



# Universidad Tecnológica de la Mixteca

INSTITUTO DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

Obtención de polvos de ZnO impurificados con Er y Zr

TESIS

Para obtener el título de

**Ingeniero en Física Aplicada**

Presenta

**Ricardo Valle Ramírez**

Directores de Tesis

**Dr. Julián Javier Carmona Rodríguez (UTM)**

**Dr. Vicente Vargas García (FCFM-BUAP)**

H. Cd. de Huajuapán de León, Oaxaca,. Enero 2026

# Dedicatoria

A mis padres y hermanos, por ser el pilar de apoyo y el refugio constante; por el amor y educación que sembraron en mí, cuyos frutos se reflejan en la culminación de esta investigación.

# Agradecimientos

A la Universidad Tecnológica de la Mixteca (UTM) por aceptarme como su estudiante y por la educación que recibí en estas instalaciones.

A mi director de tesis el Dr. Julián J. Carmona Rodríguez, por haberme aceptado como su tesista, así como su tiempo y la ayuda brindada en el trayecto de esta investigación.

A mi co-director de tesis el Dr. Vicente Vargas García, por aceptar participar en este trabajo, su ayuda y asesoría durante el trabajo fue de suma importancia.

A mis sinodales de tesis, el Dr. Iván René Corrales Mendoza, a la Dra. Yesica Espinosa y al Dr. Omar Soriano Romero, por su valioso tiempo para revisar y auxiliarme en este trabajo de tesis.

A la Dra. Edith Graciela Gonzáles por permitir el uso de la centrifuga y al Lic. Julio César López Enríquez por el apoyo con el manejo de la centrifuga.

Al Dr. Rosendo Lozada Morales de la FCFM de la BUAP, por el apoyo para las mediciones en espectroscopia Raman y fotoluminiscente.

Al Dr. Omar Soriano Romero, por las mediciones de fotoluminiscencia.

A la técnica Marcela Guerrero Cruz del CINVESTAV, por su apoyo en la medición de difracción de rayos X.

A la Lic. Guillermina González García, por su valioso apoyo que me permitió asistir al XVII Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de Superficies y Vacío, organizado por la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales (SMCTSM).

Al comité organizador de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales (SMCTSM) por brindarme una beca que me permitio asistir al XVII Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de Superficies y Vacío.

Al comité organizador de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales (SMCTSM) por brindarme el apoyo para asistir al XVIII Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de Superficies y Vacío.

# Resumen

En el presente trabajo de investigación se realiza el análisis de las principales propiedades estructurales, morfológicas y luminiscentes del óxido de zinc (ZnO) sintetizado, utilizando el método sol-gel. El óxido de zinc (ZnO) obtenido fue sometido a un tratamiento térmico a 700°C, logrando la formación de la fase hexagonal tipo wurtzita. La matriz de ZnO fue impurificada utilizando erbio (Er) y zirconio (Zr); donde las concentraciones de Er variaron desde 0.25 % at. hasta 3.25 % at., mientras que para el Zr fue desde 2.5 % at. hasta 5 % at. Las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman y fotoluminiscencia (PL). Los datos para el análisis por XRD se obtuvieron a través de la tabla del PDF 01-089-1397. Como consecuencia de la impurificación el tamaño de cristal disminuye desde 42.37 nm hasta 23.48 nm. Mediante espectroscopía Raman se identificaron los modos vibracionales  $E_2^{low}$  y  $E_2^{high}$  característicos de la estructura del ZnO. Por otro lado, bajo una excitación de 980 nm se obtuvieron los espectros de fotoluminiscencia exhibiendo los fenómenos de up-conversion y down-shifting, correspondientes a las transiciones  ${}^4H_{11/2}, {}^4S_{3/2}, {}^4F_{9/2}, {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  intra-electrónicas del Er.

# Abstract

This research work shows the analysis of the main structural, morphological and luminescent properties of zinc oxide (ZnO), made using the sol-gel method. The ZnO was heated at 700°C, and this helped to form the hexagonal wurtzite phase. The ZnO was mixed with erbium (Er) and zirconium (Zr) as impurities. The Er concentration was from 0.25 % to 3.25 % atomic, and for Zr it was from 2.5 % to 5 % atomic. The samples were studied using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and photoluminescence (PL). The XRD analysis used data from PDF card 01-089-1397. The grain size got smaller after adding impurities, from 42.379 to 23.498 nm. With Raman spectroscopy, the vibration modes  $E_2^{\text{low}}$  and  $E_2^{\text{high}}$ , which are typical of ZnO structure, were found. Also, under 980 nm light, the PL spectra showed up-conversion and down-shifting effects, related to Er electron transitions:  ${}^4H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>12</b>
1.1. Planteamiento del problema . . . . .	14
1.2. Justificación . . . . .	15
1.3. Hipótesis . . . . .	16
1.4. Objetivos . . . . .	16
1.4.1. Objetivo general . . . . .	16
1.4.2. Objetivos particulares . . . . .	16
1.5. Metas . . . . .	17
<b>2. Marco teórico</b>	<b>18</b>
2.1. Material cristalino y material amorfo . . . . .	18
2.2. Celda unitaria . . . . .	19
2.3. Estructura cristalina . . . . .	19
2.4. Conducción eléctrica . . . . .	21
2.5. Clasificación de semiconductores . . . . .	23
2.5.1. Semiconductor extrínseco tipo n: . . . . .	24
2.5.2. Semiconductor extrínseco tipo p: . . . . .	24
2.6. Fenómenos ópticos . . . . .	25
2.7. Luminiscencia . . . . .	27
2.8. Propiedades del ZnO . . . . .	31
2.9. Características del ZnO:Er y ZnO:Zr . . . . .	33
2.10. Técnica de crecimiento sol-gel . . . . .	34
2.11. Técnicas de caracterización . . . . .	36
2.11.1. Difracción de rayos-X (DRX) . . . . .	36

2.11.2. Fotoluminiscencia . . . . .	38
2.11.3. Espectroscopia Raman . . . . .	39
<b>3. Metodología Experimental</b>	<b>42</b>
3.1. Limpieza de cristalería . . . . .	42
3.2. Reactivos . . . . .	42
3.3. Secado del acetato de zinc . . . . .	43
3.4. Síntesis de ZnO . . . . .	44
3.5. Preparación de la solución A: . . . . .	44
3.6. Preparación de la solución B: . . . . .	46
3.7. Sedimentación . . . . .	47
3.8. Centrifugación . . . . .	48
3.9. Secado . . . . .	50
3.10. Prensado . . . . .	51
3.11. Tratamiento térmico . . . . .	51
3.12. Síntesis de ZnO:Er . . . . .	52
3.13. Síntesis de ZnO:Zr . . . . .	53
3.14. Síntesis de ZnO:(Er,Zr) . . . . .	55
<b>4. Análisis de resultados</b>	<b>57</b>
4.1. Difracción de Rayos-X . . . . .	57
4.1.1. Difracción de Rayos-X del ZnO y ZnO impurificado con Er. . . . .	57
4.1.2. Difracción de Rayos-X del ZnO impurificado con 1.25 % de Er y 5 % de Zr . . . . .	63
4.2. Espectroscopia Raman . . . . .	66
4.2.1. ZnO impurificado con Er . . . . .	68
4.2.2. ZnO impurificado con Zr . . . . .	72
4.2.3. ZnO impurificado con Er y Zr . . . . .	74
4.3. Espectroscopia Fotoluminiscente PL . . . . .	78
4.3.1. ZnO impurificado con Er . . . . .	78
4.3.2. Proceso de Up-conversion o Anti-Stokes . . . . .	78
4.3.3. Fenómeno Downshifting en la región infrarroja . . . . .	81
4.3.4. ZnO impurificado con Er y Zr . . . . .	83

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	7
4.3.5. Proceso de Up-conversion o Anti-Stokes . . . . .	83
4.3.6. Downshifting en la región infrarroja . . . . .	85
<b>5. Conclusiones</b>	<b>87</b>
<b>6. Referencias</b>	<b>89</b>

# Índice de figuras

2.1. Figura 3.1a) Forma estructural de un material cristalino; 3.1b) Forma estructural de un material amorfo. . . . .	18
2.2. Representación geométrica de una celda unitaria. . . . .	19
2.3. Formación de una estructura cristalina. . . . .	19
2.4. Esquema de las 14 redes de Bravais. . . . .	20
2.5. Ensanchamiento de los niveles de energía a bandas con el aumento del número de electrones agrupados. . . . .	22
2.6. Esquema de bloques para; a) metales, b) semiconductores y c) aislantes. . . . .	23
2.7. Semiconductor extrínseco tipo n. . . . .	24
2.8. Semiconductor extrínseco tipo p. . . . .	25
2.9. Representación esquemática de los fenómenos ópticos: reflexión, absorción, transmisión y refracción. . . . .	26
2.10. Representación esquemática de los fenómenos dispersión y luminiscencia. . . . .	27
2.11. Esquema donde se muestran los procesos de fotoluminiscencia. . . . .	28
2.12. Elementos de los materiales luminiscentes. . . . .	29
2.13. Mecanismo que describe los posibles procesos que originan la luminiscencia. . . . .	29
2.14. a) Diagrama de Dieke de elementos lantánidos, b) transiciones intra-electronicas del $\text{Er}^{3+}$ . . . . .	30
2.15. Estructura del ZnO; a) rock salt cúbica, b) zinc blenda cúbica, c) wurtzita hexagonal. La esfera gris representa el átomo de O y la de color negro al átomo de Zn. . . . .	31
2.16. Estructura hexagonal wurtzita. . . . .	32
2.17. Representación esquemática de una estructura hexagonal wurtzita del ZnO. . . . .	32
2.18. Patrón de difracción de rayos-X del ZnO. . . . .	33
2.19. Proceso esquemático de la técnica sol-gel. . . . .	35

2.20. Representación de Bragg de una difracción de rayos X, de acuerdo con reflexiones en fase desde planos sucesivos de un sistema particular hkl. . . . .	37
2.21. Esquema donde se presenta el mecanismo de la fotoluminiscencia. . . . .	38
2.22. Arreglo experimental típico para realizar mediciones de fotoluminiscencia. . . . .	39
2.23. Esquema de las líneas Stokes y Anti-Stokes. . . . .	40
2.24. Arreglo experimental típico para la obtención de espectros Raman. . . . .	41
3.1. Proceso de secado del acetato de zinc. . . . .	43
3.2. Deshumificador empleado para reducir la humedad ambiental. . . . .	44
3.3. Estructura para la síntesis de la muestra de ZnO. . . . .	46
3.4. Solución A: con los reactivos 1-propanol y glicerol, solución B: con los reactivos 1-propanol, etilenglicol y trietilamina. . . . .	47
3.5. Apariencia resultante de la solución final de la síntesis de ZnO. . . . .	47
3.6. (a) conjunto para sedimentar, (b) tonalidad después de la sedimentación. . . . .	48
3.7. Separación del material después del reposo de 24 horas. . . . .	49
3.8. (a) Pesaje de los tubos, (b) rotor de la centrifuga, (c) centrifuga en funcionamiento. . . . .	49
3.9. Consistencia del material después del proceso de centrifugación. . . . .	50
3.10. Apariencia del material después de someterla al proceso de secado. . . . .	50
3.11. Conjunto empleado para realizar el tratamiento térmico . . . . .	51
3.12. Gráfica que representa el proceso de tratamiento térmico. . . . .	52
3.13. Tonalidades resultantes de las muestras de ZnO impurificadas con Er. . . . .	53
3.14. Tonalidades resultantes de las muestras de ZnO impurificadas con Zr. . . . .	54
3.15. Tonalidades resultantes de las muestras de ZnO impurificadas con Er y Zr. . . . .	56
4.1. Patrones de difracción de las muestras. . . . .	58
4.2. Tamaño de cristal para las muestras de ZnO, y ZnO impurificadas con Er. . . . .	61
4.3. Distancia interplanar de las muestras de ZnO y ZnO impurificadas con Er (Distancia interplanar del ZnO reportada 2.4784 Å, de acuerdo con la tabla del PDF 01-089-1397). . . . .	62
4.4. Patrones de difracción de las muestras. . . . .	63
4.5. Tamaño de cristal. . . . .	65
4.6. Distancia interplanar. . . . .	65

4.7. Espectro Raman del ZnO. . . . .	67
4.8. Espectro Raman del ZnO impurificado con $\text{Er}^{3+}$ a diferentes concentraciones. . . . .	69
4.9. Cociente del modo vibracional $E_2^{high}$ y $A_1(\text{TO})$ de las muestras de ZnO impurificado con $\text{Er}^{3+}$ . . . . .	70
4.10. Cociente del modo vibracional $E_2^{high}$ y $A_1(\text{LO})$ . . . . .	71
4.11. Espectros de las muestras de ZnO y ZnO con 2.25 % at. de erbio. En el recuadro ampliado (inset) se observa la formación del pico en $582 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	71
4.12. Espectro Raman del ZnO impurificado con $\text{Zr}^{4+}$ a diferentes concentraciones. . . . .	73
4.13. Cociente del modo vibracional $E_2^{high}$ y $A_1(\text{LO})$ de las muestras de ZnO impurificado con $\text{Zr}^{4+}$ . . . . .	74
4.14. Espectro Raman del ZnO impurificado con $\text{Er}^{3+}$ y $\text{Zr}^{4+}$ . . . . .	75
4.15. Espectro Raman del ZnO impurificado con $\text{Er}^{3+}$ y $\text{Zr}^{4+}$ en escala logarítmica. . . . .	75
4.16. Fotoluminiscencia del ZnO impurificado con $\text{Er}^{3+}$ en la región visible. . . . .	79
4.17. Esquema de las transiciones intraelectronicas del $\text{Er}^{3+}$ , ${}^4H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (525-536 nm), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (548 nm), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (663 nm). . . . .	80
4.18. Fotoluminiscencia del ZnO impurificado con $\text{Er}^{3+}$ en la región Infrarroja. . . . .	81
4.19. Deconvolución. . . . .	82
4.20. Transiciones intra-electronicas del $\text{Er}^{3+}$ , ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1535 nm). . . . .	83
4.21. Fotoluminiscencia del ZnO impurificado con $\text{Er}^{3+}$ y $\text{Zr}^{4+}$ en la región visible. . . . .	84
4.22. Fotoluminiscencia del ZnO impurificado con $\text{Er}^{3+}$ y $\text{Zr}^{4+}$ en la región Infrarroja. . . . .	85

# Índice de tablas

2.1. Esquema de los sistemas cristalinos. . . . .	21
3.1. Reactivos utilizados para la síntesis de las muestras. . . . .	43
3.2. Reactivos utilizados para la síntesis de la solución de ZnO. . . . .	44
3.3. Muestras con el contenido de erbio. . . . .	53
3.4. Muestras con el contenido de zirconio. . . . .	54
3.5. Porcentajes de erbio y zirconio en las muestras. . . . .	55
4.1. Comparación de los ángulos $2\theta$ de los planos del PDF 01-089-1397 y los medidos experimentalmente, usando radiación Cu-K( $\alpha$ ) y Cu-K( $\beta$ ). . . . .	59
4.2. Posición $2\theta$ , $\beta$ , tamaño de cristal y distancia interplanar para las muestras de ZnO y ZnO impurificado con Er <sup>3+</sup> . . . . .	60
4.3. Posición $2\theta$ , $\beta$ , tamaño de cristal y distancia interplanar para las muestras seleccionadas. . . . .	64
4.4. Frecuencias observadas y modos vibracionales asignados al ZnO. . . . .	68
4.5. Referencias (m-monoclínica / t-tetragonal) . . . . .	73

# Capítulo 1

## Introducción

En la actualidad, la búsqueda y el desarrollo de nuevos materiales funcionales ha cobrado gran relevancia debido a su potencial para enfrentar retos tecnológicos en áreas como la electrónica, y optoelectrónica. El ZnO ha sido ampliamente estudiado debido a que es un semiconductor del grupo II-VI con un ancho de banda prohibida de 3.37 eV, alta transparencia en la región del visible, buena estabilidad térmica y química, así como una conductividad de tipo  $n$  [1]. Estas características hacen del ZnO un material atractivo para aplicaciones en diodos emisores de luz (LEDs), celdas solares, sensores y dispositivos electrónicos [1]. Con el objetivo de mejorar y adaptar sus propiedades a aplicaciones específicas, el ZnO puede ser modificado mediante la incorporación de elementos impurificantes. En este trabajo se propone impurificar el ZnO con Er y Zr, con el fin de explorar sus propiedades eléctricas y ópticas.

La elección del Zr se fundamenta en su capacidad para actuar como impurificante, ya que al presentar un estado de oxidación +4, puede introducir electrones libres en la red del ZnO, mejorando su conductividad eléctrica. Además, se ha reportado que el Zr puede influir en la estructura cristalina y en la morfología del material, favoreciendo la formación de cristales bien definidos. Por otro lado, la incorporación de  $\text{Er}^{3+}$  se justifica por sus propiedades fotoluminiscentes, ya que este ion de tierras raras presenta transiciones intra-electrónicas que generan emisión en la región visible, particularmente en el rango de 515-540 nm (verde). Estas emisiones resultan útiles para el diseño de dispositivos optoelectrónicos con funcionalidad dual: conducción eléctrica y emisión de luz.

Para la síntesis de estos materiales, se empleará la técnica sol-gel, debido a sus múltiples ventajas, como la facilidad de control en la síntesis, bajo costo, posibilidad de trabajar a bajas tempera-

turas y la obtención de polvos con alta pureza y homogeneidad. En este contexto, la combinación de Er y Zr como elementos impurificantes en la matriz de ZnO representa una estrategia prometedora para el desarrollo de materiales multifuncionales con aplicaciones avanzadas.

## Estructura del trabajo

En las secciones del capítulo 1, se aborda el planteamiento del problema, la justificación de la investigación y los objetivos (tanto general como específicos), junto con las metas propuestas para este trabajo.

En el Capítulo 2 se desarrolla el marco teórico, donde se explican los conceptos clave para entender esta investigación. Se comienza con la clasificación de los materiales sólidos y los cristalinos, seguido de un análisis de las propiedades eléctricas, en particular de los semiconductores y las propiedades ópticas de los materiales. Además, se describen los distintos tipos de luminiscencia, que servirá para conocer de que tipo es el que se presenta en nuestro material.

Después se hace un estudio en las propiedades del óxido de zinc (ZnO), como su estructura cristalina y su band gap. Asimismo, se lleva a cabo una revisión de estudios previos sobre el ZnO impurificado con erbio (Er) y zirconio (Zr), que servirán de base para comparar los cambios obtenidos en nuestro trabajo. Adicionalmente, se describe el método de síntesis sol-gel, que es parte fundamental de este trabajo, ya que mediante esta técnica se obtuvo el material. Por otro lado, se mencionan las técnicas de caracterización empleadas: difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman y fotoluminiscencia, las cuales nos permitirán estudiar las propiedades estructurales y ópticas del material obtenido.

En el Capítulo 3 se describen los métodos experimentales. Primero, se explica el procedimiento para obtener el ZnO puro, incluyendo las etapas de síntesis, sedimentación, enjuague, centrifugado, secado y tratamientos térmicos, para los tratamientos térmicos se detallan las rampas de temperatura utilizadas. Luego, se repite el mismo proceso para las muestras impurificadas con Er y Zr.

Los resultados se discuten en el Capítulo 4. Iniciando con el análisis de difracción de rayos-X para evaluar las propiedades estructurales del ZnO puro e impurificado, se calcula el tamaño de grano y la distancia interplanar en cada caso. También, se examinan los espectros Raman para identificar los modos vibracionales del material. Por último, se estudia la fotoluminiscencia,

analizando los fenómenos de up-conversion y down-shifting en las muestras impurificadas con Er, identificando las transiciones intra-electrónicas asociadas al Er.

Las conclusiones se presentan en el Capítulo 5, donde se resumen los hallazgos más relevantes de la investigación. Finalmente, en el Capítulo 6 se listan todas las referencias bibliográficas utilizadas en este trabajo.

## 1.1. Planteamiento del problema

El diseño y mejoramiento de nuevos materiales actualmente ha permitido la posibilidad de generar una gran variedad de dispositivos optoelectrónicos, siendo útiles en diversas aplicaciones tales como: pantallas de plasma, diodos emisores de luz (LEDs) y láseres de estado sólido. Diversos materiales pueden ser mejorados modificando sus propiedades electrónicas y ópticas, razón por la cual el estudio y análisis de distintos materiales ha derivado en aplicaciones específicas [2]. En las últimas décadas, los materiales luminiscentes han abierto nuevas líneas de investigación tanto en la industria como en el ámbito académico. Como antecedentes, la aplicación de estos materiales en tubos de rayos catódicos (TRC) y lámparas fluorescentes ha despertado un amplio interés, generando una profunda investigación sobre sus mecanismos de emisión y sus interacciones con la materia [3].

El ZnO es un semiconductor con estructura hexagonal tipo wurtzita, considerado un óxido conductor transparente con propiedades eléctricas y ópticas interesantes. Este material, impurificado con elementos de la familia de las tierras raras, ha mostrado un impacto significativo en el desarrollo de nuevos materiales ópticos, debido a su espectro de emisión característico [4]. Uno de los elementos utilizados para impurificación es el  $\text{Er}^{3+}$ , el cual resulta relevante por sus posibles aplicaciones en comunicaciones ópticas, ya que presenta una emisión centrada en 1535 nm. En la región del visible, se ha observado que la incorporación de  $\text{Er}^{3+}$  mejora dicha emisión en comparación con el ZnO puro, cuya luminiscencia se atribuye principalmente a defectos estructurales [5]. Simultáneamente, la impurificación del ZnO con Zr ha mostrado efectos significativos en las propiedades del material [6], lo cual lo posiciona como un posible sustituto del ITO (óxido de indio y estaño) como material óxido conductor transparente (TCO).

Por otra parte, Uribe L. et al. [7] reportan la posibilidad de utilizar ZnO impurificado con  $\text{ZrO}_2$  para aplicaciones de fotocatalisis en contaminantes orgánicos. Este compuesto no solo superó la

actividad del ZnO puro, sino que además inhibió la formación de intermediarios indeseables durante el proceso de fotodegradación [7]. También notaron que el tamaño del cristalito disminuye. A su vez, Gokulakrishnan V, et al. [8] reportan que, al aumentar la concentración de Zr en el mismo sistema, las propiedades suelen ser afectadas por lo que mencionan que su concentración óptima es la de 5 % at. de Zr.

Existen estudios sobre la incorporación de ZnO con Er y Al, donde se ha analizado el desempeño fotocatalítico. En ellos se observó una mejora en la respuesta fotocatalítica con la adición de estos elementos [9]. Sin embargo, dichos estudios se han centrado en la degradación de contaminantes y en parámetros de eficiencia fotocatalítica, careciendo de un análisis sobre las propiedades fotoluminiscentes del sistema.

También, como se mencionó anteriormente la adición de Zr en la matriz de ZnO ha demostrado beneficios en la fotocatalisis, lo que permite suponer que la incorporación conjunta de Er podría modular tanto la respuesta fotocatalítica como las propiedades fotoluminiscentes. En este sentido, el presente trabajo propone realizar un estudio sistemático de la impurificación del ZnO con Er y Zr, tanto de forma independiente como conjunta, analizando las propiedades estructurales y luminiscentes de dicho sistema.

## 1.2. Justificación

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor perteneciente a la familia II-VI. Es un material con alto potencial para diferentes aplicaciones debido a que no es tóxico, es de bajo costo y se encuentra en abundancia en la naturaleza. Además, sus propiedades ópticas y eléctricas pueden ser modificadas mediante impurificación. Gracias a estas características, el ZnO es un candidato ideal para su utilización en diversos dispositivos, tales como: celdas solares [10], diodos emisores de luz [10], sensores [10], emisores de onda acústica [11], emisores de campo [12], y láseres ultravioleta [13].

Se han realizado numerosos estudios sobre la impurificación del ZnO con Zr, como los de Sung N, et al. [6], Gokulakrishnan V, et al. [8], Sudjatmoko S. et al. [14], y Bian H, et al. [15], quienes han reportado cambios en propiedades tanto eléctricas como ópticas, convirtiendo al ZnO:Zr como un material eficaz. De igual forma, existen estudios sobre ZnO:Er, como los de Keisuke Yamaoka et al. [16], H. L. Han et al. [17], H. Song et al. [18], y Y. Tera et al. [19], en los que se ha observado la emisión característica del Er en la región del visible.

Sin embargo, hasta el momento no se ha encontrado un estudio sistemático que analice simultáneamente las propiedades eléctricas y luminiscentes del sistema ZnO impurificado con Er y Zr. Este tipo de estudios es relevante, ya que la sustitución del  $\text{Zn}^{2+}$  (radio iónico de 0.74 Å) por iones como  $\text{Zr}^{4+}$  (0.72 Å) o  $\text{Er}^{3+}$  (0.89 Å) podría inducir defectos estructurales que afecten directamente las propiedades del material.

Además, la técnica sol-gel ofrece importantes ventajas para la síntesis de materiales: facilidad de uso, bajo costo, reproducibilidad y control sobre la homogeneidad y pureza del producto final a bajas temperaturas. También permite ajustar parámetros como la naturaleza del precursor, el tipo de disolvente, la relación molar y el pH de la solución [20].

Por consiguiente, en este trabajo se propone realizar un análisis sistemático controlando el porcentaje atómico de impurificantes y fijando la temperatura de tratamiento térmico, con el objetivo de estudiar las propiedades estructurales, eléctricas y luminiscentes del ZnO:Er incorporado con Zr.

### 1.3. Hipótesis

Al someter al sistema ZnO impurificado con Er y Zr a 700°C, se espera una mejora en la luminiscencia sin alterar significativamente sus propiedades estructurales, mejorando la calidad cristalina del material.

### 1.4. Objetivos

#### 1.4.1. Objetivo general

Estudiar las características estructurales y luminiscentes del ZnO impurificado con Er y Zr, sintetizado mediante la técnica sol-gel.

#### 1.4.2. Objetivos particulares

1. Sintetizar el ZnO:Er mediante el método sol-gel.
2. Analizar muestras de ZnO:Er a través de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman y fotoluminiscencia.

3. Sintetizar el ZnO:Er con la incorporación de Zr, mediante la técnica sol-gel.
4. Caracterizar dichas muestras mediante XRD, espectroscopía Raman y fotoluminiscencia.

## 1.5. Metas

- a) Obtener una metodología para preparar polvos de ZnO a través de la técnica sol-gel.
- b) Preparar polvos de ZnO:Er por la técnica sol-gel y elaborar comprimidos cilíndricos.
- c) Determinar la concentración de Er que permita mantener una buena emisión.
- d) Preparar polvos de ZnO:Er impurificados con Zr y elaborar comprimidos cilíndricos.
- e) Analizar propiedades estructurales y fotoluminiscentes de ZnO:Er incorporado con Zr.

# Capítulo 2

## Marco teórico

### 2.1. Material cristalino y material amorfo

Un cristal es un material sólido compuesto por átomos, moléculas o iones organizados por un patrón periódico en tres dimensiones donde esta distribución periódica es casi perfecta en un material cristalino (Figura 2.1a), esta distribución continua en el material da como resultado un monocristal. Si el material sólido está formado por varios cristales pequeños se denomina policristalino. Por otro lado, a los materiales que poseen poca o ninguna regularidad geométrica en su estructura se les conoce como materiales amorfos como se muestra en la Figura 2.1b.

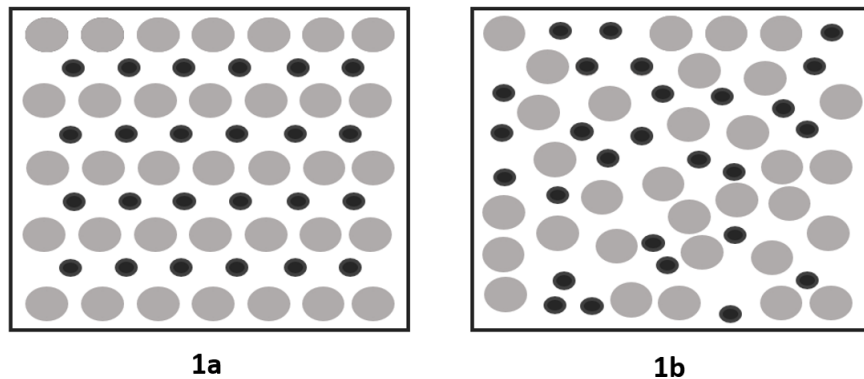


Figura 2.1: Figura 3.1a) Forma estructural de un material cristalino; 3.1b) Forma estructural de un material amorfo.

## 2.2. Celda unitaria

La celda unitaria es la unidad que construye todo el cristal repitiendo traslaciones (desplazamientos) a lo largo de las tres direcciones espaciales [21]. Puede ser construida por tres vectores  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , llamados vectores base que al trasladarse por medio de cualquier múltiplo entero de dichos vectores reproduce una región similar del cristal. La geometría en una celda unitaria se puede representar como se muestra en la Figura 2.2, compuesta por los vectores base y los ángulos interaxiales  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ .

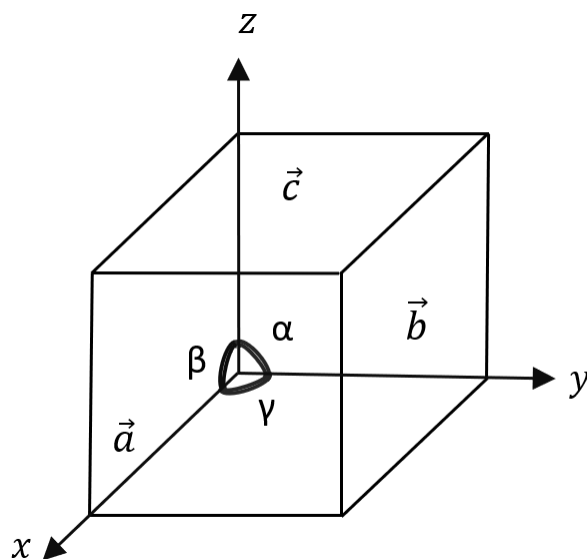


Figura 2.2: Representación geométrica de una celda unitaria.

## 2.3. Estructura cristalina

La estructura cristalina está formada por un grupo de átomos que están ligados a cada punto de una estructura denominada red, a este grupo de átomos se les llama base (ver Figura 2.3).

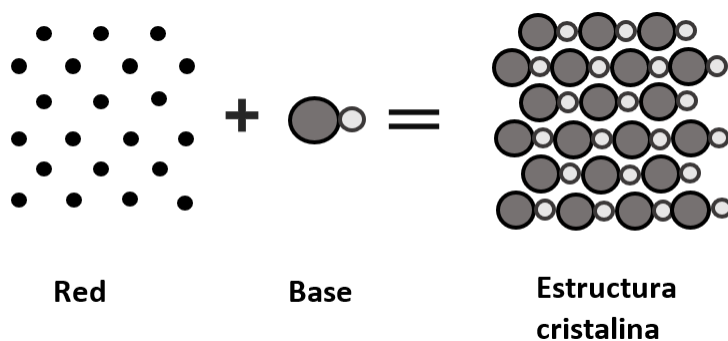


Figura 2.3: Formación de una estructura cristalina.

Una red tridimensional se define por tres vectores de traslación fundamentales  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , dicha distribución debe verse igual en todas las direcciones visto desde un punto  $\vec{r}$  y de igual forma cuando se observa desde un punto  $\vec{r}'$  [22]:

$$\vec{r}' = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

Siendo  $u_1, u_2, u_3$  enteros arbitrarios. Al conjunto que pertenece a  $\vec{r}$  para cualesquiera  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  definen una red [22]. De lo anterior, se puede decir que una estructura cristalina consiste en la combinación de una red y una base.

Por otro lado, A.J. Bravais descubrió que existen 14 maneras distintas de organizar los puntos en las estructuras cristalinas, como se muestra en la Figura 2.4. Esto garantiza que todas las posiciones tengan un entorno similar, lo que permite que la estructura se vea de la misma manera desde cualquier punto debido a la uniformidad en el ordenamiento de los átomos.

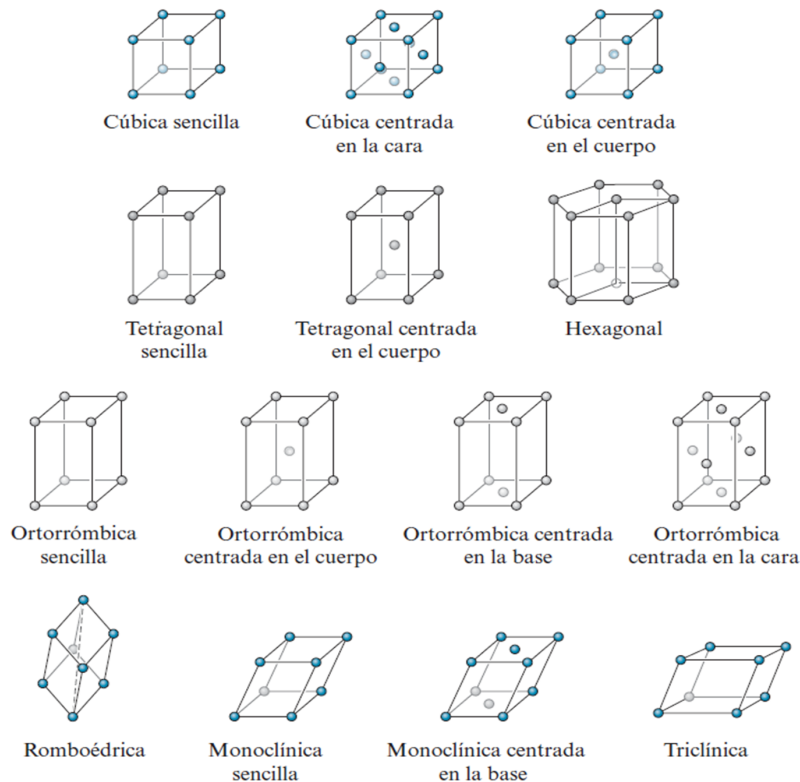


Figura 2.4: Esquema de las 14 redes de Bravais [23].

Las 14 redes cristalinas se pueden agrupar en siete sistemas cristalinos que comparten características y elementos de simetría en común, como se indica en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Esquema de los sistemas cristalinos.

Sistema	Características de simetría	Red de Bravais	Características de la celda unitaria
Triclínico	Tres ejes y ángulos distintos	Simple	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	Un eje de rotación doble	Simple Centrada en la base	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorrómbico	Tres ejes de rotación doble	Simple Centrada en la base Centrada en el cuerpo Centrada en la cara	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	Tres ejes en ángulo recto y dos iguales	Simple Centrada en el cuerpo	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	Tres ejes iguales en ángulo recto	Simple Centrada en el cuerpo Centrada en la cara	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	Dos ejes coplanares iguales, tercer eje en ángulo recto	Simple	$a = b \neq c$ $\alpha = 120^\circ$ $\beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal (Romboédrico)	Tres ejes iguales	Simple	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

## 2.4. Conducción eléctrica

Los materiales sólidos se pueden clasificar dependiendo de la facilidad o dificultad para conducir la corriente eléctrica. En esta clasificación existen conductores, semiconductores y aislantes. Los metales son buenos conductores y tienen el orden de conductividad ( $\sigma$ ) de  $10^7 (\Omega m)^{-1}$  [23]. Por otro lado, los materiales con bajas conductividades van desde  $10^{-10}$  a  $10^{-20} (\Omega m)^{-1}$  [23], los cuales son conocidos como aislantes eléctricos. Mientras que los materiales con conductividades que se encuentran en un intervalo de  $10^{-6}$  a  $10^4 (\Omega m)^{-1}$  se les denomina semiconductores [23].

Una corriente eléctrica se genera por el movimiento de partículas eléctricamente cargadas debido a la acción de un campo eléctrico externamente aplicado. La conducción eléctrica se origina en la mayoría de los materiales a través del flujo de electrones. El número de electrones que pueden par-

participar en la conducción eléctrica en un determinado material está relacionado con la distribución de los estados electrónicos o niveles energéticos.

Al unirse  $N$  átomos para formar un sólido, los electrones del átomo se organizan en capas y subcapas de acuerdo con sus niveles de energía y sus números cuánticos. El número cuántico principal ( $n$ ) indica el nivel de energía de los electrones. Estos niveles de energía se dividen en subniveles que se identifican por el número cuántico secundario ( $l$ ). Cada subnivel contiene un número máximo de electrones, determinado por el número cuántico magnético ( $m$ ) el cual indica la orientación espacial del orbital en un campo magnético. Además, cada electrón tiene un número cuántico de espín ( $s$ ) que puede ser  $+\frac{1}{2}$  o  $-\frac{1}{2}$  [24]. El principio de exclusión de Pauli establece que dos electrones de un átomo no pueden tener los mismos números cuánticos [24]. Al acercarse los átomos en un sólido, sus electrones y núcleos interactúan mutuamente. Esta interacción altera los niveles de energía de los electrones, generando una división en múltiples estados electrónicos muy cercanos entre sí. Estos estados forman lo que se denomina estructura de bandas donde los estados se agrupan en una banda continua. No obstante, existe un rango de energía en el cual no hay estados electrónicos permitidos en el sólido, denominado ancho de banda prohibida  $E_g$  (véase Figura 2.5).

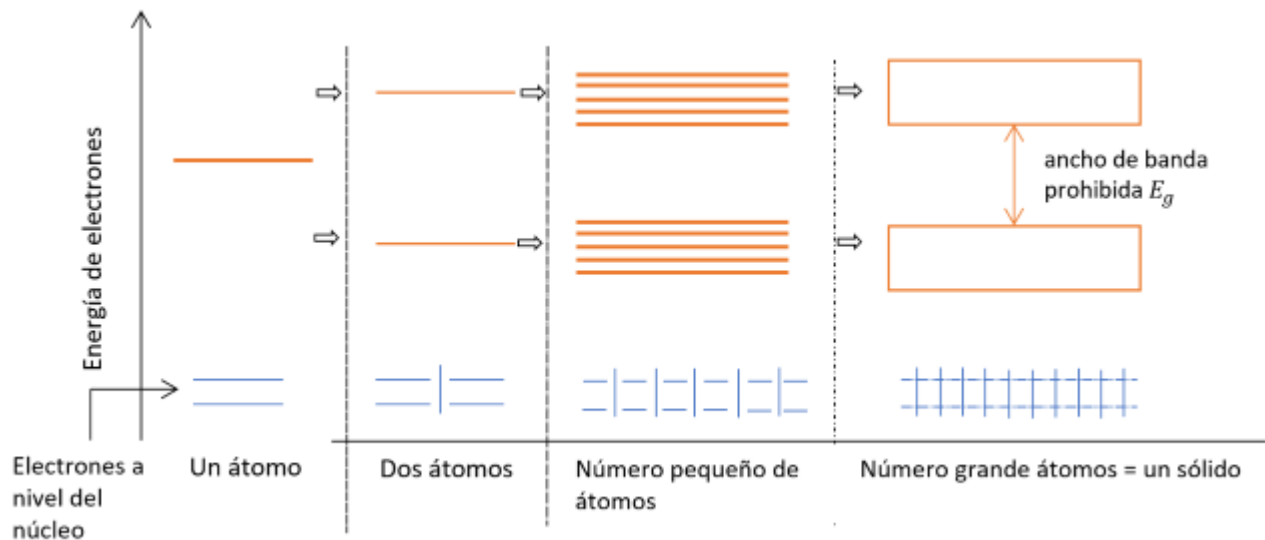


Figura 2.5: Ensanchamiento de los niveles de energía a bandas con el aumento del número de electrones agrupados.

Las propiedades eléctricas de un material sólido son una consecuencia de su estructura electrónica de bandas y la manera en cómo son llenadas por los electrones. La banda que contienen los electrones con mayor energía se denomina banda de valencia. Mientras que la banda de conducción,

es la banda siguiente de energía como se ilustra en la Figura 2.6. Por lo general, se consideran a los materiales con un ancho de banda mayor que 4.0 eV como aislantes y los materiales con un ancho de banda en el intervalo  $0 < E_g \leq 4.0$  eV como semiconductores.

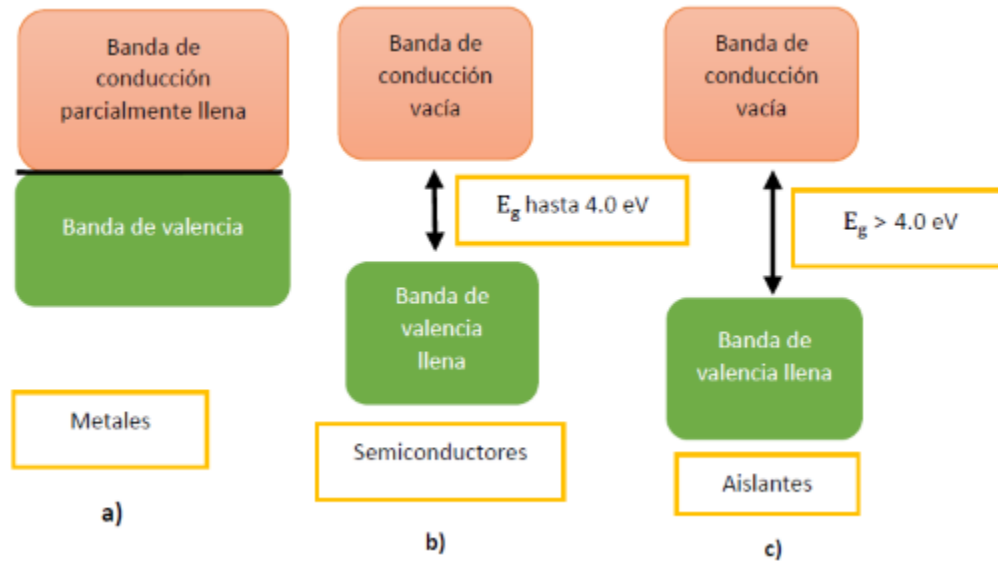


Figura 2.6: Esquema de bloques para; a) metales, b) semiconductores y c) aislantes.

La conductividad eléctrica de los materiales semiconductores tienen características eléctricas que los hacen especialmente útiles. Las propiedades eléctricas de estos materiales son sensibles a la presencia de pequeñas concentraciones de impurezas. Los semiconductores intrínsecos son aquellos que no están controlados por impurezas. Por el contrario, los semiconductores extrínsecos si están regulados por átomos de impurezas.

## 2.5. Clasificación de semiconductores

Los semiconductores intrínsecos son materiales puros cuya conductividad eléctrica viene determinada por sus propiedades conductoras inherentes. Se caracterizan por tener una estructura de bandas de electrones del tipo mostrado en la Figura 2.6b; donde la banda de valencia está completamente llena y está separada de la banda de conducción vacía por un ancho de banda prohibida. El semiconductor extrínseco es una solución sólida en la cual se introducen átomos como impurificante. Los átomos poseen valencias diferentes al elemento sustituido. La concentración de los átomos de impurezas de estos semiconductores se encuentra en un intervalo de 100 a 1000 partes por millón (ppm) [23].

### 2.5.1. Semiconductor extrínseco tipo n:

Un semiconductor extrínseco tipo n es un semiconductor que ha sido impurificado con átomos donadores de electrones, de modo que los electrones libres son los portadores de carga mayoritarios y las cargas negativas dominan la conductividad del material.

Al impurificar al Si con átomos de Sb que contienen una valencia de cinco. Cuatro de los electrones del Sb forman enlaces con los átomos de Si. El quinto electrón de valencia del Sb queda libre convirtiéndose en un electrón adicional. El electrón adicional no está fuertemente enlazado, por lo que se requiere una  $E_d$ ; energía necesaria para excitar el electrón desde el nivel de donador hacia el nivel de conducción del Si (Figura 2.7).

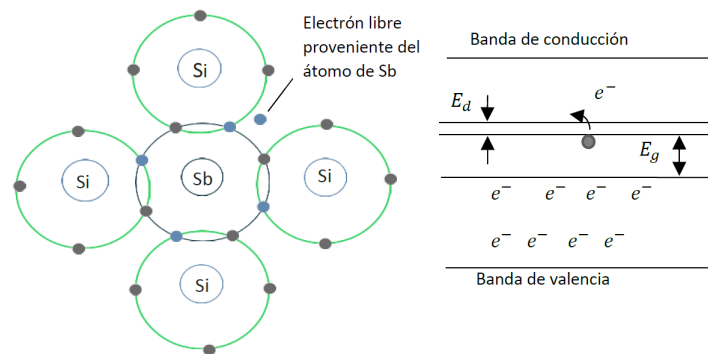


Figura 2.7: Semiconductor extrínseco tipo n.

### 2.5.2. Semiconductor extrínseco tipo p:

Un semiconductor tipo p es un semiconductor extrínseco al que se le agregan impurezas aceptoras, creando una mayor concentración de huecos que de electrones, por lo que los huecos actúan como los portadores mayoritarios.

Cuando al Si se le agrega B como impureza, no hay suficientes electrones debido a que presentan baja valencia. Se crea entonces un orificio en la banda de valencia que puede ser llenado por electrones desde otros lugares de la banda, se dice entonces que acepta electrones. Un electrón debe ganar una  $E_a$ ; energía necesaria para crear un orificio en la banda de valencia, como se muestra en la Figura 2.8.

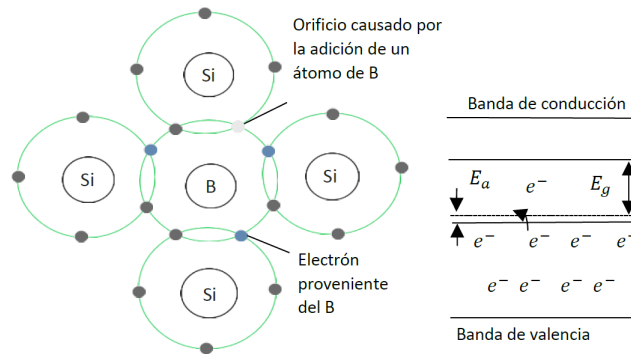


Figura 2.8: Semiconductor extrínseco tipo p.

## 2.6. Fenómenos ópticos

Las propiedades ópticas de los materiales están relacionadas con la interacción entre el material y las radiaciones electromagnéticas en forma de ondas o de partículas de energía llamadas fotones. Esta radiación puede tener características que se ubiquen en el espectro de la luz visible. La energía  $E$  de un fotón solo puede tener valores específicos definidos por la relación:

$$E = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2.2)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck  $6.63 \times 10^{-34}$  J · s y  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío  $3.00 \times 10^8$  m/s. Un rayo incidente de intensidad  $I_0$  puede ser reflejado, absorbido y transmitido. Esta intensidad se puede representar como:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t \quad (2.3)$$

Donde  $I_r$  es la parte reflejada del haz,  $I_a$  es la parte absorbida y  $I_t$  es la que finalmente se transmite a través del material. Los materiales que transmiten la luz con poca absorción y reflexión se denominan transparentes, ya que se puede ver a través de ellos. Los materiales translúcidos dejan pasar la luz de modo que al observar a través de una muestra los objetos no se distinguen claramente. Los materiales que son impermeables a la transmisión de la luz visible se denominan opacos. A continuación, en la Figura 2.9 se muestran algunos fenómenos ópticos que se originan cuando un haz incide a través de un medio.

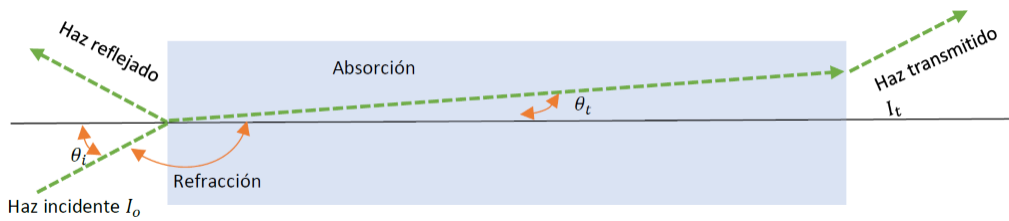


Figura 2.9: Representación esquemática de los fenómenos ópticos: reflexión, absorción, transmisión y refracción.

## Reflexión

De acuerdo a la figura 2.9, cuando un haz de luz incide en un medio, siempre hay una parte de la luz que se esparce contrario al sentido del haz incidente, a este fenómeno se le denomina reflexión. Cuando el haz  $I_0$  incide en una superficie y éste es reflejado, al cociente entre el haz reflejado y el haz incidente se le denomina reflectancia  $R = \frac{I_r}{I_0}$ .

## Absorción

Cuando un haz incide en un medio, la parte del haz que no sea reflejada o transmitida será absorbida a través del mismo (Figura 2.9). La fracción del haz que es absorbida está relacionada con el espesor del material y con los fotones que interaccionan con la estructura del medio. La intensidad del haz después de haber pasado a través del material está dada por:

$$I = I_0 \exp^{-\alpha x} \quad (2.4)$$

donde  $x$  es el espesor del material,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal,  $I_0$  es el haz incidente en el medio,  $I$  es la fracción del haz que sale del medio. La ecuación (2.4) se conoce como Ley de Beer-Lambert [23].

## Transmisión

La fracción del haz que no es reflejada o absorbida se le conoce como haz transmitido (Figura 2.9). Al cociente entre el haz transmitido  $I_t$  y el haz incidente  $I_0$  se le denomina transmitancia  $T = \frac{I_t}{I_0}$ .

## Refracción

Como se puede observar en la Figura 2.9, la refracción se origina cuando un haz incide sobre una superficie con un ángulo  $\theta_i \neq 0$ , y el haz incidente se desvía de su dirección original.

## Dispersión

El fenómeno de dispersión se origina cuando un haz incide en un medio y los rayos incidentes cambian de dirección, como también algunas de sus frecuencias (este fenómeno se ilustra en la Figura 2.10). Si la frecuencia del haz dispersado no cambia, se dice que es elástico; por el contrario, si la frecuencia cambia, se considera inelástico.

### 2.7. Luminiscencia

La luminiscencia es el proceso mediante el cual una sustancia absorbe energía y luego emite espontáneamente radiación. Esta radiación se emite en todas las direcciones a través de la sustancia (véase Figura 2.10).

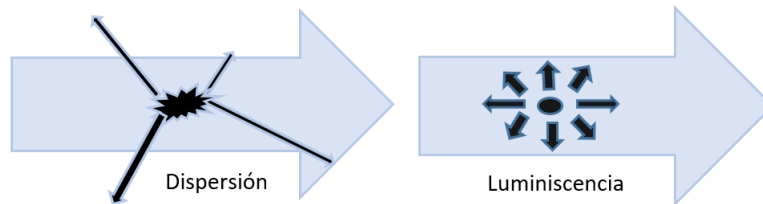


Figura 2.10: Representación esquemática de los fenómenos dispersión y luminiscencia.

Como se explicó anteriormente en los materiales luminiscentes, un electrón que está en su estado fundamental puede ser excitado a un nivel superior y luego regresar de manera radiativa emitiendo un fotón. La luminiscencia se clasifica en función de la duración de la emisión. Si la emisión dura menos de un segundo, se denomina fluorescencia, si dura más, recibe el nombre de fosforescencia [23]. Según la fuente de excitación, la luminiscencia puede clasificarse en varios tipos, entre ellos:

- Fotoluminiscencia (excitación con radiación electromagnética, en las diferentes regiones de dicho espectro: luz ultravioleta, luz visible y luz infrarroja)
- Electroluminiscencia (mediante una corriente eléctrica)
- Quimioluminiscencia (a través de una reacción química)

En este estudio, nos enfocaremos en investigar la fotoluminiscencia del óxido de zinc debido a sus excelentes características ópticas, ya que se utilizará una lámpara para estimular los electrones que participarán en la producción de los fotones emitidos. Este tipo de luminiscencia presenta los siguientes comportamientos, como se ilustra en la Figura 2.11.

### Down-shifting (Corrimiento de Stokes)

Este fenómeno, que se espera en nuestro material, consiste en la absorción de un fotón de alta energía que excita un electrón a un estado de mayor energía (por ejemplo, de la banda de valencia a la de conducción o a un nivel excitado dentro del band-gap). Tras procesos de relajación no radiativa, el electrón decae a su estado fundamental emitiendo un fotón de menor energía que el fotón excitador.

### Up-conversión (corrimiento anti-Stokes)

Este fenómeno consiste en la absorción secuencial de dos o más fotones de baja energía (por ejemplo, infrarrojos). Mediante mecanismos como la transferencia de energía entre iones o la absorción, un electrón puede alcanzar un nivel de energía muy superior al que alcanzaría con un solo fotón. Al regresar desde ese nivel excitado hacia su estado fundamental, emite un fotón de mayor energía.

### Down-conversion o Quantum Cutting

Consiste en la excitación de un electrón hasta un cierto nivel y, al volver a su estado fundamental, se generan dos fotones.

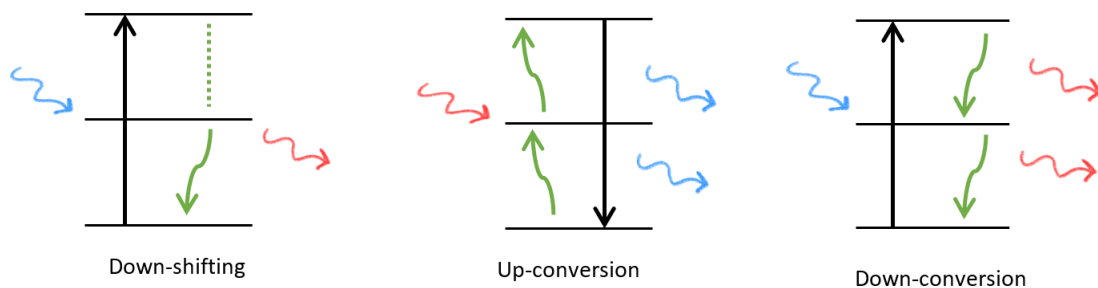


Figura 2.11: Esquema donde se muestran los procesos de fotoluminiscencia.

Un método para generar el mecanismo de luminiscencia es a través de una red anfitriona o matriz en la que se pueden introducir impurezas como iones de tierras raras (ver Figura 2.12), en este trabajo se trabajará con  $\text{Er}^{3+}$ . Tales iones se pueden integrar en forma de iones divalentes o trivalentes. Las tierras raras se identifican por una capa 4f parcialmente llena que está protegida



El diagrama de Dieke es utilizado para predecir los niveles de energía correspondientes a los elementos  $\text{Ln}^{3+}$  (ver Figura 2.14). Esto permite representar las transiciones intra-electrónicas mediante un diagrama, proporcionando un mejor análisis sobre el origen de la luminiscencia en el interior del sólido. En la Figura 2.14, se muestran las transiciones electrónicas reportadas para el  $\text{Er}^{3+}$  en un trabajo previo.

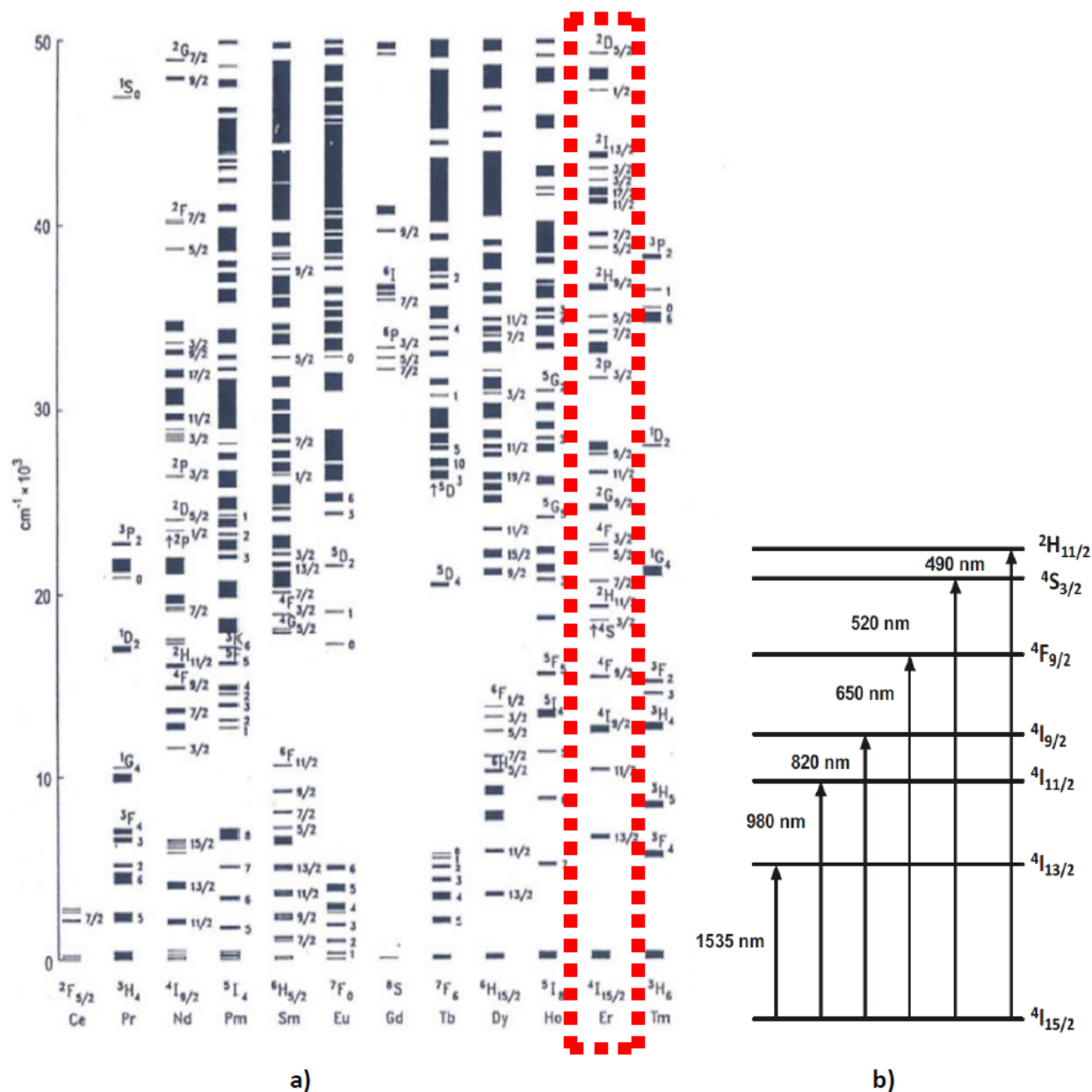


Figura 2.14: a) Diagrama de Dieke de elementos lantánidos [26], b) transiciones intra-electrónicas del  $\text{Er}^{3+}$  [28].

## 2.8. Propiedades del ZnO

El ZnO se clasifica como un compuesto semiconductor formado por dos elementos de los grupos II-VI. El ZnO puede crecer en tres diferentes estructuras: las cúbicas zinc-blenda, rock salt y la hexagonal wurtzita [1]. La estructura zinc-blenda se puede obtener creciendo el ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica y la estructura rock salt puede obtenerse a presiones muy elevadas. En la Figura 2.15 se muestran las tres estructuras mencionadas.

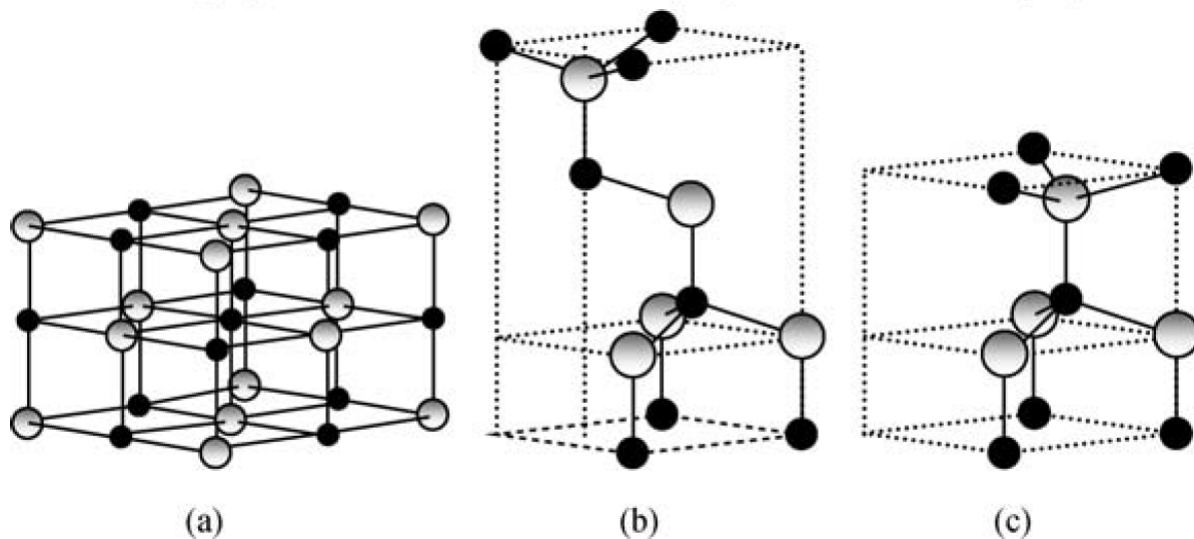


Figura 2.15: Estructura del ZnO; a) rock salt cúbica, b) zinc blenda cúbica, c) wurtzita hexagonal. La esfera gris representa el átomo de O y la de color negro al átomo de Zn [1].

En condiciones ambientales la estructura más estable del ZnO es la wurtzita. En la Figura 2.16, se muestra una celda unitaria hexagonal con dos parámetros de red, la longitud de un lado de la base hexagonal  $a$  y la altura del prisma hexagonal  $c$ .

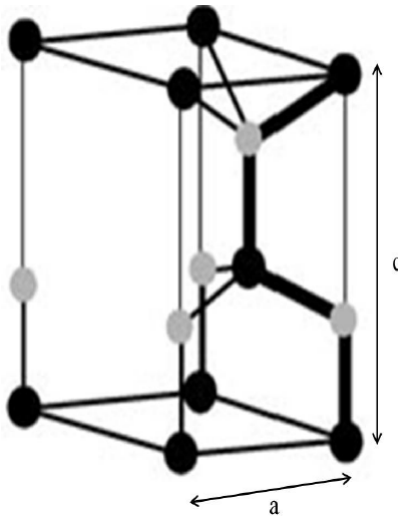


Figura 2.16: Estructura hexagonal wurtzita [29].

La estructura está compuesta por dos sub-redes hexagonales compactadas interpenetradas, cada sub-red pertenece a un átomo desplazado uno con respecto al otro a lo largo del eje  $c$  por  $u = 0.375$ , donde el parámetro  $u$  es definido como la distancia  $b$  al vecino más próximo dividido por el parámetro de red  $c$  (Figura 2.17).

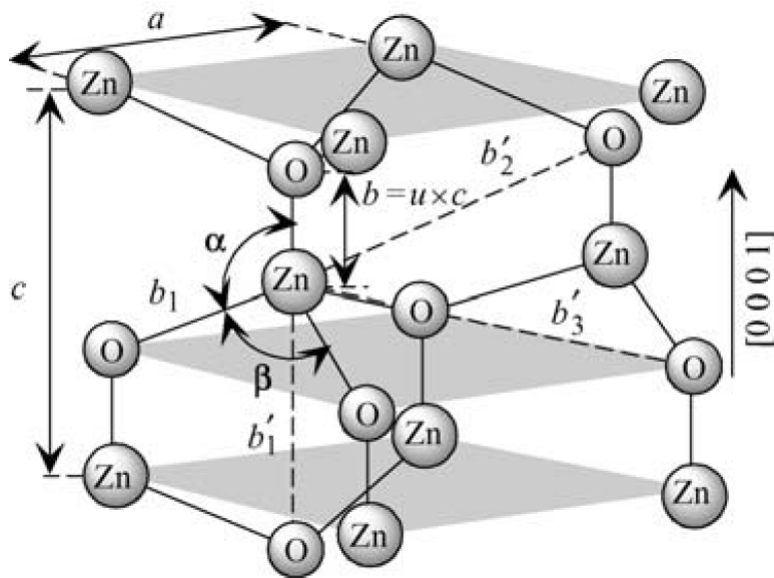


Figura 2.17: Representación esquemática de una estructura hexagonal wurtzita del ZnO [1].

De acuerdo con la Figura 2.17, cada sub-red tiene cuatro átomos por celda unitaria y cada átomo de un tipo es rodeado por cuatro átomos del mismo tipo. Los vectores cristalográficos de la estructura hexagonal wurtzita son:  $\vec{a} = a \left( \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right)$ ,  $\vec{b} = a \left( \frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right)$  y  $\vec{c} = a \left( 0, 0, \frac{c}{a} \right)$  [1]. Así mismo, el intervalo para los parámetros de red del ZnO wurtzita para  $a$  es de 3.2475 a 3.2501 Å,

para el parámetro  $c$  es de 5.2075 a 5.2075 Å, la razón  $\frac{c}{a}$  varía en un rango de 1.593 a 1.6035, y el parámetro  $u$  en un rango de 0.383 a 0.3856 [1].

El ZnO posee un ancho de banda prohibida de transición directa de 3.37 eV a temperatura ambiente y una transmisión del 80 % en el intervalo del espectro visible. El grupo espacial al que pertenece el ZnO es  $P6_3mc$ . De acuerdo con el grupo espacial de la estructura hexagonal del ZnO y con los parámetros de red mencionados anteriormente, se ha obtenido el patrón de difracción de rayos X del ZnO como se ilustra en la Figura 2.18 [4].

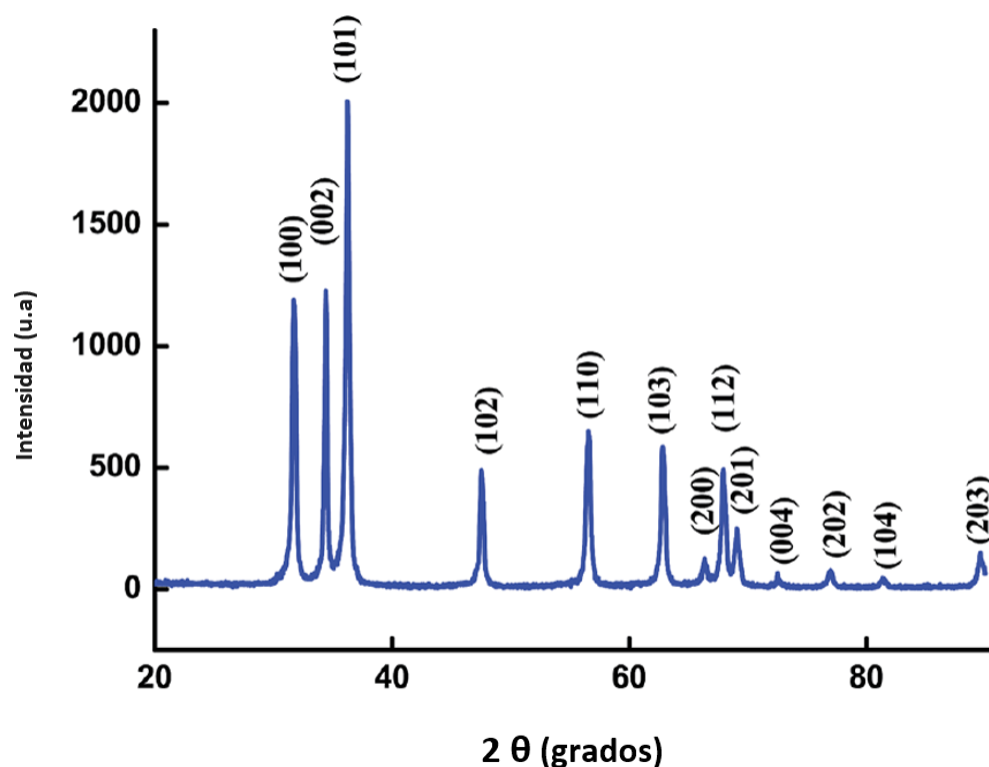


Figura 2.18: Patrón de difracción de rayos-X del ZnO [4].

## 2.9. Características del ZnO:Er y ZnO:Zr

### ZnO:Zr

Las muestras de ZnO:Zr han sido reportadas por varios métodos de síntesis, como erosión catódica y rocío pirolítico. Diversos trabajos han estudiado las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del ZnO impurificado con Zr, destacando los siguientes puntos:

- De acuerdo con Sung N, et al. [6], el Zr es un buen impurificante debido a que no reacciona con

el Zn evitando la formación de fases secundarias. Debido a los radios iónicos similares del Zr y Zn se produce una mínima distorsión en la red.

- También Gokulakrishnan V, et al. [8], determinaron la concentración óptima, señalando que una concentración del 8 % at. de Zr induce características amorfas en el material. La cantidad adecuada que ellos mencionan es de 5 % at. de Zr.
- Finalmente, Bian H, et al. [15], obtuvieron los mejores resultados con una concentración del 0.51 % at. de Zr. Sus espectros de difracción mostraron una estructura hexagonal wurtzita y observaron que, al aumentar la concentración de Zr, la intensidad de los picos disminuye.

### ZnO:Er

El ZnO:Er se ha sintetizado por varias técnicas, algunas de ellas son: sol-gel, combustión química y CVD. Como se mencionó anteriormente, los diferentes métodos de síntesis modifican las propiedades estructurales de un material y, en consecuencia, modifican la luminiscencia. Algunas de las propiedades luminiscentes son reportadas a continuación:

De acuerdo con Yamaoka, Keisuke, et al. [16] , mediante la síntesis de ZnO:Er por CVD bajo una excitación de 325 nm, reportan una emisión de 1.54  $\mu\text{m}$  originada de las transiciones intra-electrónicas  $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$  del  $Er^{3+}$ .

De acuerdo con Meng, Xiuqing, et al. [30], mediante la técnica sol-gel, bajo una excitación de 980 nm, reportaron una emisión en el intervalo de 646-674 nm debido a las transiciones intra-electrónicas  $I_{9/2} \rightarrow I_{15/2}$  del  $Er^{3+}$ .

También Han, H. L., et al. [17], han sintetizado ZnO:Er mediante la técnica por combustión química, en la cual, bajo una excitación de 980 nm, reportaron una emisión de 660 nm correspondiente a las transiciones intra-electrónicas  $I_{9/2} \rightarrow I_{15/2}$  del  $Er^{3+}$ .

Con lo anterior se verifica que los valores de las emisiones varían con técnicas diferentes. Cabe mencionar que los tres trabajos citados anteriormente hacen la observación de que las emisiones se deben a la adecuada incorporación del  $Er^{3+}$  en la red anfitriona del ZnO.

## 2.10. Técnica de crecimiento sol-gel

El método de sol-gel es una técnica de síntesis química muy versátil para la obtención de materiales cerámicos y vitreos, durante el proceso se puede generar una fase intermedia sol o gel.

El sol: se define como suspensión estable de partículas sólidas en un líquido. Para que exista un sol deben actuar partículas que contrarresten la fuerza de gravedad [31].

El gel: se define como una malla tridimensional porosa interconectada que se puede expandir y cuyo tamaño está limitado por el medio que lo contiene [31]. Si el gel está formado de partículas coloidales, se dice que es un gel coloidal, por el contrario, si está formado por unidades químicas subcoloidales se denomina polímero.

La formación de los geles depende de una malla sólida y un medio líquido, si el líquido está compuesto principalmente por agua, al gel se le denomina acuagel, si el medio es alcohol, se le denomina alcogel, si el agua ha sido eliminada completamente del sistema se denomina xerogel o aerogel, esto dependiendo del método de secado utilizado.

De modo similar la gelación surge cuando el gel se rigidiza o aumenta su viscosidad, debido a la formación de redes de grandes cadenas. Cuando el sistema cambia bruscamente de viscosidad de líquido a una fase sólida, se dice que el material ha gelado. En la Figura 2.19 se muestra el procedimiento esquemático de síntesis de materiales a través de la técnica sol-gel.

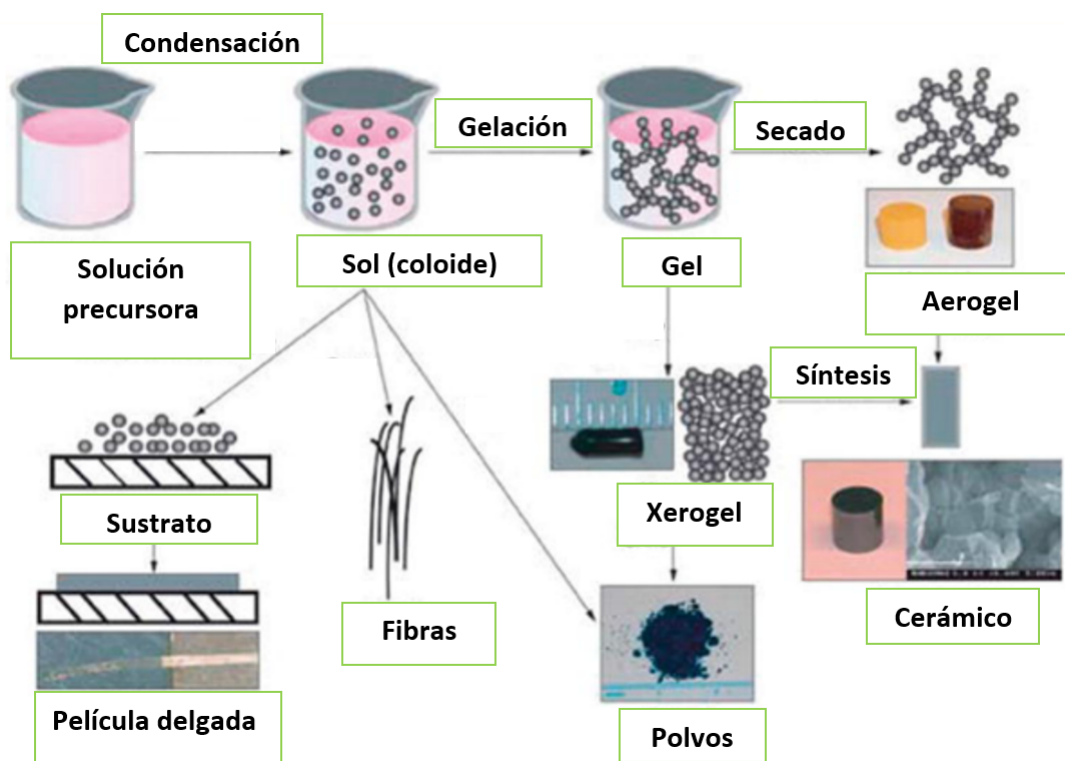
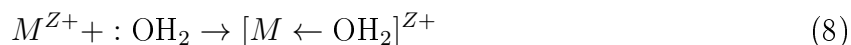


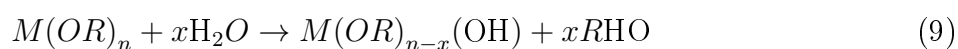
Figura 2.19: Proceso esquemático de la técnica sol-gel [20].

De manera general en el proceso de la técnica sol-gel se presentan las siguientes etapas: Hidrólisis, condensación y secado.

- **Hidrólisis:** Es la primera reacción que se da durante este proceso en la cual se lleva a cabo la adición de moléculas de agua al alcóxido metálico bajo condiciones ácidas, básicas o neutras. Al disolverse en agua pura los cationes metálicos, compuestos metal-orgánicos se desarrollan de la siguiente forma [31].



La reacción química que describe el proceso es la siguiente:



Donde  $M$  es el catión metálico y  $R$  es el radical alquilo.

- **Condensación:** En esta etapa se da la formación del sol y después la del gel; puede ser entre dos grupos hidroxilo con la formación de agua o entre un grupo hidróxido y un alcóxido sin hidrolizar con la formación de un alcohol [31].
- **Secado:** En este proceso ocurre la transformación del gel húmedo a gel seco. Los geles secos presentan un elevado número de poros que se eliminan mediante un tratamiento térmico. Este proceso produce la carbonización y combustión de los grupos orgánicos; por tal motivo, es importante un adecuado control en el tratamiento térmico para que la materia orgánica pueda difundirse al exterior.

## 2.11. Técnicas de caracterización

### 2.11.1. Difracción de rayos-X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que se utiliza para identificar la estructura de un material cristalino y amorfo. Se pueden obtener sus propiedades estructurales tales como: tamaño de cristalito, deformación, composición y defecto de estructura. De igual manera, es utilizado para determinar el espesor de películas delgadas y su estructura molecular (agrupamiento espacial). En los semiconductores es de suma importancia para medir la deformación, la orientación y defectos que se presentan en las propiedades electrónicas y ópticas [32].

La difracción de rayos X es una técnica para analizar la estructura de los cristales que surge con la predicción de Von Laue en 1912. Propuso que si los rayos se dirigían a través de un cristal, se difractarían y producirían un patrón de difracción característico [33]. Esta teoría fue confirmada experimentalmente por W.L. Bragg a base de un modelo muy simple en el que supone que la radiación X se refleja desde los planos consecutivos de los diversos planos  $(hkl)$  del cristal, en el que la difracción solo se encuentra para direcciones de incidencia y reflexión tales que las reflexiones de un sistema interfieren en forma constructiva con diferencias de fase de  $2\pi n$  radianes, donde  $n$  es un entero [33].

De acuerdo a la Figura 2.20, la diferencia de trayectoria para reflexiones sucesivas sería igual a un número entero de longitudes de onda de los rayos X. Esta diferencia de trayectoria, donde  $d$  es el espaciamiento entre los planos atómicos adyacentes y  $\theta$  es el ángulo de incidencia entre el plano atómico y el haz incidente, da origen a la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (10)$$

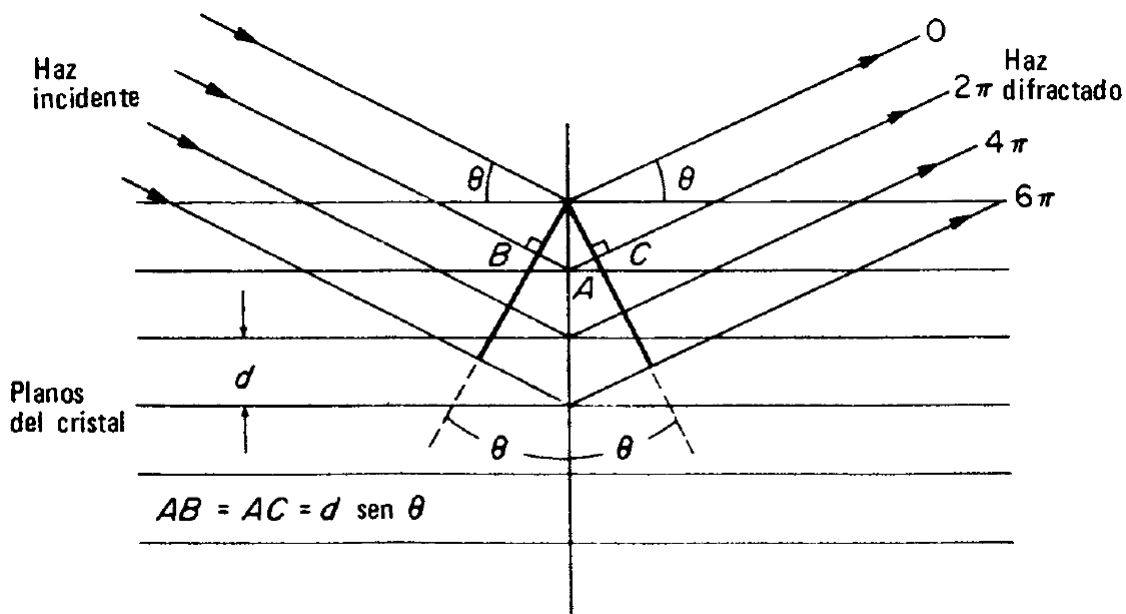


Figura 2.20: Representación de Bragg de una difracción de rayos X, de acuerdo con reflexiones en fase desde planos sucesivos de un sistema particular  $hkl$  [33].

### 2.11.2. Fotoluminiscencia

Como se mencionó anteriormente la fotoluminiscencia consiste en la excitación de un material luminiscente mediante radiación electromagnética. Obteniendo como resultado una emisión en una región diferente del espectro electromagnético ( ver Figura 2.21).

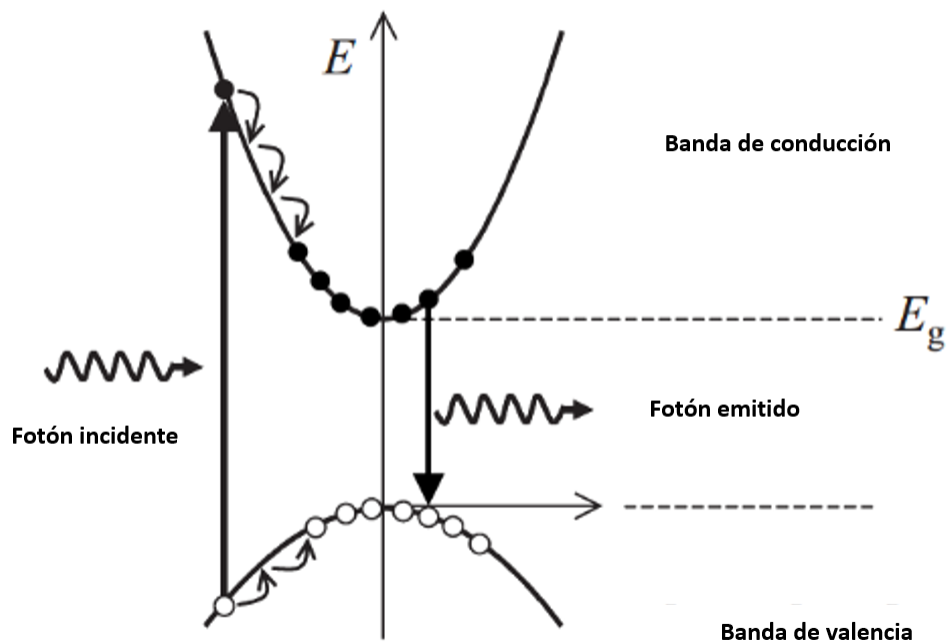


Figura 2.21: Esquema donde se presenta el mecanismo de la fotoluminiscencia.

Para obtener las propiedades fotoluminiscentes se utiliza un espectrofluorómetro. Se puede observar una representación general en la Figura 2.22 [34]. El funcionamiento de esta técnica generalmente consiste en el siguiente proceso:

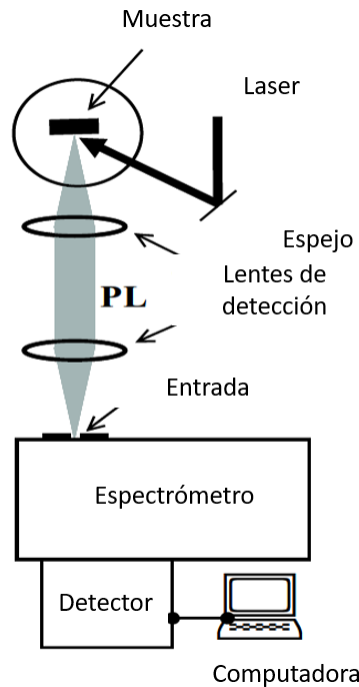


Figura 2.22: Arreglo experimental típico para realizar mediciones de fotoluminiscencia [34].

- Módulo 1: fuente de excitación (lámpara fluorescente).
- Módulo 2: la muestra se coloca en un soporte, se excita la muestra con la lámpara del equipo y a su vez la muestra presenta su emisión característica.
- Módulo 3: posteriormente, a través de una fotomultiplicadora se recolecta la luz emitida por la muestra.
- Módulo 4: el equipo procesa los datos y entrega los espectros de excitación y emisión características de la muestra. Para obtener el espectro de excitación se deja fija una emisión y se realiza un barrido en la excitación. Para obtener el espectro de emisión, se deja fija la excitación y se hace un barrido de emisiones.

### 2.11.3. Espectroscopia Raman

Cuando un haz de luz monocromática incide sobre una muestra, el campo eléctrico excita a los electrones que forman los enlaces químicos de dicha muestra. Al regresar a su estado fundamental, los electrones emiten esta energía. Si la energía emitida es igual a la absorbida, este proceso se conoce como dispersión de Rayleigh, también llamada dispersión elástica ( $\Delta E = 0$ ) [32].

Sin embargo, una parte de la energía absorbida puede transferirse a la muestra, excitando sus modos vibracionales. En este caso, la energía vibracional se resta de la luz incidente, lo que da lugar a un espectro con frecuencias menores. Este fenómeno se conoce como dispersión Raman, también llamado dispersión inelástica ( $\Delta E \neq 0$ ).

Como se ilustra en la Figura 2.23, la dispersión Raman presenta dos componentes: las líneas Stokes y las líneas anti-Stokes, las cuales muestran desplazamientos idénticos con respecto a la línea de Rayleigh, pero con signos opuestos. Las líneas Stokes tienen valores positivos, mientras que las líneas anti-Stokes presentan valores negativos. Además, cada línea Stokes es más intensa que su correspondiente línea anti-Stokes [35].

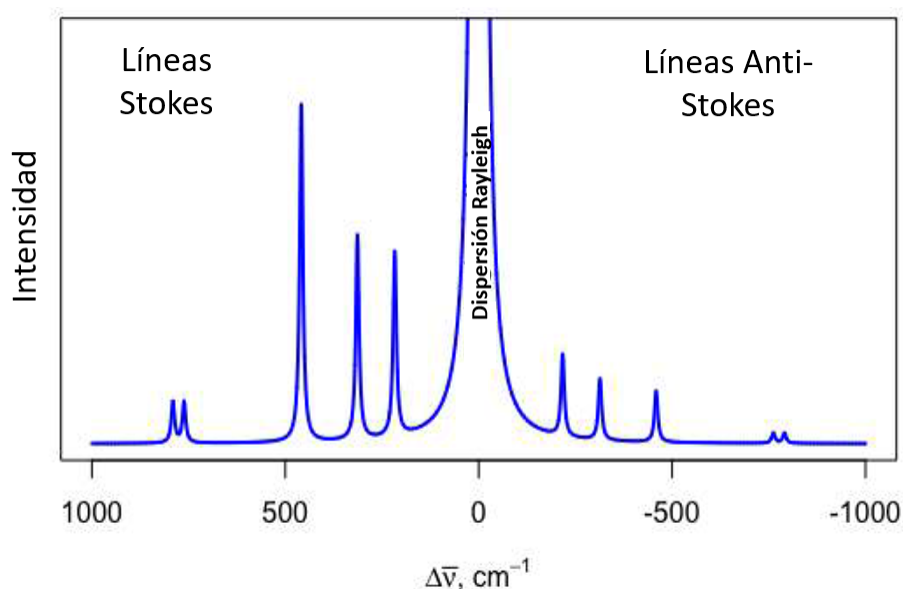


Figura 2.23: Esquema de las líneas Stokes y Anti-Stokes [35].

Con la espectroscopía Raman se obtienen espectros en el rango de  $50 \text{ cm}^{-1}$  a  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , los cuales funcionan como huellas dactilares, permitiendo identificar un compuesto al compararlo con espectros de referencia [32]. Además, esta técnica permite obtener información sobre la estructura cristalina mediante los modos vibracionales, así como identificar defectos estructurales como vacancias, los cuales se manifiestan como un ensanchamiento en las líneas del espectro Raman [32].

Finalmente, un arreglo experimental típico para realizar mediciones Raman se muestra en la Figura 2.24 [34], y se describe a continuación:

- Un haz láser monocromático incide sobre la muestra
- La luz láser interactúa con los enlaces químicos de la muestra. La mayor parte se dispersa

sin cambio de energía (dispersión Rayleigh), pero una pequeña fracción sufre un cambio energético (dispersión Raman).

- La luz dispersada inelásticamente (es decir, la señal Raman) se recoge mediante un sistema de lentes de colección que la enfocan hacia una rendija de entrada.
- La señal entra a un espectrómetro, el cual separa las componentes espectrales según su número de onda (desplazamiento Raman).
- La señal dispersada se detecta, y se registra la intensidad de cada longitud de onda.
- Finalmente, los datos se envían a una computadora, donde se genera el espectro Raman.

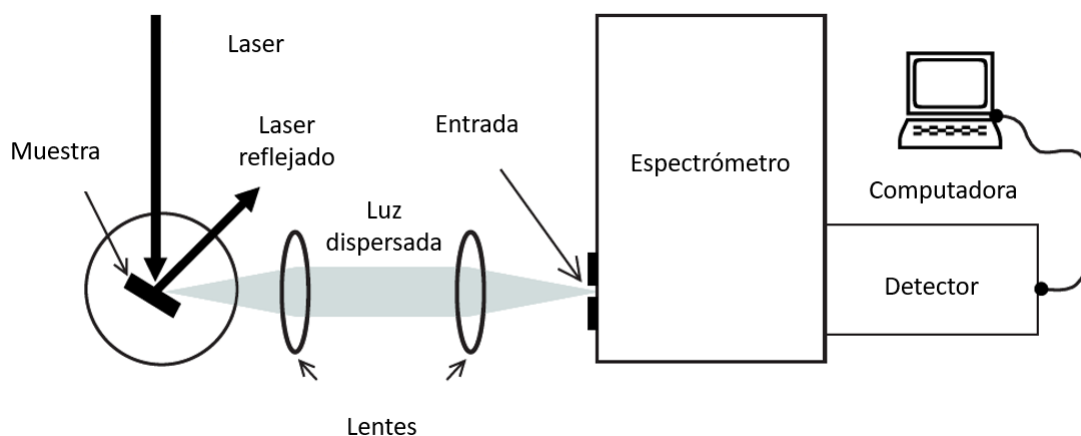


Figura 2.24: Arreglo experimental típico para la obtención de espectros Raman [34].

# Capítulo 3

## Metodología Experimental

En el presente trabajo, las muestras fueron sintetizadas mediante el método químico sol-gel. A continuación, se describe el procedimiento de dicho método, desde la preparación de los reactivos hasta la obtención de las muestras de ZnO sin impurificar, ZnO impurificado con Er, ZnO impurificado con Zr y finalmente ZnO impurificado con Er y Zr. También se mencionan las técnicas y equipos utilizados para la caracterización de las muestras, como la espectroscopía Raman y la espectroscopía fotoluminiscente.

### 3.1. Limpieza de cristalería

Para limpiar correctamente el material de laboratorio se realizó lo siguiente: en un recipiente se agregó una solución de agua y vinagre, dejándola actuar durante aproximadamente 10 horas. Luego, se añadieron 4.75 g de Alconox en 500 ml de agua y esta solución junto con un escobillo, se utilizó para tallar perfectamente todo el material y eliminar toda la suciedad. Después, se retiró el agua con Alconox enjuagando con agua destilada. Seguido, se enjuagó el material con agua purificada y se dejó secar en una parrilla a 100°C. Finalmente, el material se envolvió y selló con plástico.

### 3.2. Reactivos

Los reactivos utilizados para la preparación de las muestras se detallan en la siguiente Tabla 3.1

Tabla 3.1: Reactivos utilizados para la síntesis de las muestras.

Reactivo	Fórmula	Pureza	Marca
Acetato de zinc	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	98 %	Meyer
Etilenglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99.5 %	Sigma-Aldrich
Glicerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	99.5 %	Sigma-Aldrich
Trietilamina	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$	99 %	Sigma-Aldrich
1-propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	99.5 %	Sigma-Aldrich
Acetilacetonato de erbio (III) hidratado	$\text{Er}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	97 %	Sigma-Aldrich
Acetilacetonato de zirconio (IV)	$\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$	97 %	Sigma-Aldrich

### 3.3. Secado del acetato de zinc

El acetato de zinc es un material que absorbe humedad del ambiente. Para prepararlo, se sometió a un proceso de secado: se agregaron aproximadamente 25 g del precursor en un vaso de precipitados y se mantuvo en una mufla a una temperatura de 90°C durante 1 hora. Luego, se retiró el material y en un mortero se molieron los grumos hasta obtener un polvo fino. Nuevamente, el precursor se colocó a la mufla bajo la misma temperatura durante 8 horas, tiempo suficiente para que estuviera completamente seco. Por último, el material fue sellado con plástico y se mantuvo en un desecador (Figura 3.1).

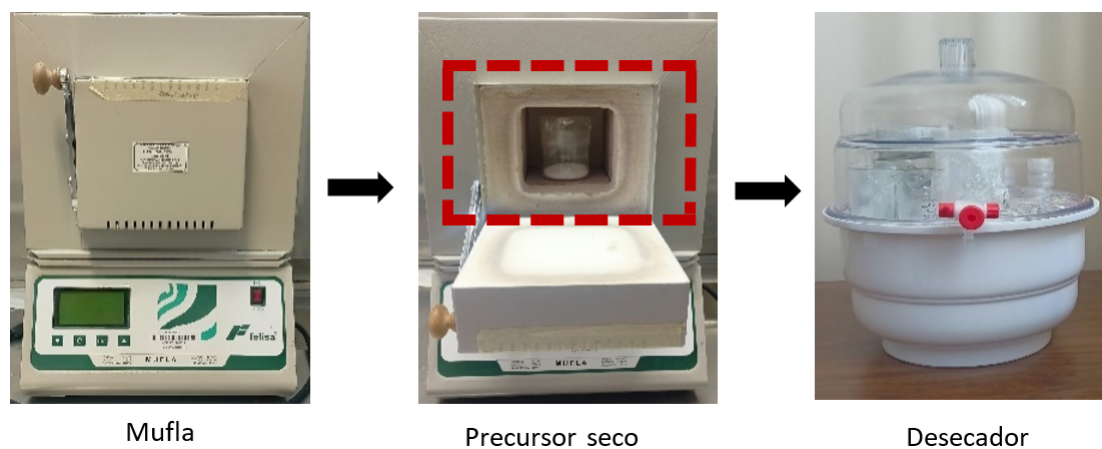


Figura 3.1: Proceso de secado del acetato de zinc.

### 3.4. Síntesis de ZnO

Uno de los problemas que interviene en el proceso de síntesis es la humedad que se encuentra en el ambiente. Para disminuir la cantidad de humedad se utilizó un deshumificador (ver Figura 3.2). Dicho dispositivo se colocó en el área de trabajo y se mantuvo encendido aproximadamente 14 horas antes de sintetizar las muestras.



Figura 3.2: Deshumificador empleado para reducir la humedad ambiental.

Por otro lado, para la síntesis de la solución de ZnO, se emplearon las siguientes cantidades (ver tabla 3.2):

Tabla 3.2: Reactivos utilizados para la síntesis de la solución de ZnO.

Reactivo	Cantidad
Acetato de zinc	5.925 g
Etilenglicol	3.75 ml
1-propanol	12 ml
Glicerol	0.15 ml
Trietilamina	7.5 ml

### 3.5. Preparación de la solución A:

- Primero, se limpió el área de trabajo. En una servitoalla se agregó acetona para limpiar la campana de extracción, donde se realizó la síntesis del material. Así mismo, durante todo el proceso de síntesis siempre se mantuvo en funcionamiento la campana de extracción.
- Se colocó una parrilla dentro de la campana de extracción, sobre la cual se colocó un cristallizador con aceite de silicón.

- A un lado, se acomodó un soporte universal en el que se fijó un termómetro de mercurio para medir la temperatura del aceite de silicón. También, se fijó un recirculador en el soporte universal, al cual fueron conectadas dos mangueras.
- Posteriormente, se encendió la parrilla hasta alcanzar una temperatura de 150°C, lo que normalmente toma alrededor de una hora.
- Cuando la temperatura se aproximó a los 150°C, se pesó la cantidad de acetato de zinc mencionada en la Tabla 3.2. Este proceso debe ser realizado rápidamente debido a que el precursor absorbe humedad.
- Posteriormente, el acetato se añadió a un matraz de bola de 250 ml e inmediatamente se añadieron 3 ml de etilenglicol y un agitador magnético. Luego, el matraz se colocó en el baño de aceite de silicón justo en el centro sobre la parrilla.
- A continuación, el matraz de bola se ajustó con la boca inferior del recirculador y la boca superior se cubrió con aluminio. Para comenzar con la agitación, se giró el control de la perilla al nivel 6. Enseguida, se encendió la bomba de agua, permitiendo que fluya a través de las mangueras conectadas al recirculador con agua a temperatura ambiente (ver Figura 3.3).
- Este sistema contribuye al control de la evaporación del material, ya que los vapores se condensan y regresan nuevamente a la solución. Posteriormente, la solución se dejó en agitación por 15 minutos, se observará que se empieza a disolver el precursor tomando un estado líquido con tonalidad blanca. Al terminar la agitación, se observó que la solución quedó completamente transparente.
- Después, se apagó la parrilla esperando que la temperatura descienda a 70°C. En este proceso de enfriamiento la solución toma una forma sólida y blanca.
- Se empieza por desarmar el conjunto: primero, se apaga la bomba de agua, luego se retira el agua del recirculador y cuidadosamente se desajusta la boca inferior del matraz. El matraz se retira del baño de silicón y con una servitoalla se limpia la superficie del matraz. Se vuelve a colocar en la parrilla.
- Posteriormente, se le agregan 6 ml de 1-propanol y se mantiene en agitación durante 15 minutos; la forma sólida de la solución empieza a disolverse quedando una solución blanca



Figura 3.3: Estructura para la síntesis de la muestra de ZnO.

con grumos blancos.

- Luego, se le agregan 0.15 ml de glicerol y se deja en agitación durante 15 minutos (ver sol A en la Figura 3.4).

### 3.6. Preparación de la solución B:

En otra parrilla, se coloca un vaso de precipitados de 50 ml, se agregan los reactivos en el siguiente orden: 6 ml de 1-propanol, 0.75 ml de etilenglicol y 7.5 ml de trietilamina.

Después, se mantiene en agitación por 15 minutos estimando la misma velocidad de agitación utilizada en la primera parrilla (ver sol B en la Figura 3.4).



Figura 3.4: Solución A: con los reactivos 1-propanol y glicerol, solución B: con los reactivos 1-propanol, etilenglicol y trietilamina.

Por último, se retira el agitador magnético de la solución B e inmediatamente se vierte en la solución A, manteniéndola en agitación durante 1 hora, se podrá observar que los grumos se disuelven quedando finalmente una solución transparente, como se muestra en la Figura 3.5. Después, se retira el matraz de la parrilla, sellándolo con papel aluminio y se deja reposar durante 24 horas.



Figura 3.5: Apariencia resultante de la solución final de la síntesis de ZnO.

### 3.7. Sedimentación

Para iniciar con el proceso de sedimentación, se colocó la parrilla dentro de la campana de extracción. Luego, se acomodó el cristalizador con el aceite de silicón justo en el centro de la parrilla y se fijó un termómetro apoyado de un soporte universal, como se ilustra en la Figura 3.6a.

Después, se encendió la parrilla hasta alcanzar una temperatura de 65 °C, lo cual tomó aproximadamente una hora. A continuación, se tomó la muestra, asegurándose de que preservaba su transparencia. Luego, el matraz se colocó en el baño de silicón, centrado sobre la parrilla. Inmediatamente después, se giró la perilla al nivel 3 y se mantuvo la agitación durante una hora. En este periodo de tiempo, la solución adquirió una tonalidad blanca, tipo lechosa. Posteriormente, se retiró el agitador magnético del matraz y se volvió a colocar en el baño de silicón. Se aumentó la temperatura hasta alcanzar los 98 °C, lo que normalmente toma alrededor de 40 minutos.

Finalmente, se mantuvo la agitación durante 4 horas adicionales, contabilizando el tiempo desde que se incrementó la temperatura a 98 °C. Durante este tiempo, se logra observar la separación del líquido transparente del material sedimentado, el cual tiene una tonalidad blanca (ver Figura 3.6b). A continuación, se desechó el líquido sin utilizar ningún tipo de filtrado. Posteriormente, se agregaron 50 ml de agua destilada. Finalmente, el matraz fue sellado con aluminio manteniendo la solución en reposo durante 24 horas.

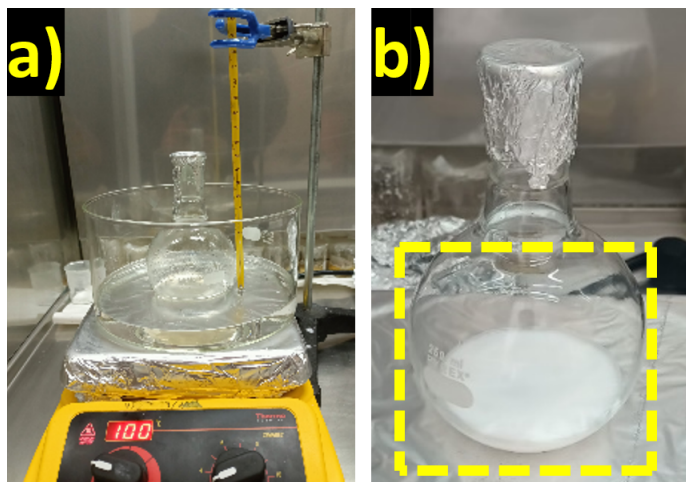


Figura 3.6: (a) conjunto para sedimentar, (b) tonalidad después de la sedimentación.

### 3.8. Centrifugación

Para comenzar con el proceso de centrifugación, se limpiaron los tubos para centrifuga siguiendo el mismo procedimiento utilizado en la cristalería. Posteriormente, se tomó el matraz con la solución, y se pudo observar la separación del líquido, como se aprecia en la Figura 3.7.

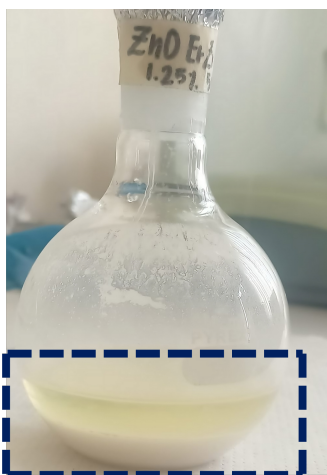


Figura 3.7: Separación del material después del reposo de 24 horas.

Luego, se eliminó el líquido y se añadieron 50 ml de agua destilada. Con movimientos circulares, se agitó la mezcla cuidadosamente para evitar pérdidas y extraer por completo todo el material del matraz, que después fue distribuido en los tubos de centrifugación.

Posteriormente, para introducir los tubos en la centrifuga (Eppendorf, modelo 5810 R, versión 15 amp), estos deben tener la misma masa por lo tanto se pesaron en una báscula (ver Figura 3.8a).

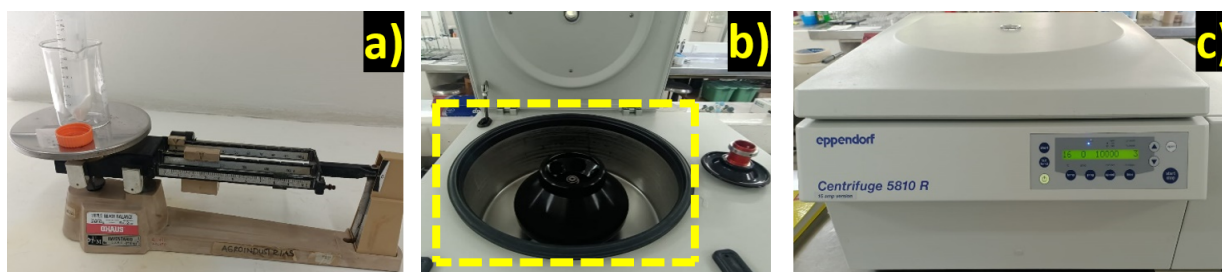


Figura 3.8: (a) Pesaje de los tubos, (b) rotor de la centrifuga, (c) centrifuga en funcionamiento.

Para evitar que los tubos se peguen en la centrifuga se les agregó una pequeña cantidad de vaselina sobre la superficie. Los tubos fueron colocados sobre el rotor de la centrifuga de tal manera que estén frente a frente cada uno (véase la Figura 3.8b). Una vez asegurados, se cerró la tapa y se inició el proceso de centrifugación (ver la Figura 3.8c). Las condiciones de la centrífuga fueron las siguientes: tiempo de 10 minutos, velocidad de 10,000 rpm. Este proceso se repitió dos veces, con la finalidad de eliminar los residuos orgánicos.

### 3.9. Secado

Después de la última centrifugación, se eliminó el líquido y el material precipitado se retiró con una espátula para colocarlo en un crisol. Debido a la humedad resultante de los líquidos no eliminados, el material presenta una consistencia pastosa, como se ilustra en la Figura 3.9.



Figura 3.9: Consistencia del material después del proceso de centrifugación.

Por lo anterior, el material fue sometido a un proceso de secado. Para ello, dentro de la campana de extracción, se utilizó una mufla (Felisa, modelo FE-340), donde se colocó el crisol. Inicialmente, se encendió la mufla a  $90^{\circ}\text{C}$ , esperando que alcanzara esta temperatura y se estabilizara. Como la mufla cuenta con una alarma que se activa al superar los  $30^{\circ}\text{C}$ , una vez alcanzados los  $120^{\circ}\text{C}$  ( $90^{\circ}\text{C} + 30^{\circ}\text{C}$ ), se apagó y se reprogramó a  $150^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas. Este procedimiento permitió reducir el tiempo de estabilización, que de otro modo tomaría hasta una hora y media para llegar a la temperatura deseada. Finalmente, se apagó la mufla y se dejó enfriar la muestra. Una vez fría, se retiró el crisol y con una espátula, se colocó el material en un mortero para moler los granos sólidos formados, los cuales presentaban una consistencia quebradiza (ver Figura 3.10). El proceso de molienda duró aproximadamente 5 minutos, hasta obtener un polvo fino. En total, se obtuvieron alrededor de 2.6 gramos de material, que fueron conservados en pastilleros.



Figura 3.10: Apariencia del material después de someterla al proceso de secado.

### 3.10. Prensado

Para elaborar las pastillas, se pesaron 0.6 gramos del material. En primer lugar, se limpian los empastilladores con alcohol, con una espátula se agregó la cantidad de material sobre el empastillador que se ajustó sobre la prensa aplicando una presión de aproximadamente 1 tonelada durante 2 minutos. Por último, con unas pinzas se retira la pastilla del empastillador, la cual tiene un 1 cm de diámetro. Luego, se sella en un pastillero con parafilm y se conserva en el desecador.

### 3.11. Tratamiento térmico

La pastilla fue sometida a un tratamiento térmico con el fin de obtener la estructura deseada del ZnO. Para el tratamiento, se fijó un tubo de cuarzo en el interior de un horno tipo horizontal (SEVE, modelo HT-1000). Después, se colocó la pastilla en un crisol de cerámica y fue ubicada en el centro del horno. Posteriormente, se limpiaron bien las bridas y se ajustaron en los extremos del tubo de cuarzo. La brida del extremo izquierdo fue conectada a una manguera con un flujómetro y un compresor de aire. Mientras que la brida del extremo derecho fue conectada a una manguera que llegaba a un matraz con agua, la cual estaba conectada a una segunda manguera que expulsaba los vapores hacia el exterior del laboratorio. Todo el sistema utilizado para el tratamiento térmico se puede observar en la siguiente Figura 3.11.



Figura 3.11: Conjunto empleado para realizar el tratamiento térmico

A continuación, se encendió el compresor de aire e inmediatamente se abrió el flujómetro verificando que se liberaran burbujas en el matraz con agua. Se espera a que se establezca el flujo de aire observando que sea constante la liberación de burbujas, aproximadamente a una tasa de 60 burbujas por minuto.

Posteriormente, se programó el equipo para llevar a cabo el siguiente proceso: partiendo de la temperatura ambiente de 23°C se incrementó a una rampa de 5°C/min hasta alcanzar los 200 °C,

manteniéndose constante por 10 minutos. Luego, con la misma rampa, la temperatura aumentó hasta llegar los 500°C, donde también se mantuvo por otros 10 minutos. La siguiente etapa, tuvo la misma rampa de incremento alcanzando los 700°C, manteniéndose constante durante 120 minutos. Finalmente, se realizó un enfriamiento desde 700°C hasta 300°C con una rampa de 3°C/min. Este proceso se muestra detalladamente en la Figura 3.12 la cual ilustra cada etapa del tratamiento térmico.

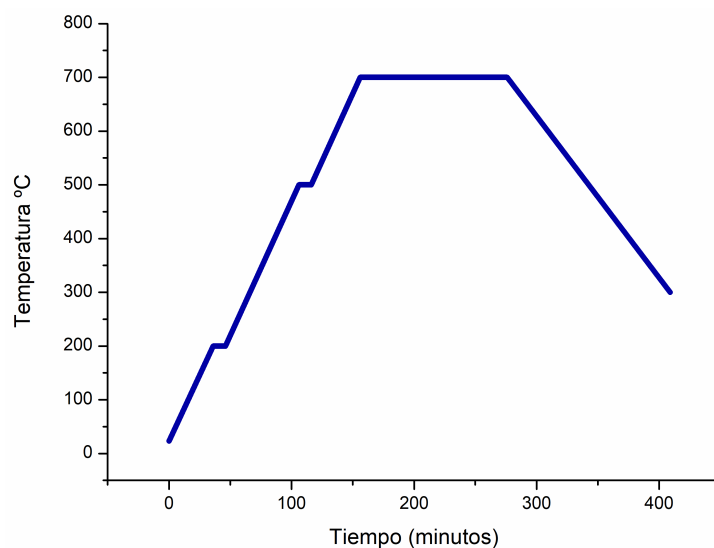


Figura 3.12: Gráfica que representa el proceso de tratamiento térmico.

Este procedimiento fue empleado para la obtención de la pastilla de ZnO sin impurificar. A continuación, se describe el proceso para obtener las pastillas de ZnO impurificadas con Er, Zr y la combinación de ambos elementos (Er, Zr).

### 3.12. Síntesis de ZnO:Er

Para la síntesis de ZnO impurificado con Er, se utilizó como precursor acetilacetonato de erbio (III) hidratado. Las cantidades utilizadas son descritas en la siguiente Tabla 3.3

Para añadir el impurificante, se empezó por preparar la solución A, la cual fue descrita anteriormente en la sección 3.5. Al momento de preparar la solución B, similar a lo descrito en la sección 3.6, se calentó la parrilla a 80°C. En un vaso de precipitados de 50 ml se agregan 3 ml de 1-propanol junto con la cantidad correspondiente de Er según la tabla 3.3. Se mantuvo en agitación durante 15 minutos, dependiendo de la cantidad de precursor, la tonalidad de la muestra fue

Tabla 3.3: Muestras con el contenido de erbio.

Muestra	Porcentaje atómico (%at.)	Masa (g) acetilacetonato de erbio (III)
ZnOEr0.25 %	0.25	0.0314
ZnOEr1.25 %	1.25	0.1587
ZnOEr2.25 %	2.25	0.2886
ZnOEr3.25 %	3.25	0.4211

variando, generalmente a un tono rosado.

Posteriormente, se agregan los siguientes reactivos en el siguiente orden, 3 ml de 1-propanol, 0.75 ml de etilenglicol y 7.5 ml de trietilamina manteniendo en agitación por 15 minutos. Luego, se vierte la solución B en la solución A, se apaga la parrilla dejando en agitación durante 1 hora, en este transcurso la tonalidad de la solución pasó a un color amarillento, misma que fue variando en función del porcentaje de erbio añadido (ver Figura 3.13). Por último, la muestra se selló con papel aluminio y se dejó reposar durante 24 horas.

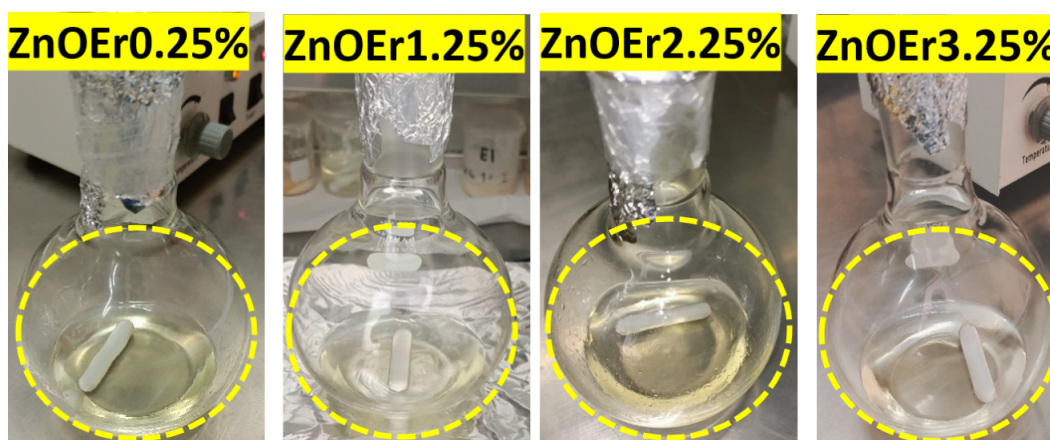


Figura 3.13: Tonalidades resultantes de las muestras de ZnO impurificadas con Er.

### 3.13. Síntesis de ZnO:Zr

Para la síntesis del ZnO impurificado con Zr, se utilizó como precursor acetilacetonato de zirconio (IV), las cantidades utilizadas se describen en la siguiente Tabla 3.4

El procedimiento fue similar al de ZnO. Partimos nuevamente de preparar la solución A, sección 3.5.

Al momento de preparar la solución B, se calentó la parrilla a 80°C. En un vaso de precipitados de 50 ml, se añadieron 3 ml de 1-propanol junto con la cantidad correspondiente de acetilacetonato

Tabla 3.4: Muestras con el contenido de zirconio.

Muestra	Porcentaje atómico (%at.)	Masa (g) acetilacetonato de zirconio (IV)
ZnOZr2.5 %	2.25	0.0631
ZnOZr3 %	3	0.0761
ZnOZr3.5 %	3.25	0.0893
ZnOZr4 %	4	0.1025
ZnOZr5 %	5	0.1295

de zirconio (IV), y la mezcla se mantuvo en agitación durante 15 minutos. Posteriormente, se agregaron 3 ml de 1-propanol, 0.75 ml de etilenglicol y 7.5 ml de trietilamina. La mezcla se dejó en agitación por otros 15 minutos y después se vertió en la solución A, manteniéndose en agitación durante una hora. La solución final gradualmente fue a un tono verde, cuya intensidad dependió de la cantidad de Zr añadido. Para una concentración menor el verde era suave, mientras que para una concentración mayor el color fue significativamente más intenso como se puede observar en la Figura 3.14. Finalmente, la solución se selló con papel aluminio y se dejó reposar durante 24 horas.

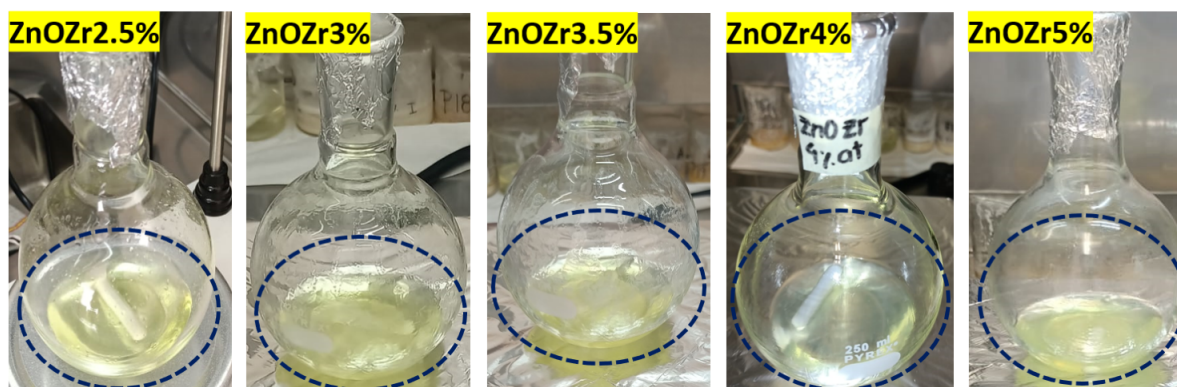


Figura 3.14: Tonalidades resultantes de las muestras de ZnO impurificadas con Zr.

Es importante señalar que, durante el proceso de sedimentación de las muestras de ZnO impurificadas con Zr, no se agregó agua al final de la sedimentación. Esto se debe a que la adición de agua durante el tiempo de reposo aumenta la velocidad de reacción, favoreciendo la gelación y dificultando la sedimentación. Por esta razón se añadió agua destilada justo antes de iniciar el proceso de centrifugación.

### 3.14. Síntesis de ZnO:(Er,Zr)

Para las muestras impurificadas con ambos elementos, Er y Zr, se siguió un proceso semejante. La cantidad de impurificante utilizada se muestra en la tabla 3.5:

Tabla 3.5: Porcentajes de erbio y zirconio en las muestras.

Muestra	% Erblio	% Zirconio
ZnOEr1.25 %Zr2.5 %	1.25	2.5
ZnOEr1.25 %Zr3 %	1.25	3
ZnOEr1.25 %Zr3.5 %	1.25	3.5
ZnOEr1.25 %Zr4 %	1.25	4
ZnOEr1.25 %Zr5 %	1.25	5

Para añadir ambos impurificantes, nuevamente se comenzó por preparar la solución A, descrita en la sección 3.5.

Para la solución B, primero se calentó la parrilla a 80°C. En un vaso de precipitados de 50 ml, se agregaron 3 ml de 1-propanol junto con la cantidad correspondiente de acetilacetato de erbio (III) hidratado. En otro vaso de precipitados, se añadieron 3 ml de 1-propanol con la cantidad correspondiente de acetilacetato de zirconio (IV). Ambas soluciones se mantuvieron en agitación durante 15 minutos.

Posteriormente, se mezclaron los precursores, continuando la agitación por otros 15 minutos. Finalmente, se añadieron 0.75 ml de etilenglicol y 7.5 ml de trietilamina, dejando la mezcla en agitación durante 15 minutos adicionales.

Para concluir, la solución B se vertió en la solución A, se apagó la parrilla y se mantuvo en agitación durante una hora. Durante este proceso, la solución comenzó a adoptar un color amarillento, cuya tonalidad dependió del aumento de la cantidad del precursor de acetilacetato de erbio (III) hidratado utilizado (ver Figura 3.15). Por último, el matraz se selló con papel aluminio y se dejó reposar durante 24 horas.

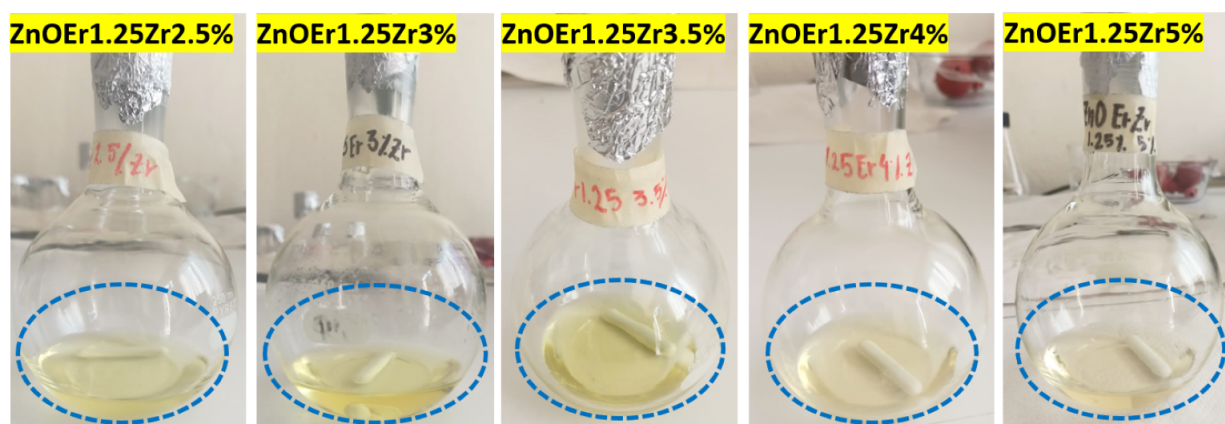


Figura 3.15: Tonalidades resultantes de las muestras de ZnO impurificadas con Er y Zr.

Para la obtención de las muestras impurificadas, se siguió el mismo procedimiento de sedimentación y tratamiento térmico descritos en la sección 4.7 y 4.11 correspondientes a la preparación del ZnO.

# Capítulo 4

## Análisis de resultados

### 4.1. Difracción de Rayos-X

En esta sección se presenta el estudio por difracción de rayos-X, el cual, servirá para analizar las propiedades estructurales de nuestro material, tales como, tamaño de cristal y distancia interplanar. Sin embargo, debido a la disponibilidad del equipo, no todas las muestras fueron medidas por esta técnica. Por lo tanto, solamente se analizaron las siguientes muestras: ZnO sin impurificar, ZnO impurificado con 0.25 %, 1.25 %, 2.25 % y 3.25 % at. de  $\text{Er}^{3+}$  y finalmente, ZnO impurificado con 1.25 % at. de  $\text{Er}^{3+}$  y 5 % at. de  $\text{Zr}^{4+}$ .

La fuente utilizada para las mediciones de rayos-X fue la radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Las mediciones se realizaron en un difractómetro **Siemens D5000**, en un rango de  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$ .

#### 4.1.1. Difracción de Rayos-X del ZnO y ZnO impurificado con Er.

En la Figura 4.1 se presentan los patrones de difracción de las muestras sintetizadas mediante el método sol-gel, analizadas con la base de datos ICSD y utilizando el programa Match! versión 1.7. Inicialmente, se comparó el patrón de difracción del ZnO obtenido de la base de datos (tabla del PDF 01-089-1397) con la muestra de ZnO sintetizada, identificando que corresponde a la estructura hexagonal wurtzita del ZnO. Donde, se observaron once picos característicos de la estructura hexagonal wurtzita, localizados en las posiciones de  $2\theta$ :  $31.76^\circ$  (100),  $34.42^\circ$  (002),  $36.22^\circ$  (101),  $47.54^\circ$  (102),  $56.54^\circ$  (110),  $62.88^\circ$  (103),  $66.34^\circ$  (200),  $67.94^\circ$  (112),  $69.08^\circ$  (201),  $72.6^\circ$  (004) y  $76.94^\circ$  (202); siendo el plano (101) el que presenta el pico de mayor intensidad.

Por otro lado, en la misma muestra se identificaron ocho picos que no corresponden a la estructura hexagonal wurtzita, marcados con asterisco y localizados en las posiciones  $2\theta$ :  $28.88^\circ$  (100),  $31.26^\circ$  (002),  $32.9^\circ$  (101),  $42.96^\circ$  (102),  $50.98^\circ$  (110),  $56.54^\circ$  (103),  $60.88^\circ$  (112) y  $61.92^\circ$  (201).

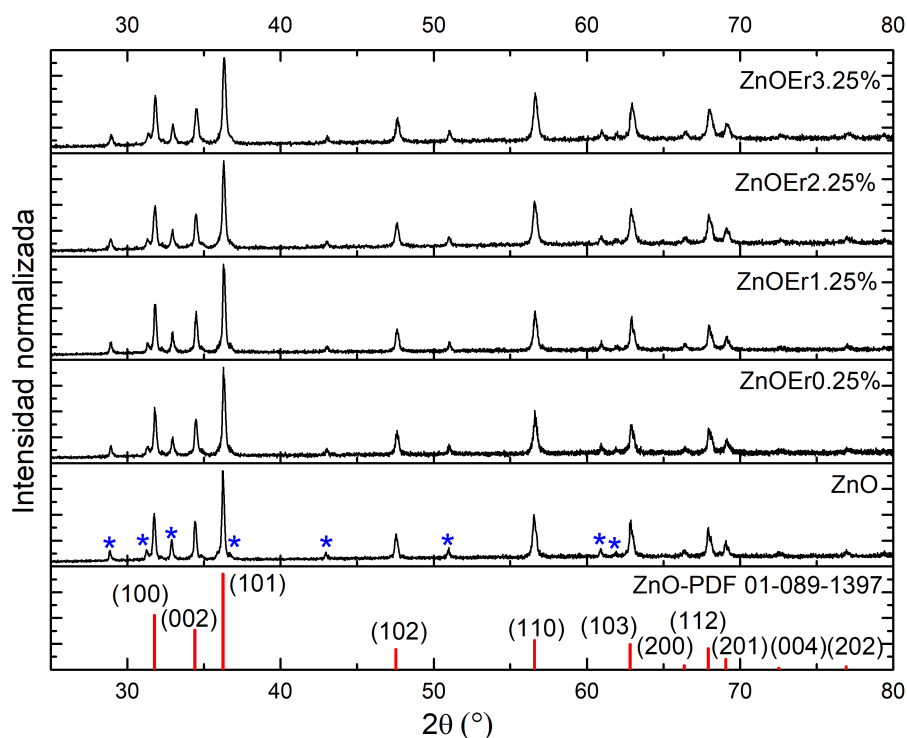


Figura 4.1: Patrones de difracción de las muestras.

Para identificar los picos adicionales al ZnO se tomaron en cuenta varios factores. En primer lugar se considero de que provinieran de los precursores empleados, especialmente del acetato de zinc dihidratado. Sin embargo, se descartó la presencia de este compuesto ya que no se encontraron tablas con relación a estos picos.

Otra posibilidad fue considerar que el filtro que se utilizó, de alguna manera, permitió que la línea  $K(\beta)$  de los rayos-X originara los picos observados. Para corroborar esta suposición, se calculó la posición  $2\theta$  de los picos a partir de la ley de Bragg, considerando la longitud de onda de la línea  $K(\beta)$ , ( $\lambda = 1.3922 \text{ \AA}$ ). Estos resultados se muestran en la Tabla 4.1, donde primero se presentan las posiciones  $2\theta$  correspondientes a los planos de la tabla del PDF 01-089-1397 y los medidos experimentalmente usando la radiación Cu- $K(\alpha)$ , seguido se hace la misma comparación, pero ahora usando radiación Cu- $K(\beta)$ .

Tabla 4.1: Comparación de los ángulos  $2\theta$  de los planos del PDF 01-089-1397 y los medidos experimentalmente, usando radiación Cu-K( $\alpha$ ) y Cu-K( $\beta$ ).

Planos del PDF	Cu-K( $\alpha$ ) PDF	Cu-K( $\alpha$ ) medidos	Cu-K( $\beta$ ) PDF	Cu-K( $\beta$ ) medidos
(100)	31.76°	31.76°	28.64°	28.88°
(002)	34.4°	34.42°	30.96°	31.26°
(101)	36.24°	36.22°	32.62°	32.9°
(102)	47.52°	47.54°	42.66°	42.96°
(110)	56.58°	56.54°	50.66°	50.98°
(103)	62.82°	62.88°	56.14°	56.54°
(200)	66.36°	66.34°	59.22°	
(112)	67.92°	67.94°	60.58°	60.88°
(201)	69.06°	69.08°	61.58°	61.92°
(004)	72.52°	72.6°	64.56°	
(202)	76.92°	76.94°	68.34°	

Como se observa, los valores medidos para (Cu-K( $\alpha$ ) medidos) coinciden con los valores reportados para (Cu-K( $\alpha$ )-PDF), lo cuál sirvió para confirmar la estructura hexagonal wurtzita del ZnO. Posteriormente, se comparó la posición de los ángulos esperados para (Cu-K( $\beta$ )-PDF) con los valores medidos experimentalmente (Cu-K( $\beta$ ) medidos), observando que los valores son cercanos entre ambos. Entonces, una posibilidad es que la línea Cu-K( $\beta$ ) podría haber interactuado con la muestra. De lo anterior, podemos concluir que los picos adicionales que se observan en el difractograma se deben por errores instrumentales. Además, cabe mencionar que la presencia de estos picos se mantienen en todos los difractogramas analizados.

También, en los mismos difractogramas de la Figura 4.1, se muestra al ZnO impurificado con las diferentes concentraciones de Er<sup>3+</sup>. En todas las muestras se identificaron los once picos característicos, los cuales, previamente fueron asociados con la estructura hexagonal wurtzita del ZnO, notando variaciones tanto en sus posiciones e intensidades. Para todas las muestras (ver Figura 4.1) se identificó que el pico con la mayor intensidad corresponde al plano (101).

Igualmente, en estas muestras no se detectaron picos asociados al óxido de erbio (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a pesar de que se esperaba observar en la muestra con 3.25 % at. de Er<sup>3+</sup>, ya que de acuerdo con H. Chemingui et al. [36], donde emplearon concentraciones del 1 hasta 5 % at. de Er<sup>3+</sup>, notaron la presencia del Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de una concentración del 3 %. Por esta razón, como nos encontramos dentro del intervalo reportado, existía la posibilidad de la formación de este óxido. Sin embargo, aunque esta fase no se detectara por rayos-X, no se descarta la posible formación del Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u otro óxido [37], dado que por las cantidades presentes, podrían estar fuera del límite de detección.

Por otra parte, tomando como referencia el pico (101), ya que fue el más intenso en todas las muestras, se determinó el valor del tamaño de cristal y la distancia interplanar. Para calcular el tamaño de cristal se utilizó la formula de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

donde  $D$  es el tamaño de cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda incidente (1.5418 Å),  $\beta$  es el ancho medio del pico en radianes y  $\theta$  es el ángulo de difracción de Bragg. Para calcular la distancia interplanar se utilizó la ley de Bragg, la cual se expresa como:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.2)$$

Los datos obtenidos se detallan en la Tabla 4.2, los cuales, sirven para interpretar la relación entre el tamaño de cristal y la distancia interplanar respecto a la concentración de  $\text{Er}^{3+}$  utilizada, tales relaciones se ilustran en las Figuras 4.2 y 4.3.

Tabla 4.2: Posición  $2\theta$ ,  $\beta$ , tamaño de cristal y distancia interplanar para las muestras de ZnO y ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$ .

Muestra	Posición $2\theta$	$\beta$	Tamaño de cristal (nm)	Distancia interplanar (Å)
ZnO	36.2510	0.1974	$42.379 \pm 1.181$	$2.4784 \pm 0.0005$
ZnOEr 0.25 %	36.3040	0.2235	$37.443 \pm 1.106$	$2.4745 \pm 0.0006$
ZnOEr 1.25 %	36.3143	0.2261	$37.000 \pm 1.129$	$2.4738 \pm 0.0006$
ZnOEr 2.5 %	36.2992	0.2358	$35.488 \pm 1.039$	$2.4748 \pm 0.0006$
ZnOEr 3.5 %	36.3276	0.2602	$32.161 \pm 0.964$	$2.4729 \pm 0.0007$

Analizando los resultados de la Tabla 4.2, se observaron cambios en la muestra de ZnO tras la incorporación del  $\text{Er}^{3+}$ . En principio, se notaron desplazamientos de los picos hacia ángulos mayores así como variaciones en los valores del ancho medio de los picos  $\beta$ , lo cual implica cambios para el tamaño de cristal y la distancia interplanar, que de acuerdo con los datos fueron disminuyendo.

Dado que la incorporación del  $\text{Er}^{3+}$  en la matriz del ZnO genera defectos como vacancias de oxígeno o átomos en posiciones intersticiales, se pueden originar distorsiones en la red cristalina, obteniendo cambios como los observados. Estos cambios pueden explicarse tomando en cuenta diversos factores, uno de ellos es la diferencia entre los radios iónicos del erbio y zinc los cuales son 0.89 Å y 0.74 Å, respectivamente [38]. Entonces, como el radio iónico del  $\text{Er}^{3+}$  es mayor que el del  $\text{Zn}^{2+}$ , su incorporación en el ZnO altera la estructura cristalina, normalmente obteniendo desplazamientos hacia ángulos menores en  $2\theta$ , como lo reportan, por mencionar solo algunos autores,

N.K. Divya et al. [39], H. Chemingui et al. [36], W. Allag et al. [40] y Jin-Chung Sin et al. [41].

En nuestro trabajo, no se observaron desplazamientos hacia ángulos menores, sino lo contrario, el cual, ya fue observado por A. Dakhel et al. [37], quienes lo asocian con la presencia de tensiones internas en la estructura cristalina. Mencionan, que dichas tensiones fueron generadas por la formación de vacancias de oxígeno, las cuales se originaron por la incorporación de los iones de  $\text{Er}^{3+}$  en la matriz del ZnO [37]. Esto también fue observado por Kumar et al. [42], quienes relacionan estos cambios con las tensiones que se presentan en la matriz del ZnO, mencionan que esto se debe a la incorporación del  $\text{Er}^{3+}$ . Además, según Vijayalakshmi et al. [43]. La presencia de tensiones son normalmente originadas por las vacancias de oxígeno, por lo que podemos optar mas por la idea de que en nuestro material se haya presentado este comportamiento y por lo tanto observemos los cambios en  $2\theta$  hacia ángulos mayores.

Por otra parte, en la Figura 4.2, se presenta la relación del tamaño de cristal respecto a la concentración empleada de erbio. Se observó un cambio notable a partir de la muestra con una concentración de 0.25 % at. donde el tamaño de cristal comienza a disminuir. Para una concentración de 1.25 % at. el decremento es ligero. Mientras que en la muestra con 2.5 % at. es mas notable. Esta disminución se intensifica aún más en la muestra con 3.25 % at., donde el tamaño de cristal tiende a reducirse de manera significativa.

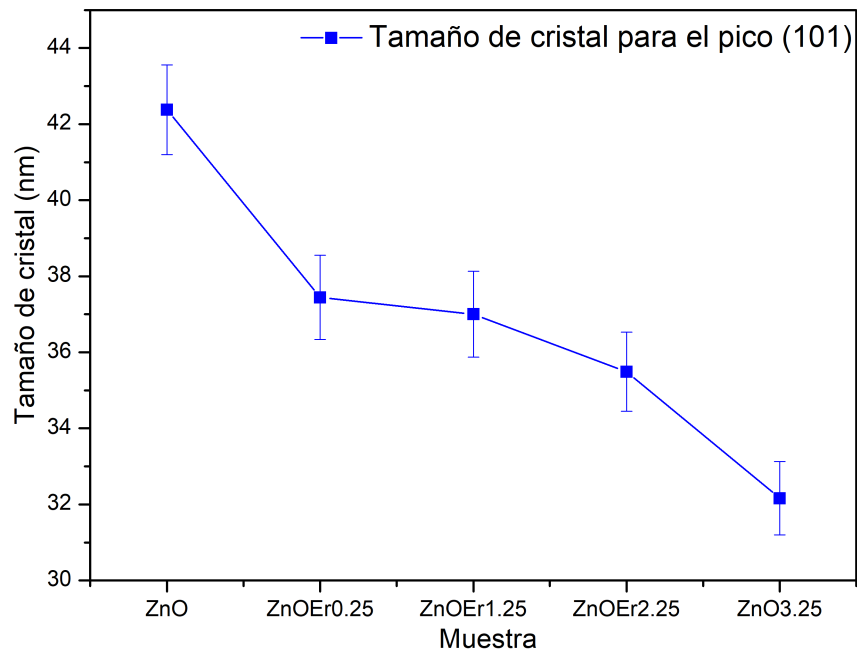


Figura 4.2: Tamaño de cristal para las muestras de ZnO, y ZnO impurificadas con Er.

En general, se observa una tendencia hacia la reducción del tamaño de cristal conforme au-

menta la concentración de  $\text{Er}^{3+}$ . De acuerdo con lo reportado por H. Chemingui et al. [36], un incremento en la concentración de erbio en la matriz del ZnO inhibe el crecimiento cristalino. En su estudio, encontraron que hasta una concentración del 3 % at. de  $\text{Er}^{3+}$  el tamaño de cristal disminuye, mientras que en concentraciones superiores se forman sub-óxidos con enlaces Er-O-Zn en la superficie del ZnO, originado por el exceso de iones  $\text{Er}^{3+}$  [36]. Podemos asumir entonces, que las concentraciones utilizadas fueron adecuadas para limitar el crecimiento del tamaño de cristal sin alcanzar la saturación en la superficie como ocurre en concentraciones más altas. Otro factor que puede influir en la reducción del tamaño de cristal son las tensiones presentes en la matriz del ZnO [42], ya que conforme aumenta la cantidad de concentración de  $\text{Er}^{3+}$  se generan estos esfuerzos y como resultado se restringe el crecimiento del tamaño de cristal [42].

Por otro lado, en la relación entre la distancia interplanar y la concentración (ver Figura 4.3), se observan variaciones debido a la incorporación del erbio. Este cambio es menos evidente en la muestra con 2.25 %, en comparación con las de 0.25 % y 1.25 %, mientras que la muestra con 3.25 % presenta la variación más significativa. Se puede asumir que la disminución en la distancia interplanar está relacionada con la presencia de tensiones, previamente asociadas con desplazamientos de los picos hacia ángulos mayores [37]. Como consecuencia de estos desplazamientos, es posible atribuir la reducción en la distancia interplanar a las tensiones provocadas por la incorporación del erbio.

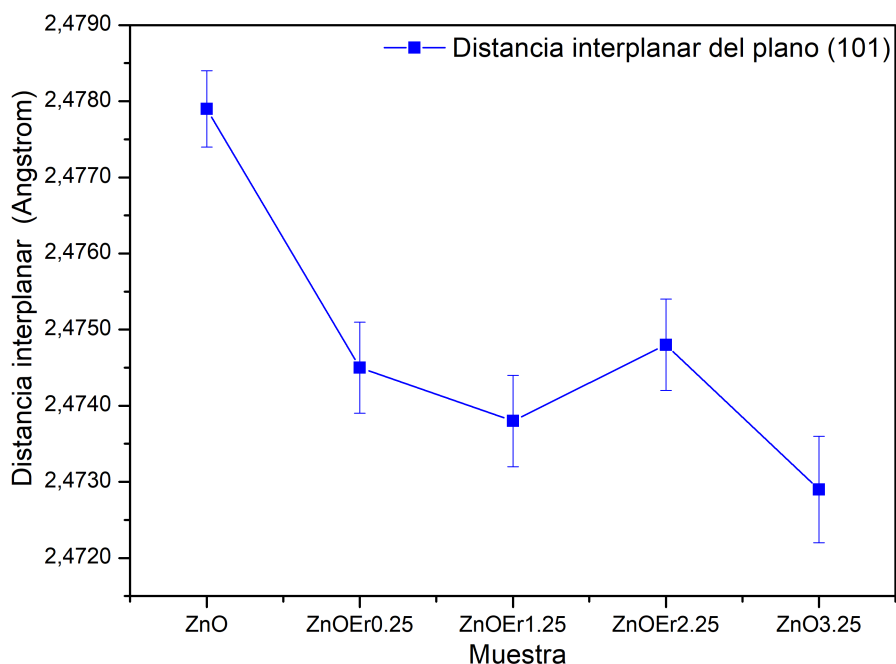


Figura 4.3: Distancia interplanar de las muestras de ZnO y ZnO impurificadas con Er (Distancia interplanar del ZnO reportada 2.4784 Å, de acuerdo con la tabla del PDF 01-089-1397).

### 4.1.2. Difracción de Rayos-X del ZnO impurificado con 1.25 % de Er y 5 % de Zr

A continuación, se realiza el análisis del ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ , donde las concentraciones empleadas fueron, 1.25 % at. y 5 % at., respectivamente. El estudio de esta muestra nos permitirá verificar los posibles cambios estructurales tras la incorporación de ambos elementos. Para ello, se tomaron como referencia las muestras de ZnO sin impurificar y ZnO impurificado con 1.25 % at. de  $\text{Er}^{3+}$ , las cuales fueron estudiadas previamente.

En la Figura 4.4, se muestran los patrones de difracción de las muestras mencionadas. En especial, para la muestra de ZnO impurificada con 1.25 % de  $\text{Er}^{3+}$  y 5 % at. de  $\text{Zr}^{4+}$ , se identificaron los mismos picos correspondientes a la estructura hexagonal wurtzita del ZnO, observando que el pico de mayor intensidad pertenece al plano (101). Esto sugiere que tras la impurificación de ambos elementos se mantiene la estructura del ZnO. Adicionalmente, se observaron picos que no corresponden con las asignaciones anteriores. Tales picos, fueron localizados en las siguientes posiciones  $2\theta$ :  $30.16^\circ$  (111),  $50.28^\circ$  (220) y  $59.58^\circ$  (311), los cuales corresponden a la fase tetragonal del  $\text{ZrO}_2$ , según la tabla del PDF 00-017-09-23.

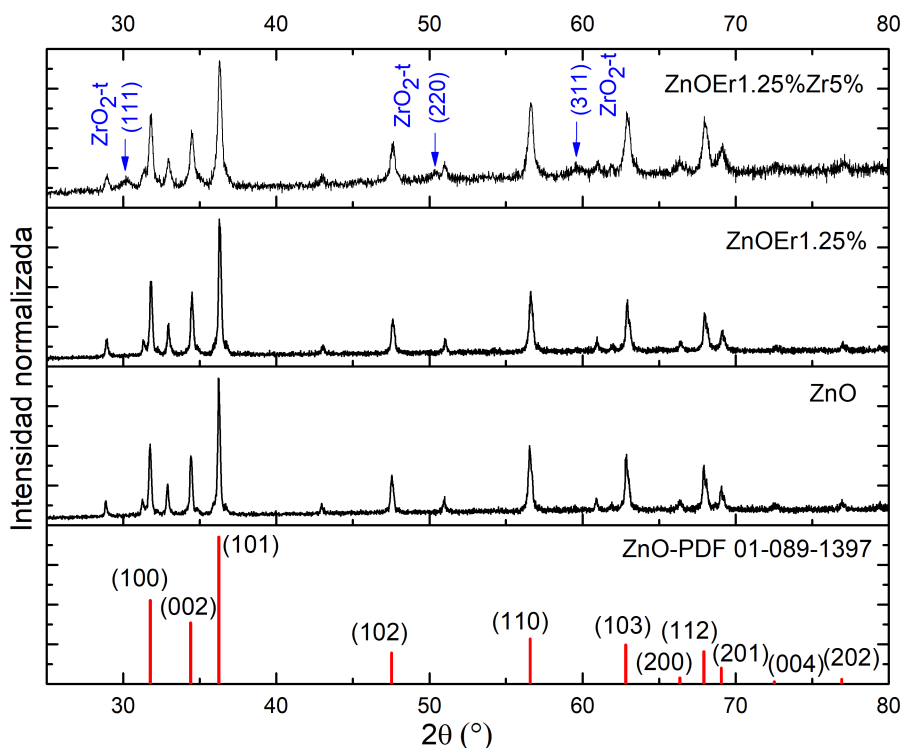


Figura 4.4: Patrones de difracción de las muestras.

En principio, la idea de impurificar el erbio junto con el zirconio, fue para estudiar la posible

incorporación de ambos elementos en el ZnO. Sin embargo, como en el difractograma de la figura 4.4 se observó la presencia del  $ZrO_2$  en su fase tetragonal, podemos asumir que probablemente hubo una deficiente incorporación del zirconio o que la cantidad de zirconio excedió el límite de solubilidad. Por otro lado, como en el mismo difractograma no se observó la presencia del  $Er_2O_3$ , podemos asumir que se benefició más la incorporación del erbio respecto a la del zirconio.

Por otra parte, tomando como referencia el pico más intenso se realizaron los cálculos del tamaño de cristal y la distancia interplanar para la muestra de ZnO impurificada con 1.25 % at. de  $Er^{3+}$  y 5 % at. de  $Zr^{4+}$ , como se detalla en la Tabla 4.3. Donde, también se anexaron los datos del ZnO y ZnO impurificado con 1.25 % at. de  $Er^{3+}$ .

Tabla 4.3: Posición  $2\theta$ ,  $\beta$ , tamaño de cristal y distancia interplanar para las muestras seleccionadas.

Muestra	Posición $2\theta$	$\beta$	Tamaño de cristal (nm)	Distancia interplanar (Å)
ZnO	36.2510	0.1974	$42.379 \pm 1.181$	$2.4784 \pm 0.0005$
ZnOEr 1.25 %	36.3143	0.2261	$37.000 \pm 1.129$	$2.4738 \pm 0.0006$
ZnOEr 1.25 %Zr5 %	36.3028	0.3561	$23.498 \pm 0.785$	$2.4746 \pm 0.0010$

Analizando los datos de la Tabla 4.3, podemos observar cambios en las posiciones  $2\theta$ . Para la muestra de ZnO impurificada con erbio y zirconio el desplazamiento es hacia ángulos mayores respecto al ZnO sin impurificar. Aunque, este valor en  $2\theta$  es menor que el de la muestra de ZnO impurificada solamente con  $Er^{3+}$ . Posiblemente estos desplazamientos nos indiquen que la estructura ha sido alterada por la posible incorporación de ambos elementos o bien la presencia del  $ZrO_2$  este contribuyendo en estos desplazamientos.

Respecto al tamaño de cristal, en la Figura 4.5 se muestra su variación en función de la concentración de impurificantes. Iniciando con la muestra de ZnO impurificada con  $Er^{3+}$ , el tamaño de cristal decrece, como se discutió previamente. Para la muestra de ZnO con 1.25 % at. de erbio y 5 % at. de zirconio, el valor en el tamaño de cristal tiende a decrecer aún más.

Podemos asumir que el decremento en el tamaño de cristal para la muestra de ZnO con ambos impurificantes es debido a la presencia de otras fases como el  $ZrO_2$ , probablemente la presencia de esta fase también inhibe el crecimiento de cristal, ya que debido al porcentaje de zirconio, tal vez se tenga una mayor cantidad de  $ZrO_2$ .

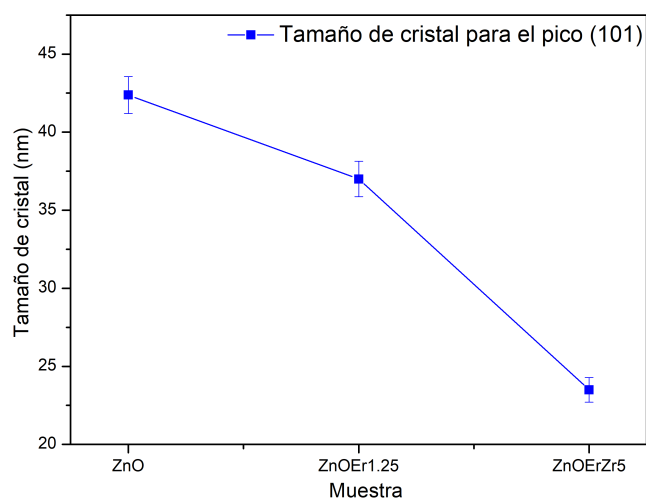


Figura 4.5: Tamaño de cristal.

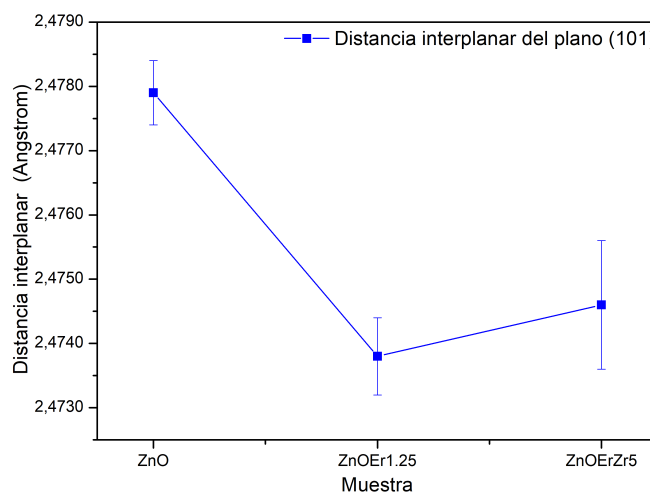


Figura 4.6: Distancia interplanar.

También, en la Figura 4.6, se muestra la relación entre la distancia interplanar y la concentración de impurificantes de las muestras previamente mencionadas. Donde, para una concentración de 1.25 % at. de erbio, la distancia interplanar disminuye. Sin embargo, al añadir ambos impurificantes al ZnO, el valor en la distancia interplanar aumenta, esto concuerda con los datos de Tabla 4.3, ya que para esta muestra, el valor en  $2\theta$  fue menor que el del ZnO impurificado con erbio.

Este comportamiento puede explicarse por la presencia de fases como  $ZrO_2$ , observadas en el difractograma de la Figura 4.4. La presencia de esta fase sugiere que el erbio y el zirconio no se incorporan completamente en el ZnO. Es posible que el erbio se haya incorporado preferentemente en la fase de  $ZrO_2$ , como se analizará más adelante mediante espectroscopía Raman. Por lo tanto, es probable que sólo una pequeña cantidad de estos elementos se haya incorporado al ZnO, sin inducir cambios significativos. Esto podría explicar el porqué de los cambios en los valores de la distancia interplanar, la cual disminuye.

## 4.2. Espectroscopia Raman

Para estudiar las propiedades vibracionales se llevó a cabo un análisis utilizando espectroscopía Raman. Esta técnica nos permite identificar los modos vibracionales presentes en el material, lo que nos proporciona información sobre su estructura cristalina y la formación de fases. En esta sección, se analizaron los polvos de ZnO en las diferentes condiciones: primero, se estudió el ZnO sin impurificar, luego se examinó el ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$ , después el ZnO impurificado con  $\text{Zr}^{4+}$  y finalmente el ZnO impurificado con ambos elementos. Las mediciones se obtuvieron con un espectrómetro micro-Raman LabRAM HR con un láser de helio-neón de 632.8 nm.

De acuerdo con la teoría de grupos para el ZnO con una estructura hexagonal wurtzita con grupo espacial ( $P6_3mc$ ) se predicen los siguientes modos vibracionales:

$$\Gamma = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$$

Los modos  $A_1$  y  $E_1$  se dividen en los siguientes componentes, óptico transversal  $A_1(\text{TO})$ ,  $E_1(\text{TO})$  y óptico longitudinal  $A_1(\text{LO})$ ,  $E_1(\text{LO})$  [44]. El modo  $E_2$  se divide en los modos de baja y alta frecuencia asignados como  $E_2^{\text{low}}$  y  $E_2^{\text{high}}$  respectivamente [44]. A los modos  $B_1$  se les denomina modos silenciosos debido a que no son perceptibles en espectroscopía Raman.

Las frecuencias observadas en un espectro Raman están asociadas con los modos vibracionales específicos de un material. En el caso del ZnO, se han identificado ciertas frecuencias que corresponden a modos vibracionales característicos con su estructura hexagonal wurtzita. Entre los modos vibracionales más importantes del ZnO se encuentran el  $E_2^{\text{low}}$  y el  $E_2^{\text{high}}$ . El modo  $E_2^{\text{low}}$  normalmente ubicado en  $99 \text{ cm}^{-1}$ , se asocia con las vibraciones de los átomos de zinc [1]. Mientras que el modo  $E_2^{\text{high}}$  regularmente localizado en  $439 \text{ cm}^{-1}$ , corresponde a las vibraciones de los átomos de oxígeno [1], la presencia de estos modos vibracionales indican una buena calidad cristalina del ZnO, como ha sido reportado Rui Zhang et al. [44]. Además, se han reportado otros modos vibracionales correspondientes al ZnO [1, 44-46]. Algunos de estos fueron identificados en nuestro espectro Raman y se presentan resumidos en la Tabla 4.4.

Con lo anterior, podemos asignar las frecuencias que se observan en el espectro Raman de la Figura 4.7. Donde, se observó que el pico mas intenso esta situado en  $98 \text{ cm}^{-1}$ , el cual se asocia al modo vibracional  $E_2^{\text{low}}$  [44], mientras que el pico localizado en  $436 \text{ cm}^{-1}$  fue asociado con el modo  $E_2^{\text{high}}$  [44].

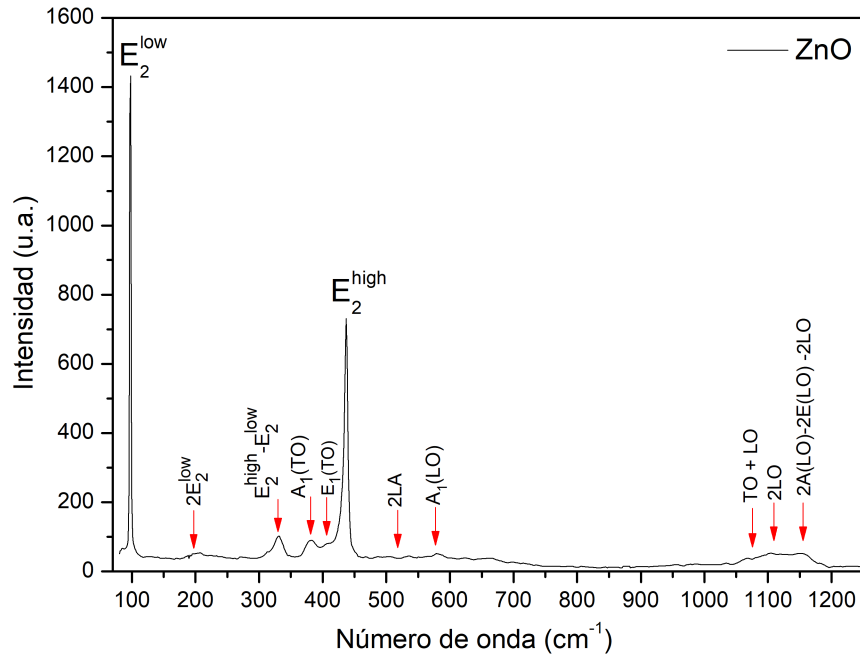


Figura 4.7: Espectro Raman del ZnO.

La frecuencia en  $381 \text{ cm}^{-1}$  se atribuye al modo  $A_1(\text{TO})$ , como lo reportan Rui Zhang et al. [44]. De manera similar, la frecuencia en  $406 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo  $E_1(\text{TO})$ , según lo señalado por Wang et al. [46]. Por último, la frecuencia en  $577 \text{ cm}^{-1}$  ha sido relacionada con el modo  $A_1(\text{LO})$ , de acuerdo con lo indicado por Morkoç et al. [1], este último modo ha sido asociado con la presencia de defectos en la estructura cristalina del ZnO, como vacancias de oxígeno o intersticios.

Las asignaciones anteriores en Raman, concuerdan con los resultados en rayos-X, con ambos resultados podemos asegurar que la estructura hexagonal wurtzita del ZnO efectivamente fue obtenida.

Adicionalmente, se observaron picos adicionales en las siguientes frecuencias:  $204 \text{ cm}^{-1}$ ,  $333 \text{ cm}^{-1}$ ,  $535 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1067 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1103 \text{ cm}^{-1}$  y  $1151 \text{ cm}^{-1}$ , los cuales se asocian con procesos de combinación o múltiplos de fonones. Cabe mencionar que, según lo indicado por Morkoç et al. [1], se reportaron frecuencias similares en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $331 \text{ cm}^{-1}$  y  $539 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales fueron atribuidas a los mismos procesos vibracionales previamente mencionados. Por otro lado, de acuerdo con Jaimes et al. [47], la frecuencia localizada en  $333 \text{ cm}^{-1}$  puede interpretarse como resultado de la combinación de la resta de los modos vibracionales  $E_2^{\text{high}}$  y  $E_2^{\text{low}}$ , lo que da como resultado:

$$E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}} = 436 \text{ cm}^{-1} - 98 \text{ cm}^{-1} = 338 \text{ cm}^{-1}$$

Esta estimación coincide aproximadamente con la frecuencia observada en nuestro espectro en  $333 \text{ cm}^{-1}$ , la cual es asociada al proceso denominado  $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$  [1, 45, 47].

Tomando en cuenta lo anterior y relacionándolo con lo reportado por R. Cuscó et al. [45], las frecuencias observadas en nuestro espectro, específicamente en, 204, 333, 535, 1067, 1103 y 1151  $\text{cm}^{-1}$ , pueden asociarse a los siguientes modos vibracionales:  $2E_2^{low}$ ,  $E_2^{high} - E_2^{low}$ ,  $2LA$ ,  $TO + LO$ ,  $2LO$ ,  $2A_1(LO)$ ,  $2E_1(LO)$ ,  $2LO$ , respectivamente. En la siguiente Tabla 4.4 se presentan de forma resumida las frecuencias observadas con los modos vibracionales asociados.

Tabla 4.4: Frecuencias observadas y modos vibracionales asignados al ZnO.

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo vibracional	Referencia
98	$E_2^{low}$	[44]
204	$2E_2^{low}$	[1]
333	$E_2^{high} - E_2^{low}$	[45]
381	$A_1(\text{TO})$	[44]
406	$E_1(\text{TO})$	[46]
436	$E_2^{high}$	[44]
535	$2LA$	[45]
577	$A_1(\text{LO})$	[1]
582	$E_1(\text{LO})$	[45, 48]
1067	$TO + LO$	[45]
1103	$2LO$	[45]
1151	$2A_1(LO)$ , $2E_1(LO)$ , $2LO$	[45]

#### 4.2.1. ZnO impurificado con Er

A continuación, se presentan los espectros Raman del ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$  bajo las diferentes concentraciones empleadas. Además, se incluyen los modos vibracionales característicos del óxido de erbio ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ), los cuales servirán como referencia para identificar posibles picos no asignados al ZnO.

El  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , es conocido por presentar tres fases cristalinas principales: cúbica, monoclinica y hexagonal. La fase cúbica, perteneciente al grupo espacial ( $Ia-3$ ), es la más estable en condiciones normales y se encuentra comúnmente en materiales sintetizados a temperatura ambiente y presión atmosférica [49]. La fase monoclinica con grupo espacial ( $C2/m$ ) ha sido observada bajo condiciones de presión de aproximadamente 3 GPa y a altas temperaturas de 1020°C [49]. Mientras que la fase hexagonal con grupo espacial ( $P-3m1$ ) ocurre a presiones significativamente altas, cercanas a 19 GPa, según lo reportado [49].

De lo previamente investigado es probable observar al  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , en particular con la fase cúbica debido a sus condiciones de síntesis. De acuerdo con, A.M. Lejus et al. [50] esta fase presenta 22

modos vibracionales, clasificados como:

$$\Gamma = 4A_g + 4E_g + 14T_g$$

en su trabajo solo reporta las siguientes frecuencias 99, 122, 139, 148, 168, 322, 328, 338, 359, 381, 390, 405, 417, 436, 480, 580 y 598  $\text{cm}^{-1}$  y las asigna a los siguientes modos  $A_g$ ,  $E_g$  y  $T_g$  [50].

En la Figura 4.8 se muestra el espectro Raman del ZnO y el ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$ , con sus respectivas concentraciones empleadas. En el análisis del espectro Raman, se identificaron claramente los modos característicos del ZnO. No se detectaron señales cuya intensidad tuviera criterio para asignarlas a la fase del  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Lo que concuerda con lo observado en los difratogramas analizados en la sección anterior, en donde no se identificaron picos que correspondan con el  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , lo que nos permite afirmar que se mantuvo la estructura del ZnO tras la incorporación del  $\text{Er}^{3+}$ .

También, en la misma Figura 4.8 específicamente en las muestras que contienen 1.25 y 3.25 %at. de erbio, se observó que entre el rango de 460-800  $\text{cm}^{-1}$ , la señal estuviera traslapada. Estas señales presentan una mayor luminiscencia, como se verá más adelante. Por lo que se asume que este comportamiento en las señales, tiene relación con las emisiones del erbio.

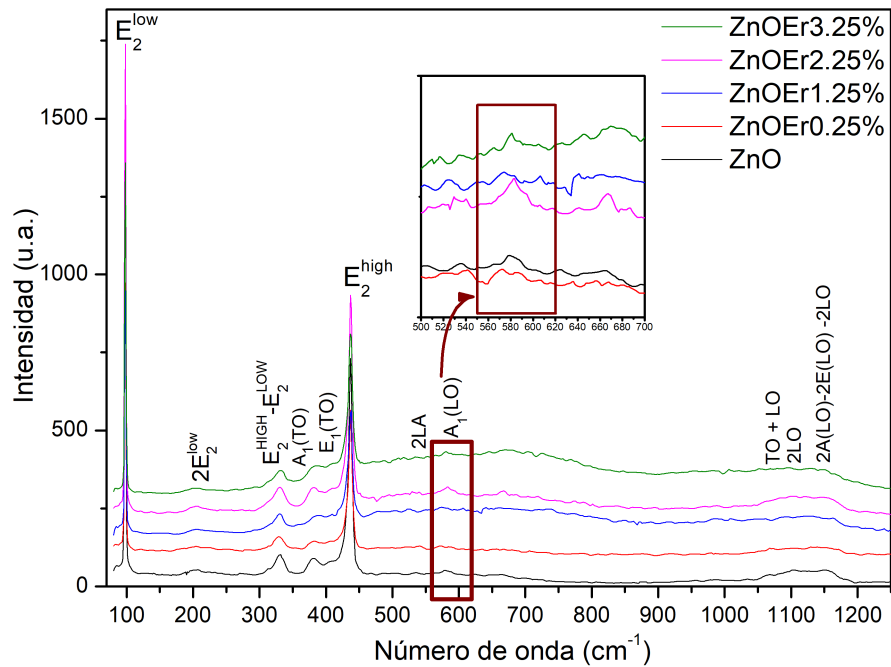


Figura 4.8: Espectro Raman del ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$  a diferentes concentraciones.

Ahora bien, como se observaron variaciones en la intensidad del pico en 378  $\text{cm}^{-1}$ , el cual fue asignado al modo  $A_1(\text{TO})$ , pudo haber sido originado por una superposición entre este pico y el modo ( $A_g + T_g$ ) del  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , como lo sugirieron E. Gorohova et al. [51]. Para analizar la variación en

la intensidad del pico en  $378\text{ cm}^{-1}$ , se calculó el cociente entre la intensidad del pico característico del ZnO en  $436\text{ cm}^{-1}$  y la del pico en  $378\text{ cm}^{-1}$  en las diferentes concentraciones de  $\text{Er}^{3+}$ , como se muestra en la Figura 4.9. Los resultados muestran variaciones en los cocientes, siendo el valor mas pequeño en 1.25 % at. de  $\text{Er}^{3+}$ . El cociente aumenta para la concentración de 2.25 % y vuelve a disminuir para 3.25 % , estos valores son menores respecto al cociente del ZnO sin impurificar, como este cociente disminuye podemos darnos un indicio de que la intensidad en este pico va cambiando debido a la concentración. Lo que posiblemente podría indicar la presencia del  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

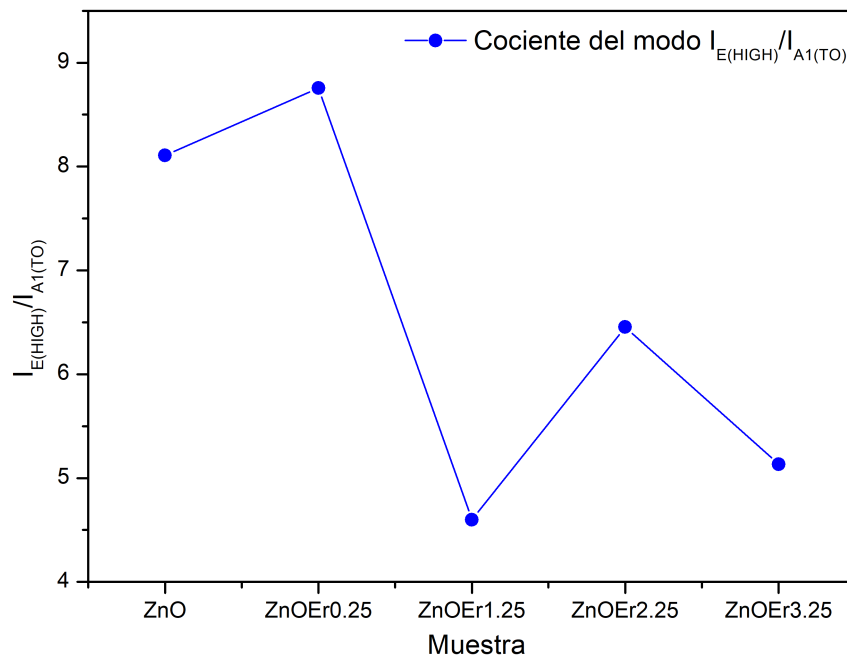


Figura 4.9: Cociente del modo vibracional  $E_2^{high}$  y  $A_1(\text{TO})$  de las muestras de ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$ .

Por otro lado, el pico localizado en  $577\text{ cm}^{-1}$ , el cual fue asociado al modo vibracional  $A_1(\text{LO})$ , está relacionado con la presencia de defectos puntuales en la estructura del ZnO. Para evaluar esta relación, se analizó el cociente entre las intensidades del modo  $E_2^{high}$  y el modo  $A_1(\text{LO})$ , como se muestra en la Figura 4.10. Donde, podemos observar que a partir de añadir el impurificante, el cociente comienza a disminuir, lo que nos indica un incremento en la intensidad del modo  $A_1(\text{LO})$ .

Esto sugiere que probablemente existan defectos en el ZnO debido a la incorporación del erbio. Para las concentraciones de 1.25 % at. y 3.25 % at. la disminución es más notable. Sin embargo, en la muestra con 2.25 % at., este comportamiento es similar al observado en la distancia interplanar (4.3), ya que la distancia aumenta, probablemente hay una menor cantidad de defectos o tensión que relajan la compresión en la red.

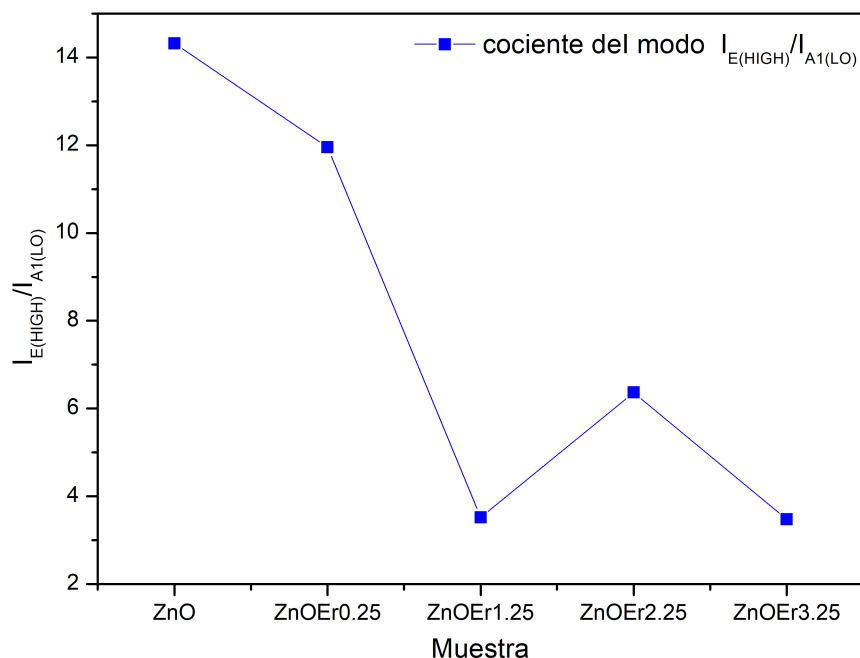


Figura 4.10: Cociente del modo vibracional  $E_2^{high}$  y  $A_1(LO)$ .

Por otro lado, Pradhan et al. [48], observan que debido a la incorporación del  $Er^{3+}$  en el ZnO, se vuelve más intenso el pico ubicado en  $581\text{ cm}^{-1}$ , el cual atribuyen con la presencia de vacancias de oxígeno. En la muestra de ZnO con 2.25% at. de erbio, se detectó un pico cercano a este valor (ver el recuadro ampliado en la Figura 4.11)

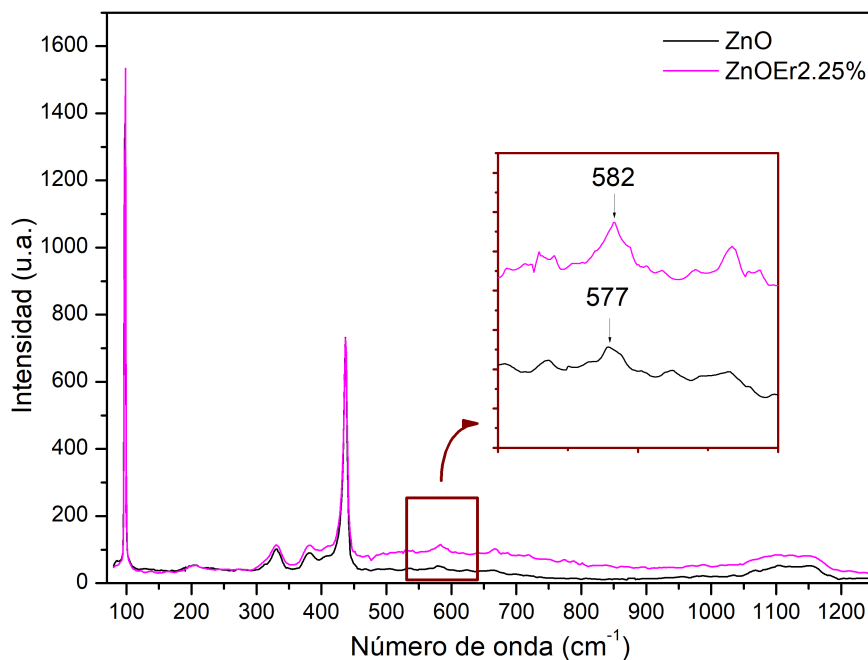


Figura 4.11: Espectros de las muestras de ZnO y ZnO con 2.25% at. de erbio. En el recuadro ampliado (inset) se observa la formación del pico en  $582\text{ cm}^{-1}$ .

La presencia de este pico probablemente se deba con la formación de defectos, como las vacancias de oxígeno. Por lo anterior, podemos decir que lo observado en Raman tiene relación con lo analizado en rayos-X, dándonos una mayor evidencia de que la incorporación del erbio en el ZnO altera la estructura cristalina provocando defectos, particularmente las vacancias de oxígeno.

#### 4.2.2. ZnO impurificado con Zr

Se presenta a continuación el espectro Raman del ZnO y ZnO impurificado con  $Zr^{4+}$  bajo las concentraciones empleadas. También, se mencionan los modos vibracionales característicos del óxido de zirconio  $ZrO_2$ , para identificar la posible presencia de alguna de sus fases.

El  $ZrO_2$  presenta tres fases características: monoclinica, tetragonal y cúbica [52]. Entre ellas, la más estable es la fase monoclinica. Sin embargo, algunos estudios han reportado la obtención simultánea de las fases monoclinica y tetragonal bajo las mismas condiciones de síntesis [7]. También, en un trabajo reportado por Basahel et al. [52] obtienen las tres fases del  $ZrO_2$  donde, en particular la fase cúbica se obtiene a temperaturas relativamente bajas. Por lo anterior, es probable que se puedan observar alguna de estas fases en nuestro material, ya que hay parámetros en la síntesis que son similares a las nuestras.

De acuerdo con la literatura a bajas temperaturas la fase estable del  $ZrO_2$  es la monoclinica con grupo espacial ( $P2_1/c$ ). Según G. Pezzotto et al. [53] esta fase presenta 18 modos vibracionales, clasificados como:

$$\Gamma = 9A_g + 9B_g$$

ellos reportan las siguientes frecuencias localizadas en 181, 190, 224, 305, 334, 347, 385, 476, 502, 536, 556, 616, 634 y 708  $cm^{-1}$  y asignadas a los modos,  $A_g$  y  $B_g$  [53]. Resultados similares han sido reportados por Bauer et al. [54] e Ishigame et al. [55]. Por otro lado, para la fase tetragonal con grupo espacial ( $P4_1/nmc$ ) se predicen los siguientes 6 modos vibracionales [53]:

$$\Gamma = 1A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$$

De acuerdo con G. Pezzotto et al. [53] fueron localizados en 145, 259, 323, 464, 606 y 637  $cm^{-1}$  y atribuidos a los modos  $E_g$ ,  $A_g$  y  $B_g$ . Mismos que fueron reportados por Bauer et al. [54] e Ishigame et al. [55]. Respecto a la fase cúbica del  $ZrO_2$ , Phillippi et al. [56] asignó las siguientes frecuencias 150, 250, 360, 480 y 625  $cm^{-1}$  con dicha fase. Por otro lado, según lo reportado por Gazzoli et al. [57] asignó las siguientes frecuencias 155, 278, 367, 579 y 617  $cm^{-1}$  con la fase cúbica del  $ZrO_2$ .

Teniendo en cuenta lo anterior, se analizó el espectro Raman del ZnO impurificado con las diferentes concentraciones de  $Zr^{4+}$  como se ilustra en la Figura 4.12. En donde, se pueden identificar los modos mas intensos que corresponden al  $E_2^{low}$  y  $E_2^{high}$  los cuales fueron asociados previamente al ZnO, esto puede sugerir que la estructura fue obtenida tras la impurificación del  $Zr^{4+}$ .

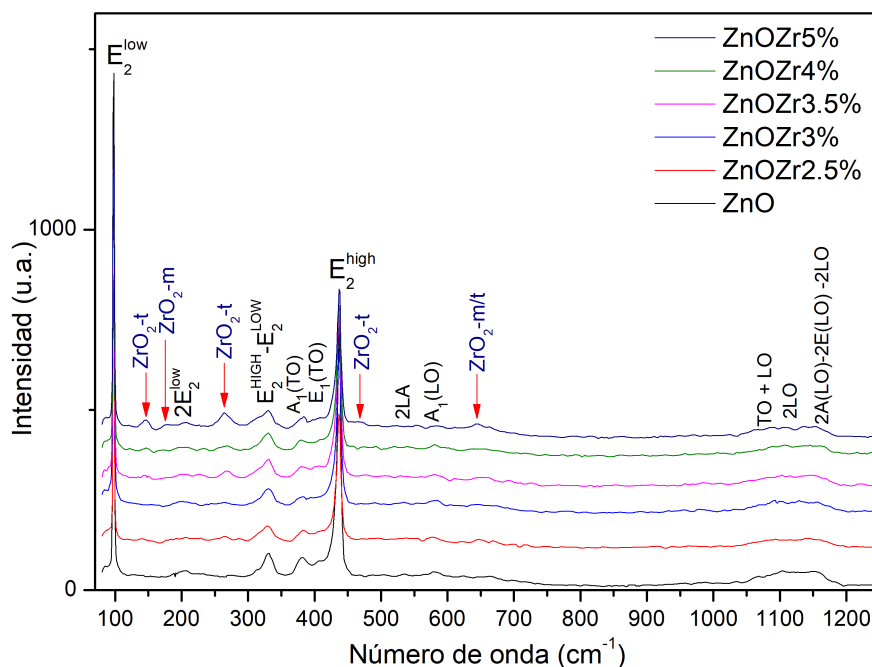


Figura 4.12: Espectro Raman del ZnO impurificado con  $Zr^{4+}$  a diferentes concentraciones.

Por otra parte, se observaron picos que no se asocian con los modos vibracionales del ZnO. Estos picos comienzan a manifestarse a partir del 3.5% at. de  $Zr^{4+}$ , los cuales fueron situados en las frecuencias de 144, 171, 264, 467 y 642  $cm^{-1}$ . Con base en estudios previos, se elaboró la Tabla 4.5, en la cual se indican las fases del  $ZrO_2$  (monoclínica m y tetragonal t) asociadas a dichas frecuencias, según diversos autores.

Tabla 4.5: Referencias (m-monoclínica / t-tetragonal)

Frecuencia ( $cm^{-1}$ )	[54]	[52]	[58]	[53]	[59]	[60]	[61]	[7]	[62]
144		t	t	t	t	t	t	t	t
171	m		m		m		m	m	m/t
264	t			t	t		t	t	t
467	t			t				m/t	
642	t					t		m/t	t

Debido a las observaciones en el espectro Raman de la Figura 4.12 podemos asumir que las fases que se observan pertenecen a la fase monoclínica y tetragonal del  $ZrO_2$ . Siendo mas notorios en un

5 % at. muy probable porque es la concentración mas alta. Por otro lado, podemos descartar que los picos puedan asociarse con la fase cúbica ya que en las frecuencias en donde están reportados no coinciden con las observadas [56, 57].

Para verificar la presencia de defectos, se calculó el cociente entre la intensidad del modo  $E_2^{\text{high}}$  y el modo  $A_1(\text{LO})$ . Como se ilustra en la Figura 4.13 donde éste cociente varía en función de la concentración de  $\text{Zr}^{4+}$ .

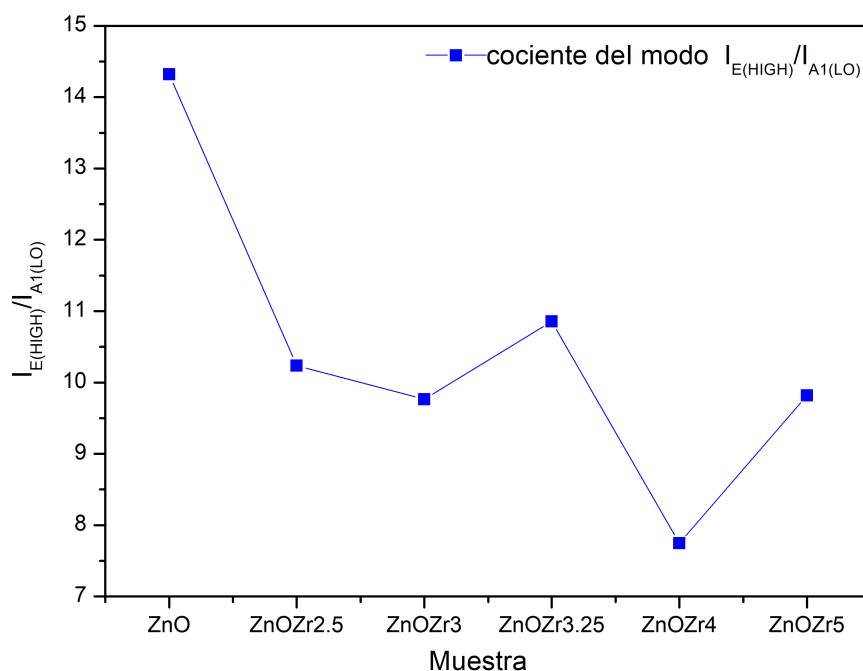


Figura 4.13: Cociente del modo vibracional  $E_2^{\text{high}}$  y  $A_1(\text{LO})$  de las muestras de ZnO impurificado con  $\text{Zr}^{4+}$ .

Se puede observar un cambio significativo tras la incorporación del impurificante. En las muestras con concentraciones de 2.25 % at. y 3 % at., se observa un aumento en la intensidad del modo  $A_1(\text{LO})$ , lo que sugiere la posible formación de defectos. En cambio, para una concentración de 3.5 % at., disminuye la intensidad. En la muestra con una concentración de 4 % at., se registra la mayor intensidad del modo  $A_1(\text{LO})$  y en la muestra con una concentración de 5 % at. el cociente aumenta, probablemente podría estar asociado a que hay una menor cantidad de defectos.

### 4.2.3. ZnO impurificado con Er y Zr

En esta sección se presenta el espectro Raman del ZnO y del ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ . La concentración de  $\text{Er}^{3+}$  se mantuvo constante, mientras que la cantidad de  $\text{Zr}^{4+}$  fue variada. Con

base en los resultados previos presentados en las secciones 4.2.1 y 4.2.2, se identificaron picos no asociados al ZnO, los cuales podrían corresponder a los modos vibracionales del  $\text{Er}_2\text{O}_3$  ó  $\text{ZrO}_2$ .

La Figura 4.14 muestra el espectro Raman del ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ . En primer lugar, se identificaron los modos característicos del ZnO, el modo  $E_2^{\text{low}}$  fue situado en  $98 \text{ cm}^{-1}$  y el modo  $E_2^{\text{high}}$  fue localizado en  $438 \text{ cm}^{-1}$ , ambos fueron detectados en todas las muestras impurificadas.

Se pudo observar, que a partir de la muestra con una concentración de 3.5% at. de zirconio incrementa la intensidad del modo  $E_2^{\text{high}}$  superando la intensidad del modo  $E_2^{\text{low}}$ . De igual forma, se identificaron bandas en los espectros con intensidades superiores a las de los modos característicos del ZnO, localizados en las frecuencias de 190, 273, 325, 406, 500, 543, 641, 855 y  $1064 \text{ cm}^{-1}$ . Algunas de las intensidades de estas frecuencias superan tanto al modo  $E_2^{\text{low}}$ , como  $E_2^{\text{high}}$ . Este comportamiento no se había observado previamente en las muestras impurificadas únicamente con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ .

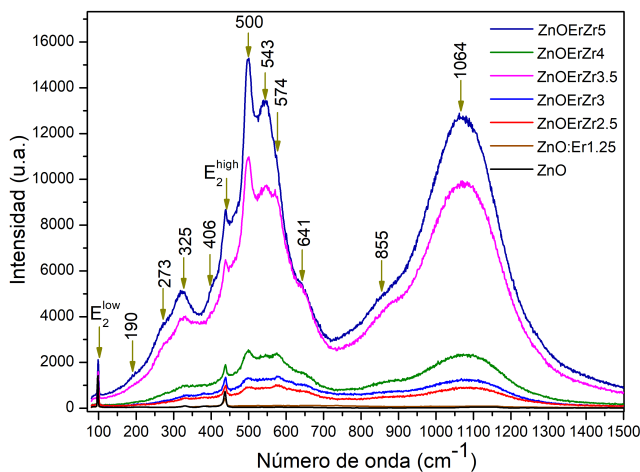


Figura 4.14: Espectro Raman del ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ .

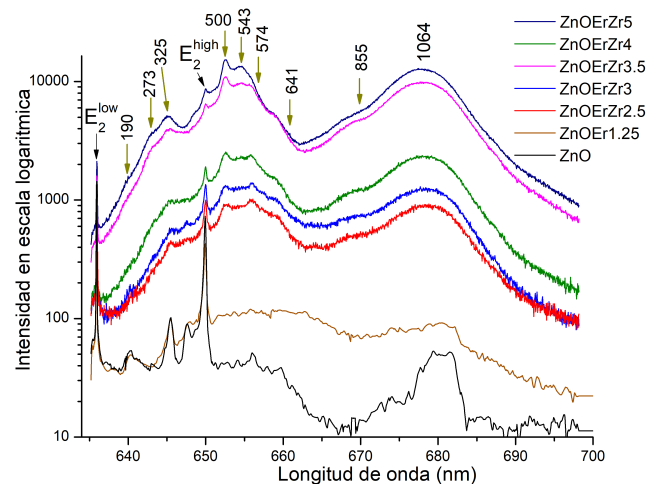


Figura 4.15: Espectro Raman del ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$  en escala logarítmica.

El cambio en los espectros es evidente, como se muestra en la Figura 4.15, ya que a partir de las muestras con erbio y zirconio comienzan a notarse formas distintas al espectro Raman del ZnO sin impurificar, presentándose bandas más anchas. Además, se observa un cambio en la secuencia de intensidades; partiendo del ZnO las intensidades aumentan conforme incrementa la concentración de zirconio.

Asimismo, en la Figura 4.15 se presenta la intensidad en escala logarítmica con el objetivo de resaltar las diferencias ya que en la Figura 4.14 los cambios no son tan notorios. Lo observado en la

Figura 4.15 nos lleva a considerar que, posiblemente no estemos observando una señal Raman, dado que esta suele ser mucho más débil en comparación con otras señales, como la de luminiscencia [63].

Por otro lado, respecto a lo observado en la Figura 4.14 inicialmente se supuso que el espectro surgía por la superposición de las frecuencias correspondientes al ZnO y al ZrO<sub>2</sub>. Este hecho se basó en lo reportado por Calleja et al. [64], quienes describen que los intervalos de 200–400 cm<sup>-1</sup> y 1000–1200 cm<sup>-1</sup> en el espectro Raman del ZnO presentan comportamientos similares a los de la Figura 4.14. Además, Siu et al. [61] reportan picos intensos en los intervalos de 500–600 cm<sup>-1</sup> y 1000–1100 cm<sup>-1</sup> para el ZrO<sub>2</sub>, lo que reforzaba más la idea de una superposición de las frecuencias. Sin embargo, en otros estudios. He et al. [65] observaron un espectro Raman con un comportamiento similar al obtenido en la Figura 4.14, con bandas en 143, 264, 320, 463 y 553 cm<sup>-1</sup>, las cuales asignaron a fases del ZrO<sub>2</sub>, el cual fue impurificado con erbio e itrio.

Estos trabajos, consideraron la emisión del erbio en el intervalo de 640–680 nm. Luego, al observar que los modos vibracionales del ZrO<sub>2</sub> suelen encontrarse por debajo de 800 cm<sup>-1</sup> (alrededor de 667 nm), concluyeron que las bandas detectadas se debían a la superposición entre la fluorescencia del erbio y la señal Raman.

Este comportamiento también fue reportado por Boissonnet et al. [66], quienes también estudiaron el ZrO<sub>2</sub> impurificado con erbio e iterbio, encontrando bandas con valores cercanos a los de la Figura 4.14, asignándolas a las fases del ZrO<sub>2</sub>. De igual manera, atribuyen este comportamiento con la superposición entre la fluorescencia del erbio y la señal Raman.

Con el fin de comprobar si en nuestras muestras se presenta el mismo fenómeno, se realizó la conversión de número de onda a longitud de onda como se muestra en el eje horizontal de la Figura 4.15. Donde, estas longitudes de onda se encuentran dentro del rango de emisión del erbio en (630–690 nm), específicamente asociado a la transición  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  del Er<sup>3+</sup>, lo que apoya la idea de que en el espectro se observa una superposición entre la fluorescencia del erbio y la señal Raman del ZrO<sub>2</sub>.

Además, el hecho de que la señal Raman suele ser menos intensa que la de luminiscencia refuerza esta interpretación, como se aprecia en la Figura 4.15, donde la emisión dominante parece corresponder a la fluorescencia del Er<sup>3+</sup> [63]. Con base en lo anterior, se puede concluir que efectivamente está presente el ZrO<sub>2</sub>, lo cual concuerda con lo observado en el análisis de difracción de rayos-X (ver Figura 4.4).

Asimismo, dado que se detecta la presencia tanto de ZnO como de  $\text{ZrO}_2$ , los datos sugieren que la incorporación del erbio se favoreció más en la matriz del  $\text{ZrO}_2$ . Por lo tanto, lo que se observa en el espectro de la Figura 4.14 podría atribuirse a la superposición entre la fluorescencia del  $\text{Er}^{3+}$  y la señal Raman del  $\text{ZrO}_2$ , en lugar de una contribución con el ZnO.

### 4.3. Espectroscopia Fotoluminiscente PL

A continuación, se presenta el análisis de espectroscopia fotoluminiscente de las muestras de ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$  y del ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ . Este estudio nos brindará información sobre la calidad del ZnO como matriz para la incorporación del  $\text{Er}^{3+}$ , así como las transiciones intra-electrónicas características del  $\text{Er}^{3+}$ . También, se examinarán las propiedades fotoluminiscentes al incorporar el  $\text{Zr}^{4+}$  y el  $\text{Er}^{3+}$  en la misma matriz. Además, se estudiarán los fenómenos fotoluminiscentes down-shifting y up-conversion. Primero, se estudiará el fenómeno up-conversion en el ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$ , y posteriormente el análisis down-shifting, y finalmente, se realizará el mismo análisis para el ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ .

Las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron con un espectrofluorómetro Edinburgh FLS 1000 con una fuente de excitación de 980 nm.

#### 4.3.1. ZnO impurificado con Er

#### 4.3.2. Proceso de Up-conversion o Anti-Stokes

En la figura 4.16, se muestra el espectro fotoluminiscente del ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$ , bajo una excitación de 980 nm analizando parte de la región del espectro visible (515 a 700 nm). Primero se identificaron las posiciones con mayor intensidad. En el intervalo de 515–570 nm (verde), los picos más intensos se ubicaron en 525,536 y 548 nm, los cuales corresponden a las siguientes transiciones intraelectrónicas  ${}^4H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (525-536 nm),  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (548 nm) del  $\text{Er}^{3+}$  [17, 67].

En esta región, la tendencia en el incremento de la intensidad aumentaba respecto a la concentración de Er. Sin embargo, para una concentración de 2.25 at% se observa una intensidad mayor que la de 3.25 at. %, lo que podría sugerir que en esta concentración hay un exceso de  $\text{Er}^{3+}$  y posiblemente ocurre el fenómeno de quenching [68]. El cual se presenta cuando hay demasiados iones de  $\text{Er}^{3+}$  en el material. Al estar muy cerca unos de otros, pueden transferirse energía entre ellos sin emitir luz, lo que provoca que parte de esa energía se pierda en procesos no radiativos. Por esta razón, en lugar de aumentar la intensidad disminuye cuando la concentración incrementa.

Por otro lado, en el intervalo de 630–700 nm (rojo), se identificó el pico mas intenso correspondiente a la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (663 nm) del  $\text{Er}^{3+}$  [17, 67]. En esta región, se observa una notable intensidad de emisión en las muestras con concentraciones de 1.25 % at. y 3.25 % at. en

comparación con las muestras impurificadas con 0.25 % at. y 2.25 % at. Cuyas intensidades son considerablemente menores.

Los altos valores en las intensidades para las muestras con 1.25 % y 3.25 %, aparentemente influyan en los espectros Raman (ver Figura 4.8), ya que en estos espectros, el pico máximo de la transición del erbio  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (663 nm), coincide con el número de onda del espectro Raman de la Figura 4.8.

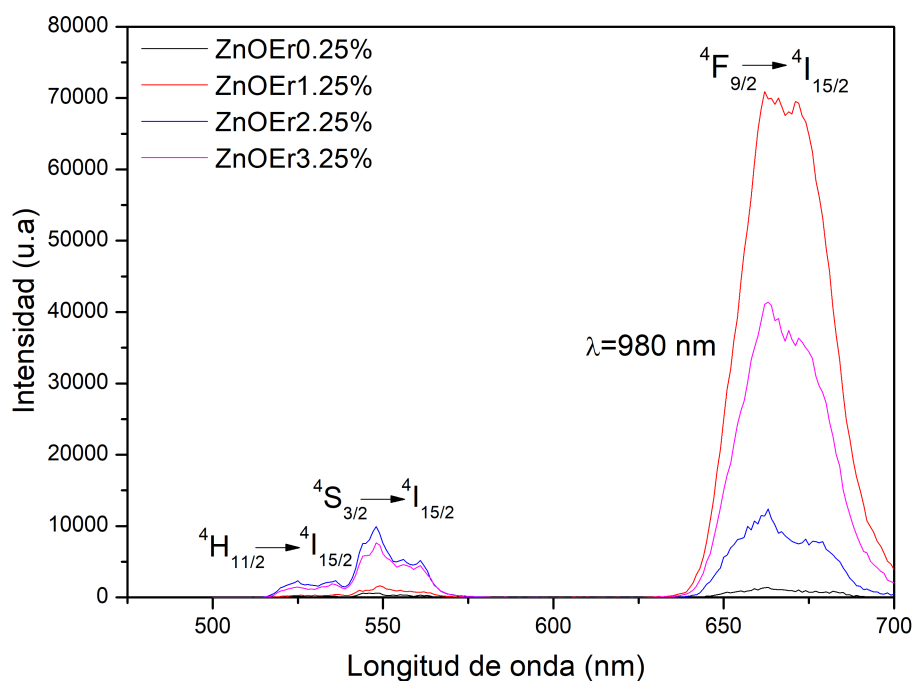


Figura 4.16: Fotoluminiscencia del ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$  en la región visible.

En general, podemos afirmar que se ha observado el fenómeno up-conversión, siendo la muestra con 1.25 % at. la que presenta mayor intensidad en toda esta región (515-700 nm). La intensidad observada en esta emisión (Figura 4.16) podría estar relacionada con la formación de complejos de  $\text{ErO}_6$ , los cuales, debido al entorno local del ion erbio, favorecen sus transiciones luminiscentes. Este fenómeno ha sido reportado por L. Xiao [67], quienes observaron que la emisión dominante en su espectro se encuentra en el intervalo de 630–690 nm (rojo), atribuyéndola a la presencia de estos grupos. Un comportamiento similar fue descrito por Han et al. [17], quienes también relacionan dicha emisión con la formación de  $\text{ErO}_6$ .

Con la evidencia estructural obtenida mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman, sugiere que los iones de  $\text{Er}^{3+}$  se incorporan al entorno cristalino del ZnO, tanto de forma intersticial como posiblemente sustitucional en lugar de los iones de  $\text{Zn}^{2+}$ . Estos defectos estructurales compiten entre sí, promoviendo la formación de grupos de pseudo-octaedros de  $\text{ErO}_6$ , los cuales han sido

reportados en la literatura como ópticamente activos [17, 67]. Su simetría favorece la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , correspondiente a una emisión en 663 nm [17, 67]. Por otro lado, a medida que aumenta la concentración de impurezas, los iones de  $\text{Er}^{3+}$  tienden a ocupar intersticios generados por vacancias de  $\text{Zn}^{2+}$ , lo que conduce a la formación de pseudo-tetraedros  $\text{ErO}_4$ , los cuales no presentan actividad óptica significativa.

En la Figura 4.17, se presenta el diagrama de niveles de energía del ion  $\text{Er}^{3+}$  bajo excitación de 980 nm. Los iones  $\text{Er}^{3+}$  se excitan desde el estado fundamental  ${}^4I_{15/2}$  hacia niveles superiores, alcanzando eventualmente el nivel  ${}^4F_{7/2}$ . Desde este nivel, la relajación no radiativa conduce a los estados  ${}^4H_{11/2}$  y  ${}^4S_{3/2}$ , que al regresar al estado fundamental  ${}^4I_{15/2}$  emiten en la región verde alrededor de 525 nm ( ${}^4H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) y 545 nm ( ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ). De manera similar, puede ocurrir una relajación no radiativa hacia el nivel  ${}^4F_{9/2}$ , que al volver al estado fundamental produce una emisión en la región roja alrededor de 660 nm ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ).

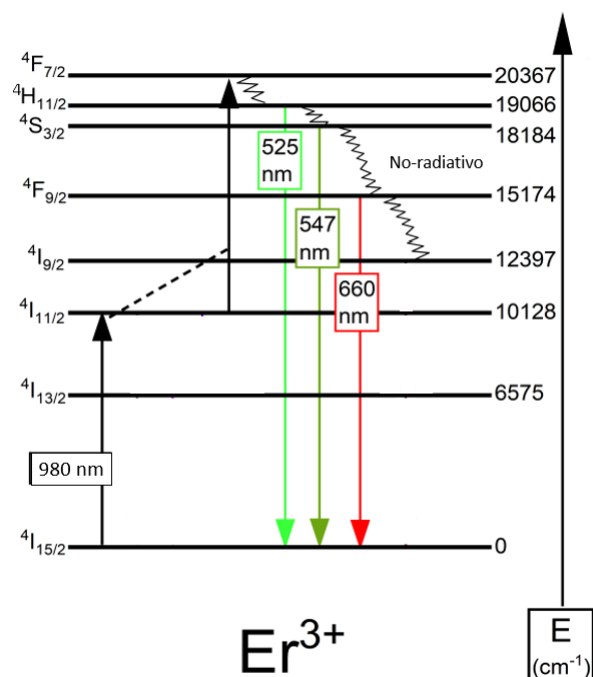


Figura 4.17: Esquema de las transiciones intraelectronicas del  $\text{Er}^{3+}$ ,  ${}^4H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (525-536 nm),  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (548 nm),  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (663 nm) [69].

### 4.3.3. Fenómeno Downshifting en la región infrarroja

En la figura 4.18 se muestra el espectro en la región infrarroja (1430-1650 nm), donde la emisión más intensa se localiza en 1535 nm, correspondiente a la transición  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  del erbio [70, 71]. En esta región, la tendencia en la intensidad es similar a la observada en la transición  ${}^4H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (525-536 nm),  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (548 nm) (ver Figura 4.16). De acuerdo con la Figura 4.18, podemos decir que se observa el efecto down-shifting, siendo la muestra con 2.25 at. % la que presenta la mayor intensidad.

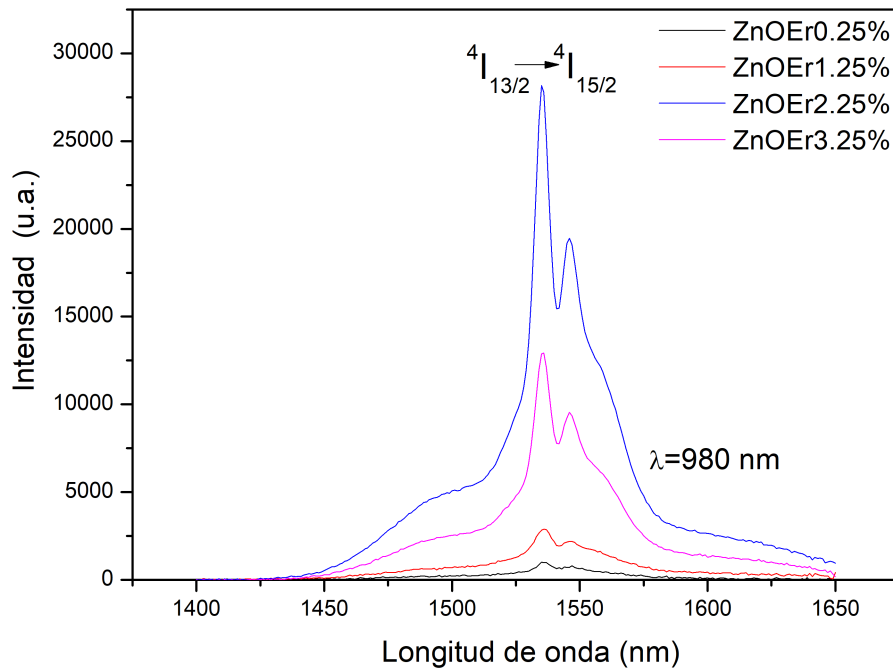


Figura 4.18: Fotoluminiscencia del ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$  en la región Infrarroja.

En la misma figura se observa la presencia de dos picos, siendo el máximo en 1535 nm correspondiente a la transición  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  del erbio. El de hecho de observar otros picos y desdoblamientos, posiblemente se relacione con el efecto Stark. Este fenómeno suele suceder debido al campo eléctrico que se genera cuando el ion (erbio) se encuentra en un entorno cristalino debido a su incorporación [70, 71].

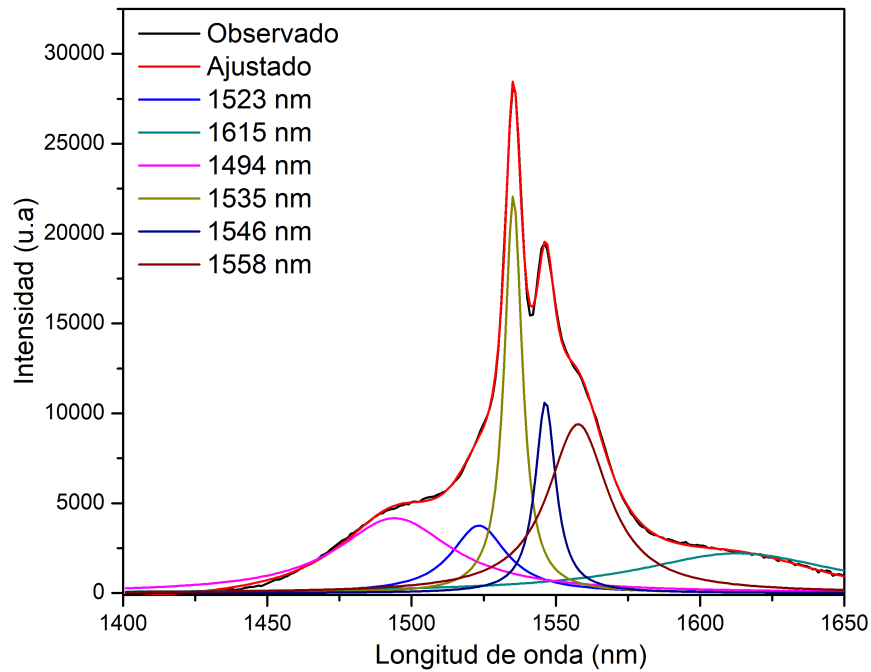


Figura 4.19: Deconvolución.

El espectro de la Figura 4.18, donde se muestra la emisión en la región del infrarrojo cercano correspondiente a la transición  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (1550 nm) del erbio, fue deconvolucionado dando como resultado los siguientes picos (1523, 1615, 1494, 1535, 1546 y 1558 nm), como se muestra en la Figura 4.19. Este desdoblamiento es una evidencia de la división de un nivel en varios subniveles debido a la interacción del  $\text{Er}^{3+}$  con el campo cristalino. Este resultado es consistente con predicciones teóricas [72], del cual podemos asumir que los iones  $\text{Er}^{3+}$  incorporados en el ZnO tienden a estabilizarse formando clusters  $\text{ErO}_6$  que sufren un cambio en la simetría desde una geometría octaédrica hacia un pseudo-octaedro. La presencia de estos picos podría interpretarse como la deformación del entorno, donde permite las transiciones intra-electrónicas del erbio.

En la Fig. 4.20 se muestra el diagrama de niveles correspondiente a las transiciones intra-electrónicas del  $\text{Er}^{3+}$  bajo una excitación de 980 nm. Los electrones son promovidos desde el nivel fundamental  ${}^4I_{15/2}$  hasta el nivel excitado  ${}^4I_{11/2}$ , desde el cual se relajan de manera no-radiativa hacia el nivel  ${}^4I_{13/2}$ . A partir de este estado, ocurre la transición radiativa  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , que se manifiesta como emisión en el infrarrojo cercano alrededor de 1535 nm. El espectro característico de esta emisión presenta un desdoblamiento en varios niveles atribuidos a la degeneración de los niveles del  $\text{Er}^{3+}$  bajo el efecto del campo cristalino de la matriz de ZnO.

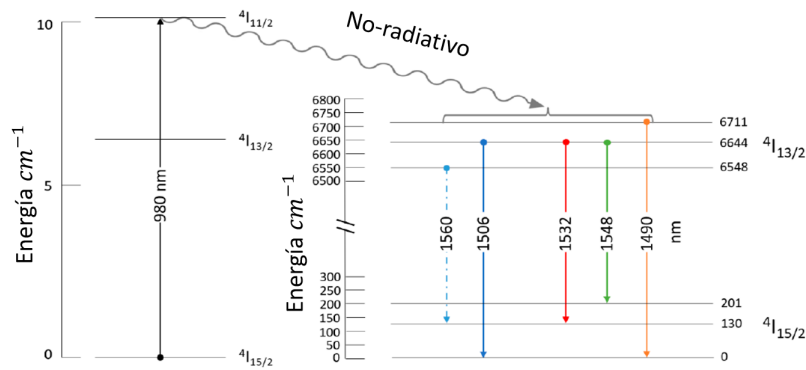


Figura 4.20: Transiciones intra-electronicas del Er<sup>3+</sup>,  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (1535 nm) [73].

#### 4.3.4. ZnO impurificado con Er y Zr

#### 4.3.5. Proceso de Up-conversion o Anti-Stokes

En la figura 4.21, se muestra el espectro luminiscente del ZnO impurificado con Er<sup>3+</sup> y Zr<sup>4+</sup>, dejando fija la concentración de erbio y variando solamente la de zirconio. Bajo una excitación de 980 nm, se hizo el análisis para la región de 515 a 700 nm. En este espectro se pueden observar las emisiones correspondientes al erbio, primero para el intervalo de 515-570 nm, se identificaron las emisiones máximas, las cuales corresponden a las transiciones  ${}^4H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (525-536 nm),  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (548 nm) del Er<sup>3+</sup> [74, 75]. Mientras que para el intervalo en 630-700 nm, se identificaron las emisiones máximas que corresponden a la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (656, 662 y 678 nm) del Er<sup>3+</sup> [74, 75].

Podemos identificar que la emisión dominante en este intervalo fue en 663 nm (rojo) que corresponde a la muestra con 5% de Zr. Mientras que en 548 nm (verde), la muestra con la mayor emisión fue con 4% de Zr. En ambos intervalos no hubo una secuencia en el incremento de las intensidades. Por otro lado, en este mismo espectro, para las muestra con 5% at. de Zr, se observan emisiones máximas correspondientes a la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (rojo). Para las muestras restantes, podemos asumir que debido a que hay menos concentración de Zr, se formen menos cristales de ZrO<sub>2</sub>, y entonces las emisiones correspondan al ZnO impurificado con erbio. Para las muestras con 3.5% y 5% at. de Zr, la transición en  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (rojo) fue muy intensa, por lo que su luminiscencia intervino en el espectro Raman, como se discutió anteriormente (Figura 4.14). Se asume que los defectos generados por vacancias de Zn<sup>2+</sup> compiten con la incorporación de los iones Er<sup>3+</sup> y Zr<sup>4+</sup> en la estructura del ZnO. Dada la valencia de estos iones, es más probable que se incorporen de forma intersticial, en lugar de sustituir directamente a los iones Zn<sup>2+</sup>. Esta incorporación

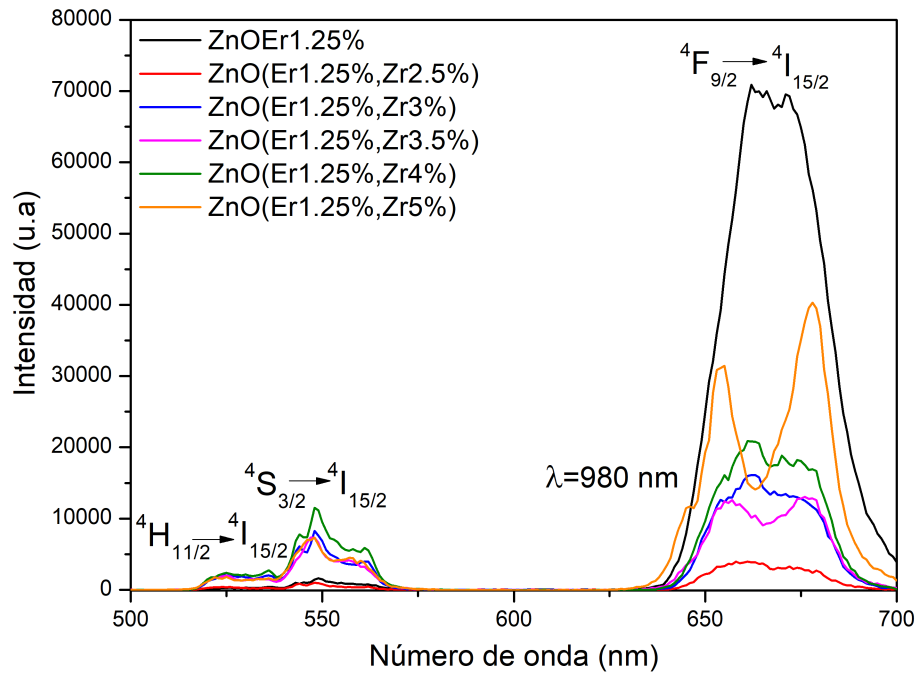


Figura 4.21: Fotoluminiscencia del ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$  en la región visible.

intersticial favorece la formación de pseudo-tetraedros  $\text{ErO}_4$ , los cuales no son ópticamente activos, lo que conlleva a una disminución en la intensidad luminiscente del proceso de up-conversion. A medida que se incrementa la concentración de  $\text{Zr}^{4+}$ , se observa un desdoblamiento en la emisión correspondiente a la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , fenómeno que ha sido reportado en la literatura. Esto sugiere que el entorno cristalino modificado por la presencia de  $\text{Zr}^{4+}$  induce el desdoblamiento de dicho nivel energético. En conjunto, estos resultados respaldan la incorporación simultánea de los iones  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$  en la estructura del ZnO, lo cual también podría estar relacionado con los cambios observados en la dispersión Raman.

Retomando la Figura 4.17, la cual se mostró anteriormente para mostrar las transiciones del erbio, nuevamente nos puede auxiliar para explicar las transiciones intra-electronicas del  $\text{Er}^{3+}$ . En donde; los iones del  $\text{Er}^{3+}$  se excitan desde el estado fundamental  ${}^4I_{15/2}$  hacia el nivel  ${}^4F_{7/2}$ . Desde este nivel, la relajación no radiativa conduce a los estados  ${}^2H_{11/2}$  y  ${}^4S_{3/2}$ , que al regresar al estado fundamental  ${}^4I_{15/2}$  emiten en la región verde alrededor de 525 nm ( ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) y 545 nm ( ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ). De manera similar, puede ocurrir una relajación no radiativa hacia el nivel  ${}^4F_{9/2}$ , que al volver al estado fundamental produce una emisiones en 656, 662, 678 nm ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ).

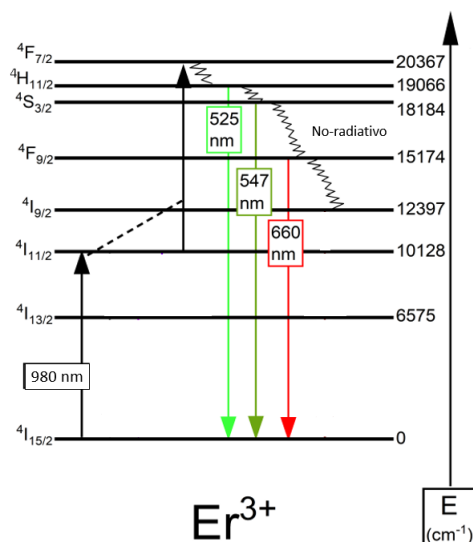


Figura 4.17: Esquema de las transiciones intraelectrónicas del  $\text{Er}^{3+}$ .

#### 4.3.6. Downshifting en la región infrarroja

En la Figura 4.22 se muestra el espectro fotoluminiscente, para la región infrarroja (1430-1650 nm), donde la máxima emisión fue identificada en 1535 nm correspondiente a la transición  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  del erbio [74, 75]. Se observó que la muestra con mayor intensidad corresponde a la impurificada con 5% de Zr. También, se identificó que la tendencia en el incremento de la intensidad fue similar al de la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$  ( ver Figura 4.21).

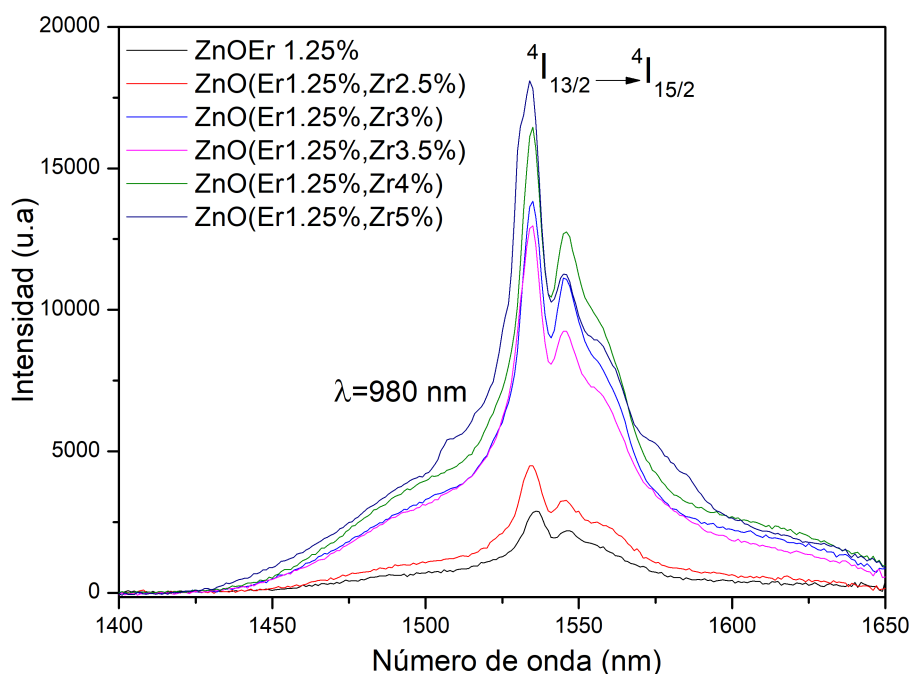


Figura 4.22: Fotoluminiscencia del ZnO impurificado con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$  en la región Infrarroja.

La impurificación con  $Zr^{4+}$  induce una modificación significativa del entorno cristalino local del ion  $Er^{3+}$ . En el espectro de luminiscencia se observa un desdoblamiento Stark más pronunciado, evidenciado por la aparición de picos adicionales. Este comportamiento podría ocurrir porque al sustituir parcialmente  $Zn^{2+}$  por  $Zr^{4+}$ , la diferencia de carga y de radio iónico del  $Zr^{4+}$  provoca un desajuste en la red cristalina. Dicho desajuste desplaza a los oxígenos vecinos de sus posiciones ideales, generando una mayor distorsión local en torno al  $Er^{3+}$ . Dicha distorsión adicional genera un campo cristalino de simetría aún más baja [72]. Como consecuencia, los niveles del  $Er^{3+}$  experimentan un desdoblamiento más efectivo, lo que se refleja en las características espectrales observadas. Este efecto es consistente con las modificaciones estructurales registradas en los espectros Raman, lo que respalda la influencia que se tiene tanto del  $Er^{3+}$  como del  $Zr^{4+}$  en la distorsión de la red.

Retomando la Fig. 4.20 se puede explicar el mecanismo de los niveles en la región infrarroja. En donde, los electrones son excitados desde el nivel fundamental  $^4I_{15/2}$  hasta el nivel excitado  $^4I_{11/2}$ , desde el cual se relajan de manera no-radiativa hacia el nivel  $^4I_{13/2}$ . Dando emisiones en esta región  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , que se observa como emisión en el infrarrojo cercano alrededor de 1535 nm.

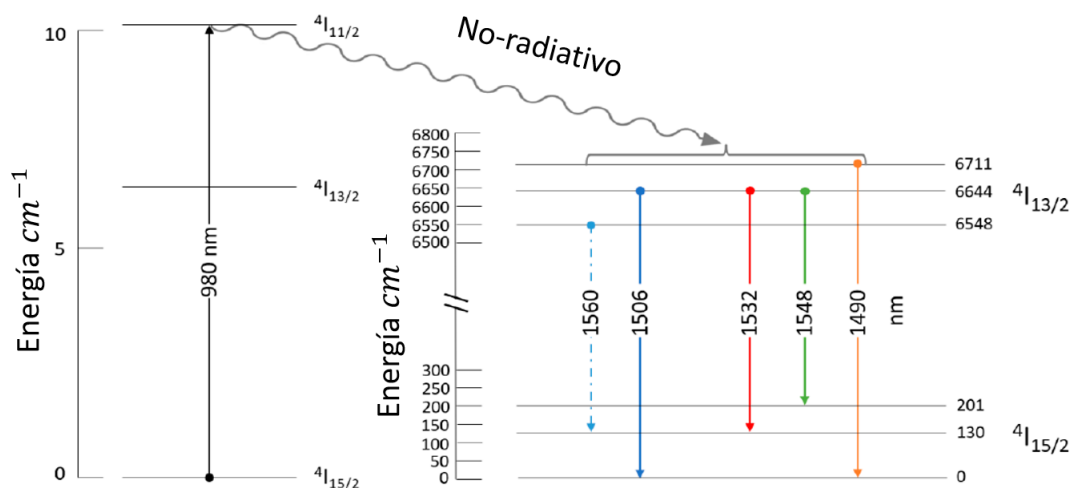


Figura 4.20: Transiciones intra-electrónicas del  $Er^{3+}$ .

# Capítulo 5

## Conclusiones

- Mediante el método sol-gel se obtuvieron polvos de ZnO, ZnO:Er y ZnO:Er impurificado con Zr con un tratamiento térmico a 700 °C. A través de difracción de rayos X se identificó que todas las muestras presentan una estructura hexagonal wurtzita con crecimiento preferencial en el plano (101). En la muestra impurificada con 5 % at. de Zr, se detectó presencia de la fase tetragonal del ZrO<sub>2</sub>.
- A partir de espectroscopia Raman se identificaron los modos correspondientes al ZnO, así como también la presencia de picos asociados a múltiplos de fonones. Además, se observaron cambios en las intensidades del modo  $A_1(\text{LO})$  el cual se encuentra asociado a la presencia de defectos en la estructura del ZnO. En las muestras impurificadas con Zr se identificaron la presencia de modos asociados a las fases monoclinica y tetragonal del ZrO<sub>2</sub>.
- Los espectros de Fotoluminiscencia de las muestras de ZnO:Er y ZnO:Er impurificado con Zr se observó el fenómeno de up-conversion bajo la excitación de 980 nm. En las muestras impurificadas con Er se observaron emisiones en la región verde (525-548 nm) y roja (663 nm). La muestra de ZnO impurificada con 1.25 % at. de Er fue la que presentó una mayor intensidad en la emisión roja, por lo cual ésta se impurificó con 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 y 5.0 % at. de Zr observándose que la incorporación de Zr atenúa la intensidad de los picos asociados al up-conversion, lo cual se atribuye a que el Er y Zr compiten en la incorporación en la matriz de ZnO.
- Los espectros de fotoluminiscencia de las muestras de ZnO impurificado con 1.25 % at. de Er y las muestras con la incorporación de 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 y 5.0 % at. de Zr se identificó

el fenómeno de down-shifting en la región infrarroja. En estos espectros fue evidente que la incorporación de Zr favoreció la emisión alrededor de 1535 nm. Además, también se observó un desdoblamiento de los picos atribuido a la formación de un pseudo-octaedro  $\text{ErO}_6$ .

# Capítulo 6

## Referencias

- [1] H. Morkoç y Ü. Özgür, *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. John Wiley & Sons, 2008.
- [2] M Ojeda M, V Rentería, J. Sánchez-Mondragón, D. A. May-Arrijoja, M Torres-Cisneros, M. Ojeda M y C Velásquez, “Effect of the erbium concentration in the luminescent properties of ZrO<sub>2</sub>,” *Computación y Sistemas*, vol. 23, n.º 1, págs. 21-25, 2019.
- [3] T. Jüstel, H. Nikol y C. Ronda, “New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 37, n.º 22, págs. 3084-3103, 1998.
- [4] M Bououdina, S Azzaza, R Ghomri, M. N. Shaikh, J. Dai, Y Song, W Song, W Cai y M Ghers, “Structural and magnetic properties and DFT analysis of ZnO:(Al, Er) nanoparticles,” *RSC Advances*, vol. 7, n.º 52, págs. 32931-32941, 2017.
- [5] Y. Sun, Z. Zhao, P. Li, G. Li, Y. Chen, W. Zhang y J. Hu, “Er-doped ZnO nanofibers for high sensibility detection of ethanol,” *Applied Surface Science*, vol. 356, págs. 73-80, 2015.
- [6] N.-E. Sung, K.-S. Lee e I.-J. Lee, “Structural characterization of Zr-doped ZnO films deposited on quartz substrates by reactive radio frequency magnetron co-sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 651, págs. 42-47, 2018.
- [7] M. Uribe López, M. Alvarez Lemus, M. Hidalgo, R López González, P Quintana Owen, S Oros-Ruiz, S. Uribe López y J. Acosta, “Synthesis and characterization of ZnO-ZrO<sub>2</sub> nanocomposites for photocatalytic degradation and mineralization of phenol,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2019, n.º 1, pág. 1015876, 2019.

- [8] V Gokulakrishnan, S Parthiban, K Jeganathan y K Ramamurthi, “Investigation on the effect of Zr doping in ZnO thin films by spray pyrolysis,” *Applied Surface Science*, vol. 257, n.º 21, págs. 9068-9072, 2011.
- [9] X. Zhang, S. Dong, X. Zhou, L. Yan, G. Chen, S. Dong y D. Zhou, “A facile one-pot synthesis of Er–Al co-doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic performance under visible light,” *Materials Letters*, vol. 143, págs. 312-314, 2015.
- [10] M. Robles-Águila, J. Luna-López, Á. D. Hernández De La Luz, J Martínez-Juárez y M. Rabanal, “Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO doped with Al<sup>3+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by a sol–gel method coupled with ultrasound irradiation,” *Crystals*, vol. 8, n.º 11, pág. 406, 2018.
- [11] C. Gorla, N. Emanetoglu, S Liang, W. Mayo, Y Lu, M Wraback y H Shen, “Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (0112) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition,” *Journal of Applied Physics*, vol. 85, n.º 5, págs. 2595-2602, 1999.
- [12] S. Jo, J. Lao, Z. Ren, R. Farrer, T Baldacchini y J. Fourkas, “Field-emission studies on thin films of zinc oxide nanowires,” *Applied physics letters*, vol. 83, n.º 23, págs. 4821-4823, 2003.
- [13] H. Yan, R. He, J. Johnson, M. Law, R. J. Saykally y P. Yang, “Dendritic nanowire ultraviolet laser array,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, n.º 16, págs. 4728-4729, 2003.
- [14] S. Sudjatmoko, W. Wirjoadi y B Siswanto, “Influence of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of ZnO: Al thin films,” *Atom Indonesia*, vol. 35, n.º 2, págs. 115-125, 2009.
- [15] H. Bian, S. Ma, G. Yang, H. Zhu, X. Xu, S. Yan, J. Gao y Z. Zhang, “The optical and electrical properties of ZnO: Zr films,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 672, págs. 20-26, 2016.
- [16] K. Yamaoka, Y. Terai, T. Yamaguchi, H. N. Ngo, T. Gregorkiewicz e Y. Fujiwara, “Metalorganic chemical vapor deposition of Er-doped ZnO thin films with 1.54  $\mu\text{m}$  photoluminescence,” en *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, vol. 165, 2009, pág. 012027.
- [17] H. Han, L. Yang, Y. Liu, Y. Zhang y Q. Yang, “Up-conversion luminescence switching in Er<sup>3+</sup>-containing ZnO nanoparticles through Li<sup>+</sup> co-doping,” *Optical Materials*, vol. 31, n.º 2, págs. 338-341, 2008.

- [18] H. Song e Y. J. Kim, “Characterization of luminescent properties of ZnO: Er thin films prepared by rf magnetron sputtering,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, n.º 13-15, págs. 3745-3748, 2007.
- [19] Y. Terai, K. Yamaoka, T. Yamaguchi e Y. Fujiwara, “Structural and luminescent properties of Er-doped ZnO films grown by metalorganic chemical vapor deposition,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 27, n.º 5, págs. 2248-2251, 2009.
- [20] S. Arya, P. Mahajan, S. Mahajan, A. Khosla, R. Datt, V. Gupta, S.-J. Young y S. K. Oruganti, “Influence of processing parameters to control morphology and optical properties of Sol-Gel synthesized ZnO nanoparticles,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 10, n.º 2, pág. 023 002, 2021.
- [21] M. Ermrich y D. Opper, *XRD for the Analyst: Getting Acquainted with the Principles*. PANalytical, 2013.
- [22] C. Kittel y P. McEuen, *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.
- [23] D. R. Askeland, W. J. Wright et al., *Ciencia e ingeniería de los materiales*. International Thomson Editores México, 1998, vol. 3.
- [24] B. G. Streetman, S. Banerjee et al., *Solid state electronic devices*. Prentice hall New Jersey, 2000, vol. 4.
- [25] G. V. Sarrigani e I. S. Amiri, *Willemite-Based Glass Ceramic Doped by Different Percentage of Erbium Oxide and Sintered in Temperature of 500-1100C: Physical and Optical Properties*. Springer, 2019.
- [26] R.-S. Liu, *Phosphors, up conversion nano particles, quantum dots and their applications*. Springer, 2017, vol. 1.
- [27] W. F. Smith, J. Hashemi, G. N. Cázares y P. A. González-Caver, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. McGraw-Hill México, DF, 2006.
- [28] N. Babayevska, B. Peplińska, M. Jarek, L. Yate, K. Tadzyszak, J. Gapiński, I. Iatsunskyi y S. Jurga, “Synthesis, structure, EPR studies and up-conversion luminescence of ZnO: Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>@ Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures,” *RSC Advances*, vol. 6, n.º 92, págs. 89 305-89 312, 2016.

- [29] M. R. Como, “caracterización de películas delgadas de ZnO: Ga<sup>3+</sup> obtenidas por la técnica de sol-gel,” Tesis doct., Universidad Tecnológica de la Mixteca, 2015.
- [30] X. Meng, C. Liu, F. Wu y J. Li, “Strong up-conversion emissions in ZnO: Er<sup>3+</sup>, ZnO: Er<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup> nanoparticles and their surface modified counterparts,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 358, n.º 2, págs. 334-337, 2011.
- [31] C. J. Brinker y G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 2013.
- [32] C. A. Evans, *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*. Gulf Professional Publishing, 1992.
- [33] P. John, “Mckelvey,” *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*. Limusa, SAS,
- [34] M. Fox, *Optical properties of solids*. Oxford university press, 2010, vol. 3.
- [35] D. T. Harvey, “Instrumental Analysis,” 2022.
- [36] H. Chemingui, J. C. Mzali, T. Missaoui, M. Konyar, M. Smiri, H. C. Yatmaz y A. Hafiane, “Characteristics of Er-doped zinc oxide layer: application in synthetic dye solution color removal,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 209, págs. 402-413, 2021.
- [37] A. Dakhel y M. El-Hilo, “Ferromagnetic nanocrystalline Gd-doped ZnO powder synthesized by coprecipitation,” *Journal of Applied Physics*, vol. 107, n.º 12, 2010.
- [38] Y. Jia, “Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 95, n.º 1, págs. 184-187, 1991.
- [39] N. Divya y P. Pradyumnan, “Solid state synthesis of erbium doped ZnO with excellent photocatalytic activity and enhanced visible light emission,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 41, págs. 428-435, 2016.
- [40] W. Allag, H. Guessas, M. Hemissi y M. Boudissa, “Study of Erbium Doping Effect on Structural, Morphological and Optical Properties of Dip Coated ZnO Under Alkaline Conditions,” *Optik*, vol. 219, pág. 165-187, 2020.
- [41] J.-C. Sin, S.-M. Lam, K.-T. Lee y A. R. Mohamed, “Fabrication of erbium-doped spherical-like ZnO hierarchical nanostructures with enhanced visible light-driven photocatalytic activity,” *Materials Letters*, vol. 91, págs. 1-4, 2013.

- [42] P. Kumar, V. Sharma, A. Sarwa, A. Kumar, R. Goyal, K Sachdev, S Annapoorni, K Asokan, D Kanjilal et al., “Understanding the origin of ferromagnetism in Er-doped ZnO system,” *RSC advances*, vol. 6, n.º 92, págs. 89 242-89 249, 2016.
- [43] K Vijayalakshmi, A Renitta y K Karthick, “Growth of high quality ZnO: Mg films on ITO coated glass substrates for enhanced H<sub>2</sub> sensing,” *Ceramics International*, vol. 40, n.º 4, págs. 6171-6177, 2014.
- [44] R. Zhang, P.-G. Yin, N. Wang y L. Guo, “Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods,” *Solid State Sciences*, vol. 11, n.º 4, págs. 865-869, 2009.
- [45] R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang y M. J. Callahan, “Temperature dependence of Raman scattering in ZnO,” *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 75, n.º 16, pág. 165 202, 2007.
- [46] R. Wang, G Xu y P Jin, “Size dependence of electron-phonon coupling in ZnO nanowires,” *Physical Review B*, vol. 69, n.º 11, pág. 113 303, 2004.
- [47] O. D. Jaimes, I. C. Rincón y H. Peña-Pedraza, “Correlation Method in a ZnO Crystal,” *Ciencia en Desarrollo*, vol. 9, n.º 2, págs. 57-67, 2018.
- [48] A. Pradhan, K. Zhang, G. Loutts, U. Roy, Y Cui y A Burger, “Structural and spectroscopic characteristics of ZnO and ZnO: Er<sup>3+</sup> nanostructures,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, n.º 39, pág. 7123, 2004.
- [49] X. Ren, X. Yan, Z. Yu, W. Li, K. Yang, X. Wang, Y. Liu y L. Wang, “Size-dependent phase transition of Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under high pressure,” *Applied Physics Letters*, vol. 112, n.º 14, 2018.
- [50] A. M. Lejus y D. Michel, “Raman spectrum of Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sesquioxide,” *physica status solidi (b)*, vol. 84, n.º 2, K105-K108, 1977. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2220840255>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssb.2220840255>. dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.2220840255>.
- [51] E Gorohova, L Basyrova, I Venevtsev, I Alekseeva, A Khubetsov, O Dymshits, M Baranov, M Tsenter, A Zhilin, S Eron’ko et al., “Structure and spectral-luminescent properties of Er<sup>3+</sup>: ZnO optical ceramics,” en *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, vol. 1695, 2020, pág. 012041.

- [52] S. N. Basahel, T. T. Ali, M. Mokhtar y K. Narasimharao, "Influence of crystal structure of nanosized ZrO<sub>2</sub> on photocatalytic degradation of methyl orange," *Nanoscale research letters*, vol. 10, págs. 1-13, 2015.
- [53] G. Pezzotti y W. Zhu, "Raman spectroscopic method for analyzing residual stresses in ceramic composites," *Encyclopedia of Thermal Stresses; Hetnarski, RB, Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands*, págs. 4093-4102, 2014.
- [54] A. Bauer, "ZrO<sub>2</sub> Phase identification with Raman spectroscopy," *Application Note Raman*, vol. 20, págs. 01-03, 2018.
- [55] M. Ishigame y T Sakurai, "Temperature dependence of the Raman spectra of ZrO<sub>2</sub>," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 60, n.º 7-8, págs. 367-369, 1977.
- [56] C. Phillippi y K. Mazdiyasi, "Infrared and Raman spectra of zirconia polymorphs," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 54, n.º 5, págs. 254-258, 1971.
- [57] D. Gazzoli, G. Mattei y M. Valigi, "Raman and X-ray investigations of the incorporation of Ca<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> in the ZrO<sub>2</sub> structure," *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, vol. 38, n.º 7, págs. 824-831, 2007.
- [58] C Wulfman, M Sadoun y M. L. De La Chapelle, "Interest of Raman spectroscopy for the study of dental material: The zirconia material example," *Irbm*, vol. 31, n.º 5-6, págs. 257-262, 2010.
- [59] C. Carlone, "Raman spectrum of zirconia-hafnia mixed crystals," *Physical Review B*, vol. 45, n.º 5, pág. 2079, 1992.
- [60] K. Vojisavljević, M. Šćepanović, T. Srećković, M Grujić-Brojčin, Z. Branković y G. Branković, "Structural characterization of mechanically milled ZnO: influence of zirconia milling-media," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, n.º 47, pág. 475202, 2008.
- [61] G. Siu, M. Stokes e Y. Liu, "Variation of fundamental and higher-order Raman spectra of ZrO<sub>2</sub> nanograins with annealing temperature," *Physical Review B*, vol. 59, n.º 4, pág. 3173, 1999.

- [62] E Anastassakis, B Papanicolaou e I. Asher, “Lattice dynamics and light scattering in hafnia and zirconia,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 36, n.º 7-8, págs. 667-676, 1975.
- [63] J. Jimenez y J. W. Tomm, *Spectroscopic Analysis of optoelectronic semiconductors*. Springer, 2016, vol. 202.
- [64] J. Calleja y M. Cardona, “Resonant raman scattering in ZnO,” *Physical Review B*, vol. 16, n.º 8, pág. 3753, 1977.
- [65] J. He, M.-f. Luo, L.-y. Jin, M. He, P. Fang e Y.-l. Xie, “Raman spectrum of Er-Y-codoped ZrO<sub>2</sub> and fluorescence properties of Er<sup>3+</sup>,” *Chinese Journal of Chemical Physics*, vol. 20, n.º 1, págs. 90-94, 2007.
- [66] G Boissonnet, C Chalk, J. Nicholls, G Bonnet y F Pedraza, “Phase stability and thermal insulation of YSZ and erbia-yttria co-doped zirconia EB-PVD thermal barrier coating systems,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 389, pág. 125 566, 2020.
- [67] L. Xiao, R. Wang, Z. Sun, Y. Chen, E. Zhao y L. Liu, “Enhanced red upconversion emission of Er<sup>3+</sup>-doped ZnO by post-annealing,” *Journal of Luminescence*, vol. 192, págs. 668-674, 2017.
- [68] G. T. Jasso, E Montes, J. G. Olgún, D. S. Guzmán, R. L. Esquivel, I. Martín y J. G. Mendoza, “Upconversion emission of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles doped with erbium (Er<sup>3+</sup>) and ytterbium (Yb<sup>3+</sup>), synthesized by hydrothermal route,” *Ceramics International*, vol. 44, n.º 1, págs. 154-157, 2018.
- [69] B. Topper, S. K. Wilke, M. Pettes, A. Alrubkhi, V. Menon, A. Neumann, D. Möncke, R. Weber y A. Mafi, “Mid-infrared luminescence properties of erbium and dysprosium doped lanthanum titanate glasses,” *Optical Materials Express*, vol. 13, n.º 10, págs. 2857-2868, 2023.
- [70] Z. Zhou, T. Komaki, A. Koizumi, T. Komori, M. Yoshino, M. Morinaga, Y. Fujiwara e Y. Takeda, “Photoluminescence around 1.54  $\mu\text{m}$  from Er-containing ZnO at Room Temperature,” *Materials transactions*, vol. 45, n.º 7, págs. 2003-2007, 2004.
- [71] L Douglas, R Mundle, R Konda, C. Bonner, A. Pradhan, D. R. Sahu y J.-L. Huang, “Influence of doping rate in Er<sup>3+</sup>: ZnO films on emission characteristics,” *Optics letters*, vol. 33, n.º 8, págs. 815-817, 2008.

- [72] M. Ishii e Y. Komukai, “Theory of local distortion in  $er_6$  cluster: Spontaneous symmetry reduction in lanthanoid octahedrons,” *Journal of applied physics*, vol. 94, n.º 4, págs. 2368-2372, 2003.
- [73] A. Abdullah, E. M. Benchafia, D. Choi y S. Abedrabbo, “Synthesis and characterization of erbium-doped silica films obtained by an acid–base-catalyzed sol–gel process,” *Nanomaterials*, vol. 13, n.º 9, pág. 1508, 2023.
- [74] H. N. Van, P. Van Huan, D.-H. Nguyen, N. H. Vu y V.-H. Pham, “Up/Down-Conversion Luminescence of Er  $3+$  Doped  $ZrO_2 \cdot Al_2O_3$  Powder,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 48, págs. 8054-8060, 2019.
- [75] E De la Rosa, L. Diaz-Torres, P Salas y R. Rodríguez, “Visible light emission under UV and IR excitation of rare earth doped  $ZrO_2$  nanophosphor,” *Optical Materials*, vol. 27, n.º 7, págs. 1320-1325, 2005.

Participación al XVII Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de Superficies  
y Vacío.



**Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de  
Superficies y Materiales A.C.**

The Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y  
Materiales, A.C., awards the present certificate to:

**Ricardo Valle Ramirez, Julián Carmona Rodríguez, Vicente Vargas García, Omar  
Soriano Romero, Edith Graciela Gonzáles, Julio César López Enríquez**

For the participation in the XVII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum,  
with the **Poster contribution:**

**“103- SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF ZNO:ER3+”**

This certificate is issued on september 27, 2024.

Cristo Manuel Yee Rendón  
President SMCTSM

Ensenada-México  
September 23rd-27th, 2024

Participación al XVIII Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de  
Superficies y Vacío.

The Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y  
Materiales, awards the Present

CERTIFICATE TO:

*Ricardo Valle Ramirez, Julián J. Carmona Rodríguez, Rosendo Lozada  
Morales, Omar Soriano Romero, Vicente Vargas García*

For the Participation in the XVIII International Conference on Surfaces,  
Materials and Vacuum, with the Poster Presentation:

**139-Synthesis and Study of the Structural Properties of  
ZnO Co-doped with Er and Zr.**

The Present Certificate is Issued on September 26, 2025.



María Leticia Pérez Arrieta  
President SMCTSM



SOCIEDAD MEXICANA DE  
CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE  
SUPERFICIES Y MATERIALES

Puebla, México  
September 22 to 26, 2025