

2014



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS LUMINISCENTES DE OXIDO DE ALUMINIO CON IMPUREZAS DE EUROPIO TRIVALENTE, PREPARADAS POR LA TECNICA DE ROCIO PIROLITICO CON GENERACION NEUMATICA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :

FRANCISCO / RAMOS BRITO

DIRECTOR DE TESIS:
FIS. MANUEL GARCIA HIPOLITO



MEXICO, D. F. FACULTAD DE CIENCIAS
SECRETARIA DE EDUCACION PUBLICA

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

268356



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

M. en C. Virginia Abrin Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:

"Caracterización de películas delgadas luminiscentes de óxido de aluminio con impurezas de Europio trivalente preparadas por la técnica de Rocío Pirofítico con generación neumática".

realizado por RAMOS BRITO FRANCISCO

con número de cuenta 9150713-4 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

FIS. MANUEL GARCIA HIPOLITO

Propietario

DR. CIRO FALCONY GUAJARDO

Propietario

DR. HECTOR OCTAVIO MURRIETA SANCHEZ

Suplente

DR. JOSE MANUEL HERNANDEZ ALCANTARA

Suplente

DR. SEBASTIAN LOPEZ ROMERO

Consejo Departamental de Física

P. A. DR. ROBERTO ALEJANDRO GUEZAS MANCOSA
DEPARTAMENTO DE FISICA

Dedico este trabajo a:

A mis apas:

Gerardina Brito de Ramos.
Román Cuauhtémoc Ramos Escobar.

A mi única hermana

Lucila Gerardina Ramos Brito.

A mis cinco hermanos:

Román Cuauhtémoc Ramos Brito.
Cesar Andrés Ramos Brito.
Carlos Enrique Ramos Brito.
Gerardo Ramos Brito.
y al pequeño Luis Rodolfo Ramos Brito.

A mi amigo:

Manuel García Hipólito.

Agradecimientos

A mi asesor de tesis el Fis. Manuel García Hipólito por haber tenido la paciencia y haber cultivado en mí la perseverancia, también por todos los consejos dados y por las preguntas existenciales que me indujo a cuestionarme. Por su amistad brindada.

A mis sinodales :

Dr. Ciro Falcony Guajardo.
Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez.
Dr. José Manuel Hernández.
Dr Sebastián López Romero.

por la revisión de esta tesis y sus acertadas y aceptadas sugerencias para la mejoría de este trabajo.

Agradezco también a:

Al Dr. Ciro Falcony Guajardo del CINVESTAV-IPN por haber proporcionado su espectrofluorímetro para la medición de fotoluminiscencia y muy especialmente por el apoyo económico, académico y por la confianza brindada a lo largo de este trabajo.

Al Dr. Armando Ortiz Rebollo del IIM-UNAM, por haber permitido el uso de su laboratorio y especialmente por el empleo de su sistema de Rocío Pirolítico, mediante el cual se prepararon las muestras motivo de este trabajo.

A la Ing. Química Leticia Baños López del IIM-UNAM, por las mediciones de difracción de Rayos-X.

Al M. en C. José Guzmán Mendoza del IIM-UNAM por las mediciones de Microscopía electrónica y EDS.

A Gerardo Soto del Instituto de Física de UNAM (Ensenada) por las mediciones de Espectroscopía Auger

Al Instituto de Investigación en Materiales, por el uso de sus instalaciones y recursos proporcionados en la realización de este trabajo.

A Andrea Valdés Hernández por las sugerencias brindadas durante la redacción de este trabajo.

A mi hermanita del D.F. Lorea Chaos Cador por su apoyo, consejos, y su amistad valiosa.

INDICE

INTRODUCCION.

CAPITULO I. Desarrollo Experimental.

- I.1 La técnica de Rocío Pirolítico.....2
- I.2 Condiciones de preparación para las películas de $Al_2O_3:Eu^{3+}$ 11

CAPITULO II. Características Estructurales, Topográficas y de Composición Elemental.

- II.1 Generalidades.....14
- II.2 La técnica de Difracción de Rayos-X. Estructura.....16
- II.3 Microscopía Electrónica de Barrido. Topografía superficial.....23
- II.4 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy). Composición.....26

CAPITULO III. Propiedades Ópticas.

- III.1 Generalidades.....33
- III.2 Luminiscencia.....34
- III.3 Fotoluminiscencia.....42
- III.4 Instrumentación para la caracterización fotoluminiscente.....44

CAPITULO IV. Resultados y Discusión.....49

CONCLUSIONES.....59

APENDICES.....62

BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS.....65

Introducción.

“.... nada mas puede intentarse que establecer el principio y la dirección de un camino infinitamente largo. Pretender cualquier totalización sistemática y definitiva sería, al menos un auto engaño. La perfección puede aquí ser lograda por el estudiante individual solo en el sentido subjetivo de que éste comunica todo cuanto ha podido ver”.

George Simmel.

El desarrollo de películas luminiscentes ha repercutido de manera importante en la ciencia y la tecnología dadas sus aplicaciones potenciales: aprovechando la fotoluminiscencia (excitación con fotones) se les emplea en lámparas para iluminación, y en detectores de radiación UV entre otros; debido a la catodoluminiscencia (excitación por un haz de electrones), en pantallas para microscopios electrónicos, osciloscopios, computadoras, televisores, etc.; por la electroluminiscencia (excitación mediante campos eléctricos), en simulación y señalización luminosa, despliegues visuales planos, lámparas, etc. [1,2]. En estas aplicaciones es necesario obtener materiales en forma de películas sobre áreas grandes con buena calidad y que emitan luz en los tres colores primarios (azul, verde y rojo). Los colores básicos obtenidos a partir de materiales activados con iones de tierras raras son de alta calidad y esto ha conducido un intenso estudio de estos materiales en los últimos años. [3].

Cuando la alúmina (Al_2O_3) cristaliza tiene una dureza apenas inferior a la del diamante. Si es pura, los cristales son generalmente transparentes o traslúcidos con aspecto vítreo y estructura romboédrica. Si contiene impurezas en forma de óxidos metálicos, éstas le confieren hermosos coloridos y dan lugar a una gran variedad de piedras preciosas: rubí (rojo), zafiro (azul), topacio (amarillo), amatista (violeta), y esmeralda (verde). Cuando contiene magnetita u óxidos de hierro es negra y se utiliza como abrasivo con el nombre de esmeril. La alúmina presenta alta conductividad térmica, alto punto de fusión y una gran resistencia a la corrosión [4].

La técnica de Rocío Pirolítico se destaca principalmente por ser apta para depósitos sobre áreas grandes lo que la hace adecuada para aplicaciones industriales, por su facilidad de manejo, y por su versatilidad y economía en la elaboración de películas, contrastando con técnicas como: Espurreo (Sputtering) en sus diversas modalidades, Evaporación térmica, PECVD (Plasma Enhanced

Chemical Vapor Deposition), MBE (Molecular Beam Epitaxy), ALE (Atomic Layer Epitaxy), etc., que hacen uso de costosos sistemas de vacío [5,6,7]. La técnica de Rocío Pirolítico se ha empleado exitosamente en la preparación de películas luminiscentes de materiales tales como: ZnO:Tb [8], ZnO:In [9], ZnS:Mn [10], Al₂O₃:Tb [11], Al₂O₃:CeCl₃ [12], ZnO:Li [13], etc., y en general en el depósito de películas conductoras transparentes y óxidos con características dieléctricas [14].

El óxido de aluminio es una red huésped ya utilizada para obtener materiales luminiscentes. Una de las aplicaciones más venturosas que ha tenido es como red huésped del cromo Cr para dar lugar al rubí (Al₂O₃:Cr), el cual dio origen al primer láser de estado sólido. Recientemente esta red en forma de película se ha impurificado con tierras raras como el terbio y el cerio para obtener emisiones de color verde y azul, respectivamente [11,12]. En el presente trabajo se logra impurificar con iones de europio trivalente con lo que se obtiene un material emisor de luz roja cuando se le excita con radiación ultravioleta.

Este estudio tiene como objetivo principal preparar y caracterizar películas de Al₂O₃ impurificadas con iones de Eu³⁺, el depósito de las mismas se hace mediante la técnica de Rocío Pirolítico y la caracterización se enfoca principalmente a la estructura cristalina, topografía superficial, composición elemental y la fotoluminiscencia del material en función de algunos de los parámetros de preparación empleados, tales como la temperatura de sustrato y la concentración relativa de los iones activadores de la luminiscencia. Esta caracterización permite determinar las propiedades del material preparado y así concluir cuáles son sus aplicaciones más ventajosas.

El trabajo se estructura de la siguiente manera: en el primer capítulo se describe la técnica de Rocío Pirolítico; se plantea el desarrollo experimental a seguir para la preparación de las películas

y se mencionan y especifican los sistemas de medición empleados en la caracterización. En el segundo se exponen las técnicas, en forma resumida, empleadas en la caracterización de la estructura cristalina, la topografía superficial y la composición elemental de las películas producidas. El tercero está dedicado a los principios del fenómeno de la luminiscencia, haciendo énfasis en la fotoluminiscencia y se hace una breve descripción de la instrumentación empleada para la obtención de los espectros de excitación y emisión luminiscente del material preparado. En el cuarto capítulo se presentan los resultados obtenidos y se hace una discusión de los mismos. Finalmente, se establecen las conclusiones generales del trabajo.

Capítulo I.

Descripción experimental.

I.1 Descripción de la técnica de Rocío Pirolítico.

El proceso de Rocío Pirolítico [14,15] consiste en la atomización de una solución usualmente acuosa sobre una superficie (substrato) caliente donde los componentes reaccionan químicamente, sufriendo una reacción endotérmica que trae como consecuencia la formación de un material en forma de película, ya sea amorfo o cristalino; dicha solución posee los químicos requeridos para la obtención del material predeterminado. Entre los constituyentes de la solución se encuentran los disolventes, los cuales se volatilizan debido a las relativamente altas temperaturas que se emplean en el proceso. El substrato provee la energía térmica para que se lleve a cabo la descomposición y recombinación de las especies constituyentes de la que se sigue la recristalización de los cúmulos de cristales. El solvente líquido sirve como portador de los reactivos y hace posible su distribución uniforme sobre la superficie del substrato durante la atomización; en algunos casos, éste toma parte en la reacción pirolítica.

El proceso de Rocío Pirolítico fundamentalmente es un depósito químico en fase de vapor CVD (Chemical Vapor Deposition) y se puede dividir en tres etapas:

- 1) Evaporación del solvente en la vecindad del substrato: la cinética de esta reacción depende de la naturaleza de los componentes originales y de la temperatura del substrato.
- 2) Acarreo de las especies hacia la superficie a ser cubierta y evacuación de los productos de reacción: comprende la interdifusión en fase gaseosa de especies y productos de reacción; la cinética del proceso está esencialmente ligada a la dinámica del gas de transporte y las reacciones químicas en la superficie.
- 3) Reacción de las especies en la superficie a ser cubierta: involucra una sucesiva descomposición de los componentes originales, difusión superficial de átomos, y el rearrreglo estructural de ellos; la cinética de esta reacción está críticamente ligada a la temperatura del substrato.

Un diagrama esquemático del sistema que se utiliza para la realización de este proceso se muestra en la figura I.1.1; es con base en éste que se explica la mecánica del depósito:

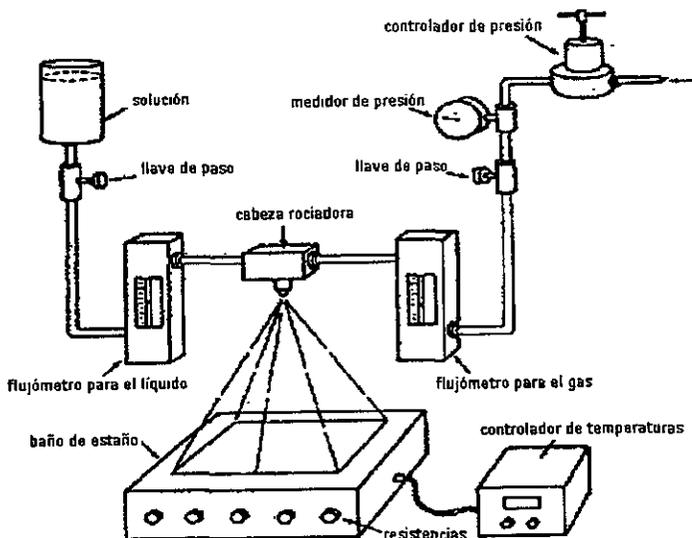


fig. I.1.1 Sistema para el depósito de películas por Rocío Piroclítico.

Primero se hace pasar gas, en este caso aire, a través de un filtro, después pasa por un controlador de flujo y luego llega a la cabeza controladora de rocío en donde el gas jala a la solución por ser atomizada (esto es debido a que el gas crea un vacío en la cabeza controladora de rocío), dicha solución cruza por un controlador de flujo y sale disparada hacia el sustrato que se encuentra sobre un calentador, en este caso estaño líquido, que se mantiene a la temperatura requerida, con una incertidumbre de cinco grados Celsius, gracias a un controlador de temperatura y a un termopar. El calentador se encuentra sobre un soporte mediante el cual se puede variar la distancia entre el atomizador y el sustrato. Cabe mencionar que este sistema se encuentra aislado del exterior mediante una campana de acrílico a la que se tiene adaptado un extractor que permite remover los residuos de las reacciones y mantener un patrón estable del cono de rocío.

Existen tres regiones en el patrón de rocío que proporciona una cabeza atomizadora [14], éstas se muestran en la figura I.1.2.

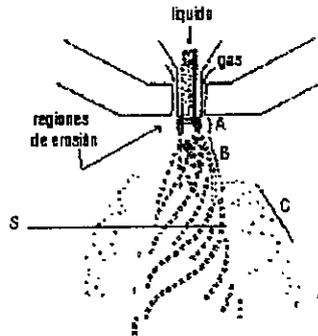


fig. I.1.2. Esquematación de la formación de gotas en la atomización producida por una cabeza rociadora.

La región A es la cercana a la cabeza rociadora, en donde el líquido apenas abandona ésta y es acelerado dentro de una gran turbulencia de aire de forma cónica, la longitud de esta región es proporcional al flujo del líquido. En la región B se da la formación de gotas debido a la turbulencia de la corriente de aire. Se puede ver el vórtice de la región helicoidal que envuelve el resto del aerosol en donde termina la región A y empieza la región B. La región C es la parte de la solución atomizada que se encuentra fuera de la región helicoidal, donde están las gotas con menor velocidad.

Para lograr películas a una temperatura de sustrato adecuada con buena calidad óptica, así como lo más lisas posibles, se debe cuidar que tanto el tamaño como la energía de las gotas sean lo más uniformes posible, así como colocar el sustrato después de la región B en la zona señalada por S, que corresponde a una distancia de aproximadamente 25cm de la cabeza rociadora.

Un hecho que puede afectar los depósitos es que las soluciones ácidas atacan el acero de la cabeza rociadora y deterioran la boquilla, lo cual produce contaminantes en el material depositado (provenientes del material de la boquilla) y distorsiones en el patrón de flujo.

Dependiendo de la temperatura a la que se encuentra el sustrato, y manteniendo fijos todos los demás parámetros involucrados se pueden considerar cuatro formas de depósito [16] (fig. I.1.3).

- 1) Esquema A. A bajas temperaturas, las gotas caen en el sustrato en estado líquido. El solvente en el que los componentes originales son disueltos se evapora lentamente dando lugar a una precipitación sobre el sustrato.
- 2) Esquema B. A temperaturas un poco más altas, los solventes tienen tiempo para evaporarse antes de caer al sustrato y los granos llegan a éste en estado sólido.
- 3) Esquema C. A una temperatura suficientemente alta y componentes originales suficientemente volátiles, la evaporización de los solventes y la sublimación de los granos ocurren sucesivamente. Los vapores obtenidos se extienden hacia el sustrato, donde reaccionan químicamente en la fase heterogénea gas-sólido dando finalmente lugar al compuesto deseado.
- 4) Esquema D. A temperaturas excesivamente altas, las reacciones químicas toman lugar antes de que el vapor haga contacto con el sustrato. El producto de esta reacción química se deposita en el sustrato en forma de un polvo fino.

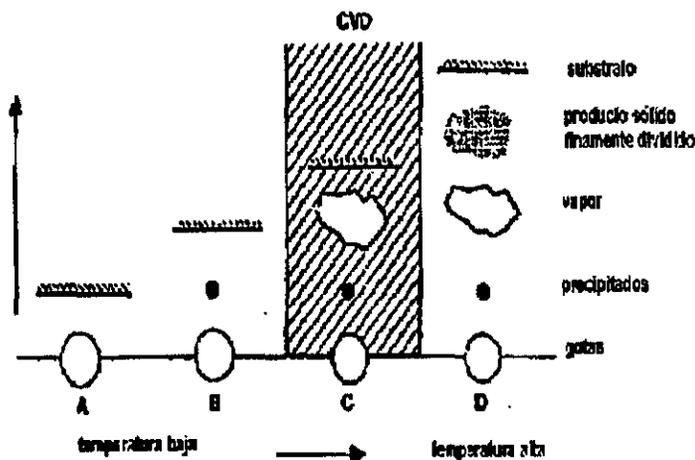


fig. I.1.3 Varios esquemas de reacción para depósitos hechos mediante Rocio Pirofítico a diferentes temperaturas

La adherencia del depósito en el sustrato es muy pobre para los casos 1,2 y 4. Un depósito como lo indica el caso 3 tendrá el máximo de adherencia, alta calidad óptica, y en numerosos casos tenderá a una mejor cristalización.

Cabe mencionar que las cuatro formas mencionadas se llevan a cabo a la hora de realizar cualquier depósito, y que una de esas formas es la que predomina, esta forma la define principalmente la temperatura del sustrato. La forma que se busca sea sobresaliente es la tercera, que se logra encontrando la temperatura óptima del sustrato, para esto se tienen que tomar en cuenta los siguientes factores: flujo de gas, distancia entre la cabeza rociadora y el sustrato, radio de las gotas (de 10 a 100 μ m), molaridad de la solución, flujo de la solución, movimiento del sustrato, capacidad de volatilización del solvente, composición química del gas, naturaleza de los solutos, etc.

La temperatura del sustrato es un factor crítico para lograr un buen depósito [16]. Se han utilizado varios métodos para tratar de mantener a temperatura constante el sustrato y entre éstos el que tiene mejores resultados es el de colocar el sustrato sobre un metal líquido, debido a que éste provee un contacto superficial con una pérdida de calor menor que el 1%. La atomización en pulsos es otra forma de asegurar que la temperatura de la superficie sea razonablemente constante; este proceso puede ser convenientemente combinado con un movimiento de la cabeza rociadora al igual que del sustrato para lograr uniformidad en el depósito; en este caso no se usa la atomización por pulsos. Es muy importante que a la temperatura a la que se hace el depósito el sustrato no interaccione químicamente con éste, para ello existen sustratos resistentes a altas temperaturas; el utilizado en este trabajo fue de vidrio plano "Corning 7059"; dos características de éste son: carece de metales alcalinos Na, K, Li, etc. los cuales son muy móviles y contaminan el material en crecimiento; y reblandece aproximadamente a 650°C.

Al llegar al sustrato, la gota tiende a expandirse hacia fuera en el impacto. Las fuerzas radiales de adhesión son equilibradas con las radiales de cohesión, lo cual hace posible que la gota al estrellarse en el sustrato quede en forma de un disco siendo más masivo en los extremos [14]. La geometría del disco depende del momento y del

volumen de la gota así como de la temperatura del sustrato y de los procesos térmicos que se lleven a cabo. El diámetro de estos discos es de aproximadamente $75\mu\text{m}$ [15]. Cuando la gota es lanzada no tiene necesariamente una forma esférica debido a la movilidad que presenta, pero se puede decir que tiene un diámetro promedio de alrededor de $20\mu\text{m}$ y que su volumen es de aproximadamente $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3$. Ahora, el tamaño de grano que usualmente se obtiene mediante Rocío Pirofítico, dependiendo de la temperatura, es de $0.5\mu\text{m}$ en sección transversal. Si se considera un grano como un cubo cuyo lado es de $0.5\mu\text{m}$, se tiene que su volumen es de $1.25 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$, así una sola gota representa cerca de 80 granos.

El proceso de depósito se puede sintetizar como sigue: (a) esparcimiento de una gota para la formación de un disco; (b) reacción pirolítica entre los reactivos descompuestos; (c) evaporación del solvente; y (d) repetición de los pasos anteriores con las sucesivas gotas.

En la cinética de crecimiento de la película un factor que influye es el tiempo que hay entre la reacción de una gota para cuando la segunda gota llega a incidir en la misma superficie. Un flujo de solución de $4\text{ml}/\text{min}$ representa 1×10^9 gotas/min. sobre un área de 80cm^2 , el patrón de gotas empleado es de 75 micras y es 2×10^{-6} veces esta área. Esto representa 2×10^3 gotas/min. cayendo en el mismo lugar. Dejando un tiempo de 30ms para la reacción de la gota antes de que la siguiente gota se deposite se tendrá un depósito satisfactorio [15]; aparentemente es un tiempo corto para el crecimiento de un material, pero es bueno si se tiene la temperatura adecuada para el depósito.

La formación de la película.

La estructura superficial del sustrato es la que determina los sitios donde se incorporan preferentemente los átomos de la solución incidente [23], por ejemplo: si el arreglo atómico superficial del sustrato es de forma como se muestra en la figura (fig. I.1.4), dichos centros podrían ser el centro de cada rectángulo. La magnitud de atracción entre el átomo depositado y el sustrato es igual a la energía de absorción, la cual es la energía requerida para mover el átomo de su sitio hasta el

infinito. Los sitios que tengan mayor energía de absorción son los más estables para el átomo que se coloca sobre ellos.

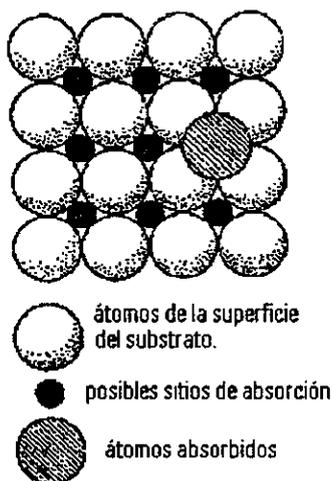


fig. I.1.4. Sitios posibles de absorción en el sustrato.

Los átomos insertados no son estacionarios, por lo general éstos pueden abandonar su sitio mediante reevaporación, para lo cual se requiere una energía mayor o igual a la energía de absorción; también pueden quedarse o brincar a un sitio de absorción adyacente (fig. I.1.5b). La energía requerida para brincar de un sitio a otro es menor que la necesaria para reevaporarse, esto trae como consecuencia que la probabilidad de que el átomo siga este comportamiento sea bastante alta. En ausencia de cualquier otro proceso, se tiene que el átomo brinca de sitio en sitio hasta abandonar el sustrato. La distancia cubierta por el brincoteo del átomo es de aproximadamente unas décimas de nanómetros [23]; dicha distancia depende de la temperatura del sustrato.

En la figura I.1.6 se muestra el movimiento de un átomo de uno a otro sitio de absorción y así sucesivamente hasta que éste se reevapora (el brincar de sitio en sitio es debido a que el átomo busca un sitio de absorción más estable), el eje horizontal representa la distancia recorrida, y el vertical la energía que requiere el átomo.

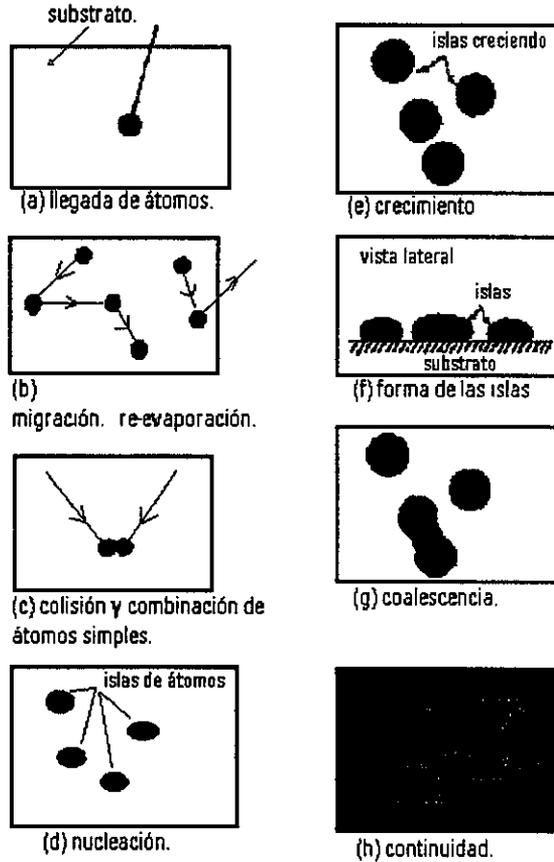


fig. I.1.5. Estados en la formación de una película delgada.

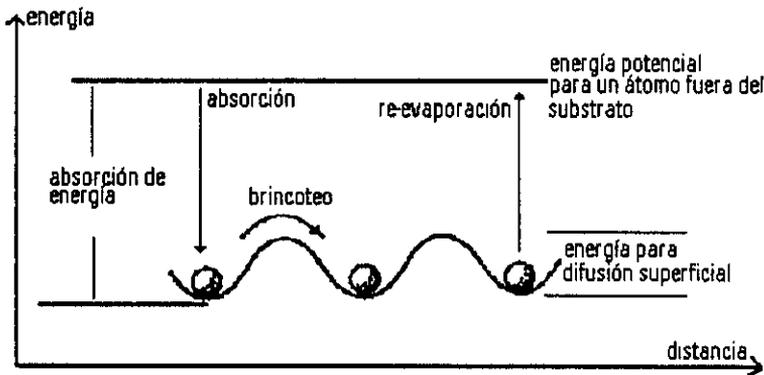


fig. I.1.6. Movimiento atómico entre sitios de absorción.

Durante el proceso de brincoteo, un átomo puede colisionar con otro en algún sitio de absorción, y formar pares de átomos (fig.I.1.5c). Este par puede ser separado en átomos simples de nuevo, o puede colisionar con otro átomo llegando a ser un triplete, que es más difícil de separar en átomos simples gracias al incremento en la fuerza de ligadura entre ellos. Si este triplete recibe otro átomo, tendríamos un cuartete y así sucesivamente hasta llegar a formar un grupo numeroso de átomos, lo cual se conoce como una isla, que generalmente por su tamaño es más factible a crecer que a decaer. Es así como se forman los centros de nucleación durante el crecimiento del cristal dándose la formación de islas estables, lo que se conoce como nucleación (fig. I.1.5d).

Las islas individuales continúan creciendo debido a la colisión de más átomos simples que llegan de otros sitios mediante el proceso de brincoteo, lo cual da lugar a un estado de crecimiento (fig.I.1.5e), hasta que llegan a ser demasiado grandes, lo que ocasiona que se junten formando una isla de un gran tamaño. A este estado se le llama estado de coalescencia o de aglomeración (fig. I.1.5g) y puede ocurrir hasta que una gran cantidad de material sea depositada.

Características propicias para los elementos del sistema.

Las características que deben tener cada uno de los elementos del sistema en cuestión son las siguientes [16]:

La solución base debe contar con un solvente compatible con el soluto que ofrezca alta estabilidad de la solución a presión y temperatura ambientes, para facilitar que el rocío se traslade sin descomposición; así mismo se requiere que se den la evaporización del solvente y la sublimación del soluto a una temperatura suficientemente baja comparada con la temperatura de pirólisis, de modo que se asegure una reacción química en fase de vapor.

La elección del sustrato está eslabonada con sus propiedades térmicas, esto es, el sustrato se debe mantener tanto mecánica como químicamente estable a la temperatura en que se realice el depósito. Ahora, viéndolo desde el punto de vista térmico, el sustrato debe tener un punto de fusión alto así como un coeficiente de expansión térmica compatible con el del material depositado. De aquí que (algunas veces)

la morfología y microestructura de la película en su carácter químico y cristalográfico, y las condiciones generales de depósito, sean fuertemente gobernadas por la naturaleza del sustrato. Los sustratos cuyas superficies son amorfas o policristalinas, dan lugar a un depósito policristalino o amorfo. Las películas depositadas en dichos sustratos están compuestas de cúmulos poli o mono cristalinos cuyo diámetro va desde cientos hasta miles de angstroms. En la mayoría de los casos el crecimiento del depósito es más lento si se emplea un sustrato monocristalino que uno policristalino, porque el último ofrece una superficie defectuosa que tiene un número grande de sitios de cristalización. Ahora, se puede lograr un depósito homoepitaxial utilizando un sustrato del mismo material que se va a depositar así como también un depósito heteroepitaxial donde el material se crece sobre un sustrato de diferente material pero cuyos parámetros de red sean similares a los del material a crecer, la mayoría de las epitaxias se dan en sustratos monocristalinos; con estas formas de depósito se obtienen materiales perfectamente texturizados aún cuando son muy delgados. En algunos casos hasta se logra un enrejado cristalográfico ideal en la película depositada, coincidiendo éste con la red del sustrato, es decir, se crea una película monocristalina perfectamente epitaxial.

El único criterio para la selección del gas de transporte es compatibilidad con la reacción que se va a encarar. Dado que la temperatura de reacción es de alguna manera conocida se tiene que la elección del gas está determinada por las consideraciones termodinámicas.

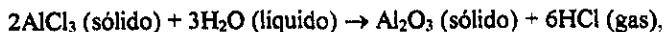
I.2 Condiciones de preparación de películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y aspectos experimentales.

Las condiciones de preparación de las películas fueron las siguientes:

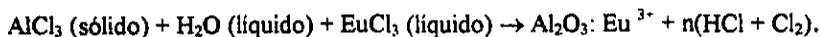
- Distancia atomizador-sustrato de 25cm.
- El gas impulsor a utilizar fue aire filtrado.
- Un flujo de gas impulsor de litros por minuto.
- El flujo de la solución a una razón de 1 l ml/min.

- Las temperaturas a las que se mantuvo el substrato son de 300, 330, 360, 390, 420, 450, 480, 510, y 540°C.
- Los porcentajes atómicos de EuCl_3 que se manejaron en la solución inicial son de 0, 1, 5, 10, 20, 30, y 40 %.
- El solvente empleado fue agua deionizada ($18\text{M}\Omega\text{cm}$)
- Los substratos fueron vidrio "Corning 7059" con dimensiones de 1cm de ancho por 1.5cm de largo.
- Se empleó una molaridad de la solución inicial de 0.05M.
- El tiempo de depósito para cada película fue de cinco minutos.
- El material fuente para obtener Al_2O_3 fue $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con pureza de 99.99% proporcionado por Aldrich, Co.

Idealmente la reacción que se lleva a cabo para obtener el material intrínseco Al_2O_3 fue:



y para la obtención de material impurificado con Eu^{3+} fue:



Capítulo II.

Características Estructurales, Topográficas y de Composición Elemental.

II.1 Generalidades.

Las propiedades específicas (ópticas, eléctricas, etc.) de un material se encuentran directamente ligadas a la composición y estructura del mismo, por lo que es de gran interés llevar a cabo un análisis de él. Existen varias técnicas para analizar la estructura y composición de un material, entre ellas, las que aquí se emplean son: Difracción de rayos-x para la estructura, Microscopía electrónica de barrido para la topografía superficial, Espectroscopía de energía dispersiva, EDS (acrónimos de Energy Dispersive Spectroscopy) y espectroscopía Auger para su composición.

Las estructuras de muestras cuyo volumen es considerable con respecto a su superficie y las de películas delgadas, son categorizadas de la misma forma: no hay una estructura especial para estas últimas. Los catorce tipos de arreglos estructurales que existen son los ya conocidos como redes de Bravais [18].

Las películas depositadas por el método de rocío pirolítico son principalmente policristalinas con un tamaño de grano pequeño o amorfas. Los tamaños típicos del grano para películas oxidometálicas van de 0.1 a 0.2 μm . Cada grano tiene un ordenamiento atómico uniforme.

La microestructura de las películas depende de los parámetros de depósito [16], los cuales determinan la movilidad en la superficie de las gotas esparcidas, la formación de grupos de discos, y el subsecuente proceso de sinterización y de recristalización involucrado en la sobreposición de los discos [14]. No es posible una recristalización si se consideran temperaturas bajas para el depósito ya que la reacción no es completa debido a que no hay la energía necesaria.

El parámetro dominante sobre la microestructura es la temperatura del sustrato durante el depósito de la película delgada, otros como las impurezas utilizadas, los tipos de compuestos, y el radio de cationes y aniones, afectan el tamaño del grano y tienen efectos en la orientación del mismo.

Cuando las condiciones de depósito son óptimas, las películas tienen por lo general alta adherencia, son mecánicamente duras, libres de hoyos, y estables con el tiempo y temperatura.

Cuando se forma una película delgada, se presentan varios tipos de defectos (fig. II.1.1) en la estructura del cristal. Los cuales son inevitables aun en los casos del empleo de refinadas técnicas de depósito.

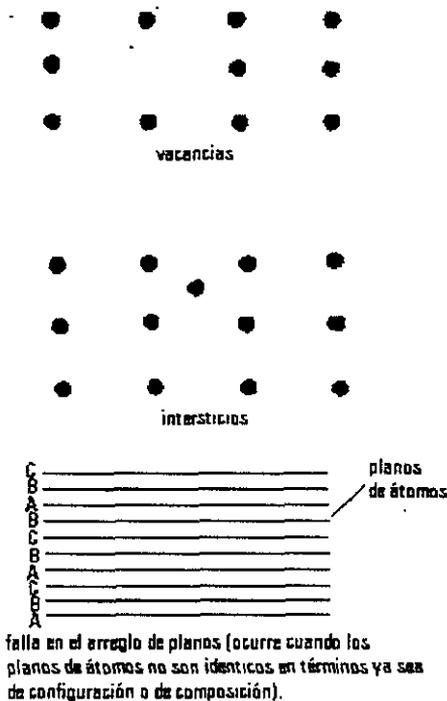


fig. II.1.1. Típicos defectos de red en un sólido.

En la figura anterior se pueden observar el defecto de sitio vacante, que se debe a la falta de átomos en la red; el defecto de posicionado interno, que se da cuando se ponen átomos en lugares no debidos; y el de cadenas de átomos posicionadas en secuencias incorrectas. La razón por la que se presentan dichos defectos es que cuando se tiene un sólido a cualquier temperatura por encima de cero absoluto, no todos sus átomos están vibrando con la energía promedio, algunos tienen una energía cinética mayor en varios órdenes, lo que ocasiona que abandonen su posición media.

II.2 Difracción de Rayos-x.

Como ya se dijo las propiedades eléctricas, mecánicas, químicas, etc. de un material, dependen principalmente de su formación estructural, donde con este término se abarcan las siguientes características: tamaño, perfección, y orientación de los granos que conforman el material. Esta formación estructural es estudiada mediante difracción de rayos-x [19](entre otras técnicas).

No siempre es necesario entender un fenómeno para hacer uso de éste; los rayos-x fueron usados inmediatamente después de su descubrimiento por los físicos, y tiempo más tarde por los ingenieros, quienes se encargaban del estudio de la estructura interna de los cuerpos opacos.

No fue sino hasta principios del siglo XX cuando la naturaleza de los rayos-x fue establecida.

Los rayos-x son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz visible, la única diferencia entre ellas es la longitud de onda, la de los primeros es mucho más corta (rayos-x entre 0.5 y 2.5 Å, luz visible del orden de 4000-7000 Å).

La difracción de los rayos-x puede revelar indirectamente detalles de la estructura interna en un orden de micras.

A principios del siglo XX el físico alemán Von Laue hizo el siguiente razonamiento: si un cristal estuviese compuesto de átomos regularmente espaciados los cuales puedan actuar como centros de dispersión para los rayos-x, y si éstos fueran ondas electromagnéticas cuya longitud de onda fuera del orden de dicho espaciamiento, entonces sería posible que los rayos-x se difractaran por la presencia de un cristal.

Posteriormente se corroboró este razonamiento y con ello se reafirmó la teoría de la naturaleza de los rayos-x, así como la periodicidad en el arreglo atómico dentro de un cristal.

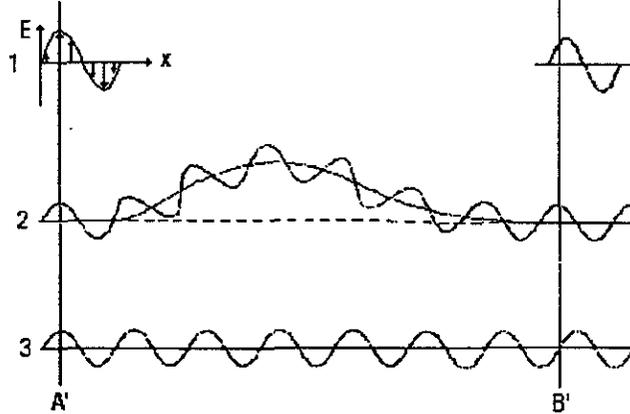


fig. II.2.1 Desfazamiento entre 2 y 3 por diferencia de camino óptico.

La difracción es debida esencialmente a la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas. Para ver esto se tiene el siguiente ejemplo: en la figura II.2.1 se representa un haz de rayos convenientemente polarizado en un plano, para poder dibujar el vector campo eléctrico siempre en un mismo plano. Ahora considérese este haz compuesto por dos partes iguales: rayo 2 y rayo 3, cada uno con una amplitud de la mitad del haz 1, y completamente en fase, esto es, los vectores de campo eléctrico tienen la misma magnitud y dirección en el mismo instante en cualquier punto medido a lo largo de la propagación de la onda. Ahora, si mediante un experimento imaginario se le permite al rayo 3 continuar en línea recta, pero al rayo 2 se le desvía por algunos medios dentro de una trayectoria curva antes de juntarse con el rayo 3, entonces en el frente de onda BB' el vector de campo eléctrico del rayo 2 tiene un máximo valor en el instante mostrado, pero el del rayo 3 es cero. Los dos rayos están fuera de fase. Si se sumaran las dos componentes imaginarias del haz se obtendría ahora el haz 1 con la forma que se muestra en la parte superior derecha de la figura II.2.1. Si las amplitudes de los rayos 2 y 3 fueran de una unidad, entonces la amplitud del haz 1 pasaría de tener dos unidades a tener 1.4 unidades si se asume una variación sinusoidal para el campo eléctrico "E" con respecto a x .

Dos conclusiones que se obtienen de lo expuesto con anterioridad son:

- 1) Diferencias en la longitud del camino a recorrer, originan diferencia de fase.
- 2) La introducción de diferencia de fase origina un cambio en la amplitud.

En la figura II.2.2 se presenta una sección de un cristal cuyos átomos están arreglados en un conjunto de planos paralelos A, B, C, D, ..., normales al plano del dibujo y con un espaciamiento entre ellos d' . Considerando que un haz paralelo de rayos-x, perfectamente monocromático, de longitud de onda λ , incide en el cristal formando un ángulo θ llamado ángulo de Bragg, donde θ es medido entre el haz incidente y los planos del cristal en consideración; se desea saber si el haz es difractado por el cristal, y si así es, conocer bajo qué condiciones. Un haz difractado, puede ser definido como un haz compuesto por un largo número de rayos dispersados reforzándose mutuamente unos a otros. De aquí que la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión que no involucra ninguna nueva clase de interacción entre los rayos x y los átomos. Se sabe que el haz incidente se dispersa en todas direcciones, pero solamente es en una de éstas que los rayos dispersados se encuentran completamente en fase, por lo cual se refuerzan unos a otros para formar el haz difractado.

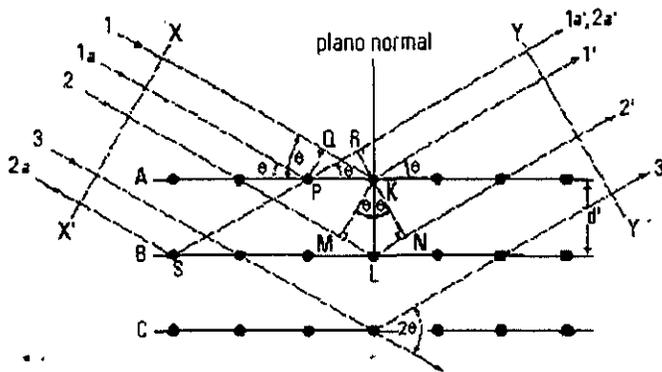


fig II.2.2. Difracción de rayos-x por un cristal

Para las condiciones particulares expuestas en la fig. II.2.2 el único haz difractado que se forma es el que se muestra formando un ángulo θ de reflexión igual a un ángulo θ de incidencia. Considérense

los rayos 1 y 1_a en el haz incidente; ellos golpean a los átomos K y P en el primer plano de átomos, y son dispersados en todas direcciones. Es solamente en la dirección $1'$ y $1'_a$ en la cual éstos se encuentran completamente en fase y son capaces de reforzarse uno a otro, debido a que la longitud del camino recorrido entre los frentes de onda XX' y YY' es igual a

$$QK - PR = PK\cos\theta - PK\cos\theta = 0.$$

De manera similar, los rayos dispersados por todos los átomos en el primer plano paralelos en dirección a $1'$ están en fase y contribuyen favorablemente a la formación del haz difractado. Esto será individualmente cierto para todos los planos, lo cual lleva a encontrar la condición de reforzamiento de rayos dispersados por átomos en distintos planos. Los rayos 1 y 2 por ejemplo, son dispersados por los átomos K y L, y la diferencia de camino recorrido por los rayos $1K1'$ y $2L2'$ es

$$ML + LN = d'\text{sen}\theta + d'\text{sen}\theta.$$

Esta es también la diferencia de camino recorrido para la sobreposición de los rayos dispersados por los átomos S y P en la dirección que se muestra, debido a que no existe diferencia de camino entre rayos dispersados por S y L o P y K. Los rayos $1'$ y $2'$ estarán completamente en fase si existe una diferencia de camino recorrido igual a un número entero de veces la longitud de onda, es decir, si

$$n\lambda = 2d'\text{sen}\theta.$$

Relación propuesta por W. L. Bragg conocida como "Ley de Bragg".

Dos hechos geométricos que hay que tener siempre en cuenta para aplicar la ley de Bragg son:

1) El haz incidente, la normal al plano de reflexión, y el haz difractado siempre se encuentran en un mismo plano.

2) El ángulo entre el haz difractado y el haz transmitido es siempre 2θ . Este ángulo es conocido como el ángulo de difracción, y es el que se mide experimentalmente.

A n se le llama orden de reflexión y su valor está acotado superiormente por $2d'/\lambda$ pues $\text{sen}\theta$ no puede exceder la unidad. De aquí que para valores dados de λ y d' pueden existir varios ángulos $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ a los cuales la difracción puede ocurrir, dichos ángulos corresponden a $n=1, 2, 3, \dots$. En el primer orden de reflexión ($n=1$) los rayos dispersados $1'$ y $2'$ de la figura II.2.2 podrían diferir en camino recorrido por una longitud de onda, los rayos $1'$ y $3'$ por dos, los rayos $1'$ y $4'$ por tres, y así sucesivamente a través de todo el cristal. Los rayos dispersados por todos los átomos en todos los planos están completamente en fase reforzándose unos a otros (interferencia constructiva), formando un haz difractado en la dirección mostrada. Mediante la cantidad de ángulos de incidencia, a los cuales se pueda obtener un haz difractado (llamados máximos) se puede inferir el valor de la distancia interplanar d' de la manera siguiente:

$$d' \geq (n\lambda/2).$$

Se puede determinar el espaciamiento interplanar para ciertos planos de uno de los cristales que componen la película si se hace incidir un haz de rayos-x con una longitud de onda conocida a un ángulo de incidencia también conocido. El difractómetro de rayos-x es el aparato utilizado para llevar a cabo un análisis de este tipo. Éste se muestra en la figura II.2.3.

El funcionamiento de este aparato es el siguiente: el haz de rayos x proviene del tubo T, a éste se le da cierta orientación de tal manera que incida en la película C, que puede ser rotada sobre el eje de rotación O, lo que ocasiona una variación en el ángulo de incidencia. D es una cámara de ionización que se encarga de medir la intensidad del haz difractado en el momento en el que gira la película sobre el eje de rotación. Debe tenerse en cuenta que mientras el ángulo de incidencia del haz es θ , el ángulo al cual D está tomando la intensidad del haz difractado es 2θ . Toda la información recabada por el aparato se expone en un difractograma, del cual se hace un análisis comparativo con tablas

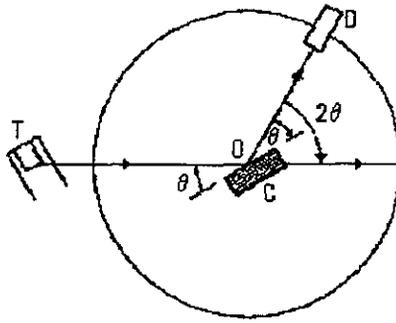


fig. II.2.3. Difractómetro de rayos-x.

ya establecidas, obteniendo de aquí, la identidad de los tipos de planos autores de la difracción para una región de la película en particular (la puesta en análisis).

La difracción medida por el espectrógrafo de rayos-x en varios ángulos $2\theta_1, 2\theta_2, 2\theta_3, \dots$ puede ser originada por una sección de planos del tipo (100) posicionando el haz incidente en los ángulos correctos $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ y de esta manera se producen respectivamente reflexiones de primer, segundo, tercero, ,n-ésimo orden. La reflexión también puede ser producida por los planos (110), (111), (213). Para identificar el tipo de planos que está generando la difracción [19,22] se tiene una relación que es el resultado de la combinación de la ley de Bragg con la ecuación del espaciamiento entre los planos, esta última depende del tipo de cristal del que se esté hablando. Por ejemplo, si el cristal es cúbico, se tiene:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

y

$$(1/d^2) = [(h^2 + k^2 + l^2)/a^2]$$

Al combinar estas ecuaciones se obtiene:

$$\sin^2 \theta = [(\lambda^2 / 4a^2)] (h^2 + k^2 + l^2)$$

Esta sería la ecuación que da la información sobre todos los posibles ángulos de Bragg a los cuales puede ocurrir la difracción para los planos (hkl), para una longitud de onda λ del haz incidente conocida y un cristal cúbico cuyo tamaño de la celda unitaria es a .

Si el cristal es tetragonal, con ejes a y c , la ecuación correspondiente para éste es:

$$\text{sen}^2\theta = [\lambda^2/4] [((h^2+k^2)/a^2) + (l^2/c^2)]$$

de esta manera se pueden obtener las distintas ecuaciones, para los distintos sistemas de cristales [19].

En conclusión, la dirección de la difracción está determinada solamente por la forma y el tamaño de la celda unitaria.

Cuando los átomos no se encuentran en un arreglo regular periódico, sino que se encuentran de manera independiente, cualquier par de rayos difractados por ellos puede tener una diferencia de fase cuyo valor esté entre cero y una longitud de onda. Bajo estas condiciones no se da interferencia constructiva ni interferencia destructiva, y se tiene que la intensidad del haz difractado en una dirección preferente es simplemente la suma de las intensidades de todos los rayos difractados en esa dirección; es decir, si N fuera el número de rayos cada uno con una amplitud A , esto es, con una intensidad A^2 , entonces la intensidad del haz difractado es NA^2 .

Ahora, para los rayos del haz difractado por los átomos de un cristal en la dirección que satisface la Ley de Bragg, se tiene que todos ellos se encuentran en fase, por lo que la amplitud del haz sería NA , y su intensidad N^2A^2 . La intensidad en este caso es N veces mayor que la del haz anterior.

En la figura II.2.2 se nota que la difracción de rayos-x por cristales es bastante similar a la reflexión de luz visible por espejos, debido a que en ambos casos el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Es por esto que se puede hacer referencia a los planos de átomos como pequeños espejos los cuales "reflejan" los rayos-x.

La difracción y reflexión difieren en los siguientes aspectos:

1) El haz difractado por un cristal está formado por rayos dispersados, por todos los átomos del cristal que se encuentran en la trayectoria del

haz incidente, mientras que la reflexión de la luz visible solamente ocurre en una superficie.

2) La difracción de un haz monocromático de rayos-x ocurre solamente para ciertos ángulos que satisfacen la ley de Bragg, mientras que la reflexión de la luz visible ocurre para cualquier ángulo de incidencia.

3) La intensidad del haz de luz visible reflejado es aproximadamente de un 100% comparado al de incidencia, pero la intensidad del haz de rayos-x difractado es demasiado pobre comparada con la del haz de incidencia.

Teniendo en cuenta estas diferencias se puede hablar de planos reflectores aún cuando se refiera a planos difractores. Otro aspecto es que los rayos-x pueden ser totalmente reflejados por un sólido actuando éste como un espejo si el ángulo de incidencia es menor de un grado.

II.3 Microscopía Electrónica de Barrido. Topografía superficial.

El microscopio electrónico de barrido lo contruyó el físico alemán Manfred von Ardenne en 1938 (fig.II.3.1). Con este aparato se forman imágenes de la superficie de la muestra tomando en cuenta hasta los detalles más profundos [21], ya que su profundidad de foco es mucho mayor que un microscopio óptico, razón por la cual esta técnica da una impresión más real de la tridimensional. Es por esto que el análisis de una muestra mediante microscopía electrónica de barrido es muy útil para el estudio de sus características morfológicas y topográficas de la muestra. La profundidad de foco es la distancia a lo largo del eje óptico del microscopio que se puede mover la muestra sin que su imagen sea borrosa.

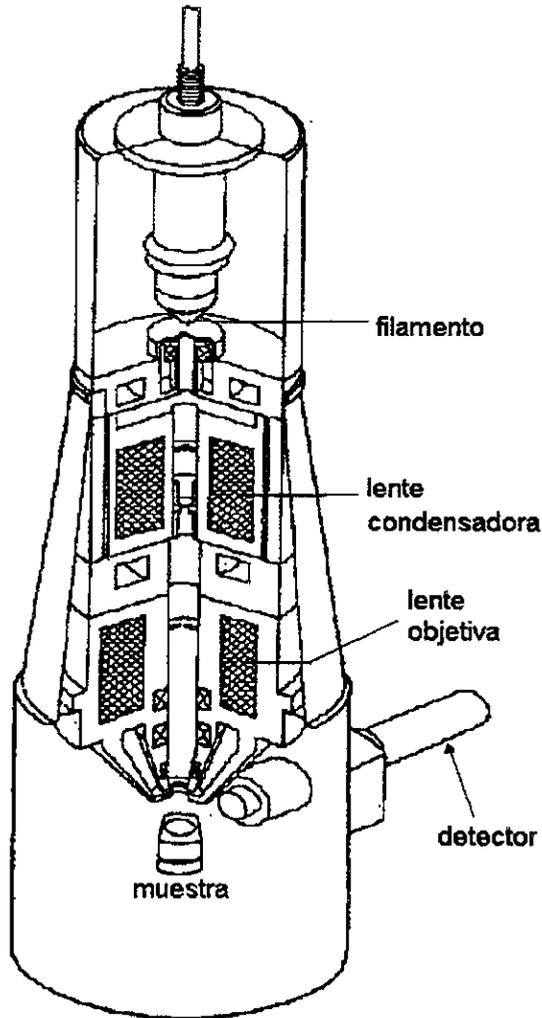


fig. II.3 1 columna de un microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido se basa como su nombre lo dice en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de alta energía con sección transversal de radio promedio ya sea de $20\mu\text{m}$ o $30\mu\text{m}$ o $50\mu\text{m}$, esto para después formar una imagen punto a punto de ella. Este proceso se ilustra con la ayuda de la figura II.3.2. Suponiendo que se tiene una superficie a la que se bombardea con electrones. Los

electrones emitidos en un punto son recolectados mediante detectores apropiados y se utilizan para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos (monitor de TV) de tal manera que se establece un mapeo entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. Haciendo lo anterior repetidas veces la imagen punto a punto así formada representa las características topográficas de la superficie. Por lo que la imagen en la pantalla de televisión del microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación, de igual forma que la imagen de un microscopio óptico metalográfico es un mapa de la luz reflejada de la superficie. En la figura II.3.3 se muestra una foto mediante microscopía de barrido.

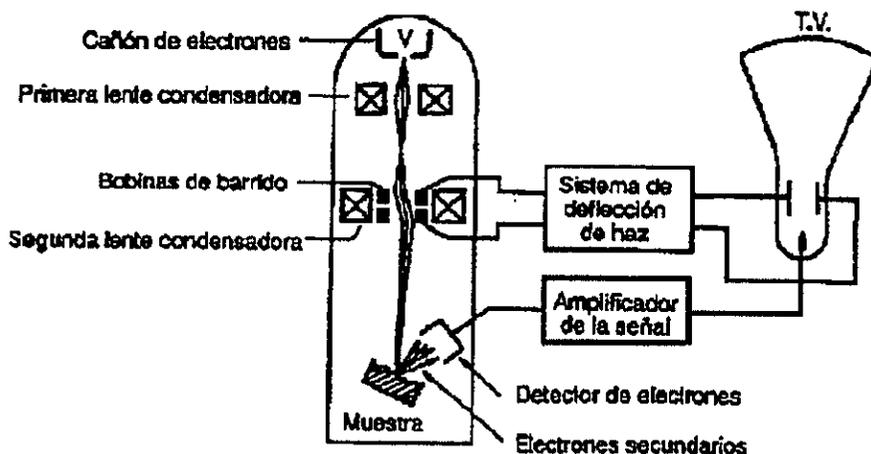


fig. II.3.2 modo de formación de imagen en un microscopio electrónico de barrido.

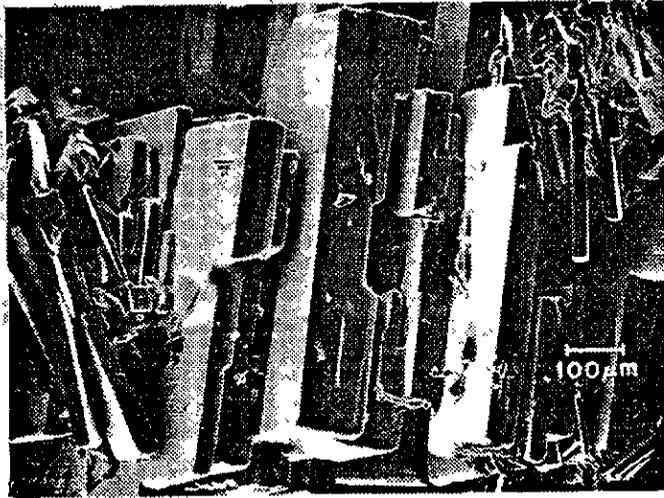


fig. II.3.3 imagen típica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido ofrece una resolución de 100nm con una profundidad de foco de 200µm.

II.4 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy), y espectroscopía Auger. Composición.

En el año de 1913 Bohr publica sus trabajos sobre el átomo excitado y la constitución de átomos y moléculas, en donde hace ver que las líneas espectrales de un átomo excitado son transiciones electrónicas entre varios niveles de energía de los electrones en torno a su núcleo atómico. Simultáneamente, Moseley estudió los espectros de rayos-x producidos por los elementos desde el calcio hasta el zinc y encontró que la frecuencia de las líneas de emisión es proporcional al cuadrado de la carga de los núcleos. Ésto sólo pudo ser comprendido por la teoría del átomo de Bohr. Además Moseley había mostrado que el espectro del latón contiene los espectros del cobre y del zinc, mostrando así que la composición química puede ser determinada con la ayuda del espectro de rayos-x.

Según el modelo atómico de Bohr, un átomo puede ser concebido como un núcleo masivo de carga positiva, alrededor del cual los

electrones de carga negativa giran en órbitas y tienen energías discretas, éstas últimas se asocian a niveles de energía nombrados con las letras K, L, M, N, etc. ordenadas de la más cercana a la más alejada al núcleo.

Cuando se suministra energía a un átomo mediante un electrón altamente acelerado o por un fotón rico en energía, un electrón de ese átomo puede ganar lo que ocasiona un brinco de un nivel energético inferior a uno superior (estado excitado), al ocurrir esto se genera un hueco que tiende a ser ocupado por un electrón de un nivel más externo. El átomo excitado regresa a su estado base en una serie de pasos o brincos, un electrón de ese átomo pasa así de un nivel de energía más alto a uno más bajo, liberando su exceso de energía en forma de una onda electromagnética llamada fotón, cuya longitud de onda se encuentra determinada según la índole de la molécula y de la excitación. En esta sección se fija interés en los fotones correspondientes a longitudes de onda entre 0.01 y 20 Å llamados rayos-x. La energía del fotón emitido es característica del número de átomos del elemento emisor así como de la transición electrónica particular que tuvo lugar dentro del átomo. Midiendo la energía o la longitud de onda de la radiación emitida, puede ser identificado el elemento particular.

El análisis por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) se hace bombardeando la muestra con un haz de electrones de alta energía, en este proceso los elementos de la muestra son excitados para que emitan su radiación de rayos-x característica, consecuencia de un rearrreglo de la distribución electrónica en ésta. El espectro de esta radiación secundaria consiste en varias líneas las cuales son estudiadas mediante un sistema analizador que se compone de un diodo de silicio impurificado con litio, acoplado a un analizador multicanal. Dicho sistema permite detectar la intensidad de los rayos-x mediante una corriente eléctrica que se genera en el diodo, debida a la creación de pares de conducción cuando el haz de rayos-x incide sobre éste, teniendo en cuenta que la corriente es proporcional al número de fotones incidentes. El analizador multicanal separa las diferentes líneas del espectro que pueden corresponder al mismo componente provenientes de transiciones entre distintos grupos, o a los distintos componentes de la muestra.

En la figura II.4.1 se ilustran las más importantes transiciones electrónicas que se pueden llevar a cabo.

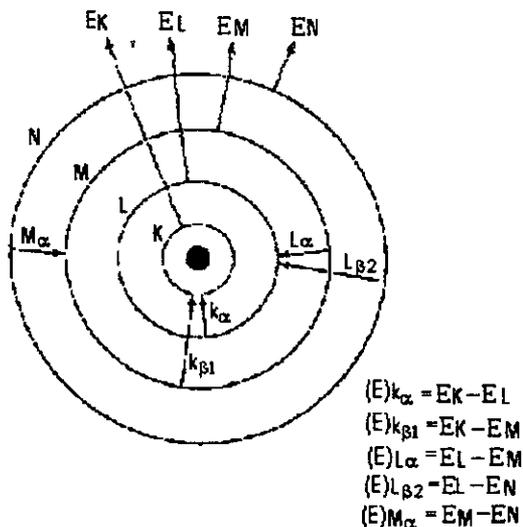


fig. II.4.1. Transiciones que dan lugar a rayos-x

En la figura se observa que cuando un electrón del nivel de energía k es expulsado, aparece un hueco positivo en dicho nivel de energía lo cual trae como consecuencia un átomo inestable. La configuración de un átomo se reacomoda mediante una transición (simple o múltiple) de electrón(es) proveniente(s) de un nivel o niveles de energía mayores que el nivel energético k ; por ejemplo: cuando un electrón es expulsado del nivel k , el hueco que dejó es ocupado por un electrón proveniente del nivel L , a su vez el hueco que queda en el nivel L es ocupado por otro electrón del nivel M , de esta manera el proceso continua hasta que el átomo se vuelve estable. Cada vez que un electrón salta de un nivel de energía mayor a uno menor, se libera energía en forma de un fotón de rayos x cuya longitud de onda λ está dada por:

$$\lambda = c(1/\nu) \quad \text{donde} \quad \nu = (E_f - E_i)/h$$

donde $E_f - E_i$ es la energía asociada a la transferencia electrónica de un nivel de energía inicial E_i a uno final E_f , h la constante de Planck, y ν la frecuencia.

La energía de un electrón situado en el átomo depende del nivel en que se encuentre, mientras más cercano al núcleo, menos energía tendrá dicho electrón. Los niveles de energía se dividen en grupos, dicha división se debe a los valores que puede tomar el vector $J = l + s$, donde l es el momento angular y s el spin o autogiro. Con esto se puede hablar de un grupo K, tres grupos L que se denotan LI, LII y LIII, y cinco grupos M denotados por MI, MII, MIII, MIV, y MV.

Dependiendo del material que compone a la muestra, las transiciones que dan origen al mayor porcentaje de fluorescencia en ésta son las denominadas $K\alpha$, que se dan entre el grupo K y los grupos LII y LIII, que trae como consecuencia picos más altos en la gráfica intensidad I vs longitud de onda λ , que cualquier otra transición.

Un análisis cualitativo de la muestra mediante EDS, determina la composición de ésta, y un análisis cuantitativo proporciona la concentración relativa de los elementos que componen la muestra, gracias a que la intensidad de la radiación emitida por la muestra es proporcional a la concentración del elemento. Existen patrones bastante precisos ya establecidos, con los cuales se comparan los obtenidos para hacer el análisis químico de la muestra.

En la técnica EDS la energía del electrón incidente es gastada en dos procesos: arrancar al fotoelectrón de su núcleo respectivo, y suministro de energía cinética al fotoelectrón. Lo anterior cumple el balance energético siguiente :

$$h\nu = A + (mv^2/2)$$

donde A es la función trabajo de la muestra. Para obtener fluorescencia de rayos x, es necesario que la energía del electrón incidente sea mayor que la energía del nivel donde se encontraba el fotoelectrón emitido.

El salto de un electrón de un nivel de energía superior a uno inferior no siempre está asociado con la emisión de un fotón de rayos-x. Si n representa el número total de fotones absorbidos, y g el número de transiciones asociadas con la emisión de un fotón de rayos-x, entonces

el resto (n-g) representa los casos en los que no hay emisión de rayos-x. La fluorescencia producida W se define como:

$$W=g/n$$

El resto (n-g) de transiciones, resulta en la emisión de electrones de Auger.

La espectroscopía electrónica Auger [24] permite el estudio de la composición de la superficie de los sólidos, detecta todos los elementos excepto helio e hidrógeno con una sensibilidad hasta de 0.1 por ciento de monocapa atómica, cuantifica la concentración relativa de los elementos con un error típico de veinte por ciento. Como fuente de excitación se usa un haz de electrones, aunque también se pueden usar iones o rayos-x, con energía entre 1000 y 5000 eV. La medición se hace mediante la colección y análisis en energía de los electrones que surgen de la muestra como resultado de dicha excitación. Dentro del conjunto de los electrones colectados se encuentran los que provienen de la transición electrónica Auger, que ocurre solo a ciertas energías características de cada elemento. De hecho, las energías de los electrones Auger están entre 50 y 1000eV.

Después de ionizarse el nivel interno de un átomo, un electrón de su nivel superior baja a un nivel más interno desexcitando al átomo, entregando la energía que libera a otro electrón que está muy cerca de la capa más alejada del núcleo, al adquirir éste la energía sale expulsado hacia el vacío sin pérdida de energía, a este electrón se le llama electrón Auger. Éstos pueden escapar solo de los átomos que se encuentran entre 1 y 2 nm debajo de la superficie del material en análisis.

Con esta técnica se pueden obtener perfiles de concentración como función de la profundidad, bombardeando la superficie simultáneamente con un haz iónico Ar^+ con energía entre 500 y 2000 eV, lo que remueve de una manera secuencial el material de la superficie y permite ir analizando la nueva superficie expuesta.

La espectroscopía electrónica Auger se realiza en un microscopio electrónico de barrido siempre y cuando éste tenga acoplado un dispositivo electrónico especial que analice las velocidades de los

electrones Auger para extraer su señal de la señal general de los electrones secundarios.

Capítulo III.
Propiedades Ópticas.

III.1 Generalidades.

Un material luminiscente es aquel que convierte cierto tipo de energía en radiación electromagnética del intervalo óptico (10^3 nm, 10^6 nm). Dicha radiación está usualmente en el espectro del visible (400-700) nm, pero también puede estar en otras regiones, tales como la del ultravioleta o la del infrarrojo.

Los materiales luminiscentes consisten en una red huésped y centros luminiscentes incorporados a ella llamados activadores, por ejemplo: en el NaCl: Eu la red es NaCl y los activadores son iones de Eu.

El fenómeno de luminiscencia en un material reside en la emisión de luz de éste como consecuencia de una absorción previa de energía, provocando el paso de algunos iones de su estado base a un estado excitado (ver fig. III.1.1), que al regresar al estado base liberan energía en forma de ondas electromagnéticas.

La energía puede ser absorbida por el activador, por otro tipo de ion agregado (coactivador), o por la red huésped; en cualquier caso, ellos transmiten esa energía o parte de ella al activador.

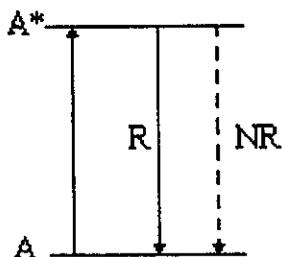


fig. III.1.1. Diagrama esquemático de los niveles de energía para un ion. A^* es el estado excitado del ion y A es el estado base, R indica una transferencia radiativa de energía y NR no radiativa, del estado A^* al A .

Las transiciones electrónicas causantes del fenómeno de luminiscencia, dependen del material que se esté excitando y éstas solamente involucran a los electrones más externos que orbitan alrededor del núcleo atómico. Existen pocos materiales en los que se llevan a cabo estas transiciones y que a su vez proporcionen alta eficiencia. Ahora, el sentido realmente práctico de la luminiscencia es el de tener la capacidad de transformar formas invisibles de energía en luz visible. Dependiendo de la forma en que se suministre la energía de excitación al material, el

proceso se denominará: 1) Fotoluminiscencia: cuando la excitación ocurre con fotones; 2) Catodoluminiscencia: cuando la excitación se hace por medio de rayos catódicos o electrones energéticos; 3) Electroluminiscencia: cuando la excitación ocurre por medio de un voltaje aplicado (y consecuentemente un campo eléctrico) a la sustancia luminiscente; 4) Triboluminiscencia: cuando la excitación ocurre por medio de energía mecánica (trituration), y 5) Quimioluminiscencia: cuando la energía de excitación proviene de una reacción química. Sea cual fuere la causa de la excitación, la luminiscencia se caracteriza por su elevado rendimiento energético, dado que no es acompañada de emisión de calor (de ahí el nombre de luz fría que se da a veces a la luz así producida).

Ejemplos del fenómeno luminiscente se pueden ver a diario en: lámparas de fluorescencia (de forma tubular), pantallas de televisores, luces emitidas por los juegos artificiales, componentes del jabón usado para lavar ropa, etc.

El tiempo que dura la emisión de luz (proveniente del material luminiscente) una vez suspendida la excitación, lleva a clasificar a la luminiscencia en función de éste. Cuando el tiempo para que la intensidad inicial de la emisión decaiga a $1/e$ de su valor original es del orden de 10^{-3} segundos o menor, el proceso luminiscente se denomina fluorescencia; cuando este tiempo es mayor que 10^{-3} segundos llegando en ocasiones hasta horas de duración, el nombre que recibe el fenómeno luminiscente es fosforescencia.

Los sistemas luminiscentes se clasifican en tres grandes categorías [25]: 1) Sistemas en los cuales la absorción y la emisión de la energía ocurren en el mismo centro; 2) Sistemas en los que la absorción de energía ocurre en un centro y la emisión ocurre en otro, y 3) Sistemas en los cuales el proceso anterior ocurre mediante el movimiento de portadores de carga.

III.2 Luminiscencia.

El fenómeno luminiscente se puede apreciar utilizando un diagrama configuracional [25,26,28] (ver fig. III.2.1), donde la ordenada representa la energía del sistema para los estados base y excitado del centro luminiscente, que incluye las condiciones iónicas y electrónicas

que existen; y la abscisa, la “coordenada configuracional” que especifica la configuración iónica alrededor del centro luminiscente.

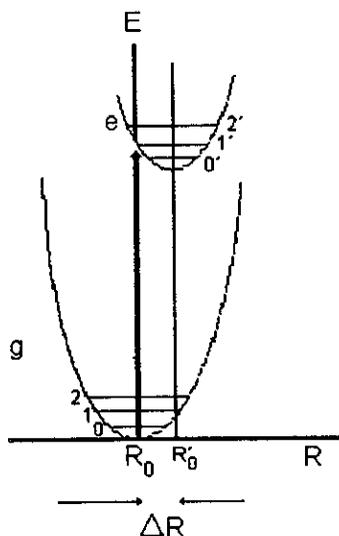


fig. III.2.1. Diagrama configuracional. El estado base g tiene la distancia de equilibrio R_0 ; y algunos niveles vibracionales permitidos son $v = 0, 1, 2$. El estado excitado e tiene una distancia de equilibrio R'_0 ; y algunos niveles vibracionales permitidos son $v' = 0, 1, 2$. El corrimiento de las parábolas es $\Delta R = R'_0 - R_0$.

Una suposición básica en la construcción de un diagrama configuracional es que las fuerzas que unen al centro luminiscente con los iones de su alrededor en el sólido obedecen la ley de Hooke, por lo cual se toma a la energía E como una función cuadrática del desplazamiento R con respecto a la posición de equilibrio R_0 :

$$E = (1/2)k(R - R_0)^2$$

de ahí la forma parabólica de las curvas mostradas en el diagrama configuracional; los valores de k y R_0 son diferentes para el estado excitado e que los del estado base g , debido a que en el estado excitado el enlace químico es más débil que en el base. Mediante la mecánica cuántica se obtienen los niveles de energía

$$E_v = (v + 1/2)h\nu$$

mostrados en la figura III.2.1 para $v=0, 1, 2$ en el estado g, y $v'=0, 1, 2$ en el estado e (problema del oscilador armónico). Las funciones propias para estos valores propios son conocidas [20,32] e indican que la probabilidad de encontrar al sistema en R_0 para el valor $v=0$ es máxima mientras en los estados para valores grandes de v , la probabilidad de encontrar al sistema es máxima en valores R mayores o menores que R_0 , como se muestra en la figura III.2.2.

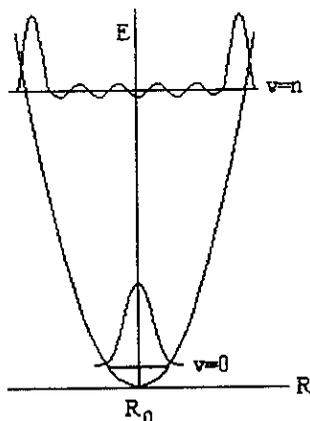


fig. III.2.2. La función de onda vibracional para el estado de vibración mas bajo ($v=0$) y para uno superior ($v=n$)

Utilizando el diagrama configuracional de la figura III.2.1, el fenómeno luminiscente se explica de la forma siguiente: R_0 es la posición de equilibrio para el estado base del centro luminiscente, si éste absorbe energía pasa al estado excitado en la posición A_1 . Se dibuja la transición $R_0 \rightarrow A_1$ en vertical, porque se supone que la excitación electrónica ocurre en un tiempo pequeño comparado con el necesario para que el núcleo del centro luminiscente se mueva apreciablemente en la red (principio de Franck-Condon). Después de que el centro ha alcanzado el estado A_1 , se relaja hacia la posición de equilibrio representada por R'_0 y cede su exceso de energía en forma vibracional a la red del sólido (como fonones), entonces puede regresar al estado base en la posición A_2 por medio de la emisión de energía electromagnética (emisión de luz). Una vez en A_2 , el centro se relaja hacia la posición de equilibrio R_0 y cede de nuevo su energía (en exceso) en forma fonónica.

Como se observa, la energía emitida en forma de fotones por el centro luminiscente es siempre menor que la absorbida, a esta diferencia de energía se le conoce como corrimiento de Stokes y se debe a la cesión de energía por el centro, tanto en el estado excitado cuanto en el base, a la red cristalina. Por eso, en un proceso fotoluminiscente, la longitud de onda de la luz emitida por el material es mayor que la de la luz utilizada como fuente de excitación, gracias a lo cual se puede transformar luz invisible en visible.

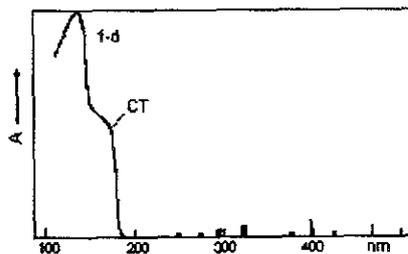
Así como existen sistemas en que la absorción y la emisión ocurren en el mismo centro luminiscente, también los hay en que la absorción se logra en un centro y la emisión en otro. La energía que fluye entre el centro de absorción y el emisor se puede transferir de varias formas [29] tres de ellas son: fotoconductividad, reabsorción radiativa, y transferencia no radiativa.

La fotoconductividad se debe al acarreo de energía y carga mediante el viaje de pares libres electrón-hueco en el sólido, creados por la radiación iónica a la que es expuesto el material.

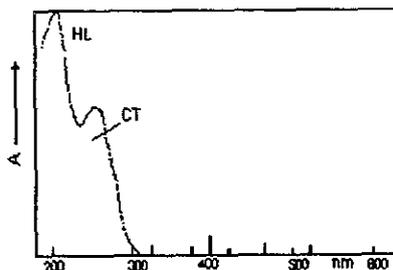
La reabsorción radiativa se debe a que el centro A absorbe cierta energía pasando así a un estado excitado y al desexcitarse emite un fotón real que es absorbido por otro centro que puede ser idéntico a A o bien un centro emisor E, el cual se excita como consecuencia.

La transferencia no radiativa sucede en ausencia de transporte de carga. Aquí el proceso de transferencia de energía entre A y E puede visualizarse por un proceso resonante mecánico-cuántico basado en el intercambio de un fotón "virtual". Esto puede llevarse a cabo mediante la interacción del tipo multipolo-multipolo entre A y E, o bien por una relación del tipo de intercambio.

Una condición importante para que se realice una transferencia radiativa o no radiativa entre el centro absorbedor A y el centro emisor E es que el espectro de emisión de A traslape al espectro de absorción de E. Cuan mayor sea este traslape, mayor será la probabilidad de que se lleve a cabo la transferencia, así como la eficiencia de la misma. Otra condición es la distancia de separación entre los centros de absorción A_i y los de emisión E_i , si esta distancia es mayor de 30\AA la transferencia de energía difícilmente puede producirse, aún habiendo un traslape significativo entre el espectro de emisión de A y el de absorción de E.



a



b

fig. III.2.3 Espectros de absorción a) espectro de absorción para el YF_3 dopado con Eu^{3+} . Las indicaciones CT y f-d representan la transferencia de carga $\text{Eu}^{3+}-\text{F}^-$ y las transiciones del Eu^{3+} $4f^6-4f^65d$ respectivamente. b) espectro de absorción del Y_2O_3 dopado con Eu^{3+} , las líneas verticales semiborrosas representan transiciones entre los niveles $4f^6$ del Eu^{3+} . CT es la transición debido a la transferencia de carga $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ y HL se debe a la absorción de la red huésped Y_2O_3 .

Para conocer las transiciones electrónicas responsables de la emisión de luz por un material, se deben conocer sus espectros de absorción y de emisión [27]. El espectro de absorción no es más que una gráfica que relaciona la intensidad con la que absorbe energía el material en función de la longitud de onda de la energía suministrada (ver figura III.2.3), apoyándose en ésta podemos saber cuál es la parte del material responsable de la absorción energética de cierta longitud de onda y las transiciones que se llevaron a cabo debido a dicha absorción. En la figura III.2.3b se puede observar que el espectro cuenta con líneas estrechas de intensidad débil, dos bandas anchas con máximos aproximadamente en 250 nm y 200 nm las cuales representan que el material absorbe muy bien la energía cuya longitud de onda esté entre 250 y 200 nm. La banda cuyo máximo se encuentra en 200 nm se asocia a la red huésped Y_2O_3 , debido a que en el espectro de absorción del Y_2O_3 se encuentra esta

banda. Por lo anterior, las líneas, así como la banda centrada en 250nm se debe al Eu^{3+} cuando se encuentra en Y_2O_3 , si se varía la red huésped se cambian los alrededores del centro luminiscente ocasionando un cambio en sus propiedades ópticas [26], obteniéndose un espectro de absorción distinto (ver figura III.2.3a). El espectro de emisión es la gráfica que relaciona la intensidad de la luz emitida por el material con su longitud de onda (ver figura III.2.4), esto es, nos dice que tipo de luz está emitiendo el material y la intensidad de ésta, cuando se le excita con energía de una sola longitud de onda. Mediante este espectro es posible obtener información sobre las transiciones que se dieron para la desexcitación electrónica.

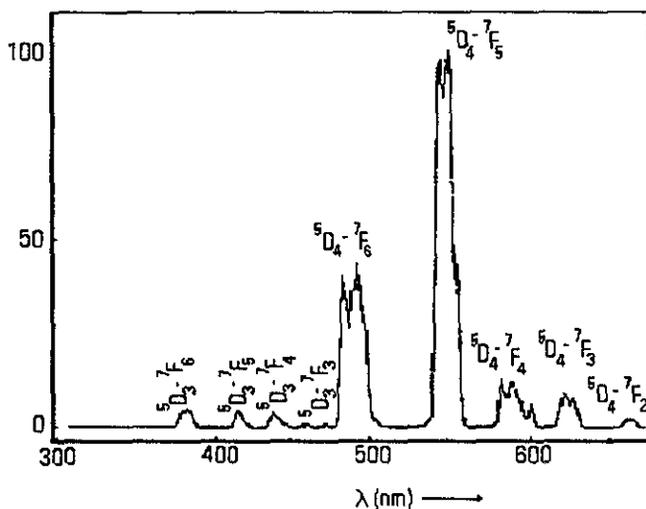


fig. III.2.4. Espectro de emisión (intensidad relativa vs longitud de onda) del Tb^{3+} en el material GdTaO_4 dopado con Tb^{3+} , donde se encuentran señaladas las transiciones que dieron lugar a las emisiones en cada longitud de onda.

La forma del espectro de absorción de un material se puede explicar mediante un diagrama configuracional (ver figura III.2.5). Ya que la probabilidad de que la transición se inicie en el estado de

vibración más bajo ($n=0$) es mayor y disminuye a medida que n es mayor, se tiene que el máximo de absorción de energía se da en $R=R_0$ y el ancho de la banda de absorción se debe a las transiciones entre el estado base con $n=0$ con R distinto de R_0 y el estado excitado con $n=n'$. Como la probabilidad de que el sistema esté en el estado base con $n=0$ es mucho mayor a que esté en $n>0$, se desprecia la contribución al ancho de la banda de absorción debido a las transiciones del estado base donde $n>0$ y R distinto de R_0 o con muy poca probabilidad igual que R_0 , con el estado excitado con $n=n'$, aunque que a temperaturas altas estas son las más probables.

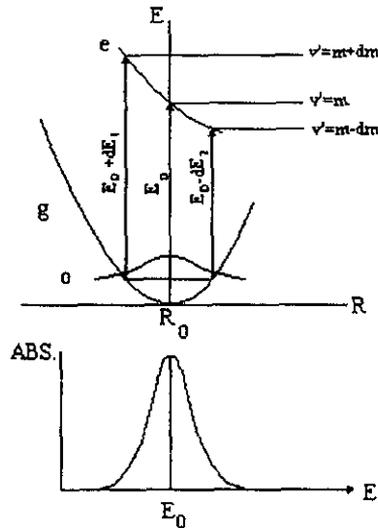


fig. III.2.5. Las transiciones ópticas entre dos parábolas que tienen un desfazamiento ΔR en un diagrama configuracional corresponde a una banda de absorción en el espectro de absorción, donde el ancho de la banda está directamente ligado con el desfazamiento de las parábolas.

Ahora, el ancho de la banda de absorción informa qué tan grande es el valor del corrimiento de Stokes

$$\Delta R = R_0' - R_0$$

y con el apreciar la diferencia del enlace químico del estado excitado con el del estado base, en el caso que $\Delta R=0$ se tiene que el ancho de la banda de absorción desaparece quedando solamente una línea vertical correspondiente a la transición entre $n=0$ y $n'=0$, a ésta se le llama transición no fonónica con un acoplamiento spin-órbita [28,32] débil,

cuando $\Delta R > 0$ se le llama sistema de acoplamiento intermedio, y a $\Delta R \gg 0$ sistema de acoplamiento fuerte.

No todas las transiciones electrónicas son permitidas [28,32], dos importantes reglas de selección son: no pueden existir transiciones entre niveles con diferente spin S , y tampoco entre niveles de la misma paridad. En los sólidos las reglas de selección rara vez son consideradas como absolutas.

Los lantánidos (tierras raras) tienen la misma configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^0 6s^2$ y se caracterizan por su incompletitud de la subcapa $4f$. La adición de electrones $4f$ no tiene efecto realmente sobre las propiedades de los lantánidos, que están determinadas por los electrones exteriores principalmente. De aquí que la red huésped no influya mucho en las transiciones electrónicas.

Obteniendo del espectro de absorción de un material dopado con alguna tierra rara y conociendo el espectro de absorción de la red sin doparla, se sabe la parte del espectro correspondiente a este ion de tierra rara cuando se encuentra en esta red, esto es, la energía que absorbe, que junto con sus niveles de energía¹ hacen posible conocer las transiciones que en él se llevan a cabo hasta llegar a un estado excitado. Complementando esto con el espectro de emisión se obtiene información sobre las transiciones por las cuales alcanza su estado base y el carácter de estas (fonónicas o radiativas); así como también un valor mucho más aproximado para el corrimiento de Stokes ΔR .

La descripción clásica del fenómeno luminiscente que se ha venido manejando, en ocasiones no se ajusta demasiado a lo que se ve en los espectros de emisión, un ejemplo claro de esto es el de $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6: \text{Te}^{4+}$ a una temperatura de 4.2K que se muestra en la figura III.2.6, donde claramente se ve que presenta una estructura que consiste en un largo número de líneas equidistantes que corresponden a un modo de vibración del estado base. Por otras técnicas se obtiene que el modo de vibración no es uno en el cual todos los enlaces metálicos se expanden y se contraen en fase; de hecho, es un modo en el que el octaedro luminiscente TeCl_6^{2-} es tetragonalmente distorsionado durante la relajación electrónica en el estado excitado que sufre el centro después de la absorción (ver figura III.2.7), y durante la relajación después de la emisión este vuelve al estado que tenía antes de la deformación, por esto

¹ Consultar apéndice I.

la coordenada configuracional que se debe tomar es con este modo de vibración. Se deben tomar en cuenta todos los modos de vibración en la coordenada configuracional para tener una mejor aproximación, más se toma solo el modo dominante por simplicidad y porque esta ya es una buena aproximación.

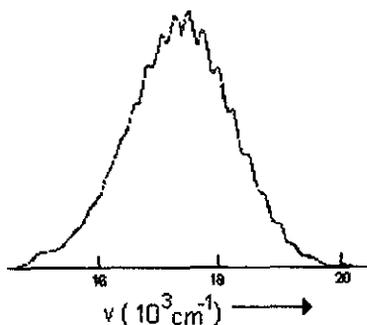


fig III 2.6. Espectro de emisión del CS_2SnCl_6 dopado con Te^{4+} , a una temperatura de 4.2K

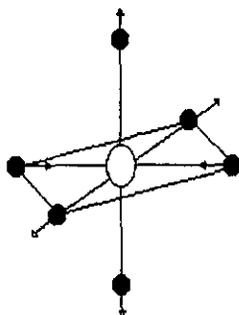


fig. III.2.7. Modo vibracional ν_2 del octaedro ML_6 (M= ion metálico, L= ion ligante)

III.3 Fotoluminiscencia.

La espectroscopía luminiscente es muy útil para conocer las a menudo complicadas estructuras electrónicas de centros localizados y los procesos de transferencia de energía entre los diferentes centros en un material.

Debido a su alta sensibilidad y capacidad selectiva, la

espectroscopía fotoluminiscente se ha venido usando por años y es considerada una de las mejores técnicas de análisis en el área de química, fotobiología, medicina y algunas otras en las que el objetivo principal es el análisis de restos orgánicos o la identificación de especies en un material.

La fotoluminiscencia es el tipo de luminiscencia causada por la excitación del material con radiación ultravioleta, visible o infrarroja y aquí el tipo de radiación emitida por el material depende de la red huésped, de la naturaleza de los activadores, de la longitud de onda de excitación así como también de la temperatura. Por lo general la luz proveniente del material cuando es excitado tiene una longitud de onda mayor que la de la luz con la que se excita, a menos que se lleve a cabo fotoluminiscencia anti-Stokes [29,30], en la que sucede lo contrario.

El hecho de que la fotoluminiscencia sea característica de cada elemento, hace posible que la espectroscopía fotoluminiscente sea una técnica para la caracterización de materiales aun que la medida de la fotoluminiscencia no sea fácil, lo anterior porque en ocasiones la emisión por el material es de baja intensidad; por esto existen técnicas y aparatos especiales para su medición.

La fotoluminiscencia incluye fluorescencia así como fosforescencia dependiendo del carácter de la transición radiativa, si es una transición entre dos estados con igual multiplicidad de spin (singulete-singulete, y algunas veces triplete-triplete) se da la fluorescencia, y si es una transición entre dos estados con diferente multiplicidad de spin (triplete-singulete) se da la fosforescencia. El diagrama esquemático para los niveles de energía de la figura III.3.1 muestra los principales caminos por los que ocurren las transiciones electrónicas, donde en todos los casos las moléculas son llevadas de un estado base S_0 a un estado excitado S_n por absorción. El camino favorable para la desexcitación es en el cual se minimiza el tiempo de vida del estado excitado. Casi todas las moléculas pasan a los estados excitados más bajos (S_1 o T_1) por un proceso no radiativo, lo que lleva a que las transiciones radiativas comúnmente observadas son de $S_1 \rightarrow S_0$ que da lugar a la fluorescencia y $T_1 \rightarrow S_0$ que originan fosforescencia.

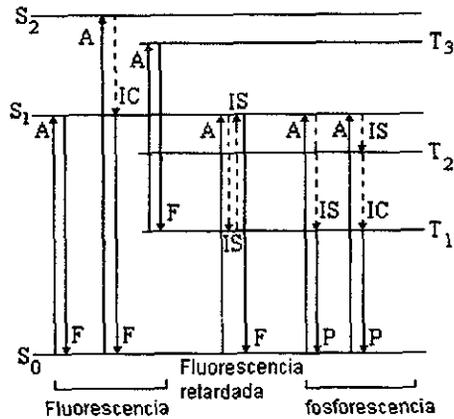


fig. III.3.1. Principales transiciones radiativas (\rightarrow) y no radiativas (\dashrightarrow) que se presentan en el fenómeno fotoluminiscente. S_0, S_1, \dots niveles de energía asociados a singuletes, T_1, T_2, \dots niveles de energía asociados a tripletes. A se asocia a una absorción (10^{-18} - 10^{-15}) IC se asocia a la conversión interna de energía ($\approx 10^{-12}$ s). IS es el intercambio interno en el sistema ($\approx 10^{-9}$ s). F es la fluorescencia (10^{-10} - 10^{-8} s). P fosforescencia (10^3 - 10 s).

La técnica de fotoluminiscencia [30] es usada para obtener la estructura electrónica de los centros localizados así como también las transiciones electrónicas responsables de la emisión del material, todo esto analizando los espectros de absorción y emisión del material.

Para el análisis espectroscópico luminescente de un material desconocido el primer paso es mediante un espectrofotómetro obtener el espectro de absorción donde las bandas representan transiciones electrónicas del estado base al estado excitado, después se observa cuales son las longitudes de onda a las que el material absorbe energía, y con esto se obtiene mediante tablas ya establecidas un cálculo bastante aproximado de las transiciones que se dieron debido a la energía absorbida por el material, luego se pone la muestra en un espectrofluorímetro y se excita en las longitudes de onda que absorbe obteniendo para cada una de ellas un espectro de emisión donde cada pico y banda representan las transiciones electrónicas que se llevaron a cabo en la desexcitación.

III.4 Instrumentación para la caracterización fotoluminiscente.

El hecho de que en los 1950s se diera el desarrollo de intensas fuentes de excitación y detectores muy sensibles permitió a Bowman en 1955 usar por primera vez una lámpara de Xenón para iluminar, y un fotomultiplicador para medir la luz proveniente de la muestra, esto lo llevó al diseño de lo que hoy en día se conoce como un espectrofluorímetro.

III.4.1 El espectrofluorímetro.

El diseño esquemático de un espectrofluorímetro se ilustra en la figura III.4.1.1, aquí se puede apreciar que la fuente de excitación es una lámpara de Xenón cuyo espectro de emisión se observa en la figura III.4.1.2, la luz proveniente de la lámpara pasa por un monocromador que usa un elemento dispersivo para separar espacialmente las diferentes longitudes de onda de la luz que le llega y poder irradiar la muestra con luz monocromática, el elemento dispersor puede ser una rejilla difractora, un prisma o un interferómetro, es con el primero de éstos que el monocromador es más eficiente. Los elementos del monocromador están ordenados como se muestra en la figura III.4.1.1. Una vez saliendo la luz del monocromador llega a interactuar con la muestra produciendo una excitación de ésta, la luz proveniente de la muestra y producto de dicha excitación se dirige a un segundo monocromador que acoplado con un fotomultiplicador se encargan de analizar las longitudes de onda e intensidades de esta luz, para después mandarlo como una señal electrónica a una PC que despliega en pantalla el espectro de emisión.

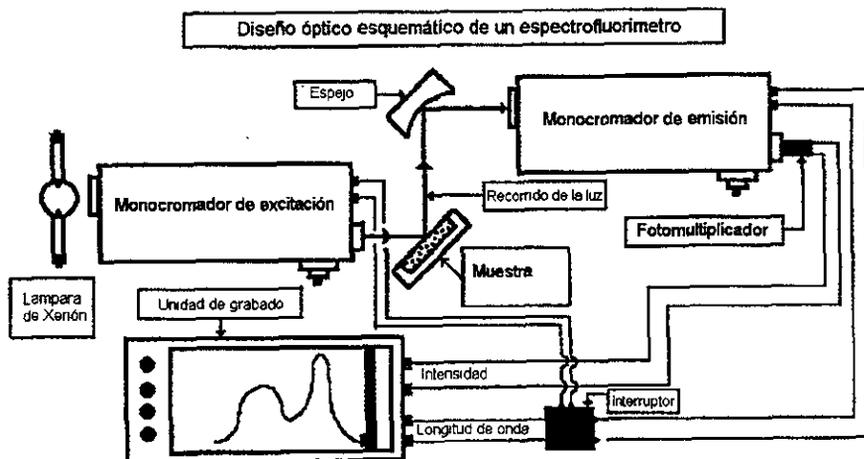


fig. III.4.1.1. Diseño esquemático de un espectrofluorímetro.

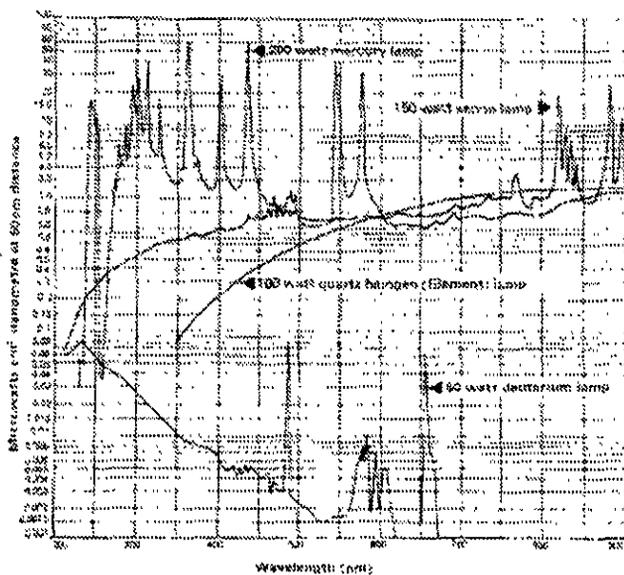


fig. III.4.1.2. Espectros de varias lámparas usadas como fuentes de radiación de banda ancha.

III.4.2 El espectrofotómetro.

El espectrofotómetro está organizado esquemáticamente de la forma que se muestra en la figura III.4.2.1. Su funcionamiento consiste en hacer pasar la luz proveniente de una fuente de luz (en este caso indicada por la lámpara) por un monocromador, que permite hacer un barrido en un intervalo de longitudes de onda determinado de la luz con la que se irradiará la muestra, al salir del monocromador la luz es dividida por un divisor de haz, ocasionando que una de estas partes se vaya a un espejo para después llegar al canal de muestras, la otra parte de la luz se va al canal de referencia, después cada una de estas partes se hace pasar por un detector correspondiente, y por último se integra la señal en un analizador logarítmico, que compara la intensidad de la luz que se hizo pasar por la muestra en análisis y la que llegó directamente del monocromador. Lo anterior permite obtener el espectro de absorción de la muestra en estudio.

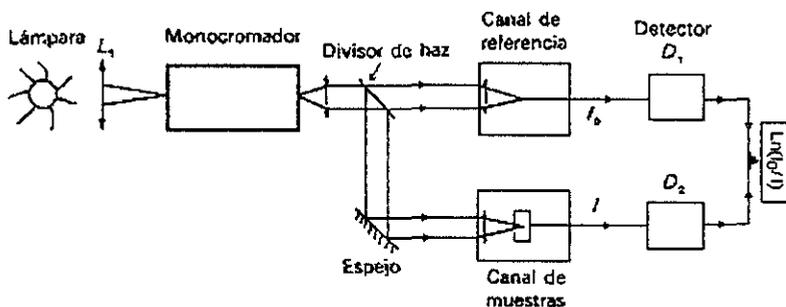


fig. III.4.2.1. Diagrama esquemático de un espectrofotómetro

A grandes rasgos el funcionamiento del espectrofotómetro se explica como sigue: se irradia con la fuente de excitación dos monocromadores, la luz proveniente de uno de ellos se toma como referencia y la saliente del segundo se hace incidir sobre la muestra para después llegar al monocromador acoplado con un fotomultiplicador que se encargan de analizar la longitud de onda de la luz y su intensidad respectiva (la intensidad se compara con respecto a la de la luz de

referencia), las que se mandan a la PC como impulsos electrónicos para que ésta despliegue en pantalla el espectro de absorción.

Capítulo IV

Resultados y discusión.

En la tabla IV.I se muestran resultados de composición química e intensidades relativas fotoluminiscentes de películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, donde éstas últimas se obtuvieron con los mismos parámetros de preparación a excepción de la concentración del impurificante. La composición química se obtuvo mediante Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) y las intensidades relativas de emisión fotoluminiscente por medio de espectroscopía luminiscente. Fueron preparadas un gran número de muestras clasificadas en dos grupos, para el primero de ellos los parámetros de depósito se mantuvieron fijos con excepción de la temperatura, y en el segundo el único parámetro que se varió fue la concentración del impurificante (Eu) en la solución a rociar usando una temperatura de depósito de 540°C .

El porcentaje de Eu^{3+} medido por EDS en la película formada se espera que sea menor que el porcentaje de Eu^{3+} mezclado en su respectiva solución inicial. Esto porque, a) la probabilidad de incorporación para cada elemento es diferente dependiendo de las condiciones de depósito, b) que el porcentaje de Eu^{3+} en las películas depositadas tiene en cuenta la presencia de Al, O y Cl; sin embargo, en la solución inicial solo se toma en cuenta la presencia de Al, con lo que se tendría para cada dos átomos cercanos de Al tres átomos de O en una película de óxido de aluminio, y c) durante la reacción algunos iones de europio se evaporan junto con los iones de cloro. También se obtuvo que la cantidad promedio de cloro incorporada en las películas se encuentra fuertemente ligada a la temperatura de depósito, esto es, mientras más alta la temperatura menos cloro se incorporó en la película, se asume que a temperaturas altas la molécula de EuCl_3 se disocia de una manera más completa. La espectroscopía electrónica Auger (AES) fue utilizada para complementar la información obtenida por EDS con respecto a la estequiometría de las películas depositadas. En la figura IV.1 se muestra el espectro Auger obtenido para películas depositadas sin impurificante, y se observa que los picos para el Al y O tienen una razón de amplitudes cercana a la obtenida para los estándares de Al_2O_3 [11,35], lo que indica que el material que se ha depositado es cercanamente estequiométrico.

Tabla IV.1 Resultados de composición química en películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e intensidades relativas fotoluminiscentes obtenidos por EDS y espectroscopia luminiscente respectivamente. Las temperaturas del sustrato fueron, en todos los casos, de 540°C .

Porcentaje de Eu^{3+} en la solución inicial	0% at.	1% at.	5% at.	10% at.	20% at.	30% at.	40% at.
Oxígeno	70.27	70.59	69.98	71.25	71.69	70.16	70.47
Aluminio	28.13	27.60	27.42	25.40	23.60	22.19	19.99
Cloro	1.60	1.66	1.77	1.92	2.51	4.55	5.01
Europio	0.00	0.15	0.83	1.43	2.20	3.10	4.53
Intensidad relativa de la luminiscencia	0.00	20	53	100	25	17	5

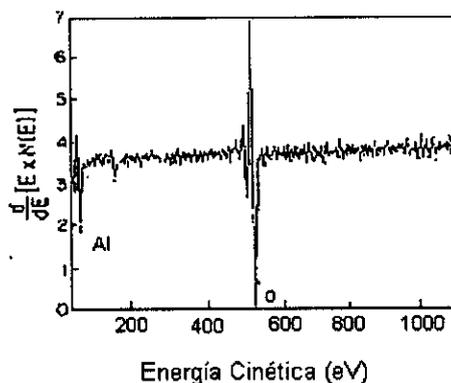


fig. IV.1 Análisis de espectroscopia Auger para películas de Al_2O_3 sin impurificar

Los resultados obtenidos por difracción de rayos-x para todas estas películas lleva a pensar que las películas no muestran estructura cristalina o por lo menos si la presenta no se puede identificar por esta técnica, la figura IV.2 muestra el difractograma para una película de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ donde no se ve algún pico que evidencie la presencia de estructura cristalina.

La morfología superficial de las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ depositadas a 300°C y 540°C (con todos los demás parámetros fijos) se muestra en la figura IV.3, en éstas se puede apreciar que la temperatura influye en el aspecto superficial de la película ya que para temperaturas bajas se nota que hay una gran concentración superficial de cúmulos de material que se pueden deber al traslapamiento de las gotas que no han sido procesadas completamen-

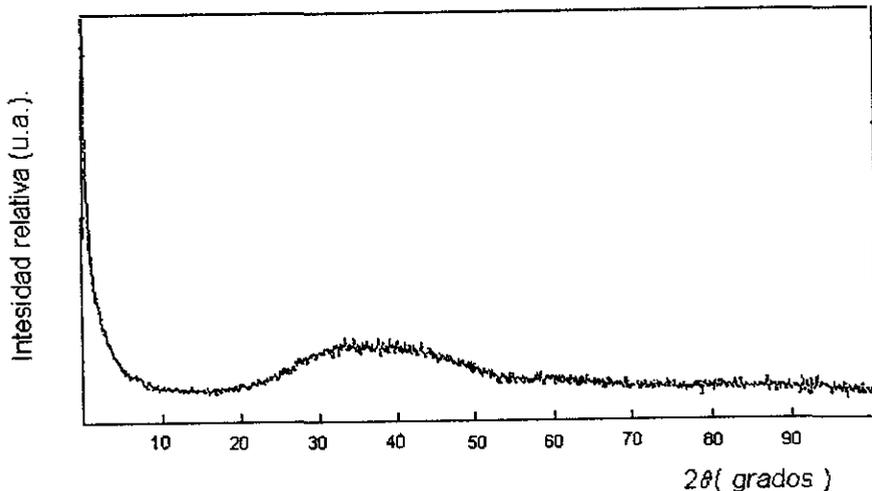
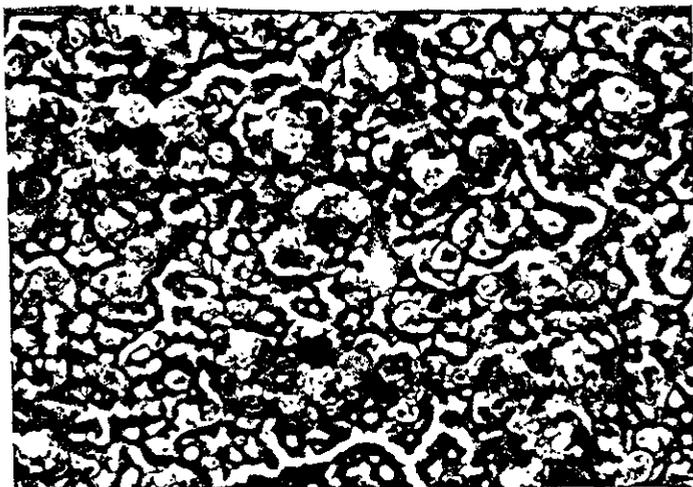


fig. IV.2. Difractograma de rayos-x para películas de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ preparadas con una concentración de 10% at. en la solución inicial y con una temperatura del sustrato de 540°C

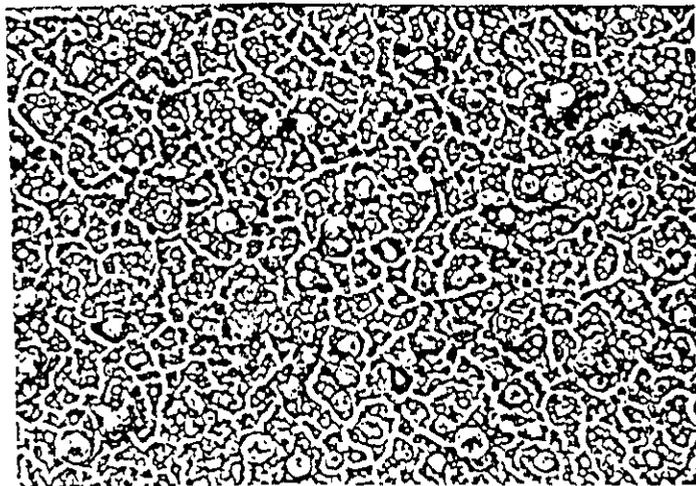
te; sin embargo, a temperaturas altas la concentración de los cúmulos empieza a desaparecer quedando una superficie menos rugosa, lo que podría indicar que el material preparado a temperaturas altas es más denso. En la figura IV.4 se muestra una microfotografía del perfil de una de las películas formadas donde se puede ver que el espesor está entre 5 y 7 micras, y que el crecimiento de este material parece ser de tipo granular más que columnar como el mostrado en la figura II.3.3.

El espectro de excitación que se obtuvo para las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$, preparadas a una temperatura del sustrato de 540°C y una concentración atómica del 10% de Eu^{3+} en la solución inicial, se muestra en la figura IV.5, donde se aprecia que una energía de excitación de 395nm contribuye en mayor proporción para una emisión centrada en 612nm, lo cual sugiere excitar a las películas con esta energía.



A

—
1 micra



B

fig. IV 3 Fotografías tomadas a películas de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$, con un microscopio electrónico de barrido, con una amplificación de 1000 veces. Preparadas a una temperatura de sustrato a) 300°C v b) 540°C , con un 10% de Eu^{3+} en la solución inicial

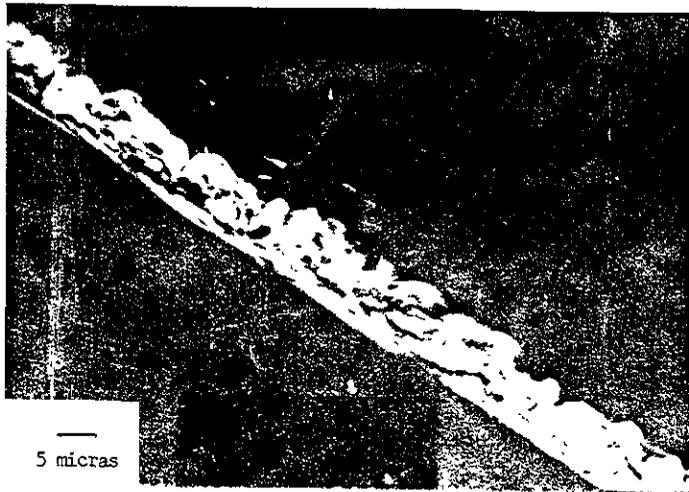


fig. IV 4. Fotografía del perfil de una película de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ tomada con un microscopio electrónico de barrido , con una amplificación de 1000 veces.

Un espectro característico de emisión fotoluminiscente de las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, cuando se les excita con una longitud de onda de 395nm, muestra la forma que se presenta en la figura IV.6 donde se observan cuatro picos de emisión centrados en 590, 600, 612 y 650 nm los que se asocian con un color rojo, teniendo mayor intensidad relativa el referente a 612 nm. Debido a que el orbital $4f$ del Eu^{3+} está apantallado por los orbitales llenos $5s^2$ y $5p^6$ [26] es que, la influencia de los alrededores en las transiciones ópticas en los niveles $4f$ es casi nula. Por lo anterior, de la literatura [26] (ver tabla IV.2) así como del apéndice 1 se obtiene que los picos mostrados en el espectro de emisión se refieren a las transiciones típicas del ion de Eu^{3+} expuestas en la tabla IV.2.

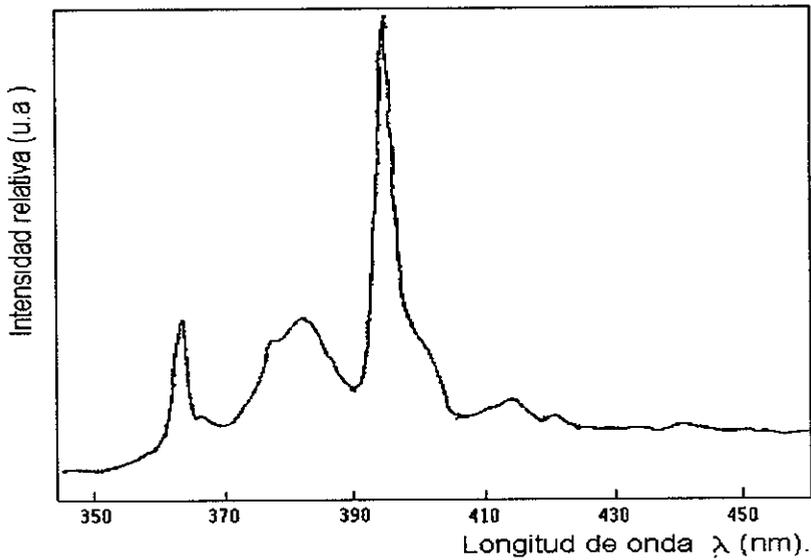


fig. IV.5. Espectro de excitación para películas de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$, preparadas a 540°C y a una concentración del 10% atómico de Eu^{3+} en la solución de rocío. En este caso la longitud de onda de emisión se fijó en 612nm . Aquí puede observarse un máximo en 395nm .

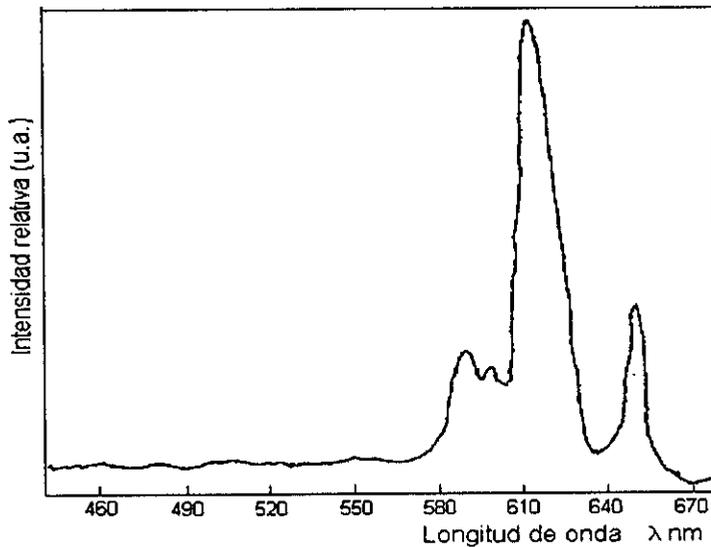


fig. IV.6. Espectro típico de emisión luminiscente para películas de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$, preparadas a una temperatura de 540°C en el sustrato y con una concentración de Eu^{3+} del 10% at. en la solución inicial de rocío. La longitud de onda de excitación fue de 395nm .

Centrándose en el pico de 612nm por ser el de mayor intensidad, se observó que su magnitud variaba con respecto a la concentración de Eu^{3+} como se muestra en la figura IV.7, donde se aprecia que la intensidad del pico aumenta rápidamente con el incremento de Eu^{3+} hasta llegar a un máximo, y luego decrece cuando el contenido de Eu^{3+} está por encima del 1.43% en la película que corresponde a un 10%at. en la solución inicial, como se muestra en la tabla IV.1. Este comportamiento es similar al observado en otros materiales tales como ZnS:Mn [10,36,37] y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ [33] y en estos

Tabla IV.2. Algunas transiciones Eu^{3+}

λ (angstroms)	Intensidad relativa	Transición
5875	10	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$
6000	5	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
6110	100	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
6485	40	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$

casos la inhibición (quenching) de la emisión fotoluminiscente se asocia a la pérdida de la distribución regular ordenada de los centros emisores debido a la formación de pares y conglomerados de ellos ocasionándose una interacción entre centros emisores en forma de transferencia de energía, y esta energía se puede disipar en forma no radiativa por algunos de estos centros que actúan como sumideros de energía; en el caso presente se cree que pasa algo análogo.

La figura IV.8 muestra el comportamiento de la intensidad luminiscente integrada con respecto a la temperatura del sustrato (al depositar) para películas preparadas con una concentración de 10% at. en solución inicial y los otros parámetros de depósito fijos. La mayor intensidad en la luminiscencia observada se tiene cuando se depositan las películas a una temperatura del sustrato $T_s=540^\circ\text{C}$. El uso de temperaturas mayores a 540°C en este tipo de sustrato aumenta la probabilidad de incorporación de alguno de sus componentes en la película debido a difusión, es por lo que no se emplearon temperaturas mayores a 540°C . El que a bajas temperaturas se tengan películas que no cuenten con alguna emisión se asocia al hecho de que las gotas caen en el sustrato en estado líquido, y debido a que éste no tiene la energía necesaria para que la reacción pirolítica se lleve a cabo completamente antes de que otra

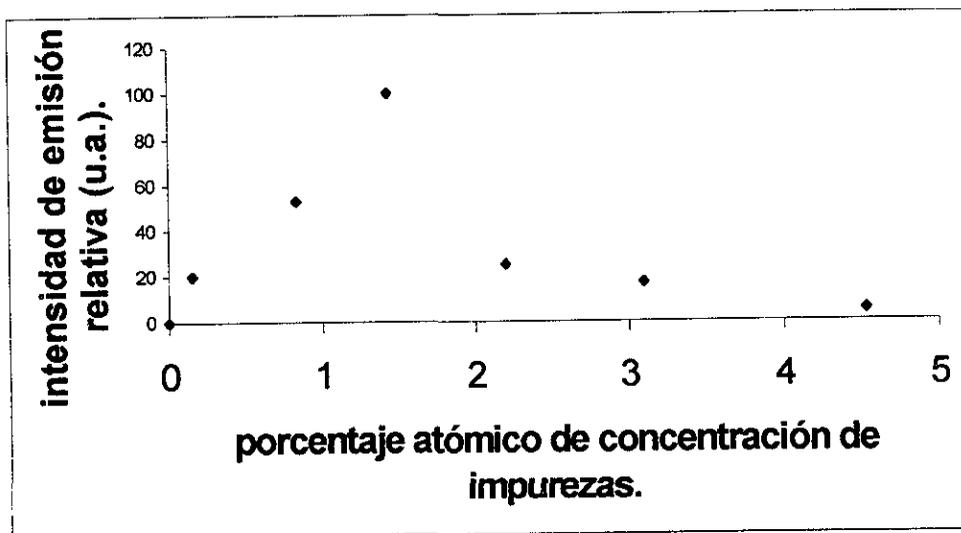


fig. IV.7. Comportamiento de la intensidad relativa del pico de emisión centrado en 612nm (máximo) en función de la concentración del impurificante (Eu^{3+}) en películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ medidos por EDS. La temperatura del sustrato es, en este caso, de 540°C .

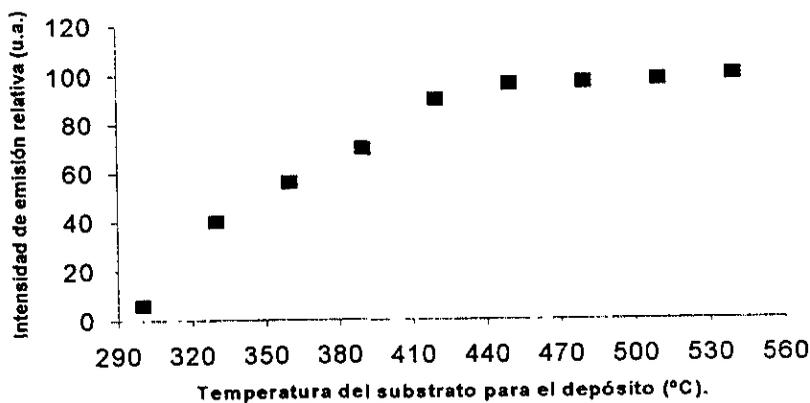


fig. IV.8. Dependencia de la intensidad relativa de la banda de emisión centrada en 612nm (máximo) en función de las temperaturas del sustrato para películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. La concentración del impurificante (Eu^{3+}) en este caso es del 10% atómico en la solución inicial de rocío (1.43% atómico medido por EDS en la película).

gota caiga en el mismo lugar se da una superposición de gotas, en las que la concentración de material no reaccionado completamente

aumenta de manera local. Esto conduce a un caso análogo al anteriormente descrito (concentration quenching).

Conclusiones.

En este trabajo se obtuvieron películas de $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ preparadas por Rocío Pirolítico, que se caracterizaron en cuanto a: la estructura cristalina mediante difracción de rayos-x, topografía superficial mediante microscopía electrónica de barrido, composición elemental por medio de espectroscopía de dispersión de energía y la fotoluminiscencia del material por espectroscopía luminiscente, concluyendo que las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$, no presentan estructura cristalina.

A partir de los resultados de microscopía electrónica de barrido se muestra que la morfología del material preparado es cada vez menos rugosa conforme aumenta la temperatura de depósito, además de que se presume que el material es mas denso.

A partir de los resultados mediante EDS se concluye que la concentración óptima del activador de la fotoluminiscencia (Eu) fue de 1.43at.

Por lo que respecta a la variación de la intensidad de emisión de la banda centrada en 612 nm con respecto a la temperatura, se observó una tendencia creciente, hasta llegar a comportarse de manera constante por encima de los 440°C lo que se asoció a que después de esta temperatura el porcentaje de centros luminiscentes (iones de Eu^{3+}) que se incorporan en la película es tal, que estos no interaccionan entre sí.

Asimismo la intensidad fotoluminiscente con respecto a la concentración de Eu^{3+} en la película fue en aumento hasta alcanzar un valor máximo, y después de éste se observa una extinción (concentration quenching).

La emisión fotoluminiscente es en el color rojo con una intensidad satisfactoria para su empleo en dispositivos de despliegues visuales planos y en lámparas de luz roja, detectores de radiación ultravioleta, entre otros.

Finalmente puede agregarse que la realización de un trabajo como éste, permite conocer y entender, a grandes rasgos, las técnicas en él empleadas, poner en práctica y reafirmar los conocimientos obtenidos, introducirse a la metodología de la investigación científica, mostrando ya no tan solo de manera teórica los pasos a seguir para lograr generar un conocimiento nuevo.

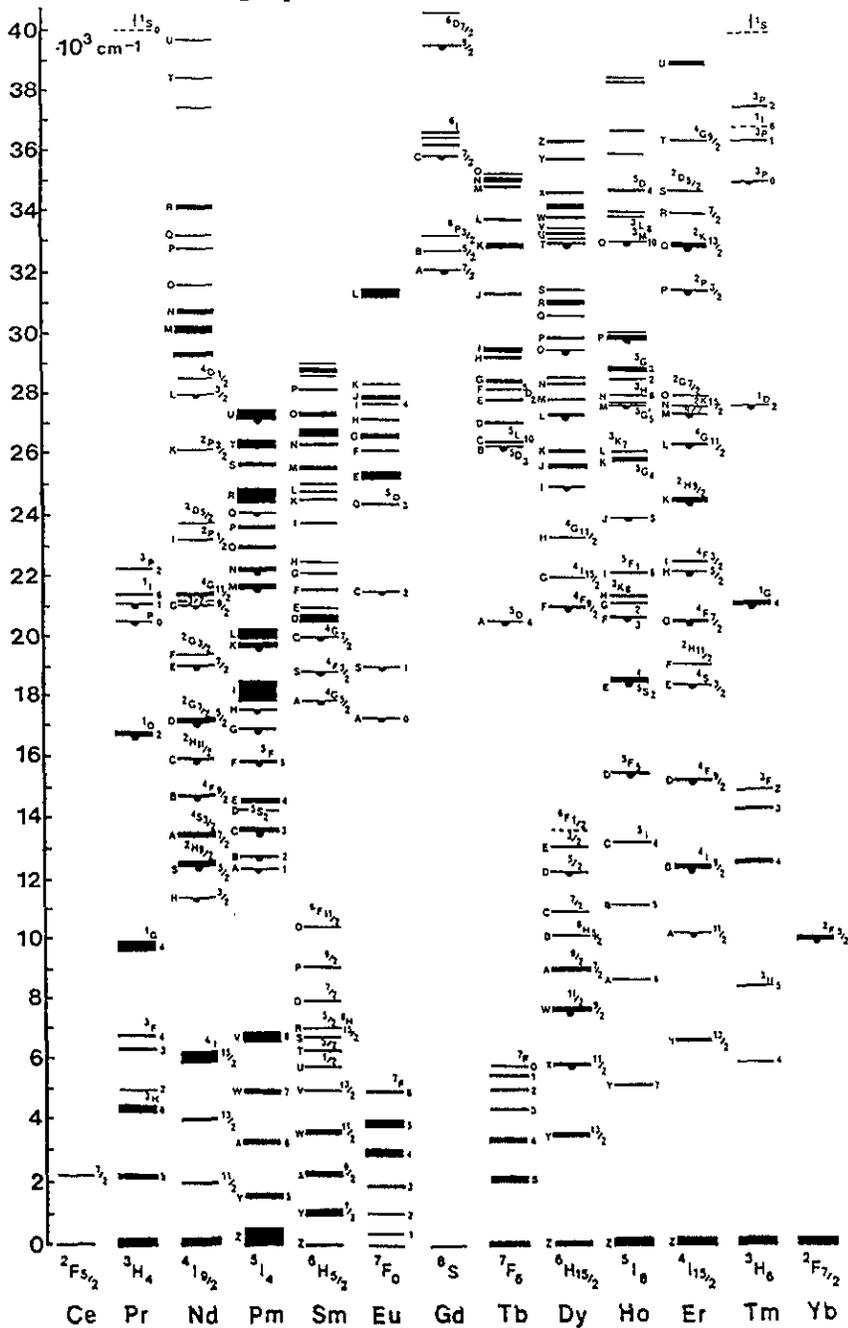
Los resultados de esta investigación están por enviarse para su publicación a una revista científica de circulación internacional, debido a que hasta donde se sabe, esta es la primera vez que se presentan resultados sobre este material en forma de películas.

Apéndices

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

APENDICE 1.

Niveles de energía para los iones de tierras raras.



APENDICE 2.

Limpieza de substratos de vidrio Corning 7059.

- 1.- Lavado mecánico con detergente para laboratorio “sigmaklin”.
 - 2.- Degrasado (con tricloroetileno, diez minutos en ultrasonido).
 - 3.- Enjuagado con agua deionizada (diez minutos en ultrasonido).
 - 4.- Enjuagado en acetona (diez minutos en ultrasonido).
 - 5.- Enjuagado en metanol (diez minutos en ultrasonido).
- (se conservan para su uso en metanol y se secan con nitrógeno).
- 6.- Exposición en radiación ultravioleta (justo antes de usarse).
- (este último paso es para eliminar las impurezas orgánicas).

BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS.

- 1.- Humboldt W. Leverenz, An introduction to luminescence of solids, John Wiley and Sons inc., 1950.
- 2.- J. Woods, "WideGap II-VI Coumpounds for Opto-electronic Aplications" Electronic materials series, 1. Chapman and Hall, London 1992 Edited by H.E. Ruda cap XII.
- 3.- C. N. King, Conference Record of the International Display Research Conference, San Diego Ca. (1985) 155.
- 4.- L. F. Mondolfo, Aluminium Alloys, Strucrure and properties. Edit. Butterworth, 1976.
- 5.- Materials Science and Technology, A comprehensive treatment, Processing of metals and alloys, vol. 15, volume editor R.W. Cahn. 1991.
- 6.- Materials Science and Technology, A comprehensive treatment, processing of semiconductors, vol 16, volume editor K. A. Jackson, 1996.
- 7.- Physics of thin films, contemporary preparative techniques, edited by Marice H. Francombe and John L. Vossen, edit. Academic Press., vol 14, 1989.
- 8.- A. Ortiz, C. Falcony, M. García and A. Sánchez, J. Phys. D., **20** (1987) 670.
- 9.- A. Ortiz, M. García and C. Falcony, Thin Solid Films, **207** (1991) 175.

- 10.- C. Falcony, M. García, A. Ortiz and J.C. Alonso, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 1525.
- 11.- Falcony, C., Ortiz, A., et al, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, N°. 1, January 1992, The Electrochemical Society, inc.
- 12.- C. Falcony, M. García, A. Ortiz, O. Miranda, I. Gradilla, G. Soto, L. Cota-Araiza, M. H. Farías and J. C. Alonso, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 2860.
- 13.- A. Ortiz, C. Falcony, J. Hernández A., M. García and J.C. Alonso, *Thin Solid Films*, **293** (1997) 103.
- 14.- K.L. Chopra, R.C. Kainthla, D.K. Pandya and A.P. Thakoor, *Physics of Thin Films*, vol. **12** (1982) 167. Edited by G. Hass, M.H. Framcombe and J.L. Vossen.
- 15.- Mooney, J.B and Radding, S.B., *Spray Pyrolysis processing*, *Ann.Rev.Mater.Sci.*1982.12:81-101.
- 16.- Langlet, M., and Joubert, J.C., in *Chemistry of Advanced Materials*, edited by C.N.R. Rao (Blackwell Science, Oxford, Engalnd, 1993), p.55.
- 17.- Knight, C.A., *Cristalización de líquidos sobreenfriados*, Van nostrand momentum books vol.14, edit. Reverté mexicana, 1969.
- 18.- Mc. Kelvey, J., *Solid state and semiconductor physics*, edit. Harper and Row, 1966.
- 19.- Cullity, B. D., *Elements of x-ray diffraction*, edit. Reading mass: Addison-Wesley, 1956.

- 20.- Beiser A., Conceptos de física moderna, edit. McGraw-Hill. 2^{da} edición 1977.
- 21.- Reyes, J., and Yacamán M. J., Microscopía electrónica, edit. Fondo de cultura económica 1995.
- 22.- Scardi, P., XRD line broadening and texture of thin film, science and technology of thin films, pgs 241-278, Edited by Maticotta, F.C., and Ottaviani, G.
- 23.- K. D. Leaver and B. N. Chapman, Thin Films, Springer-Verlag, 1971.
- 24.- Farias, M. H., Caracterización de la superficie de los sólidos, Avance y perspectiva núm. 40, vol. 8 pags 9-14.
- 25.- Rubio, J., Procesos luminiscentes en sólidos, Ciencia (1986) 37, 169-184.
- 26.- Blasse, G., and Grabmaier B.C., Luminescent materials, Edit. Springer-Verlag 1994.
- 27.- Dieke, G., Spectra and energy levels of rare earths ions in crystals, Books on demand UMI.
- 28.- Solid state luminescence, Edited by Kitai A.H., edit. Chapman and Hall., first edition 1993.
- 29.- Ropp, R. C., Luminescence and the solid state, edit Elsevier, 1991.
- 30.- Measurement of photoluminescence, Edited by Mielenz K. D., edit. Academic Press, 1982.

- 31.- Advanced luminescent materials, Edited by Looockwood, D. J., Printed in the United States of America.
- 32.- Landshoff, P., Metherell, A., and Rees, G., Essential quantum physics, edit. Cambridge University Press, 1997.
- 33.- Falcony, C., García, M., et al, J. Electrochem. Soc. Vol. 141, N°. 10, October 1994, The Electrochemical Society, inc.
- 34.- Pearson, A. D., Peterson, G. E., and Notrhover, W. R., Journal of Applied Physics, Vol. 37, Number 2, February 1966.
- 35.- Davis, L. E., MacDonald, N. C., et. al., Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Perkin Elmer, Eden Prairie, MN (1976).
- 36.- Bhise, M. D., Katiyar, M., and Kitai, A. H., J. Appl. Phys., 67, 1492(1990).
- 37.- Warren, A. J., Thomas, C. B., and P.R.C. Stevens, J. Phys. D, 16, 225(1983).