

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA
AVANZADA Y TECNOLOGÍA APLICADA**

**PELÍCULAS LUMINISCENTES DE ÓXIDO DE CIRCONIO
INTRÍNSECAS E IMPURIFICADAS CON EUROPIO Y
TERBIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE ROCÍO
PIROLÍTICO ULTRASÓNICO**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN TECNOLOGÍA AVANZADA
P R E S E N T A**

ALMA ISABEL RAMOS GUERRA

Directores:

Dr. José Guzmán Mendoza Dr. Manuel García Hipólito



México, D.F., Agosto del 2011.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 12:00 horas del día 27 del mes de junio del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-Legaria para examinar la tesis titulada:

 Películas luminiscentes de óxido de circonio intrínsecas e impurificadas con Europio y Terbio mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico

Presentada por el alumno:

 Ramos Guerra Alma Isabel
Apellido paterno Apellido materno Nombre(s)

Con registro:

B	0	9	1	9	9	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

 Maestría en Tecnología Avanzada

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

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dr. José Guzmán Mendoza

Dr. Manuel García Hipólito

Dr. Teodoro Rivera Montalvo

Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

Dr. José Antonio Calderón Arenas

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
DEL IPN
Dr. José Antonio Irán Díaz González



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 27 del mes junio del año 2011, el (la) que suscribe Ing. Alma Isabel Ramos Guerra alumno (a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro B091005, adscrito a Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. José Guzmán Mendoza y Dr. Manuel García Hipólito y cede los derechos del trabajo intitulado Películas luminiscentes de óxido de circonio intrínsecas e impurificadas con Europio y Terbio mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección alma.irg.05@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Alma Isabel Ramos Guerra
Alma Isabel Ramos Guerra
Nombre y firma

La duda es uno de los nombres de la inteligencia.

Jorge Luis Borges

**A las personas que compartieron su
conocimiento conmigo, mis asesores:**

el Dr. José Guzmán Mendoza y el Dr. Manuel García Hipólito

A mi familia por todo su apoyo.

Y a mis amigos por su compañía.

ÍNDICE	I
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABLAS	VII
RESUMEN	VIII
ABSTRACT	X
INTRODUCCIÓN	XII
ANTECEDENTES	XIV
JUSTIFICACIÓN	XVI
OBJETIVO GENERAL	XVII
OBJETIVOS PARTICULARES	XVII

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1	INTRODUCCIÓN	1
1.2	LUMINISCENCIA	2
1.2.1	PROBABILIDAD DE ABSORCIÓN	3
1.2.2	TRANSICIONES PERMITIDAS Y REGLAS DE SELECCIÓN	5
1.2.3	PROBABILIDAD DE EMISIÓN ESPONTÁNEA	6
1.2.4	EFECTO DE LA RED CRISTALINA EN LA PROBABILIDAD DE TRANSICIÓN	6
1.3	DIAGRAMA DE COORDENADA CONFIGURACIONAL	7
1.4	EMISIÓN DE UN CENTRO LUMINISCENTE	12
1.5	IONES DE TIERRAS RARAS	13
1.5.1	IONES TRIVALENTES Y DIAGRAMA DE DIEKE	14
1.5.2	Eu ³⁺	17
1.5.3	Tb ³⁺	17
1.6	IONES DE METALES DE TRANSICIÓN	18
1.7	TRANSICIONES NO RADIATIVAS	18
1.8	INHIBICION DE LA LUMINISCENCIA	20

CAPÍTULO 2: TÉCNICAS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

2.1	ROCÍO PIRÓLITICO ULTRASÓNICO	22
2.1.1	ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LA TÉCNICA DE ROCIO PIROLITICO	23
2.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	27
2.2.1	PRINCIPIOS DEL MÉTODO	27
2.2.2	INTRUMENTACIÓN	29
2.3	ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA	31
2.4	DIFRACCIÓN	34
2.4.1	INTRODUCCIÓN	34
2.4.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y LEY DE BRAGG	35
2.4.3	DIFRACCIÓN BAJO CONDICIONES NO IDEALES	37
2.4.4	EL DIFRACTOMETRO	39
2.5	ESPECTROSCOPIA FOTOLUMINISCENTE	40
2.5.1	EL ESPECTROFLUORÍMETRO	42

CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1	SOLUCIONES PRECURSORAS	45
3.2	DEPÓSITO DE PELÍCULAS	47
3.3	EQUIPO DE CARACTERIZACIÓN	47

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1	RESULTADOS	48
4.1.2	ANÁLISIS ESTRUCTURAL	48
4.1.3	CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	49
4.1.4	COMPOSICIÓN ELEMENTAL	53
4.1.5	FOTOLUMINISCENCIA	59
4.2	CONCLUSIONES	74

BIBLIOGRAFÍA	76
--------------	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1	Centro óptico	2
Fig. 1.2	Estiramiento simétrico	8
Fig. 1.3	Diagrama de coordenada configuracional	8
Fig. 1.4	Diagrama E vs.R	9
Fig. 1.5	Transición de una absorción óptica	10
Fig. 1.6	Diagrama de coordenada configuracional para absorción y emisión	12
Fig. 1.7	Desplazamiento de Stokes	13
Fig. 1.8	Diagrama de Dieke	16
Fig. 1.9	Energía vs. Q	18
Fig. 2.1	Sistema de Rocío Piroclítico	23
Fig. 2.2	Procesos de depósito	24
Fig. 2.3	Electrones y fotones emitidos por el volumen de interacción	28
Fig. 2.4	Espectro de energía de los electrones emitidos de la superficie de la muestra.	29
Fig. 2.5	Instrumentación para el SEM.	30
Fig. 2.6	Transiciones permitidas, las líneas punteadas muestran transiciones prohibidas	31
Fig. 2.7	Volumen de interacción del haz de electrones	32
Fig. 2.8	Haz de rayos X.	35
Fig. 2.9	Ley de Bragg	36
Fig. 2.10	Planos en un cristal.	38
Fig. 2.11	Patrón de difracción.	39
Fig. 2.12	Difractómetro de rayos X	40
Fig. 2.13	Esquema de fotoluminiscencia	41
Fig. 2.14	Espectrofluorímetro.	42
Fig. 2.15	Espectros de emisión y excitación	43
Fig. 4.1	Patrones de difracción de rayos X para las películas de ZrO_2 (T: tetragonal, C:cúbica)	49
Fig. 4.2	Micrografías obtenidas por MEB para la película de depositada a 350°C.	49

Fig. 4.3	Micrografías obtenidas por MEB para la película de depositada a 400°C.	50
Fig. 4.4	Micrografías obtenidas por MEB para la película de depositada a 450°C.	51
Fig. 4.5	Micrografías obtenidas por MEB para la película de depositada a 500°C.	51
Fig. 4.6	Micrografías obtenidas por MEB para la película de depositada a 550°C.	52
Fig. 4.7	Micrografías obtenidas por MEB para la película de depositada a 600°C.	52
Fig. 4.8	Espectro de excitación para películas intrínsecas.	59
Fig. 4.9	Espectro de emisión para las películas intrínsecas, depositadas a diferentes temperaturas.	60
Fig. 4.10	Espectro de emisión para las películas de ZrO ₂ :Eu 1%, a diferentes temperaturas.	60
Fig. 4.11	Espectro de emisión para las películas de ZrO ₂ :Eu 3%, a diferentes temperaturas.	61
Fig. 4.12	Espectro de emisión para las películas de ZrO ₂ :Eu 5%, a diferentes temperaturas.	62
Fig. 4.13	Espectro de emisión para las películas de ZrO ₂ :Eu 10%, a diferentes temperaturas.	63
Fig. 4.14	Espectro de emisión para las películas de ZrO ₂ en función de la concentración de Europio	64
Fig. 4.15	Espectro de excitación para las películas de ZrO ₂ :Tb 1%.	64
Fig. 4.16	Espectro de emisión para las películas de ZrO ₂ :Tb 1%, a diferentes temperaturas.	65
Fig. 4.17	Espectro de emisión para las películas de ZrO ₂ :Tb 5%, a diferentes temperaturas	66
Fig. 4.18	Espectro de emisión para las películas de ZrO ₂ :Tb 10%, a diferentes temperaturas	66
Fig. 4.19	Espectro de emisión para las películas de ZrO ₂ :Tb 15%, a diferentes temperaturas	67
Fig. 4.20	Espectro de emisión para las películas de ZrO ₂ con diferentes concentraciones de Tb a 550°C.	68

Fig. 4.21	Espectro de excitación para las películas de $ZrO_2:Eu$ 5% depositadas a $550^\circ C$	69
Fig. 4.22	Espectro de excitación para las películas de $ZrO_2:Tb$ 10% depositada a $550^\circ C$.	69
Fig. 4.23	Espectro de emisión para las películas de ZrO_2 con europio y terbio a $550^\circ C$.	70
Fig. 4.24	Espectro de emisión para las películas de ZrO_2 con europio y terbio a $550^\circ C$.	71
Fig. 4.25	Espectro de emisión para las películas de ZrO_2 con europio y terbio a $550^\circ C$.	71
Fig. 4.26	Espectro de emisión para las películas de ZrO_2 con europio y terbio a $550^\circ C$.	72
Fig. 4.27	Espectro de emisión para las películas de ZrO_2 con europio y terbio a $550^\circ C$.	73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1.	Concentraciones para películas de ZrO ₂ : Tb y ZrO ₂ : Eu.	45
Tabla 3.2.	Concentraciones para películas de ZrO ₂ : Tb + Eu.	46
Tabla 4.1.	Películas intrínsecas: ZrO ₂	53
Tabla 4.2.	Películas de ZrO ₂ :Eu al 3%	54
Tabla 4.3.	Películas de ZrO ₂ :Eu al 5%	54
Tabla 4.4.	Películas de ZrO ₂ :Eu al 10%	55
Tabla 4.5.	Películas de ZrO ₂ :Tb al 1%	55
Tabla 4.6.	Películas de ZrO ₂ :Tb al 5%	56
Tabla 4.7.	Películas de ZrO ₂ :Tb al 10%	56
Tabla 4.8.	Películas de ZrO ₂ :Tb al 15%	57
Tabla 4.9.	Películas de ZrO ₂ : ZrO ₂ :Eu(5%) + Tb(10%)	58

RESUMEN

En este trabajo de tesis se reportan las características morfológicas, estructurales, de composición química y las propiedades fotoluminiscentes de películas de óxido de circonio (ZrO_2), impurificadas con una combinación de europio (Eu^{3+}) y terbio (Tb^{3+}), así como las características de las películas con una sola impureza; todas ellas, obtenidas a partir de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

En la síntesis de estas películas se utilizaron como materiales precursores oxiclورو de circonio octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), cloruro de europio hexahidratado ($EuCl_3 \cdot 6H_2O$) y cloruro de terbio hexahidratado ($TbCl_3 \cdot 6H_2O$); todos compuestos, disueltos en agua deionizada. Posteriormente Las películas fueron depositadas sobre substratos de vidrio Corning y silicio en el intervalo de temperaturas de 350 A 600°C, con la finalidad de conocer la influencia que tiene este parámetro en la cristalinidad y propiedades fotoluminiscentes del material.

Las películas fueron caracterizadas en su morfología mediante microscopia electrónica de barrido, en su estructura cristalina mediante difracción de rayos X, en su composición química por medio de espectroscopia por dispersión de energía y en sus propiedades luminiscentes mediante espectroscopia fotoluminiscente.

Los resultados obtenidos por microscopia electrónica de barrido, mostraron películas con una superficie muy rugosa, característica que las hace un material adecuado, para aplicaciones luminiscentes. En cuanto a los resultados estructurales, las películas presentaron una estructura amorfa a bajas temperaturas, se encontró, que al aumentar la temperatura de depósito, el material adquiere una estructura cristalina que corresponde a la fase tetragonal del óxido de hafnio, el incremento en la temperatura de depósito también trae como consecuencia un incremento en el tamaño de los cristales.

El análisis elemental mostró la presencia de cloro en las películas, el cual disminuyó con el aumento de la temperatura de depósito; las películas depositadas a las temperaturas más altas presentaron una estequiometría más cercana a la ideal para el ZrO_2 .

En cuanto al análisis fotoluminiscente, las películas impurificadas con europio presentaron líneas centradas en 578nm, 591nm, 612nm, 653nm y 703nm; asociadas a las transiciones

$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ respectivamente. En el caso del terbio, las transiciones que se pueden identificar son $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ con líneas de emisión centradas en 489nm, 548nm, 588nm y 620nm.

Para las películas que se depositaron con una combinación de terbio y europio, se encontró también las líneas de emisión son una combinación de las transiciones pertenecientes al europio y terbio, siendo la más intensa, la emisión del terbio en ~548nm.

ABSTRACT

In this thesis work the morphologic characteristics, chemical composition and the photoluminescence properties of the thin films of zirconium oxide (ZrO_2), doped with a combination of europium (Eu^{3+}) and terbium (Tb^{3+}) are reported, as well as the characteristics of the thin films with only one impurity; all of them, obtained with the ultrasonic spray pyrolysis technique.

For the synthesis of these films were used octahydrate zirconium oxychloride ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), hexahydrate europium chloride ($EuCl_3 \cdot 6H_2O$) and hexahydrate terbium chloride ($TbCl_3 \cdot 6H_2O$) as precursors. All the compounds were dissolved in deionized water. Thereafter, the films were deposited on corning glass and silicon within the range of temperatures from 350 to 600°C; all this, with the purpose of knowing the influence of this parameter on the crystallinity and photoluminescent properties of the material.

The films were characterized to know about their morphology through scanning electronic microscopy, their crystal structure through X ray diffraction, their chemical composition through energy dispersive spectroscopy and their photoluminescent properties with the use of photoluminescence spectroscopy.

The results obtained by scanning electrons microscopy, showed films with rough surfaces, characteristic that makes the material optimal for some luminescence applications. Inasmuch as the structural results, the films showed an amorphous structure at low temperatures. It was found, that with the rise of substrate temperature the material acquires a crystal structure corresponding to the tetragonal phase of the hafnium oxide. The rise in the deposit temperature also is reflected in the increasing size of the crystallites.

The elemental analysis showed that the chloride presence in the films, which decrease with the rise of deposit temperature; the films deposited at higher temperatures showed a chemical composition closer to the ideal for ZrO_2 films.

As for the photoluminescent analysis, the films DOPED with europium showed emission lines centered at 578nm, 591nm, 612nm, 653nm y 703nm; associated with the transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ respectively in the case of the terbium, the transitions that

we can identify are $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, with lines of emission centered at 489nm, 548nm, 588nm y 620nm.

For the films that were deposited with a combination of terbium and europium, it was found that also, the lines of emission are a combination of the transitions corresponding to the europium and terbium; the most intense line of emission is the one of terbium at ~548nm.

INTRUDUCCIÓN

Insectos, hongos, pescados, microorganismos, minerales, algas marinas, etc., son sólo algunos ejemplos de organismos que presentaban un curioso fenómeno que intrigó y fascinó al hombre desde hace siglos. Y es que estas especies tenían un brillo especial, el cual fue conocido posteriormente como luminiscencia. Actualmente, la luminiscencia se define como el proceso por el cual un material emite luz, como consecuencia de absorber energía. En 1852, Stokes enunció la primera ley de la luminiscencia, la cual establecía, que la longitud de onda de la radiación incidente, era mucho menor que la de la luz emitida.

En el área de la ciencia de los materiales, los materiales que presentan luminiscencia, son conocidos como fósforos, y tienen una gran cantidad de aplicaciones, desde medicina, en equipos de rayos X; entretenimiento, en pantallas de cristal líquido (LCD), hasta en la vida cotidiana en las lámparas fluorescentes.

Comercialmente, los fósforos son en su mayoría compuestos inorgánicos y se encuentran en forma de polvos o películas delgadas, los cuales están formados por una matriz, (por ejemplo, ZnO, Al₂O₃, ZnS, HfO₂, SrY₂O₄, Y₂O₃;) y uno o más iones como impurezas, también llamados activadores, ya que son precisamente estos iones los que generan la luminiscencia. Típicamente las impurezas son iones de tierras raras o de metales de transición. En el caso de las tierras raras, la razón más importante por la cual estas son utilizadas como activadores es su estrecha banda de emisión y absorción, debidas a transiciones intraconfiguracionales de tipo $4f \rightarrow 4f$; lo que da como resultado, por ejemplo, una alta pureza en el color emitido.

Los iones activadores para generar luminiscencia, deben ser previamente excitados. Entre las fuentes de excitación podemos encontrar fotones de alta energía como rayos X o radiación ultravioleta; bombardeo electrónico; campos eléctricos, radiación infrarroja e incluso perturbaciones mecánicas.

El óxido de circonio (ZrO₂) o circonia, es un material conocido por su gran versatilidad debido a sus propiedades físicas y químicas, entre las que podemos mencionar: resistencia a temperaturas de hasta 2400°C, alta densidad, baja conductividad térmica, inercia química, conducción eléctrica iónica, alta dureza y resistencia a la fractura. Entre sus aplicaciones más importantes encontramos rodillos y guías para formar tubos de metal, hilos y guías de alambre, extrusión en caliente de metales, sensores de oxígeno, membranas para células de combustible y por supuesto como matriz para materiales luminiscentes al ser impurificado con elementos como Tb³⁺, Eu³⁺, Pr³⁺, Dy³⁺, etc.

En este trabajo de tesis se reportan las propiedades fotoluminiscentes de películas de óxido de circonio impurificado con una combinación de europio y terbio ($\text{ZrO}_2: \text{Tb}^{3+} + \text{Eu}^{3+}$), obtenidas a partir de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

ANTECEDENTES

Debido a la creciente demanda de procesos científicos e industriales basados en imágenes de rayos X, las cuales deben ser de excelente calidad y resolución; y ser detectadas por cámaras que integren cintiladores de materiales luminiscentes; se ha puesto especial atención en el desarrollo de la investigación de nuevos materiales; todo esto con la finalidad de tener productos con mejores características ópticas que los ya existentes.

Los materiales luminiscentes pueden encontrarse en una amplia cantidad de formas; entre las más comunes para aplicaciones tecnológicas, están los polvos y las películas; las cuales, en comparación con los polvos, ofrecen ventajas importantes como buena estabilidad térmica y buena adherencia al sustrato además de uniformidad sobre el área donde se depositan [34]. Es por esto, que actualmente, las películas delgadas luminiscentes tienen un amplio campo de aplicación, desde pantallas de plasma, dispositivos electroluminiscentes, tubos de rayos catódicos, displays, etc. pero para la fabricación de este tipo de dispositivos, es necesario tener películas de buena calidad en los tres colores básicos, azul, rojo y verde.

Las películas delgadas pueden ser fabricadas por una gran cantidad de métodos; sin embargo la técnica de spray pirolisis además de ser versátil, simple y de bajo costo, ha mostrado ser adecuada para obtener películas delgadas de buena calidad. Este método ha sido ampliamente utilizado para depositar ZnO:Tb , ZnO:In , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Tb}$, ZnS:Mn , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:CeCl}_3$, ZnO:Li , $\text{HfO}_2\text{:RE}$, $\text{ZrO}_2\text{:Re}$, etc. [34].

El ZrO_2 , conocido por su gran versatilidad, ya que puede ser utilizado en sensores, como material biocompatible, como barrera de protección térmica, en electrolitos sólidos para celdas de combustible, etc. [31] ha llamado la atención de investigadores alrededor del mundo. Sin embargo, a pesar de que este ha sido propuesto como un buen cintilador; su emisión intrínseca es muy débil a temperatura ambiente además de ser notablemente sensible a la calidad del material. Con esta finalidad se han introducido centros de emisión más robustos, para que el material sea excitado eficientemente por transferencia de energía del huésped. Entre los centros de emisión que se han utilizado, podemos encontrar a las tierras raras como el, Sm^{3+} , utilizado por S. Lange [33], Tb^{3+} reportado por García Hipólito [34], Eu^{3+} [35], Pr^{3+} [36], Dy^{3+} estudiado por Feng Gu [37], Er^{3+} [38] y Tm^{3+} empleado por Hongwu Zhang [39]. Es importante mencionar que el ancho de la banda prohibida (gap) del ZrO_2 ($\sim 5\text{eV}$) permite que la emisión de la impureza sea dentro del espectro visible [33], lo que es deseable para una gran cantidad de aplicaciones.

Puesto que el color de la emisión es importante para ciertas aplicaciones, se han hecho investigaciones enfocadas a generar materiales que presenten dichas características. En el caso

específico del ZrO_2 impurificado con terbio, se han encontrado líneas de emisión centradas en 489, 548, 588 y 620nm, que corresponden a las transiciones entre los niveles $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ y $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ respectivamente, siendo la emisión más intensa en 548nm [34], lo que da como resultado luz verde. De manera similar, introducir Eu^{3+} en la matriz de ZrO_2 genera una emisión roja, Ramos Brito reportó que lo mismo ocurre con Pr^{3+} [36]; mientras que Hongwu Zhang estudio la emisión azul del tulio [39].

JUSTIFICACIÓN

A pesar de que los intensificadores de imágenes han sido utilizados por alrededor de 50 años para producir secuencias de imágenes en una gran variedad de campos, desde medicina y entretenimiento hasta aplicaciones industriales y tecnológicas; no siempre se tienen dispositivos que generen imágenes de buena calidad a bajos costos. Y es que existen una gran variedad de métodos y materiales para generar este tipo de elementos que ayuden, en el caso de la medicina por ejemplo, a obtener imágenes con un buen contraste y definición, utilizando la menor cantidad de radiación posible.

Es por esto que se hace necesario encontrar técnicas de bajo costo y fácil implementación industrial para la fabricación de intensificadores; además de encontrar materiales que permitan mejores resultados que los ya existentes, utilizando menos recursos energéticos

En la actualidad se ha intensificado la investigación sobre los óxidos metálicos debido a sus propiedades físicas y químicas, tales como alta constante dieléctrica, su alto punto de fusión y estabilidad química, su gran brecha prohibida y baja frecuencia fonónica los hacen materiales apropiados en aplicaciones luminiscentes, impurificados con elementos de tierras raras.

Una gran variedad de técnicas se han utilizado en la preparación de materiales en forma de película, estas incluyen técnicas depósito de iones, láser pulsado, depósito químico de vapores, esputering, etc. En este proyecto se propone utilizar la técnica de rocío pirolítico ultrasónico en el depósito de las películas de óxidos metálicos. Esta técnica es de bajo costo, con una alta razón de depósito, de fácil operación y con la capacidad de depositar películas sobre áreas grandes, además de poder ser escalable a nivel industrial.

OBJETIVO GENERAL:

1. Preparar películas de óxido de circonio sin impurificar e impurificadas con elementos de tierras raras, mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico con el propósito de obtener un material con propiedades fotoluminiscentes.
2. Analizar y evaluar el fenómeno fotoluminiscente del material obtenido, con la finalidad de conocer sus posibles aplicaciones.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- a) Conocer y aprender a utilizar la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.
- b) Determinar las mejores condiciones para el desarrollo de películas, determinando concentraciones, materiales precursores, tiempo y temperatura de depósito.
- c) Caracterizar las películas en su morfología; estructura cristalina y composición química.
- d) Evaluar el comportamiento fotoluminiscente del material.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 INTRODUCCIÓN

Existen dos procesos por los cuales un material puede emitir radiación electromagnética después de absorber una cantidad determinada de energía. En el primero de estos procesos, la energía absorbida es convertida en energía calorífica, la cual se difunde a través del material, para posteriormente ser emitida como radiación térmica. En el segundo caso, una cantidad apreciable de la energía absorbida excita los átomos del material, dando lugar a ciertos procesos (transiciones radiativas y colisiones inelásticas), que compiten entre sí, para producir des-excitación, generando así radiación luminiscente.

La luminiscencia es un fenómeno que puede explicarse de la siguiente manera: cuando un electrón es llevado de la banda de valencia a la banda de conducción, éste deja un hueco. En una red perfecta, el electrón regresaría a la banda de valencia emitiendo el exceso de energía en forma de luz, por ejemplo. Ahora bien, si la red tuviera alguna impureza, ésta introduciría niveles de energía en la región prohibida, así, un electrón en un nivel energético bajo de la impureza, podría llenar el hueco de la banda de valencia, mientras que el electrón de la banda de conducción, podría caer en uno de los niveles de la impureza de energía alta. Finalmente, el electrón podría pasar de un nivel de alta energía de la impureza a uno vacío de baja energía, emitiendo así radiación con una longitud de onda mayor que la radiación incidente. En algunos casos, el electrón de la banda de conducción, puede pasar a un nivel de energía llamado trampa, desde el cual, la transición radiativa al nivel de energía fundamental de la impureza, está prohibida. En tal caso, el electrón se encontrará en un estado similar al de un átomo o molécula en un estado metaestable; es decir, el electrón atrapado tendría que esperar hasta que por algún mecanismo, pudiera regresar a la banda de conducción. Este retardo genera un proceso denominado fosforescencia.

Los centros ópticamente activos, como los iones de tierras raras y los metales de transición, que son ejemplos de impurezas y que son introducidos en la red cristalina al momento del crecimiento, así como los defectos de red (centros de color), proporcionan una gran cantidad de propiedades ópticas; ya que ambos tipos de centros, introducen una serie de niveles de energía dentro de la banda prohibida o banda gap del material, dando como resultado, la aparición de transiciones ópticas.

1.2 LUMINISCENCIA

Si consideramos, una estructura octaédrica, cuyo centro está formado por un ión dopante A , rodeado por seis iones B (iones ligados), separados una distancia a del ión A , como la mostrada en la Fig.1.1, y suponiendo que la estructura es una red rígida, de manera que la distancia entre $A - B$ se mantenga fija y que corresponde al arreglo promedio en el caso de que modificara su posición en el tiempo, entonces los niveles energéticos de A se verán modificados por la influencia de los iones ligados B , a través de su campo eléctrico producido en el sitio ocupado por A . Este campo eléctrico estático es conocido como el campo cristalino.

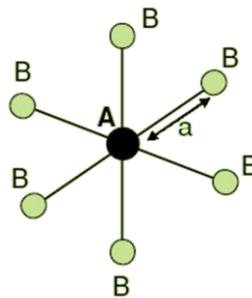


Fig. 1.1 Centro óptico

Si ahora resolvemos la ecuación de Schrödinger para determinar los niveles energéticos E_i y así conocer las bandas de emisión y absorción del centro óptico, tenemos:

$$H \psi_i = E_i \psi_i \quad \text{.....1.1}$$

H : Hamiltoniano que incluye los diferentes tipos de interacción entre los electrones de valencia en el centro.

ψ_i : eigenfunciones del centro óptico.

Dependiendo el tipo particular de centro, se utilizan dos metodologías para resolver la ecuación de Schrödinger, la teoría del campo cristalino y la teoría del orbital molecular. Para propósitos de este trabajo, solo consideraremos la primera teoría, ya que es la que explica las transiciones electrónicas en los iones de tierras raras.

En la teoría del campo cristalino, los electrones de valencia pertenecen al ión A y el efecto de la red se considera como un campo electrostático producido por los iones B en la posición de A . Por lo tanto asumimos que los electrones de valencia están localizados en A y que la carga de B no penetra en la región ocupada por estos electrones de valencia. Por lo tanto el hamiltoniano toma la forma:

$$H = H_{FI} + H_{CF} \quad \text{.....1.2}$$

H_{FI} : hamiltoniano del ión libre A
 H_{CF} : hamiltoniano del campo cristalino

Para incluir todos los términos involucrados en este análisis para el ión libre, debemos tener en cuenta la presencia de las interacciones que hay entre el campo eléctrico que actúa en los electrones de valencia debido al núcleo y los electrones de capas más externas o internas, H_0 ; las perturbaciones debido a las interacciones coulombianas entre los electrones más externos H_{ee} y las interacciones spin-órbita sobre estos electrones H_{SO} .

$$H_{FI} = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \quad \dots\dots\dots 1.3$$

Dependiendo del tamaño del término del campo cristalino, H_{CF} , en comparación con los términos de H_{FI} , se hacen tres aproximaciones para llegar a la solución de la ecuación de Schrödinger.

- a) Campo cristalino débil: $H_{CF} \ll H_{SO}, H_{ee}, H_0$. En este caso, los niveles de energía del ión libre A se ven ligeramente perturbados por el campo cristalino. Las funciones de onda del ión libre son usadas como funciones bases para aplicar la teoría de perturbaciones, siendo H_{CF} el hamiltoniano de perturbación sobre los estados $^{2S+1}L_J$. Esta aproximación es la que se utiliza para describir los niveles de energía de los iones trivalentes de tierras raras, ya que los electrones de valencia $4f$ de estos iones están protegidos por los electrones de los niveles $5s^2 5p^6$.
- b) Campo cristalino intermedio: $H_{SO} \ll H_{CF} < H_{ee}$, en este caso el campo cristalino es más fuerte que la interacción spin-órbita, pero sigue siendo menos importante que la interacción entre los electrones de valencia. Aquí, el campo cristalino es considerado una perturbación de los términos $^{2S+1}L_J$. Esta aproximación se aplica para centros formados por metales de transición en algunos cristales.
- c) Campo cristalino fuerte: $H_{SO} < H_{ee} < H_{CF}$, en esta aproximación, el campo cristalino domina sobre las interacciones spin-órbita y las electrón-electrón; y se aplica a los iones de metales de transición en algunos ambientes cristalinos.

1.2.1 PROBABILIDAD DE ABSORCIÓN

Para conocer la probabilidad de que un sistema absorba energía, debemos introducir P_{if} , que es la probabilidad de inducir una transición óptica desde un estado inicial i a uno final f , la cual es

proporcional a $\left| \langle \psi_f | H | \psi_i \rangle \right|^2$, donde el elemento de matriz ψ_f y ψ_i son las eigenfunciones del estado base y excitado respectivamente, y H es el hamiltoniano de interacción entre la luz incidente y el sistema.

Si la transición es de naturaleza dipolar eléctrica, el hamiltoniano toma la forma: $H = \vec{p} \cdot \vec{E}$, donde \vec{p} es el momento dipolar eléctrico, definido como $\vec{p} = \sum_i e \vec{r}_i$, siendo \vec{r}_i , la posición del i-ésimo electrón de valencia, y \vec{E} es el campo eléctrico de la radiación incidente. Normalmente solo un electrón que cambia de estado es considerado en la transición óptica, entonces $\vec{r}_i = \vec{r}$ y $\vec{E} = \vec{E}(\vec{r}, t)$.

Si asumimos que la longitud de onda de la radiación electromagnética es mucho más grande en relación con las dimensiones ópticas, entonces en este caso, el campo eléctrico no cambia dentro del volumen atómico, por lo que:

$$H_{if}^0 = \vec{E}_0 \cdot \vec{\mu}_{if} \tag{1.4}$$

donde \vec{E}_0 es el valor en núcleo y

$$\vec{\mu}_{if} = \langle \psi_f | e \vec{r} | \psi_i \rangle = e \int \psi_f^* \vec{r} \psi_i dV \tag{1.5}$$

el término anterior es el elemento de matriz del momento dipolar eléctrico. Si θ es el ángulo entre \vec{E}_0 y $\vec{\mu}_{if}$, el cuadrado del elemento de matriz:

$$|H_{if}^0|^2 = E_0^2 |\vec{\mu}_{if}|^2 \cos^2 \theta \tag{1.6}$$

Asumiendo que la onda incidente interactúa con los centros cuyos vectores $\vec{\mu}_{if}$, están orientados al azar respecto al vector \vec{E}_0 , podemos considerar el promedio de la ecuación anterior sobre todas las posibles orientaciones. Tomando en cuenta que $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$, obtenemos:

$$\langle |H_{if}^0|^2 \rangle = \frac{1}{3} E_0^2 |\vec{\mu}_{if}|^2 \tag{1.7}$$

Entonces la expresión para la probabilidad de absorción del sistema con un centro de dos niveles es:

$$P_{if} = \frac{\pi}{3n\hbar^2 c_0 \epsilon_0} I |\vec{\mu}_{if}|^2 \delta(\Delta\omega) \tag{1.8}$$

$I = \frac{1}{2} n \epsilon_0 c_0 E_0^2$: intensidad de la radiación incidente

c_0 : velocidad de la luz en el vacío

ϵ_0 : permitividad en el vacío

n : índice de refracción el medio absorbente

La expresión anterior muestra que la probabilidad de absorción depende tanto de la intensidad de la luz incidente como del elemento de matriz $\vec{\mu}_{if}$. Puesto que $\vec{\mu}_{if}$ es un vector complejo, $|\vec{\mu}_{if}| = |\vec{\mu}_{fi}| = |\vec{\mu}|$, la probabilidad de absorción entre dos niveles de energía definidos i y f , es igual a la probabilidad de emisión estimulada entre dos niveles i y f .

$$P_{if} = P_{fi} = P \quad \dots\dots\dots 1.9$$

1.2.2 TRANSICIONES PERMITIDAS Y REGLAS DE SELECCIÓN

De acuerdo a las ecuaciones (1.8) y (1.9), la probabilidad de una transición depende del elemento de matriz del dipolo eléctrico dado por (1.5). Estas transiciones, las cuales son inducidas por interacciones entre el elemento de dipolo eléctrico y el campo eléctrico de la radiación incidente, son llamadas transiciones dipolares eléctricas. Por lo tanto, las transiciones dipolares eléctricas son permitidas cuando $\vec{\mu} \neq 0$.

En la ecuación (1.5), el operador \vec{r} tiene paridad impar ($\vec{r} = -(-\vec{r})$); debido a esto, el elemento de matriz $\vec{\mu}$ es cero siempre y cuando las funciones de onda ψ_i y ψ_f , tengan la misma paridad. Entonces para funciones de onda con la misma paridad, estas contribuciones son iguales pero opuestas, por lo tanto $\vec{\mu} = 0$. En consecuencia, las transiciones dipolares eléctricas son permitidas cuando el estado inicial y final tienen paridad opuesta, pero son prohibidas cuando los estados tienen la misma paridad (la paridad de un estado está dada por $(-1)^l$, donde l es el número cuántico orbital).

Sin embargo los centros ópticos en algunos cristales no obedecen esta ley. Aún cuando una transición esté prohibida por un proceso dipolar eléctrico, pueden observarse bandas de emisión o absorción inducidas por transiciones dipolares magnéticas. En este caso, las transiciones ocurren por la interacción del centro con el campo magnético de la radiación incidente. Por lo que el hamiltoniano de interacción se escribe como $H = \vec{u}_m \cdot \vec{B}$, donde \vec{u}_m es el momento dipolar magnético y \vec{B} es el campo magnético de la radiación.

Las transiciones dipolares magnéticas son mucho más débiles que las dipolares eléctricas. Sin embargo, cuando una transición radiativa está prohibida por un proceso dipolar eléctrico, esta puede ocurrir por un proceso dipolar magnético. De hecho, el momento dipolar magnético es una función con paridad par, por lo tanto, las transiciones dipolares magnéticas están permitidas entre dos estados con la misma paridad, mientras que están prohibidas entre estados con paridad diferente.

Esta regla solo es rigurosa para centros específicos, es decir, iones en ciertos ambientes cristalinos, donde l es un buen número cuántico. En resumen podemos decir que:

- Para términos ^{2S+1}L (para estados donde el spin total S y el momento angular total L son buenos números cuánticos), las transiciones permitidas son cuando $\Delta S = 0$ y $\Delta L \neq 0$.
- Para estados $^{2S+1}L_J$, la regla de selección es $\Delta J = \pm 1, 0$; pero $J = 0 \rightarrow J = 0$ está prohibida.

1.2.3 PROBABILIDAD DE EMISIÓN ESPONTÁNEA

Una vez que el sistema ha sido excitado puede regresar espontáneamente a su estado base emitiendo un fotón con la energía correspondiente a la separación energética entre dos niveles de energía. La probabilidad por segundo para este decaimiento espontáneo, puede ser estimada por la teoría de perturbaciones y también por un argumento termodinámico establecido por Einstein. En esta última aproximación, se asume que el sistema de dos niveles es introducido en una caja de radiación como un cuerpo negro, cuyas paredes se mantienen a una temperatura fija T . Entonces la probabilidad de una emisión espontánea está relacionada con la probabilidad de absorción a través de los coeficientes de Einstein. Para un proceso dipolar eléctrico, la probabilidad de una emisión espontánea está dada por:

$$A = \frac{n\omega_0^3}{3\pi\hbar^2 c_0 \epsilon_0} |\vec{\mu}|^2 \quad \dots\dots\dots 1.10$$

ω_0 : corresponde a la frecuencia de transición del sistema

De acuerdo a la ecuación (1.10), la probabilidad de una emisión espontánea es proporcional a $|\vec{\mu}|^2$; por lo tanto pueden aplicarse las reglas de selección ya establecidas.

1.2.4 EFECTO DE LA RED CRISTALINA EN LA PROBABILIDAD DE TRANSICIÓN

En medios densos, como los cristales, se debe realizar una corrección para tomar en cuenta el campo eléctrico local \vec{E}_{loc} , que actúa en los electrones de valencia del centro absorbedor, debido a la onda electromagnética incidente. Este campo eléctrico puede ser diferente al campo eléctrico

promedio del medio \vec{E}_0 . Para tomar en cuenta este efecto, el factor $|\vec{\mu}|^2$ debe ser remplazado por $(\vec{E}_{loc}/\vec{E}_0)^2 |\vec{\mu}|^2$ en las probabilidades de transición.

Entonces la probabilidad de emisión espontánea se transforma en:

$$A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4n\omega_0^3}{3\hbar c^3} \left(\frac{\vec{E}_{loc}}{\vec{E}_0} \right)^2 |\vec{\mu}|^2 \dots\dots\dots 1.11$$

Una segunda consideración que debe hacerse para centros en cristales, es que las eigenfunciones ψ_i y ψ_f , necesarias para evaluar el elemento de matriz $\vec{\mu}$, ya no son las mismas que aquellas utilizadas para el ión libre en el cristal. Por lo tanto las reglas de selección también se ven modificadas, puesto que l ya no es un buen número cuántico para este caso.

En general, la regla de selección del orbital se cumple en ambientes con simetría de inversión. Esto porque las eigenfunciones en este tipo de simetrías conservan el carácter de paridad de las eigenfunciones de los iones libres. Sin embargo, en centros sin simetría de inversión, algunos términos del Hamiltoniano del campo cristalino producen una mezcla de estados que pertenecen a diferentes configuraciones electrónicas; las eigenfunciones no tienen una paridad bien definida y la regla de selección orbital en este caso, ya no es válida.

1.3 DIAGRAMA DE COORDENADA CONFIGURACIONAL

En una red cristalina real, los centros luminiscentes no se encuentran estáticos, sino que son parte de una red con vibraciones, donde, incluso el ión A puede participar de todos los modos vibracionales posibles de la red.

Este diagrama muestra las curvas de energía potencial del centro absorbedor como función de una coordenada configuracional; representa los cambios en las coordenadas del núcleo de todos los iones de la red que constituyen el centro luminiscente y describe uno de los modos de vibración del centro involucrado.

Este modelo está basado en dos importantes aproximaciones, la primera, debida a Born y Oppenheimer, llamada aproximación adiabática; donde se considera que el ion se mueve muy lentamente en comparación con los electrones de valencia, por lo que el movimiento electrónico tiene lugar cuando el núcleo tiene una posición prácticamente fija, es decir, el electrón se mueve sin percibir cambio alguno en la posición del núcleo. Esta aproximación resulta muy razonable, puesto

que el núcleo es mucho más pesado que los electrones, y por lo tanto, se mueve a una escala de tiempo mucho menor. Sin la aproximación adiabática, el movimiento nuclear y electrónico podrían ser resueltos independientemente y la energía electrónica podría representarse en función de la distancia $A - B$.

La segunda aproximación limita el estudio a un solo modo vibracional en lugar de todos los modos posibles de la red.

La construcción del modelo consiste en considerar que el ión A está acoplado a la red vibracional; es decir sus vecinos, los iones B , pueden vibrar alrededor de una posición promedio, lo que afecta los estados electrónicos del ión A .

Ahora bien, si consideramos que el ión central está en reposo, y se encuentra rodeado de iones que se mueven en fase acercándose y alejándose de A , entonces tendríamos un estiramiento simétrico como el que se muestra en la figura.

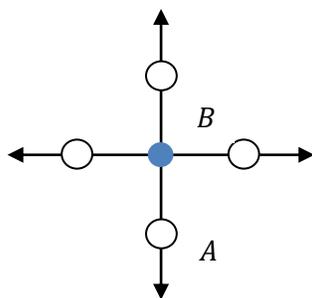


Fig. 1.2 Estiramiento simétrico

El diagrama de coordenada configuracional para este modo, se reduce a una gráfica de la energía E , contra la distancia de ligadura R , ya que R es el parámetro estructural que se modifica durante las vibraciones.

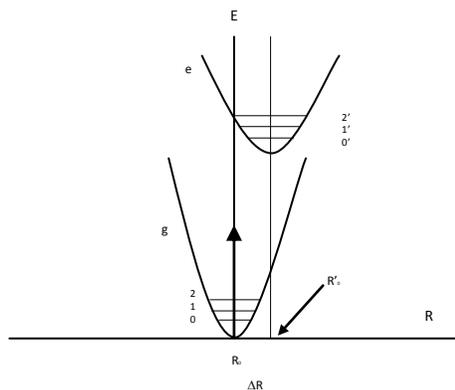


Fig. 1.3 Diagrama de coordenada configuracional

La curva que se encuentra en la parte inferior, representa el estado base. Su forma es una parábola con un mínimo en R_0 . Esta forma parabólica sigue el hecho de que el movimiento vibracional se considera armónico, es decir, la fuerza F es proporcional al desplazamiento: $F = -k(R - R_0)$. Una fuerza de esta forma corresponde a la energía potencial cuya dependencia de R con el tiempo es una parábola: $E = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2$. El mínimo R_0 en la parábola corresponde a la distancia de equilibrio en el estado base.

La solución cuántica para el problema del oscilador armónico, se encuentra resolviendo la ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi = E \psi \quad \dots\dots\dots 1.12$$

lo que lleva a obtener los niveles de energía para el oscilador como:

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad \dots\dots\dots 1.13$$

$n = 0, 1, 2, \dots$:
 ν : frecuencia del oscilador

Observando la ecuación anterior, podemos ver que para el nivel vibracional más bajo, es decir $n = 0$, la probabilidad más alta de encontrar el sistema es en R_0 , mientras que para valores más altos de n la mayor probabilidad esta en los puntos extremos de la parábola.

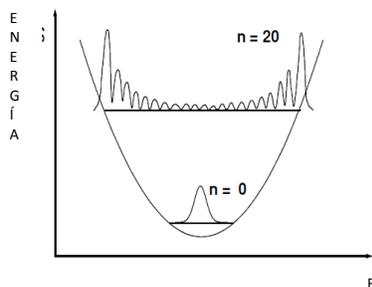


Fig. 1.4 Diagrama E vs.R

En el estado excitado ocurre lo mismo que en el estado base, la única diferencia se encuentra en la distancia de equilibrio R'_0 y la constante de fuerza k' ; ya que en este caso, el enlace químico es diferente que para el estado base. Es también, por esta razón, que la parábola superior se encuentra desplazada respecto a la inferior.

El modelo de la coordenada configuracional, además de permitir “ver” las transiciones electrónicas entre los dos estados, también considera las interacciones entre los electrones y las vibraciones del centro óptico; lo que se ve reflejado en el valor de $\Delta R = R'_0 - R_0$.

Las líneas verticales en el diagrama de coordenada configuracional, representan el proceso por el cual un centro experimenta una transición de un estado base a uno excitado, es decir, una absorción óptica. La razón de que sean líneas verticales es porque una transición de un estado base a uno excitado es electrónica, mientras que los desplazamientos horizontales son nucleares, siendo la distancia R , una distancia intranuclear.

Las transiciones de absorción óptica, inician en el nivel vibracional más bajo, es decir para $n = 0$; aunque la transición tiene más probabilidad de ocurrir en R_0 , donde la función de onda vibracional tiene un valor máximo. Por lo tanto, la transición, terminará en el extremo de la parábola del estado excitado, ya que es ahí, donde los niveles vibracionales del estado excitado tienen amplitudes mayores. Esta transición corresponde al máximo de la banda de absorción. También es posible,

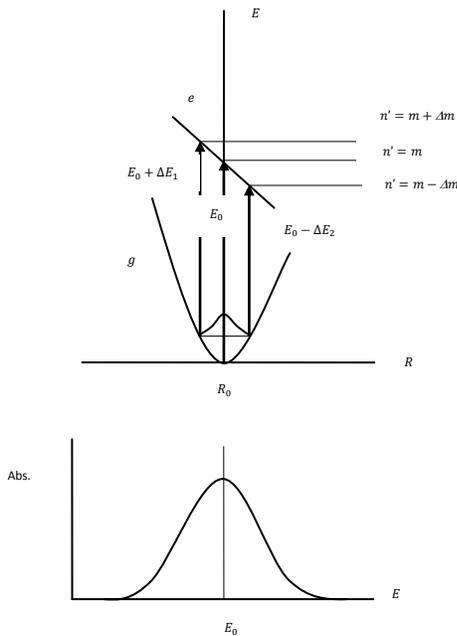


Fig. 1.5 Transición de una absorción óptica

aunque menos probable, que empiecen en valores de R mayores o menores que R_0 ; lo que se ve reflejado en el ancho de la banda de absorción, ya que para $R > R_0$, la diferencia de energía de la transición será menor que para $R = R_0$ y mayor para $R < R_0$.

En el caso de $\Delta R = 0$, las dos parábolas estarían exactamente una sobre la otra, y el ancho de banda de la transición óptica desaparecería, es decir la banda de absorción se convertiría en una línea. Puede probarse que la probabilidad de una transición óptica entre el nivel $n = 0$, del estado base y $n = n'$ del estado excitado, es proporcional a:

$$\langle e|\vec{r}|g\rangle\langle\chi_{n'}|\chi_0\rangle \dots\dots\dots 1.14$$

Donde e y g , representan la función de onda electrónica del estado excitado y base; \vec{r} es el operador dipolar eléctrico de la transición y χ son las funciones de onda vibracionales. Para considerar toda la banda de absorción, se debería sumar sobre todo n' .

El elemento de matriz electrónico, representado en la primer parte de la ecuación (1.14), es independiente de las vibraciones. La segunda parte proporciona el traslape vibracional. La intensidad de la transición está dada por el elemento de matriz electrónico; mientras que el traslape vibracional determina la forma de la banda de absorción. Esto se puede ver cuando $\Delta R = 0$, el traslape vibracional es máximo para los niveles $n = 0$ y $n' = 0$, ya que las funciones de onda vibracional involucradas tienen su máximo en el mismo valor de R , es decir en R_0 . Entonces, el espectro de absorción consiste de una sola línea correspondiente a la transición de $n = 0$ a $n' = 0$. Esta transición es conocida como cero vibracional o no fonónica, ya que no hay vibraciones presentes. Ahora bien, cuando $\Delta R \neq 0$, el nivel $n = 0$ tendrá el máximo de traslape vibracional con varios niveles $n' > 0$; lo que genera una banda de absorción ancha.

Mientras más ancha sea la banda de absorción, más grande será el valor de ΔR . Lo que lleva a la conclusión de que el ancho de la banda de absorción nos permite conocer que tan grande es la diferencia ΔR entre el estado excitado y el estado base.

Usualmente, cuando $\Delta R = 0$, es conocido como acoplamiento débil, $\Delta R > 0$ como acoplamiento intermedio y $\Delta R \gg 0$ es el llamado acoplamiento fuerte. El hablar de acoplamiento se refiere al acoplamiento entre los electrones y las vibraciones del centro en estudio; por lo que el valor de ΔR es una medida de que tan fuerte es esta interacción.

1.4 EMISIÓN DE UN CENTRO LUMINISCENTE

Cuando un centro luminiscente es llevado a un nivel vibracional más alto dentro del estado excitado, ocurre una absorción en una banda óptica ancha. Posteriormente, el centro regresa al nivel vibracional más bajo del estado excitado cediendo su exceso de energía a sus alrededores. Este proceso también puede ser descrito teniendo en cuenta que los núcleos ajustan sus posiciones a la nueva situación, es decir, al estado excitado, de manera que las distancias interatómicas igualen las distancias de equilibrio correspondientes al estado excitado. Lo que se ve reflejado en el cambio de ΔR en el diagrama. Todo este proceso es conocido como relajación. (Fig. 1.6). Durante la relajación usualmente no hay emisión alguna.

Después de llegar al nivel vibracional más bajo del estado excitado, el sistema puede regresar al estado base de manera espontánea mediante la emisión de radiación; siempre y cuando se cumplan las reglas de selección necesarias. A diferencia de la absorción que ocurre solo en presencia de un campo de radiación, la emisión puede ocurrir de manera espontánea.

Cuando se da la emisión y el centro llega a un nivel vibracional más alto dentro del estado base, nuevamente se presenta la relajación, pero ahora hasta el nivel vibracional más bajo del estado base. La emisión ocurre en un nivel energético más bajo que la absorción, debido al proceso de relajación.

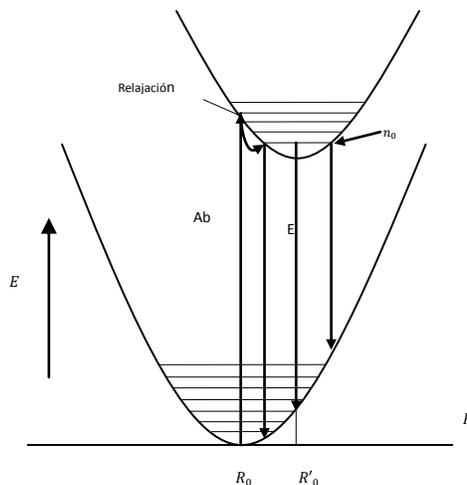


Fig. 1.6 Diagrama de coordenada configuracional para absorción y emisión

La diferencia de energía entre el máximo de la banda de excitación y la banda de emisión, es conocida como desplazamiento de Stokes; entonces, mientras más grande sea el valor de ΔR , más grande será el desplazamiento de Stokes y las bandas ópticas involucradas serán más anchas.

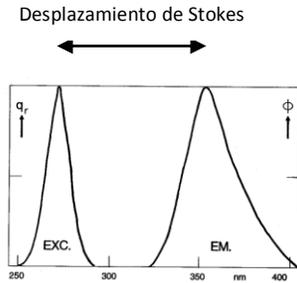


Fig. 1.7 Desplazamiento de Stokes

Si las dos parábolas tuvieran la misma constante de fuerza, lo que provocaría que tuvieran la misma forma, la cantidad de energía perdida en el proceso de relajación sería $Sh\nu$ para cada parábola, donde $h\nu$ es el espaciado entre dos niveles vibracionales y S es un número entero, conocido como la constante de acoplamiento de Huang-Rhys; la cual es proporcional a $(\Delta R)^2$ y mide la fuerza del acoplamiento electrón-red. Si $S < 1$, el acoplamiento es débil, si $1 < S < 5$, el acoplamiento es intermedio y si $S > 5$, el acoplamiento es fuerte.

Ahora bien, si R es la distancia entre el ión central y sus ligados, el ciclo de emisión y absorción puede ser visto de la siguiente manera: la absorción ocurre sin cambio en R , seguida de una expansión del centro luminiscente hasta que este alcanza su nueva distancia de equilibrio ($R + \Delta R$); a continuación ocurre la emisión sin cambio en esta distancia, para después tener una contracción ΔR , hasta que la nueva distancia de equilibrio del estado base es alcanzada. La descripción anterior, es una descripción clásica que a menudo no es correcta, debido a que el estado excitado puede verse distorsionado respecto al estado base.

1.5 IONES DE TIERRAS RARAS

La finalidad principal de los centros ópticos es la de introducir nuevos niveles de energía en la banda prohibida del cristal para que las transiciones entre estos niveles produzcan nuevas bandas ópticas.

En principio, cualquier elemento de la tabla periódica puede ser utilizado para incorporar iones en un cristal. Sin embargo solo un número de elementos han sido utilizados como centros ópticos en cristales; en pocas palabras no todos los elementos pueden ser incorporados en su forma iónica para dar lugar a niveles de energía en la banda gap separados por energías ópticas. Entre los centros con

aplicaciones tecnológicas más relevantes, se encuentran los iones formados por los metales de transición y las tierras raras.

Los iones de tierras raras, comúnmente utilizados en el diseño de fósforos, láseres, etc., son los llamados iones lantánidos, los cuales están formados por los elementos de la tabla periódica empezando en el Cerio con número atómico 58, y configuración electrónica exterior $5s^2 5p^6 5d^1 4f^1 6s^2$, hasta el iterbio con $Z=70$ y configuración electrónica exterior $5s^2 5p^6 4f^{14} 6s^2$. Usualmente estos átomos son incorporados en los cristales en forma de cationes divalente o trivalente.

En los iones trivalentes los electrones del nivel $5d, 6s$ y algunos del $4f$ son removidos, por lo tanto los iones tienen transiciones electrónicas entre subniveles energéticos de la configuración $4f^n$. En el caso de los iones divalentes, estos tienen un electrón más en el nivel f ; pero a diferencia de los iones trivalentes, estos muestran transiciones ópticas entre los niveles $f \rightarrow d$.

Cabe mencionar que el radio de los iones trivalentes de tierras raras, se contrae ligeramente a medida que n aumenta, de 1.11\AA para el cerio hasta 0.94\AA para iterbio; lo que se conoce como contracción lantánida.

1.5.1 IONES TRIVALENTES Y DIAGRAMA DE DIEKE

Los iones trivalentes de los lantánidos tienen una configuración electrónica exterior igual a: $5s^2 5p^6 4f^n$, donde n varía entre 1 y 13, e indica el número de electrones en la capa $4f$, la cual está incompleta. La mayoría de los iones de tierras raras trivalentes, tienen una emisión luminiscente en la región visible del espectro o en el infrarrojo cercano, debido a las transiciones $4f^{n*} \rightarrow 4f^n$ de los electrones de valencia.

Debido a que los electrones de valencia están protegidos por los niveles $5s$ y $5p$, se ven débilmente afectados por los iones ligados del cristal; situación que corresponde al caso de campo cristalino débil. Consecuentemente el término de interacción spin-órbita en el Hamiltoniano para el ión libre domina sobre el término del campo cristalino. Esto provoca que los estados $^{2S+1}L_J$, se vean ligeramente perturbados cuando estos iones son incorporados al cristal. En cuanto al efecto del campo cristalino, este produce un ligero desplazamiento en la energía de los estos estados y un desdoblamiento de niveles adicionales. Sin embargo, la cantidad en el desplazamiento energético y el desdoblamiento son mucho más pequeños que el desdoblamiento spin-órbita, y por lo tanto, el

espectro óptico de los iones trivalentes de las tierras raras es prácticamente igual al del ión libre; esto implica también, que las características principales del espectro serán similares de un cristal a otro.

La interpretación del espectro luminiscente y el de absorción de los iones $(RE)^{3+}$ en cristales, está basado en medidas espectrales sistemáticas, hechas para una matriz en particular ($LaCl_3$). Este espectro fue obtenido por Dieke y sus colaboradores en 1968; y provee un diagrama de los niveles energéticos. Este diagrama muestra la energía de los estados $^{2S+1}L_J$ para los iones $(RE)^{3+}$ en $LaCl_3$. El ancho de cada estado indica la magnitud del desdoblamiento del campo cristalino, mientras que el centro de gravedad de cada multiplete, da una aproximación de la localización del nivel energético $^{2S+1}L_J$ de su ión libre correspondiente.

Cabe mencionar que la energía de desdoblamiento y el centro de gravedad de los niveles de energía $^{2S+1}L_J$ para los iones $(RE)^{3+}$ puede variar ligeramente cuando el ión es incorporado a cristales diferentes a $LaCl_3$. De acuerdo a esta degeneración, el número máximo de desdoblamientos para cada multiplete de $^{2S+1}L_J$ es $(2J + 1)$ para múltiplos enteros de J , o $(J + 1/2)$ para múltiplos no enteros de J . Sin embargo, el número de componentes está determinado por la simetría del campo cristalino local, alrededor del ión $(RE)^{3+}$.

El diagrama de Dieke, también brinda información útil para predecir o asignar el espectro de emisión correspondiente al ión trivalente de las tierras raras.

El diagrama de Dieke muestra, también una variedad de niveles donde no existe emisión. La probabilidad de una emisión radiativa directa de un nivel excitado de energía de un ión de $(RE)^{3+}$ está fuertemente relacionada a la separación energética entre dos niveles próximos. Esta separación energética es llamada energía de la banda prohibida. Del diagrama de Dieke podemos observar que, en general, mientras los niveles energéticos con una pequeña energía de gap la des-excitación es en su mayoría no radiativa, mientras que los niveles con una energía gap grande, son emisores de luz.

La tasa no radiativa, A_{nr} de un nivel de un ión $(RE)^{3+}$ está, también fuertemente relacionada con la energía de su banda prohibida correspondiente. Incluso se ha demostrado que diferentes iones de $(RE)^{3+}$ en diferentes redes cristalinas muestran que la tasa de emisión fonónica, de un nivel de energía disminuye exponencialmente su energía gap. Este comportamiento puede ser expresado como:

$$A_{nr} = A_{nr}(0)e^{-\alpha\Delta E}$$

.....1.15

$A_{nr}(0), \alpha$: son constantes y dependen del material, pero no del ión de tierras raras.

ΔE : energía de la banda prohibida

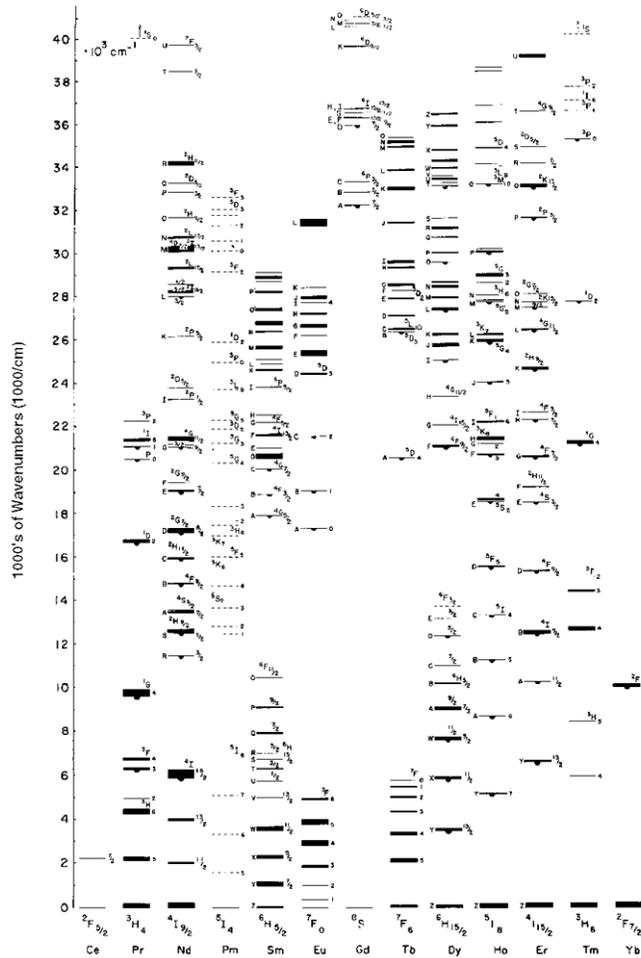


Fig. 1.8 Diagrama de Dieke

Esta es una ley experimental conocida como ley de energía banda prohibida. Es importante mencionar que esta ley proporciona la tasa no radiativa para cada nivel del ión $(RE)^{3+}$ de un material dado, independientemente del tipo de ión o la naturaleza del nivel energético emisor.

1.5.2 Eu^{3+}

El Eu^{3+} , tiene una intensa emisión luminiscente roja, debido a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, ($J = 0,1,2,3,4,5,6$), niveles de la configuración $4f^6$. Puesto que el nivel 5D_0 no presenta desdoblamiento por influencia del campo cristalino ($J = 0$), el desdoblamiento de la transición de emisión, lleva al desdoblamiento del campo cristalino de los niveles 7F_J .

La emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ es apropiada para sobrevivir a las probabilidades de transición de las características espectrales de las tierras raras. Si el ión de las tierras raras ocupa una posición en la red cristalina con simetría de inversión, las transiciones ópticas entre los niveles de la configuración $4f^n$, estarán estrictamente prohibidas como transiciones dipolares eléctricas. Sin embargo, estas pueden llevarse a cabo como transiciones dipolares magnéticas, las cuales obedecen la regla de selección $\Delta J = 0, \pm 1$, ($J = 0 \rightarrow J = 0$ está prohibida).

Si no hay simetría de inversión en el sitio donde se encuentra el ión, los componentes impares del campo cristalino pueden mezclarse con estados de paridad opuesta dentro de los niveles de la configuración $4f^n$. Así, las transiciones dipolares eléctricas no están estrictamente prohibidas y aparecen en el espectro como débiles líneas, las llamadas transiciones dipolares eléctricas forzadas.

Aquellas transiciones con $\Delta J = 0, \pm 2$, son especialmente sensibles a este efecto. Incluso para pequeñas desviaciones de la simetría de inversión, aparecen predominantemente en el espectro.

1.5.3 Tb^{3+}

La emisión de este ión se da gracias a las transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$, las cuales son principalmente verdes. Frecuentemente, hay una contribución considerable a la emisión de niveles más altos, ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$, lo que genera una emisión esencialmente azul.

Puesto que los valores de J , involucrados en las transiciones son altos, el campo cristalino desdobra los niveles en muchos subniveles, los cuales dan al espectro una apariencia complicada.

1.6 IONES DE METALES DE TRANSICIÓN

Otro tipo de elementos utilizados como impurificantes en los fósforos comerciales y en láseres de estado sólido, son los iones de metales de transición. Los metales de transición tienden a perder los electrones de la capa exterior $4s$, y en algunos casos pierden o ganan electrones de la capa $3d$ para formar diferentes tipos de cationes estables. Por lo tanto los iones de metales de transición tienen una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n$, tienen su nivel d parcialmente lleno, ya que ($0 < n < 10$). Estos electrones son los responsables de las transiciones ópticas. El orbital $3d$ en los iones de metales de transición tiene un radio relativamente grande y no está protegido, como en el caso de los iones de tierras raras, por capas exteriores, por lo tanto existe un fuerte acoplamiento ión-red. Como resultado de esto, su espectro presenta tanto bandas anchas ($S > 0$), como delgadas ($S \approx 0$).

1.7 TRANSICIONES NO RADIATIVAS

El regreso de un electrón desde un estado excitado al estado base, no implica necesariamente una transición radiativa, ya que también puede ocurrir un regreso sin emisión de radiación; ya que la energía absorbida por el material que no es emitida en forma de radiación, se disipa a través de la red cristalina.

El proceso de des-excitación no radiativo más importante que compite con el radiativo es el debido a la emisión multifonónica. El diagrama de coordenada configuracional ayuda a explicar cualitativamente este fenómeno.

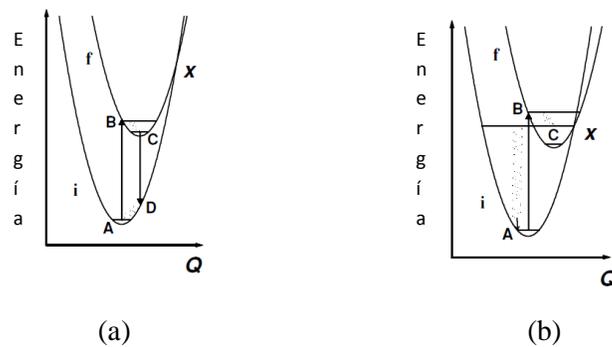


Fig. 1.9 Energía vs. Q

En el diagrama anterior, ambos casos corresponden al acoplamiento fuerte entre la red y los electrones. En ambos esquemas se muestra el punto de cruce, entre la parábola del estado inicial (i) y la del estado final (f) es X .

En la figura 1.9(a), el máximo del espectro de absorción (en $0K$), corresponde a la línea AB , el máximo del traslape vibracional de las funciones de onda. Esta transición termina en el nivel vibracional correspondiente al punto B , el cual está por debajo del punto de cruce X . Este proceso está seguido por una rápida relajación de una emisión multifonónica en el punto C , donde se origina la emisión. Por lo tanto el máximo del espectro de emisión tiene su máximo energético en la línea correspondiente a CD . Finalmente otra emisión multifonónica tiene lugar en la relajación desde D hasta el punto de partida A .

Ahora bien en la figura 1.9(b), la cual corresponde a un parámetro mayor de Huang-Rhys, el punto de cruce X tiene una energía menor que el punto B . Por lo tanto, el centro se relaja por emisión multifonónica hasta llegar al estado vibracional correspondiente al punto X . Este nivel presenta una degeneración en la energía, ya que pertenece tanto al estado excitado como al estado base. Así, desde este nivel vibracional, la probabilidad de des-excitación es mucho mayor a través del estado fonónico de la parábola i que por estados fonónicos de la parábola f . Sin embargo, puesto que el nivel vibracional correspondiente al punto C no está poblado, el proceso luminiscente no aparece, por lo que el sistema regresa al estado base por la emisión multifonónica de relajación a través de la parábola i .

El modelo de coordenada configuracional, brinda también, una explicación cualitativa para la extinción de la luminiscencia cuando aumenta la temperatura. Este proceso conocido como quenching térmico, ocurre como resultado de la población térmica de niveles vibracionales más altos que aquellos correspondientes al punto A y B en el estado base y excitado respectivamente. La población de estos niveles significa que el nivel en X puede también ser ocupado, por lo que el sistema regresa al estado base por medio de un decaimiento no radiativo, dando lugar al quenching térmico luminiscente.

En el caso del acoplamiento débil, no existe el punto de cruce entre la parábola del estado base y del estado excitado, por lo que la emisión no radiativa multifonónica no puede ser explicada por medio del diagrama de coordenada configuracional; el cual es el caso para los iones de tierras raras trivalentes.

1.8 CONCENTRACIÓN DE QUENCHING DE LA LUMINISCENCIA

En principio, uno supondría, que al aumentar la concentración del centro luminiscente en el material, la intensidad de la emisión de luz también aumentaría. Sin embargo, esto ocurre solo hasta cierto valor crítico de la concentración de los centros luminiscentes. Por encima de esta concentración, la intensidad de la emisión empieza a disminuir; este proceso es conocido como concentración quenching.

En general, el origen de la concentración quenching recae en una eficiente transferencia de energía entre los centros luminiscentes. El quenching empieza a presentarse a partir de cierta concentración, para la cual hay una reducción en el promedio de la distancia entre los centros luminiscentes, la cual favorece la transferencia de energía. La concentración de quenching, puede explicarse en dos formas distintas:

- a) Debido a una eficiente transferencia de energía, la energía de excitación puede migrar entre un gran número de centros antes de que estos emitan. Incluso para los cristales más puros, siempre hay una concentración de defectos o iones que pueden actuar como aceptores, de manera que la energía de excitación finalmente puede serles transferida. Estos centros, pueden relajarse hasta el estado excitado por emisión multifonónica o por emisión infrarroja. Por lo tanto, estos actúan como pozos de energía dentro de la cadena de transferencia originando que la luminiscencia se extinga. Este tipo de centros son llamados trampas de quenching o aniquiladores.
- b) La concentración de quenching puede alcanzarse sin la migración actual de la energía de excitación entre los centros luminiscentes. Esto ocurre cuando la energía de excitación se pierde desde el estado emisor por medio de un mecanismo de relajación. Este tipo de mecanismo de relajación ocurre por transferencia de energía resonante entre dos centros adyacentes idénticos debido a la estructura particular de los niveles de energía de estos centros.

Mientras que la concentración de quenching resulta de un proceso de transferencia de energía, el tiempo de decaimiento del ión emisor es reducido cuando uno de los mecanismos de concentración de quenching ocurre.

Es importante mencionar que además de la posibilidad de que exista transferencia de energía las altas concentraciones de centros luminiscentes puede llevar a un nuevo tipo de centros, tales como grupos, los cuales están formados por la agregación de varios centros individuales. Por lo tanto este

nuevo tipo de centros tiene un esquema de niveles de energía diferentes que los centros aislados, lo que da lugar a nuevas bandas de absorción y emisión.

2. TÉCNICAS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

2.1 ROCIO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO

Las películas delgadas han sido utilizadas en una gran cantidad de aplicaciones, tanto dentro de la ingeniería, como de la investigación científica; es por esta razón, que contar con una técnica que permita fabricarlas a bajo costo, que sea de sencilla implementación y que fácilmente pueda ser escalable a nivel industrial, son características importantes que deben considerarse al momento de elegir la técnica de fabricación de las películas. La técnica de pyrosol, es una técnica que cuenta con estas características; este método de depósito fue desarrollado originalmente por un grupo de investigadores en el Centro Grenoble de Investigaciones Nucleares, y posteriormente fue patentado en el año de 1971 con el nombre de Pyrosol.

En este método un rayo de alta frecuencia de ultrasonido (100kHz-100MHz) es dirigido a una interfaz líquido-gas, formando un geiser en la superficie cuya altura es proporcional a la intensidad acústica. La formación del geiser está acompañada de la generación del spray, que resulta de las vibraciones en la superficie del líquido y de la cavitación en la interfaz líquido-gas. La cantidad de spray producido de esta manera, es también función de la intensidad acústica y de ciertas propiedades físicas del líquido, tales como la presión de vapor, viscosidad y tensión superficial.

En cuanto al equipo utilizado para la implementación del proceso de pyrosol, este es relativamente sencillo y de bajo costo, ya que consiste esencialmente de dos zonas independientes conectadas por un ducto de transporte. Estas dos zonas son la cámara de atomización y el reactor de pirolisis.

En la primera zona, el spray es generado y llevado por el gas de arrastre a través del ducto de transporte, hacia el sustrato caliente, (segunda zona), donde se lleva a cabo la reacción de pirolisis. En esta etapa, el producto resultante de la reacción de pirolisis es una película delgada, cuyas características de composición, adherencia y morfología dependen de las condiciones experimentales de depósito.

Aunque la técnica es relativamente sencilla, es importante considerar los siguientes puntos durante el proceso de depósito:

- *Atomización:* la solución a ser depositada está contenida en la cámara de atomización, donde un transductor piezoeléctrico sujeto a la base de la misma, está conectado a un

generador de alto voltaje de 100W de potencia máxima. Variando el voltaje, con la frecuencia fija en un valor cercano a la frecuencia de resonancia del cerámico, la intensidad del geiser que aparece en la superficie del líquido, donde las ondas acústicas se concentran, también varía.

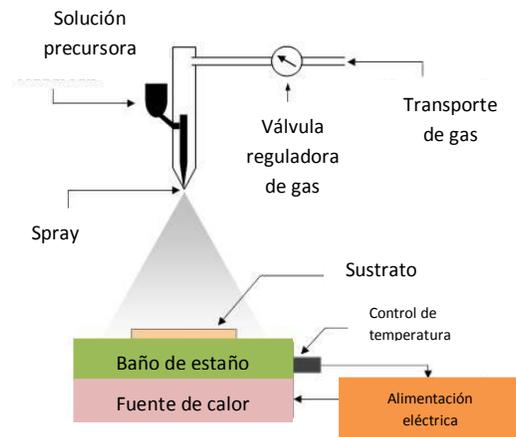


Fig. 2.1 Sistema de Rocío Pirolítico

- *Transporte*: un gas de arrastre, inyectado en la parte superior de la cámara, dispersa y lleva las gotas a través del ducto de transporte. En esta etapa el flujo del gas, es uno de los parámetros que permiten controlar el flujo de spray.

Durante la etapa de atomización, el líquido se calienta en la parte superior del geiser como resultado de la concentración de ondas acústicas; en este punto, la temperatura excede los 100°C. En consecuencia, una pequeña cantidad del líquido atomizado puede cambiar de fase, un factor que es determinante para la homogeneidad del spray. Para evitar esto, el ducto de transporte debe ser lo suficientemente angosto y largo para permitir al vapor, condensarse antes de llegar a la etapa de depósito. Sin embargo, este ducto no debe ser tan largo como para provocar que las gotas ya condensadas colisionen entre sí, lo que produciría un cambio en el tamaño de las mismas.

- *Pirolisis*: la reacción de pirolisis, la cual determina la cinética de depósito, tiene lugar cuando el spray pasa cerca del sustrato caliente.

2.1.1 ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LA TÉCNICA DE ROCIO PIROLÍTICO

Al aplicar a un líquido radiación ultrasónica con una potencia similar al valor umbral de excitación del mismo, se tiene como resultado la atomización de finas gotas que forman un spray. La relación

entre la longitud de onda capilar (λ_c) en la superficie del líquido y el diámetro promedio de las gotas producidas (D), es uno de los principios de la atomización ultrasónica.

$$D = a\lambda_c \quad \dots\dots\dots 2.1$$

a : constante

Basado en la ecuación de Kelvin, la longitud de onda capilar puede expresarse como:

$$\lambda_c = (8\pi\sigma/\rho f^2)^{\frac{1}{3}} \quad \dots\dots\dots 2.2$$

σ : tensión superficial del líquido
 ρ : densidad
 f : frecuencia de excitación ultrasónica

Experimental se ha encontrado el valor de a lo que conduce a:

$$D = 0.34(8\pi\sigma/\rho f^2)^{\frac{1}{3}} \approx (\pi\sigma/4\rho f^2)^{\frac{1}{3}} \quad \dots\dots\dots 2.3$$

Esta expresión muestra que el tamaño de las gotas producidas depende no solo de la frecuencia de excitación, sino también de las características del líquido.

Además, dependiendo de la temperatura de la superficie del sustrato, se pueden considerar varios procesos de depósito.

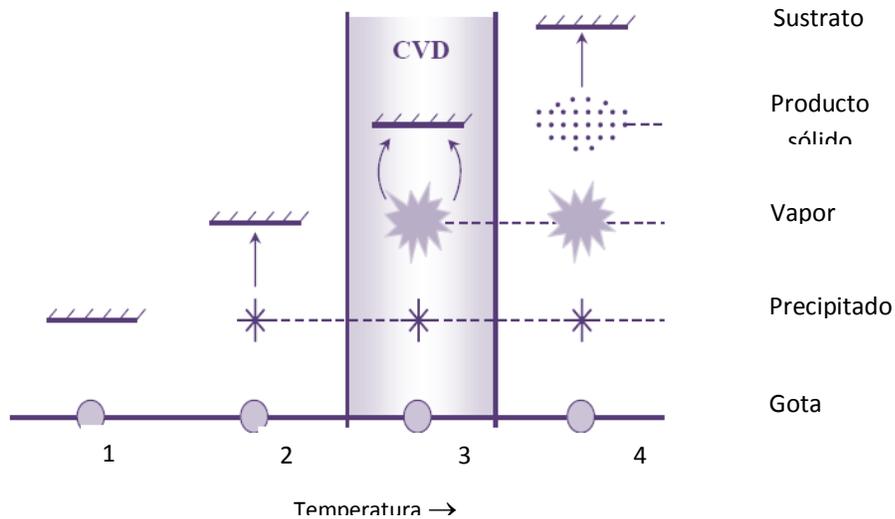


Fig. 2.2 Procesos de depósito

1. A bajas temperaturas, las gotas alcanzan el sustrato en forma líquida. El solvente en el cual el compuesto es disuelto, se evapora lentamente dejando un precipitado finamente dividido sobre el sustrato.
2. A temperaturas mayores, el solvente tiene tiempo suficiente para evaporarse antes de alcanzar el sustrato y el precipitado impacta en la superficie en estado sólido.
3. Para temperaturas suficientemente altas y un compuesto lo suficientemente volátil, la evaporación y sublimación del solvente ocurren sucesivamente. El vapor obtenido se dispersa hacia el sustrato, donde reacciona químicamente en una fase heterogénea sólida-gaseosa para dar lugar al compuesto final. Esto es un caso típico de CVD.
4. A temperaturas excesivamente altas, la reacción química tiene lugar antes de que el vapor llegue al sustrato. El producto de esta reacción química en el sustrato es un polvo fino.

A pesar de que es posible obtener películas en cada uno de los cuatro procesos anteriores, la adherencia es muy pobre en 1, 2 y 4. En estos casos la adherencia al sustrato puede ser mejorada con tratamientos de temple adecuados, sin embargo, esto repercute en las propiedades ópticas de la cubierta. Por otro lado, los depósitos obtenidos con la reacción en fase de vapor, caso 3, tienen una excelente adherencia así como propiedades ópticas de buena calidad sin la necesidad de tratamientos posteriores. Por lo tanto, el proceso de pirolisis está clasificado como una de las tantas formas de deposición química de vapor (CVD).

Otra característica deseable en el proceso de pirolisis, es tener un spray formado por gotas con un tamaño homogéneo, ya que de esta forma, todas reaccionarían bajo las mismas condiciones de temperatura, lo que se ve reflejado en las propiedades de la película.

A pesar de la facilidad para implementar el proceso de pirolisis, este, está sujeto a numerosas variables que deben controlarse para obtener buenos resultados. Estos parámetros pueden dividirse en dos categorías, dependiendo de si intervienen en la fase de atomización o de depósito.

Parámetros de atomización

- Fuente acústica
- Gas de arrastre: el flujo de spray está también en función del gas de arrastre. El rango de este flujo normalmente no excede 15 l/min, ya que para valores mayores, el gas puede provocar turbulencia, lo que aumentaría el tamaño de las gotas provocado que estas se precipitaran en las paredes del ducto.

- Solución: la eficiencia con la que se atomiza una solución, depende no solo de la naturaleza del solvente, sino también de la concentración del soluto y su temperatura, lo que tiene una influencia directa en las propiedades físicas del líquido.

Parámetros de depósito

Parámetros químicos

1. La fuente del líquido. La elección de la fuente del líquido es de gran importancia, ya que se relaciona directamente con las propiedades del compuesto y el solvente. En particular se deben considerar los siguientes puntos:
 - a) Buena solubilidad entre el solvente y el soluto, alta estabilidad de la solución a temperatura y presión ambiental, lo que permitirá que el spray sea transportado sin descomponerse.
 - b) Temperaturas de evaporación del solvente y sublimación del soluto suficientemente bajas comparadas con la temperatura de pirólisis, para asegurar la reacción química en la fase de vapor.
2. Sustrato. La elección del sustrato está relacionada con sus propiedades térmicas, debido a las temperaturas de calentamiento involucradas; ya que este debe permanecer química y mecánicamente estable así como ser resistente térmicamente. Desde el punto de vista térmico debe tener un punto de fusión alto así como un coeficiente de expansión compatible con lo que se desea depositar. Además de las condiciones generales de depósito, la morfología y la microestructura de la película dependen también de la naturaleza química y cristalográfica del sustrato. El estado de la superficie del sustrato, amorfo o policristalino influye también, en el crecimiento de la película.
3. Gas de arrastre. El único criterio que debe considerarse para la elección del gas de arrastre es la compatibilidad del gas con la reacción que se desea.

Temperatura de depósito

1. Evaporación del solvente y del soluto en las cercanías del sustrato: la cinética de esta reacción depende de la naturaleza de la fuente de los componentes y de la temperatura de la superficie del sustrato.
2. Transporte de las esferitas a la superficie que van a cubrir y la evacuación de los productos de la reacción.
3. Reacción en la superficie donde se deposita: esto involucra la descomposición sucesiva de los componentes, la difusión de los átomos en la superficie y su arreglo estructural. La cinética de esta reacción está relacionada con la temperatura en la superficie del sustrato.

Finalmente, los parámetros experimentales se ajustan con la finalidad de inducir las condiciones adecuadas para obtener películas de buena calidad por CVD, lo que dará como resultado los requisitos óptimos de morfología y microestructura.

2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Dentro del estudio de los materiales, la microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), es una de las técnicas más utilizadas, ya que brinda información acerca de la morfología superficial, distribución de fase, diferencias de composición y orientación cristalina. Puesto que la microscopia electrónica de barrido es una herramienta a la que se recurre para la formación de imágenes de un material, es importante mencionar que el proceso de formación de la imagen no involucra el uso de lentes como en el caso de los microscopios convencionales. En el SEM, el sistema de lentes, tiene el propósito de reducir y enfocar el haz de electrones en la superficie de la muestra. Lo que da lugar a dos de las grandes ventajas de esta técnica: rango de amplificación y profundidad de campo en la imagen. La profundidad de campo, es la propiedad de las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido, donde la superficie de la muestra a diferentes distancias de las lentes, aparece en foco, dando una imagen con información tridimensional. El rango de amplificación es más una función del sistema de barrido que de las lentes, por lo tanto, una superficie enfocada puede ser observada en un gran rango, desde 3x hasta 150,000x.

2.2.1 PRINCIPIOS DEL MÉTODO

En la microscopia electrónica de barrido un haz de electrones interactúa con la superficie de la muestra, generando un gran número de efectos, los cuales incluyen la emisión de electrones secundarios de baja energía, así como electrones Auger de la superficie de la muestra; además de la producción de rayos X y electrones retrodispersados. El análisis de estas formas de emisión, proporcionan información acerca de la muestra. Las señales producidas, son recogidas por los diferentes detectores, que son los que se encargan de generar las señales de salida; En el caso de los electrones secundarios y retrodispersados, estas señales son enviadas a un monitor que está sincronizado con el barrido de frecuencias del haz, para producir una imagen amplificada en tiempo real del objeto de estudio. La amplificación es modificada, manteniendo el tamaño de la imagen constante mientras que se aumenta o disminuye el área escaneada por el haz de electrones.

Las principales imágenes generadas por el SEM son de tres tipos:

1. Imágenes por electrones secundarios
2. Imágenes por electrones retrodispersados
3. Mapas de rayos X

Los electrones retrodispersados y secundarios se encuentran divididos de acuerdo a sus energías, ya que son producidos por diferentes mecanismos.

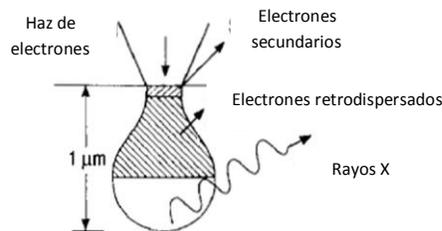


Fig. 2.3 Electrones y fotones emitidos por el volumen de interacción.

Cuando un electrón primario de alta energía interactúa con un átomo, este puede experimentar dispersión inelástica con los electrones del átomo o bien, dispersión elástica con el núcleo atómico. En una colisión inelástica con un electrón, parte de su energía es transferida al; si esta es muy pequeña, el electrón emitido probablemente no tendrá la energía suficiente para dejar la superficie; sin embargo, si la energía transferida excede la función de trabajo del material, el electrón emitido podrá dejar el material. Cuando la energía del electrón emitido es menor a 50eV, por convención, se refieren a estos como electrones secundarios (SE) o simplemente secundarios. La mayoría de los secundarios emitidos son producidos dentro de los primeros nanómetros de la superficie del material. Si estos son generados a mayor profundidad, sufren colisiones inelásticas adicionales, lo que disminuye aún más su energía dejándolos atrapados dentro del material.

Los electrones retrodispersados (BSE) son considerados, electrones que salen de la muestra con una energía mayor a los 50eV. Sin embargo los BSE tienen energías comparables con la del haz primario. Mientras mayor sea el número atómico del material, es más probable que ocurra la retrodispersión.

Podemos establecer la ley de Kirchoff para definir la corriente del haz primario i_0 , la de electrones retrodispersados i_{BSE} , de secundarios i_{SE} y la corriente de la muestra llevada a tierra i_{SC} , de manera que:

$$i_0 = i_{BSE} + i_{SE} + i_{SC}$$

Estas tres señales son utilizadas para formar imágenes complementarias.

Si la corriente del haz es aumentada, también lo son las otras tres. Entonces si nos referimos a la producción de electrones retrodispersados como η y a la de secundarios como δ , las relaciones que se refieren al número de electrones retrodispersados y secundarios emitidos por electrón incidente, respectivamente estarán definidas como:

$$\eta = \frac{i_{BSE}}{i_0} \quad \delta = \frac{i_{SE}}{i_0}$$

.....2.5

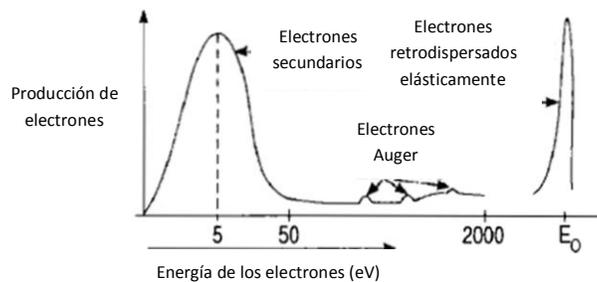


Fig. 2.4 Espectro de energía de los electrones emitidos de la superficie de la muestra.

El valor de η incrementa con el número atómico, pero su valor para un Z fijo permanece constante para todas las energías del haz alrededor de 5keV. La producción de electrones secundarios disminuye lentamente con el incremento de la energía del haz después de alcanzar un pico en un cierto valor de bajo voltaje, usualmente en 1keV. Para cualquier voltaje fijo, δ presenta una pequeña variación sobre todo el rango de Z . Tanto la producción de BSE como de SE aumenta con la disminución del ángulo vista (glancing) de incidencia, ya que más dispersiones ocurren cerca de la superficie. Esta es una de las razones por las que el SEM brinda un excelente contraste topográfico utilizando SE; mientras que la superficie cambia su inclinación, el número de electrones secundarios producidos cambia. Con los BSE, este efecto no es tan bueno, ya que para obtenerlo, el detector de electrones retrodispersados tendría que reposicionarse para medir la dispersión.

2.2.2 INSTRUMENTACIÓN

El cañón de electrones, las lentes magnéticas, la cámara de vacío, los detectores de electrones secundarios y retrodispersados, la estación de control, la fuente de poder y los módulos de barrido, son las partes principales que forman un microscopio electrónico de barrido. La función principal del cañón de electrones es producir un haz de electrones intenso, estable y lo más

pequeño posible. Por otro lado, la función de las lentes en este tipo de microscopio, es reducir la sección transversal de este haz electrónico y enfocararlo en la muestra.

En cuanto al sistema de detección, en el microscopio electrónico de barrido, los electrones secundarios, son detectados por un detector Everhart-Thornley, el cual es un sistema que consta de un fotomultiplicador y un centellador. En este detector, los electrones primero son atraídos hacia una rejilla y posteriormente acelerados hacia un fósforo o centellador. Los electrones que han sido acelerados, tienen ahora la energía suficiente para hacer que el centellador emita destellos de luz, los cuales son recogidos por el tubo fotomultiplicador que se encuentra fuera de la columna del MEB.

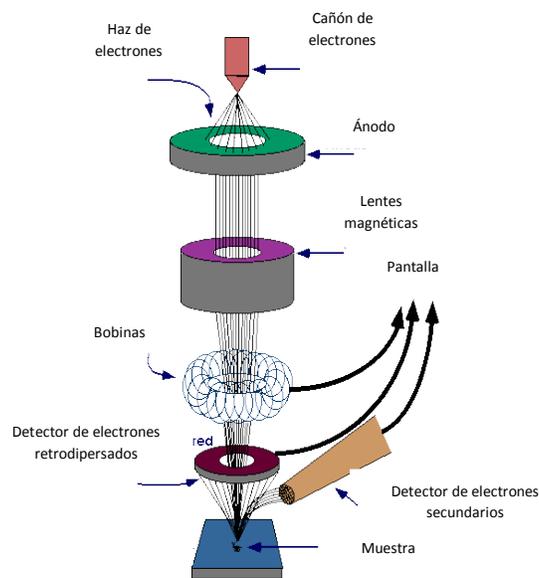


Fig. 2.5 Instrumentación para el SEM.

En el caso de los electrones retrodispersados, el detector Everhart-Thornley es ineficiente debido a que pocos electrones son emitidos en el ángulo sólido subtendido por el detector, además, la rejilla de detección tiene poca posibilidad de atraer los electrones retrodispersados más energéticos. Los detectores dedicados a estos electrones son colocados sobre la muestra en un arreglo tipo “dona”, concéntrico con el haz de electrones maximizando el ángulo sólido de detección. Los detectores de BSE, usualmente son centelladores o semiconductores.

2.3 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA

La espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS) es una técnica donde se mide la intensidad de la emisión de rayos X como función de la energía de los fotones, ya que esta, está relacionada con la concentración de cada elemento presente en la muestra bajo estudio. La presencia de rayos X puede ser observada en todos los instrumentos electrónicos-ópticos, donde las muestras son bombardeadas por electrones con energía suficiente para ionizar la materia. Físicamente la generación de rayos X es, a menudo, un proceso secundario precedido por la ionización de un átomo. Sin embargo, existen varias maneras de producir rayos X dependiendo de si la muestra es excitada con partículas cargadas como electrones e iones, o neutras como fotones de gran energía. Cuando un átomo ha sido ionizado por bombardeo electrónico, expulsando un electrón de la capa K del átomo y dejando el respectivo hueco, este, después de un tiempo finito de existencia, puede ser llenado por un electrón de la capa L . Entonces, existe la probabilidad de que la energía liberada en este proceso lleve a la producción de rayos X característicos, es decir radiación K_α para la transición descrita, de manera similar, si un electrón de la capa M cae en el hueco de la capa K , ocurrirá una emisión de rayos K_β ; y es precisamente este hecho, el principio de la espectroscopia por dispersión de energía, ya que los rayos X producidos de esta forma, son algo similar a la huella digital de cada elemento.

Para elementos pesados, por ejemplo, los electrones de las capas más externas pueden ocupar los huecos dejados por la ionización, sin embargo, no todas las transiciones entre los niveles de energía están permitidas; ya que esos procesos se ven sujetos las leyes de selección de la mecánica cuántica, las cuales establecen:

$$\begin{aligned}\Delta n &> 0 \\ \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= -1, 0, +1\end{aligned}$$

n : número principal
 l : número cuántico de momento angular
 $j = l \pm s$: momento angular total

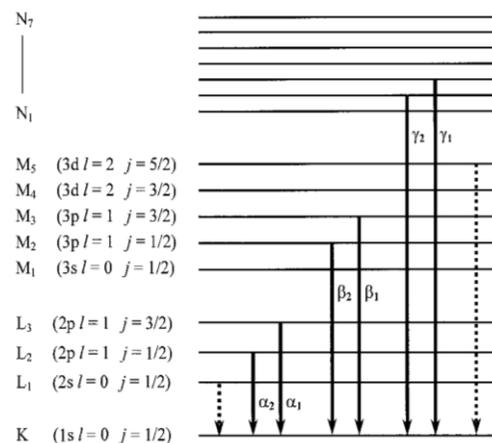


Fig. 2.6 Transiciones permitidas, las líneas punteadas muestran transiciones prohibidas

De esta manera, las reglas de selección dipolares eléctricas, permiten conocer todas las transiciones electrónicas posibles y por lo tanto las líneas de rayos X. Además, de acuerdo con el acoplamiento

spin-órbita, los niveles de energía más altos, se desdoblan, permitiendo transiciones adicionales, por lo que para la radiación K_α , se pueden diferenciar dos líneas más, la $K_{\alpha 1}$ y la $K_{\alpha 2}$, las cuales se atribuyen a las transiciones de los niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ al $1s_{1/2}$.

Además de conocer las transiciones permitidas, generalmente es deseable determinar la energía de los rayos X característicos dadas una serie de líneas, por ejemplo K_α y K_β . Esta energía puede ser conocida mediante la ley de Moseley para la emisión de rayos X, la cual aumenta con el número atómico Z :

$$\sqrt{E} \propto (Z - 1) \quad \dots\dots\dots 2.6$$

Debe tenerse en cuenta, que en un espectro de rayos X excitado electrónicamente, las líneas discretas de rayos X, están superpuestas a la radiación de frenado (bremsstrahlung) que va de 0 a la energía primaria E_0 de los electrones.

Al hablar de espectroscopia por dispersión de energía, debemos tener en cuenta que la interacción de un haz de electrones con un volumen de material, depende en gran medida de sus características, del diámetro del haz, de la energía de los electrones primarios y del grosor de la muestra. En materiales sueltos, por ejemplo, ocurren muchos más procesos de interacción entre los electrones que llegan a él y sus átomos, en comparación con las películas delgadas. Cada proceso de interacción individual puede cambiar la dirección de la trayectoria de los electrones dentro del espécimen, provocando el ensanchamiento del diámetro del haz de electrones. En general, la propagación electrónica determina la distribución de la energía dentro del blanco y por lo tanto también el tamaño del volumen de interacción, debido a que la energía absorbida promueve la generación de portadores de información secundarios, como electrones, pares hueco-electrón y rayos X. Por lo tanto, mientras más gruesa sea la muestra, el volumen de interacción será mayor, limitando esencialmente la resolución lateral alcanzada.

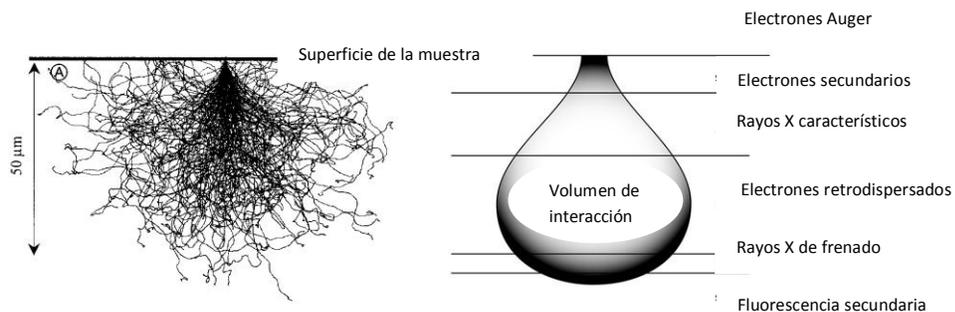


Fig. 2.7 Volumen de interacción del haz de electrones.

En silicio por ejemplo, los electrones experimentan un gran número de colisiones elásticas e inelásticas a través de su paso por el material, hasta que finalmente pierden toda su energía y por lo tanto se detienen. La profundidad de penetración resultante de los electrones es de aproximadamente $50\mu\text{m}$, (este valor depende del voltaje acelerador), y en la dirección perpendicular sus rangos son casi del doble, debido a los electrones retrodispersados.

En un espectro de EDS, la intensidad de los rayos X esta usualmente graficada contra la energía. El espectro, consiste de varios picos que son aproximadamente formas Gaussianas, los cuales son característicos de los elementos en el volumen analizado y están sobrepuestos a la lectura de la radiación de frenado

Los equipos de EDS pueden detectar todos los elementos de la tabla periódica, a partir del Berilio, siempre y cuando estos se encuentran en cantidad suficiente. El límite mínimo de detección (MDL) para elementos con $Z > 11$ es 0.02 % en peso, si los picos están aislados y el espectro tiene un total de al menos 2.5×10^5 cuentas. Sin embargo, en la práctica un sistema de EDS en un microscopio electrónico, el MDL es aproximadamente 0.1 % en peso debido a la gran cantidad de cuentas de fondo y al grosor de los picos. Bajo estas condiciones, donde los picos están uno sobre otro, el MDL puede ser de solo 1-2 % en peso. Para elementos con $Z < 10$, el MDL esta usualmente, en el mejor de los casos, alrededor de 1-2 % en peso.

El sistema de detección utilizado en espectroscopia por dispersión de energía, está basado en un detector de estado sólido, hecho de silicio con átomos de litio difundidos en la matriz, (Si(Li)). En este tipo de dispositivo, los rayos X generan pares hueco-electrón, siendo mayor la cantidad de pares, mientras mayor sea la energía de los rayos X. Para evitar la recombinación de los pares, se aplica una campo eléctrico dentro del detector de Si(Li). Entonces, los electrones y los huecos viajan a extremos opuestos del detector generando un pulso eléctrico. Mientras mayor sea el pulso eléctrico, mayor es la energía de los rayos X. Como resultado de esto, se genera el espectro de rayos X, que hace posible la identificación de cada elemento presente en la muestra.

2.4 DIFRACCIÓN

2.4.1 INTRODUCCIÓN

Un cristal es un arreglo periódico de átomos, cada uno de los cuales puede difractar ondas electromagnéticas; por lo tanto, un átomo en un campo eléctrico constante se polariza desde el momento en que la carga negativa de sus electrones y la positiva de su núcleo experimentan fuerzas en direcciones diferentes. Estas fuerzas, que son pequeñas, comparadas con las que mantienen unido al átomo, provocan como resultado, una distribución de carga no uniforme, equivalente a un dipolo eléctrico. Este dipolo eléctrico, al encontrarse en presencia del campo eléctrico, (que alterna en el tiempo), de una onda electromagnética de frecuencia ν , experimenta un cambio en su polarización con esta misma frecuencia. Por lo tanto la oscilación del dipolo eléctrico es creada a expensas de la energía de la onda; a cambio, este radia ondas electromagnéticas de frecuencia ν , conocidas como ondas secundarias, las cuales, salen en todas direcciones excepto a lo largo del eje del dipolo, además, a diferencia de las ondas originales cuyos frentes de onda son planos; estas presentan frentes de onda esféricos. Entonces el proceso de dispersión involucra átomos que absorben ondas incidentes planas y regresan ondas esféricas de la misma frecuencia.

Si ahora consideramos un haz de rayos X como el de la Fig. 2.8(a), el cual, por facilidad asumimos esta polarizado en el plano para dibujar el vector del campo eléctrico E siempre en un solo plano y pensamos que este haz está compuesto de dos partes iguales, el haz (b) y (c) cada uno con una amplitud igual a la mitad de (a), estos dos rayos en el frente de onda AA' , estarán en fase, es decir, sus vectores tendrán la misma magnitud y dirección en el mismo instante en cualquier punto x , medido a lo largo de la dirección de propagación de la onda. Un frente de onda es una superficie perpendicular a la dirección de propagación. Ahora bien, si el rayo 3 puede continuar en una línea recta, pero el 2 es desviado en una trayectoria curva antes de unirse al rayo 3, provocará, en el frente BB' , que el vector eléctrico del rayo 2 tenga un valor máximo en el instante mostrado y sea cero para 3; lo que dará como resultado, que ambos rayos estén fuera de fase. Pero si agregamos estas dos componentes al haz, encontraremos que el haz 1 tiene ahora la forma mostrada en (d); además, de que si las amplitudes de los rayos 2 y 3 son iguales a la unidad, entonces la amplitud del haz 1, en (a), será de 2 unidades y en (d) 1.4 unidades, lo que es válido, si se asume una variación sinusoidal de E respecto a x .

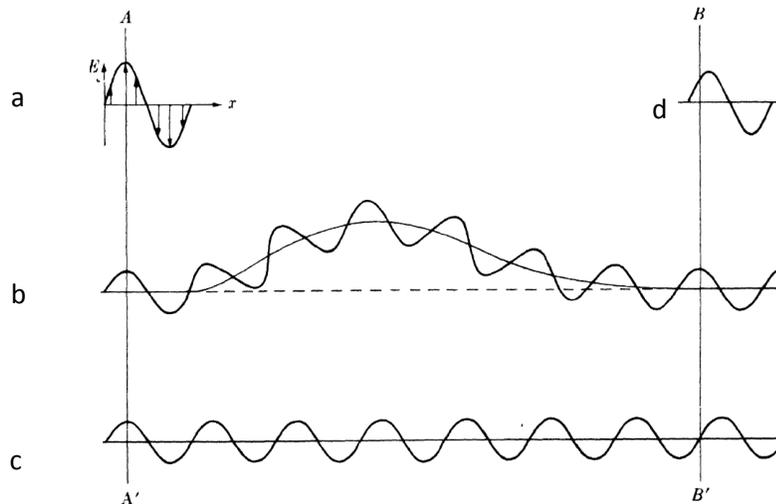


Fig. 2.8 Haz de rayos X.

Por lo tanto, la diferencia en la longitud de la trayectoria recorrida lleva a diferencias en fase. Asimismo, la introducción de esta, produce un cambio en la amplitud; mientras mayor sea la diferencia de la trayectoria, mayor será la discrepancia en fase, ya que la diferencia de trayectoria, medida en longitudes de onda, equivale exactamente a la diferencia de fase, también medida en longitudes de onda; por lo que podemos concluir que los dos rayos están en fase siempre y cuando la diferencia de longitud de su trayectoria sea cero o un múltiplo entero de la longitud de onda.

2.4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y LEY DE BRAGG

Una manera de conocer la estructura de una sustancia cristalina es a través del análisis de sus patrones de difracción de rayos X, ya que el comportamiento de los electrones atómicos de los metales, aislantes y semiconductores está fuertemente influenciado por la difracción interna de haces electrónicos dentro de la sustancia.

Lo que influye de manera significativa la forma en que los rayos X interactúan con un material es que en contraste con la luz visible, cuya longitud de onda es mucho mayor que la distancia interatómica en una red cristalina, los rayos X tienen una longitud de onda tan pequeña o menor a la separación entre los átomos en un cristal.

Una manera de ver esto, es considerando un volumen cúbico, cuyos lados sean del orden de magnitud de la longitud de onda de la luz visible, lo que dará como resultado una figura con millones de átomos. Entonces, la interacción de la radiación con dicho volumen, bajo estas condiciones, puede ser explicada en términos de un modelo, donde la sustancia es vista como un

medio dieléctrico homogéneo con una constante dieléctrica apropiada. Donde la velocidad de fase de las ondas refractadas será c/n , siendo c la velocidad de la luz en el espacio y n el índice de refracción. Físicamente, estos efectos surgen del hecho de que las condiciones electrostáticas de frontera, en la superficie del dieléctrico se deben satisfacer siempre. Ahora bien, en el caso de los rayos X, el cubo, tendría solo unos cuantos átomos. Bajo estas circunstancias, debemos adoptar un nuevo modelo donde los rayos X son dispersados, en todas direcciones, por cada uno de los átomos del material. En este caso, el cristal ya no puede ser tratado como un medio dieléctrico; ya que la radiación, penetra el cristal sin una reducción significativa en su velocidad de fase y no hay una definición clara de la reflexión especular por la superficie. El índice de refracción clásico, está ahora muy cerca de la unidad y la radiación incidente es dispersada en todas direcciones por cada uno de los átomos de la sustancia. En una dirección escogida arbitrariamente, la contribución a la dispersión de los diferentes átomos, se sumaría con diferentes fases, entonces, la intensidad resultante en tal dirección sería cero. Sin embargo, hay ciertas direcciones, en las que la contribución de cada átomo en el cristal a la dispersión, está en fase. En estas direcciones habrá un haz intenso de dispersión; un haz difractado, puesto que el cristal bajo estas circunstancias actúa como una rejilla de difracción. Obteniendo como resultado, un patrón discreto de máximos de difracción. Este experimento fue diseñado por Max von Laue en 1912 y este mismo año, los resultados fueron interpretados por W. L. Bragg como reflexiones especulares en fase, de todos los planos (hkl) posibles en una red cristalina. En términos de la dispersión de Bragg, (Fig. 2.9), se asume que los rayos incidentes son dispersados por un conjunto de planos de la red. Si los rayos incidentes hacen un ángulo θ con los planos, los rayos difractados por los planos adyacentes estarán en fase, siempre y cuando la diferencia de trayectoria, $AB + AC$ sea igual a un múltiplo entero de su longitud de onda. Bajo estas condiciones, los rayos individuales dispersados, contribuirán a los frentes de onda OQ , que salen del plano teniendo todos sus elementos en fase.

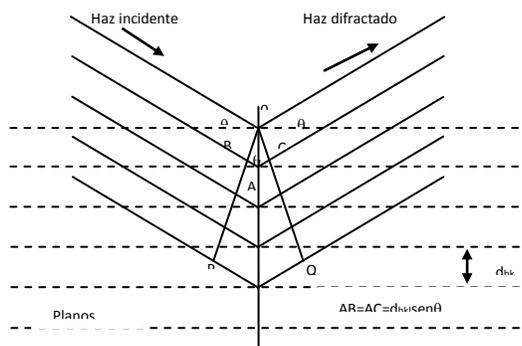


Fig. 2.9 Ley de Bragg

Además, puesto que $AB = AC = d_{hkl} \text{sen}\theta$, entonces, la condición para tener interferencia constructiva con todos los rayos que salen está dada por la relación de Bragg.

$$N\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad \dots\dots\dots 2.8$$

N : número entero positivo

En general λ y d_{hkl} están sujetos a las condiciones experimentales, y el valor mínimo que N puede tener es 1. También se puede observar que $\text{sen}\theta$ nunca puede ser mayor que la unidad. Si se tiene en cuenta, que la relación de Bragg predice los valores de θ , para los cuales la difracción es posible, es evidente que cuando $N\lambda/2d_{hkl} > 1$, no habrá rayos difractados. Sin embargo, si la longitud de onda es muy grande, la difracción de Bragg nunca ocurrirá.

En el caso de que la difracción de Bragg ocurra, mientras más pequeña sea la longitud de onda más órdenes de difracción se observarán. Finalmente, para obtener difracción de planos más estrechamente espaciados, con índices de Miller mayores, es necesario utilizar rayos X con longitudes de onda menores que los que se emplearían para los planos (100), (110) o (111).

En conclusión, conociendo la dirección de los rayos difractados por un cristal, podemos determinar la forma y tamaño de celda unitaria; además, la intensidad de los rayos en el patrón de difracción está asociada con la posición de los átomos dentro de la celda unitaria.

2.4.3 DIFRACCIÓN BAJO CONDICIONES NO IDEALES

Cristales perfectos y un haz incidente compuesto de radiación perfectamente paralela y monocromática, son condiciones ideales, que cuando se trabaja con cristales reales no se tienen, es por eso, que debe determinarse el efecto de difracción en condiciones no ideales. En particular, la forma en que la interferencia destructiva es producida en todas direcciones, excepto en aquellas en donde los rayos difractados son necesarios para conocer el tamaño de los cristales.

Sabemos que para que exista difracción, las ondas involucradas en el proceso deben estar en fase, es decir, la longitud de su trayectoria será un múltiplo entero de λ . Ahora bien, si suponemos que en la Fig. 2.9, el ángulo θ es tal, que la diferencia de la longitud de la trayectoria de los rayos dispersados por el primer y segundo plano es solo un cuarto de su longitud de onda, los rayos no se anularán entre sí, sino que simplemente se unirán para formar un haz de menor amplitud que el que formarían dos ondas en fase. Bajo estas condiciones, los rayos dispersados por el segundo y tercer

plano, estarán también un cuarto de λ fuera de fase. Entonces, los rayos dispersados por el primer y tercer plano estarán $\lambda/2$ fuera de fase y por lo tanto se eliminarán el uno al otro. De manera similar ocurrirá con los rayos del segundo y cuarto plano, tercero y quinto, etc., todos los rayos a través del cristal, estarán completamente fuera de fase; lo que dará como resultado interferencia destructiva y en consecuencia ningún haz difractado. Por lo tanto, la interferencia destructiva, al igual que la constructiva, no es más que la consecuencia del arreglo periódico de los átomos.

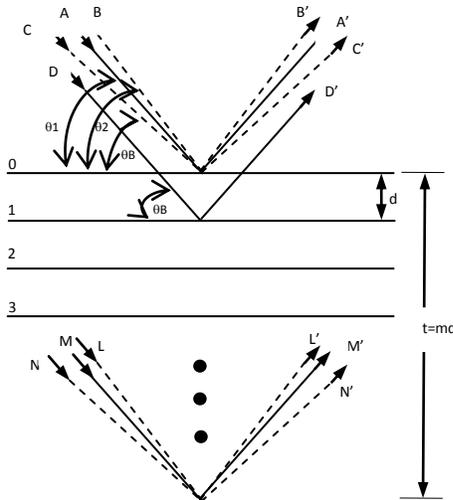


Fig. 2.10 Planos en un cristal.

Si consideramos un cristal con un grosor t , medido en dirección perpendicular a un conjunto de planos $(m + 1)$, (Fig. 2.10), el ángulo θ_B que satisface la ley de Bragg para valores particulares de λ y d , tendremos:

$$\lambda = 2d \text{sen} \theta_B \tag{2.9}$$

En la figura 2.10, los rayos A, D, \dots, M forman exactamente el ángulo θ_B con los planos. El rayo D' dispersado por el primer plano bajo la superficie, está un valor igual a λ fuera de fase con A' y el rayo M' dispersado por el m -plano bajo la superficie, está $m\lambda$ fuera de fase con A' . Sin embargo, para el ángulo de difracción $2\theta_B$, los rayos A', D', \dots, M' están completamente en fase y juntos forman un haz con amplitud máxima, es decir, un haz de intensidad máxima, ya que la intensidad es proporcional al cuadrado de la amplitud.

Considerando ahora los rayos incidentes que forman ángulos ligeramente distintos al de Bragg, θ_B , encontraremos que la interferencia no es completamente destructiva. El rayo B , por ejemplo, forma un ángulo θ_1 , ligeramente más grande, tal que el que forma L' del m -plano bajo la superficie es $(m + 1)\lambda$ fuera de fase con B' , el haz del plano superficial. Esto quiere decir que en una trayectoria

intermedia en el cristal hay un plano que dispersa un rayo que esta $\frac{\lambda}{2}$ fuera de fase con el haz B' . Estos rayos se eliminan entre sí y el resultado final es que los rayos dispersados de la mitad superior del cristal son anulados por los de la mitad inferior. Por lo tanto la intensidad del haz dispersado con un ángulo $2\theta_1$ es cero. En consecuencia la intensidad de los haces difractados con ángulos cercanos a $2\theta_B$, pero no mayores que $2\theta_1$ o menores que $2\theta_2$; no son cero, pero tienen un valor intermedio entre cero y el máximo de intensidad del haz difractado en $2\theta_B$.

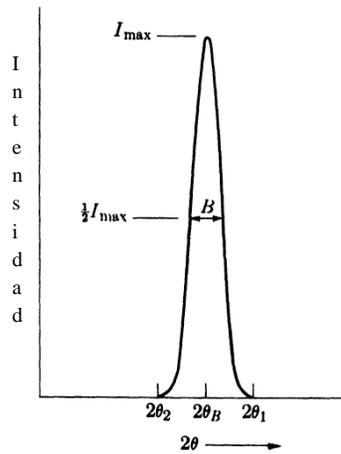


Fig. 2.11 Patrón de difracción.

Asimismo, el patrón de difracción también puede ser utilizado para calcular el tamaño de partícula de los cristales midiendo el ancho de las curvas de difracción:

Fórmula de Scherrer

$$t = \frac{9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

.....2.10

2.4.4 EL DIFRACTRÓMETRO

Las características esenciales de un difractómetro de rayos X, se muestran en la fig. 2.12. En este arreglo, los rayos X del tubo T inciden en el cristal C , el cual puede ser colocado a cualquier ángulo respecto al haz incidente por rotación alrededor del eje O , del centro del círculo del espectrómetro. D es una cámara de ionización o algún tipo de contador, el cual mide la intensidad de los rayos X difractados; este “contador” también puede ser rotado alrededor de O y colocado en cualquier posición angular deseada.

Usualmente el cristal es cortado o dividido de manera que un conjunto particular de planos de separación conocida sean paralelos a la superficie. En la práctica, el cristal es colocado de forma que sus planos reflejantes hagan un ángulo θ con el haz incidente, por lo que D es colocado al ángulo 2θ correspondiente. Este mide la intensidad del haz difractado, y su longitud de onda es calculada mediante la ley de Bragg, finalmente este procedimiento es repetido para varios ángulos θ .

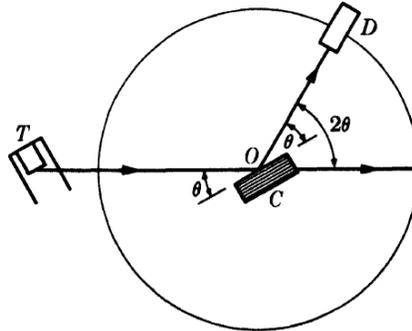


Fig. 2.12 Difractor de rayos X.

2.5 ESPECTROSCOPIA FOTOLUMINISCENTE

Una técnica utilizada para conocer las propiedades luminiscentes de un material es la espectroscopia fotoluminiscente, en la cual, un material que ha sido excitado ópticamente emite luz.

La espectroscopia fotoluminiscente (PL) es una técnica óptica no destructiva, en la cual, una fuente de luz con fotones de energía mayor a la banda gap del material en estudio, excita sus pares hueco-electrón, los cuales al recombinarse producen una emisión óptica. En fotoluminiscencia, un material gana energía, absorbiendo luz de una cierta longitud de onda, lo que lleva un electrón a un estado de mayor energía. Este cambio de estado energético, puede deberse a la transición del estado base al estado excitado de un átomo o molécula, o de la banda de valencia a la de conducción de un semiconductor. Una vez que el material ha absorbido energía, el sistema experimenta una relajación interna no radiativa, la cual, involucra la interacción con los modos vibracionales y rotacionales de la molécula o cristal, y es en este momento cuando el electrón excitado se desplaza a un nivel excitado más estable, como el fondo de la banda de conducción o el estado vibracional más bajo de la molécula.

Si el acoplamiento cruzado es lo suficientemente fuerte, este puede incluir una transición a un nivel electrónico más bajo, como un estado excitado triple, a una banda de conducción indirecta de menor energía o a un nivel localizado en una impureza.

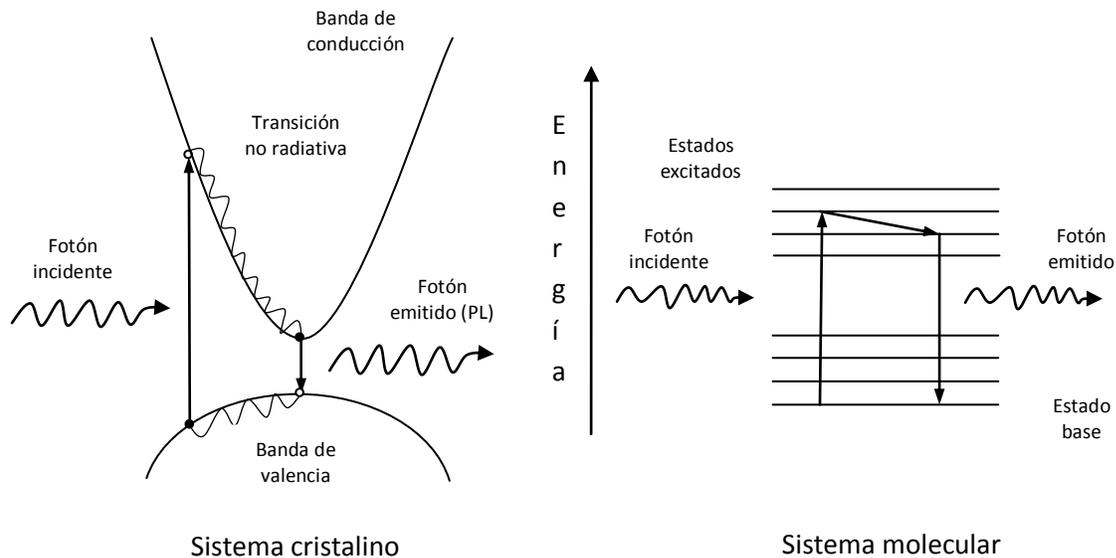


Fig. 2.13 Esquema de fotoluminiscencia.

Después de un tiempo de vida en el estado excitado, el cual depende del sistema, los electrones regresan al estado base. En materiales luminiscentes una parte de la energía o toda, es liberada en forma de luz durante esta transición final, y midiendo la longitud de onda de la emisión, puede obtenerse información acerca de los niveles de acoplamiento energético y el tiempo de vida.

La luz involucrada en la excitación y emisión en PL generalmente está entre 0.6-6eV.

Puesto que la distribución de electrones excitados se aproxima al equilibrio térmico con la red después de recombinarse, solo aquellos en un rango de energía $\sim kT$ del nivel excitado más bajo serán vistos en un espectro de emisión típico de PL. Sin embargo es posible monitorear la intensidad fotoluminiscente como función de la longitud de onda de la luz incidente. En este sentido la emisión es utilizada como prueba de la absorción, mostrando niveles de energía adicionales sobre la banda gap.

Para obtener un espectro de emisión, es necesario hacer un barrido en todas las longitudes de onda, este espectro esta caracterizado por la intensidad de las líneas, su forma, cantidad y ancho; así como de la energía de los picos espectrales; además, dependiendo de la información que se desee, se deben tomar espectros en función de perturbaciones externas como la temperatura, presión, concentración de impurezas, campos eléctricos o magnéticos, polarización y dirección de la luz emitida relativa a los ejes del cristal.

Generalmente la fotoluminiscencia es útil en semiconductores donde su banda prohibida es directa, es decir, si el extremo de la banda de conducción y la de valencia tienen el mismo momentum cristalino y las transiciones ópticas son permitidas por el momentum. Especialmente a bajas temperaturas, los estados enlazados localizados y los fonones, permiten que aparezcan ciertas transiciones fotoluminiscentes, incluso en materiales con una banda gap indirecta, donde la luminiscencia normalmente no se esperaría.

Las aplicaciones de la fotoluminiscencia son muy variadas, desde análisis de composición, detección de impurezas, mapeo espacial, determinación de la estructura y el estudio de los mecanismos de transferencia de energía.

En el estudio de la fotoluminiscencia, la configuración más común es para generar una emisión con luz de una cierta longitud de onda fija, así como para medir la intensidad de dicha emisión PL en una o en un rango de longitudes de onda. Ahora bien, si en lugar de hacer un barrido por las longitudes de onda de emisión, el monocromador se fija y la longitud de onda de la luz de excitación incidente se varía, se obtiene un espectro de excitación fotoluminiscente (PLE).

Entonces, la intensidad fotoluminiscente resultante depende de la absorción de la luz incidente y del mecanismo de acoplamiento entre el estado de excitación inicial y el de relajación involucrados en la emisión.

2.5.1 EL ESPECTROFLUORÍMETRO

Para la medición del espectro fotoluminiscente, el equipo utilizado se conoce como espectrofluorímetro.

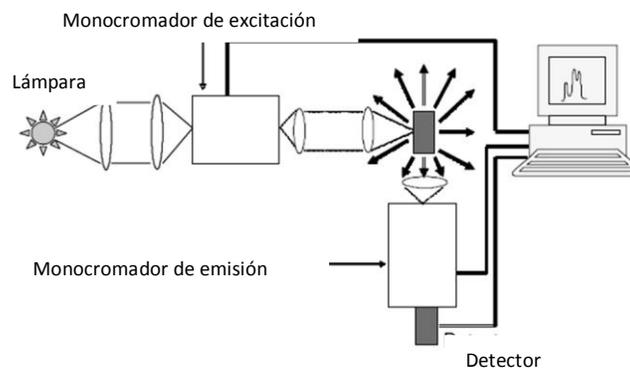


Fig. 2.14 Espectrofluorímetro.

Generalmente las fuentes de luz utilizadas en los espectrofluorímetros son de gran intensidad para bombardear la muestra con la mayor cantidad posible de fotones. En primera instancia, la luz de la fuente pasa a través de un filtro o monocromador (de excitación), que permite seleccionar una longitud de onda fija para excitar la muestra. Posteriormente la emisión también atraviesa un monocromador (de emisión), antes de ser detectada por un fotodiodo o tubo fotomultiplicador. Finalmente la señal es procesada de manera análoga o digital.

El espectrofluorímetro registra dos tipos de espectro, el de emisión y el de excitación.

En el espectro de emisión, se fija la longitud de onda de la luz que excita y la intensidad de la luz emitida es medida a diferentes longitudes de onda haciendo un barrido con el monocromador. Para el espectro de excitación el monocromador emisor se encuentra fijo en una longitud de onda, mientras que radiación de excitación, realiza un barrido en un cierto rango espectral.

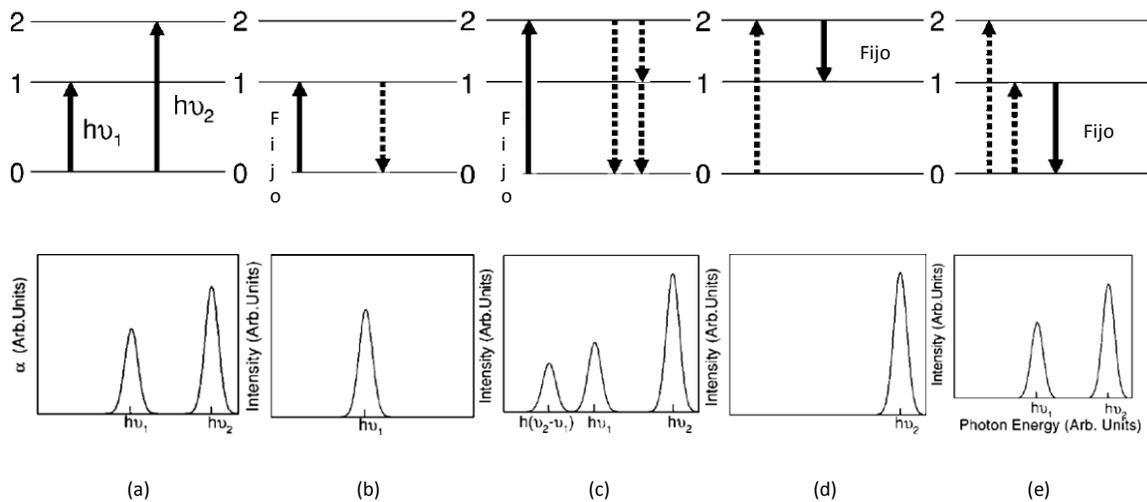


Fig. 2.15 Espectros de emisión y excitación.

En la figura 2.15 se muestran los niveles de energía y las transiciones luminiscentes posibles en un fósforo ideal; en esta imagen: (a) es el espectro de absorción; (b) y (c) son los espectros de emisión al excitar con fotones de luz de energías $h\nu_1$ y $h\nu_2$ respectivamente; (d) y (e) son los espectros de excitación que registran energías de emisión $h(\nu_2 - \nu_1)$ y $h\nu_1$. Para cada uno de los espectros de (b) a (e), el monocromador de excitación y emisión se fija en una cierta energía, correspondiente a la transición.

Ahora bien, si estableciéramos la energía de emisión del monocromador en $h(\nu_2 - \nu_1)$ y realizáramos un barrido con el monocromador de excitación, obtendríamos un espectro de excitación como el de la figura 2.15(d), esta emisión solo puede ser obtenida excitando con luz de

energía $h\nu_2$, que es, después de poblar el nivel 2. Por otro lado, como se muestra en la figura 2.15(e), el espectro de excitación para una energía de emisión $h\nu_1$, se asemeja al espectro de absorción (fig. 2.15(a)). Esto es porque la emisión $1\rightarrow 0$ puede ser producida excitando cualquiera de las bandas de absorción, ya sea poblando directamente el estado 1 o poblando indirectamente el estado excitado, es decir, mediante el estado excitado 2, seguid de un decaimiento al estado 1.

Finalmente los espectros de emisión y excitación nos permiten obtener información acerca de los niveles de energía del fósforo bajo estudio.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 SOLUCIONES PRECURSORAS

En la primera etapa de esta investigación se depositaron películas intrínsecas de ZrO_2 al 0.06M a partir de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ con un peso molecular de 322.247 g/mol de la marca Aldrich con un grado de pureza del 99.99%. Para la siguiente etapa, donde se realizaron películas impurificadas con europio y terbio, los compuestos utilizados fueron $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ con un peso molecular de 366.41 g/mol de la marca Aldrich y un grado de pureza del 99.99% y $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ con un peso molecular igual a 373.27 g/mol, con un grado de pureza del 99.99%, compuesto de la marca Aldrich. En todos los casos, el solvente utilizando fue agua desionizada.

Las películas impurificadas, se depositaron a diferentes concentraciones de acuerdo con la tabla 3.1:

Tabla 3.1. Concentraciones para películas de ZrO_2 : Tb y ZrO_2 : Eu

Porcentaje de impureza	Cantidad de solución de ZrO_2	Cantidad de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$
1 %	100 ml	0.022 gr
3 %	100 ml	0.066 gr
5 %	100 ml	0.11 gr
10 %	100 ml	0.22 gr
Porcentaje de impureza	Cantidad de solución de ZrO_2	Cantidad de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$
1 %	100 ml	0.0224 gr
5 %	100 ml	0.112 gr
10 %	100 ml	0.224 gr
15 %	100 ml	0.336 gr

Para la última fase, se depositaron películas con una combinación de europio y terbio, como lo muestra la siguiente tabla:

Tabla 3.2. Concentraciones para películas de ZrO₂: Tb + Eu

	Cantidad en mL de ZrO ₂ :Eu	Cantidad en mL de ZrO ₂ :Tb	Cantidad en mL de ZrO ₂ :Tb+Eu
Depósito 1	100	0	100
Depósito 2	80	20	100
Depósito 3	60	40	100
Depósito 4	50	50	100
Depósito 5	40	60	100
Depósito 6	20	80	100
Depósito 7	0	100	100

Las películas fueron depositadas sobre vidrio Corning de aproximadamente 1cm² y sobre silicio monocristalino para la caracterización por microscopía electrónica de barrido y espectroscopia por dispersión de energía respectivamente.

Antes de realizar los depósitos, los sustratos fueron sometidos a una etapa de limpieza con jabón líquido y agua, acetona y ultrasonido; esto con la finalidad de eliminar cualquier tipo de contaminación que pudieran tener afectando el crecimiento de la película y como consecuencia el resultado de la investigación.

En el caso de las películas intrínsecas y las impurificadas con terbio y europio por separado, los depósitos se hicieron en un rango de temperaturas comprendidos entre los 350- 600°C en pasos de 50°C. Para las películas impurificadas con la combinación de terbio y europio, la temperatura de depósito fue de 550°C.

El tiempo de depósito en las películas intrínsecas (ZrO₂) y las películas impurificadas con cada uno de los iones (ZrO₂: Tb y ZrO₂: Eu), así como las que contenían la combinación de las impurezas (ZrO₂: Tb + Eu), tanto sobre el silicio como en el vidrio, fue de 5min. con el fin de obtener espesores similares en todas las películas.

Los parámetros que se mantuvieron constantes durante todos los depósitos, fueron la potencia total del vaporizador, la frecuencia del piezoeléctrico (800kHz), distancia de la boquilla al sustrato (2.5 cm.), gas de arrastre (Aire filtrado) y flujo de arrastre (0.15 lt/min).

3.2 DEPÓSITO DE LAS PELÍCULAS

El procedimiento seguido para el depósito de las películas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico en los tres casos (películas intrínsecas, ZrO₂: Tb, ZrO₂: Eu y ZrO₂: Tb + Eu), fue el siguiente:

1. Se establecía la temperatura de depósito en el controlador de temperatura
2. Se eliminaba el óxido del baño de estaño, una vez que este se fundía.
3. Se colocaba la solución precursora en el depósito destinado para ella en el vaporizador.
4. Se seleccionaba la potencia de producción de vapor en el generador ultrasónico.
5. Se establecía el flujo de aire y se revisaba que la producción de vapor fuera la adecuada.
6. Se colocaba el sustrato limpio en el baño de estaño.
7. Se realizaba el depósito, en este caso durante 5 min.
8. Una vez terminado el depósito se retira la película del baño de estaño y se etiqueta con los datos pertinentes.

3.3 EQUIPO DE CARACTERIZACIÓN

- *DIFRACCIÓN DE RAYOS X*

La estructura cristalina de las películas fue determinada empleando un difractor D-5000, marca Siemens. La longitud de onda utilizada fue $\lambda=1.5406\text{\AA}$, correspondiente a la línea K $_{\alpha}$ del cobre.

- *MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO*

La morfología y la composición química fueron obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío de la marca JEOL, modelo JSM-6390LV. El cual cuenta con un detector de rayos X de silicio-litio marca Oxford modelo Pentafet.

- *ESPECTROSCOPIA FOTOLUMINISCENTE*

Los espectros fotoluminiscentes se obtuvieron con un espectrofluorímetro FluoroMax-P Jobin Yvon Horiba, este equipo tiene una fuente de excitación o lámpara de xenón de emisión continua de 150 watts.

4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1 RESULTADOS

Las películas obtenidas en este trabajo, se caracterizaron en cuatro etapas:

1. Estructura cristalina: películas intrínsecas
2. Composición química: películas intrínsecas, películas de $\text{ZrO}_2:\text{Tb}$, $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ y $\text{ZrO}_2:\text{Tb} + \text{Eu}$
3. Morfología: películas intrínsecas
4. Emisión fotoluminiscente: películas intrínsecas, películas de $\text{ZrO}_2:\text{Tb}$, $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ y $\text{ZrO}_2:\text{Tb} + \text{Eu}$.

4.1.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

La estructura cristalina de las películas de ZrO_2 observada a partir de difracción de rayos X en condiciones de ángulo rasante, muestran una relación directa de la cristalinidad con la temperatura del sustrato. Mientras más aumenta la temperatura de depósito, la estructura cristalina que adquiere el material se hace más notoria. Como podemos ver en la figura 4.1, las películas pasan de tener una estructura amorfa para el depósito a 350°C a tener una estructura cristalina tetragonal o cúbica, para las películas hechas a altas temperaturas, con el pico más alto en la dirección (1 1 1).

De acuerdo con los difractogramas mostrados en la tabla 4.1, el tamaño del cristal también mantiene una estrecha relación con la temperatura de depósito, ya que cuando esta aumenta, el ancho de los picos disminuye, esto como resultado del aumento del tamaño del cristal con el incremento de la temperatura.

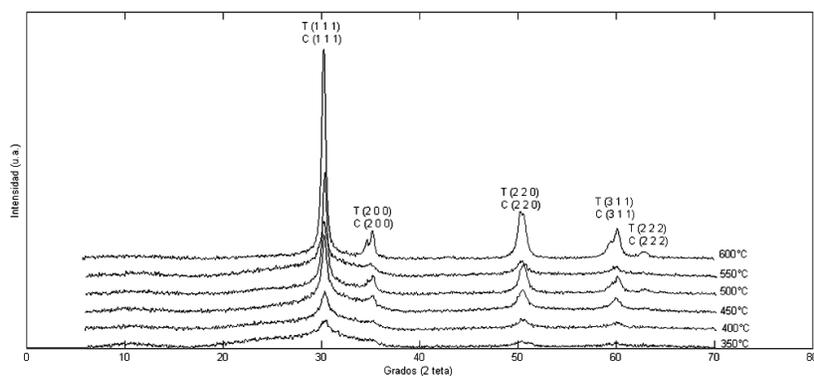


Fig. 4.1 Patrones de difracción de rayos X para las películas de ZrO₂ (T: tetragonal, C:cúbica)

4.1.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

En la figura 4.2, se muestran las micrografías de la película de óxido de circonio depositada a 350°C. La primera de estas imágenes tiene una amplificación de 1000x; en esta, se puede apreciar que la película tiene una estructura con ramificaciones, lo cual puede deberse a que el material llega al sustrato en fase líquida, como consecuencia de la baja temperatura de depósito; provocando que las gotitas choquen con el sustrato generando esta estructura.

Las micrografías muestran también una estructura uniforme sin huecos, sugiriendo que el material tiene una buena adherencia al sustrato.

En la micrografía realizada a 2500x aumentos (Fig. 4.2b) se puede observar con más detalle esta estructura tipo enredadera para depósitos a bajas temperaturas.

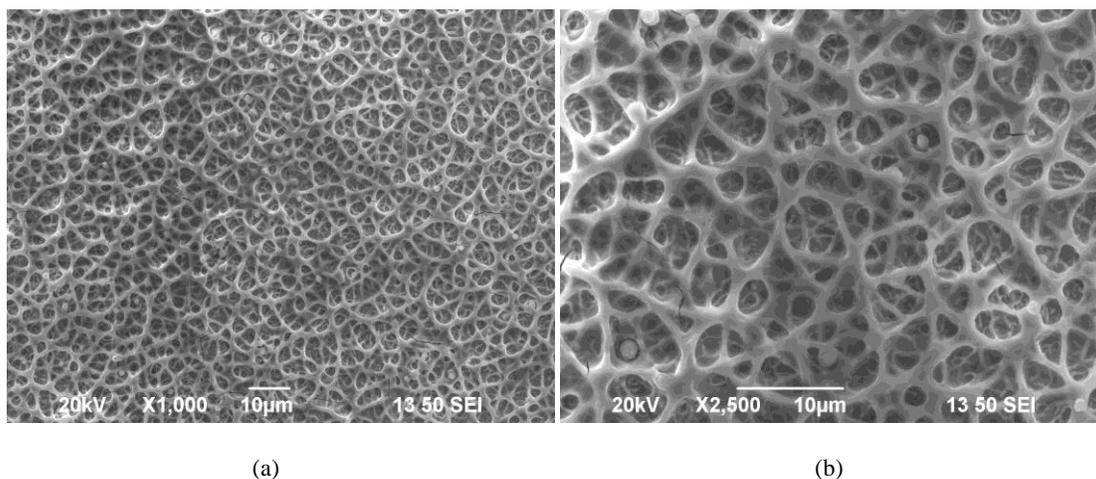


Fig. 4.2 Micrografías obtenidas por MEB para la película de depositada a 350°C. (a) 1000x de amplificación. (b) 2500x de amplificación.

Las películas depositadas a 400°C pueden observarse en la figura 4.3, donde también se presentan micrografías obtenidas con 1000x y 2500x aumentos. Para esta temperatura de depósito, las películas presentan la misma estructura ramificada, lo que nos hace pensar que la temperatura del sustrato todavía no es suficientemente alta como para evaporar todo el solvente. Sin embargo, estas películas muestran la presencia de esferas del orden de 1µm, lo cual puede estar asociado con el hecho de que el solvente se ha evaporado y esto permite la llegada al sustrato de precipitados en forma sólida.

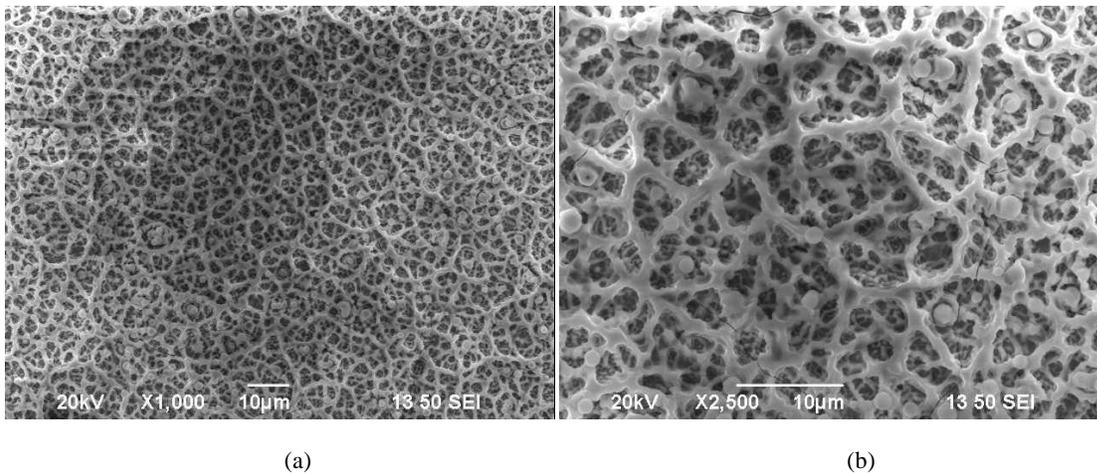
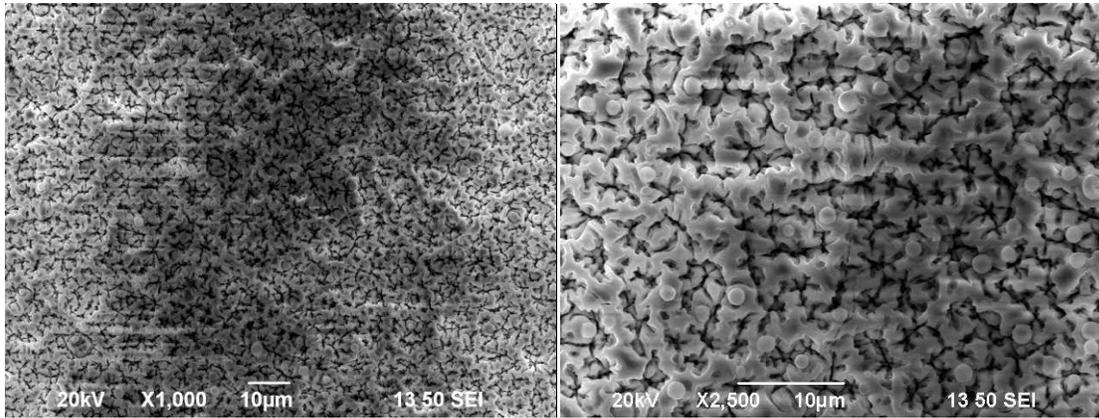


Fig. 4.3 Micrografías obtenidas por MEB para la película de depositada a 400°C. (a) 1000x de amplificación. (b) 2500x de amplificación.

Para las películas depositadas a 450°C, las micrografías muestran que la estructura tipo enredadera empieza a desaparecer, para dar lugar a una estructura más compacta, donde las pequeñas esferas observadas en las películas a 400°C, aparecen en mayor cantidad.

Para esta temperatura de depósito, nuevamente tenemos una estructura uniforme sin grietas o huecos, indicándonos buena adherencia al sustrato.

Las micrografías obtenidas en las películas depositadas a 500°C muestran que efectivamente la estructura tipo enredadera observada en depósitos a bajas temperaturas desaparece y aparecen más esferas, que empiezan a agruparse unas sobre otras. Nuevamente la película no muestra huecos ni fisuras.

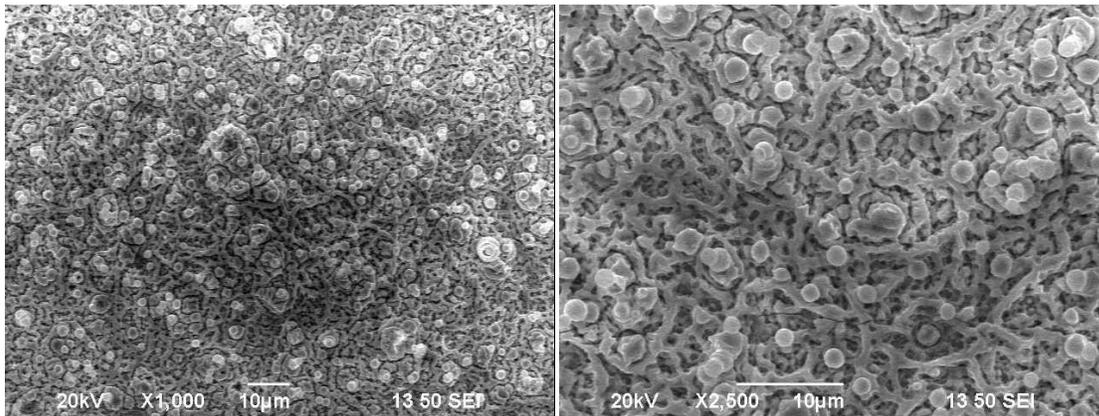


(a)

(b)

Fig. 4.4 Micrografías obtenidas por MEB para la película de depositada a 450°C. (a) 1000x de amplificación. (b) 2500x de amplificación.

Algo que es importante mencionar, es que las micrografías muestran una estructura muy rugosa, lo que es una característica deseable para películas luminiscentes, ya que proporcionan una mayor superficie de emisión.

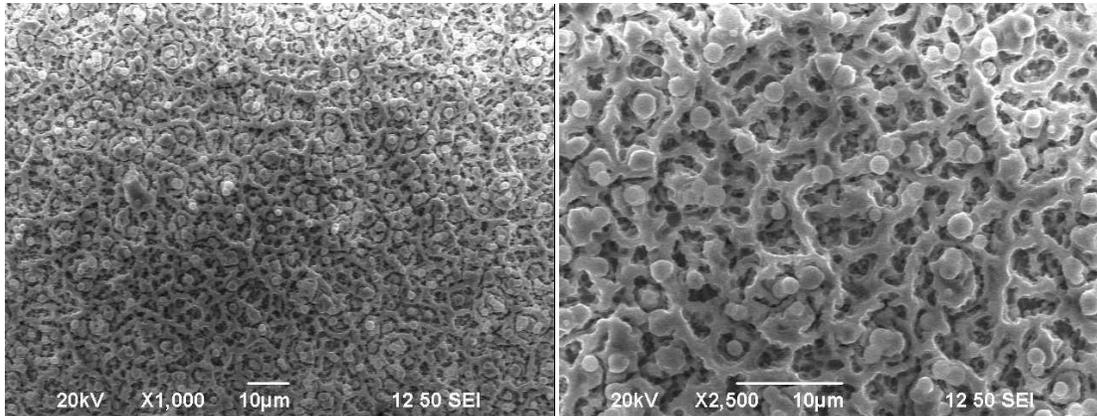


(a)

(b)

Fig. 4.5 Micrografías obtenidas por MEB para la película de depositada a 500°C. (a) 1000x de amplificación. (b) 2500x de amplificación.

Las diferencias entre los depósitos hechos a 500°C y 550°C no son muy grandes, se mantiene prácticamente la misma estructura de esferas y ramificaciones. Se sigue conservando la buena adherencia al sustrato, ya que no hay regiones del sustrato donde no se haya depositado la película.



(a)

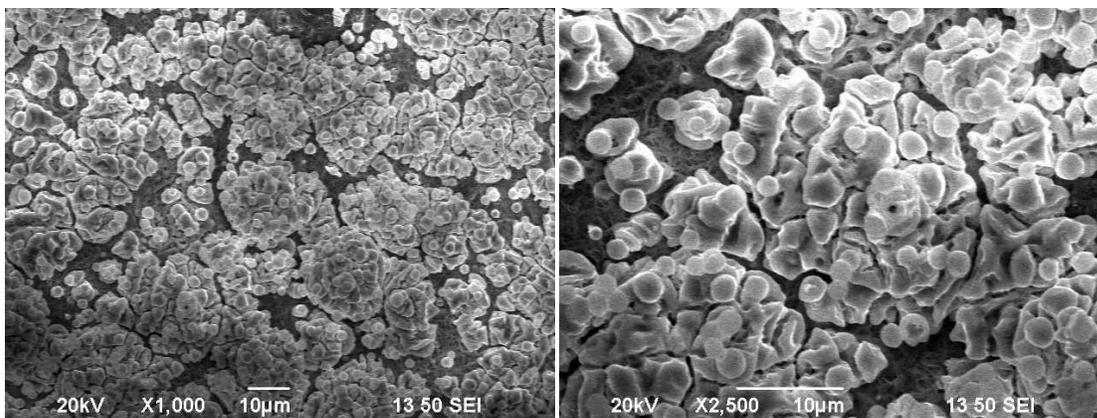
(b)

Fig. 4.6 Micrografías obtenidas por MEB para la película de depositada a 550°C. (a) 1000x de amplificación. (b) 2500x de amplificación.

A diferencia de las micrografías de los depósitos hechos a menores temperaturas, para la película a 600°C, la adherencia al sustrato deja de ser tan buena como en los casos anteriores.

En estas micrografías se observa también un cambio en la microestructura, ya que aquí, las esferas se aprecian más fácilmente, además de ser más notorio que estas empiezan a agruparse en cúmulos y las ramificaciones prácticamente ya no se observan.

Como se mencionó anteriormente, la película tiene una superficie muy rugosa.



(a)

(b)

Fig. 4.7 Micrografías obtenidas por MEB para la película de depositada a 600°C. (a) 1000x de amplificación. (b) 2500x de amplificación.

4.1.4 COMPOSICIÓN ELEMENTAL

Para obtener la composición química de las películas, se utilizaron depósitos hechos sobre silicio en lugar de vidrio, esto con la finalidad de que los resultados no se vieran influenciados por la presencia de los elementos presentes en el vidrio como el oxígeno o el silicio; y así obtener valores más reales de cada elemento en la película.

En la tabla 4.1 se presentan los resultados de los elementos presentes en las películas intrínsecas de ZrO_2 obtenidas mediante EDS. En ellos se puede apreciar una importante presencia de cloro en las películas, resultado de haber utilizado cloruros como elementos precursores. Sin embargo, también se puede apreciar una disminución en la cantidad de cloro conforme aumenta la temperatura de depósito.

Tabla 4.1. Películas intrínsecas: ZrO_2

	Tdepósito: 350°C		Tdepósito: 400°C		Tdepósito: 450°C		Tdepósito: 500°C		Tdepósito: 550°C		Tdepósito: 600°C	
	% Peso	% Atómico										
O	31.27	69.53	31.01	69.66	29.08	68.22	30.19	69.98	31.16	71.11	32.33	72.49
Zr	62.76	24.48	63.89	25.17	66.98	27.58	66.56	26.94	66.71	26.70	66.22	26.04
Cl	5.97	5.99	5.10	5.16	3.96	4.20	3.25	3.38	2.13	2.19	1.45	1.46

En la tabla 4.2 se muestran el porcentaje atómico y de pesos para la primera serie de películas impurificadas con europio. Al igual que en las películas intrínsecas, a bajas temperaturas el cloro se encuentra presente en mayor cantidad, disminuyendo con el aumento de la temperatura. En esta tabla podemos observar una buena incorporación del europio, sobre todo a abajas temperaturas.

Tabla 4.2. Películas de ZrO₂:Eu al 3%

Tdepósito: 350°C		Tdepósito: 400°C		Tdepósito: 450°C		Tdepósito: 500°C		Tdepósito: 550°C		
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico						
O	30.23	69.01	31.71	70.57	28.50	68.05	31.19	71.01	31.88	72.20
Zr	59.88	23.98	60.34	23.56	63.72	26.68	61.91	24.72	62.59	24.86
Cl	5.86	6.04	5.21	5.23	4.00	4.31	3.31	3.40	2.06	2.11
Eu	4.04	0.97	2.74	0.64	3.78	0.95	3.59	0.86	3.46	0.83

En la tabla 4.3 se muestran los resultados obtenidos para las películas de ZrO₂:Eu al 5%. En esta se puede apreciar que la mayor cantidad de Europio se incorpora para el depósito hecho a 550°C; En cuanto al porcentaje de oxígeno presente en la película, no se observa una gran para las diferentes temperaturas de depósito.

Tabla 4.3. Películas de ZrO₂:Eu al 5%

Tdepósito: 350°C		Tdepósito: 400°C		Tdepósito: 450°C		Tdepósito: 500°C		Tdepósito: 550°C		Tdepósito: 600°C		
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico								
O	31.31	69.64	31.66	70.54	30.16	69.16	28.40	68.26	27.26	68.05	30.45	71.20
Zr	56.84	22.17	58.82	22.99	59.88	24.08	62.86	26.50	64.38	28.19	62.86	25.78
Cl	7.04	7.06	5.50	5.53	5.49	5.68	3.64	3.95	1.81	2.03	1.70	1.80
Eu	4.82	1.13	4.02	0.94	4.47	1.01	5.10	1.29	6.55	1.72	4.98	1.23

Los resultados obtenidos para las películas de ZrO₂:Eu al 10% se muestran en la tabla 4.4. En ella se puede observar que la cantidad de Eu presente en estas películas prácticamente se duplica con respecto a las depositadas con 5% de Europio. Al igual que en el caso anterior, el Europio se incorpora mejor cuando el depósito se realiza a 550°C. Sin embargo se puede observar que para la película depositada a 550°C, la cantidad de Oxígeno se acerca más al porcentaje ideal del 66.0%

atómico. En cuanto a la cantidad de circonio, prácticamente no existe variación entre los depósitos hechos con una concentración de 5% y 10% de europio.

Tabla 4.4. Películas de $ZrO_2:Eu$ al 10%

	Tdepósito: 350°C		Tdepósito: 400°C		Tdepósito: 450°C		Tdepósito: 500°C		Tdepósito: 550°C		Tdepósito: 600°C	
	% Peso	% Atómico										
O	29.54	67.78	27.52	66.32	27.15	66.61	28.37	68.18	24.56	62.63	26.15	66.26
Zr	52.49	21.13	54.78	23.15	57.42	24.71	56.24	23.71	57.16	25.56	58.88	26.16
Cl	8.51	8.81	7.25	7.83	5.54	6.13	5.08	5.51	3.76	4.33	4.09	4.67
Eu	9.46	2.29	10.45	2.65	9.90	2.56	10.30	2.61	11.50	3.09	10.86	2.90

En cuanto a las películas impurificadas con Terbio, en la tabla 4.5, se muestran las cantidades de cada elemento presente en las películas en función de la temperatura de depósito. Al igual que en los casos anteriores, los resultados muestran la presencia de cloro en las películas, el cual va disminuyendo con el aumento de la temperatura de depósito.

Tabla 4.5. Películas de $ZrO_2:Tb$ al 1%

	Tdepósito: 350°C		Tdepósito: 400°C		Tdepósito: 450°C		Tdepósito: 500°C		Tdepósito: 550°C		Tdepósito: 600°C	
	% Peso	% Atómico										
O	30.02	67.70	31.68	70.62	29.33	68.53	31.31	70.16	31.04	71.37	28.51	68.85
Zr	60.30	23.85	63.03	24.64	65.55	26.86	62.83	24.69	66.06	26.64	68.34	28.94
Cl	7.91	8.05	4.54	4.57	4.15	4.38	4.88	4.93	1.62	1.69	1.70	1.86
Tb	1.76	0.40	0.74	0.17	0.98	0.23	0.98	0.22	1.28	0.30	1.44	0.35

La tabla 4.6 muestra los resultados obtenidos para los elementos presentes en la película de $ZrO_2:Tb$ al 5%. Estos resultados coinciden con los obtenidos para los depósitos anteriores, es decir, muestran

la incorporación de cloro en las películas, siendo la depositada a 600°C la que menos cantidad presenta. También podemos observar que las películas depositadas a altas temperaturas presentan una mejor incorporación de terbio. En cuanto a la presencia del oxígeno, no se observan cambios significativos entre estas dos temperaturas. Por otro lado, la cantidad de Oxígeno se mantiene prácticamente constante en todas las películas con un valor cercano al valor ideal de 66.0%.

Tabla 4.6. Películas de ZrO₂:Tb al 5%

	Tdepósito: 350°C		Tdepósito: 400°C		Tdepósito: 450°C		Tdepósito: 500°C		Tdepósito: 550°C		Tdepósito: 600°C	
	% Peso	% Atómico										
O	29.83	68.89	29.96	69.07	29.75	69.13	29.35	69.53	28.65	68.56	28.00	68.72
Zr	59.74	24.13	59.98	24.25	60.06	24.47	61.93	25.73	62.60	26.27	64.23	27.65
Cl	5.89	6.12	5.37	5.59	4.92	5.16	3.21	3.43	3.65	3.94	1.99	2.20
Tb	4.54	1.05	4.69	1.09	5.27	1.23	5.52	1.32	5.10	1.23	5.79	1.43

La tabla 4.7 nos muestra los resultados obtenidos para las películas de ZrO₂:Tb al 10%, si observamos esta tabla podemos notar una mejor incorporación del terbio en los depósitos hechos a 500°C y 450°C. En ambos casos, la cantidad de circonio presente en la muestra es prácticamente el constante; lo mismo ocurre con el oxígeno y el cloro.

Tabla 4.7. Películas de ZrO₂:Tb al 10%

	Tdepósito: 350°C		Tdepósito: 400°C		Tdepósito: 450°C		Tdepósito: 500°C		Tdepósito: 550°C		Tdepósito: 600°C	
	% Peso	% Atómico										
O	27.58	67.28	29.45	68.44	26.78	66.08	27.36	66.67	26.32	65.69	28.41	70.17
Zr	51.41	22.00	48.59	19.80	50.00	21.63	50.63	21.64	53.26	23.31	56.49	24.48
Cl	6.51	7.17	8.14	8.53	7.54	8.39	7.38	8.11	6.71	7.56	13.25	3.30
Tb	14.49	3.56	13.82	3.23	15.68	3.90	14.63	3.59	13.70	3.44	1.85	2.06

A diferencia de los casos anteriores, las películas de $ZrO_2:Tb$ al 15%, la mejor incorporación del Terbio se da para los depósitos hechos a mayor temperatura (tabla 4.8), que son las películas donde el cloro se encuentra en menor cantidad. Por otro lado, la cantidad de circonio es muy similar en todas las temperaturas.

Tabla 4.8. Películas de $ZrO_2:Tb$ al 15%

	Tdepósito: 350°C		Tdepósito: 400°C		Tdepósito: 450°C		Tdepósito: 500°C		Tdepósito: 550°C		Tdepósito: 600°C	
	% Peso	% Atómico										
O	27.71	66.55	27.51	67.08	26.81	65.56	29.10	69.12	27.91	67.95	27.30	67.48
Zr	53.98	22.74	55.64	23.79	55.43	23.77	55.57	23.15	54.52	23.28	54.45	23.61
Cl	7.47	8.09	5.84	6.43	7.35	8.11	4.89	5.24	5.22	5.73	5.04	5.62
Tb	10.85	2.62	11.01	2.70	10.41	2.56	10.44	2.50	12.35	3.03	13.21	3.29

Finalmente, en la tabla 4.9 se muestran las cantidades, de los elementos presentes en las películas de $ZrO_2: ZrO_2:Eu(5\%) + Tb(10\%)$. En la tabla se puede observar una mejor incorporación del Terbio a altas temperaturas. Esto podría explicarse considerando los radios atómicos de los dos elementos utilizados como impurezas, ya que el ión Terbio tiene un radio atómico más parecido al radio atómico del circonio permitiéndole incorporarse más fácilmente en la matriz.

Tabla 4.9. Películas de ZrO_2 : ZrO_2 :Eu(5%) + Tb(10%)

Depósito 1 Tdepósito: 550°C			Depósito 2 Tdepósito: 550°C		Depósito 3 Tdepósito: 550°C		Depósito 4 Tdepósito: 550°C		Depósito 5 Tdepósito: 550°C		Depósito 6 Tdepósito: 550°C	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
O	27.26	68.05	29.46	69.53	28.59	68.79	25.74	65.69	28.54	68.98	27.64	68.11
Zr	63.48	28.19	60.74	25.15	61.07	25.77	61.79	27.66	60.03	25.45	58.88	25.45
Cl	1.81	2.03	3.57	3.81	3.44	3.73	3.81	4.39	3.27	3.57	3.57	3.97
Tb	0	0	2.19	0.52	3.97	0.96	6.13	1.58	6.56	1.60	8.92	2.21
Eu	6.55	1.72	4.03	1.00	2.94	0.74	2.53	0.68	1.60	0.41	0.99	0.26
Depósito 7 Tdepósito: 550°C												
	% Peso	% Atómico										
O	26.32	65.69										
Zr	53.26	23.31										
Cl	6.71	7.56										
Tb	13.70	3.44										
Eu	0	0										

4.1.5 FOTOLUMINISCECIA

Para la caracterización fotoluminiscente, primeramente se obtuvieron los espectros de emisión correspondientes para cada conjunto de películas, es decir, las películas intrínsecas, las películas impurificadas con Europio, las películas impurificadas con Terbio y el conjunto de películas impurificadas con Europio y Terbio, fijando en todos los casos (sólo para exploración) la longitud de onda de excitación en 254 nm. En estos espectros se eligió el pico más intenso en cada caso (612nm para Eu y 548 nm para Tb) y mediante sus espectros de excitación se determinaron las longitudes de onda de excitación para las películas impurificadas con Eu y Tb por separado, encontrándose las longitudes de onda de 262 nm y 288 nm respectivamente.

En la figura 4.8, se muestra el espectro de excitación para las películas intrínsecas. De acuerdo con la gráfica, la longitud de onda de excitación es 348 nm, que corresponde a la región ultravioleta del espectro electromagnético

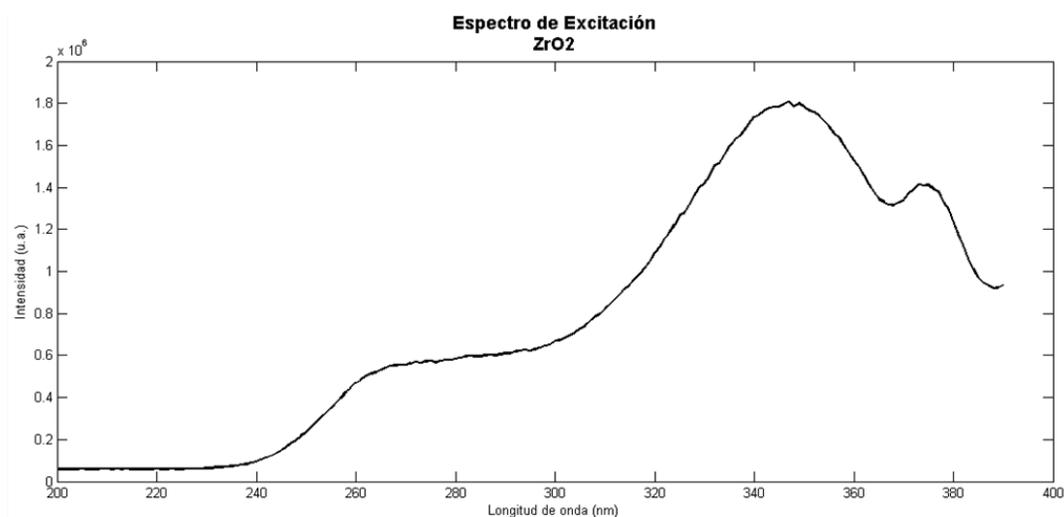


Fig. 4.8 Espectro de excitación para películas intrínsecas.

La figura 4.9 muestra el espectro de emisión para las películas intrínsecas, en esta se puede apreciar que la matriz de ZrO₂ presenta emisión en la región visible, en los 420 nm.

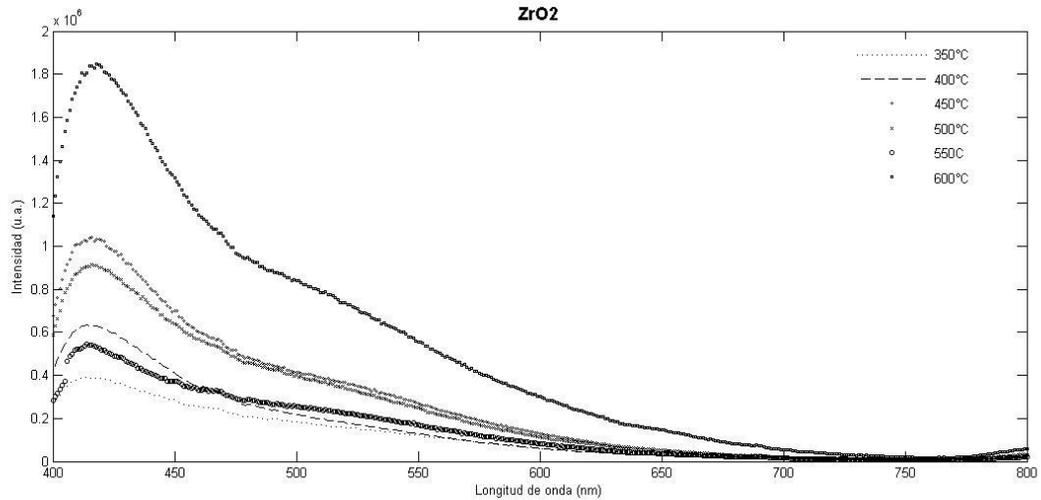


Fig. 4.9 Espectro de emisión para las películas intrínsecas, depositadas a diferentes temperaturas.

La figura 4.10 muestra el espectro de emisión para las películas con europio al 1%. Como podemos ver, tenemos cuatro picos de emisiones bien definidos, centradas en 591 nm, 612 nm, 653 nm y 703 nm, correspondientes a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ del Europio trivalente; siendo la más intensa en 612 nm, para el depósito a 600°C. El hecho de que el depósito hecho a mayor temperatura, tenga la emisión más intensa se debe a que con el aumento de la temperatura, el material tiene mayor energía para cristalizar, lo que ayuda a tener una emisión más intensa.

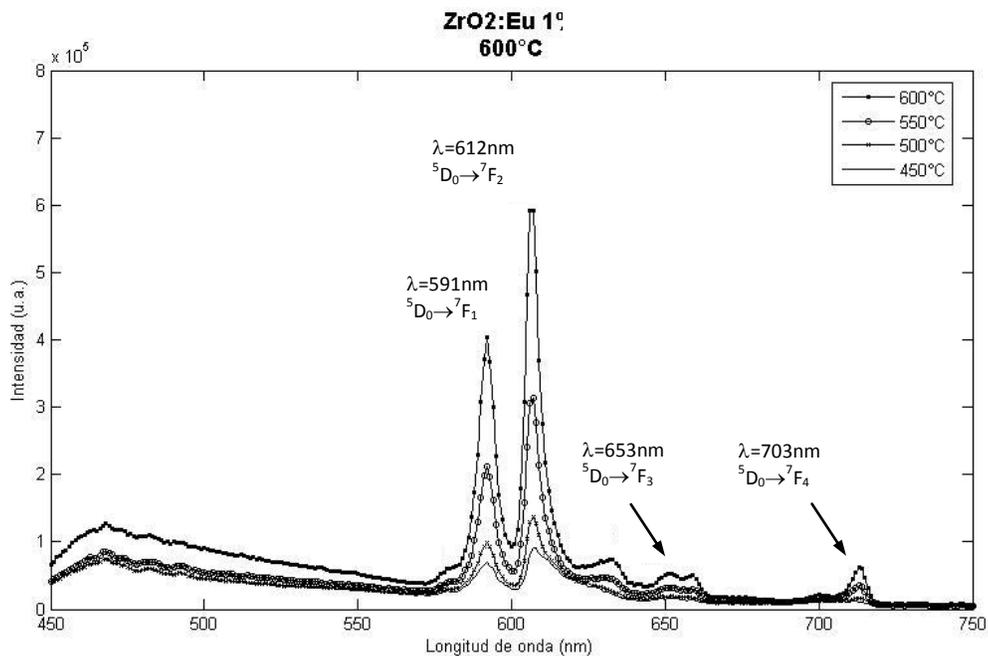


Fig. 4.10 Espectro de emisión para las películas de $ZrO_2:Eu$ 1%, a diferentes temperaturas.

La figura 4.11 muestra los espectros de emisión para las películas de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ 3%, a diferentes temperaturas. Las líneas de emisión no presentan gran variación con el aumento de la concentración del ión de tierra rara con respecto a las películas depositadas con 1% de Eu; además, seguimos teniendo una mejor emisión para los depósitos hechos a mayores temperaturas.

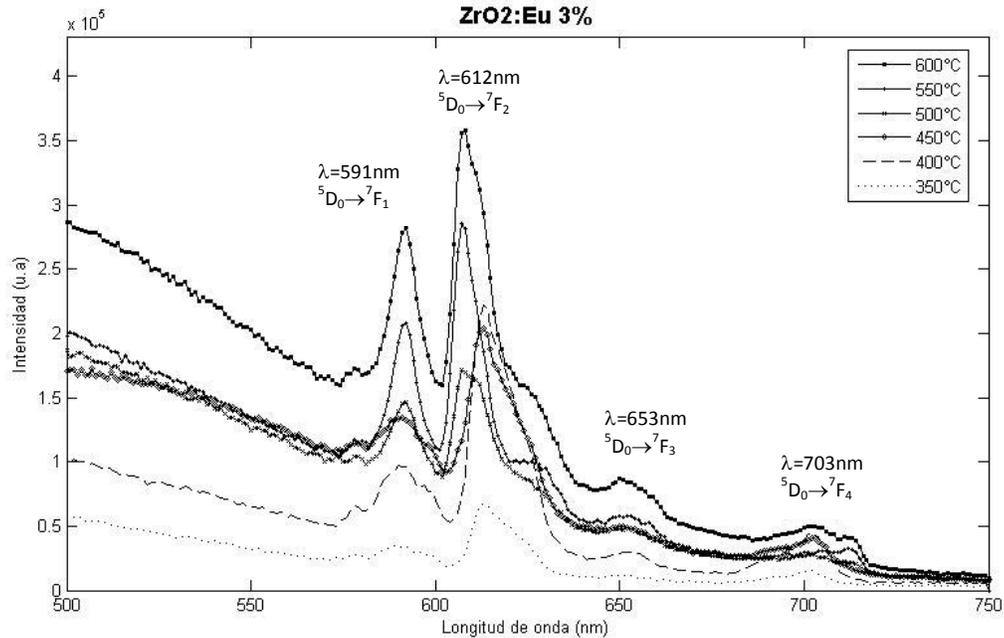


Fig. 4.11 Espectro de emisión para las películas de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ 3%, a diferentes temperaturas.

En la gráfica de la figura 4.12, se muestran los espectros de emisión para las películas de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ 5%, en función de la temperatura de depósito. En estas gráficas podemos ver que la intensidad de la emisión aumenta con respecto a las películas depositadas con menores concentraciones de Europio; además se puede observar que la película depositada a 350°C presenta una intensidad comparable con la de la película depositada a 600°C; esto puede deberse a una posible diferencia en el espesor de las películas.

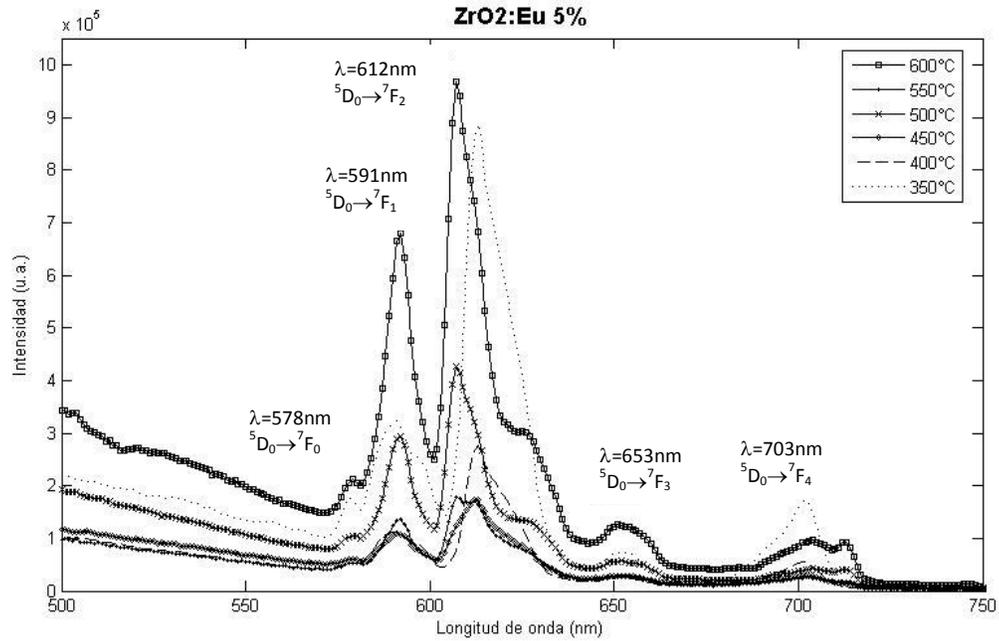


Fig. 4.12 Espectro de emisión para las películas de ZrO₂:Eu 5%, a diferentes temperaturas.

La figura 4.13, presenta los espectros de emisión para las películas de ZrO₂:Eu 10%, depositadas a diferentes temperaturas. En esta gráfica también se observa que algunas de las películas depositadas a bajas temperaturas presentan emisiones más intensas que la película depositada a 600°C, lo que puede deberse también a la diferencia en los espesores del material. Es fácil notar que la emisión más intensa sigue siendo la línea centrada en 612 nm; lo que está de acuerdo con lo reportado en la literatura

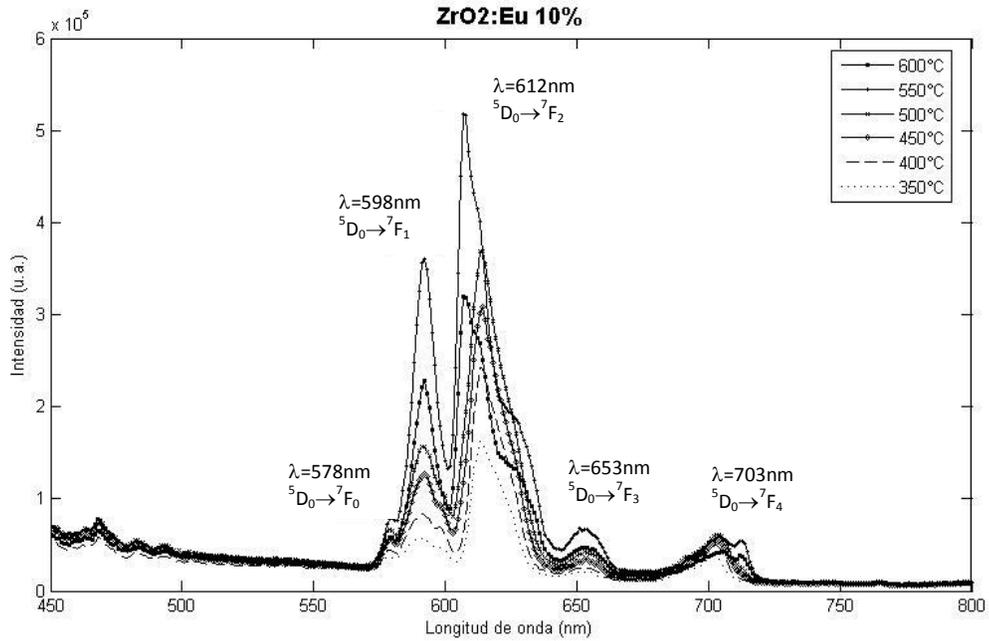


Fig. 4.13 Espectro de emisión para las películas de ZrO₂:Eu 10%, a diferentes temperaturas.

En la gráfica de la figura 4.14, se muestran los espectros de emisión para las películas de ZrO₂:Eu depositadas a 600 ° C, en función de la concentración de Europio. En estas graficas se puede apreciar que la película depositada con un 5% de Europio presenta la emisión más intensa. Así mismo, a mayores concentraciones de europio (10%) tenemos una disminución de la emisión, la cual está asociada al fenómeno de disminución de la emisión debido a la concentración (concentración de quenching).

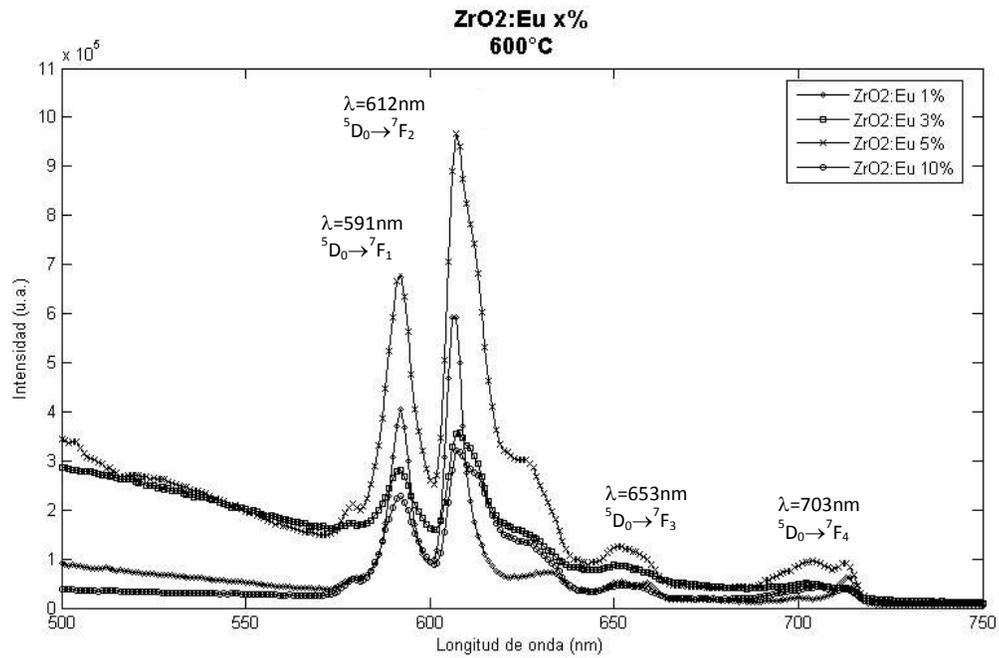


Fig. 4.14 Espectro de emisión para las películas de $ZrO_2:Eu$ depositadas a $600^\circ C$, en función de la concentración de Europio

La figura 4.15, muestra el espectro de excitación para las películas de $ZrO_2:Tb$ 1%. En este caso, la longitud de onda de la emisión más intensa corresponde a una longitud de onda de 288 nm, que al igual que en el caso del europio, corresponde a la región ultravioleta del espectro electromagnético.

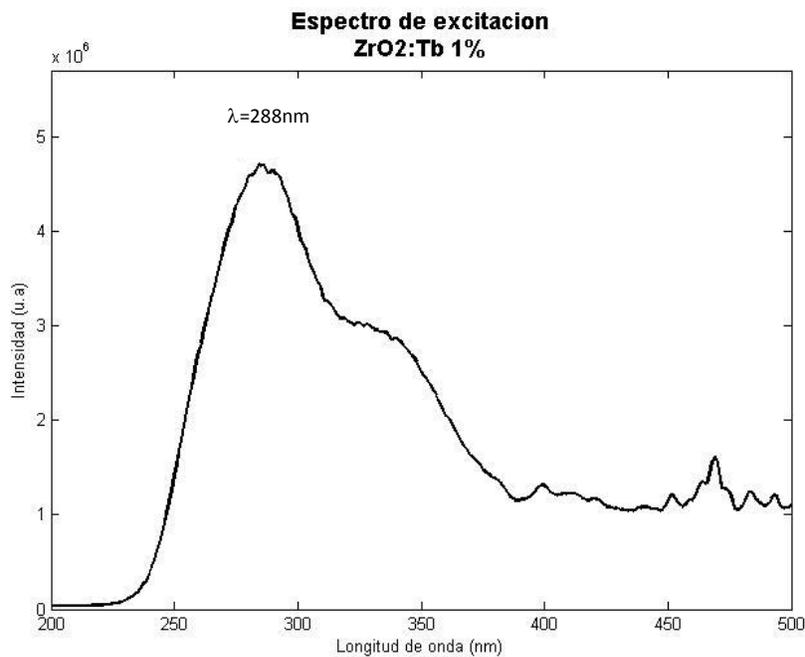


Fig. 4.15 Espectro de excitación para las películas de $ZrO_2:Tb$ 1%.

La figura 4.21, muestra el espectro de emisión de los depósitos impurificados con una concentración del 1% de terbio a diferentes temperaturas. Las emisiones se encuentran centradas en 489, 548, 588 y 620 nm, que pertenecen a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ respectivamente.

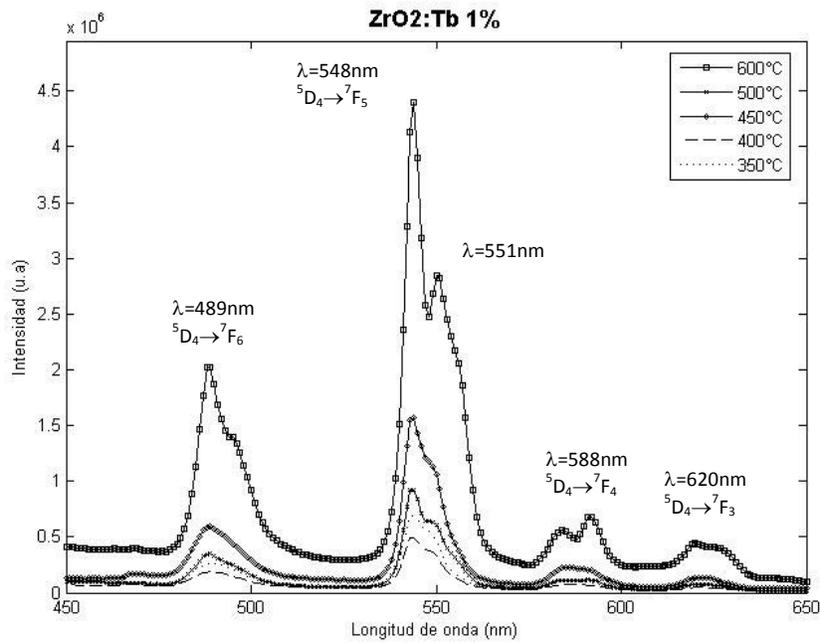


Fig. 4.16 Espectro de emisión para las películas de ZrO₂:Tb 1%, a diferentes temperaturas.

Para los depósitos hechos con una concentración del 5% de terbio (fig. 4.23), se mantienen las mismas transiciones que para menores concentraciones; También seguimos teniendo las emisiones más intensas a las mayores temperaturas de depósito.

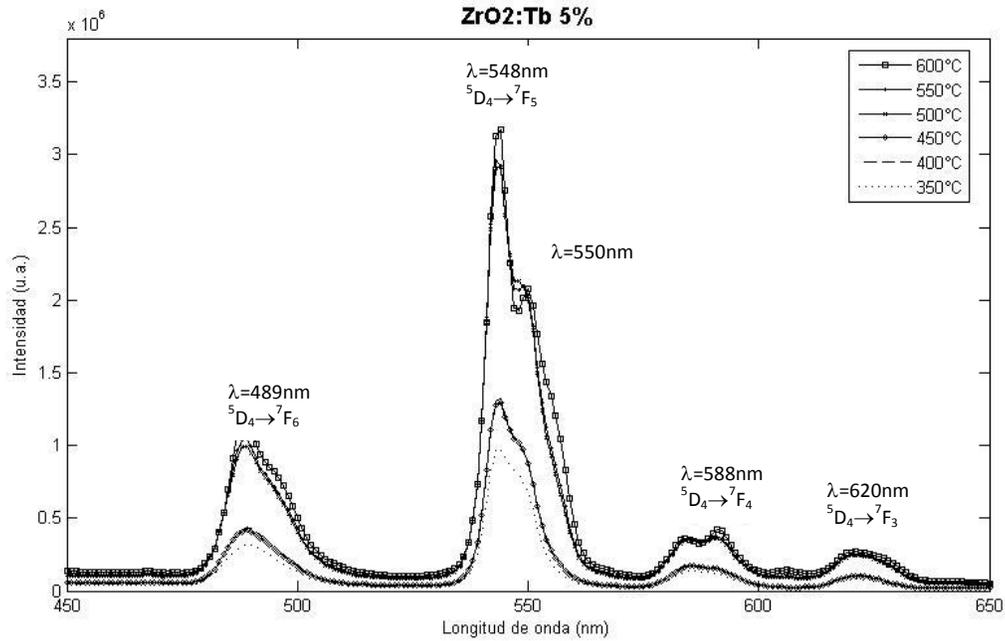


Fig. 4.17 Espectro de emisión para las películas de ZrO₂:Tb 5%, a diferentes temperaturas.

En la figura 4.18, se muestran los espectros de emisión para las películas de ZrO₂:Tb 10%, a diferentes temperaturas de depósito, aquí se puede apreciar que la mayor intensidad de emisión se tiene para las películas depositadas a 550°C.

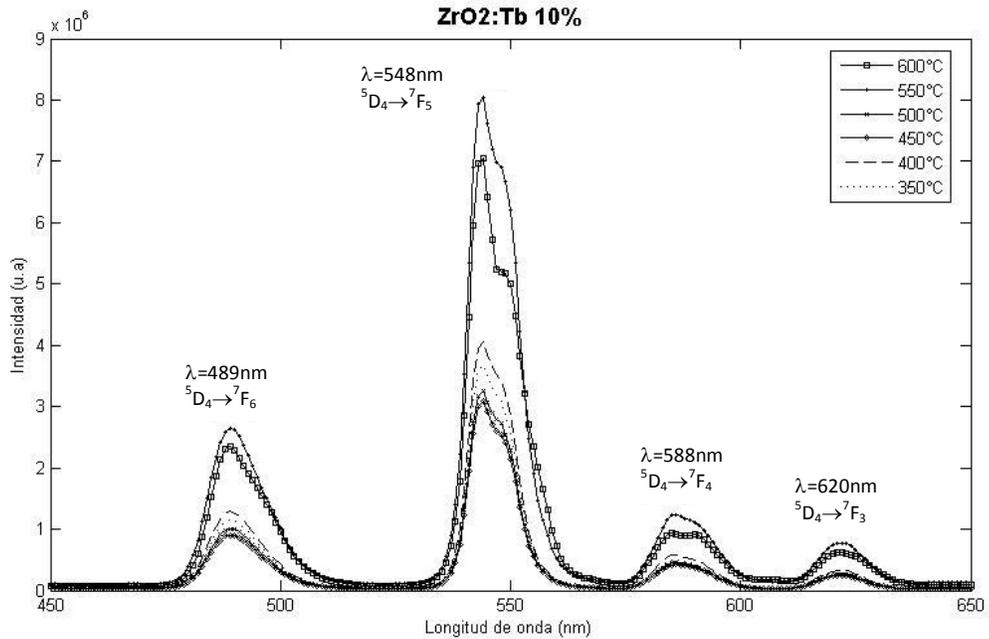


Fig. 4.18 Espectro de emisión para las películas de ZrO₂:Tb 10%, a diferentes temperaturas.

El espectro de emisión para las películas de $\text{ZrO}_2\text{:Tb}$ 15%, a diferentes temperaturas de depósito se muestra en la figura 4.19. En este caso, la emisión más intensa se presenta en la película depositada a la mayor temperatura.

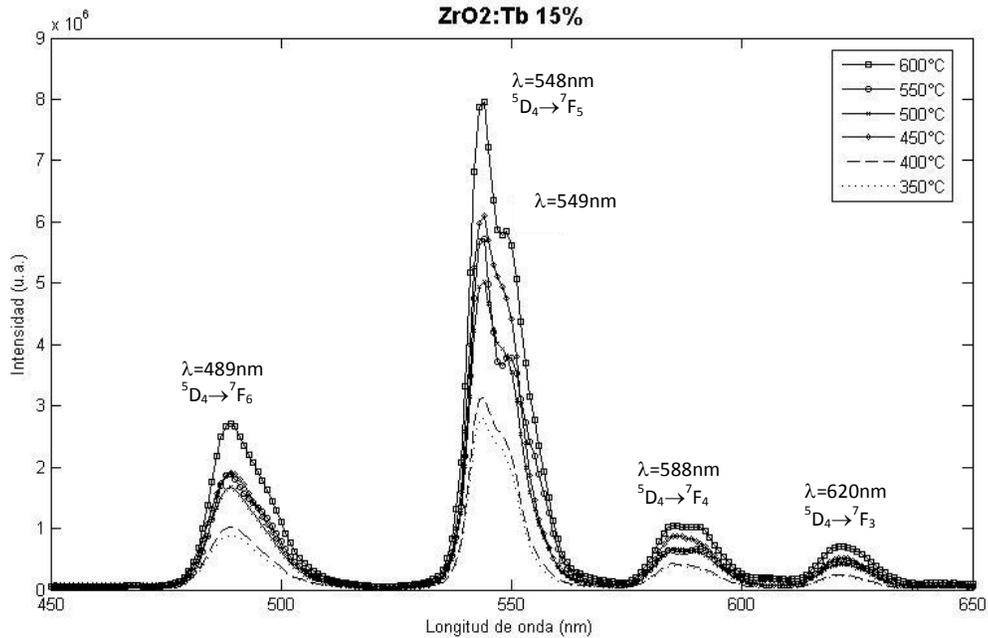


Fig. 4.19 Espectro de emisión para las películas de $\text{ZrO}_2\text{:Tb}$ 15%, a diferentes temperaturas

En la figura 4.20 se muestran los espectros de emisión para las películas de ZrO_2 depositadas a 550°C para diferentes concentraciones de Terbio. Aquí se puede apreciar que la emisión más intensa se presenta en las películas impurificadas con un 10% de Terbio, y que corresponde a una longitud de onda de 548 nm. Al igual que en el caso del Europio, a película impurificada con 10% de Tb marca un límite de máxima emisión, dando lugar al fenómeno de concentración de quenching (exceso de iones de Tb) para la películas impurificadas con 15% y 20% de Terbio.

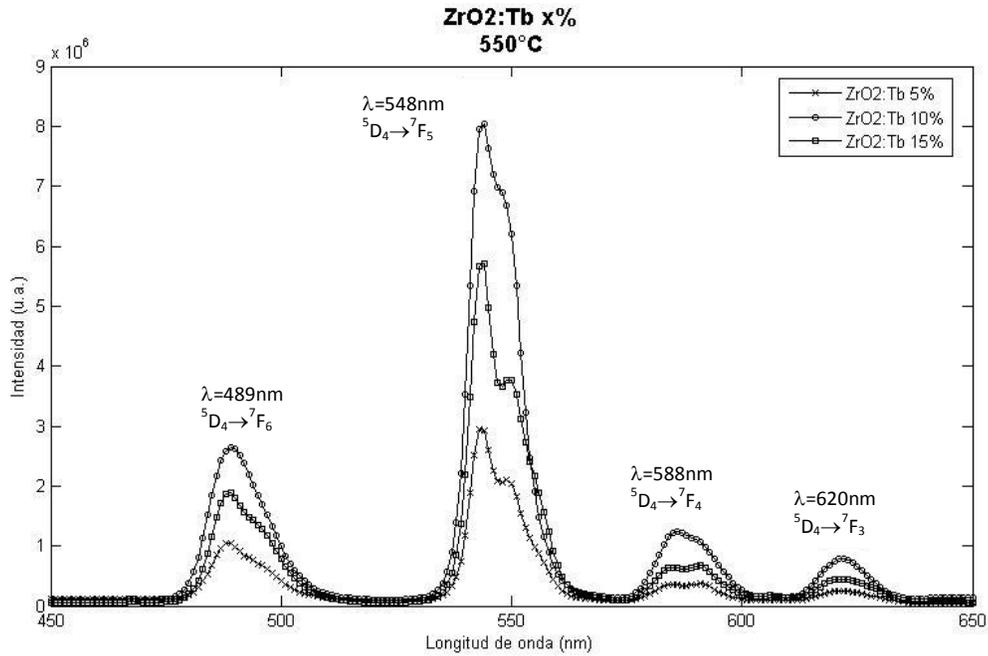


Fig. 4.20 Espectro de emisión para las películas de ZrO₂ con diferentes concentraciones de Tb a 550°C.

A continuación se presentan los espectros de emisión de las películas de ZrO₂ impurificadas con ambos iones, el ion Eu³⁺ y el ión Tb³⁺, tomando como base las concentraciones de estos iones que presentaron las emisiones más intensas por separado. Para llevar a cabo este análisis, se realizaron depósitos a temperatura constante (550°C), variando la concentración de los iones Eu y Tb, pero tomando como base estas concentraciones en donde se obtuvieron las mejores emisiones (5% Eu y 10% Tb). En cada figura se presentan dos espectros, en donde la diferencia estriba en la longitud de onda de excitación. Estas corresponden a las longitudes de onda obtenidas mediante los espectros de excitación para el Europio (260nm) y el Terbio (288nm) de manera independiente (Figuras 4.21 y 4.22).

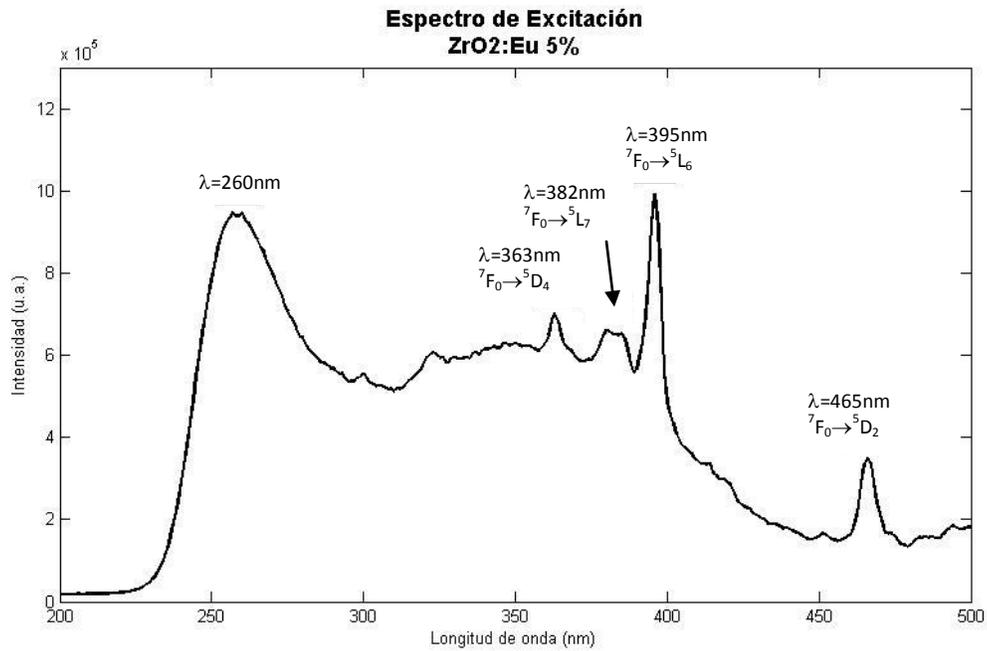


Fig. 4.21 Espectro de excitación para la película de ZrO₂:Eu 5% depositada a 550°C.

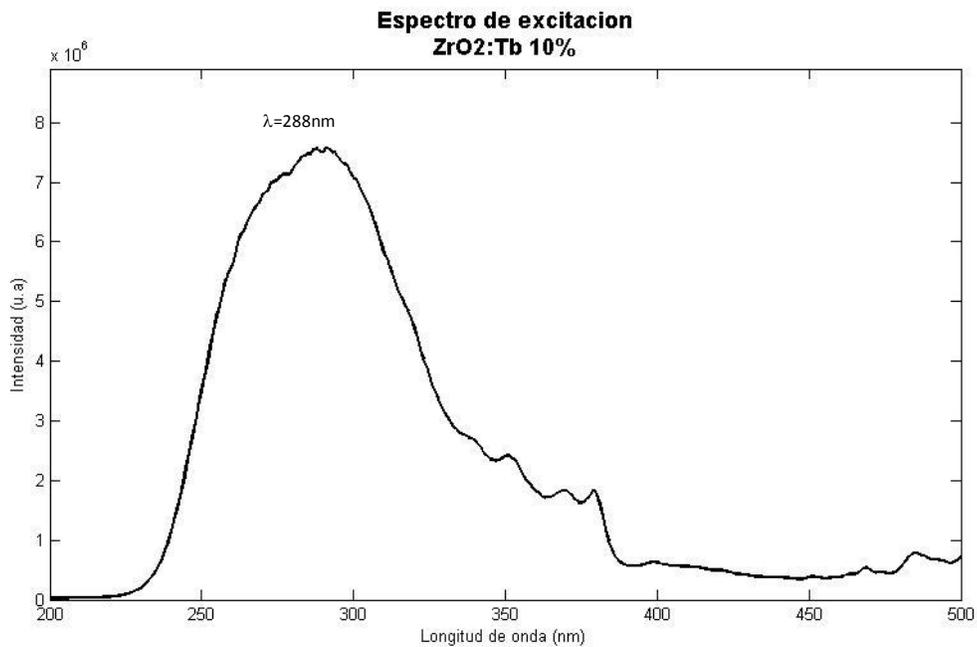


Fig. 4.22 Espectro de excitación para la película de ZrO₂:Tb 10% depositada a 550°C.

En la figura 4.23, se muestran las líneas de emisión para películas depositadas con la combinación de Europio (5% en 20 ml) + Terbio (10% en 80 ml), para las dos longitudes de onda de excitación (260 nm y 288nm). Como se puede apreciar, no existe gran diferencia entre los espectros para ambas longitudes de onda de excitación, lo cual nos indica que ambas impurezas emiten de manera

independiente, es decir, parece no existir una transferencia de energía entre los iones. En esta película se puede ver que al tener 4 veces más cantidad de Terbio que de Europio la transición más intensa corresponde a este al primer elemento. Sin embargo, aparecen las líneas de emisión correspondientes de cada uno de los iones.

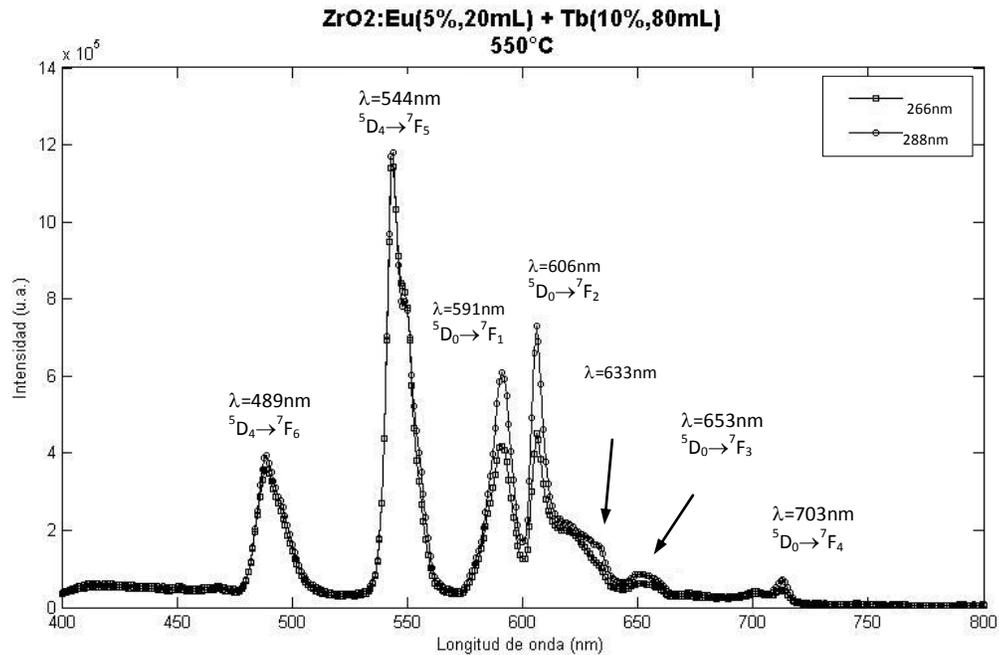


Fig. 4.23 Espectro de emisión para las películas de ZrO₂ con europio y terbio a 550°C.

En la figura 4.24, se muestran las líneas de emisión para películas depositadas con la combinación de Europio (5% en 40 ml) + Terbio (10% en 60 ml), para las longitudes de onda de excitación de 260 nm y 288nm. En estos espectros, a pesar de seguir teniendo una mayor cantidad de terbio que de europio, las dos líneas de emisión más intensas pertenecen al europio (606nm y 591nm).

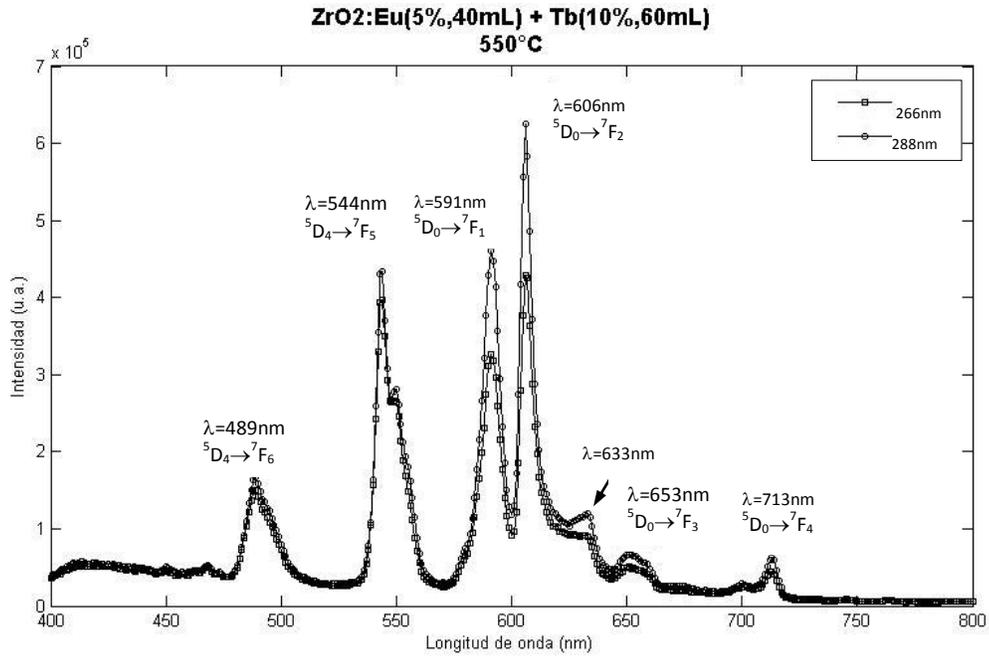


Fig. 4.24 Espectro de emisión para las películas de ZrO₂ con europio y terbio a 550°C

En la figura 4.25, se muestran los espectros de emisión de la película depositada con la combinación de Europio (5% en 50 ml) + Terbio (10% en 50 ml), para las longitudes de onda de excitación de 260 nm y 288nm. En esta se puede apreciar que la emisión más intensa corresponde a una transición perteneciente al terbio.

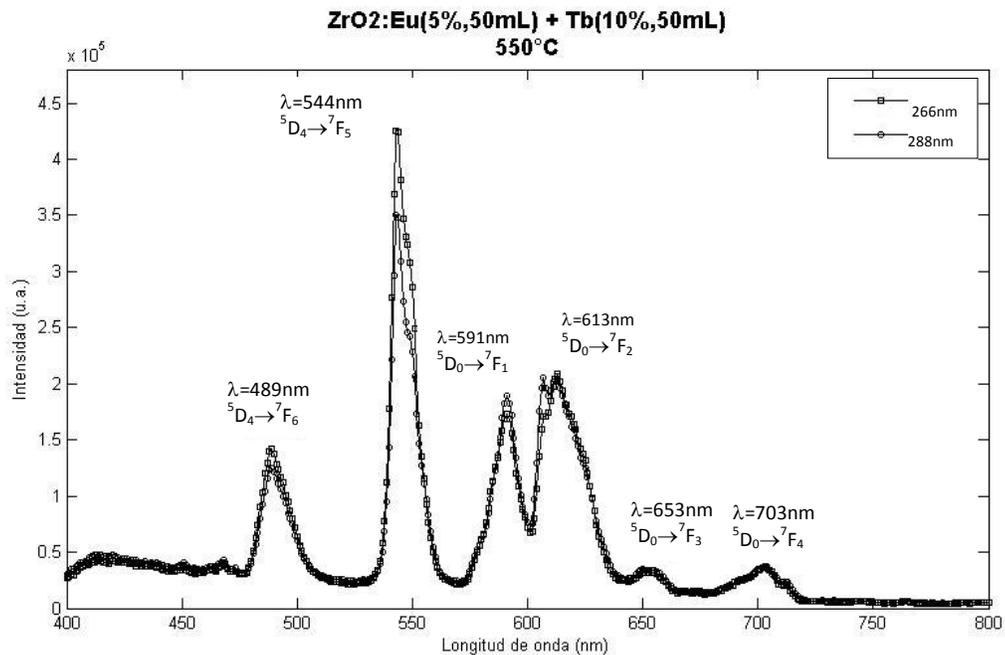


Fig. 4.25 Espectro de emisión para las películas de ZrO₂ con europio y terbio a 550°C

Los espectros de la figura 4.26, presentan la emisión de la película depositada con la combinación de Europio (5% en 60 ml) + Terbio (10% en 40 ml), para las longitudes de onda de excitación de 260 nm y 288nm. En estos se puede apreciar que la emisión más intensa corresponde al Terbio, a pesar de que elemento que se encuentra en mayor cantidad, es el Europio.

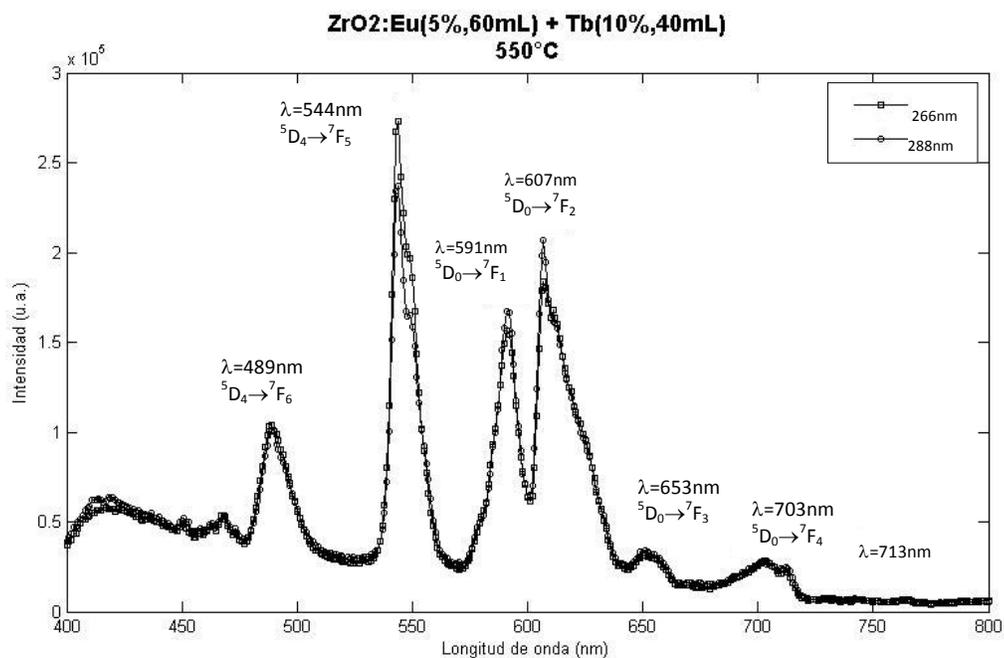


Fig. 4.26 Espectro de emisión para las películas de ZrO₂ con europio y terbio a 550°C

Finalmente, la figura 4.27 , muestra los espectros de emisión para la película que se depositó con una solución precursora de Europio (5% en 80 ml) + Terbio (10% en 20 ml). En estos, la emisión más intensa pertenece al espectro de Europio, en 607nm.

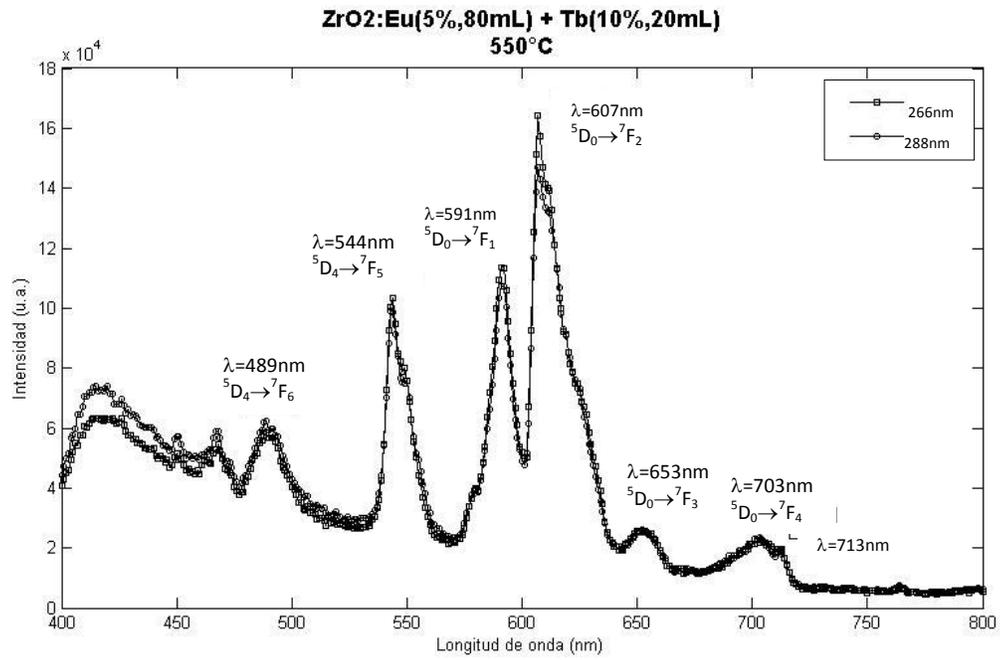


Fig. 4.27 Espectro de emisión para las películas de ZrO₂ con europio y terbio a 550°C

4.2 CONCLUSIONES

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico, resultó ser un método viable para la síntesis de películas de ZrO₂, tanto impurificadas como intrínsecas, ya que permitió el depósito de películas uniformes, con buena adherencia al sustrato y tiempos de depósito cortos, además de ser una técnica de bajo costo, fácil implementación y manejo sencillo.

En el análisis de la morfología superficial de las películas por medio de microscopía electrónica de barrido, se pudo observar que las muestras presentaron superficies rugosas, lo cual es una característica importante, en determinados casos, para materiales con aplicaciones luminiscentes; estas películas presentaron una estructura similar a una enredadera para los depósitos a bajas temperaturas, que se transformaron en un material más denso con pequeños cúmulos semiesféricos cuando la temperatura de depósito aumentó.

En cuanto a la estructura cristalina de las películas de ZrO₂, el análisis de los difractogramas de rayos X, mostró que el material pasa de tener una estructura prácticamente amorfa para los depósitos efectuados a temperaturas bajas, a una estructura tetragonal para los depósitos hechos a las mayores temperaturas de sustrato; además el incremento de este parámetro de depósito, también se ve reflejado en el aumento del tamaño de los cristalitas constituyentes del material, lo cual contribuye a mejorar las propiedades luminiscentes.

Los resultados de composición química para las películas intrínsecas mostraron que con el aumento de la temperatura la cantidad de cloro (proveniente de los materiales precursores: ZrOCl₂·8H₂O, EuCl₃·6H₂O y TbCl₃·6H₂O), presente en las muestras disminuyó, hecho que se repitió para las películas impurificadas. La disminución de cloro es importante ya que permite la obtención de un material más puro y permite una mayor cristalización. Otro resultado que se pudo observar, es que la cantidad de terbio que se incorporó en las películas que tenían una combinación de los dos iones de tierras raras, era mayor en casi todos los casos, salvo cuando las muestras se hicieron con 80 ml de europio al 5% y 20ml de terbio al 10%. Esto nos hace pensar que el terbio tiene una mayor afinidad con la matriz permitiéndole incorporarse en mayor cantidad.

Los resultado de las pruebas fotoluminiscentes mostraron líneas de emisión para las películas impurificadas únicamente con europio centradas en 591 nm, 612 nm, 653 nm y 703 nm, correspondientes a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. En este caso se encontró que la concentración de europio que dio la máxima intensidad de la emisión fue de 5%.

Para el terbio, las emisiones se observaron en líneas centradas en 489, 548, 588 y 620 nm, que pertenecen a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ respectivamente. Aquí se observó que la máxima intensidad de la emisión se logró para un 10 % de terbio. En ambos casos, las emisiones fueron más intensas para las películas depositadas a las mayores temperaturas.

Cabe resaltar que las emisiones luminiscentes de los materiales estudiados en este trabajo son visibles a simple vista cuando se les excita con una lámpara de mercurio manual en presencia de la iluminación ambiental, lo que es un indicativo de la fuerte intensidad de las emisiones. Este hecho facilita sus posibles aplicaciones.

En cuanto a las películas sintetizadas con la combinación de europio y terbio, las líneas de emisión son una combinación de las que se observan para cada ión individualmente. Este hecho podría indicar que no se presentan transferencias de energía entre estos dos iones; la transferencia de energía se manifestaría como un mejoramiento en las emisiones de uno de los iones y una disminución en la intensidad del otro. La ausencia de transferencia de energía, en este caso, resulta con ventajas ya que la coexistencia de las emisiones individuales de Eu y Tb posibilita la obtención de un dispositivo que emita en colores intermedios entre el verde y el rojo (dependiendo de las cantidades relativas de los iones de Tb y Eu). Además, si se logra incorporar algún ion que emita en el color azul (lo cual forma parte de las actividades futuras de esta investigación) se podría obtener la emisión en el color blanco, lo cual sería muy valioso.

Hasta donde se sabe, ésta es la primera vez que se reportan resultados sobre películas luminiscentes de óxido de circonio impurificado simultáneamente con los iones de Tb y Eu con los promisorios resultados antes descritos. Actualmente está en preparación un manuscrito, con los resultados de esta investigación, que será enviado para su publicación, a una revista científica de circulación internacional.

BIBLIOGRAFÍA

1. Lee-Jene Lai, Hsiao-Chi Lu, Hong-Kai Chen, Bing-Ming Cheng, Meng-I Lin, Tieh-Chi Chu, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*.144-147 (2005) 865-868.
2. A.E. Bohé, J. Andrade-Gamboa, D.M. Pasquevich, A.J. Tolley, J.L. Pelegrina, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (2000) 755.
3. D.E. Harrison, N.T. Melamed, E.C. Subbarao, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 23.
4. W.C. Hsieh, C.S. Su, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 27 (1994) 1763.
5. M.G. Krishna, K.N. Rao, S. Mohan, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) 3451.
6. B. Brar, G.D. Wilk, A.C. Seabaugh, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 2728.
7. P. Peshev, I. Stambilova, S. Vassilev, P. Stefanov, V. Blaskov, K. Starbo a, N. Starnov, *Letter Materials Science & Engineering B87* (2003) 106-110.
8. Scott, V.D. et al. Quantitative electron-probe microanalysis. Gran Bretaña, Hartnolls Limited, Bodmin, Cornwall. 1995.
9. Vij, D.R. Luminescence of solids. Estados Unidos de América, Plenum Press. 1998, 427 páginas.
10. McKelvy, J. Física del estado sólido y de semiconductores. México, Editorial Limusa. 1994.
11. Cullity, B. D. Elements of X ray diffraction. Estados Unidos de América, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1956, 514 páginas.
12. Brundle, Richard, C. et al. Encyclopedia of materials characterization. Estados Unidos de América, Butterworth-Heinemann. 1992, 751 páginas.
13. Lindon, C. John, et al. Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry. Elsevier. 2000, 2581 páginas.
14. Pecharsky, K. Vitalij y Zavalij, Y. Peter. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Estados Unidos de América, Springer. 2005, 713 páginas.
15. Solé, García, J. et al. An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. Gran Bretaña, John Wiley & Sons, Ltd. 2005, 283 páginas.
16. Guaglitz, G. y Vo-Dinh, T. Handbook of spectroscopy. República Federal de Alemania, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA. 2003, 538 páginas.
17. Bubert, H. y Jenett, H. Surface and thin film analysis. República Federal de Alemania, Wiley-VCH GmbH. 2002, 336 páginas.
18. Beiser, Arthur. Concepts of modern physics. Singapur, Mc Graw Hill. 2003, 542 páginas.

19. Kittel, Charles. Introduction to solid state. Estados Unidos de América, John Wiley & Sons, Inc. 1996, 673 páginas.
20. Leverenz, Humboldt, W. An introduction to luminescence of solids. Estados Unidos de América, John Wiley & Sons, Inc. 1950, 569 páginas.
21. Blasse, G. y Grabmaier, B.C. Luminescent materials. Springer-Verlag. 1994, 233 páginas.
22. Ronda, Ceas. Luminescence from theory to applications. República Federal de Alemania, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA. 2008, 260 páginas.
23. Kern, Werner y Schuegraf, Klaus, K. Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview. William Andrew Publishing/Noyes. 2002, 676 páginas.
24. Ohring, Milton. Material Science of Thin Films. Estados Unidos de América, Academic Press. 1992, 704 páginas.
25. Cahn, R.W. The Coming of Materials Science. Volumen 5. Países Bajos, Pergamon. 2001, 571 páginas.
26. Alonso, M. y Finn, E.J. Fundamentos Cuánticos y Estadísticos. Volumen 3. Fondo Educativo Interamericano, S.A. 1976.
27. Wert, Charles A. y Thomson, Robb M. Física de los Sólidos. España, McGraw Hill Book Company. 1967, 464 páginas.
28. <http://www.americanelements.es/er.html>
29. <http://dspace.mit.edu/>
30. http://www.espectrometria.com/espectrometra_de_rayos_x
31. L. Grigorjeva, D. Millers, A. Kalinko, V. Pankratov, K. Smits, Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 255-259.
32. Marco Kirm, Jaan Aarik, Meelis Jürgens, Ilmo Sildos, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 537 (2005) 251-255.
33. S. Lange, I. Sildos, M. Hartmanova, J. Aarik, V. Kiisk, Journal of Non-Crystalline Solids. 345 (2008) 4380-4382.
34. M. García-Hipólito, R. Martínez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, C. Falcony, Journal of Luminescence 93 (2001) 9-15.
35. Krisjanis Smits, Larisa Grigorjeva, Donats Millers, Anatolijs Sarakovskis, Agnieszka Opalinska, Janusz D. Fidelus, Witold Lojkowski, Optical Materials 32 (2010) 827-831.
36. F. Ramos-Brito, C. Alejo-Armenta, M. García-Hipólito, E. Camarillo, J. Hernández A, H. Murrieta S, C. Falcony, Optical Materials 30 (2008) 1840-1847.
37. Feng Gu, Shu Fen Wang, Meng Kai Lü, Guang Jun Zhou, Su Wen Liu, Dong Xu, Duo Rong Yuan, Chemical Physics Letter 380 (2003) 185-189.

38. Amitava Patra, Chemical Physics Letter 387 (2004) 35-39.
39. Hongwu Zhang, Xiaoyan Fu, Shuyun Niu, Qin Xin, Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 1559-1563
40. <http://www.physics.montana.edu/students/thiel/dieke.html> 04/04/2011
41. http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/electroninteractions.html
42. <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>
43. <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/xrfs.htm>
44. <http://www3.imperial.ac.uk/people/thomas.anthopoulos>
45. http://jrse.aip.org/resource/1/jrsebh/v1/i6/p063107_s1?view=fulltext
46. <http://accuratus.com/zirc.html>
47. <http://valbuena.fis.ucm.es/adame/ehs/sl.html>