

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISION DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE FISICA

**Estudio de sistemas nanoestructurados CuX
(X=Cl, Br) en Halogenuros Alcalinos**

Tesis para obtener el grado de:

Licenciado en Física

Presenta:

Alain Pérez Rodríguez

Hermosillo, Sonora, México.

Junio de 2006.

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por permitirme terminar con salud y calma este trabajo.

A mi esposa y a mi hijo por estar siempre acompañándome y alentándome a seguir adelante.

A mis Padres y Hermanos que siempre estuvieron al pendiente y me apoyaron tanto económicamente como moralmente en la elaboración de este trabajo.

Al Dr. Raúl Aceves Torres por el apoyo académico que me ha brindado.

Al Técnico Juan C. Ávila Barrera por su apoyo en la fabricación de piezas para los arreglos experimentales.

Al Dr. Mario Flores Acosta por las imágenes de SEM realizadas a las muestras.

A los encargados del manejo del SEM J. E. Urbina-Alvárez, M. A. Hernandez-Lavanverde y R. Flores-Farías.

A todos mis compañeros que estuvieron junto con migo en los cursos durante el trayecto de la carrera y que después me apoyaron moralmente. A todos mis maestros que me proporcionaron las bases en el trayecto de los cursos que me otorgaron.

Este trabajo fue apoyado por el CONACyT bajo el proyecto de CONACyT-2002-C02-40497.

INDICE

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTO

INTRODUCCION

i

CAPITULO 1: ANTECEDENTES.	1
1.1 Métodos de formación de NP's.	1
1.2 Detección de NP's	2
1.3 Materiales para la Fabricación de NP's.	3
1.4 Posibles aplicaciones de NP's.	3
1.5 Propiedades Electrónicas.	4
1.5.1 Banda del Gap.	4
1.5.2 Excitón.	5
1.6 Cristales de CuX.	7
1.6.1 Descripción de los compuestos CuX.	7
1.6.2 Niveles de energía de compuestos de CuX.	7
1.7 NP's de CuX.	10
1.7.1 Absorción y Emisión de CuX en vidrios y cristales.	10
1.8 Propiedades físicas estudiadas de NP's en Halogenuros Alcalinos.	10
1.9 Efecto del tamaño de NP's de CuCl sobre las energías de excitón.	13
1.10 Estudios del confinamiento excitónico de NP's de CuCl.	14
CAPITULO 2: TECNICAS EXPERIMENTALES.	16
2.1 Absorción Óptica.	16
2.1.1 Descripción.	17
2.2 Fotoluminiscencia.	18
2.2.1 Fotoluminiscencia (definición).	18
2.2.2 Mecanismo de Recombinación.	19
2.2.3 Efecto de la temperatura en los espectros de absorción y emisión.	20
CAPITULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL.	22
3.1 Obtención de los Cristales.	22
3.2 Difusión de Impurezas.	23
3.3 Equipo Utilizado.	25
3.3.1 Para Obtención de Cristales.	25

3.3.2 Para Medidas de Absorción.	27
3.3.3 Para Medidas de Fotoluminiscencia.	27
3.3.4 Para Enfriamiento.	28
3.3.5 Para Tratamientos Térmicos.	28
3.3.6 Obtención de Imágenes.	29
CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSION.	30
4.1 Absorción Óptica.	30
4.1.1 KCl:Cu.	30
4.1.2 NaCl:Cu.	31
4.1.3 KBr:Cu.	32
4.2 Fluorescencia.	33
4.2.1 KCl:Cu.	33
4.2.1.1 Espectros de Muestras STT.	33
4.2.1.2 Espectros de Muestras CTT.	35
4.2.2 NaCl:Cu.	37
4.2.2.1 Espectros de Muestras STT.	37
4.2.2.2 Espectros de Muestras CTT.	39
4.2.3 KBr:Cu.	40
4.2.3.1 Espectros de Muestras STT.	40
4.2.3.1 Espectros de Muestras CTT.	41
4.3 Imágenes.	44
4.4 Discusión.	45
CONCLUSIONES.	51
REFERENCIAS.	52

Indice de Figuras

Figura	Pagina
1.1	4
1.2	6
1.3	7
1.4	8
1.5	9
1.6	14
1.7	15
2.1	17
2.2	20
2.3	21
2.4	21
3.1	22
3.2	23
3.3	24
3.4	26
3.5	27
3.6	28
4.1	31
4.2	32
4.3	33
4.4	34
4.5	35
4.6	36
4.7	37
4.8	38
4.9	38
4.10	39
4.11	40
4.12	41
4.13	42
4.14	42
4.15	44
4.16	48

Indice de Tablas

Tabla	Pagina
1.I	5
1.II	7
1.III	9
1.IV	10
1.V	10
1.VI	11
1.VII	12
1.VIII	14
4.I	43
4.II	48
4.III	48

INTRODUCCIÓN

Hace menos de una década que la nanociencia y la nanotecnología se han considerado como líneas de investigación muy importantes en el estudio de los sólidos y sus aplicaciones, debido a su gran potencial de aplicación en la industria. Los investigadores dedicados a este tipo de estudios se han enfocado a reducir las dimensiones de las estructuras de los sólidos, así como también a mejorar los materiales estudiados. La nanociencia es un campo muy amplio que se ocupa del estudio de las propiedades de los objetos de tamaño nanométrico (nanopartículas), es decir del orden de 10^{-9} metros y la nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia, la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nano escala. El estudio que se ha realizado en los materiales y se ha llevado hasta su aplicación en propiedades ópticas, en los cuales el Silicio es uno de los que hasta ahora más se ha utilizado debido a sus propiedades físicas y facilidades de manejo.

El efecto del confinamiento cuántico en nanocristales semiconductores es uno de los atractivos que tiene actualmente el estudio de materiales a nano escala, estos cristales de tamaño nanométrico son conocidos como puntos cuánticos (quantum dots) adimensionales; este efecto de confinamiento cuántico puede ser caracterizado por tener propiedades ópticas asociadas a los electrones y huecos en el estado más bajo cuya energía muestra cambios dependiendo del tamaño. Lo anterior se puede clasificar en dos categorías: 1) un confinamiento fuerte donde electrones y huecos son individualmente confinados cuánticamente y 2) un confinamiento débil donde los pares electrón-hueco ligados, denominados excitones, son confinados cuánticamente. Los puntos cuánticos son claramente diferentes de los pozos cuánticos (quantum wells) y alambres cuánticos (quantum wires) en el sentido de que poseen un número muy pequeño de átomos (aproximadamente de 10^3 - 10^6 átomos).^{1,2}

El estudio óptico de materiales de dimensiones pequeñas tales como puntos, pozos o alambres cuánticos semiconductores muestran un efecto cuántico debido al tamaño y una gran no-linealidad óptica; en este tipo de materiales, electrones, huecos y excitones son confinados espacialmente formando estados energéticos discretos.³ La estructura electrónica es estudiada teóricamente y muestra una dependencia apreciable con el tamaño de los microcristales

relativos al radio efectivo de Bohr del excitón.⁴ Por otra parte se ha dado énfasis en las propiedades electrónicas de las estructuras de los semiconductores, como también el interés sobre las propiedades termodinámicas de partículas con tamaño nanométrico, del mismo modo la dependencia del tamaño debido a las presiones para transiciones de fase estructural en nanocristales de CdSe; se ha encontrado que hay un aumento de la transición de fase, debido a la presión de pequeños nanocristales de CuCl en NaCl, la cual es causada por la contribución de la interacción elástica en la superficie entre el nanocristal y la matriz que lo aloja.⁵

El presente trabajo forma parte de un proyecto dedicado al estudio de nanopartículas en diversos materiales. En particular, al estudio de las propiedades ópticas de Halogenuros Alcalinos contaminados con cobre (Cu), donde se utilizaron las técnicas de Absorción Óptica y Fotoluminiscencia, para conocer sus transiciones electrónicas y hacer una comparación con resultados publicados con relación a los mismos materiales pero obtenidos por diferentes técnicas (HA crecidos con Cu por el método de *Czochralski* y *Bridgman*, tratamientos térmicos, etc.) y la búsqueda de nuevos resultados.

El estudio que se ha realizado desde hace décadas en estos materiales semiconductores, nos lleva a buscar nuevas propiedades o mejorar las ya conocidas en los materiales semiconductores como son las escalas micro y nanométricas; las cuales permitan desarrollar nuevas técnicas de manejo de estos materiales y diseñan estructuras nanométricas en un futuro no muy lejano, que sean aplicables en la industria en general. En este estudio el objetivo es formar nanopartículas de CuX (X=Cl, Br) por un método directo, diferente a los comúnmente utilizados, e identificar la formación de nanopartículas por métodos ópticos. El método se basa en un proceso de difusión estimulado térmicamente; de manera particular, se tratara de conocer los métodos de crecimiento de cristales, para la obtención de los cristales halogenuros alcalinos puros, conocer el método para contaminar los materiales puros, aplicar tratamientos térmicos a los materiales obtenidos, manejo de las técnicas de absorción óptica y fotoluminiscencia (así como aprender el manejo de los equipos de dichas técnicas) y por ultimo realizar la caracterización de los materiales basándose en los conocimientos adquiridos.

El trabajo consiste en difundir cobre metálico en cristales de NaCl, KCl y KBr dentro de vapor de cobre. El CuCl y el CuBr son compuestos que se forman por el enlace fundamentalmente iónico de Cu^+ y Cl^- (Br^-). Por lo tanto esperamos que al depositar Cu en la superficie de los materiales (NaCl, KCl y KBr) el Cu se ionice y sustituya a los iones de Na^+ o K^+ formando enlaces con el Cl o Br respectivamente. Las pequeñas cantidades de Cu en los materiales nos pueden dar dos opciones: 1) los iones de Cu al sustituir al Na y K formen parte de la red *fcc* del halogenuro alcalino y 2) el exceso de iones de Cu en ciertas regiones del cristal formen un cluster (en la superficie se pueden formar partículas y en el interior provocar la deformación de la red). Para detectar estas cantidades tan pequeñas se recurre a métodos ópticos como la absorción óptica y la fotoluminiscencia.

Los antecedentes y los resultados se presentan en los cuatro capítulos de esta tesis. En el capítulo 1 se presentan las características fundamentales de los materiales CuX y se muestran los estudios realizados sobre propiedades ópticas y fotoluminiscentes conocidas de los compuestos de CuCl, CuBr y CuI. Se incluye la identificación de NP's en cada material utilizado, algunos métodos para obtener NP's con diferentes métodos, y también algunas aplicaciones recientes hacia diferentes campos como la medicina, la industria farmacéutica, maderera, entre otras. En el Capítulo 2 se describen las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo para el estudio de los materiales como son la absorción óptica y fotoluminiscencia. En el Capítulo 3 se presenta el procedimiento experimental utilizado que incluye la preparación de las muestras, el método de difusión del cobre y también la descripción de los equipos utilizados. En el Capítulo 4 se presentan los resultados en forma gráfica de los análisis espectroscópicos de los materiales utilizados (KCl:X , NaCl:X , KBr:X ; $\text{X}=\text{Cu}$), incluyendo imágenes de los materiales obtenidas mediante SEM, se discute su origen y el logro de los objetivos. Finalmente se establecen las conclusiones del trabajo.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Métodos de formación de nanopartículas

Con el paso de los años, la comunidad científica ha dado pasos agigantados reduciendo el tamaño de dispositivos activos; esta reducción ha requerido el desarrollo de una variedad de métodos para obtener o formar los elementos básicos de esos dispositivos, aunque el elemento básico podría ser el átomo o la molécula; se ha encontrado que las propiedades de grupos de átomos o moléculas formando paquetes de tamaño nanométrico (nanopartícula: NP) podrían ser más útiles en el manejo de dispositivos. Los métodos se han enfocado a obtenerlos de manera más rápida, sencilla y confiable. Uno de los métodos propuestos es la deposición de materiales al vacío sobre sustratos de Al_2O_3 (esto en alto vacío a $\sim 60^\circ\text{C}$), formando así una película con espesores menores a 200 nm del material que dará origen a NP's.⁶ Por otro lado se propone la síntesis química donde NP's de un material como CdS se sintetizan en una películas poliméricas de ácido perfluorothylenesulfónico, donde los iones de Cd, que tienen un dominio iónico dentro del polímero, se hacen reaccionar con H_2S y así generar dichas NP's.⁷ También se ha empleado el método de evaporación que consiste en colocar una muestra del material que deseamos tener como matriz en una evaporadora al vacío. En tal caso, se evapora el material del cual se formarán las NP's y se eleva la temperatura del sustrato de manera que el material evaporado se deposita en el sustrato intercambiando iones y formando en la superficie de la muestra NP's de diferentes tamaños como por ejemplo la evaporación de cobre en NaCl formando NP's de CuCl, y posiblemente la penetración hacia el interior de la muestra.⁸ Por otra parte, la implantación secuencial de iones sobre un sustrato es otro de los métodos utilizados y consiste en colocar un sustrato de SiO o de Al_2O_3 , posteriormente generar iones individuales del material no metálico y del metálico formando NP's como por ejemplo CuCl, en donde primero se disparan iones generados de Cl y luego

los iones de Cu^+ ; estos iones son disparados secuencialmente sobre el sustrato cubriendo una superficie del orden de $10^{17}/\text{cm}^2$ y con una velocidad tal que la distancia de penetración sea aproximadamente la misma para lograr la formación de NP's en la matriz del sustrato.⁹

Pero desde hace ya varias décadas se han utilizado técnicas de crecimiento donde se ha introducido en el interior de halogenuros alcalino iones de un elemento metálico del que van a estar formadas las NP's, estas técnicas son: La técnica de Czochralski que consiste en mezclar polvos con los materiales que formarán la matriz y las NP's (puede realizarse al vacío), posteriormente se funden y se extraen de manera tal que el gradiente de concentración dependa no solo del movimiento longitudinal sino también del radial durante el crecimiento; obteniendo de esta manera un monocristal, del cual se extrae una muestra que se le da tratamiento térmico y formar NP's.¹⁰ Otra técnica es la de Bridgman Transverso que consiste en colocar la mezcla del material matriz y el material del que se desea las NP's en una ampolla de cuarzo con una geometría tal que en los extremos tenga una forma cónica para que al momento de fundir la mezcla y al bajar lentamente la temperatura al cristalizarse se convierta en la semilla del crecimiento.

1.2 Detección de NP's

Hoy en día se conoce una gran variedad de métodos para la detección de NP's, las cuales aunque nos proporcionan resultados diferentes han servido para detectar y realizar una mejor caracterización de la presencia de NP's en los materiales. Estas formas conocidas para el estudio y la detección de NP's se han desarrollado con los avances tecnológicos que hasta se puede conocer su forma, tamaño, composición, respuesta óptica, arreglo estructural, etc. Algunas de estas formas son las siguientes: Microscopía electrónica de Barrido, Microscopía electrónica de Transmisión, Microscopía de Fuerza Atómica, Microscopía óptica, Microscopía de Fluorescencia, Microscopía de Catodoluminiscencia, Difracción de Rayos X de Alta resolución, Espectroscopía de Absorción, Espectroscopía de Fotoluminiscencia, Espectroscopía resuelta en tiempo, Espectroscopía de Infrarrojo, Espectroscopía Ráman, Espectroscopía No Lineal (Absorción de dos fotones, Ráman de segundo orden, etc).

1.3 Materiales para la fabricación de NP's

De todos los materiales que conocemos, algunos tienen que mezclarse con otros para poder formarlas. Entre los materiales que se han podido formar NP's se encuentran materiales metálicos (Oro, Plata, Cobre), no metálicos (Carbono, Silicio) y algunos compuestos (ZnO, CuCl, CuBr, CuI, CuO, CdSe, CdS, PbSe, CdTe).

1.4 Posibles aplicaciones de NP's

La óptica no lineal de vidrio dopado con materiales semiconductores es tan grande que son buenos candidatos para utilizarse como interruptores y memoria ópticas de alta velocidad;^{3, 11} Los materiales semiconductores cero- y uni-dimensional (quantum dot y quantum wire) siempre han llamado la atención debido a las propiedades ópticas propias inducidas por su tamaño así como también los pozos cuánticos semiconductores. El estudio teórico de la estructura electrónica, la sensibilidad que depende del tamaño del microcristal y la gran no-linealidad óptica que tienen los semiconductores los hace potencialmente útiles para favorecer mecanismos opto-electrónicos, que se pueden usar en el procesamiento óptico de la información y en obturadores ópticos.^{4, 12, 13}

Los sistemas a escala nanométrica han llegado hasta la industria farmacéutica en la elaboración de emulsiones con nanopartículas, que consisten en un tipo de emulsiones con gotas extremadamente pequeñas cuyos tamaños están entre 20 y 200 nm. Estas gotas se estabilizan mediante una película de moléculas de tenso-activos que transporten en su interior un elemento activo como la lidocaína. Los avances en la ciencia y en la tecnología ha llevado a la comunidad científica a trabajar con el sector alimenticio creando cápsulas comestibles para mejorar algunos alimentos y crear productos como las nanopartículas auto-montables que se basan en materiales encontrados en alimentos. Estas NP's comestibles se componen de materiales como silicon o cerámica y materiales como polímeros que pueden reaccionar según cambios en la temperatura o química corporal. De la misma manera, los avances han llegado también a la industria en diferentes aplicaciones: nanomáquinas auto-ensamblables (nanomáquinas que pueden cultivar sus propios músculos de células extraídas de animales vivos), baterías de alta duración (fabricación de materiales para electrodos de baterías de iones de litio); recubrimientos para la madera (Nanoseal Wood que es una solución coloidal ultra

hidrofóbica basada en agua que contiene propiedades auto-ensamblables que forman la estructura funcional de la superficie), fabricación de nano-agujas (basada en una sonda AFM con una punta tetraedral). En la medicina, NP's de plata para combatir al virus VIH, NP's de carbón para estimular la coagulación, nano-portadores para combatir tumores, aplicación de potencial a NP's magnéticas para tratamientos de cáncer; nano litografías. Otra de las aplicaciones que se han dado a las NP's se encuentra en la fabricación de láseres, por ejemplo láser de microcristales de CuCl embebidos en NaCl estimulado por un láser de nitrógeno. Éste laseo es debido a los biexcitones contenidos en el material y es observado arriba de los 108 K; la ganancia óptica de la muestra es mejor que la misma del bulk de CuCl a pesar de la baja concentración de CuCl en la matriz de NaCl.¹⁴ Algunas de las nanopartículas se forman o se embeben dentro de los sólidos, de tal forma que mantienen propiedades independientes del sólido en el que están embebidas.

1.5 Propiedades Electrónicas

1.5.1 Banda del Gap

La banda del gap de un material aislante es la diferencia entre la energía del punto más bajo de la banda de conducción y el punto más alto de la banda de valencia (fig. 1.1); la banda de valencia esta compuesta por niveles de energía completamente llenos y los niveles de la banda de conducción se encuentran vacíos, por otro lado, para llevar un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción se necesita una energía mayor a la energía de la banda del gap E_g ; esta energía es conocida como la energía de ionización. Al ionizar el átomo de un material creamos un electrón (e^-) y un hueco (h^+).³⁶

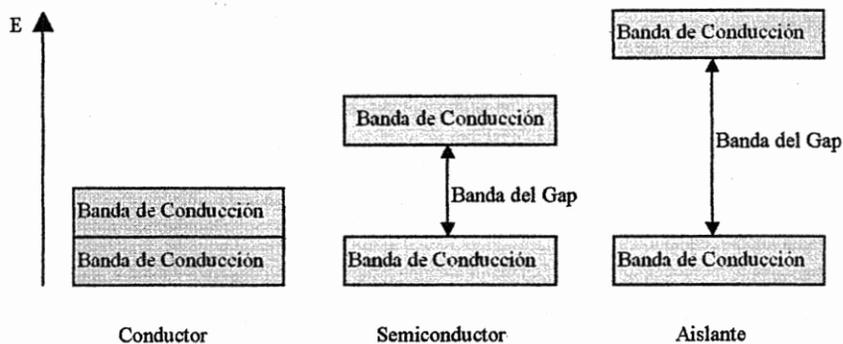


Fig. 1.1: Esquema de la banda del gap para diferentes materiales.

En la tabla 1.I se presentan los valores de la energía de la banda del gap para algunos materiales.

Tabla 1.I: Valores de la energía del gap en halogenuros alcalinos.

Material	Energía de la Banda del gap (eV)
KCl	8.5
NaCl	8.6
KBr	7.8

1.5.2 Excitón

Los espectros de absorción óptica a menudo muestran absorción de fotones con energías justo por debajo de la energía del gap, donde podemos suponer que el cristal es transparente. Esta absorción es causada por la creación de un par electrón hueco ($e-h$) ligado. Un electrón y un hueco pueden estar ligados por interacción coulombiana atractiva, justo como un electrón está ligado a un protón para formar un átomo de hidrógeno neutro.

El par $e-h$ ligado es llamado excitón, un modelo de configuración de excitón es el tipo Mott-Wannier donde se considera que el electrón y el hueco están débilmente ligados y que la distancia entre ellos es mayor que la constante de red. Un excitón puede moverse a través del cristal y transportar energía; esto no transporta carga porque es eléctricamente neutro. Los excitones pueden ser formados en todo el cristal semiconductor por medio de dos procesos, el directo o indirecto. Un proceso es directo cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se encuentran sobre un mismo eje y un proceso es indirecto cuando el máximo de la banda de valencia no se encuentra en el mismo eje que el mínimo de la banda de conducción. Cuando la banda del gap es indirecta, los excitones cercanos al gap directo pueden ser inestables con respecto al decaimiento en un electrón y hueco libre, por lo cual todos los excitones son inestables con respecto al proceso de recombinación indirecto en donde el electrón cae al hueco.

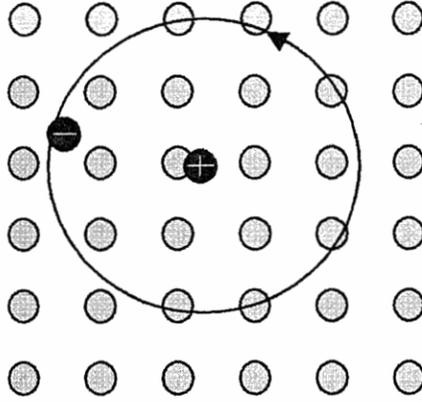


Fig. 1.2: Esquemas que muestran la configuración de Excitón de Mott-Wannier.³⁰

Un electrón y hueco libres se originan cuando un fotón con energía mayor que la energía del gap es absorbida en un semiconductor. El mínimo para este proceso es $\hbar\omega \geq E_g$ en un proceso directo. Pero en la formación de excitones, la energía es menor con respecto a este mínimo, siendo la diferencia la energía de enlace del excitón. Por otra parte, el electrón al estar justo por debajo del mínimo de la banda de conducción queda unido al hueco por una atracción coulombiana. Esta atracción entre un electrón (e^-) y un hueco (h^+) dependerá de la separación entre las partículas, si la separación entre el electrón y el hueco es suficientemente grande entonces esta interacción coulombiana entre estas partículas es despreciable. Pero si trasladamos a uno muy cerca del otro, esto puede formar un par e-h ligado (excitón Wannier) que es descrito cuanticamente por un hamiltoniano hidrogenico de la forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{\epsilon |r_e - r_h|} \quad \text{ec. (1.1)}$$

con energías ligeramente menor a la banda del gap; en el hamiltoniano aparecen involucradas la masa efectiva del hueco (m_h) y el electrón (m_e), ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor y r_h y r_e son los radios efectivos del hueco y del electrón.²⁶

1.6 Cristales de CuX

1.6.1 Descripción de los compuestos CuX.

Los materiales sólidos CuX son cristales que pueden tener dos tipos de estructuras que son la zinc-blenda y la wurtzita. En la tabla 1.II se tienen las características particulares de los materiales CuCl, CuBr y CuI en estructura zinc-blenda.^{31, 29, 34}

Tabla 1.II: Características de compuestos de CuX en estructura zinc-blenda.

Material	Característica				
	Punto de fusión (K)	Energía del gap E_g a Temp. ambiente (eV)	Radio de Bohr del excitón a_B (nm)	Masa traslacional $M=Xm_0$ (Kg)	Energía del excitón en el bulk E_{bulk} (eV)
CuCl	695	3.17	0.68	2.3	3.2025*
CuBr	770	2.91	1.25	2.9	2.963**
CuI	878	2.95	1.5	5.9	-----

*Kawazoe *et al.* (ref. 42)

**Nakayama *et al.* (ref. 6)

1.6.2 Niveles de energía de compuestos de CuX

Por otro lado, el espectro de excitón del CuX puede ser interpretado por líneas cercanas al borde de la banda de absorción de los materiales. La fig. 1.3 muestra los niveles de energía de un electrón para un semiconductor y las diferentes transiciones a la formación de excitones debajo de la energía del gap.

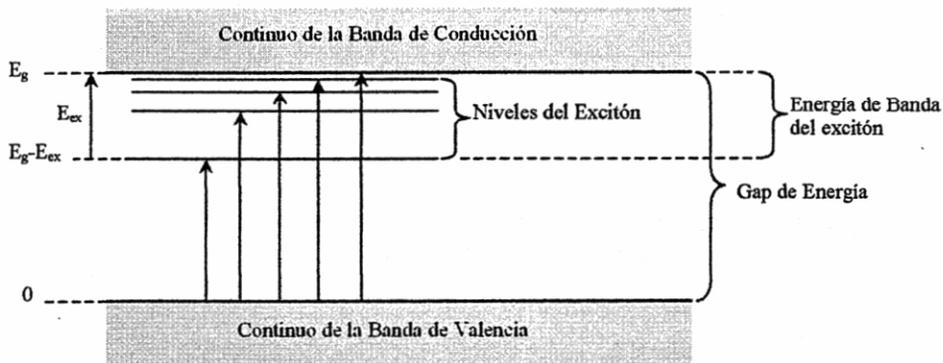


Fig. 1.3: Niveles de energía de un excitón creado en un proceso directo. Transiciones ópticas del máximo de la banda de valencia son mostradas por las flechas; la flecha más grande corresponde a la energía del gap. La energía de enlace del excitón es E_{ex} , referido al electrón y hueco libres.

En la fig. 1.4 podemos ver que en la estructura zinc-blenda los niveles de energía del excitón cercanos a la banda de conducción han sido descritos como (Γ_{15}) a la parte superior de la banda de valencia, triplemente degenerado sin interacción spin-órbita. Se dice que la interacción spin-órbita reduce esta degeneración a un doblete (Γ_8) y un singulete (Γ_7); el acoplamiento de estados más bajos de la banda de conducción Γ_6 a los huecos más altos de la banda de valencia Γ_7 y Γ_8 dan un aumento entre las líneas de excitones que se denominan Z_3 y $Z_{1,2}$ respectivamente.²⁰

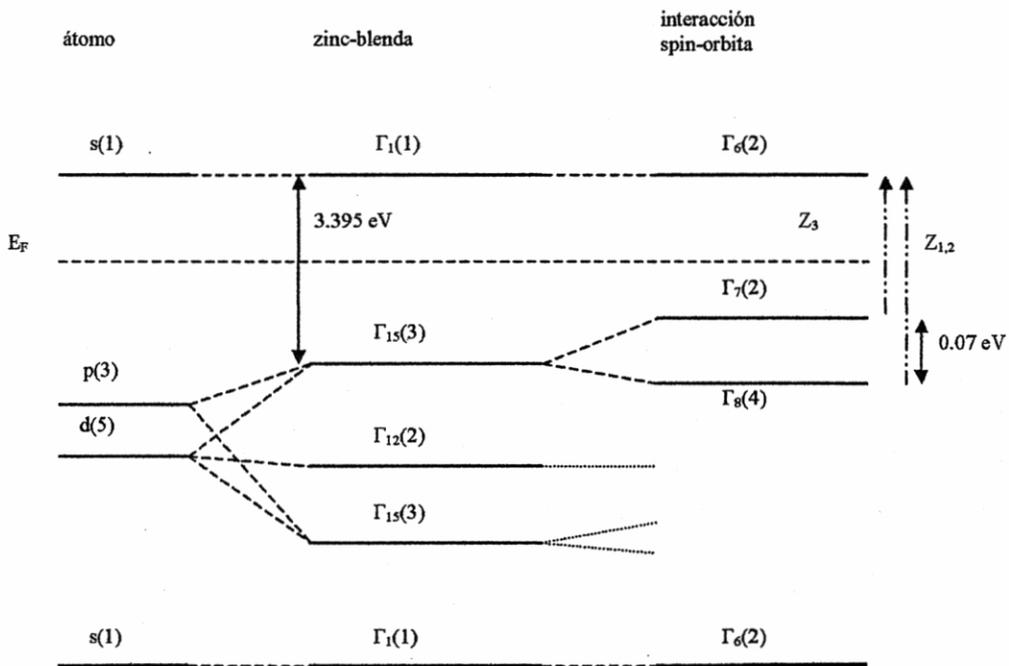


Fig. 1.4. Forma esquematizada de los niveles excitónicos en un cristal cúbico dentro de la estructura de la zinc-blenda. Las energías dadas son los valores experimentales obtenidos para CuCl. El número entre paréntesis indica la degeneración del estado correspondiente.²⁰

Por otro lado, para el caso de CuBr y CuI los huecos en la banda de valencia Γ_7 y Γ_8 son intercambiados dando un aumento entre las líneas de los excitones $Z_{1,2}$ y Z_3 ,³⁴ de manera que se obtienen los valores para los excitones como se muestran en la tabla 1.III.^{20, 34}

Tabla 1.III: Valores de la energía de los excitones en los niveles correspondientes a los materiales CuX. (valores a baja temperatura)

Material	Excitón	Energía del nivel (eV)	Diferencia entre Niveles (eV)
CuCl	Z _{1,2}	3.306	0.07
	Z ₃	3.237	
CuBr	Z _{1,2}	2.987	0.147
	Z ₃	3.134	
CuI	Z _{1,2}	3.06	0.64
	Z ₃	3.7	

Esta estructura es diferente a la estructura *fcc* que tienen los cristales NaCl, KCl y KBr.¹⁶ Los cristales de CuCl y CuBr se comportan como semiconductores porque el gap entre sus bandas de valencia y de conducción es pequeño. En la fig. 1.5 se presenta el espectro de absorción de CuCl y CuBr. El de CuCl consisten de dos bandas, una ancha e intensa que se encuentra en 3.3 eV que se debe al excitón Z_{1,2} y otra angosta e intensa que se encuentra en 3.23 eV que se debe al excitón Z₃. El espectro de CuBr consiste de dos bandas, una ancha con poca intensidad localizada en 3.12 eV debida al excitón Z₃ y otra angosta pero muy intensa, que se localiza en 2.97 eV debida al excitón Z_{1,2}.

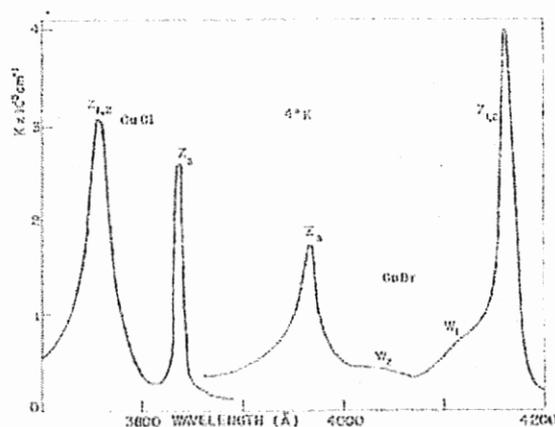


Fig. 1.5: Espectro de absorción de cristales de CuCl y CuBr respectivamente.²⁰

De lo anterior podemos decir que los trabajos dedicados al estudio de excitones en materiales como de CuCl y CuBr teniendo como resultados los datos que se encuentran en la tabla 1.IV.

Tabla 1.IV: Posición de la banda característica de los excitones Z_3 y $Z_{1,2}$.

Material	Posición		Excitón
	nm	eV	
CuCl	370	3.30	$Z_{1,2}$
	382	3.23	Z_3
CuBr	417.7	2.97	$Z_{1,2}$
	397	3.12	Z_3

Una forma de identificar las nanopartículas embebidas en un material es a través de las bandas excitónicas de sus espectros de absorción.

1.7 NP's de CuX

1.7.1 Absorción y Emisión de CuX en vidrios y cristales.

El CuCl se disuelve bien en NaCl o KCl formando centros de impureza Cu^+ . En la tabla 1.V se presenta los valores de la energía del máximo de las bandas donde estos iones de Cu^+ absorben y emiten debido a las transiciones electrónicas entre los estados $3d^{10}$ y $3d^9 4s$:

Tabla 1.V: Posición del máximo de la banda característica de halogenuros alcalinos con impurezas de cobre.

Material	Absorción		Emisión	
	(eV)	(nm)	(eV)	(nm)
KCl:Cu	4.77	260	3.15	394
NaCl:Cu	4.86	255	3.54	350

Con un tratamiento térmico de tiempo considerable, los iones de Cu^+ se acomodan en el material formando lo que se conoce como agregados (clusters) de CuCl. Algo similar ocurre con materiales como el CuBr en bromuros y con el CuI en ioduros. Estos procedimientos también se pueden realizar en sistemas no cristalinos (vidrios) para la formación de agregados de haluros de cobre.

1.8 Propiedades físicas estudiadas de NP's en Halogenuros Alcalinos.

Los halogenuros alcalinos son materiales de fácil manejo y se han utilizado para la formación de NP's en su interior y en la superficie. Para la formación de NP's se toman elementos metálicos, de manera que en el desarrollo del método utilizado para su fabricación los iones metálicos tiendan a formar agregados, excitones y pares de iones.

Por otro lado, Cardona en 1963 presenta que la diferencia de energía entre el estado base y el primer estado excitado del ion Cu^+ ($3d^{10}$) y ($3d^9 4s$) es 2.75 eV (450 nm).²⁰ Oggioni *et al.* en 1965 observan que las transiciones electrónicas entre el estado base y el primer estado excitado debidas al ion Cu^+ en KCl, KBr y KI son 4.78 eV (259 nm), 4.67 eV (265 nm) y 4.71 eV (263 nm), respectivamente.²⁵

Chermette *et al.* en 1981 presentan que el método de dispersión de rayos X (multiple-scattering MS $X\alpha$) puede ser usado con éxito para el estudio de estructuras electrónicas y espectros ópticos de clusters con alta simetría;²³ del mismo modo Bosi *et al.* en el 2001, muestra medidas de tiempos de vida realizadas en un amplio rango de temperaturas (T) bajando la temperatura a helio líquido, decaimiento concerniente al Cu^+ en un halogenuro alcalino; se asume que no solo el parámetro de emisión pero también el comportamiento de $\tau(T)$ puede ser explicado si se asume que están involucradas transiciones prohibidas de $3d^9 4s \rightarrow 3d^{10}$ y son mezcladas con estados vibracionales de la red.²²

Debido a estudios que se han estado haciendo, Bertolanccini en 1976 presentó resultados de absorción y emisión a diferentes temperaturas donde se utilizaron materiales como KCl, NaCl y KBr, a los cuales se les introdujo cobre. Estos resultados los podemos observar en la tabla 1.VI.

Tabla 1.VI: Posición del máximo de la banda característica del Cu^+ en Halogenuros Alcalinos a diferentes temperatura.

ABSORCION	Temperatura					
	Helio Liquido		Nitrógeno Liquido		Ambiente	
	(nm)	(eV)	(nm)	(eV)	(nm)	(eV)
KCl:Cu	261	4.75	261	4.75	261	4.75
KBr:Cu	263.8	4.7	263.8	4.7	266.1	4.66
NaCl:Cu	257.8	4.81	255.6	4.85	255.14	4.86
EMISION						
KCl:Cu	---	---	394.9	3.14	397.43	3.12
KBr:Cu	392.4	3.16	392.4	3.16	395.28	3.13
NaCl:Cu	349.3	3.55	350	3.54	358.38	3.46

Kishishita presento en 1973 resultados donde aparecen centros de Cu en 260, 288, 324, 373 y 382 nm; asignando a la banda de 260 nm la transición electrónica de los iones de Cu^+ , a la banda de 288 nm la existencia de pares de centros de Cu y las bandas de 373 y 382 nm a las

absorciones del excitón en los clusters de CuCl formados dentro del material de KCl.³⁵ Del mismo modo presentó los resultados en términos de la concentración de iones de cobre a baja temperatura y estos resultados los podemos ver en la tabla 1.VII.

Tabla 1.VII: Posición de las bandas de cobre con dependencia en la concentración

Concentración de Cu	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^3$	$.3 \times 10^{18} \text{ cm}^3$	$.07 \times 10^{18} \text{ cm}^3$	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^3$ cuenchado a LNT
Posición (nm)	260 288	260	260	260 288 324 370 382
Posición (eV)	4.77 4.3	4.77	4.77	4.77 4.3 3.82 3.35 3.25

Nakayama en 1999 estudió la formación de moléculas de excitón o mejor conocidas como biexcitones, que es un fenómeno típico de efectos de excitación intensa donde los cristales de CuCl y CuBr son materiales modelo probados para el estudio de biexcitones; mostrando que la dependencia en la temperatura del espectro de fotoluminiscencia es tal que la estabilidad y la energía de activación térmica del biexcitón ligado es similar a la del excitón ligado de acuerdo a la energía de bandas del excitón ligado.¹⁷

Con respecto a la NP's se han realizado trabajos de NP's de CuCl y CuBr en la matriz de vidrios de aluminoborosilicato, borosilicato, cristales de NaCl, KCl, KBr, KI entre otros; también se ha trabajado sobre el efecto del tamaño cuántico de dichas partículas, el efecto generado por la presión hidrostática sobre las NP's, los cambios en las características de las NP's debido a las propiedades térmicas de los materiales,¹⁸ la fotoluminiscencia, la absorción de estados excitados del confinamiento excitónico, la formación de biexcitones, entre otros.

1.9 Efecto del tamaño de NP's de CuCl sobre las energías de excitón.

Algunos estudios son conducidos hacia las propiedades ópticas lineales y no lineales de microcristales de CuCl, CuBr y CuI, donde el CuCl es un material típico para el confinamiento excitónico. Yano *et al.* en 1996 muestra resultados de absorción óptica de la banda del excitón Z_3 de microcristales de CuCl con varios radios como se muestra en la fig. 1.6a), observando que el corrimiento del pico del excitón Z_3 hacia el lado de altas energías con la reducción del radio debido al efecto cuántico del tamaño obedeciendo la ecuación

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2M(a^*)^2} \quad \text{y} \quad a^* = a - 0.5a_B \quad \text{ec. (1.2)}$$

que es una relación entre el radio efectivo de la partícula " a^* " y el corrimiento en la energía $\Delta E = E_{\text{ex}} - E_{\text{bulk}}$, donde M es la masa translacional del excitón ($=2.3m_0$ donde m_0 es la masa en reposo del electrón), " a " es el radio de la partícula y a_B es el radio efectivo de Bohr del excitón Z_3 . Por otra parte, la interacción de excitón-excitón causa la formación de biexcitones, partícula compuesta por dos excitones. Yano también muestra espectros luminiscentes de excitón y biexcitón de microcristales de CuCl como se muestra en la fig. 1.6, que se conocen por tener una dependencia lineal y cuadrática, respectivamente, la luz láser de excitación colocada en la energía del fotón correspondiente al pico de absorción del excitón Z_3 y que se observa al lado de alta energía, obteniendo también que la posición y la intensidad del pico de biexcitón que es conocida como la banda M es 3.17 eV y dependen del radio del microcristal; y comparando este resultado con la luminiscencia del bulk de CuCl que es de aproximadamente 3.176 eV para radios mayores a 3 nm, es muy parecida.³

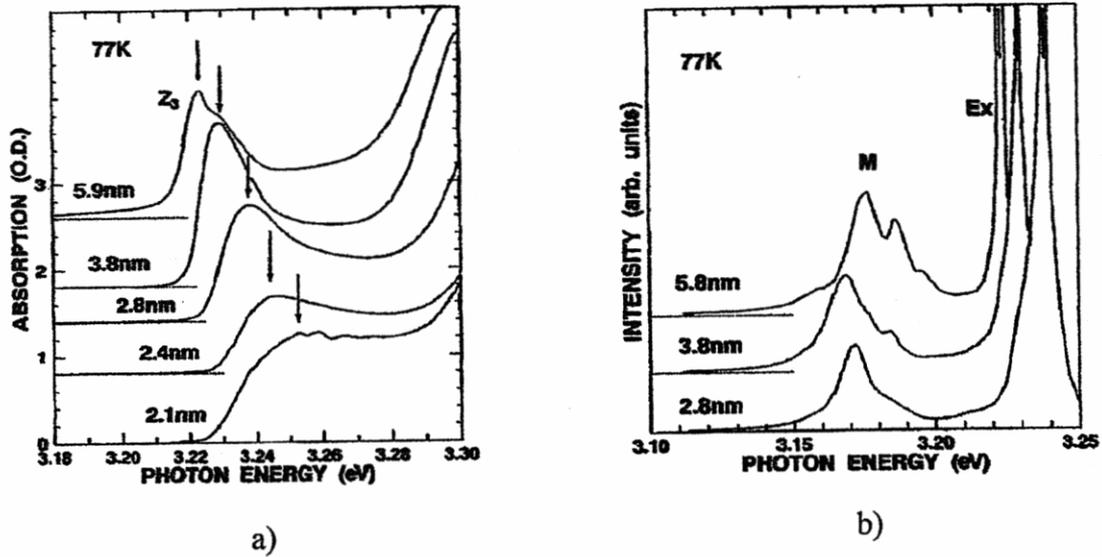


Fig. 1.6: a) Espectro de Absorción del excitón Z_3 con diferentes radios efectivos. b) Espectro de Luminiscencia del excitón Z_3 y el biexcitón a diferentes radios.

En la tabla 1.VIII se presentan las posiciones de los picos del excitón y biexcitón libre o ligado de una película de CuCl .¹⁷

Tabla 1.VIII: Posición de la banda característica del excitón y el biexcitón libre o ligado.

	Libre		Ligado	
	eV	nm	eV	nm
Excitón	3.203	387.13	3.181	389.81
Biexcitón	3.173	390.79	3.145	394.27

1.10 Estudios del confinamiento excitónico en NP's de CuCl .

El estudio del confinamiento de excitones se ha concretizado de manera tal que se han analizado los (teoría de Itoh) efectos debido al tamaño de las NP's sobre la energía. Este efecto se puede apreciar en los espectros luminiscentes de CuCl , CuBr y CuI que se muestran a continuación.

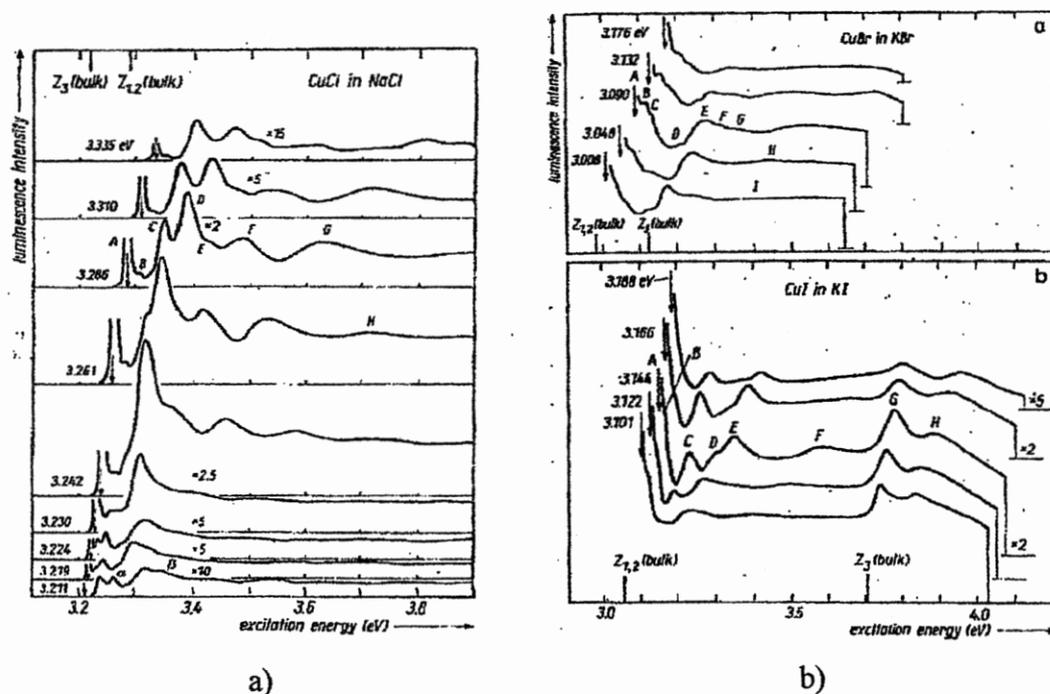


Fig. 1.7: Espectros de excitación mostrando las absorciones de excitones Z_3 y $Z_{1,2}$.
 a) Espectros de CuCl en NaCl y b) Espectros de CuBr en KBr (superior) y de CuI en KI (inferior).

En la fig. 1.7a) se muestra un pico A que es la posición de la energía de excitación, el pico B puede ser descrito como la luminiscencia (del tamaño cuántico) del excitón Z_3 asociado a la emisión de un fonón óptico, la separación que hay entre los picos A y B se hace gradualmente más pequeño cuando se reduce el tamaño del microcristal, la estructura de B puede ser asociada a la emisión de un fonón óptico confinado dentro de microcristal o un fonón en la superficie; la estructura del resto de los picos puede ser asociada con el estado base y estados excitados de excitones Z_3 y $Z_{1,2}$. En la fig. 1.7b) podemos observar que las series del excitón Z_3 están localizadas en el lado de mayor energía de la serie del excitón $Z_{1,2}$ para el caso del CuBr y CuI; para el CuBr en KBr el pico B es considerado ser la luminiscencia del excitón $Z_{1,2}$ asociado con la emisión de un fonón característico del microcristal. Los compuestos CuCl y CuBr forman cristales con enlace de tipo iónico principalmente.

CAPITULO 2

TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1 Absorción Óptica

Las propiedades ópticas de los materiales quedan determinadas por la forma en que los electrones del material responden a la radiación incidente. Las técnicas ópticas han sido extensamente aplicadas en el estudio y caracterización de las propiedades electrónicas de sólidos y líquidos, entre otros (conductores, semiconductores y superconductores). En la fig. 1 se muestra la banda correspondiente a conductores, semiconductores y aislantes; donde podemos ver que la banda del gap para un conductor es nula, es decir que con una pequeña cantidad de energía el material conduce; en un semiconductor la banda del gap es un poco ancha y en un aislante la banda del gap es muy grande. También otra de las características de un conductor es el estudio de reflectividad puesto que los electrones libres presentes en el metal causan reflexión total o parcial de los fotones según su energía. En el caso de los semiconductores, los materiales reaccionan de manera interesante a la luz visible debido a las características de cada material, en donde cada material tiene una banda de energía prohibida pequeña (de entre 0 y 10 eV) entre la banda de valencia y la banda de conducción (brecha energética o Gap). Sin embargo, la presencia de impurezas (esto es por la deformación de la red debido al exceso de material fuera de la red) y la existencia de defectos (esto es por la existencia de deformaciones de la red del material) en la red genera niveles de energía dentro de la banda prohibida y pueden dar como resultado la absorción selectiva de algunas componentes del espectro visible. Estas transiciones hacia los diferentes niveles que se encuentran entre la banda de conducción y la banda de Valencia dan lugar a otras bandas que son características de impurezas o de los defectos presentes en el material.

La técnica de absorción óptica que se utilizó en este trabajo fue para detectar la presencia de iones de Cu en diferentes formas contenidos en el material (iones individuales o pares, pares electrón-hueco, defectos originados en el interior de la red de los materiales) y poder determinar aproximadamente la cantidad de cobre contenido en el mismo como también el tipo de defectos que contiene.

2.1.1 Descripción

Cuando se hace incidir una cantidad de luz con longitud de onda e intensidad conocida $I_0(\lambda)$ sobre un material semitransparente cualquiera (de espesor x), este material responde de manera tal que absorbe una parte de la luz incidente como se muestra en la fig. 2,

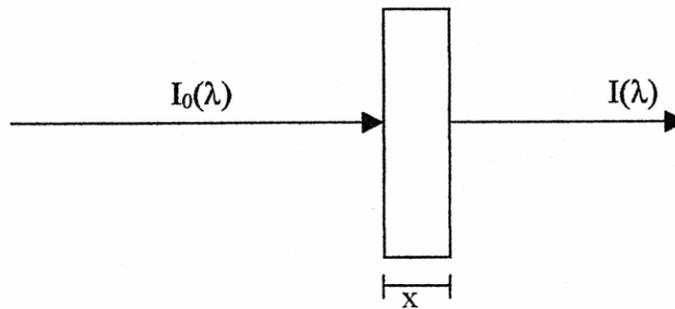


Fig. 2.1: Esquema de absorción de una cristal.

la intensidad de la luz transmitida $I(\lambda)$ se relaciona con la intensidad de la luz incidente por la ecuación

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \approx (1 - R^2) e^{-\alpha x},$$

donde x es el *espesor del material*, R es el *coeficiente de reflexión* y α es el *coeficiente de absorción*; en el caso de materiales transparentes, la ecuación anterior se puede escribir como

$$I(\lambda) = I_0 e^{-\alpha x}.$$

de tal manera que el *coeficiente de absorción* es

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{1}{x} (2.302) \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

donde el término logarítmico de la derecha se le conoce como *densidad óptica*, o sea

$$\log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \text{O.D.}$$

2.2 Fotoluminiscencia

Cuando incide radiación de cualquier forma en un material, parte de esta energía puede ser absorbida y re-emitida como luz, a este proceso se le llama luminiscencia y otra parte de esta luz es reflejada. La longitud de onda de la luz emitida es característica de la sustancia luminiscente y no de la radiación incidente. Los fenómenos luminiscentes son llamados con respecto al tipo de radiación o tratamiento dado para excitar la muestra y algunos de estos fenomenos pueden ser:

Fotoluminiscencia.-Excitación del material con fotones de baja energía (luz visible o UV).

Radioluminiscencia.-Excitación del material con fotones de alta energía (alfa o beta).

Catodoluminiscencia.-Excitación con electrones energéticos o de rayos catodicos.

Termoluminiscencia.-Estimulación termica de la estructura de un material. Previamente expuesto a radiación ionizante.

Actualmente se han estado desarrollado nuevas formas de excitación hacia los materiales como: *Electroluminiscencia*, *Quimioluminiscencia*, *Sonoluminiscencia*, *Incandescencia*, *Magnetoluminiscencia*; por mencionar algunos. Usualmente, los estudios del fenómeno luminiscente son concernientes con la emisión de luz visible pero otras longitudes de onda también pueden ser emitidas, como son UV o IR.

En el estudio de la luminiscencia de los materiales excitando con fotones de bajas energías, podemos obtener la fotoluminiscencia y la podemos definir como:

2.2.1 Fotoluminiscencia: Es un método no-destructivo sin contacto, para probar la estructura electrónica de materiales. La luz se dirige a una muestra, donde se absorbe e imparte el exceso de energía en el material en un proceso llamado foto-excitación. Una manera en que esta energía de exceso puede ser disipada por la muestra es la emisión de luz, o luminiscencia. En el caso de foto-excitación, esta luminiscencia se llama fotoluminiscencia. La intensidad y el contenido espectral de esta fotoluminiscencia son una medida directa de varias propiedades

importantes del material. Hay dos procesos que se relacionan: la absorción y la emisión de radiación. El primero es conocido como excitación (absorción) y el segundo como emisión. Por esto la mayoría de los equipos utilizados para medir la fotoluminiscencia consisten de una fuente de excitación que emite luz, la cual se hace incidir sobre la muestra y en un rango amplio como desde UV-Visible, otra que consiste en un detector que recibe la luz que emite la muestra debido a la excitación. Esta técnica nos permite obtener el valor de las energías que son absorbidas y emitidas por el material o los constituyentes del material; esta técnica también nos permite aproximar el valor de la cantidad de material del que se está tratando por medio de la intensidad relativa de la banda luminiscente.

2.2.2 Mecanismos de recombinación

El regreso al equilibrio, también conocido como “recombinación” puede involucrar los procesos radiativo y no radiativo. La intensidad de fotoluminiscencia, la dependencia en los niveles de fotó-estimulación y temperatura son directamente involucrados en el proceso dominante de recombinación. Este proceso es bien descrito posteriormente por un diagrama de coordenada configuracional (CC).

La fig. 2.2 muestra un diagrama de coordenada configuracional (DCC) donde se trata de modelar las principales características observadas en un proceso luminiscente que ocurre en el interior de un sólido; el eje vertical de la fig. 2.2 corresponde a la energía total del sistema y el eje horizontal corresponde a la CC, la cual especifica la distribución de los elementos de la red que rodean al ion considerado. En la fig. 2.2 podemos observar una diferencia en la posición entre la banda del espectro de absorción y la banda de emisión, este fenómeno es llamado corrimiento de Stockes. El proceso luminiscente lo podemos dividir en varias etapas:

1ª etapa.- La absorción de energía E_a , proporcionada por los fotones, que lleva a los iones desde un estado base a un estado excitado, esta absorción se puede ver en la posición D1 de la fig. 2.2 y este cambio de estado es consistente con la hipótesis hecha por Frank-Condon que dice que debido a que la masa de un núcleo es mucho mayor que la de un electrón, una transición electrónica es mucho más rápida que la respuesta de los núcleos. Es decir, cuando se produce una transición electrónica los núcleos tienden a permanecer en su posición durante la

transición, por la cual podemos considerar a la posición del ion como una constante. 2ª etapa.- La relajación de energía, consiste en la relajación del ion excitado desde una energía mayor a una energía mínima del estado excitado. Esta relajación se da desde la posición D1 del ión excitado hasta la posición D2 del ión del estado excitado que se denomina una transición no radiativa; donde la energía es cedida al cristal. 3ª etapa.- La emisión de energía E_e , consiste en la emisión de fotones que se da cuando el ión pasa de la energía mínima del estado excitado hasta la máxima energía del estado base en la posición D2. 4ª etapa.- La relajación del ion en el estado base de la posición D2 de máxima energía hasta la posición D1 de mínima energía cediendo energía al cristal. La diferencia de energía $E_a - E_e$ es el corrimiento de Stockes.

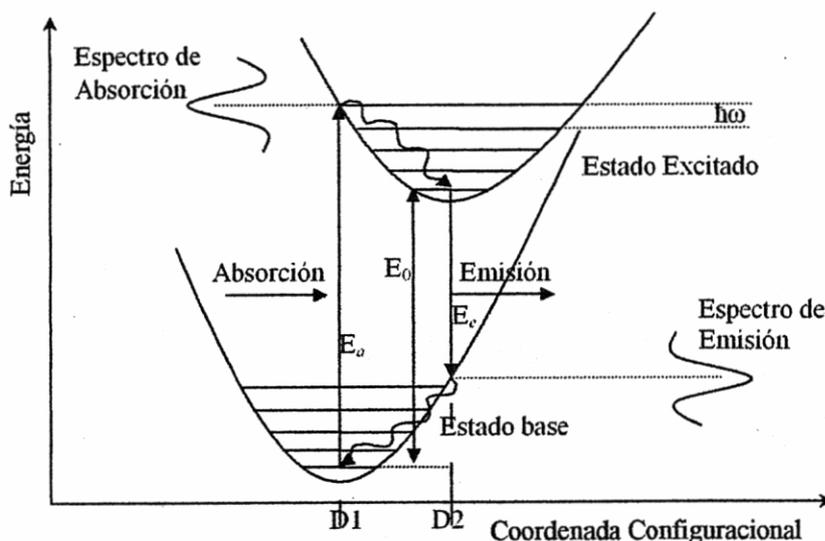


Fig. 2.2: Diagrama de la coordenada configuracional.

2.2.3 Efecto de la temperatura en los espectros de absorción y emisión.

La temperatura afecta los espectros de absorción y principalmente el ancho de las bandas en la emisión del sólido. Al aumentar la temperatura los electrones se distribuyen en los niveles vibracionales de mayor energía aumentando la probabilidad de transición de los electrones entre los niveles, lo que genera un aumento del ancho de las bandas. Este aumento se ha reportado tanto para centros de electrón (centros F)²⁶ como para centros de impureza como el europio divalente en halogenuros alcalinos²⁷. En el caso del centro F la energía de absorción promedio se corre a bajas energías²⁶ y en el del europio divalente no se presenta corrimiento

en la energía promedio²⁸. Ambos casos se ilustran en la fig. 2.3 para tres temperaturas T, T' y T'', donde T'' es mayor que T' y T' es mayor que T.

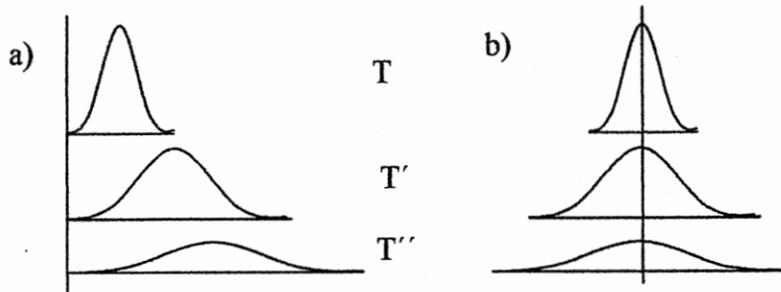


Fig. 2.3. Efectos de la temperatura para dos tipos de centros emisores:
a) corrimiento de la energía, b) no hay corrimiento en la energía.

Al aumentar la energía vibracional aumenta la amplitud de los osciladores y el cristal se expande o dilata térmicamente como se muestra en la fig. 2.4. Si aumentamos la amplitud se distribuye más la probabilidad de transiciones para diferentes energías.

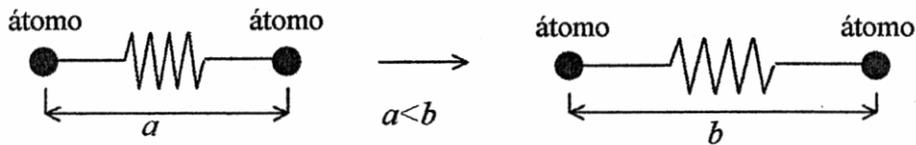


Fig. 2.4.- Esquema de osciladores entre el enlace de los átomos.

En conclusión tenemos que el efecto de la temperatura en los materiales es prácticamente el mismo, el mismo en términos de que mayor temperatura dilata térmicamente la estructura del material y aumenta el ancho de banda de las transiciones en el material. La posición del máximo de las bandas es una característica de cada material.

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Obtención de los cristales:

Los cristales utilizados en este trabajo se obtuvieron a partir de la sal fundida (KCl, NaCl y KBr). Para fundir las sales se utilizó un horno de radiación al vacío (aproximadamente 10^{-3} torr) en el cual se encuentra incorporado la técnica de crecimiento de *Czochralski*. Para el crecimiento del monocristal se utilizó una semilla del mismo material a crecer en cada caso. La técnica de crecimiento de *Czochralski* consiste en colocar un cristal semilla, de preferencia del mismo material que el fundente, justo en contacto con la superficie del líquido y se extrae el cristal semilla hacia arriba muy lentamente, dando tiempo a que la solución se adhiera a la semilla y tome la misma estructura que tiene la semilla como se muestra en la fig. 3.1.

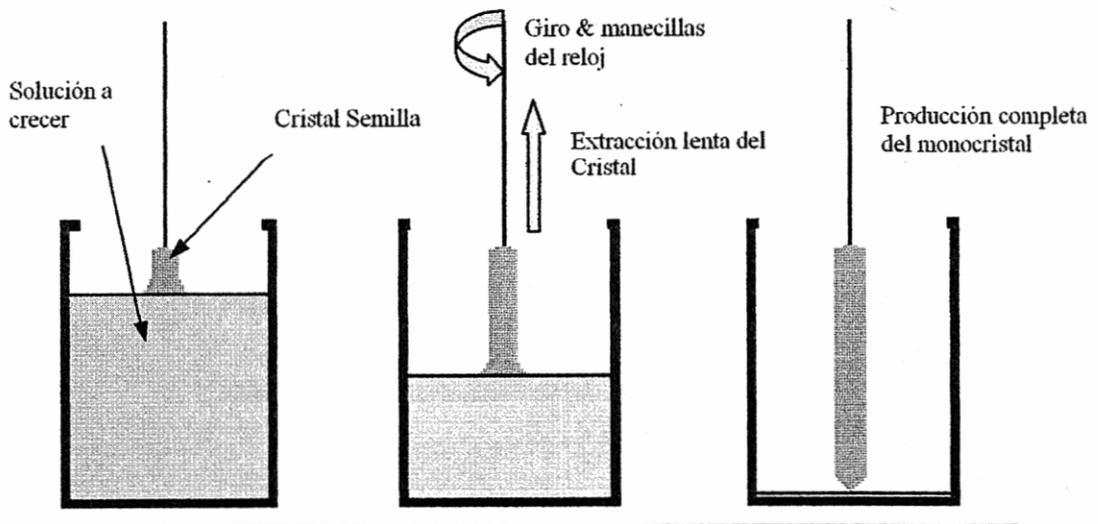


Fig. 3.1: Desarrollo esquemático para la obtención de un monocristal por la técnica de Czochralski.

3.2 Difusión de Impurezas

El método por difusión nos permite introducir iones de un material en otro ó de los mismos iones que componen el material alojador y modificar las características físicas del alojador. Este método ha sido muy usado para colorear cristales halogenuros alcalinos como NaCl, KCl y KBr. El método de difusión consiste en la colocación de una muestra de un material puro y una pequeña cantidad sólida granular (o en polvo) de cobre en el interior de un tubo de vidrio pyrex al vacío (producido por una bomba mecánica de vacío) que se sella herméticamente por ambos lados. Posteriormente, sin que tengan contacto las muestras y el contaminante, la ampollita se coloca dentro de un horno (para el valor de la temperatura a la que se colocara la ampollita es necesario conocer el punto de fusión de cada uno de los elementos involucrados en la contaminación, es decir, en este caso el punto de fusión del KCl es 770 °C, NaCl es 801 °C, KBr es 734 °C y del Cu es 1083.4 °C, tomando así un valor más bajo que el material con el punto de fusión más pequeño) en donde se mantiene durante un lapso de tiempo suficiente para que se realice la filtración de los iones del contaminante hacia el interior del cristal. La fig. 3.2 muestra un esquema del proceso que se cree que lleva a la difusión de átomos de cobre en el cristal, donde las dimensiones de los cristales fueron de 3x4x1 mm. La temperatura de horneado fue de 500 °C y el tiempo de recocido fue de 4 días aproximadamente.

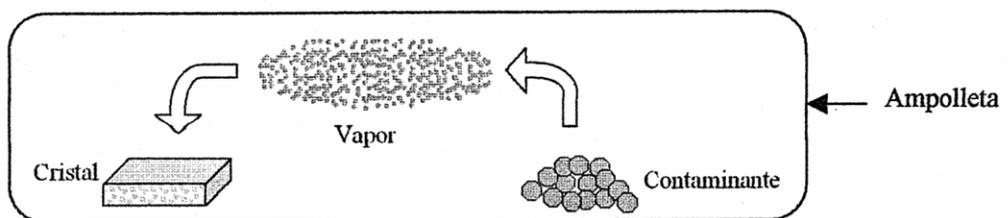


Fig. 3.2: Proceso de contaminación de los cristales utilizando una temperatura de 500°C.

En este proceso es importante la presión de vapor p de cobre dentro de la ampollita. Una expresión para tener una idea de la presión dentro de la ampollita la podemos encontrar en el HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS como³¹

$$\log(p/\text{atm}) = A + B T^{-1} + C \log T + D T^3$$

donde A , B , C y D son constantes conocidas (los valores para Cu sólido son: $A=9.123$, $B=-17748$, $C=-0.7317$, $D=0$) [4]; T es la temperatura absoluta y p es la presión del medio.

Aplicando la expresion anterior para una temperatura de 773 K (500 °C) obtenemos un valor aproximado de la presión en el interior de la ampollita de $3.73 \times 10^{-14} \text{ atm} > 0$.

El método de contaminar consiste en evaporar el contaminante (si es posible al vacío) y estimular la estructura de los materiales con altas temperaturas; de esta manera al entrar en contacto el vapor del contaminante con la superficie del material, como vemos en la fig. 3 interaccionan los iones del material y los del contaminante de manera que forman una película o quizá alcanzan a introducirse una pequeña fracción del contaminante en la superficie de la muestra. En el transcurso de este proceso se considera que los iones del contaminante sustituyen a los iones de uno de los elementos que en este caso son los iones alcalinos los que se intercambian y se acumule contaminante en el material formando partículas. De manera esquemática lo podemos ver en la fig. 3.3, que al introducir cobre en un material como KCl con el método anteriormente mencionado los iones de cloro se unen con el cobre en la superficie, otros se introducen en el material sustituyendo a iones de potasio y los iones de potasio se quedan atrapados en la red cristalina ocasionando deformaciones.

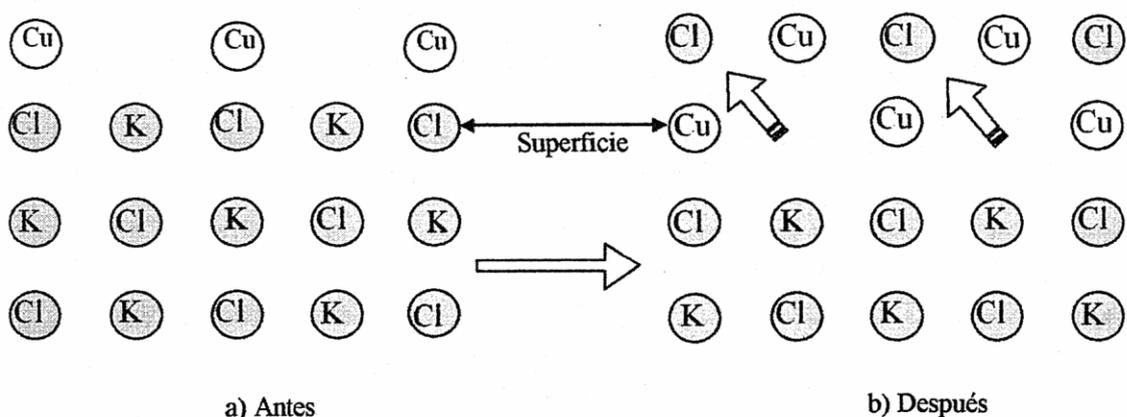


Fig. 3.3: En este esquema se muestra el intercambio de iones entre el material y el contaminante.
 a) material antes de introducir el contaminante y b) material después de introducir el contaminante.

Después de que se mantuvo la ampollita con las muestras y el contaminante durante un periodo de tiempo, se extrae la ampollita y se envuelve en papel aluminio para bajar un poco más rapido la temperatura de la ampollita y desaparecer el gas del contaminante que se encuentra en el interior de la ampollita; posteriormente, después de que baja la temperatura de la ampollita se extraen los cristales procurando no dañar.

Al tener las muestras de los materiales contaminados con Cu, se toma una muestra de cada material KCl, NaCl y KBr, y posteriormente se analizan por absorción óptica y fotoluminiscencia. Después se les da un TT (tratamiento térmico) a 120 °C y se repite el análisis por absorción óptica y fotoluminiscencia.

3.3 Equipo utilizado

3.3.1 Para Obtención de Cristales

Horno de crecimiento.- Para la fabricación de los monocristales se utilizó un horno para crecimiento de monocristales por radiación y al vacío (utilizando el método de *Czochralski*) compuesto de tres secciones: La sección inferior tiene las siguientes características, una cavidad semiesférica en la cual se encuentra una fuente de radiación, esta fuente de radiación es una lámpara de alta intensidad que se opera mediante un regulador de voltaje manual que aumenta o disminuye la cantidad de radiación.

La sección media consta de una cavidad semiesférica que se acopla con la cavidad de la sección inferior y también tiene una cavidad cilíndrica, dichas cavidades de esta sección se encuentran unidas por un orificio donde se coloca un soporte para montar un crisol de carbón con la sal a difundir, se encuentra a un costado de la sección un orificio donde es introducido un termopar que se lleva a través de otro orificio pequeño que se encuentra entre las cavidades y finalmente se pone en contacto con el crisol para medir la temperatura aproximada a la que se encuentra la sal, el termopar es introducido por un par de orificios de un material aislante cerámico hasta llegar a tocar el crisol, este material cerámico se divide en una serie de secciones (debido a que no es flexible) para aislarlo lo mejor posible de la radiación. En esta misma sección se encuentra una conexión donde se encuentra conectada una bomba de vacío mecánico para extraer vapor del material que se desprenda en el interior del horno.

En la sección superior se encuentra un mecanismo que nos sirve para la extracción del monocristal, este sistema consiste en una barra deslizante con un extremo que permite sujetar el cristal semilla. El otro extremo de esta barra se encuentra unida a un tornillo que permite acercar o alejar la semilla del fundente en el interior del horno. Una perilla fija al tornillo

permite girar el tornillo hacia donde se requiera. En esta misma sección (superior) en la tapa superior se encuentra un par de orificios para observar el desarrollo del crecimiento y tener un mejor control sobre crecimiento del cristal. Lo anteriormente mencionado se esquematiza en la fig. 3.4. La perilla se hace girar de tal manera que el tornillo acerque el cristal semilla hasta que toque al líquido, después se hace girar de manera contraria y muy lentamente para extraer el cristal crecido; la extracción se debe de realizar muy lentamente para dar oportunidad de que se adhiera la sal líquida al sólido y controlar el tamaño del monocristal.

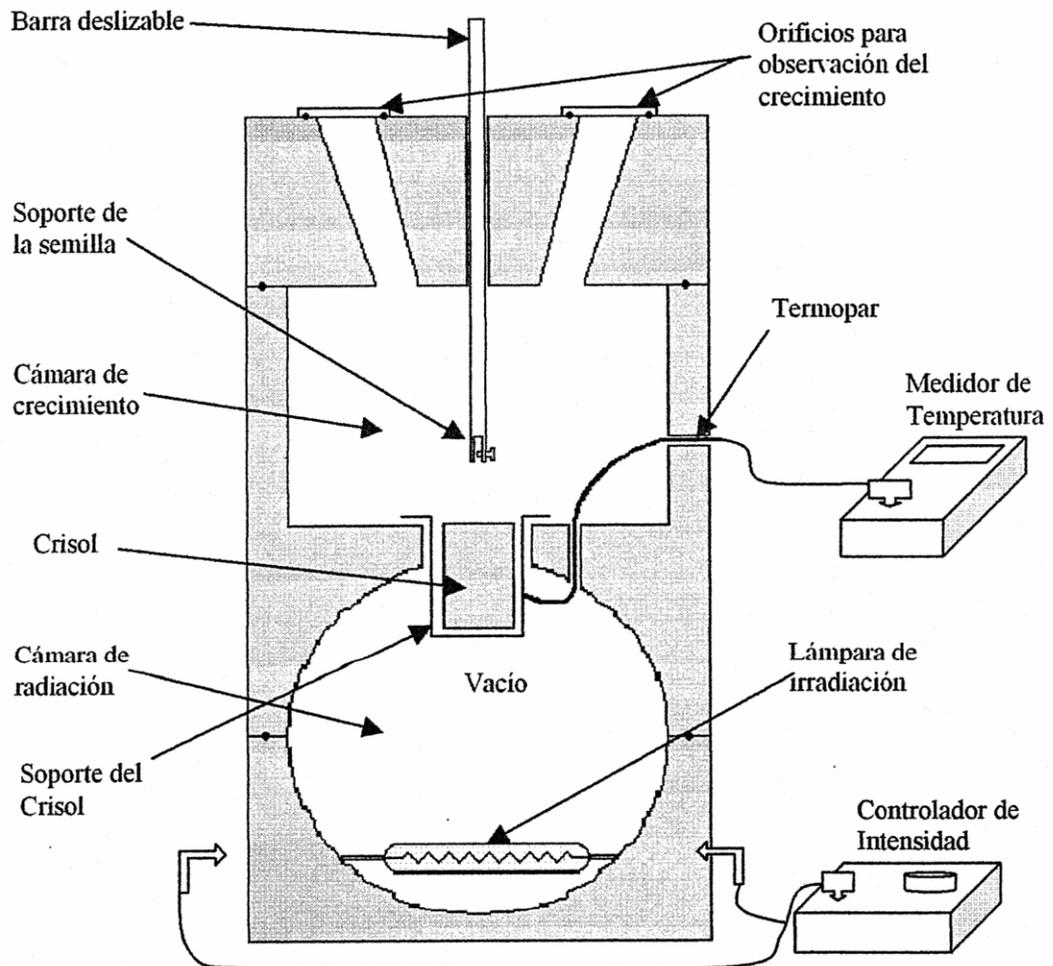


Fig. 3.4: Horno para el Crecimiento de Cristales

El horno se mantiene a una temperatura baja por medio de una serie de conductos en el interior de las paredes en cada sección que dejan pasar agua que es enfriada por un re-circulador que

consta de un radiador con un abanico para el enfriamiento del agua y una bomba para mantener el agua recirculando a través del horno.

3.3.2 Para Medidas de Absorción

Para las medidas de absorción óptica se utilizó un espectrofotómetro de doble haz Lambda 19 de Perkin-Elmer. En la fig. 3.5 se presenta la parte óptica del equipo Lambda 19; la luz es emitida por las lámparas HL (lámpara de halógeno) y DL (lámpara de deuterio), después es filtrada por un doble monocromador con rango UV/VIS; el haz de luz es dividido por un disco recortador de haz C en dos, enviándolos por dos caminos ópticos diferentes. Un haz pasa por una muestra de referencia (R) y el otro por la muestra no caracterizada (S) hasta llegar ambos al detector.

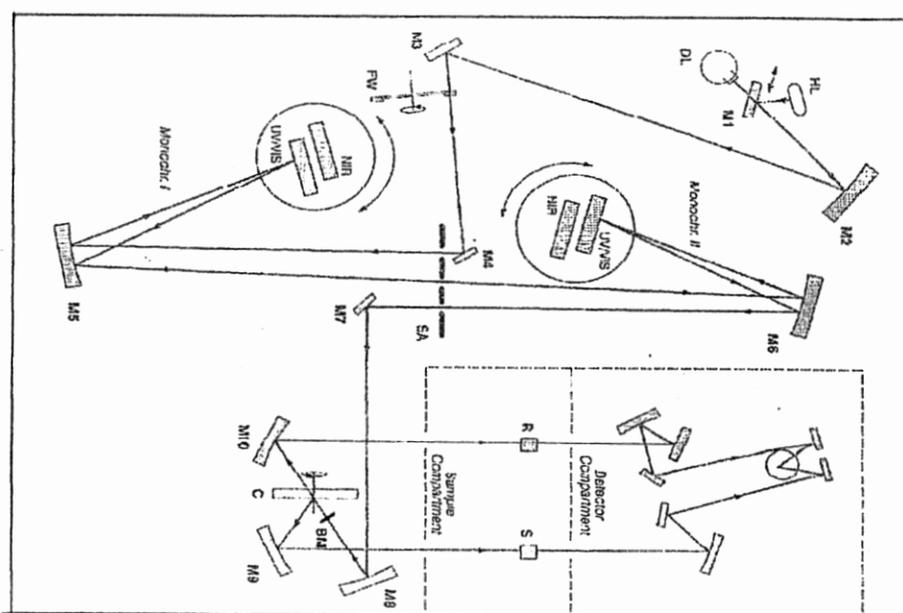


Fig. 3.5: Estructura óptica del equipo de absorción óptica con doble monocromador.

3.3.3 Para Medidas de Fotoluminiscencia

En las medidas de fotoluminiscencia utilizamos el Fluorolog-2 de Jovin Ivon que consta de una lámpara de Xenón y dos monocromadores, el cual se muestra en la fig. 3.6. Uno de los monocromadores se utiliza para las medidas de excitación que consiste en fijar el

monocromador de emisión en una determinada longitud de onda o bien la longitud de onda donde la muestra emita si es que se conoce y variar la longitud de onda del monocromador de excitación, y el otro para las medidas de emisión que consiste en fijar el monocromador de excitación en la longitud de onda que la muestra absorba si es que se conoce y variar el monocromador de emisión. Utiliza una caja negra donde se colocan las muestras, un fotomultiplicador donde se mide la intensidad de luz emitida.

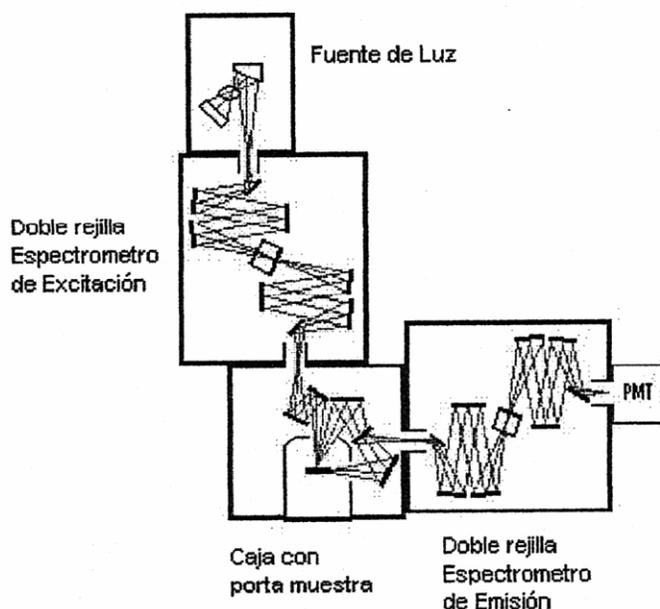


Fig. 3.6: Estructura óptica del equipo de Luminiscencia con doble monocromador.

3.3.4 Para enfriamiento

Para bajar la temperatura se utilizó un refrigerador APD-Cryogenics que puede bajar la temperatura hasta 17 K.

3.3.5 Para Tratamientos Térmicos

Se utilizó un horno Thermolyne 1300 con seleccionador de temperatura entre temperatura ambiente (TA) y 1200 °C que se utilizó para realizar la contaminación de las muestras y un horno BLUE M Asheville con capacidad de calentamiento hasta 400 °C que se usó para realizar los tratamientos térmicos a 120 °C con una precisión de 2 °C.

3.3.6 Obtención de Imágenes

Las imágenes que presentamos en este trabajo fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) XL30 ESEM Phillips por el encargado correspondiente en el CINVESTAV Unidad Querétaro.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Absorción óptica

Los espectros de absorción óptica que se presentan a continuación se realizaron a muestras contaminadas con Cu a temperatura ambiente y en un rango del UV-VIS (de 200-800 nm), y corresponden a muestras con tratamientos térmicos diversos.

Se realizaron medidas de absorción óptica a diferentes temperaturas mayores que temperatura ambiente hasta 450 °C a los cristales recién contaminados para conocer el grado de estabilidad del cobre en el cristal y no se observaron grandes cambios en la magnitud de la absorción.

4.1.1 KCl:Cu

En la fig. 4.1 se muestran espectros de absorción óptica de una muestra de KCl contaminada con Cu, donde el espectro representado con la línea sólida es de una muestra sin tratamiento térmico (STT) y la de línea punteada es de una muestra con tratamiento térmico (CTT). En ambos espectros se puede observar la posición de una banda que aparece en 4.33 eV (286 nm) que puede deberse a pares de iones de Cu según lo reportado por Kishishita,³⁵ de manera que este exceso de pares de iones es mayor que los iones de Cu; también observamos otra banda cuya posición esta en 3.42 eV (362 nm) que probablemente se debe a la existencia de agregados en el material.

Los cambios de densidad óptica del material que se observan en la fig. 4.1 posiblemente se deban a la dispersión de la luz que aumenta para λ más corta. Como puede verse en la fig 4.1 el tratamiento térmico de la muestra no modifica la posición del máximo ni la forma de la banda debida a los agregados, ni la banda de los pares de iones del material.

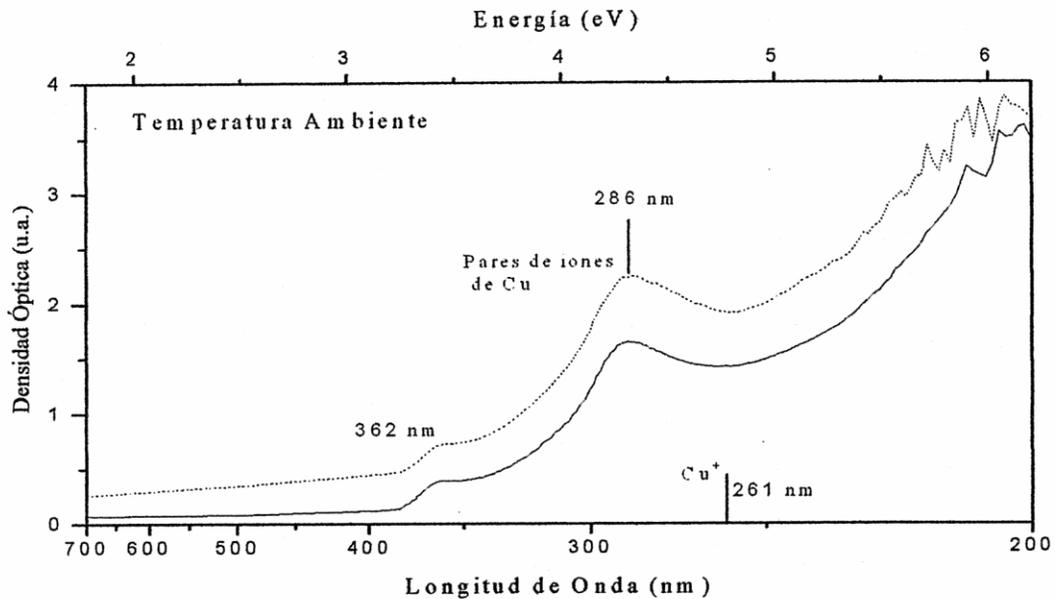


Fig. 4.1. Espectros de Absorción Óptica.
 Espectro sin tratamiento térmico (Línea Sólida)
 Espectro con tratamiento térmico (Línea Punteada)

4.1.2 NaCl:Cu

En la fig. 4.2 se presentan espectros de absorción óptica de NaCl contaminado con Cu; donde el espectro representado por línea sólida es de una muestra STT y la de línea punteada es de una muestra CTT. En este caso podemos observar una banda que su máximo se encuentra en 4.86 eV (255 nm), que ha sido reportada como transiciones electrónicas de iones de Cu^+ entre los estados $3d^{10}$ y $3d^9 4s$.^{23, 25, 41}

Podemos observar en la fig. 4.2 que aparece en el espectro de la muestra CTT una banda angosta con una intensidad bastante alta que se localiza en 3.35 eV (370 nm) y que probablemente se debe a la existencia de agregados en el material, esta banda se mantiene con una intensidad mayor que en el espectro de la muestra STT, este incremento en la intensidad probablemente es ocasionado por la agregación de Cu ya que la banda característica del Cu^+ apenas es distinguible. También podemos observar en la fig. 4.2 que aparece una pequeña banda que se localiza en 2.15 eV (575 nm) que se propone también que se deba a agregados de Cu^+ .

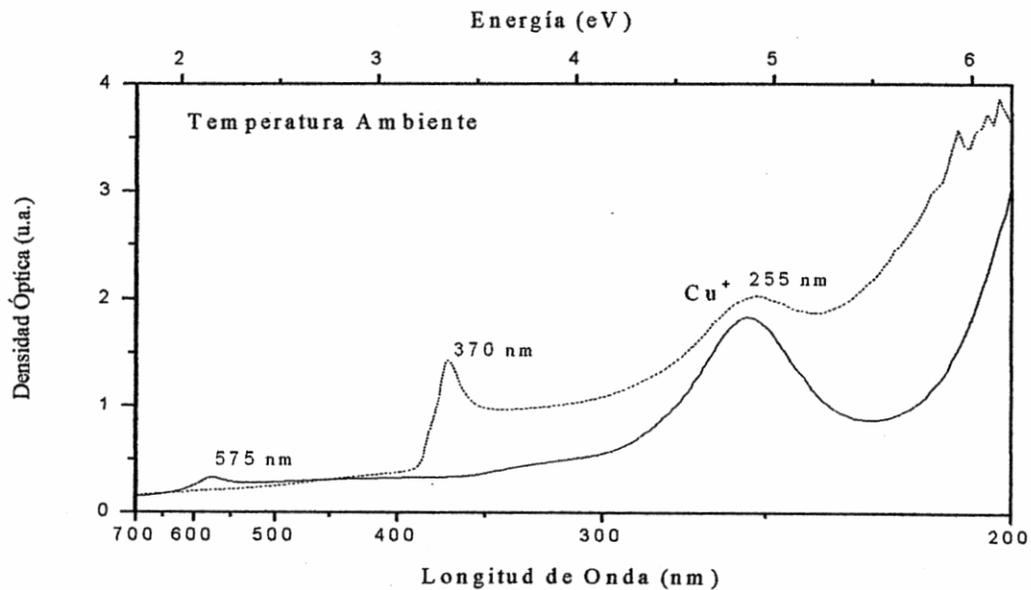


Fig. 4.2. Espectros de Absorción Óptica.
 Espectro sin tratamiento térmico (Línea Sólida)
 Espectro con tratamiento térmico (Línea Punteada)

4.1.1 KBr:Cu

En la fig. 4.3 se presentan espectros de absorción óptica de KBr contaminado con Cu; donde el espectro de línea sólida es de una muestra STT y la línea punteada es de una muestra CTT. Como podemos observar, en la fig. 4.3 aparece una banda que es característica de iones de Cu^+ y se encuentra ubicada en 4.77 eV (260 nm), esta banda se encuentra reportada que es debida a transiciones electrónicas de iones de Cu^+ entre los estados $3d^{10}$ y $3d^9 4s$. En estos espectros no es claro la formación de agregados.²⁵

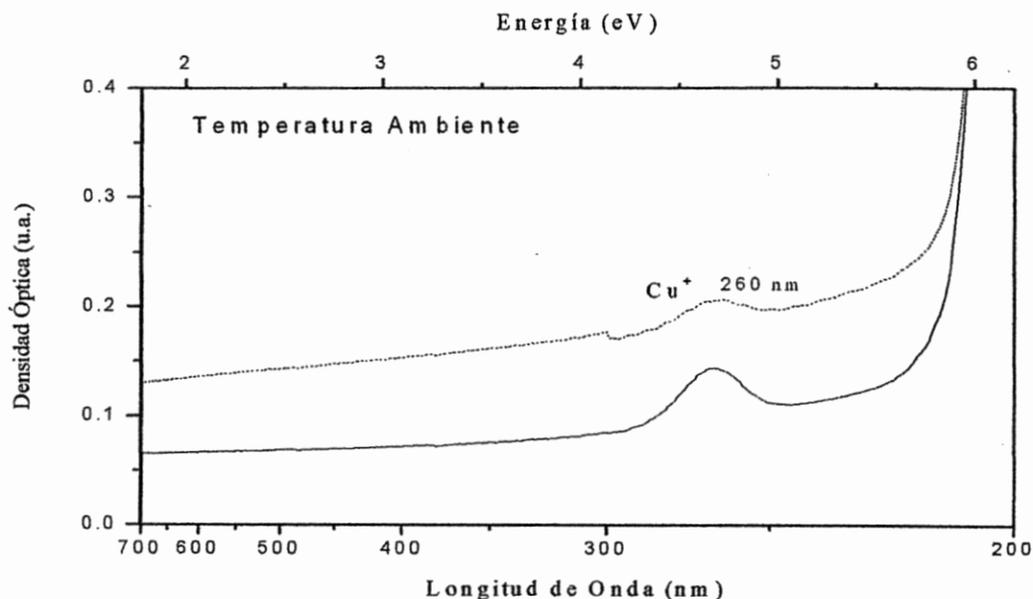


Fig. 4.3. Espectros de Absorción Óptica.
Espectro sin tratamiento térmico (Línea Sólida)
Espectro con tratamiento térmico (Línea Punteada)

4.2 Fluorescencia

Los espectros de excitación son analizados entre 200 y 400 nm y las de emisión entre 300 y 450 nm. Estas medidas se realizaron en muestras a baja temperatura (aproximadamente 17 K).

4.2.1 KCl:Cu

4.2.1.1 ESPECTROS DE MUESTRAS STT

Las figs. 4.4 y 4.5 muestran espectros de excitación y emisión luminiscente. En el espectro de excitación para una emisión fija en 400 nm, el máximo en el espectro de excitación está en 4.68 eV (265 nm), mientras que en el de emisión el máximo observado cuando se excita con 260 nm está en 3.147 eV (394 nm), estas bandas se deben a las transiciones electrónicas del Cu^+ entre los estados $3d^{10}$ y $3d^9 4s$. Los espectros de la fig. 4.4 constan de una banda ancha a alta energía y una banda angosta a baja energía. Por otro lado, en el espectro de emisión de la fig. 4.4 aparecen otras bandas donde la posición de su máximo está aproximadamente en 3.38 eV (366.5 nm) y 3.26 eV (380 nm) hacia mayor energía y otra donde su máximo se encuentra en 2.81 eV (440 nm) hacia menor energía con respecto a la banda 3.14 eV (394 nm). Estas

tres bandas pueden deberse a los agregados de cobre en el material. En la fig. 4.5 se presentan espectros a baja energía, dos de excitación con una emisión fija de 385 nm y 411 nm; en donde se pueden observar bandas que se localizan en 3.22 eV (385.5 nm) y 3.29 eV (376.9 nm) y estos valores son semejantes a los reportados por Cardona en 1963 para los niveles excitónicos de $\text{CuCl } Z_3$ y $Z_{1,2}$, respectivamente.

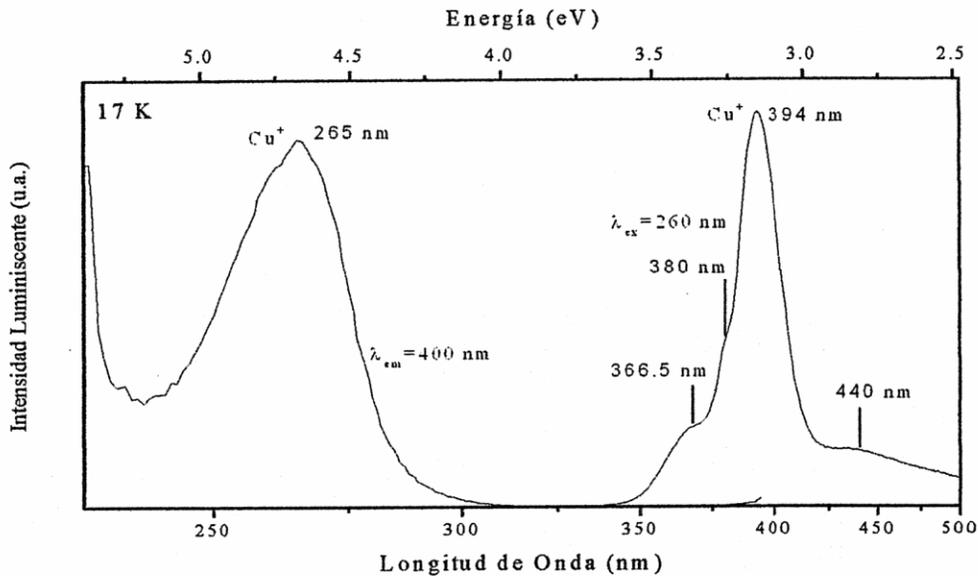


Fig. 4.4. Espectros de Luminiscencia a 17K.

En el espectro de emisión tenemos bandas donde sus máximos se encuentran en 3.19 eV (389 nm) y 3.21 eV (386.5 nm). La primera corresponde a la energía de un excitón ligado, mientras que la segunda corresponde a un excitón libre.¹⁷ Para tales bandas se han reportado como emisiones de NP's de CuCl de excitón Z_3 y $Z_{1,2}$, respectivamente.

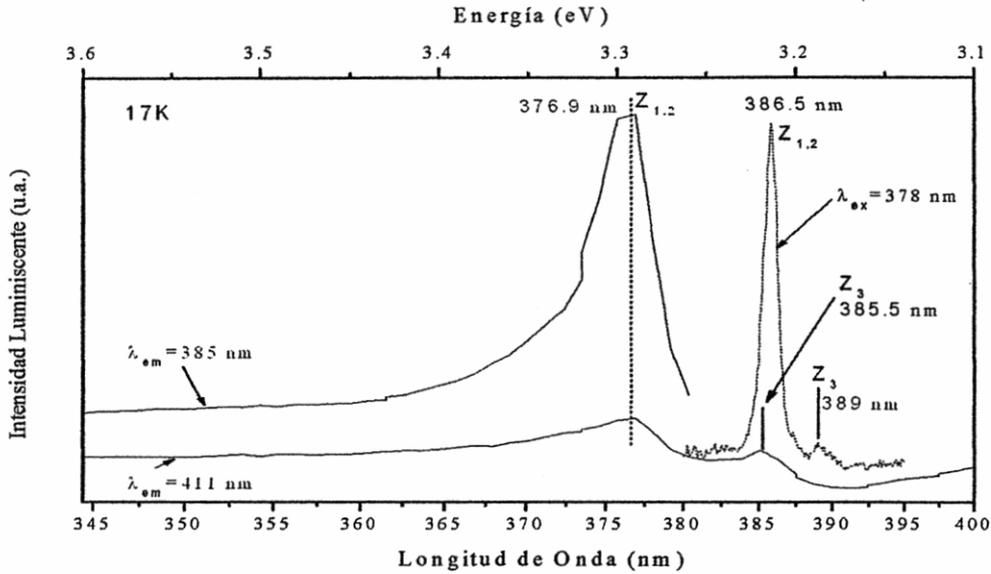


Fig. 4.5. Espectros de excitación con $\lambda_{em}=385, 411$ nm y de emisión con $\lambda_{ex}=378$ nm de KCl:Cu a 17K. (región de baja energía)

4.2.1.2 ESPECTROS DE MUESTRAS CTT

En la fig. 4.6 se muestran espectros de excitación y emisión luminiscente a bajas temperaturas. Los máximos en el espectro de excitación y el de emisión son localizados en 4.66 eV (266 nm) y en 3.18 eV (389 nm), respectivamente; estas bandas se deben a las transiciones electrónicas de iones de Cu^+ entre los estados $3d^{10}$ y $3d^9 4s$; también aparece una banda en 4.47 eV (277 nm) que posiblemente se deba a pares de iones existentes en el material. Del mismo modo aparecen tres bandas junto con la banda característica del Cu^+ del espectro de emisión, dos de ellas con un máximo ubicado en 3.37 eV (368 nm) y otro en 3.28 eV (378 nm) que posiblemente se deban a la emisión de pares de iones de Cu^+ y una banda en 2.67 eV (464.5 nm) que puede deberse a agregados contenidos en el material.

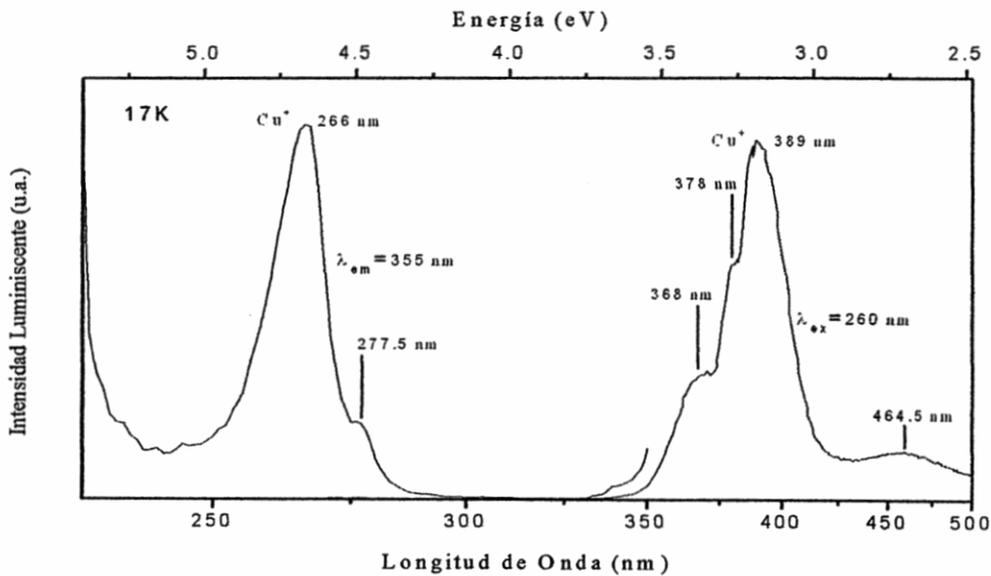


Fig. 4.6. Espectros de Luminiscencia a 17K.

En la fig. 4.7 se muestran espectros de excitación y emisión luminiscente a baja temperatura, estos espectros se encuentran a bajas energías y las bandas encontradas tienen el máximo localizado en 3.3 eV (375.5 nm) y 3.23 eV (383.7 nm) para el espectro de excitación y 3.22 eV (385 nm) y 3.18 eV (389 nm) para el espectro de emisión, estas bandas se han reportado como la existencia de NP's de CuCl Z_3 y $\text{Z}_{1,2}$, respectivamente; se observa también una banda que se encuentra localizada en 3.1 eV (400 nm) aproximadamente se propone que se deba a agregados en el material. La banda de 3.18 eV (389 nm) es reportada como la presencia de excitones ligados de CuCl .¹⁷

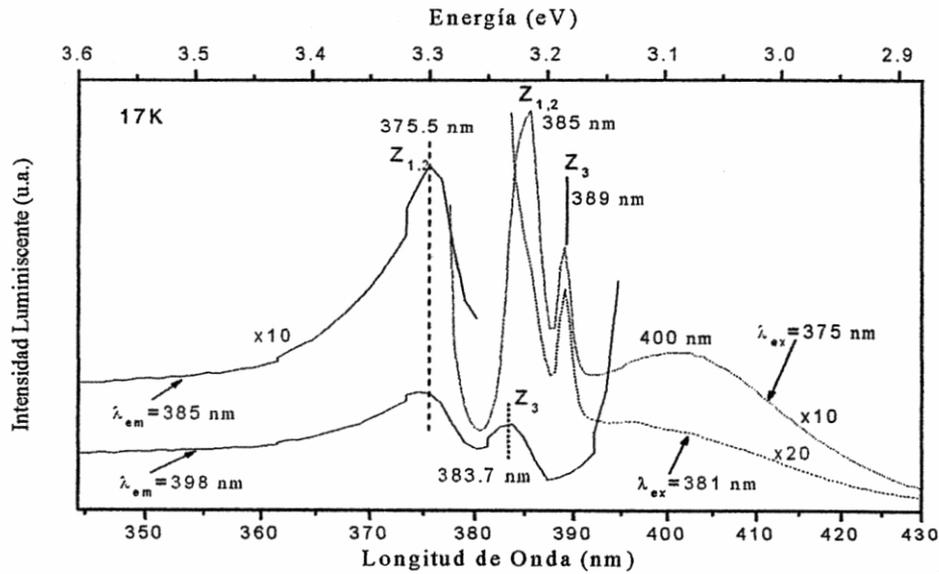


Fig. 4.7. Espectros de excitación con $\lambda_{em}=385, 398$ nm y de emisión con $\lambda_{ex}=375, 381$ nm de KCl:Cu a 17K. (región de baja energía)

4.2.2 NaCl:Cu

4.2.2.1 ESPECTROS DE MUESTRAS STT

La fig. 4.8 muestra espectros de excitación y emisión; el espectro de excitación se obtuvo tomando una emisión fija de 344 nm y el espectro de emisión con una excitación fija en 255 nm, en estos espectros se presentan bandas que se han reportado como transiciones electrónicas de iones de Cu^+ entre los estados $3d^{10}$ y $3d^9 4s$; la posición del máximo de estas bandas se encuentra localizado en 4.82 eV (257 nm) y en 4.39 eV (282 nm) para el espectro de excitación, dichas bandas son reportadas por Chermette *et al.* [1981] como emisión de CuCl embebido en NaCl.²³ Para el espectro de emisión el máximo de la banda característica del ion Cu^+ está en 3.54 eV (350 nm). En el espectro de emisión de la fig. 4.8 se encuentra una banda con un máximo en 3.35 eV (370 nm) y dicha banda no ha sido reportada, ni se ha realizado alguna suposición de su origen. La fig. 4.9 presenta espectros de excitación y emisión a baja energía, en estos espectros se observan bandas que se han publicado y que se deben a la existencia de NP's de CuCl Z_3 y $Z_{1,2}$, los cuales tienen el máximo localizado en 3.2 eV (386 nm) y 3.29 eV (377 nm) para el espectro de excitación y para el espectro de emisión en 3.18

eV (389.2 nm) y 3.21 eV (385.8 nm), respectivamente. La banda que se encuentra en 3.18 eV (389.2 nm) del espectro de emisión es reportada como un excitón ligado de CuCl.

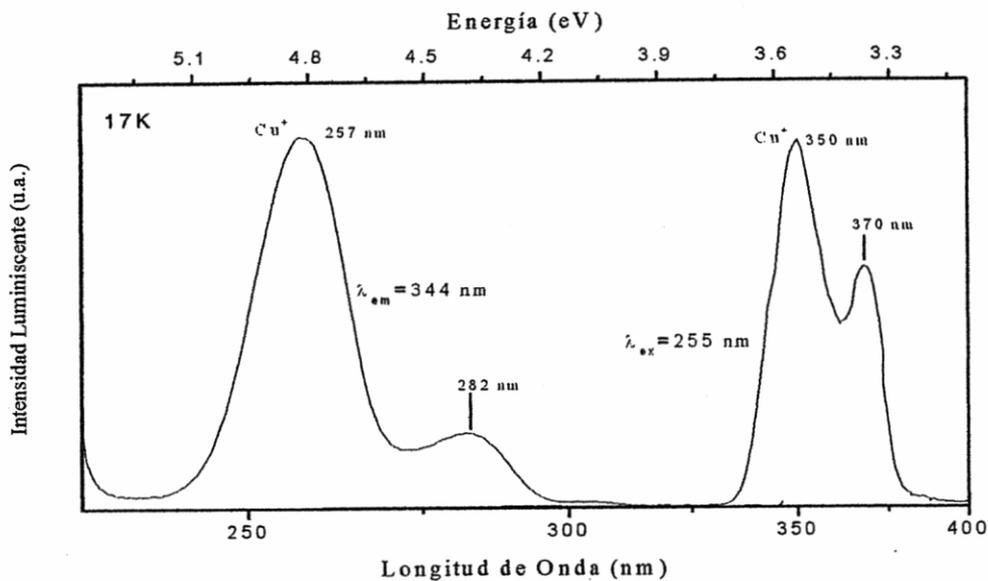


Fig. 4.8. Espectros de Luminiscencia a 17K.

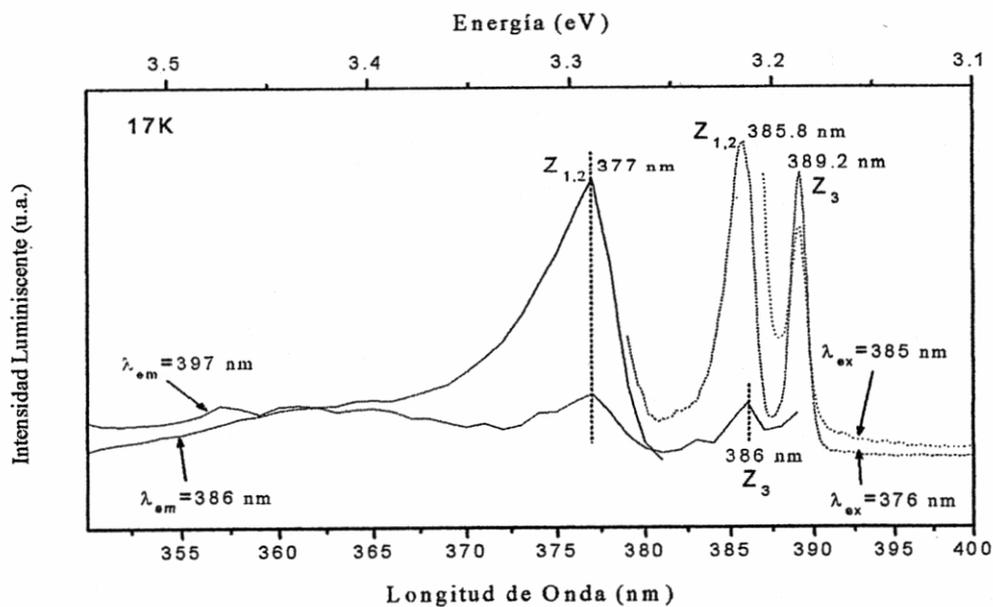


Fig. 4.9. Espectros de excitación con $\lambda_{\text{em}} = 386, 397 \text{ nm}$ y de emisión con $\lambda_{\text{ex}} = 376, 385 \text{ nm}$ de NaCl:Cu a 17K. (región de baja energía)

4.2.2.2 ESPECTROS DE MUESTRAS CTT

La fig. 4.10 muestra espectros de excitación y emisión; el espectro de excitación se obtuvo con una emisión fija en 350 nm, observándose bandas en 4.8 eV (258 nm) y en 4.41 eV (281 nm), el espectro de emisión corresponde a una excitación en 255 nm y presenta bandas en 3.54 eV (350 nm), 3.22 eV (385 nm), 3.18 eV (389 nm) y 3.03 eV (410 nm), como en la figura 4.6 estas bandas se han reportado por Chermette *et al.* [1981] y son debidas a las transiciones electrónicas de iones de Cu^+ entre los estados $3d^{10}$ y $3d^9 4s$,²³ también aparece en el espectro de emisión una banda con un máximo en 3.03 eV (410 nm) que podría deberse a agregados que se encuentren en el material. Las bandas que se encuentran localizadas en 3.18 eV (389 nm) y 3.22 eV (385 nm) del espectro de emisión en la fig. 4.10 se espera que se deban a la re-absorción de energía, esto es, debido a que la banda de emisión del Cu^+ se traslapa con las bandas de excitación de los excitones y por lo tanto las bandas antes mencionadas se deben a los excitones Z_3 y $Z_{1,2}$ de NP's de CuCl, respectivamente; la intensidad de las bandas de 3.18 eV (389 nm) y 3.22 eV (385 nm) en el espectro de emisión se debe a la gran cantidad de NP's del mismo tamaño y la banda de 3.18 eV (389 nm) es debida a excitones ligados y la de 3.22 eV (385 nm) a excitones libres de CuCl.

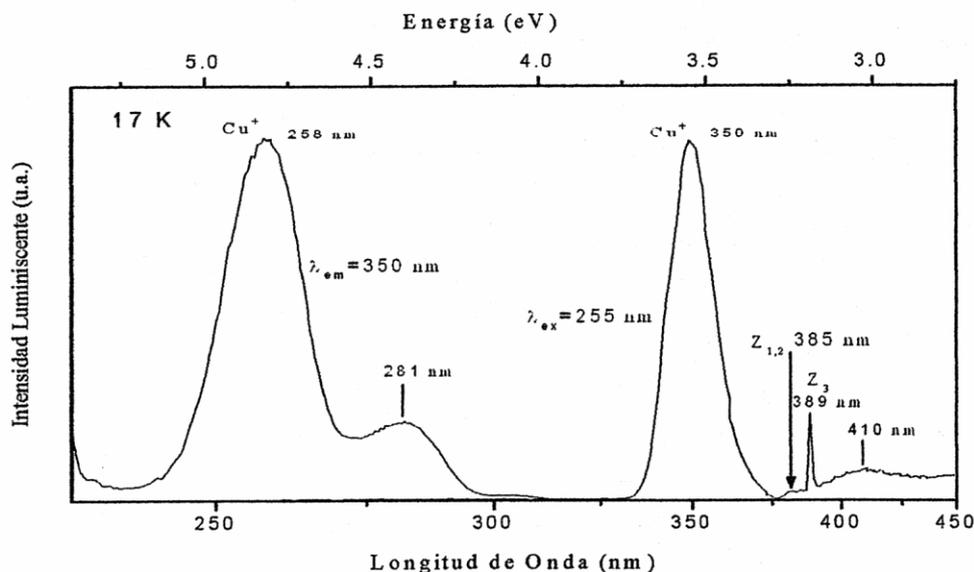


Fig. 4.10. Espectros de Luminiscencia a 17 K.

En la fig. 4.11 se muestran espectros de excitación y emisión luminiscente a baja energía. Estas bandas donde su máximo está localizado en 3.27 eV (379 nm) y 3.21 eV (385.5 nm) para el espectro de excitación y las bandas de 3.22 eV (385 nm) y 3.187 eV (389 nm) para el espectro de emisión se han encontrado que son debidas a la presencia de excitones $Z_{1,2}$ y Z_3 en NP's de CuCl, respectivamente. Las bandas que se encuentran con un máximo en 3.22 eV (385 nm) y en 3.187 eV (389 nm) son debidas a excitones libres y ligados de CuCl, respectivamente.

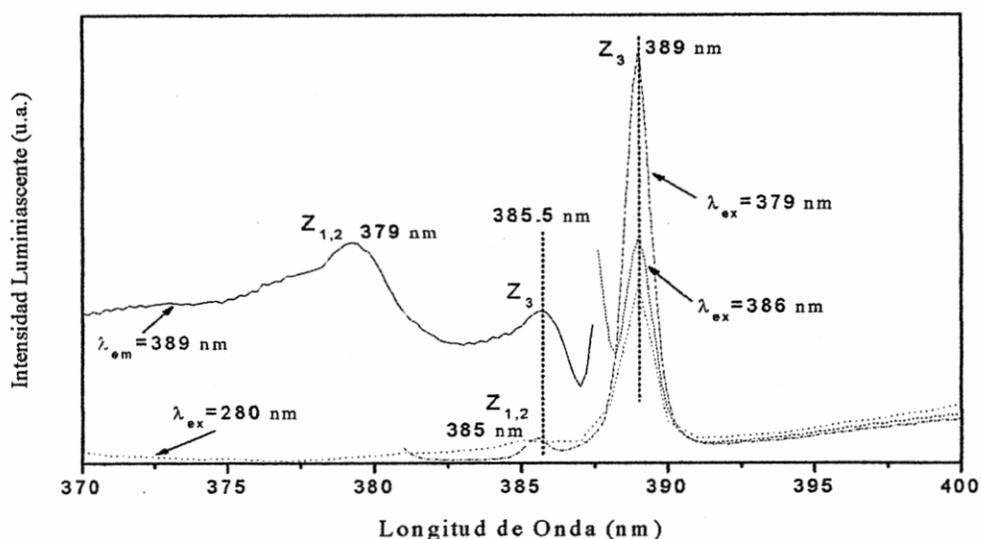


Fig. 4.11. Espectros de excitación con $\lambda_{em}=280, 389$ nm y de emisión con $\lambda_{ex}=379, 386$ nm de NaCl:Cu a 17K. (región de baja energía)

4.2.3 KBr:Cu

4.2.3.1 ESPECTROS DE MUESTRAS STT

En la fig. 4.12 se muestran espectros de excitación y emisión luminiscente a baja temperatura, en los cuales se observan bandas son debidas a las transiciones electronicas de Cu^+ del estado $3d^{10}-3d^94s$; el máximo de estas bandas se encuantran localizadas en 4.68 eV (265 nm) para el espectro de excitación y en 3.16 eV (392 nm) para el espectro de emisión. Los espectros de la fig. 4.12 constan de una banda ancha en alta energía que se encuentra en el espectro de excitación y una angosta a baja energía que se encuentra en el espectro de emisión. Como podemos observar en la fig. 4.12 no aparecen rasgos de defectos o agregados en el material.

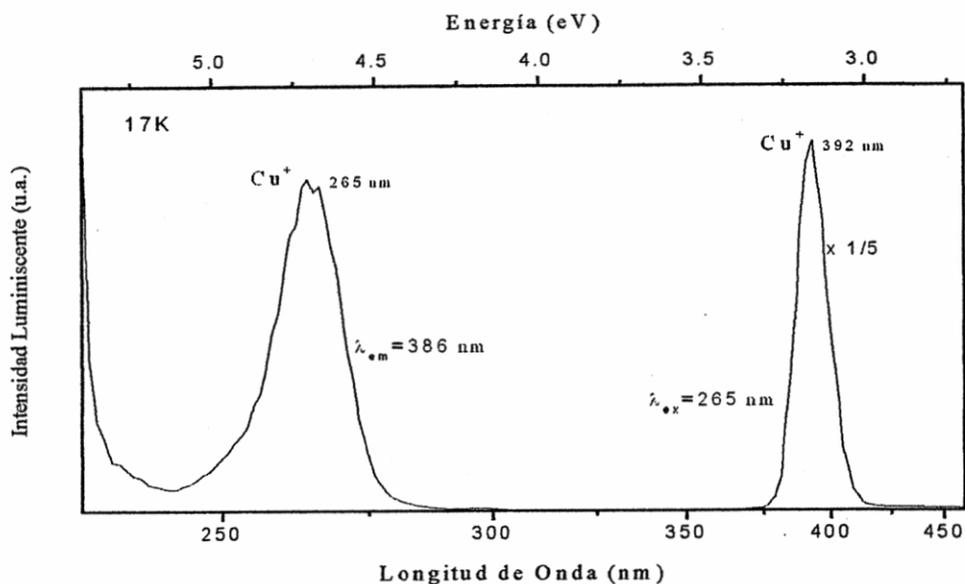


Fig. 4.12. Espectros de Luminiscencia a 17K.

4.2.3.2 ESPECTROS DE MUESTRAS CTT

En la fig. 4.13 se muestran espectros de excitación y emisión luminiscente a baja temperatura. En estos espectros se observan bandas cuyos máximos se encuentran localizados en 4.64 eV (267 nm) para la excitación y 3.16 eV (392.5 nm) para la emisión; y se ha encontrado que se deben a las transiciones electrónicas del Cu⁺ entre los estados $3d^{10}$ y $3d^9 4s$. Los espectros en la fig. 4.13 constan solamente de una banda ancha en el espectro de excitación a mayor energía y una banda más angosta en el espectro de emisión a menor energía. Como se puede observar, no se encuentran rasgos de agregados en el material. En la fig. 4.14 se observan espectros de excitación y emisión luminiscente a baja energía; estas bandas tienen el máximo localizado en 3.13 eV (396 nm) y 2.97 eV (416.5 nm) para el espectro de excitación y para el espectro de emisión en 2.97 eV (417.4 nm) y 2.95 eV (420 nm), que se han asociado a la formación de excitones Z_3 y $Z_{1,2}$ en NP's de CuBr, respectivamente.²⁰

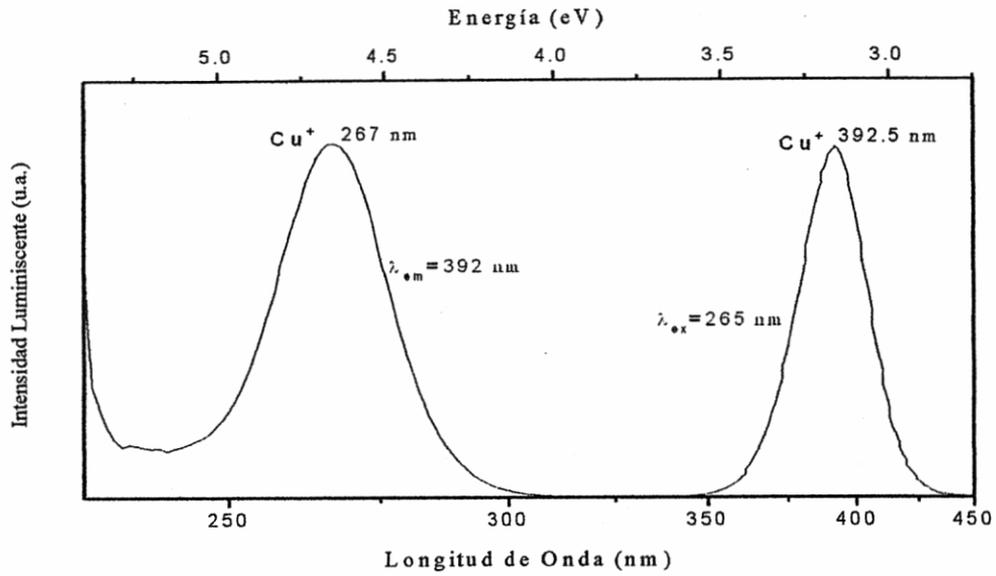


Fig. 4.13. Espectros de Luminiscencia a 17K.

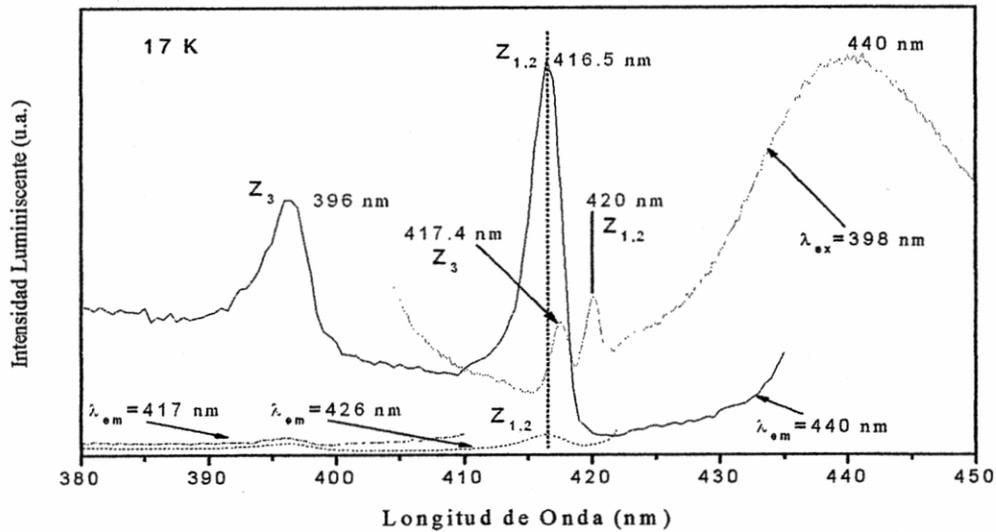


Fig. 4.14. Espectros de excitación con $\lambda_{em} = 417, 426, 440 \text{ nm}$ y de emisión con $\lambda_{ex} = 398 \text{ nm}$ de KBr:Cu a 17K. (región de baja energía)

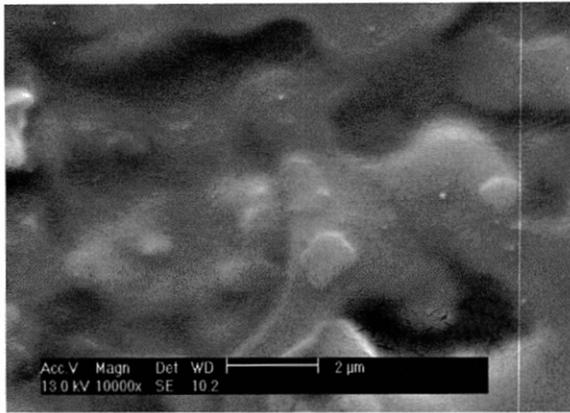
En la fig. 4.14 se encuentra una banda ancha con un máximo en 2.81 eV (440 nm) que podría deberse a los agregados de cobre que se encuentran dentro del material.

Calculando con la ecuación 1.2 podemos hacer una estimación del tamaño de la NP. Considerando una energía de excitón observada para cada material, el radio de las nanopartículas correspondientes que se obtuvieron aparecen en las tablas 4.I. En la tabla 4.I se resumen las posiciones de los máximos de las bandas de los excitones $Z_{1,2}$ y Z_3 de los espectros de excitación y emisión a bajas energías, también se presentan los valores de radio efectivo y el radio de las partículas contenidas en el material. Para el cálculo de estos valores se han utilizado los valores de excitón del cristal CuX que aparecen en la tabla 1.II. Es importante hacer notar que las medidas espectrales en este trabajo podrían tener una precisión de 0.2 nm, pero además podría haber una descalibración de hasta 0.5 nm. Por lo que al sumar estas dos posibles desviaciones, tendríamos un cambio en los datos del radio de la NP de aproximadamente 1 nm. Otra posible fuente de error sería la precisión y calibración del equipo con que se midió la energía de excitón del cristal CuX, reportado en otros trabajos.

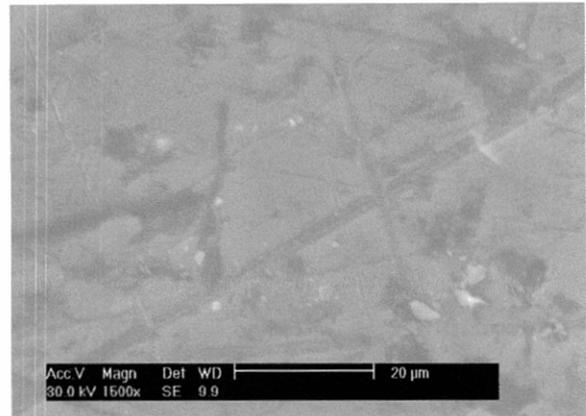
Tabla 4.I: Valores de la posición en los espectros de excitación y emisión de NP's de CuCl y CuBr embebidas en una matriz de KCl, NaCl y KBr con los radios efectivo y radio de la NP.

Material		Posición del máximo								Radio efectivo (nm)	Radio de la NP. (nm)
		Excitación				Emisión					
		Z_3		$Z_{1,2}$		Z_3		$Z_{1,2}$			
		EV	nm	eV	nm	eV	nm	eV	nm		
KCl:Cu	STT	3.2166	385.5	3.29	376.9	3.18766	389	3.208	386.5	3.40	3.74
	CTT	3.2317	383.7	3.302	375.5	3.18766	389	3.22	385	2.36	2.70
NaCl:Cu	STT	3.2124	386	3.2891	377	3.1860	389.2	3.2141	385.8	4.06	4.40
	CTT	3.2166	385.5	3.2717	379	3.18766	389	3.22	385	3.40	3.74
KBr:Cu	STT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	CTT	3.13	396	2.97	416.5	2.97	417	2.95	420	2.92	3.5

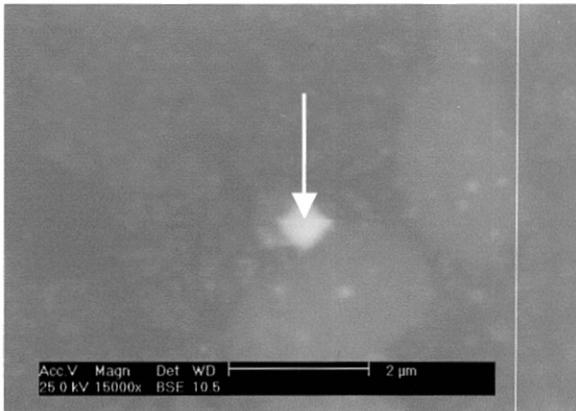
La fig. 4.15 muestra una serie de imágenes tomadas de los tres materiales KCl, NaCl y KBr contaminados con cobre donde puede notar la presencia de partículas superficiales que podrían estar relacionadas con los agregados de cobre ya que la imagen de un cristal no contaminado generalmente es una imagen "limpia".



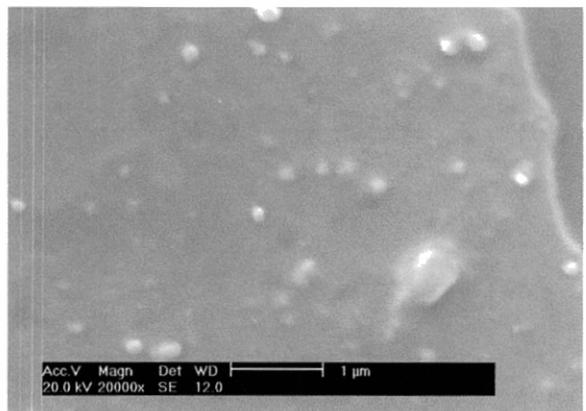
a)



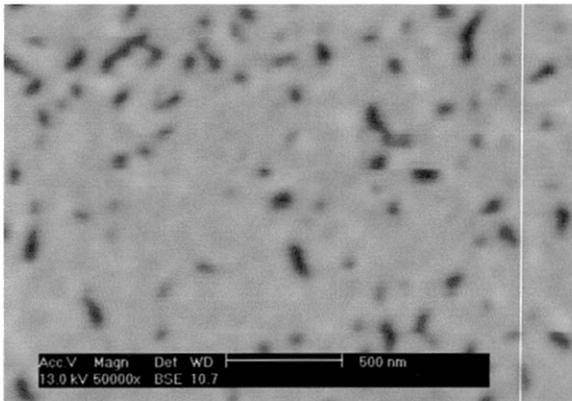
b)



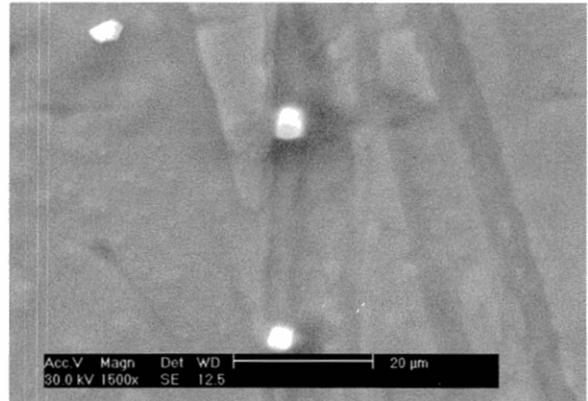
c)



d)



e)



f)

Fig. 4.15: Imágenes SEM obtenidas para muestras de KCl (a, b), NaCl (c, d) y KBr (e, f) contaminadas Cu. La imagen c) para NaCl fue analizada por rayos X analíticos en el mismo equipo de microscopía, encontrándose la composición de las regiones blancas con un fuerte contenido de cobre y las regiones oscuras con ausencia de cobre.

4.4 Discusión

Como ya vimos, la difusión de cobre en los diferentes materiales se realizó a 500 °C porque se tomaron en cuenta las temperaturas de fusión de los diferentes materiales de la ampollita. Las temperaturas de fusión de los cristales se encuentran entre 700 y 1000 °C, y la del cobre metálico es mayor a los 1000 °C, sin embargo, se ha visto que 500 °C sería suficiente temperatura basados en la técnica de coloración aditiva y la ampollita es de vidrio pirex moldeable, puede emplearse para hacer la ampollita porque soporta temperaturas menores de 600 °C y su temperatura de fusión es menor que las de los otros materiales y la que más se toma en cuenta. La preparación de las ampollitas para la difusión de cobre es similar a la que se utiliza para colorear aditivamente estos mismos cristales. Como se sabe, la coloración aditiva es uno de los procesos para formar centros F en halogenuros alcalinos y se logra poniendo el cristal en atmósfera del metal alcalino del cristal correspondiente. Como por ejemplo, para colorear cristales de KCl estos se introducen en una atmósfera de potasio. El mecanismo propuesto para la integración de los iones de potasio al cristal es el enlace de los iones de potasio externos con los iones de cloro contenidos en el cristal de tal manera que iones de cloro son desplazados hacia la superficie formando vacancias en el interior y aumentando el tamaño del cristal. Los electrones excedentes de potasio son atrapados en las vacancias de anión formando centros de color (centro F). Los electrones proceden del potasio atómico al convertirse en ión positivo. El mecanismo que proponemos para la integración del cobre atómico a los cristales utilizados en este trabajo es similar al de coloración aditiva pero debido a las diferencias de los materiales utilizados, se espera que se presenten ciertas diferencias en la eficiencia de integración. Una de las causas es la diferencia entre el punto de fusión del cobre metálico y el del metal alcalino, ya que el de este último es mucho menor que el del cobre metálico. Otra causa es la distinguibilidad de los iones de cobre respecto a los iones alcalinos de los cristales utilizados, es decir que en el caso de vapores de iones alcalinos no sabemos si estos iones penetran a la red, mientras que los de cobre sí. El resultado observado es que hay iones de cobre que se encuentran en sitios de red afectados por sus iones vecinos en la estructura cristalina dando lugar a las bandas de absorción y emisión características del Cu^+ . Esta penetración del cobre como ion Cu^+ al cristal puede hacerse a través de intercambios con vacancias de catión o puede hacerse por medio de una difusión de iones de Cu^+ a través de sitios intersticiales. Debido a la difusión de cobre en los cristales se

generan cambios en el equilibrio de carga eléctrica en el cristal, esto es debido a que para convertirse en Cu^+ el cobre atómico cede un electrón al cristal, el cual puede ser capturado por vacancias de anión formando centros F. Sin embargo no se han detectado centros F, ello puede ser debido a que la cantidad de centros F es muy baja.

Sabemos que al introducirse el cobre en el cristal, podría hacerlo como átomo neutro o en forma de ion Cu^+ o Cu^- o ambos. Pero como estos estados de carga del cobre en los halogenuros alcalinos ya se encuentran caracterizados mediante absorción y emisión ópticas,³⁷ ³⁸ ello nos ha permitido determinar el estado de carga más probable del cobre en este trabajo. Al analizar los espectros de absorción y emisión de los cristales preparados por difusión se ha visto que lo hace como Cu^+ en sitios de red, que en el caso del KCl y el KBr sustituye al potasio y en NaCl al sodio. La evidencia de que el cobre en el cristal entra como Cu^+ es la banda característica debida a los iones Cu^+ en cada tipo de material, reportada en 261, 255 y 265 nm para KCl, NaCl y KBr, respectivamente. Como se vio en los resultados presentados, la temperatura y el tiempo que el cristal se mantiene en atmósfera de cobre afecta la cantidad de cobre que se difunde en el cristal, la cual se ha distribuido en iones independientes y en agregados. El tratamiento térmico afecta el tamaño de las NP's. Solo hay un caso en el que observamos una banda que no coincide con la absorción característica del Cu^+ , esto fue en el KCl:Cu donde la absorción se encuentra alrededor de 4.75 eV (261 nm), sin embargo el cristal con cobre que hemos preparado presenta una banda en 4.33 eV y no es muy visible la de 4.75 eV (ver Fig. 4.1), creemos que ocurre lo que fué reportado por Kishishita,³⁵ que en la presencia de un exceso iones, puede dar lugar a la formación de pares de iones; estos pares de iones y los iones individuales absorben en 4.33 eV (286 nm) y 4.75 eV (261 nm), respectivamente.

Lo observado en los espectros de absorción de la fig. 4.2 para un cristal de NaCl:Cu tratado térmicamente a 120 °C es muy similar a lo que observaron Haselhof *et al.* en el mismo material. Según el autor, las bandas de absorción excitónicas se mueven en el espectro hacia menores energías al aumentar el tamaño del cluster. Para clusters grandes en donde el tamaño es mucho mayor que el radio de Bohr del excitón, éste se comporta como si estuviera formándose en el bulk.

Los tratamientos térmicos que se realizaron modificaron los espectros de fotoluminiscencia lo que puede ser derivado de una difusión estimulada térmicamente. Los iones de cobre que se encontraban libres o formando pequeños agregados se movieron a otros sitios y en muchos casos dieron lugar a nuevos agrupamientos (o cluster) de iones o aumentaron los tamaños de los grupos existentes en el interior de los cristales formando nanocristales de mayor tamaño y en algunos casos microcristales de CuX. Igualmente pudieron surgir agrupamientos (o clusters) del compuesto CuX en la superficie del material formando partículas de diferentes tamaños.

Los espectros de excitación de las NP's con respecto a los del bulk de CuCl y CuBr difieren en la posición del máximo de la banda, pero la posición del máximo de la banda de las NP's según lo reportado es muy cercana a los máximos de las bandas de los espectros de excitación mostrados en los resultados de este trabajo; para calcular el tamaño de las NP's se ha utilizado el radio de Bohr y el radio de las NP's no depende del cristal sino del compuesto CuX resultante en cada material. Por otro lado, no se realizó ningún cálculo para obtener la penetración de los iones de cobre en el material, pero se puede asegurar que si hubo penetración de iones; esta afirmación la podemos verificar por las bandas del Cu^+ en los espectros de absorción y emisión que son indicadores de que el cobre se encuentra en el interior del cristal; lo anteriormente mencionado se puede respaldar diciendo que si no hubiera penetración de iones de cobre, la forma de los espectros sería diferente. Y para mostrar que el cobre se ha quedado en la superficie tenemos como evidencia las imágenes tomadas en un microscopio electrónico de barrido.

Por el método de contaminación por difusión y el tratamiento térmico obtuvimos NP's de CuCl y CuBr de diferentes tamaños, los cuales se encuentran entre 2 y 5 nm; respondiendo mejor la difusión en NaCl y el menos eficiente es el KBr; lo anterior podría deberse a la diferencia en radios iónicos de Cu^+ y los iones metálicos del material.

Pero como el material menos eficiente es el KBr es más probable que se deba a la relación entre el tamaño del ión Cu^+ y la constante de red del material ya que el KBr tiene una mayor

constante de red (ver tabla 4.III). Esto no significa que el método de difusión es inadecuado para los materiales sino que se tiene que ajustar a cada material, es decir, cambiar las condiciones de tiempo y temperatura para la difusión.

Tabla 4.II

Material	Radio iónico (Å)
Cu	0.73
Na	1.02
K	1.51
Cl	1.81
Br	1.96

Tabla 4.III

Material	Constante de red (Å)
NaCl	5.64
KCl	6.29
KBr	6.60

Se cree que los iones de Cu al sustituir a los iones positivos, el cluster tendrá una estructura cristalina parecida a la del host con lo cual el cluster se convierte en una nanoestructura cristalina que tiene propiedades físicas particulares y diferente a la del host.

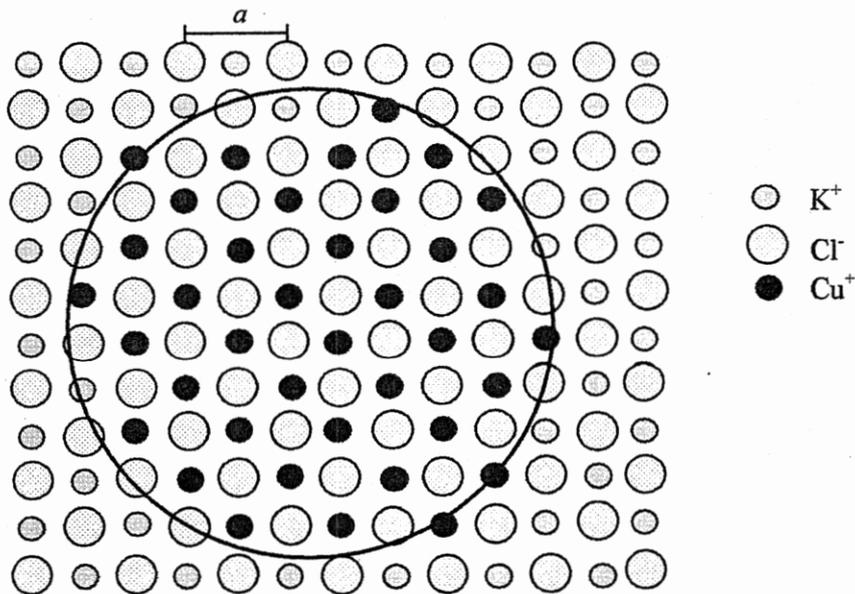


Fig. 4.16: Esquema que muestra un plano (1,0,0) de un halogenuro alcalino conteniendo iones de Cu sustitucionales.

Podemos tener una idea del número de iones de Cu⁺ que entran en una nanoestructura basándonos en la constante de red del material. Si tenemos el caso de que el host sea NaCl

donde la constante de red es 5.64 \AA y $1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$, entonces una nanopartícula de 5 nm abarcará $(50/5.64) \sim 8$ veces la constante de red.

El tratamiento térmico dado a los materiales afecta el tamaño y la cantidad de NP's. Haselhoff reportó que al someter un material de NaCl:Cu a diferentes tratamientos térmicos entre 200 K y 550 K el máximo en la energía de la banda de excitón en el espectro de absorción presentaba un corrimiento hacia menor energía, el cual se origina por el aumento en el tamaño de la partícula, de tal manera que el mínimo del corrimiento en la energía es aproximadamente la energía del excitón en el bulk de CuCl. El aumento en la temperatura para los tratamientos térmicos modifica también la intensidad de la banda debida al excitón, donde el mayor aumento en la intensidad se distingue para tratamientos térmicos entre los 350 K ($77 \text{ }^\circ\text{C}$) y 450 K ($177 \text{ }^\circ\text{C}$) teniendo en este último el número más grande de partículas de ese tamaño en el material, pero con tratamientos térmicos a temperaturas mayores a 450 K , la intensidad de la banda de excitón disminuye debido a que la cantidad de nanopartículas decrece. Basándonos en ese resultado, los tratamientos térmicos que dimos a los cristales posteriormente a la difusión, fueron a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (393 K) durante 4 días. Los resultados obtenidos, como se observa en los espectros de fotoluminiscencia fueron los esperados dado que se incrementaron las intensidades relativas de emisión de los excitones, definiendo energías muy cercanas a la de los excitones en el bulk.

La banda de excitón en espectros de absorción y emisión a baja energía se han reportado para materiales como CuCl y CuBr, donde la posición de su máximo es semejante con el máximo en la banda de absorción y emisión a baja energía obtenidos en este trabajo, esto lo podemos verificar con los trabajos donde reportan la posición del excitón en materiales como KCl, NaCl y KBr.

Por otra parte, se sabe que al formarse excitones en una nanopartícula existe la posibilidad de formarse biexcitones (unión de dos excitones) lo cual ya que se ha detectado en NaCl:Cu por Masumoto *et al.*¹⁴ Los biexcitones emiten con una energía de aproximadamente 3.168 eV . En los espectros que se presentan en este trabajo no se ha encontrado indicio de la presencia de biexcitones, aunque no puede descartarse la posibilidad de que tengamos biexcitones en los

materiales estudiados porque la cantidad de biexcitones podría ser muy pequeña comparada con la cantidad de excitones ya que Masumoto *et al.* en 1993 encuentran una relación entre la intensidad de excitón I_{ex} y la del biexciton I_{be} de la forma $\log_{10} I_{be} = 2 \log_{10} I_{ex} - 1.339$ que indica que la cantidad de biexcitones que se forman es mucho menor que.^{14, 17, 40}

Sabemos también que el excitón esta formado por un par $e-h$ ligado donde el electrón esta restringido a moverse a una distancia del hueco (su movimiento es casi esférico) que se puede representar por un pozo de potencial de barrera impenetrable, pero al estimular el material con fotones de energía mayor que la energía absorbida por el excitón entonces tendremos un par $e-h$ desligado, donde la distancia entre el electrón y hueco será mayor. El electrón al ser ionizado puede quedarse en la superficie de la partícula o probablemente ser atrapado por una vacancia anión en la red cristalina del material. Para que el electrón regrese a estar ligado al hueco es necesario dar un tratamiento al cristal.

CONCLUSIÓN

Después de analizar los cristales mediante fotoluminiscencia y microscopía electrónica de barrido hemos visto que la presión de vapor de cobre metálico sobre cristales de NaCl, KCl y KBr a alta temperatura ha sido suficiente para generar un proceso de difusión de átomos de cobre metálico en ellos. El cobre fue incorporado en la red en forma sustitucional y se agregó formando NP's de CuCl y CuBr respectivamente. Por lo tanto se considera que la técnica, es útil para formar nanopartículas, y puede emplearse, adecuándose en cada caso, para la formación de NP's con otros iones metálicos. El método de difusión es un método sencillo y efectivo para la introducción de iones metálicos en cristales de amplio gap.

REFERENCIAS

1. Y. Masumoto, K. Kawabata and T. Kawazoe, *Phys. Rev. B* 52(11), 7834(1995)
2. Y. Masumoto, T. Kawazoe and T. Yamamoto, *Phys. Rev. B* 52(7), 4688(1995)
3. S. Yano, T. Goto and T. Itoh, *J. Appl. Phys.* 79(11), 8216(1996)
4. E. Hanamura, *Phys. Rev. B* 37(3), 1273(1988)
5. M. Haselhoff, K. Reimann and H. J. Weber, *Eur. Phys. J. B* 12, 147(1999)
6. M. Nakayama, A. Soumura, K. Hamasaki, H. Takeuchi and H. Nishimura, *Phys. Rev. B* 55(15), 10099(1997)
7. Y. Wang and N. Herron, *Phys. Rev. B* 42(11), 7253(1990)
8. L. M. Kraemer, *J. Chem. Phys* 33(4), 991(1960)
9. K. Takahiro, K. Kawatsura, S. Nagata, S. Yamamoto, H. Naramoto, M. Sasase and Y. Ito, *Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Research B* 206, 639(2003)
10. M. Samah, S. Mahtout, M. Bouguerra and M. A. Belkhir, *Phys. Scripta.* 69, 351(2004)
11. Y. K. Yoon and W. T. Han, *J. Appl. Phys* 82(5), 2584(1997)
12. E. Hanamura, *Phys. Rev. B* 38(2), 1228(1988)
13. Y. Masumoto, M. Yamazaki and H. Sugawara, *Appl. Phys. Lett.* 53(16), 1527(1988)
14. Y. Masumoto, T. Kawamura and K. Era, *Appl. Phys. Lett.* 62(3), 225(1993)
15. T. Takagahara and E. Hanamura, *Phys. Rev. Lett.* 56(23), 2533(1986)
16. T. Itoh, M. Furumiya, T. Ikehara and C. Gourdon, *Sol. Stat. Com.* 73(4), 271(1990)
17. M. Nakayama, H. Ichida and H. Nishimura, *Condens. Matter* 11, 7653(1999)
18. S. Park, G. Jeon, H. Kim, I. Kim and K. Jang, *J. Korean Phys. Soc.* 34(2), 168(1999)
19. T. Itoh, M. Nishijima, A. I. Ekimov, C. Gourdon, Al. L. Efros and M. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* 74(9), 1645(1995)
20. Manuel Cardona, *Phys. Rev.* 129(1), 69(1963)
21. N. Thantu, R. S. Schley and B. L. Justus, *Opt. Com.* 220, 203(2003)
22. L. Bosi, F. L. Bosi, D. Gallo and M. Zelada, *Phys. Stat. Sol. (b)* 223, 821(2001)
23. H. Chermette and C. Pedrini, *J. Chem. Phys.* 75(4), 1869(1981)
24. R. Oggioni and G. Spinolo, *Phys. Rev.* 131(3), 1114(1963)
25. R. Oggioni and P. Scaramelli, *Phys. Stat. Sol.* 9, 411(1965)

26. R. Rodríguez-Mijangos, R. Pérez S., M. Barboza F. and C. Ruiz-Mejía, *Rad. Eff. Def. Solids* 127, 101(1993)
27. F. Jaque, J. Hernandez A., H. Murrieta S. and J. Rubio O., *J. Phys. Soc. Jpn.* 51(1), 249(1982)
28. S. Alvarez-García and T. M. Pipers, *J. Phys.: Condens. Matter* 17, 181(2005)
29. R. J. Potton, *J. Phys.: Condens. Matter* 10, 10283(1998)
30. Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, sixth edition
31. *Handbook of Chemistry and Physics*, 73RD edition
32. David K. Ferry and Stephen M. Goodnick, *Transport in Nanostructures*, publicado por Sindicato de la Universidad de Cambridge in 1997.
33. Thermoluminescence of solid, McKeever, S.W.S. 1985
34. T. Itoh, *Phys. Stat. Sol. (b)* 146, 531(1998)
35. H. Kishishita, *Phys. Stat. Sol. (b)* 55, 399(1973)
36. Alkali Halides "A Handbook of Physical Properties" 2001
37. T. Tsuboi, *Phys. Rev. B* 21(12), 5846(1980)
38. L. Delgado and J. L. Alvarez Rivas, *Phys. Rev. B* 23(12), 6699(1981)
39. M. Haselhoff* and H. J. Weber, *Phys. Rev. B* 58(8), 5052(1998)
40. S. Yano and T. Goto, T. Itoh, A. Kasuya, *Phys. Rev. B* 55(3), 1667(1997)
41. M. Bertolanccini, *J. Luminiscence* 14, 281(1976)
42. T. Kawazoe and Y. Masumoto, *Phys. Rev. Lett.* 77(24), 4942(1996)