



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

Fabricación y caracterización de materiales
con base en el ternario $Cu-CdO-V_2O_5$ en el
régimen de alto contenido de Cu

TESIS

Presentada al

Posgrado en Física Aplicada

Como requisito para obtener el Título de

MAESTRA EN CIENCIAS

(FÍSICA APLICADA)

Por

MARÍA YESICA ESPINOSA CERÓN

Asesores:

Dr. Rosendo L. Lozada Morales

Dra. Martha A. Palomino Ovando

Puebla, Pue.

Julio 2018

Título: Fabricación y caracterización de materiales con base en el ternario $Cu-CdO-V_2O_5$ en el régimen de alto contenido de Cu .

Estudiante: María Yesica Espinosa Cerón

COMITÉ

Dr. Abraham N. Meza Rocha
Presidente

Dr. José J. Gervacio Arciniega
Secretario

Dra. Ma. L. Roxana Licona Ibarra
Vocal

Dr. Martín R. Palomino Merino
Suplente

Dr. Rosendo L. Lozada Morales
Asesor

Dra. Martha A. Palomino Ovando
Asesora

*Dedicado a mi padres,
quienes siempre me han brindado
su apoyo incondicional en todo sentido,
porque no existe forma alguna
de agradecerles el sacrificio y esfuerzo
que día a día realizan para darnos lo mejor.
Por eso y por mucho más,
este logro también es suyo.
¡Gracias por todo!*

Agradecimientos

A través de estas líneas deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que han colaborado con su soporte científico y personal en la realización de este trabajo de investigación, especialmente:

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante la realización de este proyecto.
- Al Dr. Rosendo Lozada Morales por el apoyo que me ha brindado en todo momento, por su paciencia y sus inestimables enseñanzas.
- A la Dra. Martha Palomino Ovando por su apoyo absoluto en todos los aspectos, pero sobre todo por su amistad, sus consejos y enseñanzas.
- A los miembros del comité revisor, Dr. Abraham N. Meza Rocha, Dr. José Juan Gervacio Arciniega, Dra. Roxana Liconá Ibarra y Dr. Rodolfo Palomino Merino, por el seguimiento y sugerencias para la realización de este trabajo.
- Al laboratorio central del IFUAP, a la Dra. Ma. Eugenia Mendoza Álvarez (IFUAP), al Dr. Marcelino Becerril (CINVESTAV-Zacatenco), al Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos (USON), al Dr. Ricardo Agustín Serrano (CUVyTT), a la Dra. Claudia Mendoza Barrera (BUAP) y al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales del CINVESTAV-Mérida, por las facilidades brindadas para la caracterización de los materiales.

- A mis padres, Celedonio Espinosa y Martina Cerón, quienes han sido y serán siempre un pilar fundamental en cada paso de mi vida.
- A mis hermanos, Lety, Alex y Trini, por todo el cariño, por su valioso ejemplo y apoyo incondicional. Si no los tuviera, mi vida sería un desastre.
- A mi novio y amigo, Mateo MG, quien me ha brindado todo su amor, ayuda y comprensión. Gracias por creer en mi, por motivarme siempre a seguir creciendo, tanto personal como profesionalmente. Tu apoyo ha sido indispensable.
- A todos mis tíos y familiares. Especialmente a mis tíos Pedro Saldaña y Rafael García. Y a mis tías, Antonia, Margarita y Mary Cerón, por su apoyo incondicional y por estar siempre presentes, sobre todo en los momentos de mayor necesidad. Se que siempre podré contar con ustedes.
- A Kike y Alfredo, con quienes he compartido grandes momentos, por brindarme su valiosa amistad, por darme su apoyo, su compañía y toda la confianza.
- A todos y cada uno de mis amigos. No podría sentirme más agradecida con la confianza depositada sobre mi.
- Quiero agradecer especialmente a Dios, por todo lo que he recibido. Por darme la oportunidad de disfrutar y aprender de ésta etapa.

Índice general

Lista de figuras	VIII
Lista de tablas	X
Resumen	XII
Objetivos	XIV
Objetivo general	XIV
Objetivos particulares	XIV
Estructura de Tesis	XV
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.1.1. Generalidades del cobre	3
1.1.2. Generalidades del óxido de cadmio	4
1.1.3. Generalidades del pentóxido de vanadio	5
1.2. Contribución del trabajo	7

2. Fundamentos Teóricos	8
2.1. Diagramas triangulares	8
2.2. Técnicas de caracterización	10
2.2.1. Interacción de radiación con la materia	11
2.2.2. Difracción de rayos X	13
Ley de Bragg	14
Método del polvo cristalino por difracción de rayos X	16
Determinación del tamaño de grano	17
2.2.3. Espectroscopía Raman	18
Descripción del proceso de dispersión	19
2.2.4. Espectroscopia transitoria de nivel profundo DLTS	21
Conductividad en el oscuro	21
2.2.5. Luminiscencia	25
Fotoluminiscencia y espectroscopía de emisión	26
Fotoluminiscencia de iones en cristales	28
2.2.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (<i>XPS</i>)	30
Descripción fenomenológica de la técnica	31
3. Detalles Experimentales	35
3.1. Síntesis de las muestras	35
3.2. Descripción de equipos usados	38
3.2.1. Difracción de rayos X	38
Origen de los rayos X	38

Espectrómetro de rayos X	40
3.2.2. Espectroscopía Raman	41
3.2.3. Conductividad en el oscuro	43
3.2.4. Espectroscopía de emisión	44
3.2.5. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X	46
4. Resultados y Discusión	49
4.1. Patrones de difracción de rayos X	50
4.2. Espectros Raman	53
4.3. Propiedades eléctricas	55
4.4. Espectros de emisión	57
4.5. Espectros XPS	60
4.6. Formación de iones Cu^+	62
Conclusión	66
Bibliografía	68

Índice de figuras

1.1. Estructura cristalina del Cu	3
1.2. Estructura cristalina del CdO	4
1.3. Estructura de estado sólido del V_2O_5	6
1.4. Tetraedro VO_4	6
2.1. Diagrama triangular de Gibbs.	9
2.2. Reflexión de Bragg.	15
2.3. Diagrama de niveles de energía que muestran dispersión Rayleigh (R), Raman Stokes (S) y Raman anti-Stokes (A).	19
2.4. Diagrama de energía que muestra el proceso de absorción/emisión entre los diferentes niveles electrónicos.	27
2.5. Material luminiscente que contiene iones activadores y iones sensibiliza- dores.	30
2.6. Proceso de emisión para un átomo aislado.	32
3.1. Triángulo de Gibbs para el sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$	36
3.2. Muestras obtenidas pertenecientes al sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$	37

3.3.	Algunas transiciones responsables de la emisión de rayos X mediante la representación del átomo de Bohr.	39
3.4.	Espectrómetro de rayos X.	40
3.5.	Esquema del sistema de caracterización para propiedades eléctricas: Conductividad en el oscuro.	43
3.6.	Configuración esquemática para la espectroscopia de emisión y excitación.	45
3.7.	Esquema general de un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X.	46
4.1.	Patrones de difracción de rayos X para las muestras M1-M6 del sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$	50
4.2.	Espectros Raman para las muestras M1-M6 del sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$	53
4.3.	$\text{Log}_{10}\sigma$ vs $1/k_B T$ para las muestras M1-M6 del sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$	56
4.4.	Espectros de emisión para las muestras M1-M6 del sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$	58
4.5.	Espectros XPS en alta resolución para las muestras M2-M6 del sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$	61
4.6.	Proceso de formación de iones Cu^+ dentro de la matriz $Cu-CdO-V_2O_5$	63
4.7.	Vista esquemática del estado de dispersión/agregación del Cu^+ en función de la concentración total de iones Cu^+ dentro de la matriz.	64

Índice de tablas

2.1. Agente excitante y aplicaciones típicas para los principales tipos de luminiscencia	26
3.1. Composición de las 6 muestras fabricadas con base en el sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$	37
4.1. Porcentaje de los compuestos contenidos en las muestras M3-M6 del sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$	52
4.2. Tamaño de grano promedio para cada compuesto identificado	52

Resumen

En el presente trabajo de Tesis se realizó el estudio de materiales basados en el sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$, en la región de alto contenido de cobre.

Se fabricaron 6 muestras pertenecientes al sistema ternario en cuestión, las proporciones elegidas para la cantidad de cobre empleado se variaron a partir de 40 % (porcentaje en peso) hasta 85 %, mientras que el contenido de V_2O_5 se mantuvo fijo en 10 %. La razón por la que se utilizaron proporciones en peso es que, este trabajo se aprovecha como un sondeo general para las propiedades del sistema $Cu-CdO-V_2O_5$, en la región de proporciones mencionada.

Los espectros de difracción de rayos X revelaron la estructura policristalina de los materiales fabricados, así, se identificaron los compuestos Cu_2O , $CuCdO(VO_4)$, CuO y Cu_3VO_4 . Mediante espectroscopía Raman se ratificó la existencia de vibraciones asociadas a las unidades VO_4 y vibraciones relacionadas con el Cu_2O .

Por otro lado, los espectros de emisión presentaron bandas luminiscentes relacionadas a transferencias de carga entre orbitales $2p$ del oxígeno a orbitales $3d$ del vanadio, esto dentro de las mismas unidades VO_4 . También se presentaron emisiones debidas a transferencias de carga entre orbitales d y s de iones Cu^+ , tanto aislados como en forma de dímeros. La presencia de iones Cu^+ en la superficie de los materiales fabricados se corroboró gracias a la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Se estudió también la conductividad eléctrica de las muestras, a través de lo cual se encontró que este tipo de materiales, a pesar de presentar valores relativamente bajos para la conductividad, se encuentran en el rango de los valores típicos para materiales semiconductores, y muestran una tendencia en función de la concentración de Cu .

Objetivos

Objetivo general

Analizar propiedades ópticas y eléctricas de compuestos obtenidos del sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$ en el régimen de altas proporciones de Cu .

Objetivos particulares

1. Fabricar diferentes compuestos del sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$ con alto contenido de cobre, mediante el método de fundido con enfriamiento rápido.
2. Determinar los porcentajes de los compuestos presentes en los materiales fabricados.
3. Analizar propiedades fotoluminiscentes de las muestras producidas.
4. Analizar propiedades eléctricas de los materiales obtenidos.

Estructura de Tesis

Para facilitar la lectura de éste trabajo de investigación, la información se presentará organizada de la siguiente manera:

En el capítulo introductorio se dará información sobre el contexto general de la investigación. Esta sección permitirá ubicar los antecedentes que han generado interés en el estudio de los materiales propuestos, explicando la gran importancia que tiene este tipo de compuestos. En este capítulo se abordarán también las propiedades generales de los materiales precursores de la matriz anfitriona.

En el segundo capítulo se presentará toda la información referente al marco teórico, de tal manera que se encontrarán los conceptos necesarios que darán respuesta oportuna y explicación clara y precisa, esencialmente, de los fenómenos físicos involucrados en las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo, las cuales están basadas en diferentes procesos relacionados con la interacción de radiación con la materia.

En el capítulo tercero se expondrá el proceso experimental desarrollado para la fabricación de los materiales. También se explicará de manera muy sencilla, el funcionamiento y componentes básicos de los equipos utilizados en cada una de las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de los materiales fabricados.

Finalmente, en el capítulo cuarto se darán a conocer todos los resultados que se lograron en la presente investigación. Se mostrarán los gráficos o espectros obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización, así como la discusión de los mismos, de tal manera que se aclarará el panorama general de este trabajo.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes

Desde hace tiempo, diferentes grupos de investigación han mostrado gran interés en la fabricación de materiales vítreos a partir de compuestos de vanadio, tal interés ha ido emergiendo debido a la amplia variedad de compuestos de vanadio que pueden generarse. De igual modo, éste tipo de materiales ha sido ampliamente estudiado, ya que se ha comprobado que a partir de óxido de vanadio es posible obtener diferentes tipos de nanoestructuras [1–4]. Por otra parte, algunos compuestos de vanadio, han sido estudiados por su funcionamiento catódico para baterías secundarias de litio, así como por sus aplicaciones en catálisis, tecnología LED, baterías electroquímicas y memorias tipo switch [1, 5–7].

Recientemente se ha encontrado que materiales que contienen diferentes combinaciones de CdO y V_2O_5 presentan propiedades luminiscentes bien definidas [8,9]. Por ejemplo, cuando se tienen materiales con alto contenido de V_2O_5 , efectos luminiscentes relacionados con vacancias de oxígeno son observados; mientras que cuando este tipo de materiales presentan alto contenido de CdO , propiedades luminiscentes asociadas a transferencias de carga entre orbitales 2p del oxígeno a orbitales 3d del vanadio son identificadas [8]. Dichas transferencias de carga ocurren en iones que forman parte del tetraedro VO_4 , unidad básica de gran variedad de compuestos de vanadio.

Por otro lado, se han investigado las propiedades eléctricas del sistema binario $CdO-V_2O_5$, las cuales resultan ser muy bajas cuando se presenta bajo contenido de V_2O_5 [10]. En el mismo contexto, el sistema V_2O_5-CdO ha sido estudiado como parte de diferentes sistemas ternarios, con otros compuestos tales como Fe_2O_3 , TeO_2 y In_2O_3 [11–14] debido a la gran variedad de compuestos de vanadio que pueden generarse.

De igual manera se han logrado fabricar estructuras amorfas, tomando como base los sistemas ternarios $CdO-ZnO-V_2O_5$ y $Cu-CdO-V_2O_5$ [15–17], éste último ha sido estudiado para determinar el área de formación vítrea de dicho sistema.

1.1.1. Generalidades del cobre

El cobre (*Cu*) cuya celda unitaria se muestra en la **Figura 1.1**, es después del hierro y el aluminio, de los metales más consumidos en el mundo, es un elemento de transición incluido en el grupo 11 del sistema periódico junto con la plata y el oro. Es un metal de color rojizo, inerte y muy resistente a la corrosión, es relativamente abundante y de bajo costo, tiene un punto de fusión de 1084.62°C y se caracteriza principalmente por ser uno de los mejores conductores de electricidad.

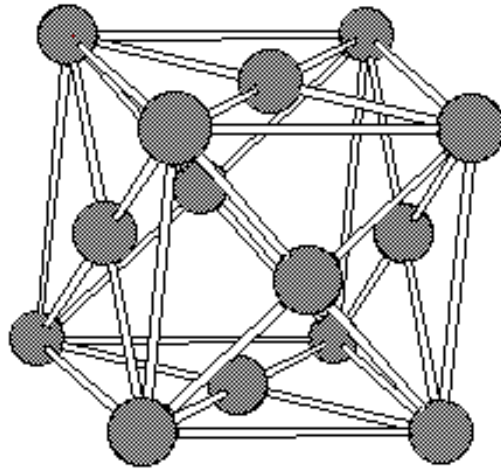


Figura 1.1: Estructura cristalina del *Cu*.

El *Cu* es un metal dúctil muy abundante en la corteza terrestre y se encuentra fácilmente mezclado con otros metales como plata (*Ag*), oro (*Au*), bismuto (*Bi*) y plomo (*Pb*), así como con sulfuros, sulfatos, carbonatos y óxidos minerales. Gracias a su alta conductividad, ductilidad y maleabilidad, se ha convertido en el material más utilizado

en la fabricación de cables para conducción eléctrica, los cuales se pueden fabricar de cualquier diámetro desde 0.025 mm en adelante, aunque también es usado en otros componentes eléctricos y electrónicos [18].

El bajo potencial de ionización de su electrón $4s^1$ da por resultado una remoción fácil del mismo para obtener ion cuproso Cu^+ , mientras que el ion cúprico Cu^{2+} se forma sin dificultad por remoción de un electrón de la capa $3d$. Además el cobre se caracteriza por tener baja actividad química, es decir que únicamente se oxida lentamente en el aire húmedo, mientras que su oxidación se favorece en medios ácidos.

1.1.2. Generalidades del óxido de cadmio

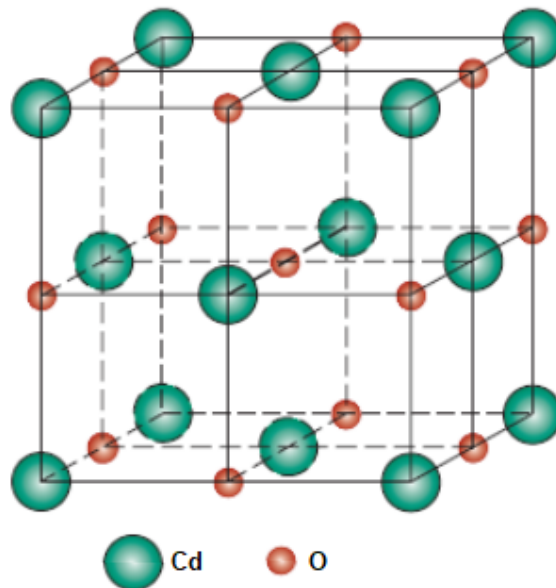


Figura 1.2: Estructura cristalina del CdO .

El óxido de cadmio (CdO) es un semiconductor en forma de polvo rojo o marrón, que cristaliza en estructura cúbica como la que se observa en la **Figura 1.2**. El CdO es uno de los principales precursores de otros compuestos de cadmio, y dado que este se encuentra a menudo en asociación con minerales de zinc, el óxido de cadmio se obtiene como un subproducto de la refinación del zinc, y se produce por la quema de cadmio elemental en el aire [19].

El CdO es casi completamente transparente en la región óptica del espectro electromagnético, tiene un alta conductividad y posee un punto de fusión en el intervalo de 900-1000°C. El interés que se ha presentado en el CdO y otros óxidos conductores transparentes en los últimos años, se debe a la necesidad de dispositivos optoelectrónicos que operen en longitudes de onda cortas y para paneles fotovoltaicos de película delgada [20].

1.1.3. Generalidades del pentóxido de vanadio

El óxido de vanadio (V_2O_5) es el compuesto de vanadio más estable y común, y habitualmente es conocido como pentóxido de vanadio. Éste óxido forma redes cristalinas como la que se muestra en la **Figura 1.3**. Es un óxido ácido color naranja rojizo que se funde a los 690°C, tiene ligera solubilidad en líquidos y es fácilmente soluble en ácidos. El ion más simple de los vanadatos es el tetraedro ortovanadato VO_4 (**Figura 1.4**), que está presente, por ejemplo, en el ortovanadato de sodio y en soluciones básicas de V_2O_5 .

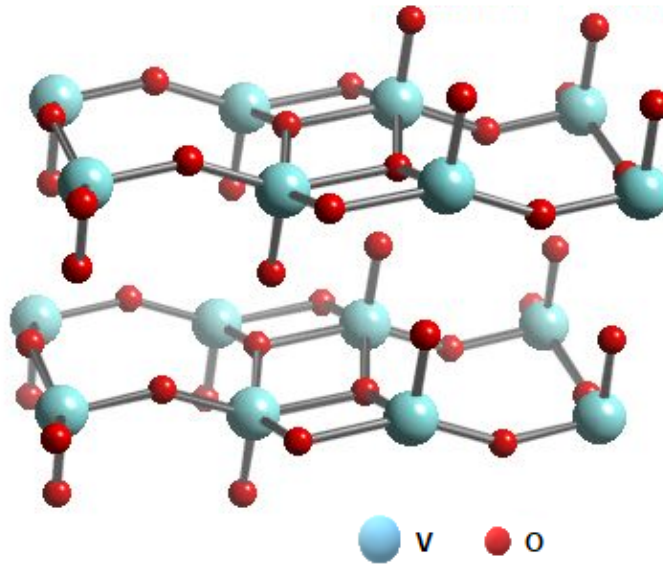


Figura 1.3: Estructura de estado sólido del V_2O_5 [21].

Al calentarse, el V_2O_5 pierde oxígeno de manera reversible. lo que da lugar a sus propiedades catalíticas, por lo que el óxido de vanadio es utilizado comúnmente en procesos industriales como catalizador en reacciones químicas, y se ha aplicado recientemente en nanomateriales [22], de echo el vanadio es el metal más importante usado en la catálisis de óxidos metálicos [23].

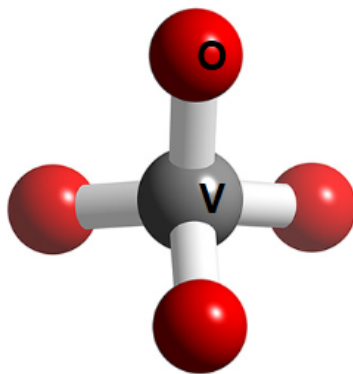


Figura 1.4: Tetraedro VO_4 .

1.2. Contribución del trabajo

En el presente trabajo, se propone producir materiales del sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$ contenidos en la región de alto contenido de Cu , debido al interés en las propiedades eléctricas que éstos pudieran presentar. De igual forma, tendremos la oportunidad de explorar y analizar los distintos grupos estructurales que pueden generarse debido a la presencia de V_2O_5 , además de que materiales producidos en la región propuesta, siempre resultan con un gran contenido de los compuestos CuO y Cu_2O que también presentan propiedades fotoluminiscentes [24,25].

Por todo lo anterior, podemos decir que los materiales propuestos resultan de gran interés debido a que pueden llegar a presentar importantes propiedades ópticas, eléctricas y estructurales.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Se inicia el capítulo con un pequeño resumen acerca de los diagramas triangulares, diagramas que usualmente son utilizados para identificar muestras que forman parte de un sistema de tres óxidos precursores. En éste capítulo también se hará una breve descripción de los principios físicos en los que están basadas las técnicas de caracterización que se emplearon para el estudio de las muestras fabricadas, como son: difracción de rayos X, espectroscopía Raman, propiedades eléctricas mediante conductividad en el oscuro, espectroscopía de fotoluminiscencia y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

2.1. Diagramas triangulares

La representación gráfica de las concentraciones (molar o en peso) de los componentes que forman parte de sistemas ternarios, generalmente puede hacerse mediante un

diagrama triangular que comúnmente se conoce como Triángulo de Gibbs, aunque en algunas ramas de la ciencia suele presentarse con diferentes nombres.

El Triángulo de Gibbs es un triángulo equilátero en el que cada uno de sus lados representa la concentración de algún componente A , B o C ; tal representación triangular permite visualizar fácilmente las concentraciones X_A , X_B y X_C de dichos componentes, ya que un vértice del diagrama (ver **Figura 2.1**) representa el 100 % de un componente, por ejemplo el componente A , mientras que la base opuesta a dicho vértice representa el 0 %, de éste modo las líneas paralelas a la base mencionada corresponden a diferentes porcentajes X_A del componente A , y lo mismo ocurre para los componentes B y C [26].

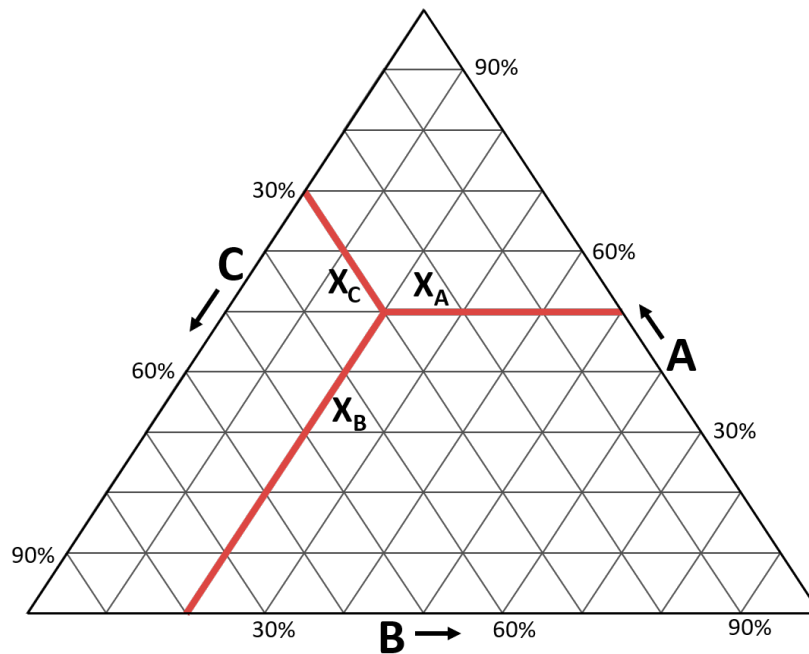


Figura 2.1: Diagrama triangular de Gibbs.

Existe además una relación entre las proporciones X_A , X_B y X_C usadas, y esta es que la suma de ellas es siempre constante e igual al 100 % (igual a 1 en el caso de fracciones molares) [27], es decir:

$$X_A + X_B + X_C = 100 \quad (2.1)$$

De ésta manera se puede representar cualquier mezcla en el interior del triángulo ABC , por ejemplo en la **Figura 2.1** puede observarse que el punto de intersección de las líneas rojas determina una mezcla que contiene las concentraciones $X_A = 50\%$, $X_B = 20\%$ y $X_C = 30\%$ de los componentes A , B y C , respectivamente.

2.2. Técnicas de caracterización

En estado sólido, la caracterización se refiere a la identificación de las características de un material a partir del estudio de sus propiedades, que pueden ser: ópticas, eléctricas, estructurales, etc. Para dicha faena, existen muchas y muy variadas técnicas que pueden ser empleadas para conocer ciertas propiedades del material.

La caracterización de materiales es de extrema importancia, pues una vez conocidas las características de un material específico, es posible establecer la naturaleza del mismo e identificar posibles aplicaciones.

La técnica que se emplea para caracterizar una muestra se define de acuerdo al tipo de material, y a las propiedades que se quieren conocer. En éste caso, se determinó emplear difracción de rayos X, espectroscopía Raman y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), debido al interés para determinar las propiedades estructurales del sistema $Cu-CdO-V_2O_5$; conductividad en el oscuro para determinar las propiedades eléctricas, y espectroscopía de emisión, para conocer ciertas propiedades ópticas de las muestras.

En términos amplios, muchas de las técnicas de caracterización empleadas en el estudio de las propiedades ópticas y estructurales de los materiales, se basan en la interacción de la radiación electromagnética con la materia, por lo que será necesario entender los principios que describen éste tipo de interacciones.

2.2.1. Interacción de radiación con la materia

Básicamente se puede definir a la radiación electromagnética como la propagación de energía a través del espacio. En la teoría clásica, el comportamiento de la radiación se ha atribuido a su naturaleza ondulatoria, considerándose que las ondas electromagnéticas se propagan en el vacío con una velocidad c , frecuencia ν y longitud de onda λ , que cumplen la siguiente relación:

$$c = \nu\lambda \quad (ms^{-1}) \quad (2.2)$$

Ahora bien, existen ciertos fenómenos ópticos (como el efecto fotoeléctrico) cuya explicación no se puede abordar a través de la teoría ondulatoria, y que requieren que la radiación sea considerada como *corpúsculos* o como un flujo de partículas llamadas fotones, para poder explicar los procesos de emisión y absorción de energía observados en dichos fenómenos.

Así surgió la teoría cuántica, cuando en 1900, Max Planck unificó las dos teorías de la radiación (teoría ondulatoria y teoría corpuscular) [28]. De acuerdo a esta teoría, cada fotón tiene una energía E que es proporcional a la frecuencia ν . Por lo que usando la **Ecuación 2.2**, resulta que la energía del fotón estará dada por:

$$E_f = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (J) \quad (2.3)$$

A ésta ecuación se le conoce como **ecuación de Planck** y h es una constante física llamada constante de Planck, que tiene un valor de $6.62 \times 10^{-34} J \cdot s$. De modo que con la energía expresada en eV, λ en nm y tomando en cuenta que la velocidad del fotón en el vacío tiene un valor de $c = 299792458 m/s$ ($\approx 2.998 \times 10^8 m/s$), se obtiene que la energía del fotón es:

$$E_f = \frac{1240 \text{ eV} \cdot nm}{\lambda(nm)} \quad (2.4)$$

De esta ecuación se observa que cuando mayor sea la frecuencia del fotón, mayor será su energía. Y a más larga longitud de onda, su energía será menor. Además, la energía del fotón solamente es función de su longitud de onda, por lo que otros factores, tales como la intensidad de la radiación, no afectan a su energía. Es decir que dos fotones de luz con la misma longitud de onda, tienen la misma energía del fotón, incluso si se emiten desde dos fuentes distintas de radiación.

2.2.2. Difracción de rayos X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Röntgen y fueron nombrados así debido a su naturaleza que era desconocida en esa época, ya que a diferencia de la luz ordinaria, estos rayos eran invisibles a nuestros ojos, pero tenían la propiedad de penetrar los cuerpos opacos (como el cuerpo humano, o la madera) y afectar películas fotográficas en la misma manera que la luz visible.

Los rayos X muestran naturaleza ondulatoria con longitud de onda que se encuentra al rededor de 10 a 10^{-3} nm , por lo que de acuerdo a la **Ecuación 2.4**, éste tipo de ondas electromagnéticas tienen energías en un rango aproximado de 100 eV a 10 MeV, es decir que son ondas bastante energéticas.

Pasaron muchos años desde el hallazgo de los rayos X, hasta que la aplicación de esta radiación revolucionó varios campos de la ciencia. El descubrimiento de la difracción de rayos X vino indirectamente de la mano de Max von Laue, quien en 1912 pretendiendo

demostrar la naturaleza ondulatoria de esta nueva radiación, colocó cristales de sulfatos de cobre y de blenda (mineral compuesto por sulfuro de Zinc) frente a los rayos X, obteniendo la confirmación de su hipótesis y demostrando al mismo tiempo la naturaleza periódica de los cristales.

La difracción de rayos X se convirtió en una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de muestras, ya que permite obtener información importante sobre la estructura a escala atómica de diversos materiales, debido a que su longitud de onda es del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. El fenómeno de difracción tiene lugar cuando un haz de rayos X se hace incidir sobre un material sólido con disposición ordenada de átomos, y se cumplen ciertas condiciones especiales que vienen dadas por la ley de Bragg.

Ley de Bragg

En 1913, W.H. Bragg y W.L. Bragg presentaron una explicación simple para los haces difractados por un cristal, ésta consiste en considerar una red cristalina formada por planos paralelos de átomos, como se muestra en la **Figura 2.2**, que debido a la naturaleza repetitiva del cristal estarán separados entre sí por distancias constantes, de tal forma que los haces incidentes serán reflejados especularmente, con cada plano reflejando solo una pequeña parte de la radiación. Entonces la difracción es observada cuando los haces reflejados provenientes de dos diferentes planos adyacentes presentan interferencia constructiva, para lo cual se requiere que después de la reflexión ambos

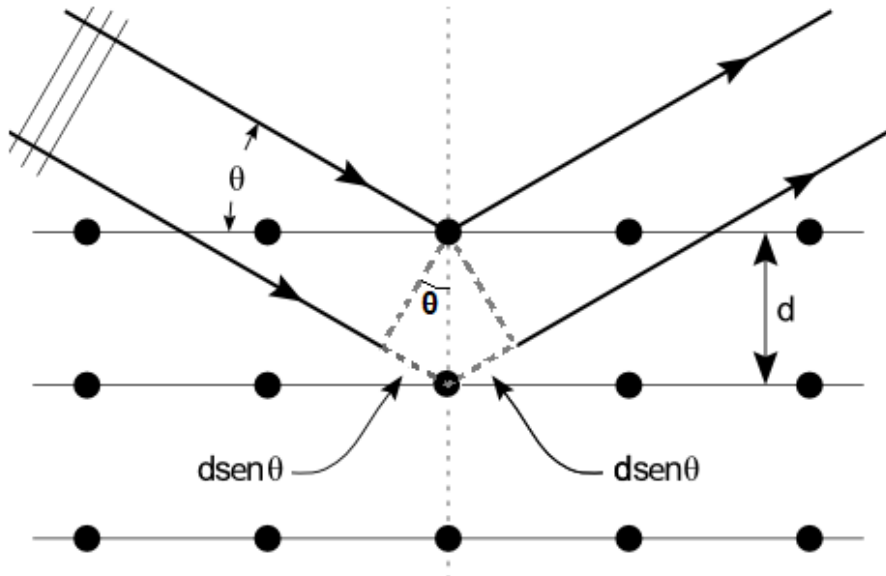


Figura 2.2: Reflexión de Bragg. Modificado de la referencia [29].

haces sigan estando en fase, es decir, que la diferencia de caminos ópticos (CO) recorridos por cada frente de onda debe ser igual a múltiplos enteros n de la longitud de onda λ , y dado que la diferencia de CO es igual a $2d \sin(\theta)$, la interferencia constructiva se presentará si se cumple la siguiente condición:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.5)$$

En ésta relación, d es la separación entre planos cristalinos, θ es el ángulo entre el haz incidente y los planos cristalinos (ver **Figura 2.2**), y a n se le conoce como el orden de interferencia.

Ésta condición que es consecuencia de la periodicidad de la red, se conoce como Ley de Bragg [30], y sólo se satisface para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$, ya que de la **Ecuación 2.5** se sigue que $\frac{n\lambda}{2d} = \sin(\theta) \leq 1$ (por conveniencia, generalmente se toma $n = 1$).

En este punto es importante resaltar dos hechos geométricos:

- (1) El haz incidente, la normal al plano de difracción, y el haz difractado siempre son coplanares.
- (2) El ángulo que se forma entre la radiación difractada y la radiación transmitida (tomando en cuenta que no toda la luz es reflejada por el plano) es siempre 2θ , y es precisamente éste ángulo, en lugar de θ , el que se mide experimentalmente.

Método del polvo cristalino por difracción de rayos X

El método de análisis de polvo es el más utilizado en difracción de rayos X, ya que tiene una gran utilidad en la identificación de materiales sólidos cristalinos, sobre todo en aquellos materiales que difícilmente desarrollan monocristales, siendo en general agregados de varias entidades cristalinas diferentes (granos cristalinos), a éste tipo de materiales se les conoce con el nombre de policristales.

El método del polvo fue diseñado en 1916 por P. Debye y P. Scherrer para materiales policristalinos, en el que se utiliza una pequeña muestra pulverizada que estará conformada por muchos granos cristalinos; la idea de utilizar polvo radica en que de ésta

forma se puede considerar que los pequeños cristales que conforman la muestra estarán distribuidos al azar en todas las orientaciones posibles, así se asegura que siempre habrá cristales en la posición adecuada para que al incidir el haz de rayos X, se cumplan las condiciones de difracción expresadas por la ley de Bragg (**Ecuación 2.5**).

Determinación del tamaño de grano

Debye y Scherrer también desarrollaron una ecuación que permite calcular el tamaño promedio del grano de los cristales en una muestra, basándose en el patrón de difracción de rayos X. Resulta que en un patrón de difracción de polvo las líneas del espectro se ensanchan más de lo normal cuando las partículas son muy pequeñas, mientras que el ensanchamiento disminuye con el aumento en el tamaño de partícula. Tomando en cuenta tal ensanchamiento en los picos de difracción, la ecuación de Debye-Scherrer que se utiliza para calcular el tamaño de grano viene dada por [31]:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2.6)$$

donde: D es el diámetro promedio del grano, K es un factor de forma adimensional, que tiene un valor típico de 0.9, λ es la longitud de onda del haz incidente, β es el ancho del pico máximo de difracción a la altura media (FWHM) y θ el ángulo de difracción medido en grados.

2.2.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización de materiales que se utiliza para estudiar los modos de vibración de los compuestos estudiados. El efecto Raman fue descubierto en 1928 por el físico hindú C. Venkata Raman, quien estudió la dispersión de la luz después de hacer incidir un haz de luz sobre un conjunto de moléculas. El haz empleado tiene la característica de ser monocromático, es decir que los fotones presentan alguna frecuencia particular apropiada ν_0 , generalmente dentro de la región del visible o UV cercano del espectro electromagnético.

La dispersión Raman solo ocurre para una pequeña fracción de los fotones incidentes y está acompañada por la creación o destrucción de fonones que coinciden con los modos normales o vibraciones elementales de la molécula irradiada. La creación de dichos fonones se debe a la polarizabilidad de la muestra, ya que la radiación incidente genera un campo eléctrico oscilatorio en el medio [32], distorsionando la nube de electrones que rodea al núcleo de los átomos en la molécula.

En general, el efecto Raman puede ser descrito usando diagramas de niveles de energía como el que se muestra en la **Figura 2.3**. Así, cuando los fotones incidentes son absorbidos e interactúan con la molécula distorsionando la nube electrónica, la molécula es excitada a un estado vibracional o rotacional inestable de mayor energía, llamado estado virtual (el estado virtual en realidad no es un estado estacionario de la molécula). Puede ocurrir que cuando el estado virtual decae, lo haga al estado vibracional que

tenía originalmente debido a la interacción elástica de los fotones con las moléculas, de tal forma que gran parte de la luz difractada tendrá la misma frecuencia que la radiación incidente; éste proceso se denomina dispersión Rayleigh (R) y no proporciona información sobre la muestra. Si en caso contrario, el estado virtual decae a algún estado vibracional diferente al inicial, ganando o perdiendo energía según sea el caso, es decir, si los fotones incidentes son dispersados de forma inelástica, la dispersión Raman será observada. Esta dispersión es ocasionada por las vibraciones y rotaciones moleculares de las moléculas en la muestra.

Descripción del proceso de dispersión

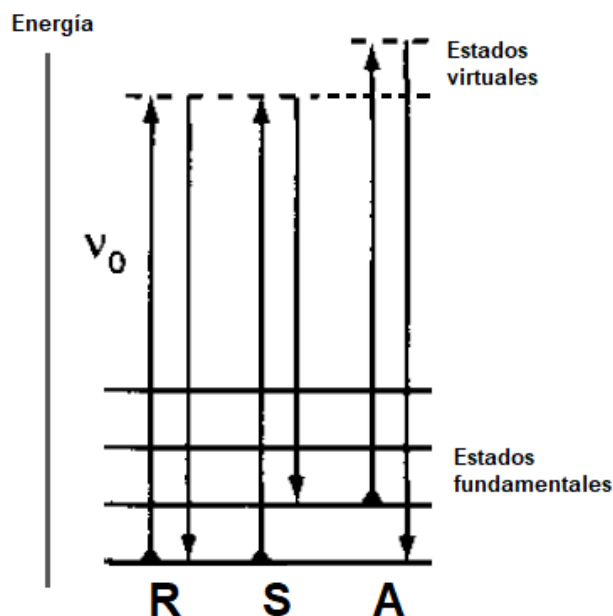


Figura 2.3: Diagrama de niveles de energía que muestran dispersión Rayleigh (R), Raman Stokes (S) y Raman anti-Stokes (A).

En el proceso de dispersión de tipo Raman pueden presentarse dos casos (**Figura 2.3**). Por un lado, se produce la dispersión Raman Stokes (*S*) si el fotón incidente le transfiere energía a una molécula, de modo que después de la interacción ésta queda en un nivel energético mayor al que tenía originalmente, entonces el fotón será dispersado con frecuencia inferior a la incidente. Por otro lado, la dispersión Raman anti-Stokes (*A*) se da cuando la molécula le transfiere energía al fotón incidente, quedando en un estado energético menor al inicial, así el fotón dispersado tendrá frecuencia mayor a la incidente. Bajo condiciones normales, las líneas Stokes son mucho más fuertes que las líneas anti-Stokes, sin embargo, debido a que en la práctica ambas dan la misma información, es costumbre medir solo la parte Stokes del espectro [28, 33].

Los datos obtenidos de una muestra generalmente se presentan como una gráfica de la intensidad de dispersión Raman vs la longitud de onda, a la cual se le llama espectro Raman. Tradicionalmente, para las unidades en el eje *x* de un espectro Raman se utiliza el número de onda (wavenumber), que es simplemente el recíproco de la longitud de onda, cuando esta se encuentra expresada en centímetros [34]. Así, un número de onda es una unidad de energía, ya que similar a la **Ecuación 2.3**, tenemos que:

$$E = h\nu = \frac{h c}{\lambda} = h c \omega \quad (2.7)$$

Donde ω es el número de onda del fotón incidente.

Entonces el eje x de un espectro Raman es sólo la diferencia entre la longitud de onda de la excitación y la longitud de onda Raman expresada en números de onda, y las emisiones Raman que observamos en el espectro son una medida de la energía de las vibraciones de la molécula.

2.2.4. Espectroscopia transitoria de nivel profundo DLTS

La técnica DLTS (Deep-Level Transient Spectroscopy) fue iniciada por David Vern Lang en Bell Laboratories en 1974 [35], y es una herramienta experimental para el estudio de defectos eléctricamente activos (conocidos como trampas de portadores de carga) en semiconductores. La espectroscopía transitoria de nivel profundo tiene una sensibilidad más alta que casi cualquier otra técnica de diagnóstico de semiconductores, y ésta característica, junto con la simplicidad del diseño de la técnica, la hizo muy popular en los laboratorios de investigación de semiconductores, para el estudio de sus propiedades eléctricas.

Conductividad en el oscuro

Dentro de las técnicas DLTS, aquella que mide la corriente I que pasa a través del material semiconductor en función de la temperatura T , al aplicar una diferencia de potencial V entre los dos extremos de la muestra, se conoce comúnmente como Conductividad en el oscuro. Ésta técnica se basa en el hecho de que en un semiconductor intrínseco, al aumentar la temperatura T también aumenta la conductividad σ debido

a que se liberan más pares electrón-hueco, elevando así la concentración intrínseca de portadores, mientras que a bajas temperaturas aumenta su resistividad ρ .

La expresión matemática que describe una curva de T vs. I es la ecuación de Arrhenius y se utiliza para comprobar la dependencia de algún parámetro en función de la temperatura, es decir para describir el comportamiento de fenómenos térmicamente activos. Como en el caso del estudio de propiedades eléctricas, la conductividad σ del material es el parámetro más importante, la ecuación de Arrhenius estará dada por:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (2.8)$$

Donde E_a es la energía de activación expresada en eV y k_B es la constante de Boltzmann cuyo valor es $8.6173 \times 10^{-5} eV/K$. La energía de activación E_a está definida por la diferencia de energía entre el borde de la banda de conducción E_c y el nivel de Fermi E_f .

A partir de la ecuación anterior podemos obtener la energía de activación E_a :

$$\log_{10} \frac{\sigma}{\sigma_0} = \log_{10} \left(e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \right) \quad (2.9)$$

$$\log_{10} \sigma - \log_{10} \sigma_0 = -\frac{E_a}{k_B T} \log_{10} e \quad (2.10)$$

$$\log_{10} \sigma = \log_{10} \sigma_0 - \frac{1}{k_B T} E_a \log_{10} e \quad (2.11)$$

Esta ecuación adquiere la forma $y = b + mx$, con $y = \log_{10} \sigma$, $x = \frac{1}{k_B T}$ y la pendiente $m = E_a \log_{10} e$, por lo que la energía de activación estará dada por:

$$E_a = \frac{m}{\log_{10} e} \quad (2.12)$$

Lo anterior quiere decir que al graficar $\log_{10} \sigma$ vs. $\frac{1}{k_B T}$, cierta parte de la curva será una línea recta cuya pendiente esta relacionada con la energía de activación.

Hasta ahora las ecuaciones se han expresado en función de la conductividad σ y de T , sin embargo requerimos poderlas expresar en función de la corriente I ya que son los datos que nos proporciona la técnica experimental. Consideremos entonces que la conductividad es el inverso de la resistividad eléctrica ρ :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.13)$$

Por otra parte, de acuerdo a la ley de Ohm la diferencia de potencial V aplicado es proporcional a la intensidad de la corriente I que circula por el material, siendo la resistencia eléctrica R el factor de proporcionalidad entre el voltaje y la corriente:

$$V = I R \quad (2.14)$$

Además, la resistencia eléctrica R está dada por la siguiente fórmula:

$$R = \rho \frac{\ell}{S} \quad (2.15)$$

Donde ℓ es la longitud de entre contactos y S el área de la sección transversal al flujo de corriente.

Combinando las **Ecuaciones 2.13** y **2.15**, la **Ecuación 2.14** puede reescribirse como:

$$V = I \frac{\ell}{\sigma S} \quad (2.16)$$

Por lo que despejando σ de la ecuación anterior se obtiene:

$$\sigma = \frac{\ell I}{S V} \quad (2.17)$$

Entonces el eje y de la gráfica que nos dará la energía de activación E_a debe ser:

$$y = \log_{10} \sigma = \log_{10} \left(\frac{\ell I}{S V} \right) \quad (2.18)$$

En este punto es importante mencionar que los materiales conductores tienen conductividades típicas que van de los 10^4 a los 10^6 $(\Omega \text{ cm})^{-1}$, mientras que los materiales aislantes se encuentran entre los 10^{-18} y los 10^{-8} $(\Omega \text{ cm})^{-1}$. Los semiconductores tienen conductividades que se encuentran entre los conductores y los aislantes. Como se mencionó al inicio de la sección los semiconductores son sensibles a la temperatura, y es esta sensibilidad la que hace que los semiconductores sean de los materiales más importantes por sus aplicaciones eléctricas.

2.2.5. Luminiscencia

El término *Luminiscencia* (traducción literal del Latín como "brillo débil") fue introducido en la literatura por Widemann en 1888, quien ofreció la primer definición de luminiscencia como el exceso de emisión más allá de la emisión térmica de fondo, lo que se entiende como la propiedad que tienen ciertos cuerpos para emitir luz tras haber absorbido energía sin elevar su temperatura. Sin embargo ésta definición no distinguía de otros procesos que tienen el mismo principio, por ejemplo la reflexión, refracción y dispersión Raman, entre otras; por lo que en 1952 el físico ruso Vavílov complementó la definición de Widemann añadiendo el criterio de duración, de esta forma se definió a la luminiscencia como el exceso de emisión sobre la emisión térmica de fondo si esta emisión tiene una duración que excede considerablemente el periodo de las oscilaciones de la luz [36].

Las diferentes formas de luminiscencia tecnológicamente importantes se pueden dividir en varias categorías, tal como se muestra en la **Tabla 2.1**, de acuerdo al medio por el cual se excita la luminiscencia.

Tabla 2.1: Agente excitante y aplicaciones típicas para los principales tipos de luminiscencia

Tipo de luminiscencia	Agente excitante	Aplicación típica
Radiación de cuerpo negro	Depende del sistema radiante, no del tipo de radiación incidente	Lámparas de filamento de tungsteno
Fotoluminiscencia	Haz de fotones	Lámparas fluorescentes
Catodoluminiscencia	Haz de electrones	Pantallas de televisión
Electroluminiscencia	Corriente eléctrica o campo eléctrico externo	Diodos emisores de luz y monitores de pantallas planas

Fotoluminiscencia y espectroscopía de emisión

En sólidos, la luminiscencia es el fenómeno en el cual los estados electrónicos del material son excitados por alguna fuente de energía externa, y después de la interacción con el sólido, ésta energía de excitación se libera en forma de luz. Cuando la energía de excitación proviene de fotones de longitud de onda corta, generalmente luz ultravioleta, el fenómeno se llama fotoluminiscencia.

Cuatro técnicas se utilizan comúnmente para este tipo de caracterización: espectroscopía de absorción, espectroscopía de reflexión difusa, espectroscopía de excitación y espectroscopía de emisión. Sin embargo, debido a las características de los materiales estudiados en éste trabajo, únicamente se utilizó espectroscopía de emisión para caracterizar las propiedades ópticas de las muestras fabricadas. Las técnicas de emisión y excitación se basan en el fenómeno de que después de la excitación electrónica de un material a un estado superior, la desexcitación al estado fundamental da como resultado la emisión de luz.

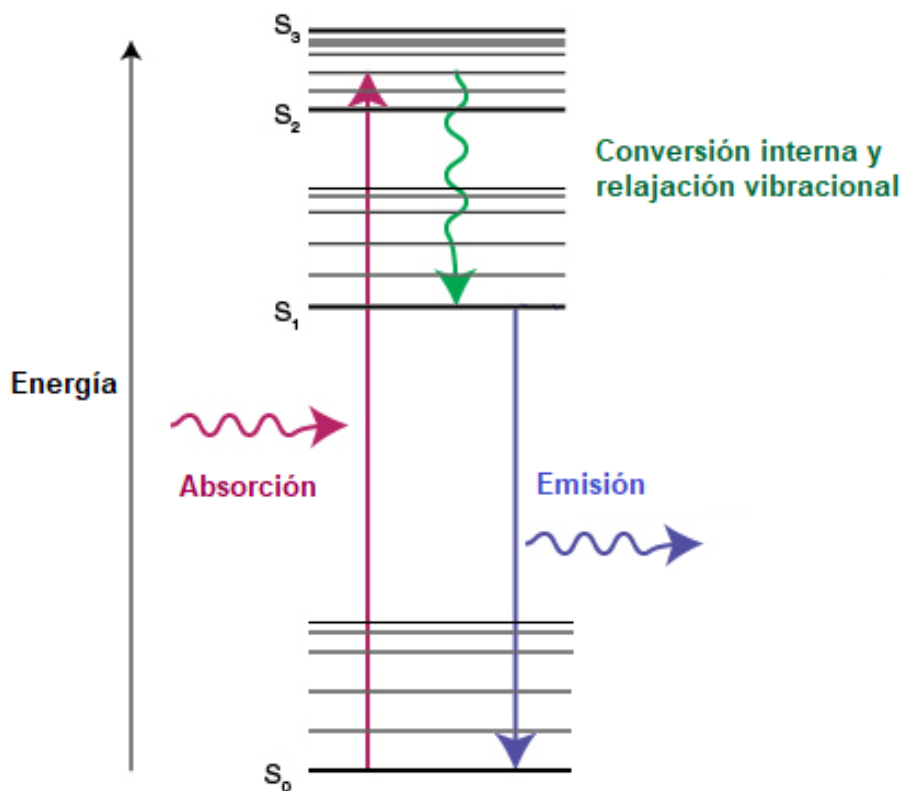


Figura 2.4: Diagrama de energía que muestra el proceso de absorción/emisión entre los diferentes niveles electrónicos.

Para un sistema cristalino de semiconductores, el proceso de emisión fotoluminiscente (ver **Figura 2.4**) se describe a partir del comportamiento de los electrones entre la banda de conducción y la banda de valencia. Primero se hace incidir un haz de luz monocromático con energía del fotón E_f dada por la **Ecuación 2.3**, entonces un fotón de energía E_f es absorbido por un electrón en la banda de valencia, el cual es promovido a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. Seguido de esto, viene el proceso de relajación en el cual el electrón que subió a la banda de conducción desciende hasta la parte más baja de dicha banda, perdiendo un poco de energía que es transferida al cristal en forma de calor. Finalmente, se da el proceso de recombinación, cuando el electrón y el hueco se encuentran relajados, el electrón excitado vuelve a su banda original, emitiendo un fotón de energía igual o mayor a la energía del gap E_g .

Una gráfica que muestra la intensidad de la radiación electromagnética como función de la energía del fotón es llamado espectro. Un espectro de emisión da información sobre las posiciones energéticas de las transiciones ópticas que están involucradas con la emisión de luz.

Fotoluminiscencia de iones en cristales

Los materiales luminiscentes son en su mayoría materiales sólidos inorgánicos que constan de una red cristalina, usualmente dopada intencionalmente con impurezas. Las concentraciones de las impurezas son generalmente bajas en vista del hecho de que a

concentraciones más altas, la eficiencia del proceso de luminiscencia disminuye en la mayoría de los casos, este proceso se conoce comunmente como efecto *quenching* [37].

La absorción de la energía que se utiliza para generar luminiscencia, tiene lugar debido tanto a la red anfitriona como a las impurezas incluidas, sin embargo, en algunos casos la luminiscencia se debe únicamente a los iones que se introducen como impurezas. En ciertas ocasiones estos iones se denominan iones activadores, cuando generan alguna emisión deseada bien definida.

Por otro lado, cuando los iones activadores muestran una absorción demasiado débil , se puede generar un segundo tipo de impurezas (conocidas como iones sensibilizadores) que absorben la energía y posteriormente la transfieren a los iones activadores (ver **Figura 2.5**).

La mayoría de procesos *quenching* son el resultado de una gran variedad de efectos térmicamente activados, en los cuales los iones activadores excitados se ionizan por efecto de la temperatura. Aunque son más complejos, otros procesos *quenching* se pueden originar debido a transferencias de carga, ya que si la concentración de iones luminiscentes es demasiado alta, la transferencia de energía se produce hasta que la energía alcance un estado en el que ocurran transiciones no radiativas.

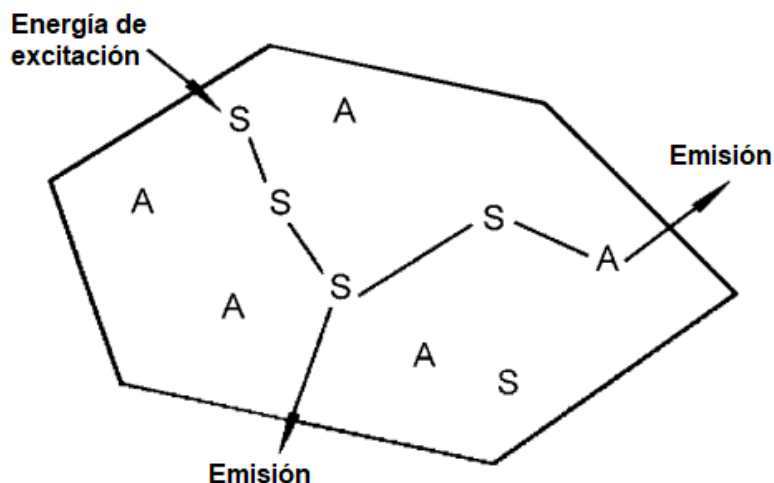


Figura 2.5: Material luminescente que contiene iones activadores A (iones que muestran la emisión deseada) e iones sensibilizadores S (sobre los que puede tener lugar cierta excitación) [37].

2.2.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*XPS*)

Las técnicas convencionales de espectroscopía estudian los fotones emitidos, absorbidos y dispersados después de la interacción de cierto tipo de radiación con la materia. Sin embargo, la espectroscopía fotoelectrónica desarrollada en 1960, estudia las energías cinéticas de los electrones emitidos (llamados fotoelectrones) cuando las moléculas de una muestra son ionizadas por radiación de alta energía. En el caso particular de *XPS* (x-ray photoelectron spectroscopy) se utilizan fotones de rayos X para producir la ionización de la muestra, con lo cual se pueden extraer electrones tanto de los orbitales internos como de los orbitales de valencia, por lo que es posible obtener las energías de enlace de electrones internos [27]. Por ésta razón, la medida del espectro fotoelectrónico de rayos X permite un análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la superficie de la muestra.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) fue conocida por primera vez con el acrónimo ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), y fue desarrollada a mediados de la década de 1960 por Kai Siegbahn y su grupo de investigación en la Universidad de Uppsala, Suecia. Es la técnica de análisis de superficies más ampliamente utilizada hoy en día, y su popularidad se deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras. La técnica XPS se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopías electrónicas, denominadas de este modo porque permiten estudiar las estructuras electrónicas de átomos y moléculas. El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en la muestra, y con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información más detallada de la química de la superficie.

Descripción fenomenológica de la técnica

El análisis de superficie por XPS se lleva a cabo irradiando una muestra con rayos X monoenergéticos blandos y analizando la energía cinética de los electrones detectados provenientes de la superficie de la muestra. Generalmente se usan rayos X de $Mg K_{\alpha}$ (1253.6 eV) o $Al K_{\alpha}$ (1486.6 eV). Estos fotones, al ser altamente energéticos, tienen un poder de penetración limitado en un sólido del orden de 1-10 micrómetros, e interactúan con átomos en la superficie de cualquier material irradiado, con una transferencia total de energía, del fotón incidente hacia el electron, causando que los electrones de átomos superficiales sean emitidos por el efecto fotoeléctrico (**Figura 2.6**).

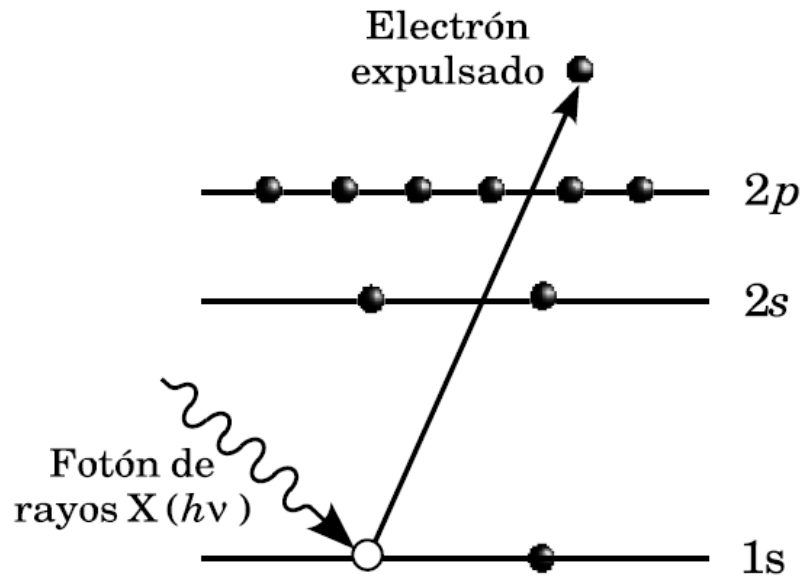


Figura 2.6: Proceso de emisión para un átomo aislado: un átomo que posee n electrones en su estado inicial es impactado por un fotón de rayos X que le transfiere su energía a un electrón de un nivel profundo, conduciendo a la fotoemisión de dicho electrón.

Cuando ningún electrón ha sido emitido por el átomo, se debe a que la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja, pero cuando aumenta gradualmente la energía del fotón, comienza a observarse la fotoemisión de electrones de los átomos superficiales [38].

El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido (10^{-16} s) y su principio básico se describe mediante la ecuación de Einstein para el efecto fotoeléctrico:

$$E_B = h\nu - E_K \tag{2.19}$$

donde: E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, ν es la frecuencia de los fotones incidentes de rayos X, y E_K es la energía cinética del electrón fotoemitido, que es detectada por el espectrómetro XPS.

La energía de enlace se puede considerar entonces como la diferencia de energía entre los estados inicial y final después de que el fotoelectrón ha abandonado el átomo, y debido a que existe una variedad de posibles estados finales para los iones de cada tipo de átomo, existe también una variedad correspondiente de energías cinéticas de los electrones emitidos. Así, los niveles p , d y f se desdoblan con la ionización, dando lugar a vacancias de electrones en los orbitales $p_{1/2}$, $p_{3/2}$, $d_{3/2}$, $d_{5/2}$, $f_{5/2}$ y $f_{7/2}$, de acuerdo a la interacción espín-órbita.

Cada elemento tiene un espectro único, y el espectro de una mezcla de elementos es aproximadamente la suma o convolución de los picos de los constituyentes individuales. Para realizar el análisis de un espectro XPS se requiere conocer la características del mismo. El espectro se obtiene como un gráfico del número de electrones detectados por intervalo de energía, en función de su energía de enlace. En un análisis de XPS se ha de realizar un amplio barrido del espectro, cubriendo un rango de unos 1000 eV, y posteriormente se ha de mirar con más detalle rangos más pequeños, de unos 20-40 eV (espectros XPS de alta resolución) sobre cada una de las zonas características o de interés para algún estudio en particular.

Es preciso mencionar que no todos los procesos fotoeléctricos son simples, algunos de ellos no conducen a la formación de iones en el estado fundamental, pero existe una probabilidad finita de que el ion quede en algún estado excitado a unos pocos eV por encima del estado fundamental. En este caso, la energía cinética del fotoelectrón emitido se reduce, con la diferencia correspondiente a la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado. Esto da como resultado la formación de picos *Satélite*: los cuales se caracterizan por estar unos pocos eV más bajos en energía cinética (mayor energía de enlace) que el pico principal.

Capítulo 3

Detalles Experimentales

En éste capítulo se explica el método de fabricación utilizado para la síntesis de las muestras estudiadas. También se abordará de manera breve el funcionamiento básico y las especificaciones técnicas de los equipos utilizados para la caracterización de los materiales fabricados.

3.1. Síntesis de las muestras

En el laboratorio de síntesis se realizó la preparación de 6 muestras que forman parte del sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$, y que contienen altos porcentajes de Cu . Cada uno de los siguientes reactivos en polvo fue pesado en una balanza analítica HR-202: Cu (Sigma-Aldrich 99.8 %), CdO (Sigma-Aldrich 99.99 %) y V_2O_5 (Sigma-Aldrich 99.60 %).

Para determinar la proporción de cada reactivo en una de las muestras, se utilizó el

triángulo de Gibbs mostrado en la **Figura 3.1**, en el que también pueden apreciarse algunos puntos reticulares marcados que corresponden a las 6 muestras fabricadas.

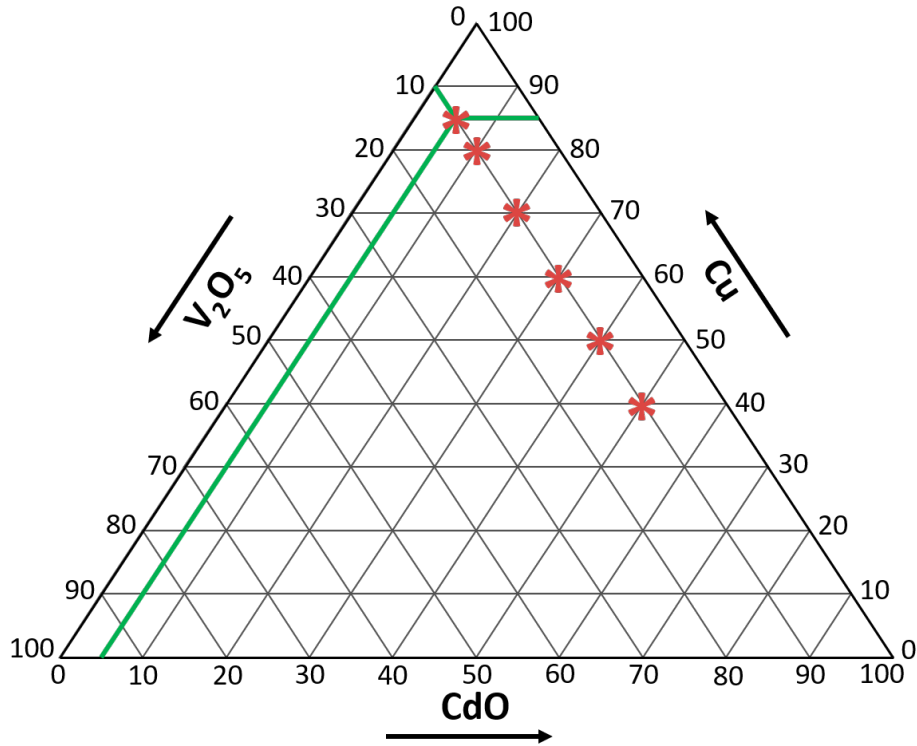


Figura 3.1: Triángulo de Gibbs para el sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$. Los puntos reticulares marcados representan 6 muestras fabricadas en el régimen de alto contenido de Cu .

Así, por ejemplo, el punto marcado en la parte superior del triángulo corresponde a una muestra que contiene 85% de Cu , 5% de CdO y 10% de V_2O_5 . Las muestras se etiquetaron de acuerdo al porcentaje en peso ($wt. \%$) de los reactivos usados, de tal manera que en cada etiqueta, los números separados por guiones corresponden al $wt. \%$ de Cu , CdO y V_2O_5 respectivamente, tal como se indica en la **Tabla 3.1**. Cabe resaltar que mientras el contenido de Cu aumenta, el V_2O_5 se mantiene constante y el CdO disminuye.

Tabla 3.1: Composición de las 6 muestras fabricadas con base en el sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$

Muestra	Cu (wt. %)	CdO (wt. %)	V_2O_5 (wt. %)
M1	40	50	10
M2	50	40	10
M3	60	30	10
M4	70	20	10
M5	80	10	10
M6	85	05	10

La síntesis de las muestras se llevó a cabo mediante el proceso de fundido con enfriamiento rápido, el cual consistió en mezclar de manera homogénea cada uno de los reactivos de acuerdo a la composición de cada muestra y fundir en crisoles de porcelana a una temperatura de $1200^{\circ}C$ durante 30 minutos, empleando un horno termoelectrico Thermo Scientific, modelo Barnstead / Thermolyne FD 1500 furnace, con controlador de temperatura digital. Posteriormente, la muestra fundida se vacía súbitamente en un contenedor de acero inoxidable para su enfriamiento y solidificación.

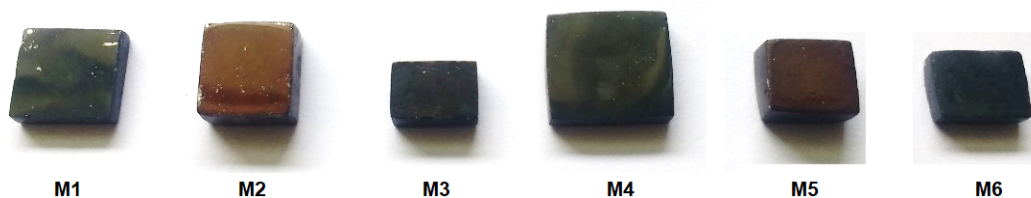


Figura 3.2: Muestras obtenidas pertenecientes al sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$.

Las 6 muestras obtenidas pueden observarse en la **Figura 3.2**. La mayoría de estos materiales presentaron una coloración entre el gris oscuro y el café oscuro (debido al contenido de Cu). En particular, en las muestras M2 y M5 la coloración café oscura fue predominante, con inclinación hacia un color rojizo.

3.2. Descripción de equipos usados

3.2.1. Difracción de rayos X

Para caracterizar las muestras fabricadas mediante ésta técnica, el método empleado consistió en medir la intensidad de difracción de rayos X de las muestras en polvo en función del ángulo de dispersión, mediante el uso de un difractómetro de rayos X que emplea la línea de excitación $CuK_{\alpha} = 1.5406\text{\AA}$. Para analizar los datos obtenidos, se utiliza el programa Match! (Phase identification from Powder diffraction), que contiene una base de datos bastante amplia que permitirá identificar los compuestos presentes en cada una de las muestras.

Origen de los rayos X

Como se mencionó en el capítulo anterior, los rayos X son ondas bastante energéticas, por lo que para producirlos es necesario aplicar un voltaje alto (varias decenas de kV) entre dos electrodos, entonces electrones con alta velocidad y suficiente energía cinética son extraídos del cátodo y desacelerados rápidamente al chocar contra el ánodo (una

placa metálica usualmente de Cu), perdiendo energía cinética y produciendo un espectro continuo de rayos X con varias longitudes de onda.

La obtención de los rayos X es fácil de visualizar haciendo uso de la representación del átomo de Bohr, tal como se muestra en la **Figura 3.3**. En el proceso, cuando un electrón interno es expulsado del átomo por otro electrón de alta energía (el que proviene del cátodo), un tercer electrón ubicado en un nivel electrónico más externo puede caer en el orbital vacío, emitiendo simultáneamente un fotón de rayos X [28]. Por ejemplo, si se expulsa un electrón del nivel K y uno del nivel L toma su lugar, se obtiene el rayo X K_{α} . Este tipo de rayos X de la *serie K* son los que se usan comúnmente en la mayoría de los difractómetros.

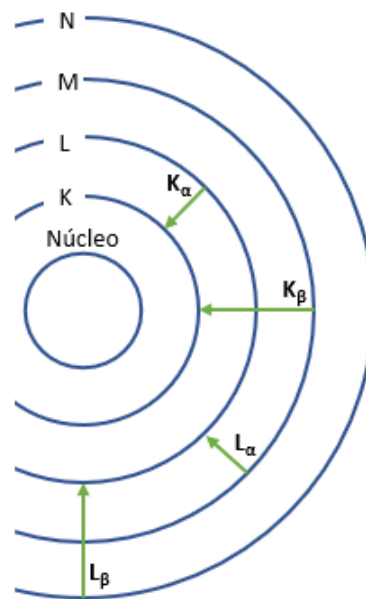


Figura 3.3: Algunas transiciones responsables de la emisión de rayos X mediante la representación del átomo de Bohr.

Espectrómetro de rayos X

El funcionamiento básico de un espectrómetro o difractómetro de rayos X es el siguiente (**Figura 3.4**): un haz de rayos X provenientes de un tubo T se hace incidir sobre una muestra cristalina C que se puede colocar en cualquier ángulo deseado con respecto al haz incidente por rotación alrededor del eje O del círculo del espectrómetro. D es un detector que mide la intensidad de los rayos X difractados y que puede rotar al rededor de O y colocarse en cualquier posición angular deseada.

En la práctica, el cristal se coloca de modo que sus planos de difracción formen un ángulo θ y D se establece en el ángulo correspondiente 2θ . Por ésta razón, el ángulo 2θ es el que se obtiene experimentalmente tal como se había expresado con anterioridad.

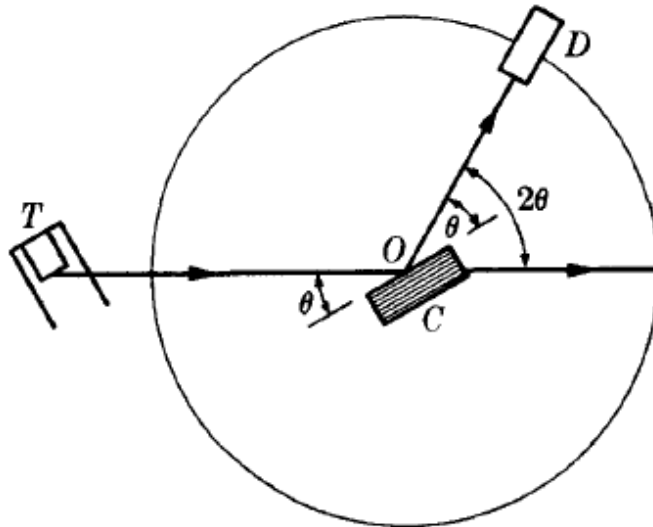


Figura 3.4: Espectrómetro de rayos X [39].

3.2.2. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman se obtuvieron utilizando el equipo Micro Raman Horiba Jobin Yvon modelo LabRam HR, el cual tiene acoplado un microscopio óptico (10, 50 y 100X) y una videocámara para enfoque, con resoluciones máximas espacial y espectral de $6 \mu m$ y 0.5 cm^{-1} , respectivamente, además de un detector *CCD* enfriado termoeléctricamente. Las muestras fueron excitadas usando un láser de *He-Ne*. Además, el espectrómetro utiliza una línea de referencia, generalmente una oblea de silicio que tiene un pico definido en 521 cm^{-1} .

Actualmente, la espectroscopía Raman es ampliamente usada debido a que permite estudiar gran variedad de materiales. Antes de la introducción del láser, el arco de mercurio de baja presión era la fuente de radiación usada normalmente en Raman, aunque en la actualidad el arco de mercurio ha sido casi totalmente sustituido por los láser de gas.

La ventaja de usar un láser de *He-Ne* es que éste emite a una longitud de onda de $\lambda_{exc} = 632.8 \text{ nm}$, y esta línea de excitación es casi ideal para trabajos analíticos, ya que normalmente los láseres con emisiones a longitudes de onda más cortas aumentan mucho las dificultades debidas a fluorescencia y aquellos con longitudes de onda más largas conducen a pérdidas en la eficiencia del detector.

Por otro lado, debido a que existe una pérdida de intensidad considerablemente alta entre la luz incidente y la luz dispersada por Raman, el espectrómetro debe estar diseñado para descartar fuertemente la longitud de onda incidente y permanecer muy sensible a cualquier otra longitud de onda. Por lo general se utilizan monocromadores dobles y filtros especiales que bloqueen el paso de la luz incidente hacia el detector de carga acoplada (CCD). El CCD es una superficie sólida sensible a la luz, dotada de unos circuitos integrados que permiten leer y almacenar electrónicamente la luz que se hace incidir sobre ella. El funcionamiento de los CCD se basa en el fenómeno físico del efecto fotoeléctrico, y cuenta con un amplia respuesta espectral lo que le permite detectar entre un 50 % y un 75 % de los fotones que inciden sobre ellos.

Cabe mencionar que la medición no requiere de una preparación especial de la muestra, ya que se pueden analizar muestras sólidas, líquidas y gaseosas; aún así, la técnica empleada y el tamaño de la muestra varían en función de si la fuente es un arco de mercurio o un láser. Sin embargo con la fuente de láser actualmente es posible analizar sólidos en forma de cristal único o en polvo. Incluso se pueden analizar sólidos en forma de pastilla de KBr , éstos se preparan mezclando una cierta cantidad de la muestra triturada con bromuro de potasio KBr (u otra sal altamente purificada), y prensando a altas presiones con el fin de formar una pastilla translúcida por la que pueda pasar la luz; éste método es mayormente empleado en espectroscopía de infrarrojo, dado que el KBr no absorbe la radiación en esta región del espectro electromagnético, así las líneas espectrales observadas provendrán únicamente del analito. Para obtener los espectros

Raman presentados en el capítulo siguiente, en éste trabajo se utilizaron las muestras en forma de polvo.

3.2.3. Conductividad en el oscuro

Para medir las propiedades eléctricas se utilizó un sistema de espectroscopía transitoria de nivel profundo DLTS Bio-Rad modelo DL4600, el cual está equipado con un electrómetro programable Keithley y una unidad de control de criogenia Bio-Rad S4900 que cuenta con una bomba de vacío.

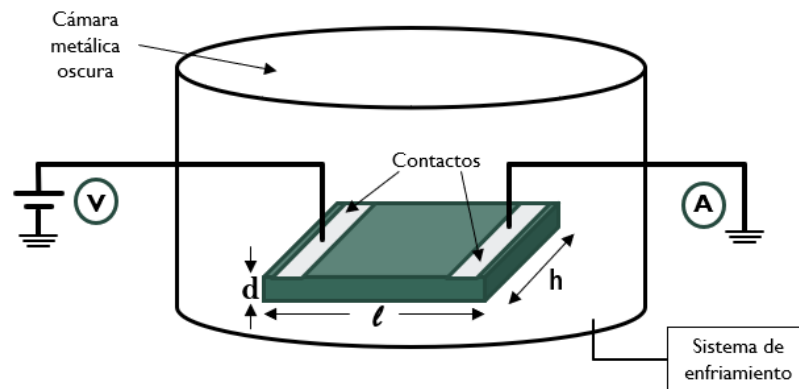


Figura 3.5: Esquema del sistema de caracterización para propiedades eléctricas: Conductividad en el oscuro.

La técnica empleada, es conocida como conductividad en el oscuro debido a que la muestra se instala en el interior de una cámara metálica totalmente cerrada; utiliza el método de las dos puntas, las cuales deben colocarse en los extremos de la muestra, sobre unos contactos metálicos que se le habrán colocado previamente como se muestra en la **Figura 3.5**. Dentro de la cámara cerrada se realiza un vacío que evita la presencia

de humedad y la condensación del agua; además la cámara es enfriada a través de la unidad de control de criogenia empleando nitrógeno líquido. A través de las puntas, se aplica una diferencia de potencial fijo entre los extremos de la muestra, generando una corriente eléctrica muy pequeña dentro de la misma. Así, de acuerdo al comportamiento de los materiales semiconductores, al aumentar gradualmente la temperatura dentro de la cámara cerrada se espera que la conductividad aumente. Generalmente, el sistema DLTS permite hacer mediciones en un rango de temperatura que va desde los 100°K hasta los 450°K .

3.2.4. Espectroscopía de emisión

Usualmente, tanto la espectroscopía de emisión como la espectroscopía de excitación se realizan utilizando la misma configuración, similar a la que se observa en la **Figura 3.6**, que contiene una fuente de radiación de banda ancha, un elemento dispersor de luz para la radiación de excitación, un compartimiento para colocar las muestras, un elemento dispersor de luz para la radiación de emisión y un detector.

Las fuentes de luz de banda ancha son fuentes de excitación que emiten radiación con un espectro continuo en un amplio rango espectral. Por otro lado, los elementos dispersores pueden separar la radiación espectralmente. En combinación con una fuente de luz de banda ancha, se utilizan para producir y seleccionar luz de excitación monocromática. Para obtener un espectro de emisión, la radiación emitida desde una muestra se dispersa. Las rejillas y los interferómetros se usan comúnmente hoy en día como elementos

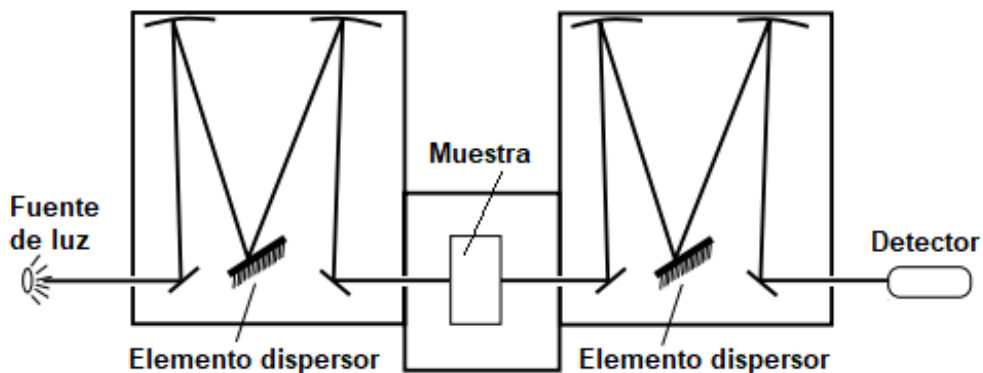


Figura 3.6: Configuración esquemática para la espectroscopia de emisión y excitación.

dispersores. En la espectroscopia de emisión, la luz emitida se resuelve de forma espectral escaneando el elemento dispersor de luz correspondiente. Mientras que el elemento dispersor de luz para la fuente de excitación permanece fijo durante el barrido de la luz emitida. La espectroscopia de excitación y emisión tiene la ventaja de poseer niveles de fondo muy bajos y una sensibilidad mucho más alta.

Los espectros de fotoluminiscencia que se presentan en el siguiente capítulo, fueron obtenidos a temperatura ambiente, las muestras fueron excitadas con un láser de *He-Cd* usando la línea de 325 nm de 4 mw . La señal fue detectada mediante un fotomultiplicador RS980 Hamamatsu, montado en un monocromador IHR320 de Horiba-Jobin-Ivon.

3.2.5. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X

Los espectros XPS se obtuvieron usando el espectrómetro Thermo Scientific™ K-Alpha™+, el cual es un sistema totalmente integrado de espectroscopía de fotoelectrones con fuente de rayos X monocromática y de punto reducido microfocalizada de $Al K\alpha$, con un intervalo de movimiento de 100 - 4000 eV y un analizador hemisférico con doble foco de 180° y detector de 128 canales. Cuenta también con un sistema de vacío, consistente de dos bombas turbomoleculares de 220 l/s para las cámaras de análisis y alimentación, encendido automático y bomba de sublimación (TSP) de tres filamentos.

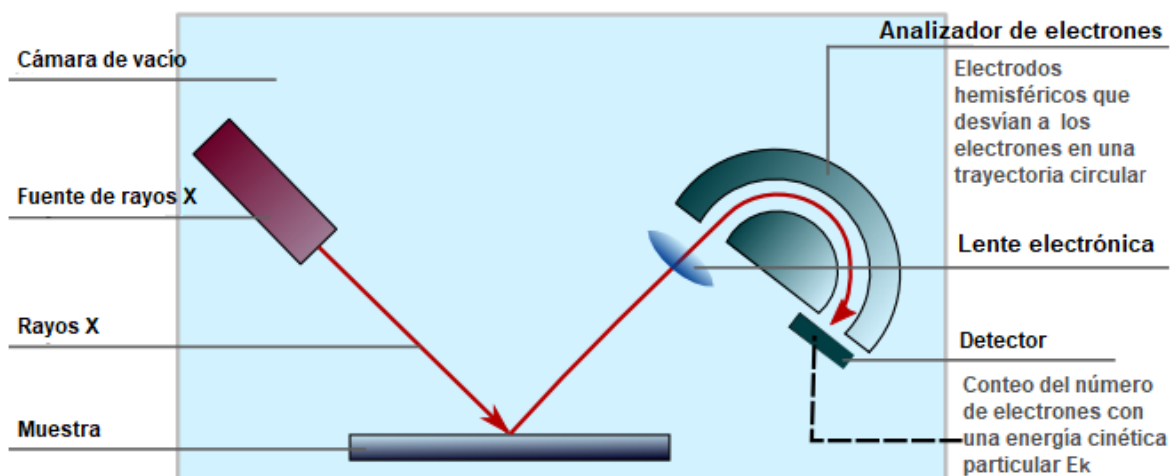


Figura 3.7: Esquema general de un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X.

Los componentes primarios de un espectrómetro XPS (ver **Figura 3.7**) son el sistema de vacío, la fuente de rayos X, un analizador de energía del electrón y un sistema colector de datos. Sin embargo, la parte central del equipo lo constituye la cámara principal de vacío en la que la muestra es analizada. Cabe mencionar que la realiza-

ción del experimento en condiciones de ultra-alto vacío (10^{-13} - 10^{-8} Torr) es de suma importancia, pues se debe cuidar que los fotoelectrones emitidos sean capaces de viajar desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula de fase gaseosa, sin mencionar que la composición superficial de la muestra ha de permanecer invariable durante el experimento.

Una vez que la muestra es colocada en la cámara principal, se aplica radiación X monocromática mediante el uso de un cristal de cuarzo, lo cual permite aprovechar el rango de energía en que la intensidad de la radiación X es máxima (normalmente un ancho de 1-2 eV). La utilización de un monocromador tiene la desventaja de disminuir la intensidad de rayos X que alcanzan a la muestra; no obstante, dicha disminución en el flujo energético es compensada en el sistema analizador de electrones, constituido por lentes eficaces de captación de radiación, un analizador de energía y sistemas detectores multicanal.

El analizador de energía usado con mayor frecuencia es el analizador hemisférico concéntrico, también conocido como analizador esférico deflector, debido a la acción de un campo electrostático deflector que dispersa parte de los electrones y solo deja pasar a aquellos que se encuentran en cierto rango estrecho de energía.

Finalmente, en la mayoría de las aplicaciones de XPS, la preparación y el montaje de la muestras son muy sencillos. Típicamente, la muestra se une mecánicamente a la

montura de la muestra, y el análisis se inicia con la muestra en la condición tal como se recibió. En muchos casos, no es conveniente la preparación adicional de muestras porque cualquier preparación puede modificar la composición de la superficie, afectando el espectro obtenido.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

En éste capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos tras la caracterización de las 6 muestras basadas en el sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$ (ver **Tabla 3.1**), fabricadas mediante el proceso de fundido con enfriamiento rápido que se explicó en el capítulo anterior. Se discutirán los resultados obtenidos en cada una de las técnicas de caracterización empleadas, con el fin de descubrir y entender las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas que presentan los materiales estudiados en éste trabajo, y de igual forma localizar o determinar la relación que existe entre dichas propiedades, esperando que los resultados que aquí se discuten, puedan ser de utilidad para futuros trabajos de investigación.

4.1. Patrones de difracción de rayos X

Se obtuvieron los difractogramas correspondientes al conjunto de muestras especificadas en la **Tabla 3.1**. Para identificar los compuestos que se presentan en una muestra, y sus respectivos planos de difracción, el patrón experimental obtenido es comparado con la base de datos del Centro Internacional de Datos sobre la Difracción (*ICDD*, por sus siglas en inglés).

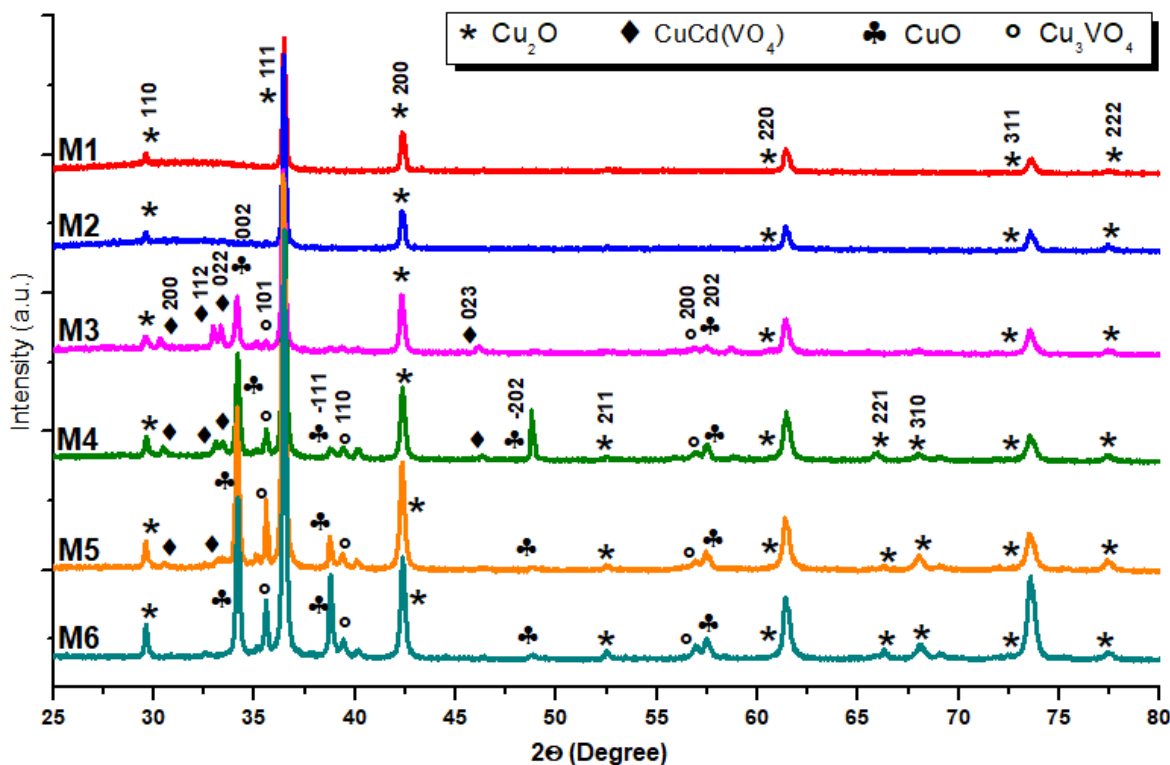


Figura 4.1: Patrones de difracción de rayos X para las muestras M1-M6 (ver **Tabla 3.1**) del sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$, utilizando la línea de excitación $CuK_\alpha = 1.5406\text{\AA}$.

En los patrones de difracción de rayos X (**Figura 4.1**) podemos observar que los materiales fabricados presentan estructura policristalina, misma que se conforma de los

siguientes compuestos: el Cu_2O (Tarjeta *ICDD* 00-078-2076) se presenta en todas las muestras, siendo ésta fase, la única observada en los difractogramas de las muestras M1 y M2, por otro lado el compuesto Cu_3VO_4 (Tarjeta *ICDD* 00-017-0584) fué identificado en las muestras M3-M5, mientras que los denominados como $CuCdVO_4$ (Tarjeta *ICDD* 00-085-0094) y CuO (Tarjeta *ICDD* 00-005-0661), fueron hallados en las muestras M3-M6. Los planos de difracción correspondientes también fueron identificados. Adicionalmente, en las muestras M1 y M2 se puede observar una ligera elevación bastante ancha y poco intensa alrededor del plano 110 del compuesto Cu_2O , indicio de una fase amorfa en estas muestras.

Por otro lado, en cada muestra fabricada se determinó el porcentaje aproximado que ocupan en la matriz los compuestos identificados y mencionados arriba, lo cual se logró calculando el área bajo la curva de todos los picos que corresponden a cada uno de los compuestos, y asumiendo que el conjunto completo de picos en cada difractograma es el 100 %. Así, en la **Tabla 4.1** se puede observar que conforme aumenta la concentración de Cu , aumenta la presencia de los compuestos CuO y Cu_3VO_4 ; por el contrario disminuye la cantidad de compuesto $CuCdVO_4$, conforme aumenta la proporción de Cu y disminuye la concentración de CdO . Estos resultados eran de esperarse ya que el porcentaje de los compuestos encontrados presentan coherencia en relación con los porcentajes usados de cada reactivo para la fabricación de los materiales. Es decir, a mayor concentración de Cu , los porcentajes de CuO y Cu_3VO_4 , también fueron mayores.

Finalmente, a partir de los perfiles obtenidos mediante difracción de rayos X mostrados en la **Figura 4.1**, también fue posible determinar el tamaño de grano de los cristales, utilizando la ecuación de Debye-Scherrer (**Ec. 2.6**). Así el diámetro de grano (D) promedio para cada compuesto presente en los materiales fabricados se puede observar en la **Tabla 4.2**. De estos resultados se puede decir que cada uno de nuestros compuestos posee granos de tamaño nanométrico.

Tabla 4.1: Porcentaje de los compuestos contenidos en las muestras M3-M6 del sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$.

Muestra	Cu_2O	$CuCdO(VO_4)$	CuO	Cu_3VO_4
M3	72.74 %	11.81 %	13.32 %	2.28 %
M4	72.32 %	4.30 %	19.18 %	4.20 %
M5	75.65 %	1.04 %	18.72 %	4.49 %
M6	75.49 %	0 %	19.93 %	4.58 %

Tabla 4.2: Tamaño de grano promedio para cada compuesto identificado

Cu_2O	$CuCdO(VO_4)$	CuO	Cu_3VO_4
81.06 nm	82.25 nm	75.76 nm	80 nm

4.2. Espectros Raman

Los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman para las muestras producidas se observan en la **Figura 4.2**. Aquí puede apreciarse que algunos de los compuestos identificados en la matriz presentan tanto estructura cristalina como estructura amorfa, ya que ciertos picos Raman se muestran poco intensos y bastante anchos.

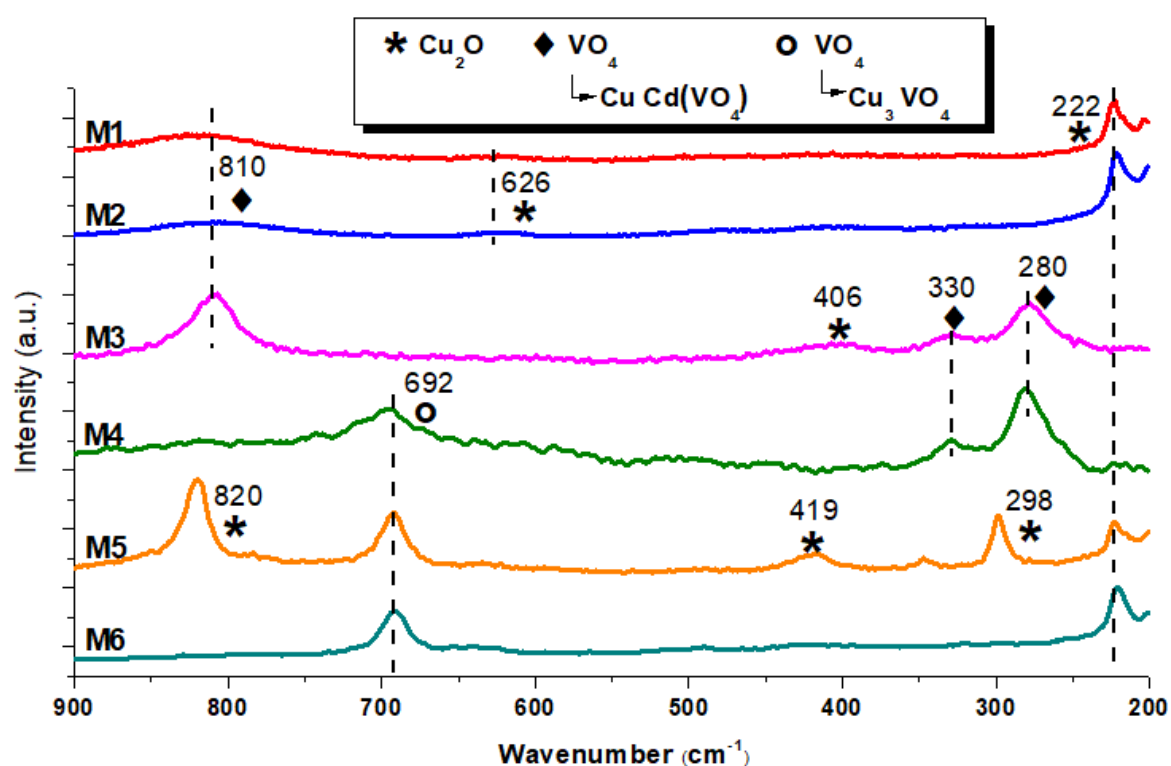


Figura 4.2: Espectros Raman para las muestras M1-M6 del sistema ternario $\text{Cu-CdO-V}_2\text{O}_5$.

En general, se pudo identificar que las bandas ubicadas en 820, 626, 419, 406, 298 y 222 cm^{-1} , corresponden a modos de vibración del compuesto Cu_2O [40–43], por lo que

se comprueba que todas las muestras fabricadas contienen este compuesto, tal como se vio en los espectros de difracción de rayos X.

En particular, las muestras M1 y M2 además de presentar algunas de las bandas recién mencionadas correspondientes al compuesto Cu_2O , mostraron una banda muy ancha y poco definida ubicada alrededor de 810 cm^{-1} , la cual indica que existen unidades VO_4 [17] relacionadas a una estructura amorfa en esas muestras, tal como se observó en los patrones de difracción de rayos X. Este aspecto estructural se atribuye al método de síntesis explicado en el capítulo anterior, pues puede ocurrir que el enfriamiento rápido no da lugar a que todas las estructuras se cristalicen, conservándose así algunas fases amorfas dentro de la matriz.

Además, la misma banda centrada en 810 cm^{-1} correspondiente al tetraedro VO_4 se observó de manera más definida en la muestra M3. Por otro lado, una banda ubicada en 692 cm^{-1} en las muestras M4-M6 y dos bandas más, localizadas en 330 y 280 cm^{-1} en las muestras M3 y M4, también se atribuyen al tetraedro VO_4 , por comparación con algunos otros compuestos que contienen este tipo de unidades, por ejemplo el $Zn_3(VO_4)_2$, el Na_3VO_4 y el ZrV_2O_7 , pues se ha visto que éstos presentan modos de vibración relacionados al tetraedro VO_4 con valores que se encuentran alrededor de los mencionados [44, 45]. Sin embargo los modos Raman de los compuestos $CuCd(VO_4)$ y Cu_3VO_4 presentes en los materiales fabricados y que contienen éste tipo de unidades no han sido reportados en la literatura, motivo por el cual recurrimos a la **Tabla 4.1** para

tratar de dilucidar si el tetraedro VO_4 al que se atribuyen estas bandas, corresponde al $CuCd(VO_4)$ o al Cu_3VO_4 .

En la **Tabla 4.1**, se puede observar que en las muestras M3 y M4, el compuesto $CuCd(VO_4)$ está presente en mayor cantidad, en comparación con el Cu_3VO_4 que se encuentra en proporciones más pequeñas; por lo que es más posible que el tetraedro VO_4 para las bandas ubicadas en 810, 330 y 280 cm^{-1} forme parte del compuesto $CuCd(VO_4)$. Por otro lado, en las muestras M5 y M6 existe mayor cantidad del compuesto Cu_3VO_4 y una mínima parte de $CuCd(VO_4)$ (de hecho, la muestra M6 presenta ausencia de éste último), por lo que se acepta que el tetraedro VO_4 atribuido a la banda localizada en 692 cm^{-1} , pertenece ahora al compuesto Cu_3VO_4 .

4.3. Propiedades eléctricas

Con los datos obtenidos mediante la técnica de conductividad en el oscuro para las propiedades eléctricas, de acuerdo a la **Ecuación 2.11** se graficó $\log_{10}\sigma (\Omega cm)^{-1}$ vs $\frac{1}{K_B T} (eV)^{-1}$, donde σ es la conductividad eléctrica, K es la constante de Boltzman y T es la temperatura absoluta.

La **Figura 4.3** presenta las gráficas correspondientes a cada una de las 6 muestras elaboradas. Tomando en cuenta que la técnica se lleva a cabo variando la temperatura en el rango 100-400 K , en la figura se colocó una marca que indica la posición de la

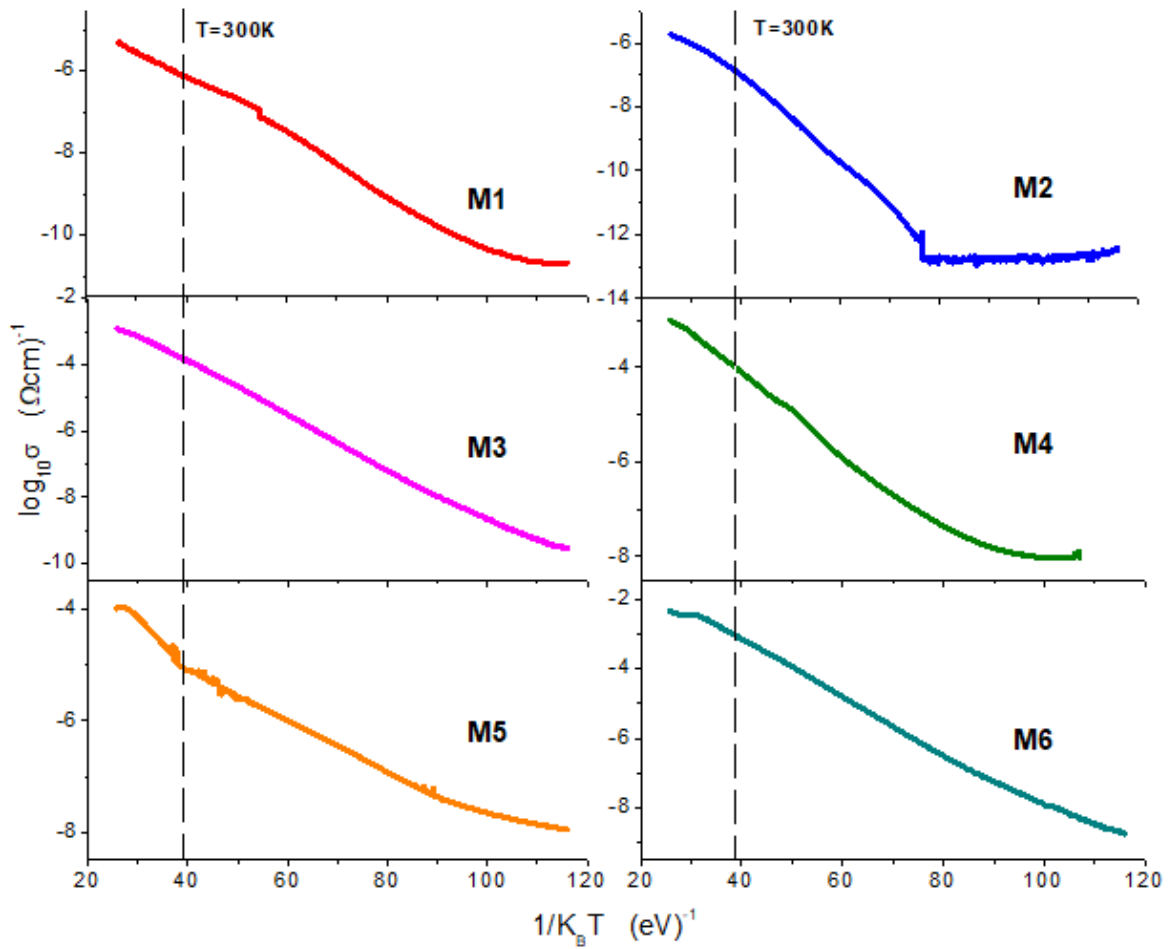


Figura 4.3: Gráficas $\text{Log}_{10}\sigma$ vs $1/k_B T$ para las muestras M1-M6 del sistema ternario $\text{Cu-CdO-V}_2\text{O}_5$.

temperatura ambiente (300 K), con el fin de determinar la conductividad eléctrica de cada muestra a esa temperatura. Se puede observar que las dos gráficas ubicadas en la parte superior de la figura (M1 y M2) son aquellas que tienen menor contenido de cobre y que a temperatura ambiente presentan conductividades del orden de 10^{-6} - 10^{-7} $(\Omega \text{ cm})^{-1}$, que si bien son valores típicos de materiales semiconductores, están muy cerca de la región de los materiales aislantes.

Lo anterior no ocurre para las siguientes 3 muestras, pues la conductividad observada a temperatura ambiente en M3, M4 y M5 se encuentra en el orden de 10^{-4} - $10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, que son valores más altos para semiconductores. Tal resultado era de esperarse ya que éstas muestras tienen más alto contenido de cobre que las anteriores.

Así mismo se observa que a temperatura ambiente, la muestra M6 cuyo contenido de cobre es superior a todas las anteriores, tiene conductividad con orden de alrededor de $10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, siendo ésta la muestra que presenta mayor conductividad eléctrica, en todo el rango de temperaturas medido.

De acuerdo a lo anterior, se puede decir que debido al alto contenido de cobre en los materiales producidos, se esperaba obtener valores más altos de la conductividad eléctrica, con ordenes de magnitud más cercanos a los que se tienen para la región de los conductores. Sin embargo, los valores que se obtuvieron correspondientes a semiconductores, son bastante aceptables.

4.4. Espectros de emisión

Los datos obtenidos en los espectros de fotoluminiscencia se presentan en la **Figura 4.4**, éstas curvas exhiben bandas de emisión localizadas en el rango de 360-550 *nm*, siendo la de mayor intensidad la banda ubicada en 377 *nm*, en las muestras M3 y M4, aunque también se hace presente con menor intensidad en las muestras M2 y M5.

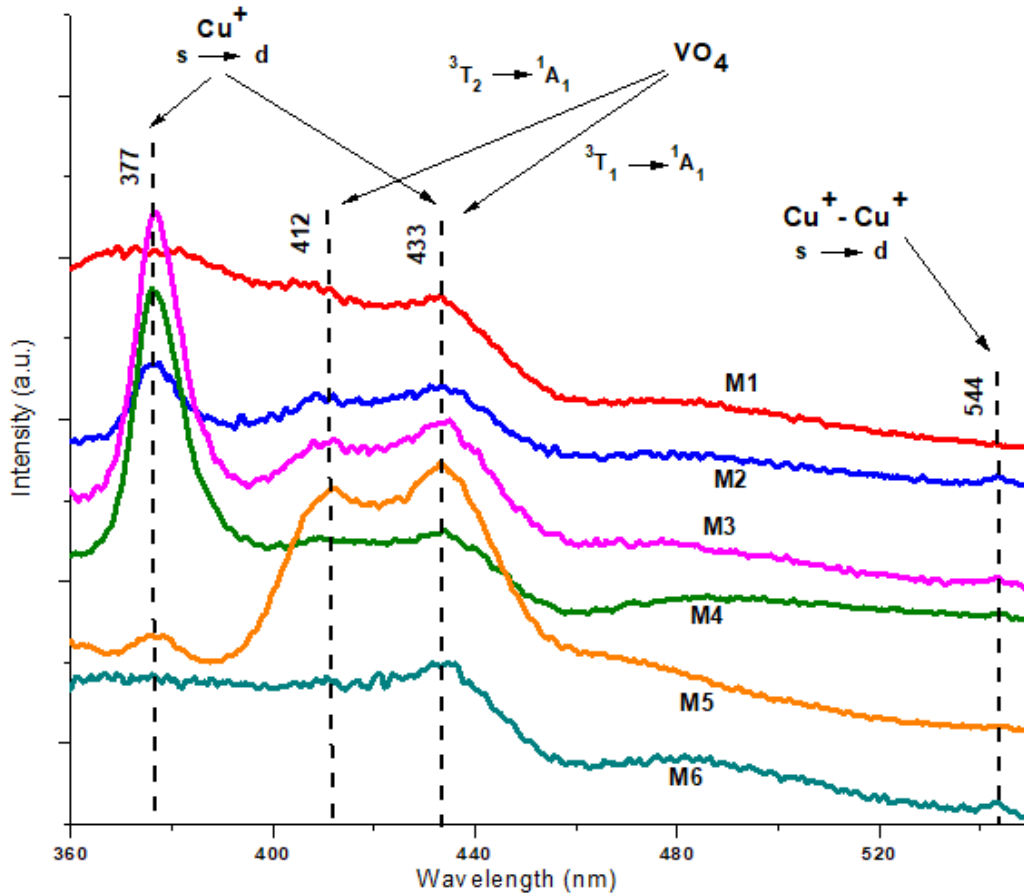


Figura 4.4: Espectros de emisión para las muestras M1-M6 del sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$, usando una línea de excitación de 325 nm .

En los espectros de fotoluminiscencia, un par de bandas más fueron identificadas en la mayoría de las muestras, localizadas en 412 y 433 nm . Este par de bandas han sido encontradas recientemente como se mencionó al inicio del trabajo, de forma intrínseca en matrices binarias que contienen diferentes combinaciones de CdO y V_2O_5 [9], y se ha determinado que éstas dos bandas son originadas por transferencias de carga entre orbitales $2p$ del oxígeno y orbitales $3d$ del vanadio dentro del tetraedro VO_4 , y se atribuyen a las transiciones ${}^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ y ${}^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$, respectivamente [46].

Además, la misma banda ubicada en 433 *nm* junto con otra ubicada en 377 *nm*, se atribuyen a transiciones $3d^94s \rightarrow 3d^{10}$ ($s \rightarrow d$) del Cu^+ aislado [47–51]. Finalmente, la banda poco intensa en 544 *nm*, se asigna a la transición $s \rightarrow d$ de pares de iones Cu^+-Cu^+ [48–51].

Éstos resultados indican que en general, la mayoría de las muestras presentan emisiones luminiscentes debido transferencias de carga en el tetraedro VO_4 , sin embargo cuando se presenta una banda intensa alrededor de 377 *nm*, se dice que existe una fuerte contribución a los espectros de luminiscencia (especialmente a la banda centrada en 433 *nm*) que se debe a la presencia de Cu^+ como impureza en la matriz.

La aparición de éstas bandas correspondientes a iones de cobre es un resultado novedoso en nuestro caso, ya que originalmente no se planeó la introducción de éste tipo de iones en la matriz, y no se esperaba más que obtener cobre metálico y compuestos de cobre. Al obtener estos resultados, se requiere entonces, de alguna manera corroborar la presencia de iones Cu^+ dentro de los materiales fabricados, resultados que se presentan más adelante.

También es importante mencionar que no se esperaba obtener emisiones con longitudes de onda menores a 400 *nm*, ya que tomando en cuenta la energía del fotón dada por la **Ecuación 2.4**, un fotón que emite en 377 *nm* tendrá una energía de 3.28 *eV*, y sólo será observado mientras no exista recombinación hacia la banda de conducción de

la matriz anfitriona, por lo cual será necesario que el bandgap de la matriz sea mayor que esta energía. Al aceptar que el bandgap de la matriz fabricada sea mayor a 3.28 eV , se estaría reconociendo que se trata de una matriz con características de materiales aislantes, lo cual contradice los resultados obtenidos para las propiedades eléctricas, en los cuales se observó que las muestras presentan conductividades dentro del rango de los semiconductores. A partir de esto se puede decir que la emisión observada en 377 nm podría deberse a efectos de superficie, o a iones Cu^+ alojados en algunos compuestos con un bandgap mayor a 3.28 eV .

Hay que recordar que los difractogramas muestran la presencia de hasta 4 compuestos diferentes en cada muestra, y para algunos de ellos, como el $\text{CuCd}(\text{VO}_4)$ y el Cu_3VO_4 , no hay reportes de sus propiedades ópticas, por lo que en este punto no es posible determinar si alguno de éstos compuestos tiene un bandgap mayor a 3.28 eV , en el que se pudieran estar alojando los iones Cu^+ que presentan emisiones luminiscentes. Para corroborar este hecho es necesario realizar más estudios.

4.5. Espectros XPS

Con la finalidad de corroborar la presencia de iones Cu^+ en las muestras que presentan emisiones relacionadas a éstos, se obtuvieron los perfiles XPS en alta resolución en el rango de $925\text{-}960\text{ eV}$ para las muestras M2-M6, ya que según lo reportado, tres picos localizados en este intervalo de energías, correspondientes a orbitales $2p$ del Cu

dan evidencia de que existen iones Cu^+ alojados en la matriz [52, 53]. Para identificar fácilmente las líneas observadas en los espectros, se empleó la base de datos de referencia estándar del NIST (National Institute of Standards and Technology) para la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X [54].

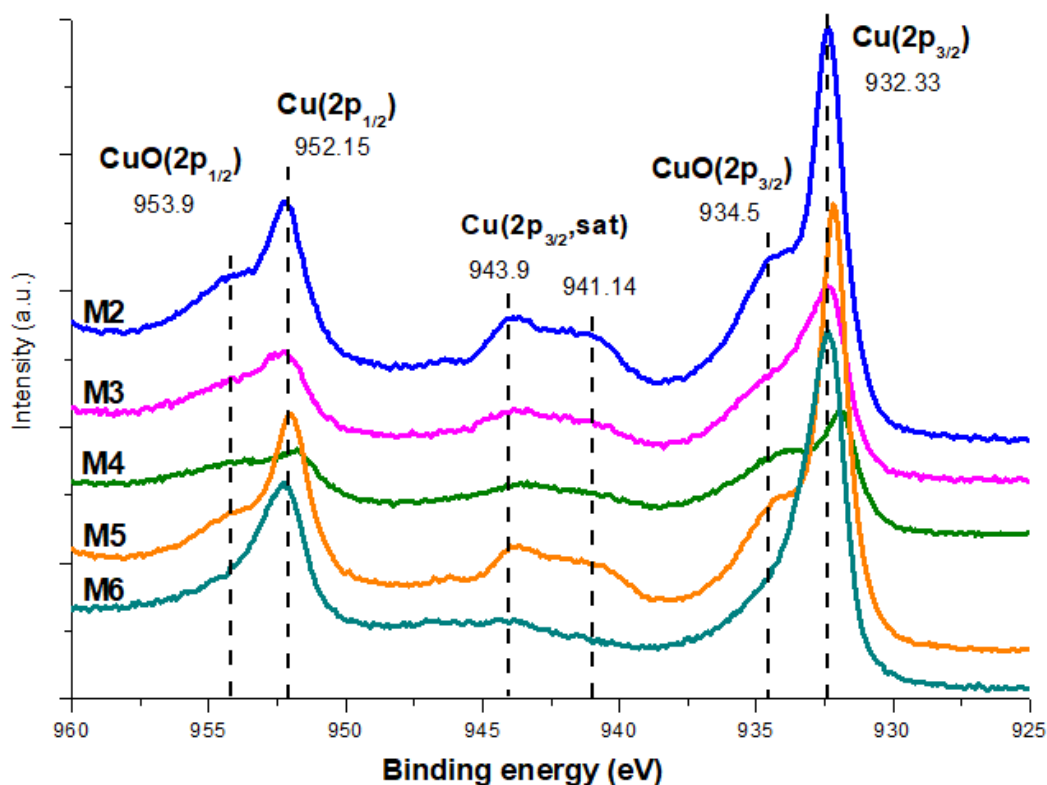


Figura 4.5: Espectros XPS en alta resolución para las muestras M2-M6 del sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$.

Como se puede apreciar en la **Figura 4.5**, los espectros presentados se componen por algunas bandas considerablemente asimétricas, lo cual ocurre porque en realidad, los espectros XPS son el resultado de la convolución de distintas señales, por lo que, si realizáramos una deconvolución a éstos espectros, podríamos observar que los picos señalados están bien definidos. Así, se puede distinguir que éstos perfiles están conformados por 6 picos atribuidos a compuestos de cobre.

Por un lado, los picos localizados en 953.9 y 934.5 eV corresponden a orbitales $2p$ del CuO , mientras que los picos ubicados en 941.14, 943.9, 952.15 y 932.33 eV se relacionan con orbitales $2p$ del Cu . Resulta que los últimos tres picos mencionados, coinciden con los reportados para los iones Cu^+ [52, 53].

Gracias a éstos resultados ha sido posible confirmar la presencia de iones Cu^+ en la superficie de los materiales fabricados, mismos que presentaron algunas emisiones, de acuerdo a los espectros de fotoluminiscencia vistos anteriormente.

4.6. Formación de iones Cu^+

Como se vio en los espectros de fotoluminiscencia, algunos picos de emisión presentes en las muestras fabricadas se deben a la presencia de iones de cobre en la matriz fabricada a partir del ternario $Cu-CdO-V_2O_5$. No se vislumbraba este resultado debido a que las muestras fueron fabricadas en e régimen de alto contenido de Cu , y efectos fotoluminiscentes Cu^+ solamente se presentan en casos donde éste tipo de iones es introducido como impureza. Por tanto, en estos materiales únicamente se esperaba encontrar Cu metálico o compuestos de Cu con bandgap pequeño. Sin embargo, gracias a los resultados obtenidos mediante XPS, se corroboró la presencia de iones Cu^+ , mismos que presentaron emisiones de luz. Lo que concierne ahora es tratar de explicar el proceso por el cual se pudieron haber formaron los iones Cu^+ , y describir cómo su presencia en la matriz puede generar emisiones luminiscentes en algunos casos.

La formación de los iones de cobre puede ser explicada debido a los efectos térmicos a los que son sometidas las muestras durante la síntesis de los materiales, se asume que el proceso se podría llevar a cabo de forma similar a la formación de iones que ocurre durante un proceso de sinterización de SiO_2 - PVA dopado con $Cu(NO_3)_2$ [48].

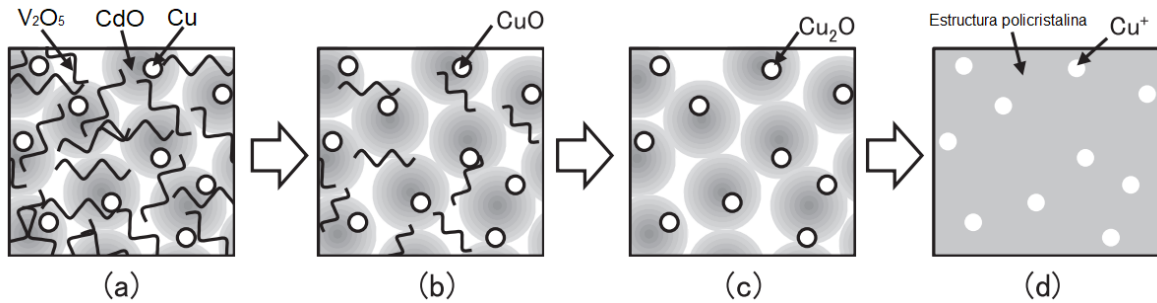


Figura 4.6: Posible proceso de formación de iones Cu^+ dentro de la matriz $Cu-CdO-V_2O_5$. Rango de temperatura: (a)ambiente, (b)170-600 °C, (c)1025-1050 °C y (d)1100-1200 °C. Modificado de la referencia [48].

Tal proceso se visualiza en la **Figura 4.6**, y se describe de la siguiente manera:

1. En un principio el Cu es absorbido en la matriz $Cu-CdO-V_2O_5$.
2. Después de los 170°C se comienzan a formar óxidos de cobre (CuO).
3. Alrededor de 1000°C, el CuO se reduce a Cu_2O .
4. En 1200°C, el compuesto se convierte en un material policristalino.
5. Debido al proceso de enfriamiento rápido, algunos iones de Cu monovalentes no alcanzan a unirse a los cristales, quedando como dopantes de la matriz.

Una vez que detectamos la presencia de iones Cu^+ en la matriz, los efectos luminiscentes que son atribuidos a ellos pueden explicarse según el estado de dispersión o de agregación de los iones, cuya vista esquemática se observa en la **Figura 4.7**.

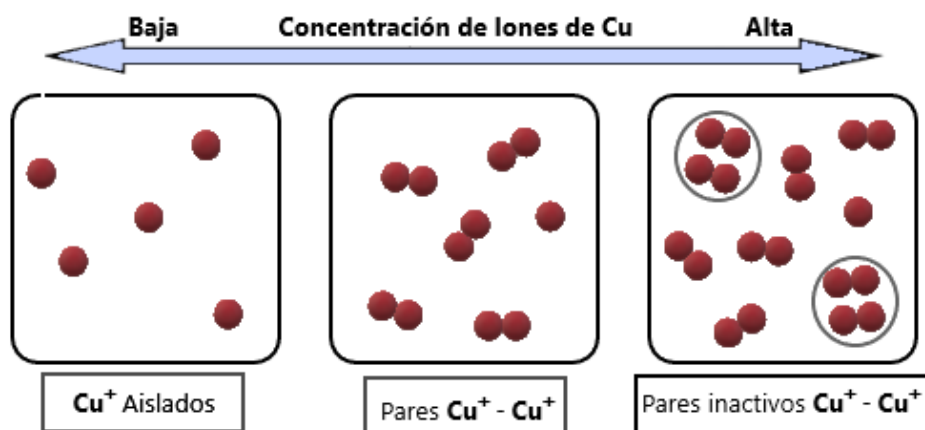


Figura 4.7: Vista esquemática del estado de dispersión/agregación del Cu^+ en función de la concentración total de iones Cu^+ dentro de la matriz.

Aquí se pueden diferenciar tres aspectos importantes [48], de acuerdo a la concentración de iones presentes en la matriz:

1. A bajas concentraciones de iones Cu^+ , éstos se encuentran aislados y existen mayoritariamente como impurificaciones que producen fotoluminiscencia en la región del UV y el azul.
2. Para concentraciones medias de los iones dentro de la matriz, se genera la formación de pares Cu^+-Cu^+ , quedando pocos iones aislados. Estos pares son los que presentan fotoluminiscencia con corrimiento hacia el amarillo.

3. Con altas concentraciones de iones Cu^+ , a su vez se generan aglomerados de Cu^+ , lo que da lugar a la existencia de pares inactivos, tal como se observa en la figura. Por tanto, la luminiscencia en estas circunstancias es atenuada.

Lo anterior explica la situación observada en los espectros de fotoluminiscencia de la **Figura 4.4**, en los que se ve que para algunas muestras las emisiones debidas a iones de cobre en algunos casos son muy intensas para la región del violeta y azul (caso cuando existe baja concentración de iones Cu^+), mientras que en otros casos, éstas emisiones disminuyen pero a su vez aparece una emisión muy poco intensa en la región cercana al amarillo, que como se vio anteriormente corresponde a pares de iones Cu^+-Cu^+ (cuando se tiene mayor concentración de iones de cobre en la matriz).

Conclusiones

- A partir del sistema ternario $Cu-CdO-V_2O_5$, se lograron fabricar 6 muestras representativas de la región de alto contenido de cobre, utilizando el método de fundido con enfriamiento rápido.
- Mediante difracción de rayos X se determinaron los compuestos presentes en las muestras fabricadas, así como el porcentaje que éstos representan dentro de la matriz. Se observó que en las muestras M3-M6, conforme aumenta la concentración de Cu , también aumenta la cantidad de los compuestos de cobre CuO y Cu_3VO_4 . Usando la ecuación de Debye-Scherrer, se determinó que el tamaño de grano de los compuestos presentes en los materiales, es de orden nanométrico.
- Los espectros Raman presentaron modos vibracionales relacionados con el Cu_2O presente en las 6 muestras, y a unidades VO_4 .

- La conductividad eléctrica de los materiales propuestos resultó tener valores típicos de semiconductores, y de hecho, mejoró considerablemente con respecto a la conductividad del sistema binario $CdO-V_2O_5$ [10], cuando presenta bajo contenido de V_2O_5 .
- En la mayoría de los materiales fabricados, se siguen presentando dos bandas de emisión luminiscente que han sido observadas de manera intrínseca en las matrices binarias $CdO-V_2O_5$ [9]. Sin embargo, debido a la inclusión del cobre, también se detectaron emisiones relacionadas a iones Cu^+ y a dímeros Cu^+-Cu^+ .
- A pesar de no haber incluido originalmente los iones Cu^+ en forma de impurezas dentro en la matriz, la presencia de éstos en la superficie de las muestras se confirmó mediante XPS. Tal efecto podría estar asociado al uso del método de fundido con enfriamiento rápido en la fabricación de las muestras. Esto es, a $1200\text{ }^\circ C$ se producen iones Cu^+ , y al enfriarse súbitamente, no alcanzan a combinarse para formar compuestos de cobre, quedando aislados de forma dispersa en toda la matriz.
- En general se observaron interesantes propiedades estructurales, ópticas y eléctricas para las 6 muestras elaboradas bajo el esquema propuesto, tales resultados suman una buena ventaja para futuros trabajos de investigación relacionados con éste tipo de materiales.

Bibliografía

- [1] H Liu and D Tang. Synthesis of ZnV_2O_6 powder and its cathodic performance for lithium secondary battery. *Materials Chemistry and Physics*, 114(2):656–659, 2009.
- [2] C O’Dwyer, V Lavayen, S B Newcomb, M A Santa Ana, E Benavente, G Gonzalez, and CM Sotomayor Torres. Vanadate conformation variations in vanadium pentoxide nanostructures. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(8):K29–K35, 2007.
- [3] X Liu, C Huang, J Qiu, and Y Wang. The effect of thermal annealing and laser irradiation on the microstructure of vanadium oxide nanotubes. *Applied Surface Science*, 253(5):2747–2751, 2006.
- [4] AG Souza Filho, OP Ferreira, E JG Santos, J Mendes Filho, and OL Alves. Raman spectra in vanadate nanotubes revisited. *Nano Letters*, 4(11):2099–2104, 2004.
- [5] S Ni, X Wang, G Zhou, F Yang, J Wang, and D He. Crystallized $Zn_3 (VO_4)_2$: synthesis, characterization and optical property. *Journal of Alloys and Compounds*, 491(1):378–381, 2010.

- [6] S-P Kuang, Y Meng, J Liu, Z-C Wu, and L-S Zhao. A new self-activated yellow-emitting phosphor $Zn_2V_2O_7$ for white led. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 124(22):5517–5519, 2013.
- [7] E Mansour, YM Moustafa, GM El-Damrawi, S Abd El-Maksoud, and H Doweidar. Memory switching of Fe_2O_3 - BaO - V_2O_5 glasses. *Physica B: Condensed Matter*, 305(3):242–249, 2001.
- [8] YA González-Rivera, E Cervantes-Juárez, L Aquino-Meneses, R Lozada-Morales, S Jiménez-Sandoval, E Rubio-Rosas, R Agustín-Serrano, C de la Cerna, E Reyes-Cervantes, O Zelaya Angel, et al. Photoluminescence in Er-doped V_2O_5 and Er-doped CdV_2O_6 . *Journal of Luminescence*, 155:119–124, 2014.
- [9] E Cervantes-Juárez, AN Meza-Rocha, R Licona-Ibarra, U Caldiño, E Alvarez-Ramos, JG Quiñones-Galván, and R Lozada-Morales. Spectroscopy evaluation of crystalline and amorphous $Cd_2V_2O_7$ as blue phosphors. *Journal of Luminescence*, 195:234–239, 2018.
- [10] L Aquino-Meneses, R Lozada-Morales, G Lopez-Calzada, S Jiménez-Sandoval, Ma E Zayas, O Zelaya-Angel, M Becerril, J Carmona-Rodriguez, E Sanchez-Mora, and LE Serrano. Composition dependence of the crystalline-to-amorphous phase transformation of vanadate compounds in the CdO - V_2O_5 binary system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 408:26–31, 2015.
- [11] A Blonska-Tabero. Subsolidus area of the system CdO - V_2O_5 - Fe_2O_3 . *Open Chemistry*, 7(2):252–258, 2009.

- [12] D Ilieva, V Dimitrov, and Y Dimitriev. Infrared spectral study on tellurite vanadate vitreous systems containing ZnO and CdO . *Physics and chemistry of glasses*, 38(2):79–82, 1997.
- [13] D Bersani, G Antonioli, P P Lottici, Y Dimitriev, V Dimitrov, and P Kobourova. Coordination changes in telluro-vanadate glasses containing ZnO or CdO . *Journal of non-crystalline solids*, 232:293–299, 1998.
- [14] M Bosacka. Phase diagram of $CdO-V_2O_5-In_2O_3$ system. *Journal of Alloys and Compounds*, 574:266–271, 2013.
- [15] G López-Calzada, Ma E Zayas, M Ceron-Rivera, J Percino, VM Chapela, O Zelaya-Ángel, S Jiménez-Sandoval, J Carmona-Rodriguez, O Portillo-Moreno, and R Lozada-Morales. Optical characterization of novel matrix glasses based on a $CdO : ZnO : V_2O_5$ ternary system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(6):374–377, 2010.
- [16] G López-Calzada, I Pancardo-Rodriguez, J Carmona-Rodriguez, Ma E Zayas, F Rodriguez-Melgarejo, J Martínez-Juárez, G Juárez-Díaz, O Zelaya-Ángel, O Portillo-Moreno, SJ Jiménez-Sandoval, et al. Local order effects on the photoluminescence of Er^{3+} in a novel vitreous matrix of the $CdO-ZnO-V_2O_5$ system and manifolds in $ZnxAl_{2-x}O_3$ micro crystalline aggregates. *Optical Materials*, 32(9):1090–1094, 2010.
- [17] R Lozada-Morales, A Cid-García, E Cervantes-Juárez, J Ma Rincon, G López-Calzada, J Carmona-Rodriguez, Ma E Zayas, O Zelaya-Angel, and S Jiménez-

- Sandoval. Analysis of vanadate compounds and glasses from the $Cu-CdO-V_2O_5$ ternary system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 398:10–15, 2014.
- [18] J Duque, L E Llano, and H Villazon. Estructura cristalina del cobre, propiedades microscopicas mecanicas y de procesamiento. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 16:96–103, 2006.
- [19] C Rao. Transition metal oxides. *Annual Review of Physical Chemistry*, 40(1):291–326, 1989.
- [20] PH Jefferson, SA Hatfield, TD Veal, PDC King, CF McConville, J Zúñiga-Pérez, and V Muñoz-Sanjosé. Bandgap and effective mass of epitaxial cadmium oxide. *Applied Physics Letters*, 92(2):022101, 2008.
- [21] https://www.webelements.com/compounds/vanadium/divanadium_pentoxide.html.
- [22] A S Tracey, G R Willsky, and E S Takeuchi. *Vanadium: chemistry, biochemistry, pharmacology and practical applications*. CRC press, 2007.
- [23] B M Weckhuysen and D E Keller. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 78(1-4):25–46, 2003.
- [24] R Garuthara and W Siripala. Photoluminescence characterization of polycrystalline n-type Cu_2O films. *Journal of Luminescence*, 121(1):173–178, 2006.
- [25] K Reimann and K Syassen. Raman scattering and photoluminescence in Cu_2O under hydrostatic pressure. *Physical Review B*, 39(15):11113, 1989.

- [26] A G Guy. *Metalurgia física para ingenieros*. Technical report, 1965.
- [27] I N Levine. *Fisicoquímica* (vol. 2), 2004.
- [28] E Olsen. *Métodos Ópticos de Análisis*. Reverté, 1990.
- [29] [https : //eltamiz.com/2013/09/04/premios-nobel-fisica-1915-william-henry-bragg-y-william-lawrence-bragg/](https://eltamiz.com/2013/09/04/premios-nobel-fisica-1915-william-henry-bragg-y-william-lawrence-bragg/).
- [30] C Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, 2005.
- [31] A R West. *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons, 2014.
- [32] J Simmons and K Potter. *Optical Materials*. Academic Press, 1999.
- [33] J R Ferraro. *Introductory raman spectroscopy*. Academic press, 2003.
- [34] M J Pelletier. *Analytical applications of Raman spectroscopy*. Wiley-Blackwell, 1999.
- [35] DV Lang. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors. *Journal of applied physics*, 45(7):3023–3032, 1974.
- [36] DR Vij. *Luminescence of solids*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [37] C R Ronda. *Luminescence: from theory to applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [38] J Chastain, R C King, and J Moulder. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation Eden Prairie, Minnesota, 1992.

- [39] B Cullity and S Stock. *Elements of X-ray diffraction*. Prentice-Hall, 1956.
- [40] D Powell, A Compaan, JR Macdonald, and RA Forman. Raman-scattering study of ion-implantation-produced damage in Cu_2O . *Physical Review B*, 12(1):20, 1975.
- [41] Y Liu, F Ren, S Shen, Y Fu, C Chen, C Liu, Z Xing, D Liu, X Xiao, W Wu, et al. Efficient enhancement of hydrogen production by $Ag/Cu_2O/ZnO$ tandem triple-junction photoelectrochemical cell. *Applied Physics Letters*, 106(12):123901, 2015.
- [42] M Ivanda, D Waasmaier, A Endriss, J Ihringer, A Kirfel, and W Kiefer. Low-temperature anomalies of cuprite observed by raman spectroscopy and x-ray powder diffraction. *Journal of Raman spectroscopy*, 28(7):487–493, 1997.
- [43] Y Mao, J He, X Sun, W Li, X Lu, J Gan, Z Liu, L Gong, J Chen, P Liu, et al. Electrochemical synthesis of hierarchical Cu_2O stars with enhanced photoelectrochemical properties. *Electrochimica Acta*, 62:1–7, 2012.
- [44] F D Hardcastle and I E Wachs. Determination of vanadium-oxygen bond distances and bond orders by raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(13):5031–5041, 1991.
- [45] ULC Hemamala, F El-Ghoussein, DVS Muthu, AM Krogh Andersen, Stefan Carlson, L Ouyang, and MB Kruger. High-pressure raman and infrared study of ZrV_2O_7 . *Solid state communications*, 141(12):680–684, 2007.
- [46] T Nakajima, M Isobe, T Tsuchiya, Y Ueda, and T Manabe. Correlation between luminescence quantum efficiency and structural properties of vanadate phosphors

- with chained, dimerized, and isolated VO_4 tetrahedra. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(11):5160–5167, 2010.
- [47] T Lv, X Xu, X Yu, H Yu, D Zhou, and J Qiu. Tunable mission and trichromatic white-emitting in oxyfluoride glasses by utilization of Cu^+ ions as multiple energy-transfer creators. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(9):2897–2902, 2014.
- [48] H Ikeda, T Murata, and S Fujino. Photoluminescence characteristics of sintered silica glass doped with cu ions using mesoporous SiO_2 -pva nanocomposite. *Materials Chemistry and Physics*, 162:431–435, 2015.
- [49] K Fukumi, A Chayahara, K Ohora, N Kitamura, Y Horino, K Fujii, M Makihara, J Hayakaya, and N Ohno. Photoluminescence of Cu^+ -doped silica glass prepared by mev ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 149(1-2):77–80, 1999.
- [50] JD Barrie, Bruce Dunn, Gary Hollingsworth, and Jeffrey I Zink. Optical spectroscopy of copper (i)-doped sodium-. beta.alumina. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(10):3958–3963, 1989.
- [51] R Debnath and SK Das. Site-dependent luminescence of Cu^+ ions in silica glass. *Chemical Physics Letters*, 155(1):52–58, 1989.
- [52] P Yang, C Song, M Lü, G Zhou, Z Yang, D Xu, and D Yuan. Photoluminescence of Cu^+ -doped and Cu^{2+} -doped zns nanocrystallites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63(4):639–643, 2002.
- [53] V Krylova and M Andrulevičius. Optical, xps and xrd studies of semiconducting

copper sulfide layers on a polyamide film. *International Journal of Photoenergy*, 2009, 2009.

[54] https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx.

