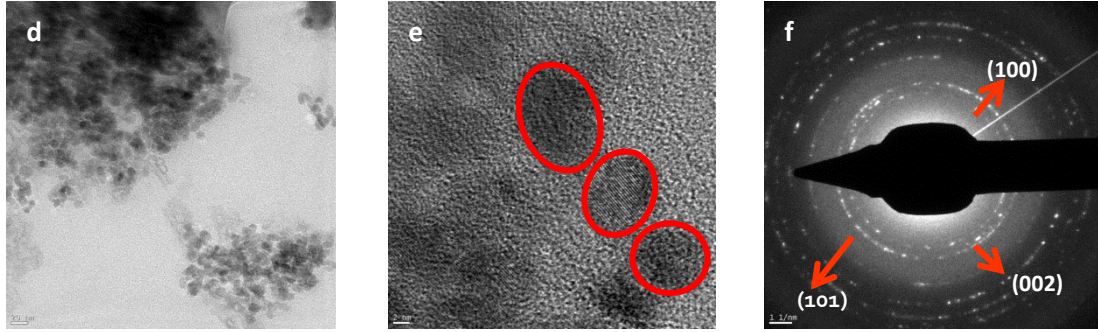


Figura 5.3. Imágenes de HR-TEM de polvos de: a y b) (Al, N): ZnO y d y e) (Ag, N): ZnO. Las figuras c y f son los patrones de difracción de electrones de polvos de: c) (Al, N): ZnO y d) (Ag, N): ZnO.

V.1.4 Espectroscopia de energía dispersada (EDS) obtenida por medio de SEM y HR TEM.

Para determinar de manera cuantitativa la composición estequiometría de las capas de (Al, N): ZnO, (Ag, N): ZnO se llevó a cabo análisis de EDS, con la finalidad de determinar la presencia de los dopantes incorporados en las capas, en especial para los materiales dopados (Al-N y Ag-N), donde la presencia de ambos dopantes es necesaria para cambiar las propiedades eléctricas de las capas depositadas. Para ello se realizó el análisis EDS en SEM de las capas delgadas así como HR-TEM del polvo obtenido de desprender las capas de (Al, N): ZnO y (Ag, N): ZnO de la superficie del sustrato. El análisis EDS hecho por SEM es más de carácter superficial, ya que se analiza la composición de la superficie del recubrimiento, en cambio el EDS realizado por HR-TEM es más focalizado sobre una nanopartícula, además de que el haz de electrones es más energético.

En la tabla 5.1 y figura 5.4 se muestran los resultados obtenidos por análisis de EDS realizado por SEM, donde podemos observar que la composición del ZnO es cercana a la estequiometría. En el caso de las capas de (Ag, N): ZnO, el contenido de oxígeno está relativamente en mayor proporción con respecto al zinc, lo cual puede indicar que estas muestras son ricas en oxígeno, y esto último ayuda a obtener una conductividad de tipo “p” en ZnO, es importante mencionar que estas muestras se depositaron en atmósfera de aire. Aunque cabe señalar que existe la posibilidad de que el haz de electrones penetre hasta la superficie del sustrato y ese exceso de oxígeno sea atribuible al mismo.

Elemento	ZnO	Al: ZnO	(Ag, N): ZnO	(Al, N): ZnO
Zn			40.48 %	7.63 %
O			56.79 %	88 %
Al ó Ag	-		0.70 %	1.9 %
N	-	-	2.03 %	2.47%

Tabla 5.1. Análisis EDAX realizado en SEM sobre capas de ZnO tipo “p”

En la figura 5.4 se muestran los espectros de EDS obtenidos por SEM, en donde podemos observar los picos atribuibles a los dopantes, los cuales se definen de buena manera para las capas de (Ag, N): ZnO, pero para el caso de las capas de (Al, N): ZnO el pico correspondiente a N esta solapado por el correspondiente al oxígeno, sin embargo esta presente en la composición de la capa.

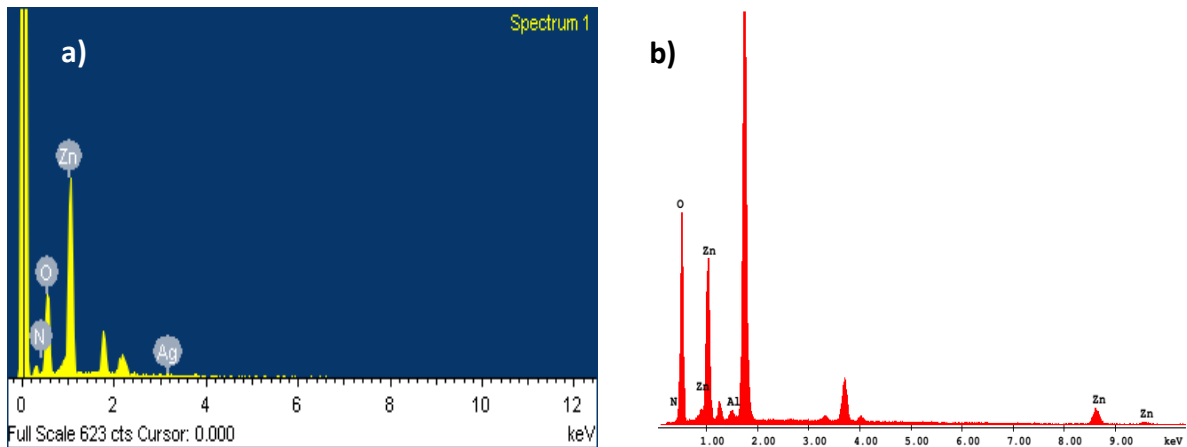


Figura 5.4. Análisis EDAX hecho en SEM sobre capas delgadas de: a) (Ag, N): ZnO y b) (Al, N): ZnO.

Para analizar el contenido de nitrógeno en las capas de (Al, N): ZnO y (Ag, N): ZnO se llevó a cabo un análisis de composición por EDS en HR-TEM, cuyos resultados se resumen en la tabla 5.2. Podemos observar que el contenido de nitrógeno es mayor para las capas de (Al, N): ZnO que para las capas de (Ag, N): ZnO, con lo cual se comprueba de cierta manera que el Al^{3+} promueve una mayor incorporación de nitrógeno en la muestra, lo cual es beneficioso para obtener una conductividad de tipo “p” en ZnO, ya que donde se aloje el ion Al^{3+} en la red cristalina del ZnO, es donde el N^{3-} se ira colocando, formando así el aceptor dual que promueve la estabilidad este tipo de conductividad.

Para el caso del dopante plata, el contenido es bajo y es por ello que se midieron los espectros de absorción en UV-VIS para corroborar la presencia del dopante Ag^+ en las muestras. Sin embargo, su incorporación a la red cristalina del ZnO no favorece mucho la incorporación de nitrógeno.

Elemento	(Ag, N): ZnO	(Al, N): ZnO
Zn	48 %	36.7 %

O	51 %	44.5 %
Al ó Ag	0.5 %	0.5 %
N	0.5 %	18.3 %

Tabla 5.2 Análisis EDAX realizado en HR-TEM sobre polvos obtenidos de capas de (Al, N): ZnO y (Ag, N): ZnO.

En la figura 5.5 se muestran los espectros de EDS obtenidos por HR-TEM, donde podemos observar la presencia de los distintos iones dopantes, destacando que para las capas de (Al, N): ZnO los picos son más marcados. Para el caso de las capas de (Ag, N): ZnO, los picos correspondientes a Ag y al N no son perceptibles a simple vista por que su contenido es cercano al nivel de detección del equipo, aunque su presencia influye en las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales formados.

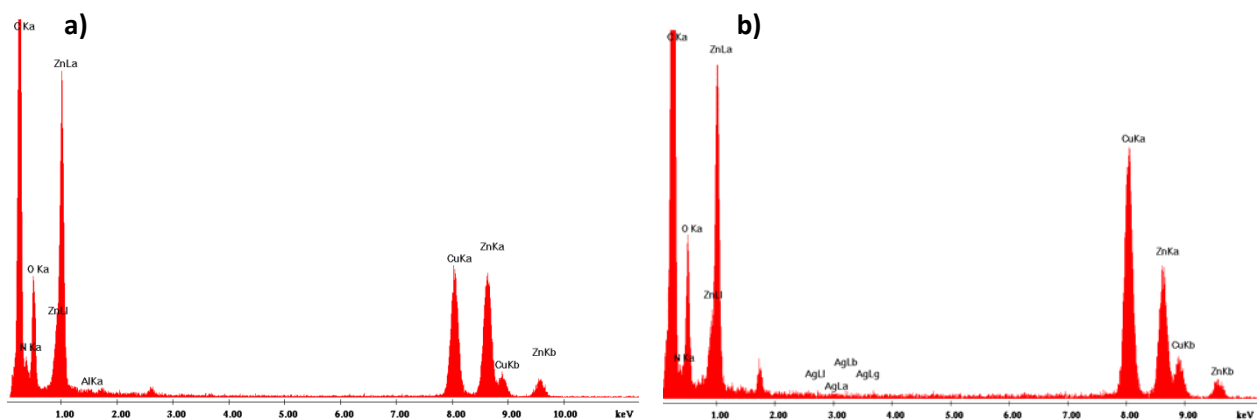


Figura 5.5. Espectros de Análisis de Rayos X dispersados (EDAX) obtenidos en HR-TEM de capas de: a) (Al, N): ZnO y b) (Ag, N): ZnO.

En la figura 5.6 se muestra un mapping elemental realizado a una nanopartículas de (Al, N): ZnO, donde es posible observar la presencia de los elementos dopantes, siendo notorio que aunque se piense que es bajo el contenido de Al^{3+} , es posible observar que el contenido de nitrógeno es grande, lo cual se corrobora anteriormente. También es importante destacar que la cantidad de átomos de Zn (en color verde) así como de O (en color rojo) son cercanos al ideal estequiométrico como se observa en esta figura.

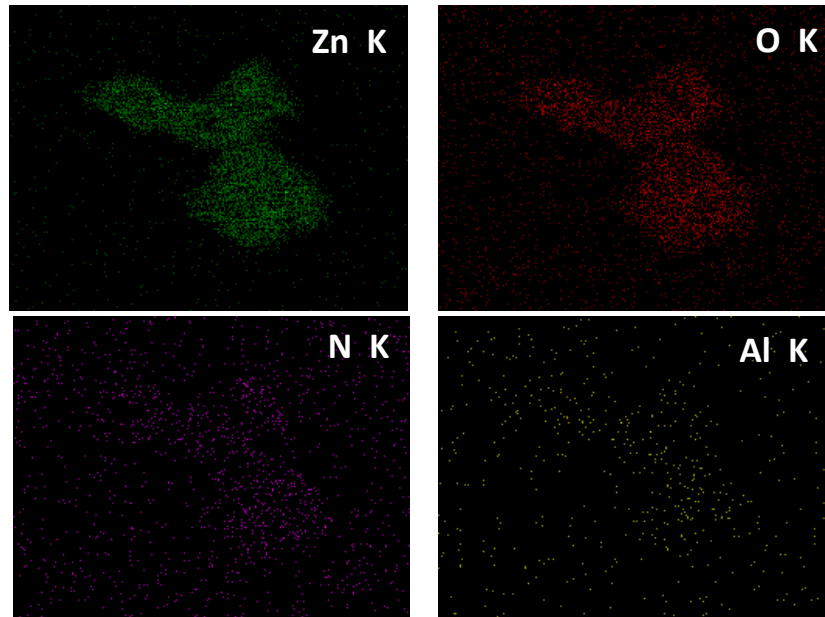


Figura 5.6. Mapping elemental de una nanopartículas obtenida de una capa de (Al, N): ZnO.

V.2 Caracterización óptica

V.2.1 Espectroscopia de UV-VIS

En la figura 5.7 se muestran los gráficos del coeficiente de absorción óptica versus la longitud de onda obtenidos a partir de datos de espectroscopia de UV VIS de muestras de (Ag, N): ZnO calentadas a dos distintas temperaturas, y se puede observar la aparición de una banda ancha de absorción centrada en 425 nm para la muestra tratada a 150 °C (Temperatura de secado), lo cual se atribuye a plata metálica (Ag^0) que se distribuye en toda la capa ^[15]. A medida que la capa se calienta hasta 500 °C esta banda de absorción se desvanece por completo, lo cual se debe a que posiblemente la plata se ha oxidado a Ag^+ y se ha incorporado de manera sustitucional en las posiciones cristalográficas de los átomos de Zn^{2+} en la red cristalina. Ya que la energía de incorporación es relativamente baja, y es necesario que se coloque de esa manera para modificar las propiedades eléctricas del ZnO ^[15]. Esto complementa a la información obtenida por difracción de rayos X, ya que ninguna fase adicional fue detectada, además de que el pico de difracción (002) disminuye de intensidad. En los resultados obtenidos por SEM y HR-TEM, el contenido de plata se encuentra cercano al límite de detección de ambos equipos (0.5 %) y mediante los espectros de absorción se corroboró la presencia de Ag^0 en las capas.

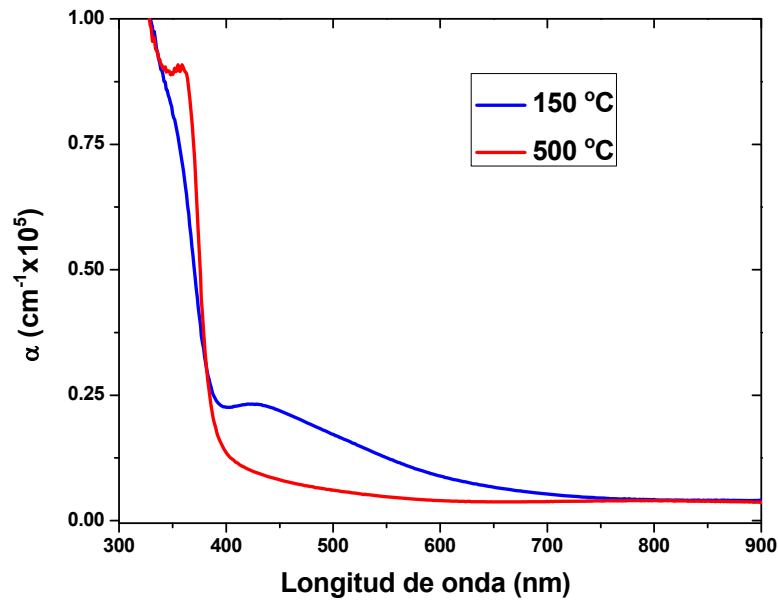


Figura 5.7. Gráfica del coeficiente de absorción óptica como función de la longitud de onda de capas de (Ag,N): ZnO calentadas a diferentes temperaturas. El espesor de ambas capas es de aproximadamente 426 nm.

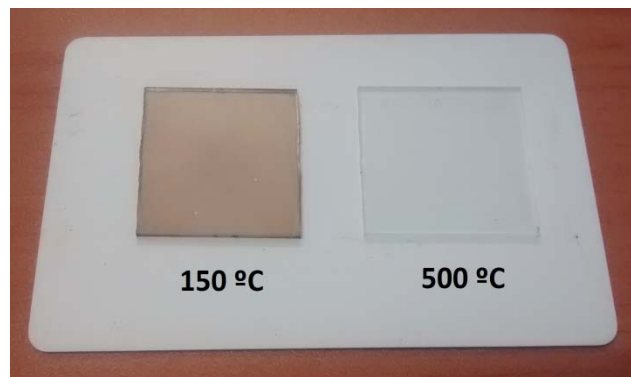


Figura 5.8 Capas de (Ag, N): ZnO calentadas a la temperatura de secado (150 °C) y a 500 °C. La coloración de las capas calentadas a 150 °C desaparece debido a la incorporación de Ag en la red cristalina del ZnO^[15]

En la figura 5.9 se muestran las gráficas del coeficiente de absorción óptica con respecto a la longitud de onda. Este tipo de gráficos se obtienen a partir de los datos de absorbancia medidos por espectroscopia de UV VIS de las capas de ZnO (dopado y sin dopar). Para el cálculo del coeficiente de absorción se usó la siguiente expresión^[19]:

$$\alpha = \frac{\ln(10) * Abs}{t}$$

Dónde:

α =Es el coeficiente de absorción [=] cm^{-1} .

t= Es el espesor de la capa [=] cm.

Abs = Es la absorbancia o densidad óptica (Medida experimentalmente).

Algo que es notorio para todas las muestras es que presentan absorción en el límite de la longitud de onda corta, en la región del UV. Se observa la aparición de un pico excitónico en todas las muestras alrededor de los 360 nm. La aparición de este pico excitónico se debe principalmente a la formación de un par electrón-hueco enlazado conocido como exciton, y su energía de enlace (Excitonic Binding energy) es de aproximadamente a 60 meV^[16] en el ZnO. Que es mayor a la de muchos semiconductores conocidos y que es uno de los factores que potencializan al ZnO para aplicaciones de emisión en longitud de onda corta ^[17]. Todas las muestras calentadas a 500 °C mostraron la presencia de un pico excitónico, sin embargo, para los casos donde se agregaron dopantes, el pico excitónico se desplaza hacia valores de longitud de onda corta con respecto a la posición del pico del ZnO puro. En la tabla 5.3 se muestran los distintos valores de longitud de onda donde se posiciona el pico excitónico para capas de ZnO puro y dopadas.

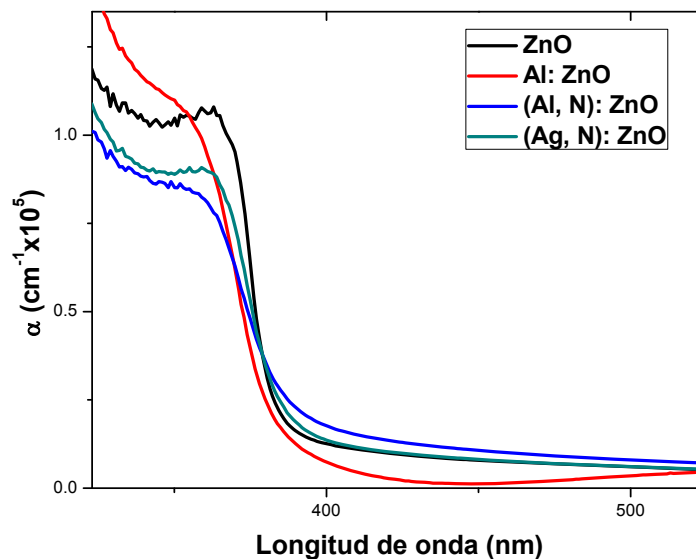


Figura 5.9. Grafica del coeficiente de absorción óptica como función a la longitud de onda para capas de: a) ZnO, b) Al: ZnO, c) (Al, N): ZnO y d) (Ag,N): ZnO. Las muestras fueron calentadas a 500 °C.

Material	Pico excitónico (nm)
ZnO	362
Al: ZnO	350
(Al, N): ZnO	356
(Ag, N): ZnO	358

Tabla 5.3 Posición del pico excitónico para capas de ZnO

A partir de los datos de absorbancia obtenidos por espectroscopia de UV VIS se procedió a calcular el band gap óptico, para ello, se usó la relación de Tauc siguiente^[18]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

Dónde:

α =Coeficiente de absorción [=] cm^{-1}

h = Constante de Planck = $4.136 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$

E_g =Band gap óptico [=] eV

Para determinar el band gap óptico se llevó a cabo una extrapolación del grafico de $(\alpha h\nu)^2$ versus la energía del fotón (Figura 5.9), que se calcula de la siguiente manera:

$$E = \frac{1240}{\lambda}$$

Dónde:

E = La energía del fotón [=] eV

λ = La longitud de onda del fotón [=] nm

En las gráficas 5.10 se muestran los gráficos de Tauc para determinar el valor del band gap óptico, siendo de 3.2712 eV para las capas de ZnO puro. Para el caso de las capas de Al: ZnO el valor estimado del band gap es de 3.2967 eV. Anteriormente se determinó el tamaño de cristal usando datos de difracción de rayos X siendo de 27.4 nm para ZnO puro y 21.7 nm para capas de Al: ZnO; dado que el tamaño de partícula es mayor al valor del radio excitonico de Bohr (2.1 nm)^[21], se pueden omitir los efectos de confinamiento cuántico, por lo que el valor del band gap aumenta con respecto al ZnO puro debido al efecto Moss-Burstein.

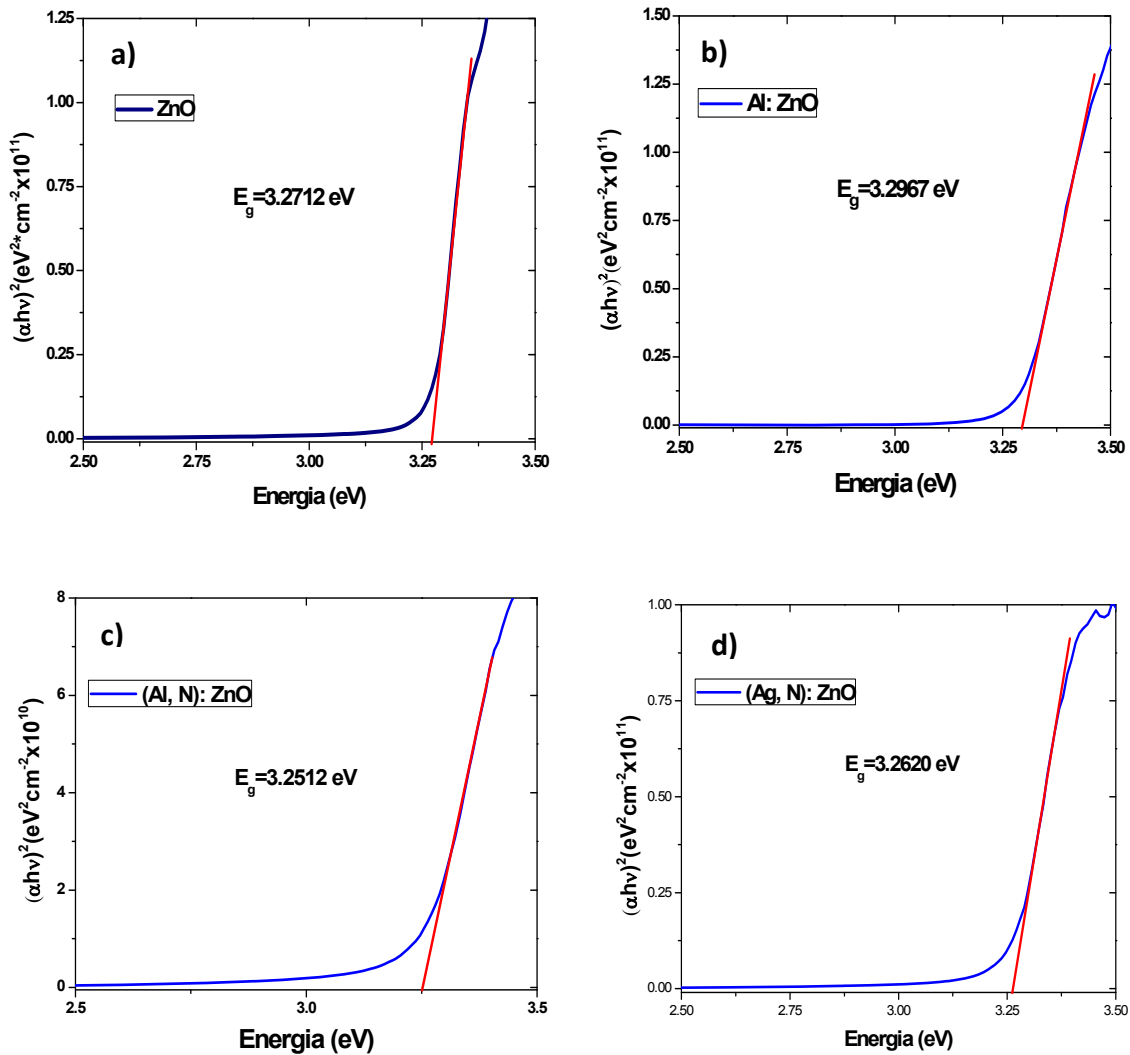


Figura 5.10 Gráficos de Tauc para la determinación del band gap óptico de a) Capas de ZnO, b) Capas de Al: ZnO, c) (Al, N): ZnO y d) (Ag, N): ZnO.

Este efecto está relacionado con el desplazamiento de la banda de absorción óptica cuando un semiconductor es fuertemente dopado, y ocurre cuando los niveles más bajos dentro de la banda de conducción están totalmente llenos de electrones o que la concentración de niveles de alta energía dentro de esta banda sea mayor [20]. Para no violar el principio de exclusión de Pauli, un electrón excitado desde la banda de valencia ocupará niveles energético de menor energía, sin embargo, como los niveles de baja energía en la banda de conducción están ocupados, el electrón ocupará los niveles inmediatamente disponibles dentro de esa banda, es decir, a energías mayores, lo cual se traduce como un aumento en el valor del band gap óptico, es decir, el incremento del nivel de Fermi dentro de la banda de conducción debido al efecto Moss-Burstein es lo que lleva al incremento en el band gap para capas de Al: ZnO^[21, 26]. Considerando este efecto,

el band gap óptico de un semiconductor fuertemente dopado puede expresarse de la siguiente manera:

$$Eg = Eg_o + \Delta E_{MB}$$

Dónde:

Eg= Es el band gap óptico [=] eV

Eg_o= Es el band gap óptico del semiconductor intrínseco [=] eV

ΔE_{MB}= es el desplazamiento del band gap considerando el efecto Moss-Burstein [=] eV

El desplazamiento del band gap debido al efecto Moss-Burstein está relacionado con la concentración de portadores libres de la siguiente manera ^[35,36]:

$$\Delta E_{MB} = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} n^{3/2}$$

Dónde:

n= Es la concentración de portadores de carga [=] cm⁻³

h= Constante de Planck [=] 4.136x10⁻¹⁵ eV*s

m* = Masa reducida del portador de carga en la banda de conducción = 0.38m_o

Para el caso de capas de (Al,N): ZnO y (Ag, N): ZnO, el valor del band gap estimado por el grafico de Tauc es de 3.2512 eV y 3.2620 eV respectivamente, observandose un desplazamiento hacia valores de energía menores con respecto al band gap del ZnO puro. Algunos autores suponen que este comportamiento se debe a la deformación tensil (tensile strain) al observar que el volumen de la celda aumenta, basándose en los resultados obtenidos por rayos X^[22].

Sin embargo, Yao y su grupo llevaron a cabo la síntesis de capas de (Ag,N): ZnO por la técnica de baño químico, proponiendo la existencia de un aceptor dual Ag-N, para ello llevaron a cabo diversos cálculos experimentales, entre ellos cálculos de teoría de densidad funcional de primer principio (First Principle Functional Density Theory), logrando observar la aparición de una banda completamente llena por encima de la banda de valencia ^[23]. Por lo tanto ellos llegaron a concluir que el máximo de la banda de valencia se desplaza hacia energías mayores, y que los niveles aceptores se convertirán en profundos y la cantidad de portadores aumenta con respecto a las capas de ZnO puro. Esto puede interpretarse como una disminución del band gap ^[24]. Un efecto de re

normalización de bandas también se espera para las capas de (Al, N): ZnO, dado que el band gap tiende a disminuir [25].

En la figura 5.11 se muestran los espectros de transmitancia de las capas de ZnO depositadas por spin coating sol-gel, siendo notorio que la transparencia de las capas está en un rango de entre el 75-90%, también se aprecia que el límite de transmisión para capas de Al: ZnO se desplaza hacia longitudes de onda más corta debido al efecto Moss-Burstein descrito anteriormente. Observamos que para todos los espectros que los valores de transmitancia decaen en la región de longitud de onda corta, es decir, en la región del cercano UV. Para los espectros de las capas de ZnO, (Ag,N): ZnO y (Al, N): ZnO el límite de transmisión es hasta los 383 nm mientras que para capas de Al: ZnO el límite de transmisión cae alrededor de los 370 nm. También podemos observar que la dispersión de fotones es mayor para capas de (Al, N): ZnO, mientras que las capas que presentaron mayor transparencia fueron las de Al: ZnO con una transparencia cercana al 90 %, lo cual podría deberse al incremento en fronteras de grano [3].

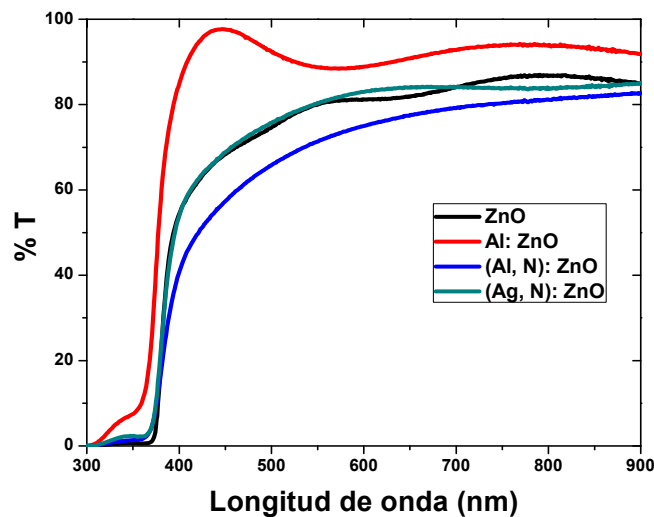


Figura 5.11 Espectros de transmisión para capas de ZnO, Al: ZnO, (Al, N): ZnO y (Ag, N): ZnO.

V.2.2 Fotoluminiscencia (FL)

En la figura 5.12 se muestran los espectros de emisión fotoluminiscente obtenidos de las capas de ZnO puro y dopado, en ellos se puede observar una banda de emisión intensa centrada en 373 nm para capas de (Ag, N): ZnO^[22], y otras 3 bandas centradas en 385 nm para capas de ZnO^[22], Al: ZnO^[21, 26] y (Al, N): ZnO^[27, 28] respectivamente. La banda centrada en 373 nm está relacionada con la recombinación radiativa de un electrón fotoexcitado de la banda de conducción con un hueco generado en la banda de valencia, lo cual se le conoce como emisión cercana a los límites de banda (near band edge emission)^[26, 27]. Sin

embargo, las bandas que está más relacionada con la emisión debida a la recombinación de excitones libres dentro del material, está centrada en 385 nm^[31]. Este fenómeno de emisión es conocido como aniquilación del excitón (Exciton Annihilation)^[28, 29]. En cuanto a las intensidades de los picos de emisión en 385 nm, la razón por la que la intensidad de emisión para capas de Al: ZnO sea menor muy probablemente se deba a un exceso de portadores de carga negativa, lo por lo cual, la probabilidad de transiciones radiativas dentro de este material sea menor con respecto a las capas de tipo (Ag, N): ZnO, (Al, N): ZnO y a las capas de ZnO puro.

Por otro lado, es importante mencionar que las capas de Al: ZnO, a pesar de que su intensidad de emisión fue menor en la longitud de onda de 385 nm, fueron las únicas que presentaron bandas de emisión adicionales como se muestra en la Figura 5.12 b. En este espectro es posible observar dos bandas de emisión centradas en 501 nm y 670 nm, las cuales se deben principalmente a la emisión relacionada con defectos en superficie de las nanopartículas de ZnO que conforman la capa.

La banda ancha en 501 nm está asociada principalmente con la emisión desde niveles relacionados con defectos estructurales tales como vacancias de oxígeno (V_O) y con átomos de zinc intersticiales (Zn_i), lo cual sugiere un carácter de conductividad tipo “n”. La banda ancha centrada en 670 nm es atribuida a la emisión desde niveles relacionados con vacancias de zinc (V_{Zn})^[21].

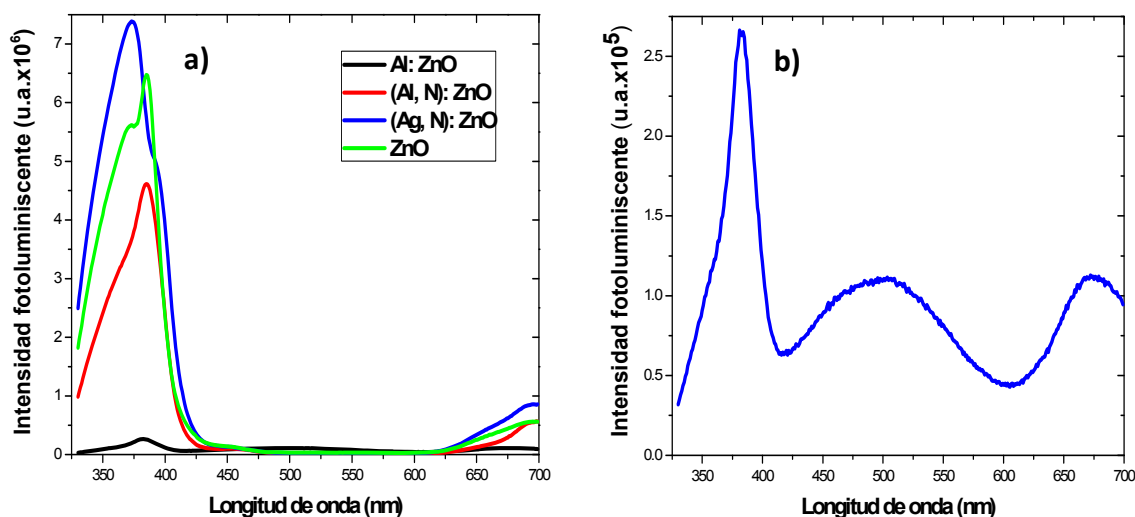


Figura 5.12. Espectros de emisión fotoluminiscente de: a) Capas delgadas de ZnO, Al: ZnO, (Al, N): ZnO y (Ag, N): ZnO obtenidas por síntesis química sol gel, b) Capas delgadas de Al: ZnO. La longitud de onda de excitación en todos los casos fue de 330 nm.

V.3 Caracterización de tipo eléctrico

V.3.1 Mediciones de efecto Hall

Para explorar las propiedades eléctricas de las capas de Al: ZnO, (Ag, N): ZnO y de (Al, N): ZnO, se llevaron a cabo mediciones en un equipo de efecto Hall. Podemos observar que el signo asociado a la cantidad de portadores de carga es positivo en el caso de capas de (Al, N): ZnO y (Ag, N): ZnO, lo cual da indicios de que el tipo de portadores presentes son huecos, es decir, ambas capas son de tipo “p”. En este tipo de materiales es necesario que se encuentren incorporados los dos elementos dopantes (Al-N y Ag-N), los cuales actúan en conjunto para estabilizar el carácter tipo “p” en las capas de ZnO. Para ello, tanto los átomos de Ag⁺ así como los de Al³⁺ sustituyen a átomos de Zn²⁺ de la red cristalina, y donde se lleva a cabo la incorporación de estos elementos es donde se ubicaran los átomos de N³⁻, sustituyendo a los átomos de O²⁻ de la red cristalina, formando así un aceptor dual. La existencia de los aceptores Ag-N y Al-N ha sido demostrada tanto teóricamente por cálculos de primer principio, así como por medio de XPS por otros autores [21, 32]. Los resultados obtenidos por medio de espectroscopia de UV-VIS concuerdan perfectamente con los resultados obtenidos por medio de efecto Hall, ya que anteriormente se observó un ensanchamiento del band gap en las capas co dopadas Al-N y Ag-N de ZnO debido al desplazamiento del máximo de la banda de valencia debido a los aceptores profundos, lo cual da indicio de la formación de huecos en el material. El carácter tipo “p” fue confirmado por medio de la técnica de la punta caliente (Hot Probe).

Sin embargo, observamos que la conductividad es mayor en capas de ZnO co dopado Al-N que las capas co dopadas Ag-N, lo cual se atribuye a la cantidad de nitrógeno incorporado en la capa, lo cual se logró determinar por análisis EDS hecho en HR-TEM. Se logró deducir de estos resultados que los átomos de Al³⁺ en la muestra favorecen una mayor incorporación de nitrógeno en las capas, lo cual se refleja en cierta manera en la resistividad de las capas así como en la concentración de huecos en las mismas.

Es notorio también que la movilidad de portadores es mayor para las capas co dopadas Ag-N que para aquellas que se co doparon Al-N. La movilidad viene definida como la facilidad con la que un portador de carga se mueve a través de un material y que matemáticamente se define como [29, 30]:

$$\mu = \frac{e * \tau}{m^*}$$

Dónde:

μ = Movilidad de portadores de carga [=] cm²/s*V

e = Es la carga del portador de carga [=] C

τ = Es el tiempo promedio de dispersión [=] s

m^* = Es la masa reducida del portador de carga,

La movilidad de portadores está relacionada con la conductividad de un material de la siguiente manera ^[20, 30]:

$$\sigma = ne\mu$$

Dónde:

σ = Es la conductividad [=] $S \cdot cm^{-1}$

n = La concentración de portadores de carga [=] cm^{-3}

Considerando los modelos matemáticos anteriores, se observa que a medida que el tiempo de dispersión (o colisión) aumenta, el valor de la movilidad aumenta, por lo tanto el valor de la conductividad aumenta, sin embargo vemos que a mayor movilidad de portadores, la conductividad disminuye, como en el caso de las capas de (Ag, N): ZnO.

Hay que considerar que la concentración de portadores de carga es mayor cuando se dopa Al-N que para el caso del co dopado Ag-N. Esto significa que la conductividad de capas de (Al, N): ZnO será mayor y la movilidad de los portadores será menor debido a las fronteras de grano (Ver Tabla 5.4). Para el caso de las capas de (Ag, N): ZnO, la movilidad de los portadores será mayor, y por tanto es tiempo de colisión es grande, según los modelos antes mostrados. Dado que la cantidad de portadores es menor para el co dopado Ag-N, la conductividad eléctrica tiende a disminuir ^[32].

Cuando las capas de ZnO son dopadas únicamente con Al^{3+} , observamos en la tabla 5.4 un aumento considerable en la conductividad eléctrica. Es de mencionar que cuando se llevó a cabo la determinación del band gap, se encontró que el ensanchamiento del mismo se debe al efecto Moss-Burstein, lo cual está relacionado con una gran cantidad de portadores, lo cual se pudo demostrar por medio de efecto Hall, ya que debido a ese electrón no enlazado debido a la diferencia de valencias entre el Zn^{2+} y Al^{3+} , ya que al haber un electrón no enlazado este ocupara los niveles disponibles más inmediatos dentro de la banda de conducción del ZnO ^[35, 36]. Dado que el signo asociado a la cantidad de portadores es negativo podemos deducir que estas capas tienen un carácter fuertemente "n", el cual aumenta con la incorporación de H debido al tratamiento con gas forming.

Para efectos comparativos se procedió también a determinar las propiedades eléctricas en capas de ZnO puro, observando que la movilidad de portadores en este tipo de capas es mayor debido a que el tiempo de colisión es mayor a los casos con dopado tipo "p" y "n",

sin embargo, el valor de conductividad es menor, tal como algunos autores reportan para este material. Observamos en la tabla 5.4 que los portadores que se transportan son electrones, lo cual da indicios de que este material es tipo “n” aun sin dopar, esto se debe principalmente a que el material presenta defectos intrínsecos tales como Zn_i (Átomos de zinc intersticiales) y V_o (Vacancias de oxígeno), y que la conductividad del material dopado fuertemente “n” aumenta debido a la incorporación de elementos trivalentes (En este caso Al^{3+})^[32]

Material	Movilidad ($cm^2/s \cdot V$)	Concentración de portadores (cm^{-3})	Conductividad ($S \cdot cm^{-1}$)
ZnO	196	-2.82×10^{12}	8.92×10^{-5}
Al: ZnO	2.04	-8.91×10^{18}	2.94
(Ag, N): ZnO	3.1	1.96×10^{16}	9.80×10^{-3}
(Al, N): ZnO	0.73	2.70×10^{17}	0.032

Tabla 5.4 Resumen de propiedades eléctricas determinadas por medio de Efecto Hall para capas de tipo “p” y “n” de ZnO. Las mediciones se efectuaron a 298 K.

V.3.2 Graficas I-V para uniones p-n basadas en ZnO

En las figuras 5.13 y 5.14 se muestran las gráficas I-V obtenidos de capas delgadas de ZnO tipo “p” y “n”, observando en todos los casos un comportamiento lineal, lo cual indica que las capas tienen comportamiento Óhmico, observando que el valor de la conductividad eléctrica es mayor en las capas de Al: ZnO dado que la pendiente de la recta aumenta. Estos resultados se corroboraron por mediciones de efecto Hall.

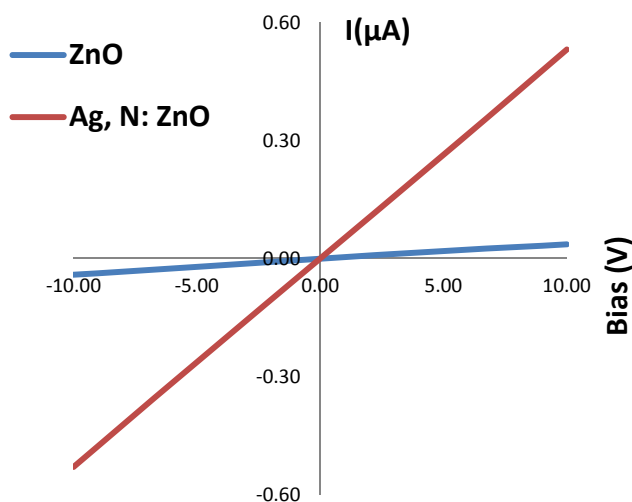


Figura 5.13 Grafica I-V obtenida de capas de ZnO puro y (Ag, N): ZnO

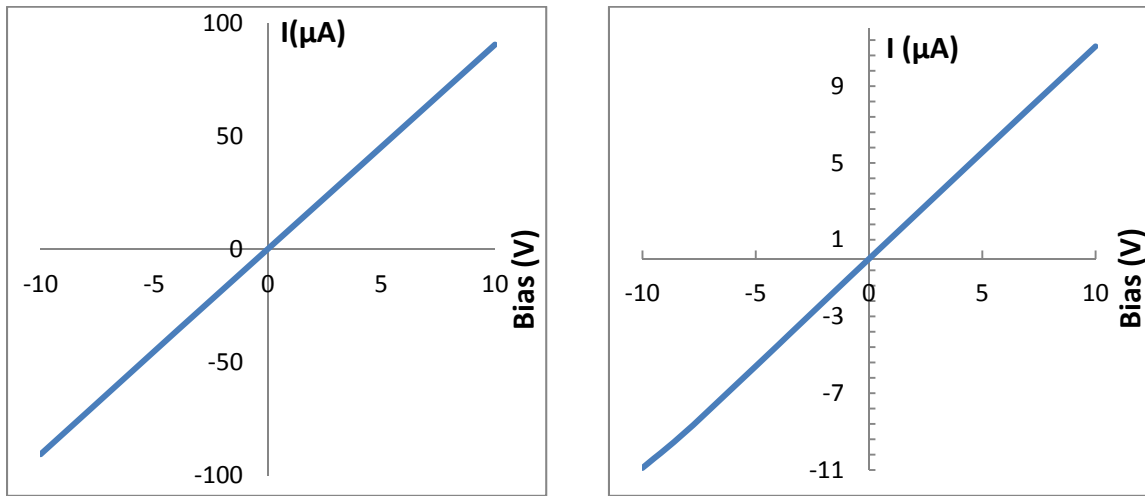


Figura 5.14 Graficas I – V obtenidas para capas de: a) Al: ZnO y b) (Al, N): ZnO

Para corroborar el carácter tipo “p” en capas de ZnO con co dopado Ag-N y Al-N, se procedió a formar uniones p-n usando como capa “n” al Al: ZnO, para después medir los gráficos I-V. Como contacto transparente se usó una capa de ITO y como contactos óhmicos se usó Ag. En la figura 5.15 se muestran los gráficos correspondientes, y en ambos casos observamos un comportamiento de tipo exponencial, esto indica que la unión presenta un comportamiento rectificante, es decir, se ha formado una unión p-n. Esto refuerza grandemente los resultados obtenidos anteriormente por mediciones de efecto Hall en cuanto a las capas tipo “n” de Al: ZnO y a las capas tipo “p” de (Al, N): ZnO y (Ag, N): ZnO.

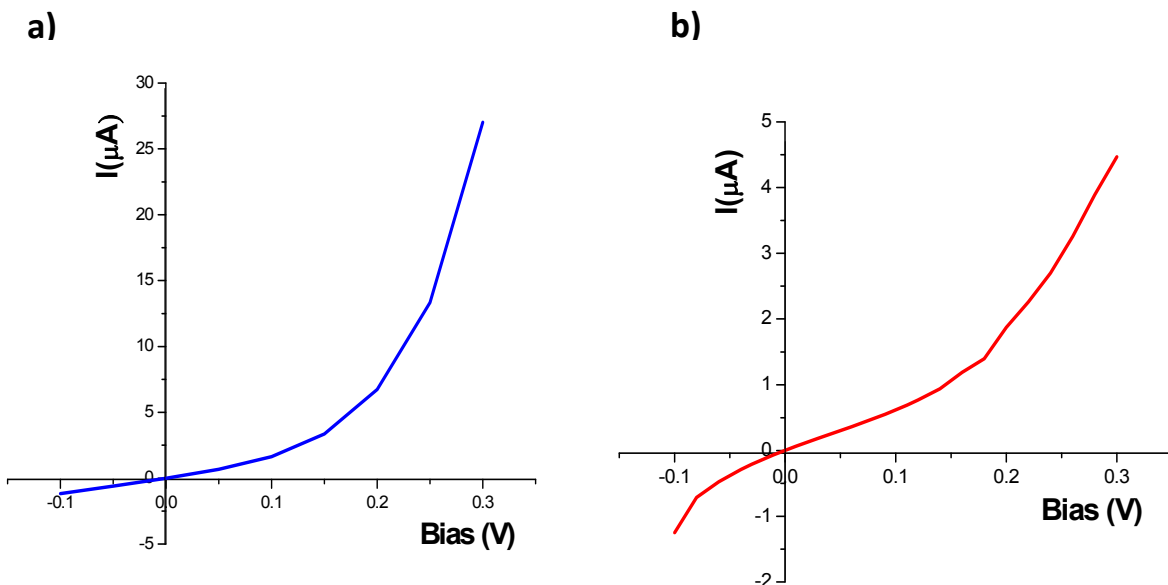


Figura 5.15 Graficas I-V obtenidas de uniones p-n basadas en ZnO: a) Al: ZnO/ (Al, N): ZnO y b) Al: ZnO/ (Ag, N): ZnO.

Bibliografía Capítulo V

[1] JCPD 36-1451

[2] L. Znaidi. *Mat. Sci. Engin. B.* (2010), 174, 18-30

[3] Z. N. Ng, K.Y. Chan, C.Y. Low, S. A. Kamaruddin, M. Z. Sahdan. *Ceram. Int.* (2015), 41, S254-S258.

[4] J.W. Wang, J.M. Bian, H.W. Llang, J.C. Sun, J.Z. Zhao, L.Z. Hu, Y.M. Luo, G. T. Du. *Chin. Phys. Lett.* 2008, 25(9), 3400-3402.

[5] W. Bin, Z. Yue, M. Jiahua, S. Wenbin. *Appl. Phys. A.* (2009), 94, 715-718.

[6] Z.N. Ng, K.Y. Chan, T. Tohsophon. *Appl. Surf. Sci.*(2012), 258, 9604-9609.

[7] M. B. Islam, M. M. Rahman, M.K.R. Khan, M.A. Halim, M.A. Sattar, D. K. Saha, M.A. Hakim. *Appl. Surf. Sci.* (2012), 258, 9604-9609.

[8] J.E. Huheey, E. A. Keiter, R.L. Keiter. *Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad.* (1997). 4ta. Edición. 120-123.

[9] M. K. Lima, D. M. Fernandes, M. Fernandes-Silva, M. L. Baesso, A. Medina-Neto, Gutierrez Rodrigue's de Moraes, C. V. Nakamura, A. de Oliveira Caleare, A. A. Winkler Hechenleitner, E. A. Gómez-Pineda. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2014), 73, 301-309.

[10] D. M. Fragua, R. Abargues, P. J. Rodríguez-Canto, J. F. Sánchez-Royo, S. Agouram, J. P. Martinez-Pastor. *Adv. Mater. Interfaces.* (2015), 2, 1500156, 1-10.

[11] P. Periyat, S.G. Ullattil. *Mat. Sci. Sem. Proc.* (2015), 31, 139-156.

[12] S. J. Kwon, J. H. Park, J. G. Park. *Phys. Rev. E.* (2005), 71, 011604, 1-4

[13] G. Srinivasan, R. T. Rajendra-Kumar, J. Kumar. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2007), 43, 171-177

[14] F. L. Xian, L. H. Xu, X. X. Wang, X. Y. Li. *Cryst. Res. Technol.* (2012), 47, 4, 423-428

[15] L. Xu, G. Zheng, L. Zhao, S. Pei. *J. Lumin.* (2015), 158, 396-400

[16] S. W. Lee, H. D. Cho, G. Panin, T. W. Kang. *Appl. Phys. Lett.* (2011), 98, 093110, 1-3.

- [17] J. Z. Zhao, H. W. Liang, J. C. Sun, J. M. Bian, Q. J. Feng, L. Z. Hu, H. Q. Zhang, X. P. Liang, Y. M. Luo, G. T. Du. *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2008), 41, 195110.
- [18] H. Oh, J. Krantz, I. Litzov, T. Stubhan, L. Pinna, C. J. Brabec. *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells.* (2011), 95, 2194-2199.
- [19] M. Fox. *Optical Properties of Solids.* (2001). Oxford University Press. 2-5.
- [20] J. Montero-Amenedo. Óxido de estaño dopado con antimonio y otros materiales relacionados con la conversión y ahorro de energía. (2013), 23-24.
- [21] M. Saha, S. Ghosh, V. D. Ashok, S. K. De. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2015), 17, 16067-16079.
- [22] L. Duan, W. Zhang, X. Yu, P. Wang, Z. Jiang, L. Luan, Y. Chen, D. Li. (2013), 157, 45-48.
- [23] L. Duan, P. Wang, X. Yu, X. Han, Y. Chen, P. Zhao, D. Li, R. Yao. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2014), 16, 4092-4097
- [24] W. Li, C. Kong, G. Qin, H. Ruan, L. Fang. *J. All. Comp.* (2014), 609, 173-177.
- [25] Y. Cao, L. Miao, S. Tanemura, M. Tanemura, Y. Kuno, Y. Hayashi. *Appl. Phys. Lett.* (2006), 88, 251116, 1-3.
- [26] M. Wang, K. E. Lee, S. H. Hahn, E. J. Kim, S. Kim, J. S. Chung, E. W. Shin, C. Park. *Mat. Lett.* (2007), 61, 1118-1121.
- [27] M. Dutta, T. Ghosh, D. Basak. *J. Elect. Mat.* (2009), 38, No. 11, 2335-2342.
- [28] I. Y.Y. Bu. *J. Ind. Enginn. Chem.* (2015), 28, 91-96.
- [29] M. A. Omar. *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications.* (1973). Addison-Wesley Publishing Company Inc. 142-147.
- [30] R. M. Pasquarelli, D. S. Ginley, R. O'Hayre. *Chem. Soc. Rev.* (2011), 40, 5406-5441
- [31] K.J. Chen, T.H. Fang, F.Y. Hung, L.W. Ji, S.J. Chang, S.J. Young, Y.J. Hsiao. *Appl. Surf. Sci.* (2008), 254, 5791-5795.
- [32] H. Morkoç, Ü. Özgür. *Zinc Oxide. Fundamentals, Materials and Device Technology.* (2009), Wiley-VCH, 245-264.
- [33] S. D. Shinde, S. K. Date, A. V. Deshmukh, A. Das, P. Misra, L. M. Kukrejad, K. P. Adhi. *RSC Adv.* (2015), 5, 24178-24187.

[34] A. Kelchtermans, K. Elen, K. Schellens, B. Conings, H. Damm, H. G. Boyen, J. D'Haen, P. Adriaensens, A. Hardy, M.K. Van Bael. *RCS Adv.* (2013), 3, 15254-15262.

[35] F. Tsin, A. Venerosy, J. Vidal, S. Collin, J. Clatot, L. Lombez, M. Paire, S. Borensztajn, C. Broussillou, P. P. Grand, S. Jaime, D. Lincot, J. Rousset. *Scientific Reports.* (2015), 5, 8961, 1-8.

[36] R. Eisele, N. J. Blumenstein, J. Baier, S. Walheim, T. Schimmelbc, J. Bill. *Cryst. Eng. Comm.* (2014), 16, 1560-1567.

Capítulo VI

Conclusiones

- Material híbrido benzoato - $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ y nanopulvos de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ fue obtenido por medio de síntesis asistida por microondas en un periodo corto de tiempo.
- Materiales híbrido benzoato - $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ y nano polvos de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ presentan emisión foto luminiscente debido a las transiciones electrónicas del ion Sm^{3+} $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ ($J=5/2, 7/2, 9/2$ y $11/2$) en la región rojo-naranja del espectro visible.
- La inhibición de la emisión fotoluminiscente por concentración debido a cross relaxation se presentó a porcentajes de $1\%_{\text{mol}} \text{Sm}^{3+}$ para material híbrido benzoato - $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, y en $0.5\%_{\text{mol}} \text{Sm}^{3+}$ en nanopulvos de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$.
- Solo los nanopulvos de $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ presentaron emisión cátodoluminiscente debido a las transiciones $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ ($J=5/2, 7/2$ y $9/2$), observando la inhibición de la emisión en $0.5\%_{\text{mol}} \text{Sm}^{3+}$.
- Ningún tratamiento térmico a alta temperatura fue aplicado a los materiales híbridos benzoato - $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, ya que el material presenta cristalinidad a baja temperatura. Además, es posible observar la emisión en la región rojo naranja del espectro.
- Capas de Al: ZnO ($\sigma = 2.94 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), Ag, N: ZnO ($\sigma = 9.80 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) y Al, N: ZnO ($\sigma = 0.032 \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) fueron obtenidas por medio de síntesis sol-gel.
- Las capas de (Al, N): ZnO presentar una mayor conductividad que las capas de (Ag, N): ZnO debido a que el Al^{3+} promueve una mayor incorporación de N en la muestra.
- Los dispositivos construidos basados en ZnO presentan una curva I-V característica de un diodo, por lo tanto, las capas de (Ag, N): ZnO y (Al, N): ZnO presentan carácter tipo "p".

