

2 ejemplares



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

DE PELÍCULAS DELGADAS

FOTOLUMINISCENTES DE ZrO_2

IMPURIFICADAS CON TERBIO POR LA

TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE FÍSICO

P R E S E N T A :

RAFAEL MARTÍNEZ MARTÍNEZ



Fis. Manuel García Hipólito
Director de tesis FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

1998 268357



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:
"Preparación y Caracterización de Películas Delgadas Fotoluminiscentes de ZrO_2
Impurificadas con Terbio por la Técnica de Rocío Porofítico"

realizado por MARTINEZ MARTINEZ RAFAEL

con número de cuenta 8019208-0 , 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 ALVARO CHAVEZ CARBAYAR

Suplente

DR. GUILLERMO ESPINOSA GARCIA

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura.

FACULTAD D. CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA

DEDICATORIA.

A la memoria de mi madre Martha Martínez Aparicio.

A mi padre Heriberto Martínez Martínez.

A mis hermanos Judith, Victor y Heriberto.

A la memoria de mi abuela Irene y a todos mis tíos.

Además dedico este trabajo a todas aquellas personas que en todo momento contribuyeron en mi formación como ser humano y profesional como son los entrañables amigos y compañeros de la facultad de ciencias y otros amigos hechos en convivencia; en forma muy especial al Fís. Manuel García Hipólito por su gran paciencia y sobre todo su calidez humana que siempre esta puesta a compartir lo que tiene a su alcance tanto material como intelectual, gracias Manuel.

Y también para alguien muy especial:

AGRADECIMIENTOS.

SINODALES.

Fís. Manuel García Hipólito.

Dr. Ciro Falcony Guajardo.

Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez.

Dr. José Álvaro Chavez Carvayar.

Dr. Guillermo Espinosa García.

Por sus minuciosas revisiones y *valiosas aportaciones para el mejoramiento de esta tesis.*

Agradezco también:

Al Dr. Ciro Falcony Guajardo del CINVESTAV-IPN, por el uso de su espectrofluorímetro utilizado en las mediciones fotoluminiscentes. Así como su valioso apoyo tanto académico como económico y su confianza a lo largo de todo este trabajo.

Al Dr. Armando Ortiz Rebollo del IIM-UNAM por haber facilitado el sistema de Rocío Pirofítico para la preparación de las muestras estudiadas.

A Enrique Martínez Sánchez del IIM-UNAM por su apoyo técnico y sus valiosos comentarios brindados durante el desarrollo de esta tesis.

A la Ing. Química Leticia Baños López del IIM-UNAM por la obtención de los espectros de difracción de rayos-X.

Al M. en C. José Guzmán Mendoza del IIM-UNAM, por los estudios de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

Finalmente al **Instituto de Investigaciones en Materiales** de la UNAM por el uso de sus instalaciones y recursos para la realización de esta tesis.

ÍNDICE.

	página
Titulo	1
Resumen.	2
Introducción.	3
Capítulo 1	
Preparación de películas delgadas por la Técnica de Rocío Piroclítico.	7
A. Descripción de la Técnica de Rocío Piroclítico.	8
A.1 Formación de granos en materiales en forma de película.	11
B. Condiciones de preparación.	15
C. Aspectos experimentales de la caracterización.	17
Capítulo 2.	
Propiedades estructurales.	18
A. Generalidades.	19
B. Técnica de difracción de rayos-X.	19
B.1 La Ley de Bragg.	22
B.2 Método de polvos.	25
C. Fluorescencia de rayos-X.	28
D. Microscopía Electrónica de Barrido.	30

Capítulo 3.

Propiedades Ópticas.	33
A. Generalidades.	34
B. Luminiscencia.	34
B.1 Centros, Activadores y Coactivadores.	37
B.2 Física de la Luminiscencia.	37
C. Mediciones de Fotoluminiscencia.	43

Capítulo 4.

Resultados y Discusión.	45
Conclusiones.	60
Apéndice.	
Aspectos básicos.	65
Referencias y bibliografía.	71

RESUMEN

Se han preparado películas fotoluminiscentes de óxido de circonio impurificadas con iones de terbio trivalente (Tb^{3+}) empleando la técnica de rocío pirolítico. Se varían los valores de la temperatura del sustrato, la concentración del impurificante y el flujo de la solución inicial. A partir de los resultados obtenidos por difracción de rayos-X se observa, que la estructura cristalina del material estudiado depende fuertemente de la temperatura del sustrato.

Para temperaturas de sustrato menores a 400 °C el material depositado es altamente desordenado, sus difractogramas de rayos-X no presentan picos que indiquen algún tipo de cristalinidad: mientras que, para temperaturas de sustrato mayores o iguales a la temperatura antes mencionada, éste presenta la fase tetragonal metaestable de la circonia (óxido de circonio).

Se obtuvieron los espectros de excitación y emisión del material en cuestión; para una longitud de onda de excitación de 250 nm, todos los espectros de emisión obtenidos presentaron bandas localizadas en aproximadamente 489 nm, 548 nm, 588 nm y 620 nm. También se observó una saturación o apagamiento (quenching) de la emisión fotoluminiscente como función de la concentración de las impurezas (Tb , activador de la fotoluminiscencia), cuando éstas están en porcentajes atómicos mayores al 10% en la solución inicial.

INTRODUCCIÓN

Si cada año estuviéramos ciegos por un día, gozaríamos más de la luz en los restantes 364.

Isaac Asimov.

La circonia (ZrO_2) ha atraído mucho la atención en ciencia y tecnología debido a su baja conductividad térmica, alto punto de fusión, alto índice de refracción, dureza y propiedades de resistencia a la corrosión (1-8). A la fecha, se ha efectuado relativamente poca investigación en el área de sus propiedades luminiscentes ya sea cuando se prepara en forma de polvos o monocristales (9-16). Hasta donde se sabe, la información acerca de películas fotoluminiscentes en base a la circonia es prácticamente inexistente. Actualmente, los materiales luminiscentes tienen una amplia gama de aplicaciones, tales como: lámparas de iluminación, despliegues visuales planos, dispositivos electroluminiscentes, pantallas de monitores para computadoras, televisores, microscopios electrónicos, osciloscopios, etc. (17-19). Para estas aplicaciones, es necesario depositar capas ópticamente activas que emitan en los tres colores básicos (verde, rojo y azul). En particular, existe un gran interés en el desarrollo de películas luminiscentes para su aplicación a dispositivos electroluminiscentes multicolores. En general, es bien conocido que los elementos del grupo de las tierras raras son, hasta ahora, los activadores más importantes de la luminiscencia para la obtención de los colores básicos (20). En los últimos años, el potencial de los iones de las tierras raras para proporcionar los tres colores básicos, ha dado un gran impulso al estudio, tanto básico como experimental, de materiales del tipo II-VI (óxidos, sulfuros, selenuros, etc.) impurificados precisamente con tierras raras (21). Los iones de tierras raras presentan emisiones eficientes de luz visible provenientes de la capa electrónica 4f, la cual es casi insensible a la influencia del campo cristalino circundante debido al efecto de apantallamiento efectuado por los orbitales externos 5s y 5p (22).

En el caso de la luminiscencia, un material presenta ciertas ventajas cuando se deposita en forma de películas respecto de cuando se le prepara en forma de polvos; entre estas ventajas se hallan: mejor estabilidad térmica, buena adherencia al sustrato, no presenta problemas de degasamiento, posee uniformidad en sus propiedades a través del área cubierta y en el caso de su aplicación a despliegues visuales se obtienen –al formar imágenes– alta resolución y contraste con un gasto menor de material.

El óxido de circonio, en forma de película, se ha preparado por diversas técnicas, entre las cuales destacan: Sol-gel (23), depósito químico en fase de vapor (CVD) asistido por un plasma activado por microondas (24), evaporación asistida por un haz electrónico (25), erosión catódica o espurreo (r.f. magnetron sputtering) (26), epitaxia de haces moleculares (MBE) (27), ablación láser mediante pulsos (pulsed laser ablation) (28), etc. La técnica de rocío pirolítico es relativamente simple y probablemente la más económica para el depósito de películas sobre áreas grandes, escalable para aplicaciones industriales a costos relativamente bajos ya que prescinde de los costosos equipos de vacío que necesariamente usan la mayoría de los procesos mencionados arriba. Esta técnica se ha empleado exitosamente para preparar películas luminiscentes de materiales tales como: ZnO:Tb (29), ZnO:In (30), Al₂O₃:Tb (31), ZnS:Mn (32), Al₂O₃:CeCl₃ (33), ZnO:Li (34), etc.

El objetivo del presente trabajo es, por un lado, depositar, empleando la técnica de rocío pirolítico neumático, películas de óxido de circonio impurificadas con iones de tierras raras, en este caso con Tb trivalente y de esta manera obtener un material fotoluminiscente, se espera obtener una emisión que a la vista sea en el color verde la cual es típica de los materiales activados con Tb trivalente cuando se les excita con radiación ultravioleta. Por otro lado, el objetivo es, también, realizar la caracterización estructural, topográfica, de composición química y óptica (fotoluminiscencia) del material obtenido y estudiar el papel que juegan algunos parámetros de depósito, tales como la temperatura del sustrato, el flujo de la solución inicial y la concentración del activador de la luminiscencia (Tb³⁺), sobre las características ya citadas.

El trabajo está organizado de la siguiente manera: En el capítulo 1, se hace una descripción breve de la técnica de rocío pirolítico y se establecen los valores de los parámetros de preparación de las muestras estudiadas, tales como: temperaturas del sustrato, flujos de solución y concentración de las impurezas (Tb³⁺); aquí también se mencionan los atributos de los equipos utilizados en la caracterización. En el capítulo 2 se describen brevemente los principios básicos de las técnicas de difracción de rayos-X, espectroscopia de energía dispersiva, EDS

(acrónimos de *Energy Dispersive Spectroscopy*) y microscopía electrónica de barrido, que se utilizan para obtener información acerca de la estructura cristalina, la composición química y la topografía superficial, respectivamente, de las películas preparadas en este trabajo. En el capítulo 3 se hace una revisión elemental de los conceptos básicos de la luminiscencia. En el capítulo 4 se *presentan los resultados de la caracterización del material estudiado y se hace una discusión de los mismos. Aquí se analizan los difractogramas de rayos-X, los resultados obtenidos por la técnica de EDS, microscopía electrónica de barrido y los espectros de excitación y emisión fotoluminiscente como función de los parámetros de depósito antes mencionados. Finalmente se establecen las conclusiones del estudio realizado y se presenta un apéndice sobre aspectos básicos.*

CAPÍTULO I

PREPARACIÓN DE PELÍCULAS
POR LA TÉCNICA DE ROCÍO
PIROLÍTICO

"Todos sabemos lo que es la luz: pero no es fácil decir qué es"

Samuel Johnson.

A. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO.

La técnica de rocío pirolítico (35), se basa en la producción de un haz de gotas finas, a partir de una solución seleccionada, que es dirigido sobre la superficie caliente de un sustrato en la cual se lleva a cabo una reacción pirolítica asistida térmicamente, produciéndose una película del material predeterminado. Dicha reacción se efectúa entre los vapores de la solución de las diferentes especies involucradas. En la figura 1.1 se presenta un diagrama esquemático del sistema de rocío pirolítico. Este sistema emplea un atomizador comercial (Spray system JAU ¼). El proceso comienza por incorporar la solución a rociar en la parte superior de una cámara de acrílico. La solución fluye a través de un conductor que pasa por un flujómetro y termina en la cabeza rociadora. Simultáneamente se deja fluir el gas impulsor que también pasa a través de un flujómetro y finalmente converge con la solución en la cabeza rociadora para producir el haz de gotas finas que se dirigen hacia el sustrato, el cual está soportado por un baño de estaño fundido. En estas condiciones empieza el rocío, el área de rocío está limitada por el tipo de boquilla rociadora y la presión del gas portador.

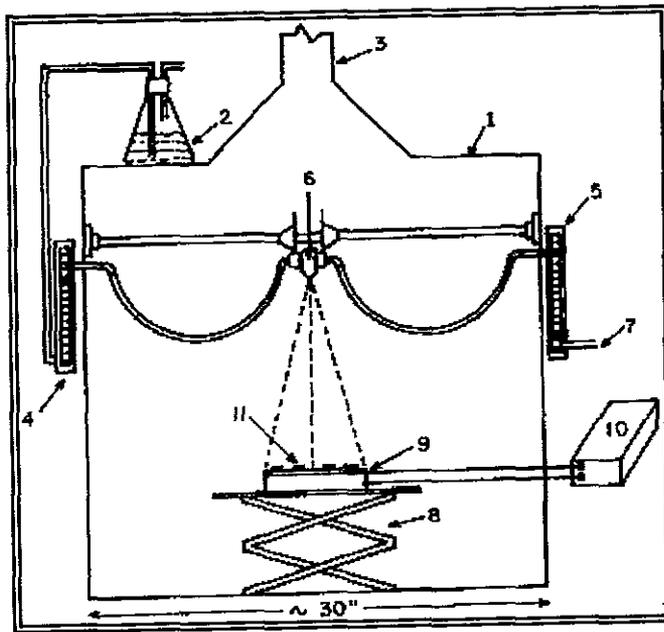


Figura 1.1 Sistema de rocío pirolítico. 1.- Cámara de acrílico. 2.- Solución. 3.- Extracción de vapores residuales. 4.- Medidor de flujo de solución. 5.- Medidor de flujo de gas. 6.- Atomizador. 7.- Entrada de gas. 8.- Soporte variable. 9.- Calentador de sustrato. 10.- Controlador de temperatura. 11.- Sustratos.

Por lo general, el patrón de rocío, el tamaño y distribución de las gotas y la tasa de flujo, dependen fuertemente de la geometría de las boquillas, del valor del flujo del gas impulsor y la velocidad de extracción de residuos en la cámara.

En el patrón cónico de rocío se distinguen principalmente tres regiones (36), figura 1.2. En la región "A" se efectúa la salida del rocío (transformación de la solución en pequeñas gotas), la cual es una zona caracterizada por una alta turbulencia, la longitud de esta región es proporcional al valor del flujo de gas, además en este lugar las partículas de la mezcla comienzan a acelerarse dentro de un cono.

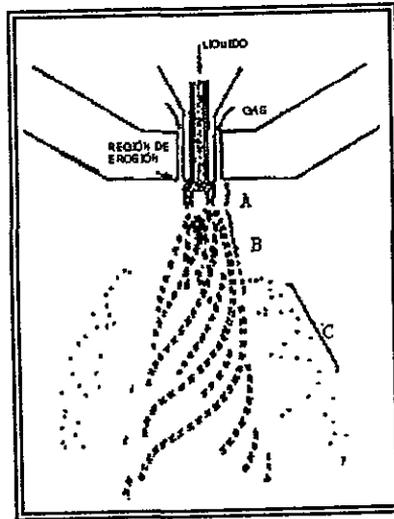


Figura 1.2. Modo básico de la formación de gotas en un atomizador neumático típico.

La turbulencia en esta zona se debe a la acción cortante que produce la presión del gas comprimido en la cabeza rociadora, después es expulsado el gas a través de un pequeño orificio en donde, mediante la diferencia de presiones que existe en ese punto (gas y solución), se expulsa la mezcla.

A lo largo de la región "A" se observan curvas helicoidales, en el límite de estas líneas comienza la región "B". En esta región se lleva a cabo el proceso de pulverización debido a la turbulencia del aire que produce fuerzas cortantes sobre el líquido.

Debido al impacto del flujo del aire, en la unión de las zonas A y B, se forma un remolino el cual se expande tomando una forma de hélice que envuelve al conjunto producido de pequeñas gotas a lo cual se le llama aerosol.

Si la solución usada reacciona con la boquilla entonces en la punta de ésta puede aparecer erosión. Si llega a suceder esto entonces cambia la geometría de la boquilla y afecta todo el proceso de pulverización.

La región C es una zona fuera del cono principal en donde se observan pequeñas gotas a baja velocidad cuando la cabeza rociadora no está mecánicamente optimizada.

A.1 FORMACIÓN DEL MATERIAL EN FORMA DE PELÍCULA.

Las películas obtenidas por la técnica de rocío pirólitico se constituyen de granos o discos formados a partir de la solución química atomizada que reacciona térmicamente sobre el sustrato.

Cuando el vapor producido por el atomizador se dirige hacia el sustrato caliente las pequeñas gotas que lo forman manifiestan un incremento de temperatura de tal forma que los solventes usados para la mezcla del material seleccionado tienden a vaporizarse dejando sobre el sustrato, una película del material predeterminado.

Si las gotas que conforman el aerosol tienen volúmenes distintos, esto da lugar a que éstas tengan diferente comportamiento térmico al reaccionar en el sustrato, y no sólo esto sino que también influye en su simetría y evolución de crecimiento, lo cual se manifiesta en las propiedades físicas del material obtenido.

Por esto es tan importante controlar con precisión los parámetros que influyen sobre la formación de las gotas y sobre la uniformidad de sus volúmenes. (Por ejemplo, flujo constante del gas impulsor y la perfección física de la boquilla del atomizador, etc.).

Dependiendo de la temperatura del sustrato, se pueden presentar cuatro procesos de depósito:

Proceso 1.

Cuando la temperatura es relativamente (baja menores a 250°C), el solvente usado no se vaporiza totalmente y al llegar al sustrato caliente crea puntos fríos, por lo que se produce un precipitado fino sobre el sustrato y el material es de mala calidad.

Proceso 2.

A temperaturas mayores (250 a 300°C), el solvente en ellas se evapora antes de llegar al sustrato, dejando partículas precipitadas de los compuestos presentes en la solución, de manera que al llegar las partículas al sustrato se funden o se subliman causando, como en el caso anterior, puntos fríos por lo cual se obtiene nuevamente una película de mala calidad.

Proceso 3.

Para una temperatura suficientemente alta (300 a 500°C) y un compuesto suficientemente volátil, la evaporación del solvente y la sublimación del precipitado ocurren en sucesión. Los vapores obtenidos se difunden hacia el sustrato donde reaccionan químicamente en una fase gas-sólido heterogénea para producir el compuesto final, éste es el caso típico de un depósito químico en fase de vapor (CVD).

Proceso 4.

Para temperaturas excesivamente altas, la reacción química se efectúa antes de que los vapores arriben al sustrato. El producto de esta reacción se deposita sobre el sustrato en forma de un polvo fino más que de una película y con poca adherencia al sustrato.

Todo lo anterior ha sido una descripción macroscópica que se observa en el proceso de formación de una película. En seguida se presentan algunos aspectos microscópicos. En el momento de darse la reacción pirólítica se puede observar por medio de fotografías de alta velocidad fig. 1.3, (a,b,c,d) la aerodinámica de la pulverización y el impacto de las gotas sobre el sustrato (36). De esta manera se

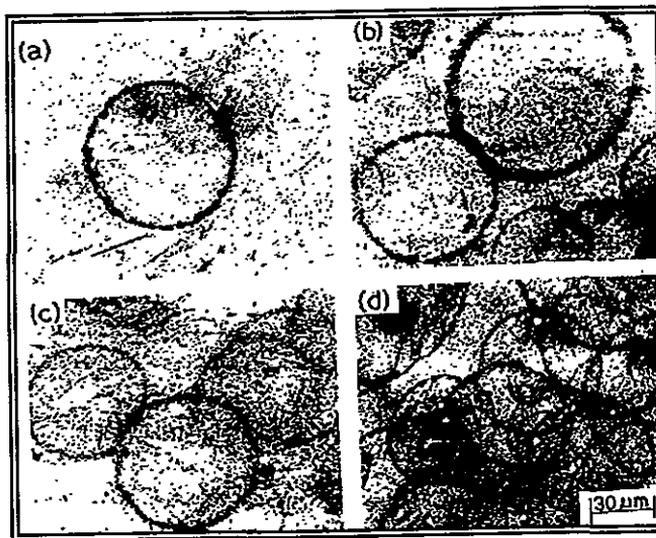


Fig. 1.3. Micrografías que muestran el crecimiento de películas por la técnica de rocío pirolítico.

logra correlacionar la dinámica del proceso con la cinética de crecimiento de la película y las características topográficas en la superficie.

Es posible decir con base en los estudios realizados por Banerjee (37) que, las gotas al impactarse sobre el sustrato tienden a aplastarse debido a su momento dinámico. Este aplastamiento está controlado por las fuerzas radiales que se generan en el instante del impacto y la tensión superficial, transformando la gota en un disco con mayor masa en su periferia. La descripción geométrica de esta situación, está en función de su momento dinámico y la temperatura del sustrato, el disco así formado tiene un comportamiento oscilatorio momentáneo, producido por la evaporación de los compuestos volátiles de la solución hasta que se solidifican sobre el sustrato los elementos que forman a la película.

Se puede sintetizar el proceso de la formación de una película de la siguiente manera:

- i) Aplastamiento de la gota transformándose en un disco (núcleo del grano).
- ii) Reacción pirolítica de los compuestos constituyentes.
- iii) Coalescencia de los granos.

iv) Sinterización y repetición de los pasos anteriores.

La cinética de crecimiento y las características estructurales de la película dependen de la movilidad lateral de las gotas al incidir sobre el substrato y la cinética de la coalescencia y sinterizado de los discos traslapados convertidos en cristales. Por lo que las propiedades estructurales de la película dependen principalmente de parámetros de depósito como: flujos (solución y gas portador), temperatura de substrato, distribución de tamaños de las gotas, distancia de la cabeza rociadora al substrato y la rapidez de extracción de los compuestos volátiles.

En la figura 1.4 se muestra un modelo esquemático de la condensación de los vapores incidentes sobre un substrato y la formación del material en forma de película.

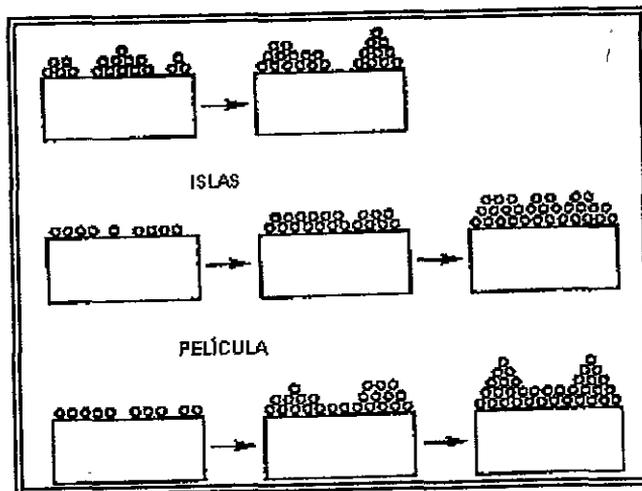


Figura 1.4. Diagrama esquemático de la formación de un material en forma de película.

B. CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Películas de óxido de circonio impurificadas con Tb trivalente se han preparado empleando la técnica de rocío pirolítico. Como ya se dijo, en este proceso, una solución acuosa, atomizada neumáticamente, que contiene las sales precursoras del material a depositar se hace incidir sobre un sustrato caliente, formando así una película sólida sobre el sustrato. El sustrato se coloca sobre un baño de estaño fundido al cual se le varía la temperatura con una incertidumbre de $\pm 5^{\circ}\text{C}$, en general, los valores de la temperatura pueden variar entre 230 y 750°C , la boquilla del atomizador se coloca aproximadamente 25 cm por encima del sustrato, todo lo anterior se encuentra en una cámara de acrílico con un sistema de extracción de los gases residuales. La solución inicial se prepara a partir de oxocloruro de circonio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Merck, 99.99 de pureza) a una molaridad de 0.05 en agua deionizada (18 $\text{M}\Omega\text{cm}$) como solvente.

La impurificación con Tb se logra agregando a la solución inicial TbCl_3 en los porcentajes atómicos siguientes: 0,1,3,5,10 y 20, con respecto al contenido de Zr en la citada solución. La disolución de las sales antes mencionadas en el solvente utilizado se hace por agitación magnética aproximadamente durante 15 minutos. El flujo del gas generador del vapor precursor del depósito se mantuvo constante en 10 litros por minuto y en este caso fue aire filtrado. El flujo de la solución de partida durante el depósito del material se varió de acuerdo a los valores: 4, 8, 12, 14 y 16 mililitros por minuto. Las temperaturas de sustrato empleadas fueron 250, 300, 350, 400, 450 y 500°C .

El material empleado como sustrato es vidrio plano "Corning 7059" de 1cm por 1.5 cm el cual reblandece a 650°C ; este tipo de material carece de metales alcalinos como Na, K, etc., los cuales, cuando están presentes, son muy móviles y pueden difundirse hacia la película que se deposita, principalmente a temperaturas cercanas a 650°C . Los sustratos se someten a un proceso de limpieza.

PROCESO DE LIMPIEZA DE SUBSTRATOS.

1. Lavado mecánico con detergente para laboratorio "Sigmaklin" y enjuagado.

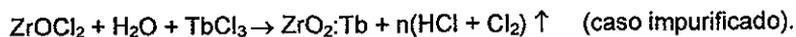
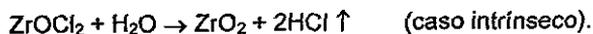
2. Desgrasado con Tricloroetileno, 10 minutos en ultrasonido.
3. Enjuagado en agua deionizada 10 minutos en ultrasonido.
4. Enjuagado en metanol absoluto 10 minutos en ultrasonido.
5. Enjuagado en acetona 10 minutos en ultrasonido.
6. Enjuagado en metanol absoluto 10 minutos en ultrasonido.

(Se conservan ya para su uso en metanol y se secan con gas nitrógeno)

7. Exposición en radiación ultravioleta (justo antes de usarse) esto es para eliminar impurezas orgánicas.

Después del proceso de limpieza los substratos se mantienen inmersos en metanol para evitar su contaminación por polvos. Al momento de usarlos se secan con gas nitrógeno y se pinta una de sus caras con una capa de grafito la que estará en contacto con el baño de estaño fundido, esto proporciona una distribución uniforme de temperatura en la superficie del substrato además de que evita la contaminación del mismo con el estaño fundido. Para medir el espesor de las películas obtenidas se hace un depósito parcial sobre el substrato formando así un escalón el cual permite cuantificar el valor de dicho espesor. Los tiempos de depósito se variaron de 1 a 10 minutos, se eligió un tiempo de 5 minutos en el caso de las muestras caracterizadas.

En el caso presente, las reacciones químicas térmicamente estimuladas que se efectúan (idealmente) son las siguientes:



C. ASPECTOS EXPERIMENTALES DE LA CARACTERIZACIÓN.

Los espesores de las películas preparadas se midieron empleando un delineador de superficies (perfilómetro) Sloan Dektak IIA, el cual tiene una precisión de $\pm 50 \text{ \AA}$, de acuerdo al fabricante. Los difractogramas de rayos-X se obtuvieron mediante un difractómetro Siemens D-5000, que usa radiación de longitud de onda igual a 1.5406 \AA (Cu $K\alpha$). Las imágenes de la superficie del material preparado se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de barrido Leica-Cambridge Stereoscan 440. Las mediciones de EDS se realizaron con ayuda del microscopio antes citado acoplado a un detector de rayos-X Pentafet Oxford modelo XPI-138-10 equipado con una ventana de berilio. Los estándares de comparación usados para la cuantificación de la composición química fueron los " Multi-element X-ray Reference Standard (Microspec) Serial 0034, part No. 8160-53 ". Los espectros de excitación y emisión fotoluminiscente se obtuvieron mediante un espectrofluorímetro Perkin-Elmer modelo LS50B.

CAPÍTULO 2

PROPIEDADES ESTRUCTURALES

"El contemplar la luz es algo mucho más excitante y hermoso que todos sus usos"

Francis Bacon.

A. GENERALIDADES.

Cuando se ha preparado un material, el siguiente paso consiste en la caracterización de sus propiedades, dos de las más importantes son la estructura cristalina y la composición química. En general, conocer la estructura de un material y su composición elemental ya sea por difracción de rayos-X o por microscopía electrónica y EDS, respectivamente, permite establecer una correlación entre estas características y los parámetros de depósito involucrados. Asimismo, es importante conocer la forma en que se asocian sus partículas (átomos y moléculas) constituyentes. Además, conviene saber si un material es cristalino o bien amorfo, la regularidad de su estructura cristalina facilita la tarea de comprender y calcular sus propiedades físicas, lo que no sucede en el caso de materiales amorfos. Si el material es cristalino es importante conocer las orientaciones y espaciamientos de los planos atómicos, debido a que estas características tienen influencia sobre las propiedades finales del material. Finalmente, el conocimiento de la estructura cristalina y la composición química de un material permite la posibilidad de variar provechosamente sus propiedades, por ejemplo, impurificándolo con otros elementos para inducirle otras características específicas tales como la luminiscencia, como en el presente trabajo.

B. TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

El fenómeno de los rayos-X ha sido estudiado desde que W. Roentgen(38) los descubrió caracterizándolos como radiaciones electromagnéticas de muy corta longitud de onda producidas por colisiones de electrones de alta velocidad.

En 1895, hace un siglo, al estudiar la descarga en gases W Roentgen ocupó un tubo de rayos catódicos de varias decenas de kilovolts en él observó que las

sales de bario emitían luz cuando se les acercaba al tubo, el efecto persistió aún cuando envolvió al tubo de rayos catódicos con un cartón negro.

Encontró que los rayos-X velaban placas fotográficas cubiertas, descargaban electroscopios y producían fluorescencia en diferentes materiales, además sustancias de número atómico bajo y espesor considerable son transparentes a los rayos-X, mientras que las sustancias de número atómico alto son relativamente opacas a ellos.

También dio los primeros pasos para identificar la naturaleza de los rayos-X, utilizó sistemas de rendijas para demostrar que viajan en línea recta y al ver que los campos electromagnéticos no se desviaban los pensó sin carga.

Después de cuatro años Haga y Wind (38), demostraron, al efectuar un experimento de difracción con una rendija, que los rayos-X son un fenómeno ondulatorio y de acuerdo con el patrón de difracción obtenido su longitud de onda es del orden de 10^{-10} m.

En 1906 J. Barkla (39) comprobó que las ondas de los rayos-X son transversales, al polarizar aquéllos dispersados en diferentes materiales. Actualmente se sabe que los rayos-X son un fenómeno electromagnético de la misma naturaleza que la luz visible sólo que su longitud de onda es varios órdenes de magnitud más pequeña.

El problema de encontrar el espectro de longitudes de onda para la radiación emitida por un tubo de rayos-X pareció difícil al principio, una opción era usar una rejilla de difracción, pero la longitud de onda de éstos es pequeña comparada con el espaciamiento de las líneas de las mejores rejillas que se podían producir. Por lo que una opción atinada fue utilizar como rejilla un cristal, el cual tiene la ventaja de tener, espaciamientos de sus planos atómicos del orden de la longitud de onda de los rayos-X. Debido a que los cristales son formaciones simétricas de átomos conteniendo filas y planos de elevada densidad atómica, son capaces de actuar como retículas tridimensionales.

Cuando los rayos-X de una frecuencia dada golpean a un átomo, interactúan con sus electrones haciendo que vibren con la frecuencia del haz de los rayos-X. Como los electrones se vuelven cargas eléctricas vibratorias, retransmiten los

rayos-X sin cambio de frecuencia. Estos rayos reflejados se alejan de los átomos en cualquier dirección, en otras palabras, los electrones de un átomo "dispersan" los haces de los rayos-X en todas direcciones. Cuando los átomos espaciados a intervalos regulares son irradiados por un haz de rayos-X, la radiación dispersada sufre interferencia. En ciertas direcciones se producen interferencias constructivas, en otras se producen interferencias destructivas. Por ejemplo, si un plano de átomos simple es golpeado por un haz de rayos-X, el haz sufre interferencia constructiva cuando el ángulo de incidencia iguala al ángulo de reflexión(39).

En la figura 2.1 los rayos marcados a_1 al a_3 representan un haz de rayos-X paralelos. La línea AA muestra una onda de este haz, en donde todos los rayos están en fase. La línea BB se traza perpendicular a los rayos reflejados por los átomos en una dirección tal que el ángulo de incidencia iguala al ángulo de reflexión. Como BB queda a la misma distancia desde la onda frontal AA cuando se mide a lo largo de cualquier rayo, todos los puntos sobre BB deben estar en fase. En consecuencia, es una onda frontal, y la dirección de los rayos reflejados es una dirección de interferencia constructiva.

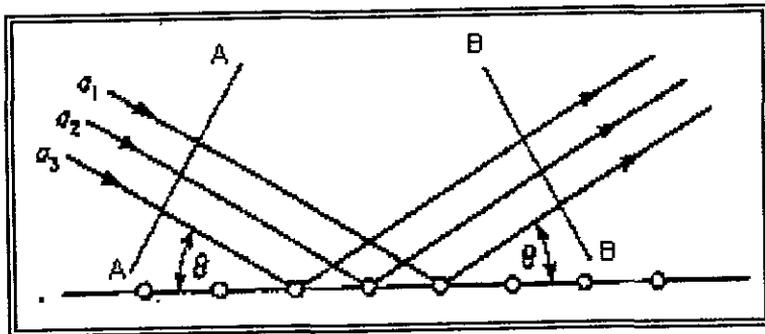


Figura 2.1. Un haz de rayos-X es reflejado con interferencia constructiva cuando el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión.

B.1 La ley de Bragg.

El planteamiento anterior, sobre la incidencia de los rayos-X, conviene aclarar, no depende de la frecuencia de radiación. Sin embargo, cuando son reflejados los rayos-X, no desde una formación de átomos dispuestos en un plano solitario, sino desde átomos sobre cierto número de planos paralelos espaciados igualmente tal como existen en los cristales, entonces la interferencia constructiva sólo puede ocurrir bajo condiciones determinadas. La ley que rige a este fenómeno se le conoce como Ley de Bragg. Para explicarlo considérese cada plano de átomos en un cristal como un espejo semitransparente, esto es, que cada plano refleje del haz de rayos-X una parte y permita también el paso de ellos hacia otros planos.

Cuando los rayos-X golpean un cristal, el haz es reflejado no sólo por los átomos de la capa superficial, sino por los átomos bajo la superficie hasta una profundidad considerable. En la figura 2.2 se muestra un haz de rayos-X que se refleja desde dos planos reticulares paralelos. En un caso real, el haz sería reflejado no desde dos planos reticulares justamente, sino desde un gran número de planos paralelos.

El espaciado entre los planos se representa con la letra d , la línea oA_i se traza perpendicular a los rayos incidentes y por tanto es una onda frontal.

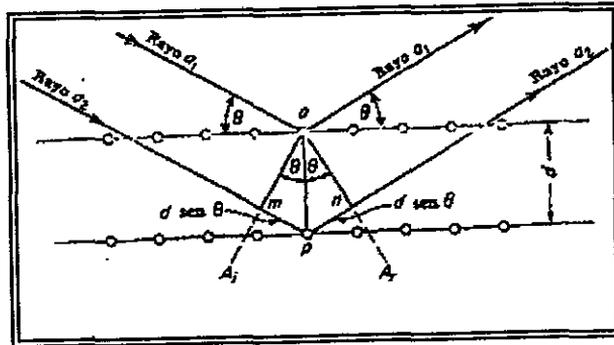


Figura 2.2. Esquema que ilustra la ley de Bragg.

Los puntos o y m , que quedan sobre esta onda frontal, deben estar en fase, la línea oA_j se traza perpendicular a los rayos reflejados a_1 y a_2 , y la condición para oA_j para ser frontal es que los rayos reflejados deben estar en fase en los

puntos o y n. Esta condición sólo puede ser satisfecha si la distancia mnp es igual a un múltiplo de una longitud de onda completa, esto es, es igual a λ o 2λ o 3λ ... $n\lambda$ en donde λ es la longitud de los rayos-X y n un número arbitrario.

En la figura 2.2 se muestra que ambas distancias mp y pn son iguales a $d \sin \theta$. La distancia mnp es, por consiguiente, $2d \sin \theta$, por lo que se obtiene una expresión matemática para ley de Bragg (40) :

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

donde $n = 1, 2, 3, \dots$,

λ = longitud de onda en angstroms,

d = distancia interplanar en angstroms,

θ = ángulo de incidencia o reflexión del haz de rayos-X.

Cuando se satisface la relación anterior, están en fase los rayos reflejados a₁ a₂ y resulta una interferencia constructiva. Además, los ángulos a los cuales ocurre la interferencia constructiva, se definen en forma muy aguda por que las reflexiones se originan sobre miles de planos reticulares paralelos.

Los planos [110] de los cristales de hierro cúbico centrado en el cuerpo tienen una separación de 1.181Å si se irradian estos planos con rayos-X procedentes de un tubo con un electrodo de cobre, cuya línea más fuerte, la $K_{\alpha 1}$, tiene una longitud de onda de 1.540Å, la reflexión de primer orden ($n= 1$) ocurrirá a un ángulo de :

$$\theta = \text{sen}^{-1} (n\lambda / 2d) = \text{sen}^{-1} ((1) 1.540 / 2 (1.181)) = 40.8^\circ$$

Una reflexión de segundo orden desde los planos de [110] en hierro no es posible con radiación de esta longitud de onda porque el argumento del seno del arco ($n\lambda / 2d$) es :

$$2(1.540) / 2 (1.181) = 1.302,$$

un número mayor que la unidad y en consecuencia la solución es imposible

Por otra parte, un electrodo de tungsteno produce un haz de rayos-X con una línea $K_{\alpha 1}$ con una longitud de onda 0.2090\AA . Ahora son posibles once órdenes de reflexión, en la figura 2.3 se muestra un ángulo θ , correspondiente a varias de estas reflexiones y la figura 2.4 muestra una representación esquemática de las mismas.

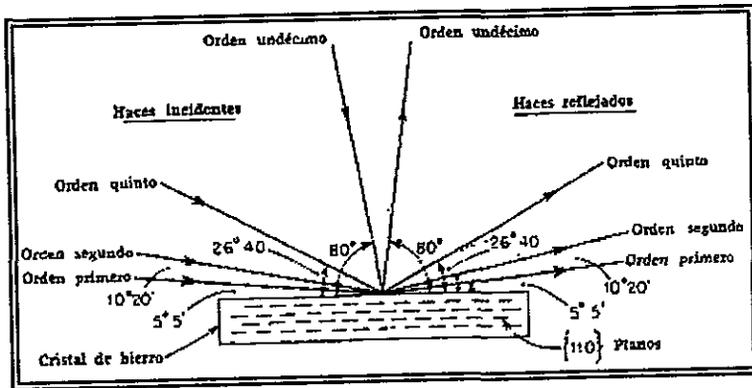


Figura 2.3. Ciertos ángulos a los cuales ocurren las reflexiones de Bragg utilizan un cristal con un espaciamiento interplanar de 1.18\AA y rayos-x con longitud de onda 0.2090\AA .

Orden de reflexión	θ ángulo de incidencia o reflexión.
1	$5^{\circ} 5'$
2	$10^{\circ} 20'$
5	$26^{\circ} 40'$
11	80°

Al considerar el ejemplo anterior es importante observar que, aunque hay once ángulos a los cuales se refleja un haz de longitud de onda 0.2090 \AA con interferencia constructiva desde planos de hierro $[110]$, una ligera desviación en el ángulo θ fuera de cualquiera de estos once valores produce interferencia destructiva y cancelación del haz reflejado. Si se refleja un haz de rayos-X desde un conjunto de planos cristalográficos con estas condiciones se tiene una función sensible al ángulo de inclinación del haz de los rayos-X con el plano, y no debe esperarse que ocurra una reflexión constructiva cada vez que un haz monocromático incide sobre un cristal.

Para la caracterización de los materiales con rayos-X se trabaja con las técnicas de Laue, una se denomina técnica reflejante y la otra técnica de transmisión.

El método reflejante es especialmente valioso para determinar la orientación de la red en el interior de los cristales cuando éstos son grandes y en consecuencia opacos a los rayos-X, muchas propiedades físicas y mecánicas varían con la dirección en el interior de los cristales.

B.2 Método de polvos.

En este método se emplea un haz monocromático de rayos-X que choca con una muestra de polvo, finamente pulverizada, que idealmente contiene cristales colocados al azar en todas las orientaciones posibles y en las cuales los diferentes planos de la red se encuentran en todas las orientaciones.

Para cada conjunto de planos, al menos algunos cristales deben estar orientados en el ángulo de Bragg, y por lo tanto la difracción se lleva a cabo para estos cristales y planos.

Los rayos difractados se pueden detectar, ya sea rodeando la muestra con una película fotográfica (método de Debye-Scherrer y método de Guinier) o por un detector como un contador Geiger, conectado a un graficador (difractómetro).

La muestra se coloca en una plancha que se mueve con una velocidad θ alrededor de un eje común, el detector simultáneamente se mueve alrededor de la muestra barriendo un ángulo de 2θ . Mientras que la condición de Bragg se cumpla, la muestra difracta parte de la radiación y el detector la registra. Este detector transforma los cuantos de rayos-X en pulsos eléctricos, los cuales pueden contarse digitalmente o registrarse análogamente en un registro continuo, resultando cuentas pulsadas o un patrón de difracción. Generalmente la superficie de la muestra está colada a la mitad del ángulo entre el rayo incidente y el reflejado.

Existe un sistema de colimadores entre el tubo de rayos-X y la muestra, también entre ésta y el detector. Para obtener reflexiones bien definidas se usa un haz monocromático. Generalmente se utiliza la intensa radiación $K\alpha$, la cual puede aislarse del espectro por medio de un filtro de radiación $K\beta$. Se colocan dos monocromadores, uno entre el tubo de rayos-X y la muestra (monocromador primario) como se observa en figura 2.4, y otro entre la muestra y el detector (monocromador secundario)

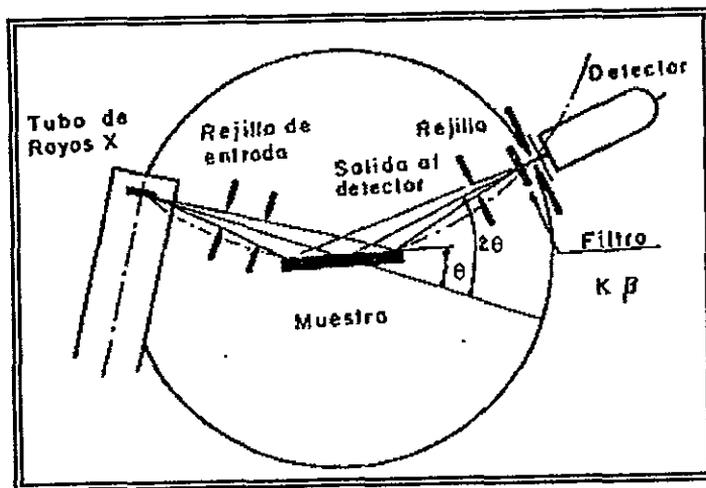


Figura 2.4. Esquema del difractómetro de rayos-X.

Las señales producidas, al hacer incidir el haz de rayos convergentes en la muestra, se obtienen en forma de gráficas; cuyos ejes son 2θ en el eje X e intensidad relativa de la señal en el eje Y. Estas gráficas están constituidas por series de picos o máximos de difracción bien definidos. Además de la gráfica se pueden deducir las posiciones e intensidades de éstos, ya que cada máximo de difracción tiene un valor de 2θ , con el cual aplicando la ley de Bragg, se obtiene el correspondiente valor de la distancia interplanar d .

Existen tablas con los valores ya calculados de 2θ y d . El equipo utilizado los muestra automáticamente. El contador está ajustado para cubrir un intervalo de 2θ a una velocidad angular constante. La parte más útil de un patrón de polvos se encuentra generalmente en el intervalo de 2θ entre 10° y 80° . La velocidad de barrido del contador es de $2\theta/\text{min}$ y dependiendo de la rapidez de paso del graficador se pueden obtener patrones de difracción entre 5 y 30 minutos.

Las intensidades se determinan con las alturas de los picos, usualmente el pico más intenso se le atribuye un valor de 100 y el resto se mide de acuerdo con esta escala.

Para medidas más precisas de espacios interplanares d , se emplea una velocidad de barrido menor y se agrega un estándar interno, que tiene que ser un material puro con un patrón de difracción simple y cuyos valores de d sean conocidos con precisión, por ejemplo KCl, NaCl, Al_2O_3 , SiO_2 , etc.

El estándar interno se mezcla con la muestra. El factor de corrección, se obtiene de las discrepancias entre los valores observados y los valores reales de d , del estándar. Para medidas de intensidades relativas, el equipo utilizado, cuenta con computadora integrada y diversos programas para cuantificarlas.

El uso más importante del método de polvos consiste en la identificación cuantitativa de los compuestos o fases cristalinas. Mientras que la mayoría de los métodos químicos proporcionan información acerca de los elementos presentes en la muestra, la difracción de polvos es muy diferente y tal vez el único método que indica cuales compuestos cristalinos o fases están presentes, pero en general no da información acerca de su composición química.

Para la identificación de los compuestos cristalinos, se utiliza el "Powder Diffraction File" (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swathmore, USA) conocido como el archivo JCPDS, el cual contiene los patrones de polvos de cerca de 35,000 materiales y cada año el archivo crece en un promedio de 2,000 nuevas tarjetas. Una tarjeta muestra valores, en forma decreciente, de las distancias interplanares de las líneas de difracción, las correspondientes intensidades relativas y los índices de Miller, además de los datos de la radiación empleada, parámetros cristalográficos, algunas propiedades físicas del compuesto, fórmula, nombre químico y la información bibliográfica. En equipos que cuentan con computadora integrada, la búsqueda se facilita utilizando los programas adecuados. Así es posible identificar un compuesto midiendo su patrón de polvos entre 5 y 30 minutos dependiendo de la velocidad de barrido (40).

C. FLUORESCENCIA DE RAYOS-X (EDS).

El análisis por fluorescencia de rayos-X, junto con otras técnicas han sido aplicados al estudio de la composición química en materiales, dicho análisis es cualitativo y cuantitativo en materiales sólidos, polvos y líquidos.

Como ya se había mencionado, en 1913 en Inglaterra W. L. Bragg realizó experimentos de difracción con placas cristalinas interpretando la difracción como una reflexión sobre planos seleccionados en el cristal de acuerdo con la ecuación $n\lambda = 2d \sin \theta$. Posteriormente M. Laue demostró que la difracción y la reflexión son dos interpretaciones distintas del mismo fenómeno y que la ecuación de W. Bragg puede ser derivada directamente de la ecuación de Laue para interferencia sobre una red tridimensional. En 1913 N. Bohr publica sus trabajos sobre el átomo excitado y sobre la constitución de átomos y moléculas en donde señala que las líneas espectrales en 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 las cargas de los núcleos.

Esta ley podía ser comprendida por la teoría del átomo de N. Bohr extendida a elementos más pesados. Además de lo anterior Moseley había mostrado que el espectro de latón contiene los espectros del cobre y zinc, mostrando así que la composición química de una sustancia puede ser determinada con la ayuda del espectro de rayos-X. Este fue el comienzo de la aplicación de la espectroscopía de rayos-X al análisis químico.

La generación de los rayos-X es como sigue: a un átomo se le suministra energía ya sea por medio de un electrón altamente acelerado o por un fotón rico en energía, un electrón de ese átomo puede ganar esa energía saltando de su nivel energético inferior a uno superior (estado excitado), el lugar del electrón excitado es ocupado por un electrón de un nivel aún más exterior. El átomo así 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 emitiendo ese exceso de energía en forma de un fotón de rayos-X. La energía del fotón emitido es característica de la transición electrónica particular que tuvo lugar dentro del átomo, por lo cual es evidente que midiendo esta radiación se efectúa la identificación de dicho elemento.

La energía necesaria para lograr que un electrón en un átomo salte de un nivel a otro puede ser introducida de dos maneras, la primera, por colisión con un electrón de alta energía, y la segunda, por absorción de un fotón de alta energía (fotón de rayos-X). La primera se logra bombardeando la muestra con electrones sometidos a altos voltajes de aceleración y la segunda iluminando la muestra con rayos-X, que precisamente se le conoce como Fluorescencia ("análisis espectroquímico con rayos-X"), el término fluorescencia de rayos-X fue acuñado por Schreiber en 1929.

Actualmente el análisis por fluorescencia de rayos-X se logra haciendo incidir sobre la muestra una radiación policromática desde un tubo de rayos-X, de

tal manera que los elementos de la muestra son excitados para que emitan una radiación de rayos-X característica.

Esta radiación secundaria atraviesa por un cristal analizador y separa sus longitudes de onda para poder ser medidas. Se sabe que en el espectro electromagnético los rayos-X se encuentran entre la región comprendida de 0.1 y 100 Å teniendo por el lado de las longitudes de onda corta a los rayos γ y por el lado de las longitudes de onda larga a los rayos ultravioleta (41).

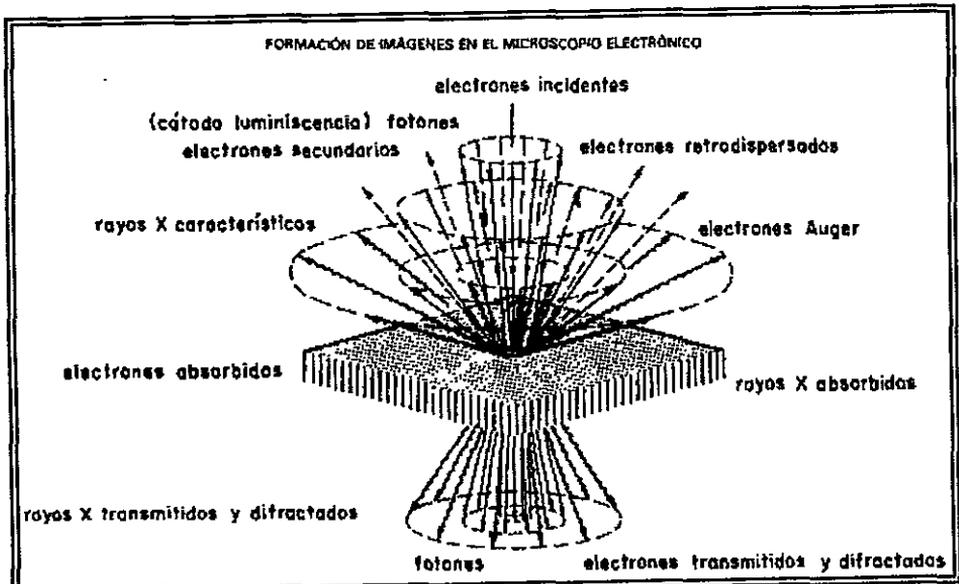


Figura 2.5. Representación de diferentes fenómenos cuando interactúa un haz de electrones con una muestra sólida.

D. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Cuando un material interactúa con un haz de electrones pueden observarse las distintas emisiones que pueden contribuir a la formación de imágenes en el microscopio electrónico (fig.2.5).

Durante la década de los setenta surgió una nueva técnica dentro de la microscopía electrónica: la microscopía electrónica de barrido; la cual es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, las superficies sólidas. En este aspecto, el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscopy) facilita la información debido a que se obtienen un mayor número de señales que provienen de la interacción de electrones con los sólidos y que permite obtener mayor información del material en observación, por ejemplo: la orientación cristalina, la composición química, la estructura magnética o el potencial eléctrico.

Los parámetros que permiten conocer la calidad de un microscopio electrónico de barrido son: la profundidad de foco (que depende completamente del instrumento), el ruido de la imagen (en el que influyen un poco la muestra) y la resolución (en el que la muestra tiene una influencia alta). La profundidad del foco es la distancia a lo largo del eje óptico del microscopio, en la cual la muestra puede ser movida sin que la imagen sea borrosa; F es la profundidad del foco. La "borrosidad" es una medida a partir del diámetro del disco de confusión d , cuando el disco de confusión no es más grande que la resolución obtenida a una ampliación M , por medio de la ecuación: $F = d/\alpha$; ejemplo, una imagen de 100mm^2 formada con 1000 líneas, la resolución es de $0.1/M$ en milímetros. Entonces $d = 0.1/M$ y $F = 0.1/M\alpha$, donde α es la divergencia del haz electrónico (mitad de la divergencia angular de la apertura utilizada).

El microscopio electrónico de barrido fue construido por el físico alemán Manfred von Ardenne en 1938 y se distribuyó comercialmente en 1965 por la compañía británica Cambridge Instruments. Con este aparato se puede formar la imagen de los detalles más profundos de la superficie de la muestra. Con los modernos microscopios electrónicos de barrido los aumentos posibles sólo son ligeramente inferiores a los logrados con un microscopio de transmisión. Sin embargo, la resolución de este equipo dependerá directamente del tamaño del haz de electrones que se emplee para barrer. En la práctica, ese tamaño es bastante pequeño, pero no se esperan resoluciones mayores de 5 nm para este tipo de equipos.

El microscopio electrónico se basa en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen punto a punto de ella, supóngase que tenemos una superficie a la cual bombardeamos con electrones. Los electrones emitidos en un punto son recolectados por medio de los detectores apropiados y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos (monitor de TV). De esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. Si repetimos la operación varias veces y empezamos a barrer la muestra, esa imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie de ésta. Por lo tanto, 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 la misma forma que la imagen de microscopio óptico metalográfico es un mapa de la luz reflejada de la superficie. Las ventajas que presenta un microscopio de barrido en la presentación de imágenes se puede enumerar de la siguiente manera:

1. La brillantez de la imagen no disminuye con la amplificación, lo cual es un problema serio en el microscopio electrónico de transmisión.
 2. No hay rotación de la imagen al incrementar la amplificación, como sucede en el microscopio electrónico de transmisión.
 3. Las fotografías se toman de forma externa al sistema de vacío del microscopio. Esto elimina las posibles contaminaciones producidas por la desgasificación de la película fotográfica.
 4. Se le pueden conectar varios sistemas de análisis o de detección fácilmente, sin implicación de adaptaciones o modificaciones del diseño microscópico.
- Los tipos de aplicaciones del microscopio electrónico de barrido en la ciencia de materiales incluyen el estudio del relieve superficial de las muestras y la composición química.

CAPÍTULO 3

PROPIEDADES

ÓPTICAS

"Donde hay gran cantidad de luz las sombras son profundas"

Goethe.

A. Generalidades.

La luminiscencia en materiales sólidos tiene gran auge debido a sus propiedades básicas interesantes y a sus aplicaciones potenciales tecnológica e industrialmente, los materiales luminiscentes son ampliamente utilizados en los tubos de rayos catódicos, para radares y en pantallas de diversa índole, así como en una gran variedad de lámparas electroluminiscentes. En la última década, este campo de investigación ha crecido aún más por la necesidad de contar con materiales luminiscentes que puedan usarse para convertir luz invisible en visible. Otra de las aplicaciones sobresalientes es la aplicación de películas luminiscentes en despliegues visuales planos, la investigación de estos materiales se centra en la búsqueda de materiales luminiscentes cuya emisión sea en los tres colores primarios: verde, rojo y azul.

El conocimiento adquirido en la preparación y estudio de estos materiales conducirá a entender mejor sus propiedades y permitirá el diseño de nuevos y mejores materiales luminiscentes. Asimismo, el conocimiento generado enriquecerá los conceptos físicos involucrados en esta área.

B. LUMINISCENCIA.

Cuando una radiación pasa a través de un medio o choca con él, éste absorbe parte de la misma, siendo distinta la absorción para las diferentes longitudes de onda que componen la mencionada radiación, fenómeno que revela que los medios tienen un poder selectivo de absorción, de tal manera que la luminiscencia se puede definir como: la emisión procedente de una substancia en la cual las partículas constitutivas de ésta han absorbido energía provocando estados excitados, entonces al regresar a estados inferiores de energía se emite radiación electromagnética. Además, en este caso la radiación luminosa no está ligada a

una elevación de la temperatura, por lo que a estos medios se les considera como fuentes emisoras frías.

Ya desde 1887 el fisiólogo Rafael Dubois comenzó a trabajar sobre el fenómeno de la bioluminiscencia; él preparó extractos del órgano luminoso de una almeja del género *Pholas dactylus*; en agua caliente no es luminoso y en agua fría tiene brillo por algún tiempo, pero si se mezclan los dos, se producen inmediatamente luz. Dubois afirmó que con el agua caliente se destruye una enzima oxidante llamada luciferaza y la cual ejerce acción determinante sobre el substrato llamado luciferina. Cuando existen las dos y se reúnen, aparece el fenómeno luminoso. Aunque es aceptada esta teoría, debe reconocerse que no en todos los organismos ha sido comprobada.

Sobre la luciferina sólo se piensa que es el producto de demolición proteica y algunos afirman que existen varios tipos de luciferina que además, por la activación de sus átomos, se desprenden fotones que generan luz. El cambio de luciferina a luceferina reducida se realiza en presencia de oxígeno y de adenosín trifosfato en presencia del catalizador enzimático llamado luciferaza (42).

La luminiscencia es la emisión de luz por ciertos materiales cuando están relativamente fríos, en contraste por la luz emitida por cuerpos incandescentes, como podría ser la madera o el carbón que se quema, el hierro fundido y el calentamiento provocado por el paso de corriente eléctrica a través de un alambre. La luminiscencia puede observarse en lámparas fluorescentes y de neón, pantallas de televisión, pantallas de calculadoras, cinescopios de rayos-X, en ciertas pigmentaciones de anuncios publicitarios, en fenómenos naturales como los relámpagos y las auroras boreales.

Todos estos fenómenos se distinguen por la propiedad de emitir luz sin desprendimiento apreciable de calor y, por consiguiente, sin elevación de temperatura; y esto se debe a la absorción previa de radiaciones. El valor práctico de los materiales luminiscentes es su capacidad de transformar energía no visible en luz visible.

En el fenómeno de la luminiscencia se distinguen dos tipos: fluorescencia y fosforescencia.

En la fluorescencia, la luminiscencia cesa cuando se retira el estímulo; todos los electrones excitados regresan a la banda de valencia y los fotones son emitidos dentro de un intervalo de 10^{-8} segundos; en la fosforescencia hay un retraso de 10^{-8} segundos antes de que los fotones sean emitidos (afterglow); cuando se elimina la fuente, los electrones regresan a su estado base, pero lo hacen de una forma lenta, teniendo como consecuencia luminiscencia prolongada a veces hasta de minutos y horas (43).

Dependiendo de la fuente de excitación la luminiscencia se puede clasificar como:

Fotoluminiscencia: excitación del material con fotones.

Cátodoluminiscencia: excitación del material por rayos catódicos.

Electroluminiscencia: excitación por aplicación de voltajes.

Quimiluminiscencia: excitación por reacciones químicas, etc.

La emisión luminiscente implica transiciones ópticas entre los estados electrónicos característicos de los materiales radiantes. La luminiscencia en muchos casos es originada por impurezas o por imperfecciones del material. Las impurificaciones responsables de la luminiscencia en cristales inorgánicos dependen de átomos y tipos moleculares diversos, de tal forma que causan efectos en la estructura electrónica del cristal y a su vez ellos reciben la influencia del campo cristalino del material donde se insertan (44).

Los materiales luminiscentes tienen en común la necesidad de ciertas trazas de impurezas para producir luminiscencia; esas impurezas reciben el nombre de activadores. La red cristalina que aloja a dichos activadores es llamada matriz.

En términos generales, se puede distinguir a la luminiscencia como característica y no-característica. En la luminiscencia característica todos los fenómenos se efectúan en los átomos del activador; los niveles de energía involucrados son, por lo tanto, aquéllos del activador, modificados por la influencia

de la matriz. En la luminiscencia no-característica, es necesario considerar transferencias de carga a través de la red, además de que se involucran los niveles de energía de la matriz, también modificados por la presencia de los átomos activadores.

B.1 Centros luminiscentes, Activadores y Co-activadores.

Philipp Anton Lenard, físico alemán fue el primero (1890) en descubrir a los iones activadores encargados de la luminiscencia distribuidos en el sulfuro de zinc y otros materiales que sirven como una matriz cristalina. Como ya se escribió, en la luminiscencia característica, el ion activador es rodeado por la red cristalina y desde este centro luminiscente ocurre el proceso de excitación-emisión del material luminiscente. Estos centros deben mantener cierta distancia entre ellos ya que se inactivan cuando están muy próximos. Para una eficiencia alta, únicamente una traza del ion activador debe ser insertado en la matriz y distribuirse en forma regular. En altas concentraciones los activadores actúan como aniquiladores e inhibidores de la luminiscencia. El término "aniquilador" es usado especialmente para los iones de hierro, cobalto y níquel quienes en pequeñas cantidades pueden inhibir la emisión de luz del material luminiscente.

Existen elementos que incorporados a la matriz, además de los activadores, intensifican la emisión luminiscente o facilitan la incorporación de los activadores en la matriz o simplemente son necesarios para la preservación de la neutralidad eléctrica del centro luminiscente, estos reciben el nombre de co-activadores (45).

B.2 Física de la Luminiscencia.

A muy grandes rasgos, el fenómeno de la luminiscencia consiste en dar energía a un material y de esta manera excitar sus átomos; es decir, dicha energía se usa para llevar electrones de niveles electrónicos inferiores a los superiores,

cuando se da la *desexcitación*, se emite un fotón cuya energía es del orden de la diferencia entre los niveles electrónicos involucrados. Los niveles de energía que los electrones pueden asumir están determinados por las leyes de la mecánica cuántica (46). De acuerdo con el tercer postulado de Bohr los cuantos de luz hf que se emiten durante la transición desde un estado de energía E_1 hasta otro E_2 se expresan como:

$$hf = E_1 - E_2$$

La *excitación* puede ser producida: por las partículas aceleradas tales como un electrón, un ion positivo o un fotón, a menudo las energías de excitación son tan altas que necesariamente el electrón llega a un nivel radiativo; por ejemplo, la luminiscencia producida en las pantallas de televisión es debido a la excitación de rayos catódicos con un promedio de energía de 25000eV. Sin embargo, el color de la emisión luminiscente es generalmente independiente de la energía de las partículas excitantes, depende principalmente del tipo de impurezas presentes.

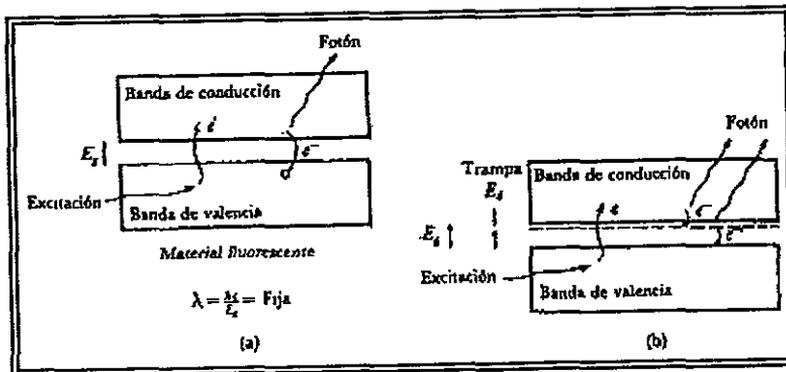


Figura 3.1. Modelo de bandas para el fenómeno de la luminiscencia.

Como ya se mencionó, los defectos y las impurezas que tiene un material determinan en gran medida sus propiedades luminiscentes, asimismo es conveniente agregar que la estructura de las bandas del material tiene una

influencia significativa sobre dichas propiedades. En la figura 3.1 se presenta un diagrama de bandas para explicar el fenómeno de la luminiscencia.

En un diagrama de bandas se hace referencia a tres tipos de ellas, banda de valencia (bv), banda prohibida (bp) y banda de conducción (bc). El fenómeno de la luminiscencia puede explicarse en términos de transiciones electrónicas entre ellas. De una manera muy simplificada puede decirse que cuando se le suministra energía, de algún tipo, a un material se generan transiciones electrónicas entre la banda de valencia y estados en la banda de conducción y en la banda prohibida, generalmente producidos, en este último caso, por las impurezas incorporadas en la matriz o por sus propios defectos. Cuando un electrón es promovido a la banda de conducción se crea un hueco en la banda de valencia. Cuando se realiza la desexcitación se efectúan procesos llamados de recombinación, los cuales son de muy diversos tipos y pueden producir la emisión de luz visible o no. Cuando no hay emisión de luz (transición no radiativa) generalmente la energía se transfiere a la red en forma de fonones.

Entre los distintos tipos de recombinación que pueden efectuarse en el material luminiscente se tienen: transición banda a banda o interbandas; transiciones vía estados producidos por defectos o impurezas y diversas transiciones desde la banda de conducción vía donadores neutros, trampas profundas, aceptores neutros etc.

Otra forma cualitativa de describir los procesos luminiscentes fue propuesta por Von Hippel en 1936. A ésta se le conoce como diagrama configuracional, fig. 3.2, el cual consiste en un diagrama de coordenadas para el estado base y para el primer estado excitado de un centro luminiscente. En este caso la ordenada representa la energía del sistema para ambos estados del centro luminiscente, que incluye las contribuciones iónicas y electrónicas que existen.

La abscisa representa la "coordenada configuracional", la cual especifica generalmente la configuración de los iones alrededor del centro luminiscente. Por ejemplo, en el caso de un ion cuya función de onda sea muy extensa la

coordenada configuracional especificará la posición de un gran número de iones vecinos al centro óptico considerado, mientras que para un centro cuya función de onda sea muy compacta, la coordenada configuracional representará las posiciones de los vecinos al ion observado.

La suposición básica en la construcción del 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. De esta forma la energía es una función cuadrática del desplazamiento de la posición de equilibrio y de ahí la forma parabólica de las curvas. El modelo propuesto para visualizar los procesos de absorción y emisión de radiación electromagnética que se observan en un material a partir de la coordenada configuracional, se puede resumir de la siguiente manera:

La posición de equilibrio para el estado base del centro luminiscente ocurre en a. Si el centro absorbe energía, pasará al estado excitado en la posición b. En el diagrama se representa la transición de $a \rightarrow b$ en la vertical, asumiendo el principio de Franck Condon, que supone que la excitación electrónica ocurre en un tiempo muy pequeño comparado con el tiempo necesario para que el núcleo del centro luminiscente se mueva apreciablemente en la red. Después de que el centro ha alcanzado el estado b, se relaja hacia la posición de equilibrio metaestable, representado por c y cede su exceso de energía en forma vibracional a la red cristalina, en forma de fonones ($E_b - E_c$). Así el sistema cambia su estado de energía al pasar de b a c mediante un proceso no radiativo que involucra la interacción del centro ópticamente activo con los elementos de la red que lo contiene. Una vez que el centro ha alcanzado la posición de equilibrio c en el estado excitado, entonces regresa otra vez verticalmente al estado base en la posición d, detectándose la emisión de radiación por parte del sistema.

Una vez en d, el centro se relaja hacia la posición de equilibrio a y cede de nuevo su energía en exceso en forma fonónica a través de proceso no radiativo.

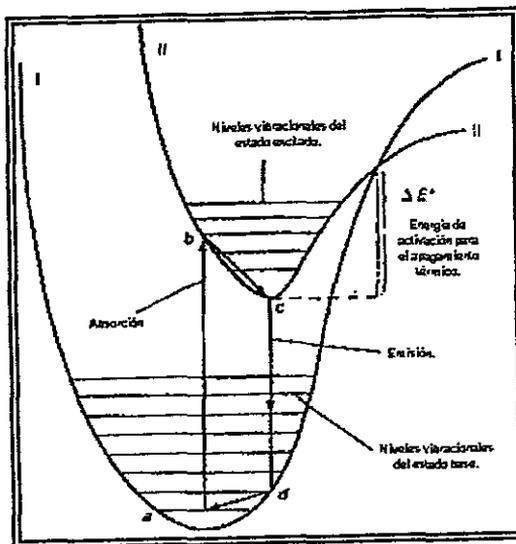


Figura 3.2. Modelo de coordenada configuracional para la luminiscencia.

Como se puede apreciar en el diagrama, la energía emitida por el centro luminescente siempre es menor que la energía absorbida, debido a la cesión de energía por el centro a la red cristalina. A esta diferencia de energía se le conoce con el nombre de "Corrimiento de Stokes" y puede proporcionar información de la interacción entre el centro luminescente y los iones vecinos.

El valor que este corrimiento alcanza en un sistema dado, depende de la interacción del centro con sus iones vecinos y de hecho, la naturaleza de esta interacción determina en buena medida la forma de las curvas configuracionales de los estados básicos y excitado del centro luminescente, así como su desplazamiento relativo a lo largo de la coordenada x . Más aún el diagrama configuracional también puede explicar por qué la eficiencia de un material luminescente puede decrecer violentamente al aumentar la temperatura a la cual se realiza el proceso: si se considera que una vez que el sistema luminescente se encuentra en la posición c del estado excitado, la temperatura del sólido en el cual se encuentra incorporado aumenta considerablemente de modo que es capaz de alcanzar la posición e . Entonces a partir de esta posición puede caer al estado

básico sin emitir fotones. Este proceso, conocido como "inhibición luminiscente", puede competir con la emisión de luz y hacer que la eficiencia emisora del centro luminiscente disminuya notablemente con la temperatura.

Finalmente, se mencionan algunas características de los iones de tierras raras ya que es precisamente este tipo de impurezas (Tb) las utilizadas para activar la luminiscencia en la circonia, motivo de este trabajo.

En los Lantánidos (tierras raras) la capa electrónica 4f requiere de 14 electrones para llenarse, estos iones tienen una configuración electrónica de capa parcialmente llena, por lo que son ópticamente activos. Los electrones de la capa 4f ocupan órbitas internas debido a que las capas 5s y 5p son capas llenas y son más externas a la capa 4f, por lo que estos electrones están protegidos del campo eléctrico de los iones vecinos y esto causa que su influencia no sea significativa. Una consecuencia de lo anterior es que las características luminiscentes de los materiales activados con tierras raras sean muy semejantes. El efecto del campo cristalino es causar un desdoblamiento fino de estos niveles, pero en este caso el desdoblamiento es tan pequeño que puede ser representado en un esquema de niveles de energía sólo como un ensanchamiento de los niveles.

C. MEDICIONES DE FOTOLUMINISCENCIA.

La caracterización inicial de un material luminiscente consiste básicamente en obtener sus espectros de excitación y de emisión. Estos espectros se obtienen mediante un dispositivo experimental denominado espectrofluorímetro.

Este aparato cuenta con una fuente de excitación consistente en una lámpara de xenón de emisión continua de 150 W. Este equipo tiene, además, un sistema de lentes condensadores y monocromatización formado por un sistema de lentes condensadores y rejilla de difracción en forma cóncava colocada antes del paso de luz sobre la muestra y otro monocromador, llamado de emisión con su respectivo sistema de lentes condensadoras y rejilla. Finalmente se tiene un detector de luz.

En los sistemas de emisión y excitación, un sistema electromecánico (un motor de paso) sobre la rejilla de difracción permite un barrido sobre el espectro, dentro del intervalo de longitud de onda de 220 - 880 nm.

Al fijar la longitud de onda de excitación con el monocromador de excitación; el espectro de emisión se observa mediante un barrido a través del monocromador de emisión. La señal eléctrica del fototubo se procesa con un fotómetro y se presenta como una gráfica que indica la magnitud relativa de los espectros, sobre esta gráfica se miden las magnitudes del espectro y la señal integrada.

El espectro de excitación se registra de manera similar. La longitud de onda de la línea de emisión se fija en el monocromador de emisión y se realiza un barrido del monocromador de excitación sobre el intervalo de longitudes de onda deseado (46). En la figura 3.3 se presenta un diagrama esquemático del diseño óptico general de este instrumento (47).

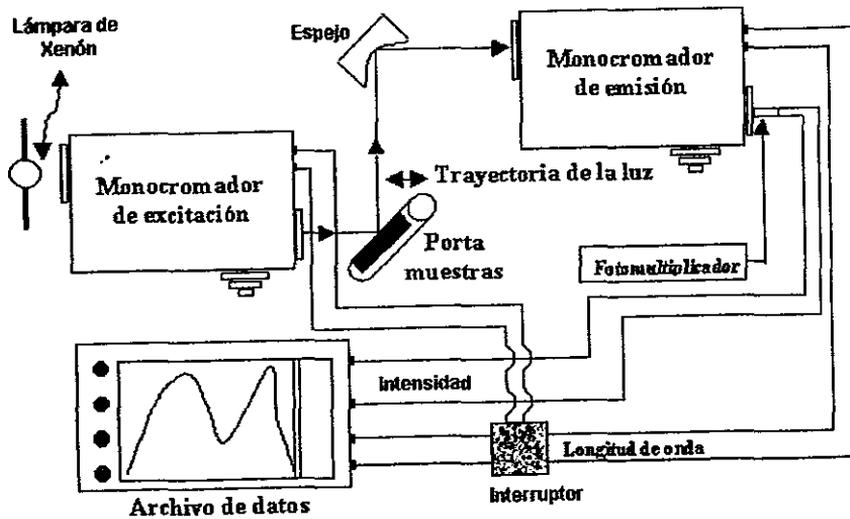


Figura 3.3 Diagrama esquemático de un espectrofluorímetro.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Y

DISCUSIÓN

“... Y seguimos en el apasionante quehacer de obtener luz de la oscuridad”

Hans J. Queisser.

Los valores de los espesores de las películas obtenidos por perfilometría variaron dependiendo del tiempo de depósito. Para un tiempo de 1 minuto el espesor fue de aproximadamente un micrómetro; para 10 minutos el espesor obtenido fue de alrededor 10 micrómetros. Es decir, se tuvo una tasa de depósito de aproximadamente un micrómetro por minuto. Para las caracterizaciones realizadas se eligieron muestras con un tiempo de depósito de 5 minutos con lo que se obtuvieron espesores de alrededor de 5 micras. Esta elección se basó en que para muestras con espesores menores a 5 micrómetros las señales de emisión fotoluminiscente presentaban ruido, el cual impedía ver con claridad las bandas existentes; para muestras con espesores cercanos a 10 micrómetros las partes superficiales de las películas mostraron poca adherencia, observándose una superficie polvosa.

La figura 4.1 es representativa de las características estructurales de las películas de ZrO_2 impurificadas con iones de Tb trivalente preparadas por la técnica de rocío pirolítico. Los patrones de difracción de rayos-X (difractogramas) para $ZrO_2:Tb$ y para la circonia intrínseca fueron idénticos, no se observó algún pico correspondiente al óxido de Tb aún en el caso del máximo valor del impurificante (20% atómico, en la solución inicial). En esta figura se pueden observar patrones de difracción de rayos-X para $ZrO_2:Tb$ (20 % atómico) para cuatro diferentes temperaturas de sustrato. 350, 400, 450 y 500 °C. Se muestra que las películas de circonia permanecen en el estado no cristalino para temperaturas menores que 400°C.

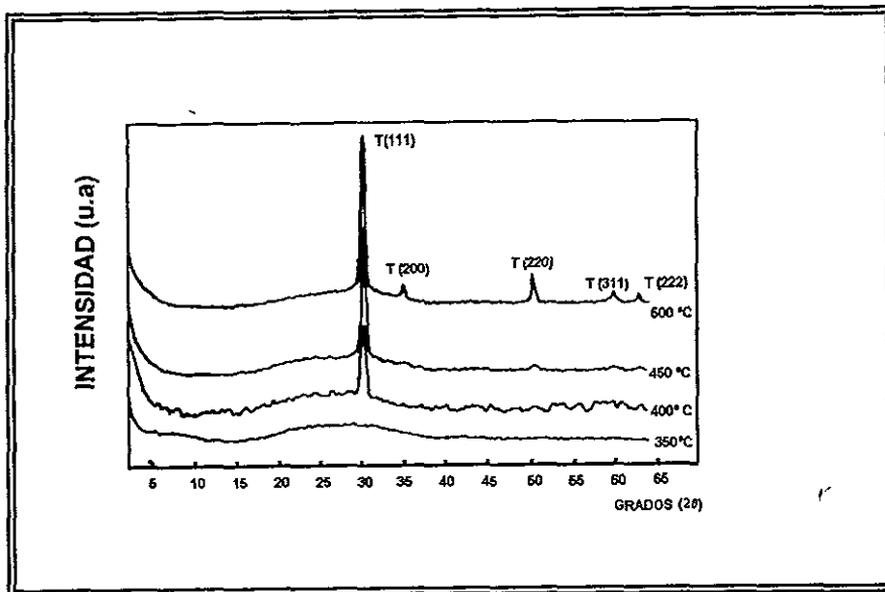


Fig. 4.1. Difractogramas de rayos-X para cuatro diferentes temperaturas de sustrato.

A medida que se incrementa la temperatura de sustrato aparecen bandas correspondientes a la fase tetragonal metaestable, (111), (200), (220), (311) y (222), de este material. Con el incremento de la temperatura se promueve el crecimiento de la circonia en una dirección preferencial (111), perpendicular al plano del sustrato, y los picos correspondientes se hacen más angostos. Este hecho indica que en esta región de temperaturas se efectúa un rápido proceso de sinterización lo cual conduce a un incremento en el tamaño de los cristalitas (disminución en la anchura de las bandas). Para temperaturas menores de 400°C la energía térmica no es suficiente para inducir la reacción química para la formación de los cristalitas debido a que las moléculas involucradas no se han disociado completamente de manera que se propicia la incorporación de especies relacionadas con el cloro, lo cual puede influir en la cristalinidad del ZrO_2 . Para temperaturas mayores a 400°C, es posible que la incorporación de las especies relacionadas con el cloro disminuya notablemente, además de que a mayores temperaturas las especies absorbidas en la superficie del sustrato tendrá

mayores movilidades superficiales, lo que puede resultar en la formación de cristalitas de ZrO_2 cada vez de mayor tamaño a medida que aumenta la temperatura. La identificación de la estructura cristalina del material preparado se hizo por comparación de los difractogramas obtenidos con las tarjetas obtenidas para estándares bien establecidos de la circonia. En la tabla 4.1 se presenta la tarjeta de identificación correspondiente.

Tabla 4.1 Tarjeta (JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards) comparativa para identificar la estructura cristalina de películas de ZrO_2 : Tb.

14-534 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1991 Rad. = 1.54056 Quality:

				2-theta	Int.	h k l
(ZrO)						
2						
Zirconium Oxide				30.283	100	1 1 1
				34.687	20	0 0 2
				35.278	60	2 0 0
				50.553	100	2 2 0
				59.555	40	1 1 0
Rad: CuK α	Wavelength: 1.5418	Filter: Ni	D-sp:	60.240	80	3 1 1
Cutoff:	Int: Visual	I/ICor:		69.011	40	2 2 2
Ref: Komissarova, Shterov, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl.-Transl.), 5 687 (1960)				73.261	40	0 0 4
				74.677	60	4 0 0
Sys: Tetragonal	S.G.:					
a: 5.09	b:	c: 5.19	A:	C: 1.0177		
A:	B:	C:	Z:	BP:		
Ref: Ibid.						
Dx:	Dy:	SS/FOM: F9=2(.143,32)				
ex:	me:	ey:	Sign:	ZY:		
Ref:						
CAS no.: 1314-23-4. Deleted by 27-997. Wgt: 123.22. Volume(CO): 134.20.						

Strong lines: 2.85/ λ 1.80/ λ 1.54/ λ 2.54/ λ 1.27/ λ 1.55/ λ 1.47/ λ 1.29/ λ

Los resultados de EDS que se presentan en las tablas 4.2 y 4.3 fueron obtenidos en películas depositados sobre sustratos de silicio monocristalino. Se utilizó este material ya que los sustratos de vidrio contienen oxígeno y esto daría información errónea en la cuantificación del oxígeno presente en las películas. En un caso, la temperatura de los sustratos se mantuvo fija en 500°C y en el otro se fijó el porcentaje atómico del impurificante (10% en solución inicial).

En la figura 4.2 se presentan espectros característicos (41) de composición obtenidos por EDS, en un caso para películas de circonia sin impurificar y en el otro para la impurificada con Tb. La temperatura de sustrato en ambos casos fue de 500 °C y el porcentaje de Tb fue del 10% en la solución de rocío.

Tabla 4.2 Composición química de películas de ZrO₂: Tb obtenidas por EDS, para una temperatura de sustrato de 500°C.

% de TbCl ₃ en la sol. Inicial	0%	1%	3%	5%	10%	20%
Oxígeno	60.04	59.03	58.88	58.11	57.71	57.07
Circonio	39.21	39.71	39.11	39.46	38.65	37.14
Terbio	00.00	00.43	00.96	1.17	1.96	2.78
Cloro	00.75	00.83	1.05	1.26	1.68	3.01

TABLA 4.3 Composición química de películas de ZrO₂: Tb (10%), obtenidas por EDS.

Temp. de sustrato °C	250	300	350	400	450	500
Oxígeno	46.21	47.44	50.53	52.79	55.48	57.71
Circonio	43.15	42.90	42.05	41.38	40.01	38.65
Terbio	4.11	3.85	3.16	2.80	2.23	1.96
Cloro	6.53	5.81	4.36	3.03	2.28	1.68

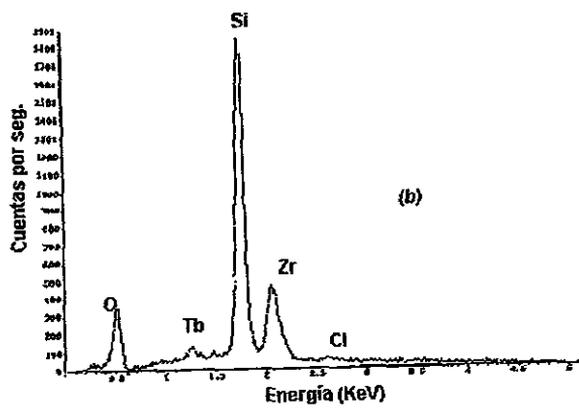
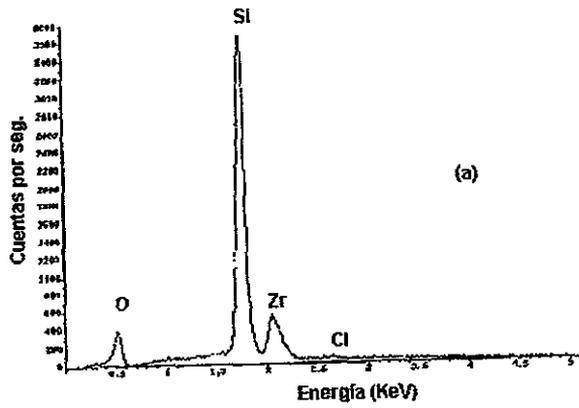


Fig. 4.2 Espectros obtenidos por EDS para (a) ZrO_2 y (b) $ZrO_2:Tb$

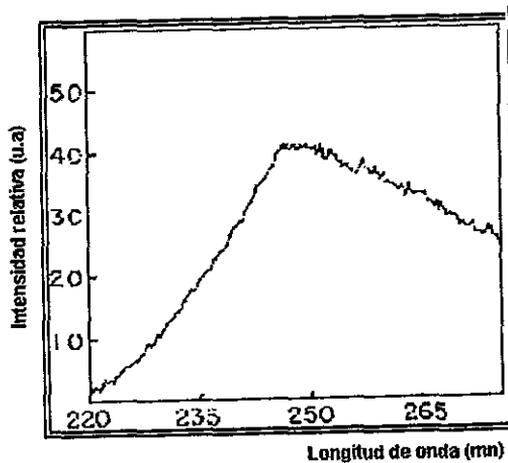


Figura 4.3. Espectro de excitación el cual muestra el valor de la longitud de onda óptima de excitación.

En la figura 4.3 se presenta el espectro de excitación del material en cuestión de donde puede verse que aproximadamente 250 nm es la longitud de onda adecuada para la excitación. Lo cual proporcionará la intensidad máxima de emisión fotoluminiscente.

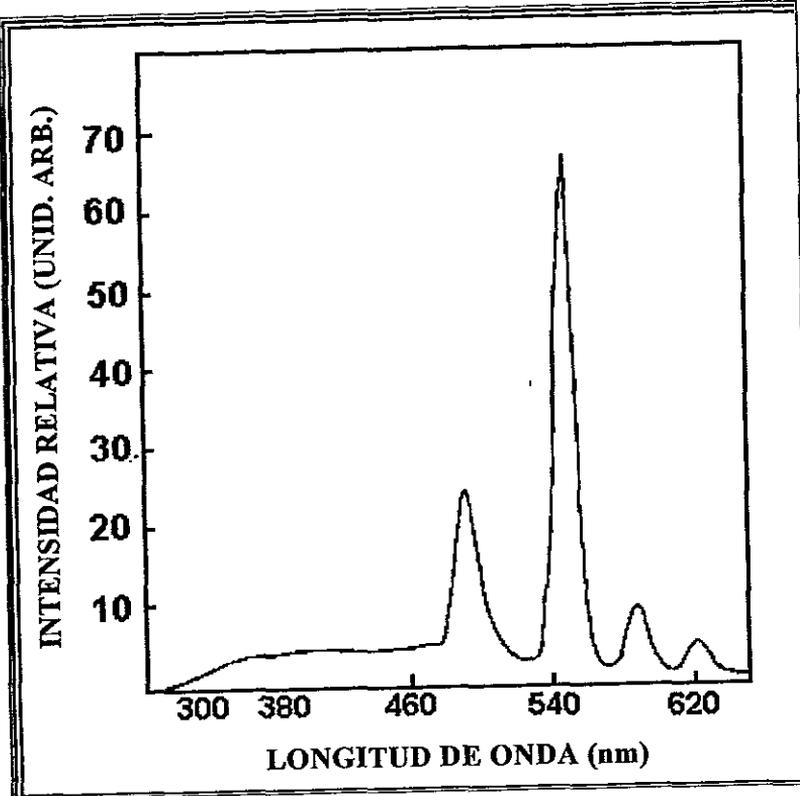


Figura 4.4. Espectro de emisión fotoluminiscente para películas de $ZrO_2:Tb$.

En la figura 4.4 se presenta un espectro característico de emisión fotoluminiscente obtenido para películas de $ZrO_2:Tb$. Este espectro muestra la emisión característica de la mayoría de los materiales impurificados con Tb trivalente. Aquí se distinguen cuatro bandas centradas en 489, 548, 588 y 620 nm las cuales corresponden a transiciones radiativas entre los niveles electrónicos $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, respectivamente, del ion Tb trivalente (48).

La figura 4.5 muestra el comportamiento, en función de la temperatura de sustrato, de la intensidad de la luminiscencia representada por el pico más intenso, centrado en 548 nm. Como puede observarse la emisión fotoluminiscente aumenta a medida que lo hace la temperatura de sustrato, probablemente debido a un mejoramiento en la cristalinidad del material, lo cual podría producir una mayor incorporación de las impurezas en la matriz de ZrO_2 y una mejor distribución de las mismas, manteniendo distancias entre ellas de tal magnitud que se eviten transferencias de energía de uno a otro centro luminiscente, la cual podría disiparse en forma no radiativa, contribuyendo con esto a una disminución en la intensidad de la emisión.

Por otro lado, como se observó de los resultados de EDS, a temperaturas mayores una menor cantidad de cloro es incorporado en la película, esto podría contribuir a una incorporación más favorable de los iones de Tb y con esto lograr un incremento de la intensidad de la emisión a medida que la temperatura de sustrato aumenta. La mejor incorporación del Tb en forma iónica puede deberse a que en la fase de vapor, debido a las altas temperaturas de sustrato, la molécula de cloruro de terbio se disocia de una manera más efectiva.

Puede observarse también, una tendencia creciente de la intensidad de la emisión a medida que la temperatura de sustrato aumenta, es decir no se observa una saturación, esto sugiere preparar películas a temperaturas mayores y averiguar si existe un valor aún mayor de la intensidad de la emisión. Con el fin de verificar lo anterior, se prepararon muestras a temperaturas de 550, 600 y 650 °C, en todos los casos se obtuvieron "películas" polvosas, porosas, no uniformes en cuanto a su espesor y con poca adherencia al sustrato. Esto se debió al efecto de una temperatura demasiado alta, en este caso la reacción química se realiza completamente en la fase de vapor –lejos del sustrato– y los solventes se evaporan en forma violenta, a medida que se acercan al sustrato caliente, dando origen a un polvo fino que cae sobre la superficie del sustrato y no se adhiere a él. Obviamente este tipo de material no es apto para aplicaciones donde se precisa un material en forma de película. Por esta razón la temperatura más alta empleada en la preparación de las muestras caracterizadas fue de 500°C,

manteniendo fijos los valores de los demás parámetros de preparación involucrados.

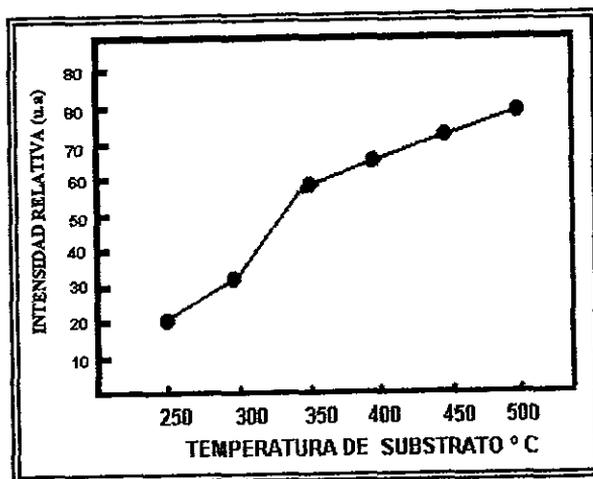


Figura 4.5 Variación de las intensidades relativas de emisión en función de las temperaturas de sustrato.

La dependencia de la intensidad de la fotoluminiscencia (banda más intensa centrada en 548 nm) como función de la concentración atómica de impurezas, se muestra en la figura 4.6 La intensidad de la emisión, en función de la concentración relativa de las impurezas muestra un máximo en 10% de iones de Tb en la solución de rocío (1.96 %, medido por EDS, ver tabla 4.2).

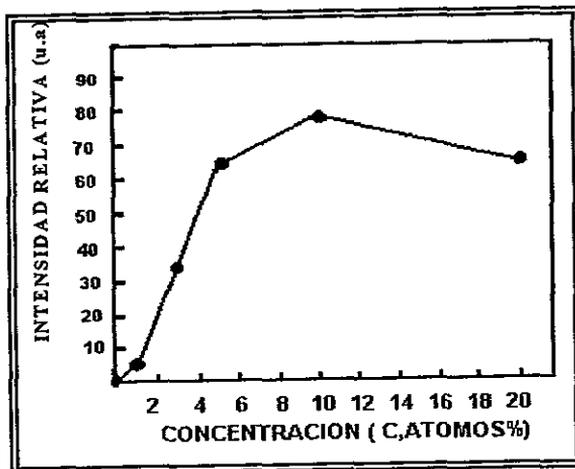


Figura 4.6 Dependencia de la intensidad de emisión en función de la concentración atómica de las impurezas activadoras de la fotoluminiscencia.

En este caso se observa una saturación o extinción (concentration quenching) de la emisión fotoluminiscente como función de la concentración de las impurezas. Es comúnmente aceptado que en el caso de los materiales luminiscentes, después de una concentración óptima de impurezas activadoras, el exceso de ellas se aglutinan formando cúmulos dando origen con esto a una extinción de la emisión debido a que la energía puede migrar de un centro luminiscente a otro (en virtud de su cercanía) rápidamente y eventualmente alcanzar un sumidero de energía (sink) donde puede disiparse en forma no radiativa (49, 50). En este caso la temperatura de sustrato durante el depósito fue de 500°C, donde se tiene la menor incorporación de cloro y con esto la imposibilidad de una influencia significativa de éste en las propiedades fotoluminiscentes del material. Además a esta temperatura se tiene un material con una estructura cristalina bien definida (tetragonal metaestable) lo que podría indicar que el efecto predominante sobre la forma de esta curva es sólo debido al porcentaje atómico del Tb incorporado en la red de la circonia.

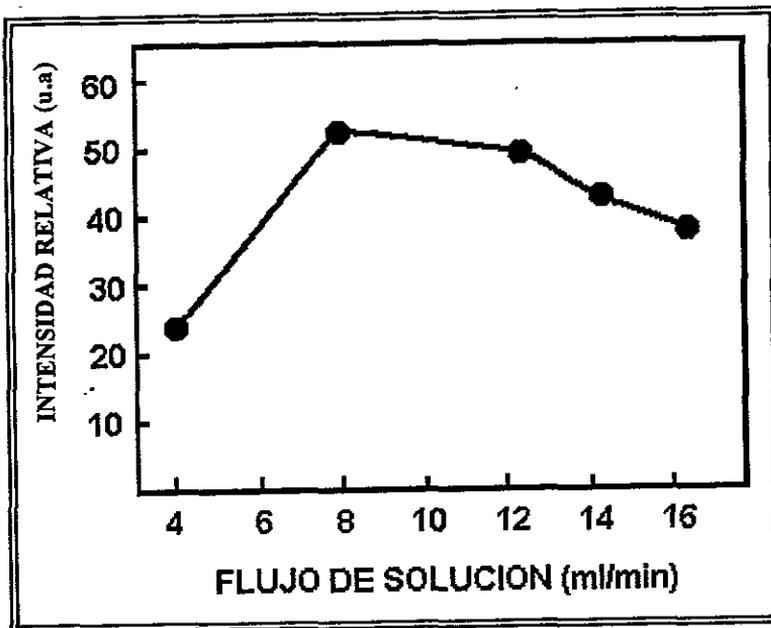


Figura 4.7 Intensidad de la emisión en función del flujo de la solución inicial.

En la figura 4.7 se presenta el comportamiento de la intensidad de emisión fotoluminiscente (banda centrada en 548nm) en función del flujo de la solución inicial. Puede observarse que en 8 ml/min se alcanza un máximo, siendo este valor la condición óptima para los valores del flujo de la solución de partida. A valores del flujo menores al valor óptimo citado se puede observar que la intensidad de emisión es menor, esto podría deberse probablemente a que la masa que llega al sustrato es insuficiente para un crecimiento adecuado, es decir, como el vapor que se dirige hacia el sustrato es rico en aire (pocas especies precursoras del depósito) éste tiende a evaporarse antes de que haga contacto con el sustrato y puede llevarse consigo parte de las especies relacionadas con el impurificante, lo cual conduce a tener una deficiencia de este elemento y por ende en la intensidad de la emisión. Por lo que respecta al caso de valores de flujo de solución por encima del óptimo hallado, se tiene que una mayor cantidad de masa en el vapor, puede producir un acumulamiento de ésta sin una completa disociación de las moléculas involucradas y que la cinética del

crecimiento sea de una naturaleza distinta a aquélla de las condiciones óptimas, lo que produce irremediablemente un material impuro, rico en cloro y no bien cristalizado. Esto evidentemente conduce a que las propiedades luminiscentes no sean las óptimas debido a los procesos de extinción (concentration quenching) descritos con anterioridad.

En las figuras 4.8 y 4.9 se presentan micrografías que muestran la topografía de la superficie del material procesado en condiciones extremas de temperatura (500°C y 250°C), se observa que la morfología del material es más suave o menos rugosa en el primer caso comparada con aquélla de menor temperatura. Esto es razonable si se considera que a temperaturas menores no existe la energía suficiente para un procesamiento completo de los vapores que arriban al sustrato, lo que da origen a la formación de cúmulos de material insuficientemente cristalizados. En la figura 4.10 se muestra con mayor detalle una porción del material preparado. En este caso, la concentración del impurificante fue del 10% atómico en la solución de partida.

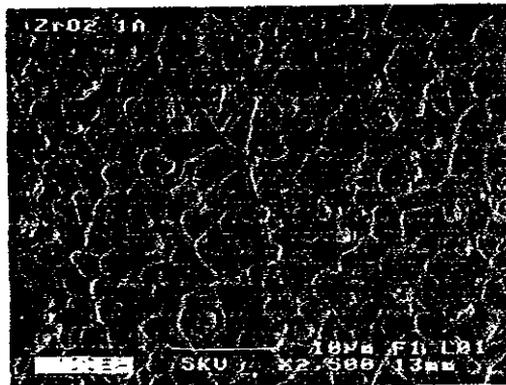


Figura 4.8 La micrografía muestra el material depositado a una temperatura de 500°C se observa una superficie menos rugosa comparada con la depositada a temperatura menor.

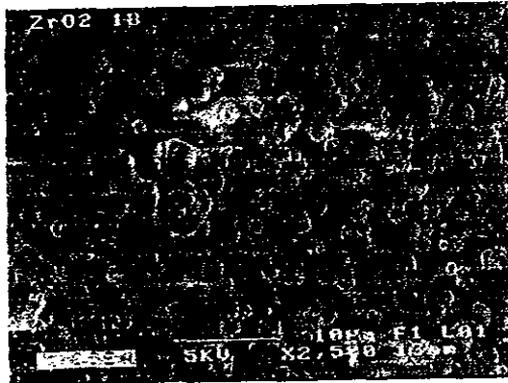


Figura 4.9 Morfología de una película preparada a una temperatura de sustrato de 250 °C.

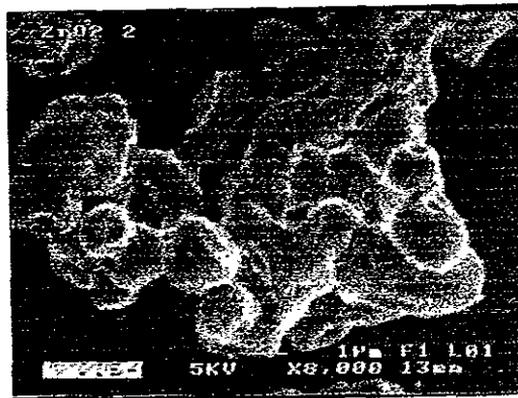


Figura 4.10 Detalle de un cúmulo de granos en una película preparada a una temperatura de sustrato de 500°C.

CONCLUSIONES

"Los colores son la manifestación y el sufrimiento de la luz"
Goethe.

En este trabajo se observó emisión fotoluminiscente en el color verde en películas de circonia impurificada con iones de Tb trivalente preparadas por la técnica de rocío pirolítico con generación neumática. Los resultados del análisis estructural mediante difracción de rayos-X, mostraron que la cristalinidad del material producido depende de las condiciones de preparación, principalmente de la temperatura de sustrato. Los resultados en base a los difractogramas muestran que la estructura de la película de $ZrO_2 : Tb$ es idéntica a la estructura de la circonia intrínseca. Se observa que para temperaturas menores a $400^\circ C$ la película es no cristalina; a temperaturas mayores a $400^\circ C$ se tienen bandas correspondientes a la fase tetragonal metaestable de la circonia. De este mismo análisis se observa que el material elaborado tiene una dirección preferencial de crecimiento, la (111), perpendicular a la superficie del sustrato.

De los resultados arrojados por la técnica de EDS se desprende que los elementos presentes en las películas obtenidas son oxígeno, circonio, cloro y Tb y que la concentración óptima de las impurezas activadoras de la fotoluminiscencia fue 1.96 % atómico (10% en la solución inicial). Asimismo puede verse que a mayor temperatura el contenido de cloro es menor.

De las propiedades fotoluminiscentes de las películas depositadas para esta tesis, se puede concluir que aquéllas preparadas a una temperatura de sustrato de $500^\circ C$ y con una concentración de 10% del impurificante en la solución inicial, presentan la máxima intensidad de la emisión. Por encima de este valor se observa una extinción (concentration quenching) de la misma. Para la excitación óptima del material se encontró que 250 nm era la longitud de onda adecuada. El espectro típico de emisión muestra las cuatro bandas principales: 489, 548, 588 y 620 nm, correspondientes a las transiciones radiativas entre los niveles electrónicos $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, respectivamente, que se presentan, en la mayoría de los casos, cuando un material se activa con

iones de Tb trivalente. De estas bandas la de mayor intensidad es la centrada en 548 nm (verde).

Respecto a la morfología de las películas se concluye que ésta depende fuertemente de la temperatura de sustrato, a temperaturas bajas (250°C) se observa mayor rugosidad que aquella presentada por el material preparado a temperaturas mayores. Las características de la morfología determinan, en muchos casos, las aplicaciones del material fabricado.

Definitivamente el haber logrado obtener un material con las promisorias propiedades del $ZrO_2:Tb$ y haber entrado en contacto con el conocimiento relativo a las diversas técnicas de caracterización empleadas así como a la física involucrada en éstas y en las propiedades del material en cuestión, ha sido un logro importante. Haberlo hecho con una técnica como rocío pirolítico, aumenta esa importancia; debido a su sencillez, economía, versatilidad y su capacidad de escalamiento a niveles industriales. Asimismo, es valioso haber podido depositar dicho material en forma de películas (lo cual no se había hecho antes) y haber mostrado que presenta la propiedad específica de la fotoluminiscencia, lo que permite la aplicación de este material como sensor de radiación ultravioleta, lámparas y paneles de iluminación, pantallas de diversos monitores, despliegues visuales planos, etc. Por lo anterior, a consideración del autor de este trabajo, se ha cumplido con los objetivos planteados ya que se generó información nueva que enriquece los conocimientos que de este material existían. Los resultados de esta investigación se han enviado para su publicación a una revista científica de circulación internacional.

Sin embargo, la investigación aquí realizada no es más que el inicio en la búsqueda de un conocimiento profundo de las propiedades de un material como el $ZrO_2:Tb$ preparado en forma de películas. Como un trabajo a futuro se proponen los puntos siguientes: por lo que respecta a la preparación del material, en la técnica de rocío pirolítico, existen varios parámetros de depósito, además de los

variados aquí, que tienen influencia sobre las propiedades finales del material y que sería conveniente explorar. Estos son:

- Distancia entre el atomizador y el sustrato.
- Tipo de gas portador (oxígeno, nitrógeno, argón, etc.).
- Tipos de sustratos (sólo se usó vidrio Corning y silicio monocristalino).
- Tratamientos térmicos posteriores a los depósitos (los cuales pueden influir notablemente sobre las características del material, sobre todo tomando en cuenta que no fue posible obtener películas de buena calidad a temperaturas de sustrato por encima de 500°C).
- Flujos de gases.
- Tipos de solventes (acetona, 2-propanol, metanol, benceno, tolueno, etc.)
- Adición de co-activadores de la luminiscencia.
- Reactivos químicos de partida (cloruros, acetatos, nitratos, sales orgánicas, etc.).

Por lo que respecta a la caracterización del material, y en forma específica sobre la fotoluminiscencia, sería importante obtener información sobre los tiempos de vida media de los estados excitados; hacer estudios que indiquen si hay transferencias de energía entre la matriz y las impurezas; obtener la eficiencia de la luminiscencia del material preparado y efectuar mediciones de la emisión fotoluminiscente a temperaturas bajas (mucho menores a la ambiente).

Asimismo realizar estudios que den información sobre la forma en que las impurezas se incorporan en la matriz (substitucional o intersticial). También estudios de composición química que permitan dilucidar si la composición elemental es uniforme a través del espesor de la película. Además, investigar como se realiza la compensación de carga en $ZrO_2:Tb$.

Sería importante e interesante, también, verificar si el material estudiado en este trabajo presenta propiedades catodoluminiscentes, termoluminiscentes y electroluminiscentes. De este modo tendría aplicación en pantallas activadas con rayos catódicos, dosímetros termoluminiscentes y estructuras electroluminiscentes

del tipo MISIM (Metal-Insulator-Semiconductor-Insulator-Metal) que son la base de los despliegues visuales planos tan de boga hoy día.

El estudio de los puntos antes citados y la respuesta a las interrogantes planteadas, constituiría el tema de un trabajo a otro nivel. El planteamiento y la conciencia del trabajo a futuro esbozado, indican que la investigación realizada en esta tesis, no es un trabajo aislado ni intrascendente sino el primer paso de toda una línea de investigación.

APÉNDICE

ASPECTOS BÁSICOS.

PELICULAS. Una película es un material preparado en forma de una capa de escaso espesor. Por el valor de su espesor las películas se clasifican normalmente como delgadas o gruesas. No existe un valor del espesor perfectamente definido para esta clasificación. Sin embargo, películas con espesores mayores de 10 micrómetros son consideradas como gruesas y menores a este valor como películas delgadas. Aún más, hay quien considera que películas delgadas son aquellas cuyo espesor es menor a un micrómetro. En este punto no hay consenso.

En numerosos casos cuando un material se prepara en forma de película, presenta ventajas respecto del mismo material preparado en volumen. Entre las principales se cuentan: ahorro de material; ahorro de espacio; ahorro de energía para la activación de sus propiedades. Todo lo anterior se pone de manifiesto, principalmente, cuando se fabrican dispositivos electrónicos constituidos de resistores, capacitores, inductores, conductores, aislantes, transistores, circuitos electrónicos integrados, contactos eléctricos transparentes, superconductores, estructuras electroluminiscentes, etc. En la actualidad, es evidente una tendencia hacia la miniaturización de los dispositivos y aparatos electrónicos, precisamente con el fin lograr la optimización de la cantidad de materiales empleados, del espacio físico ocupado (y de su peso) y de las energías de operación ya citadas arriba (51).

Asimismo, las películas hallan abundante aplicación donde se requiere modificar una superficie con un propósito definido. Se citan, entre muchos otros,

algunos ejemplos: (1) *recubrimientos duros superficiales*, éstos se usan en la protección de determinados materiales (metales, generalmente) en contra del impacto, el desgaste por fricción, la corrosión ambiental a temperatura ambiente y a temperaturas altas, etc. Algunos materiales usados con este propósito son: nitruro de boro, óxido de circonio, nitruro de titanio, óxido de aluminio, carburo de silicio, nitruro de aluminio, nitruro de carbono, etc. (52).

(2) *películas selectoras de radiación*, éstas se usan principalmente sobre determinados vidrios (parabrisas de automóviles y ventanas de casas habitación y edificios) con el fin de impedir el paso de radiaciones (principalmente radiación infrarroja proveniente de la radiación solar) que dañen los interiores de los inmuebles citados y que, además, contribuyan a regular el clima de estos interiores y le den a dichos vidrios un aspecto agradable (pueden verse edificios con ventanales con una apariencia "plateada" en varios colores). Los principales materiales utilizados con este propósito son óxidos de hierro, cobalto, cromo, níquel, manganeso, etc. y combinaciones de ellos (53).

(3) *recubrimientos de metales preciosos*, éstos se usan, generalmente, para recubrir joyas e instrumental para cirugía en la medicina. Los materiales más empleados son oro, plata, platino, aluminio, etc. (51).

En algunos casos, se considera que las propiedades de una película son completamente diferentes de aquellas del material en volumen, particularmente si el valor del espesor de la película es muy pequeño, del orden de unas decenas de angstroms. Esto se debe a que, en este caso, una película se puede comparar a la superficie de un material en volumen. Aquí conviene recordar que un átomo en el interior de un material en volumen posee diferentes características que uno de su superficie, ya que el átomo en el interior generalmente tiene todos sus enlaces satisfechos ya que está completamente rodeado de átomos semejantes, mientras que uno de la superficie está parcialmente rodeado de átomos y en contacto con el ambiente ("vacío", el aire) y posiblemente con enlaces sueltos. Esto hace que estos dos tipos de átomos posean diferencias y que un material en volumen no

tenga las mismas características que uno en forma de película. Tan es así que esto dio origen una rama de la física, la Física de Superficies.

ROCIO PIROLITICO. Es una técnica de depósito de materiales en forma de películas (delgadas y gruesas). Este proceso consiste en la formación de un haz de gotas (atomización) de una determinada solución las cuales se hacen incidir sobre un sustrato caliente, donde los constituyentes reaccionan para formar una película sólida. Los reactivos químicos y solventes se seleccionan de tal forma que los componentes no deseados en el producto final se volatilicen a la temperatura de depósito. Hasta donde se tiene noticia (54), esta técnica se empezó a usar desde 1910, en USA, cuando se prepararon películas de óxido de estaño. A partir de la década de los sesenta se ha usado con mucha mayor frecuencia en el depósito de películas de muy diversa índole.

Entre las numerosas y variadas técnicas de depósito de materiales en forma de películas, rocío pirolítico presenta ventajas que la hacen atractiva. Entre las principales se pueden citar: facilidad de manejo; posibilidad de depósito sobre áreas grandes; economía, ya que prescinde de los costosos equipos para producir vacío que se usan en otras técnicas; escalable a niveles industriales a costos razonables; posibilidad de depósito de películas sobre sustratos de forma variada (no planos); versatilidad para producir diversos tipos de materiales, tales como : metales, óxidos, sulfuros, selenuros, etc.

LEY DE BRAGG. Si se dirige un haz de rayos-X de longitud de onda λ a un cristal de planos cristalinos paralelos que disten d entre sí, los rayos-X reflejados en cada plano experimentan interferencia. Hay interferencia constructiva a ángulos θ tales que:

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

donde n es un entero (1,2,3, etc.),

y θ el ángulo entre los planos del cristal y el haz incidente (llamado ángulo de Bragg). La ecuación se emplea en la determinación de la estructura cristalina por figuras de interferencia producidas por rayos-X monocromáticos. Esta expresión pudo establecerse gracias a que la longitud de onda de los rayos-X y los espaciamentos atómicos son del mismo orden, de esta manera es posible la difracción.

Mediante aparatos modernos (difractómetros) que hacen uso de la ley de Bragg, es posible determinar la estructura cristalina de los materiales en una forma relativamente simple. Esto se hace analizando los espectros de difracción de rayos-X (difractogramas) que se obtienen y comparándolos con estándares ya establecidos.

LUMINISCENCIA. La luminiscencia es un fenómeno físico que consiste en la emisión de radiación procedente de una sustancia en la cual las partículas constituyentes han absorbido energía y entrado en estados excitados, las cuales al regresar a su estado base emiten la radiación mencionada.

Si persiste la luminiscencia después de que se ha suprimido la fuente de excitación se llama entonces fosforescencia; si no, se le llama fluorescencia.

La excitación de las partículas puede ocurrir por variados mecanismos. La absorción de radiación electromagnética (fotones) por una sustancia, tal como rayos-X, ultravioleta, etc. puede dar como resultado emisión fotoluminiscente.

En cuanto a los aspectos básicos, el fenómeno de la luminiscencia es producto de la formación de entes (centros luminiscentes) en una red (cristalina o no) y de sus interacciones con la misma. Los centros luminiscentes, antes mencionados, pueden ser o defectos propios de la red o impurezas incorporadas en ella, o bien una combinación de los ya mencionados.

Por lo que respecta a las aplicaciones prácticas, puede decirse que la luminiscencia es una forma de convertir formas invisibles de energía en luz visible. Esto ha dado origen a numerosas aplicaciones, tales como en: lámparas de iluminación ambiental, despliegues visuales planos, pantallas de monitores de televisión, computadoras, etc.

CONCEPTOS DE FISICA. Todo trabajo de investigación en el área del estado sólido necesariamente precisa de los conceptos y de las herramientas de la Física. Para el desarrollo del presente trabajo de tesis se hizo uso de varios de estos conceptos. Se mencionan algunos:

En el diseño y preparación del material estudiado en esta tesis, fue necesario hacer uso de las leyes de la Física relativas a la forma en que se combinan algunos elementos para formar compuestos con determinada estequiometría y con determinada cantidad de impurezas incorporadas.

En el proceso mismo de depósito, se involucra a la termodinámica cuando se determina cuales son las condiciones óptimas en la temperatura del sustrato que permiten que la cinética de crecimiento del material sea la adecuada para obtenerlo de la mejor calidad en función de la aplicación que se le vaya a dar.

ESTH TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA
ESTH TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

En forma resumida se puede mencionar, con el afán de no cansar al lector, que debe considerarse, también, la física involucrada en los aparatos que se utilizaron en la caracterización del material estudiado (difractómetro, microscopio electrónico, detector de rayo-X, perfilómetro, espectrofluorímetro, etc.). Además, por supuesto, aquellos ya mencionados en este apéndice, como son la ley de Bragg, en la determinación de la estructura cristalina y principalmente el concepto de luminiscencia el cual involucra un conocimiento de los niveles electrónicos de los átomos constituyentes de un material y como éstos se adecuan para presentar transiciones radiativas, lo que se manifiesta macroscópicamente como la emisión de luz visible. Esto último gobernado por las leyes de la mecánica cuántica.

REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA.

- [1] J. W. Fairbanks and R. J. Hecht. *Mater. Sci. Eng.* **88** (1987) 273.
- [2] R. Di Maggio, L. Fedrizzi, S. Rosi and P. Scardi. *Thin Solid Films* **286** (1966) 127.
- [3] H. C. Chen , E. Pfender and J Heberlein. *Thin Solid Films* **293** (1997) 227.
- [4] H.Tomaszewski, J. Haemers, N De Roo, J. Denui and R. De Gryse *Thin Solid Films* **293** (1997) 67.
- [5] A.S. Kao and G. L. Gorman. *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 3826.
- [6] A. H. Heuer and L.W. Hobbs. *Advances in Ceramics* vol. 3 (Am. Ceram. Soc.,Columbus 1981).
- [7] S. M. Meier and D. K. Gupta, *J. Eng. Gas Turbines Power. Trans. A.S.T.M.* **116** (1994) 250.
- [8] V. F. Urbani, D. J. Franklin and R. B. Adamson (eds.) *Sixth Int. Symp. A. S.T.M.* (1984) 554.
- [9] S. E. Paje and J. Llopis, *Appl. Phys.* **A55** (1992) 523.
- [10] D. Van der Voort and G.Blasse, *Chem. Matter.* **3** (1991) 1041..
- [11] J. Dexpert-Ghys, M Faucher and P. Caro. *J. Solid State Chem.* **54** (1984) 179.

- [12] D. E. Harrison, N. T. Melame and E. C. Subaro, *J. Electrochem. Soc.* **110** (1963) 23.
- [13] J. Dexpert-Giys, M. Faucher and P. Caro, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* **298** (1964) 621.
- [14] S. Gutzov, K. Kynev and S. K. Peneva, *Cryst. Res. Technol.* **283** (1993) 427.
- [15] Cz. Koepke, A. Lempicki and G. H. Beali, *J. of Luminescence* **54** (1992) 145.
- [16] D. Hartmann, *Z. Phys. Chemie* **256** (1975) 97.
- [17] D. Theis, *J. of Luminescence* **23** (1981) 191.
- [18] R. Mach and G. O. Mueller, *Phys. Stat. Sol. (a)* **69** (1982) 11.
- [19] Y. A. Ono, *Encyclopedia of Applied Physics* **5** (1993) 295.
- [20] D. Khang, *Appl. Phys. Lett.* **13** (1968) 210.
- [21] C N. King, *Conference Record of the International Display Research Conference, San Diego* (1985) 155.
- [22] H. C. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Interscience, New York, 1968).
- [23] Yu-Wen Cheng, Tzu-Ming Yen and Li Chiuping, *Journal of Non-Crystalline Solids* **185** (1995) 49.
- [24] G. Bertrand and R Mévrel, *Thin Solid Films* **292** (1997) 241

- [25] S. B. Quadri, E. F. Skelton, P. Lubitz, N. V. Nguyen and H. R. Khan. *Thin Solid Films* **290-291** (1996) 80.
- [26] H. Tomaszewski, J. Haemers, N. De Roo, J. Denul and R. De Cryse. *Thin Solid Films* **293** (1997) 67.
- [27] H. Asauka, Y. Katano, K. Noda. *Applied Surface Science*, **113/114** (1997) 198-201.
- [28] G. Reide, B. Keiper, S. Weidmantel, H. Johansen, R. Scholz and T. Martini. *Thin Solid Films*, **241** (1994) 119-125.
- [29] A. Ortiz, C. Falcony, M. García and A. Sánchez. *J. Phys. D* **20** (1987) 670.
- [30] A. Ortiz, M. García and C. Falcony, *Thin Solid Films* **207** (1991) 175.
- [31] C. Falcony, A. Ortiz, J. M. Dominguez, M. H. Farías, L. Cota-Araiza and G. Soto. *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 267.
- [32] C. Falcony, M. García, A. Ortiz and J.C. Alonso *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 1525
- [33] 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.
- [34] A. Ortiz, C. Falcony, J. Hernández A., M. García and J. C. Alonso, *Thin Solid Films* **293** (1997) 103.
- [35] J. Aranovich, A. Ortiz and R. H. Bube. *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1979) 994.

- [36] K. L. Chopra, R.C. Kainthla, D.K. Pandya and A.P. Thakoor. "Chemical Solution Deposition of Inorganic Films" In: Physics of Thin Films, Vol. 12, 1982. P 167. Editado por G. Hass, M.H. Framcombe y J.L. Vossen.
- [37] A. Banerjee, Prem Nath, S. R. Das, and K. L. Chopra, Proc. Int. Solar Energy Congr. 7th New Delhi 1978.
A. Banerjee, Ph.D. Thesis, IIT Delhi, New Delhi 1978.
- [38] C. Kittel, Introducción a la Física del Estado Sólido, Reverte 1981.
- [39] Lohn D. Verhooven Fundamentos de Metalurgia Física, Limusa 1987.
- [40] B.D Cullity,. Elements of X Ray Diffraction. 2a. ed., Addison Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass, 1978.
- [41] D. E. Newbury, D.C. Joy, P. Echelin, C.E. Fiori and J.J. Goldstein. "Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis". Plenum, New York, 1986.
- [42] E. Llera Domínguez. "Temas de Biología para un futuro Físico", UNAM 1984.
- [43] Donald Askelan. "La Ciencia e Ingeniería de los materiales". Grupo editorial Iberoamericana, 1987.
- [44] Enciclopedia Británica Inc. Knowledge in Depth. The New Encyclopedia Britannica. Vol. 11. 15th edition. USA 1982. Pags 178-185.
- [45] Robert M. Besancon. The Encyclopedia of Physics third Edition. Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.

- [46] M.E. Villfuerte Castrejon. Tesis de doctorado: Caracterización de soluciones sólidas de niobato y tantalato de litio contaminadas con iones de Eu^{3+} y Mn^{2+} . UAM 1991.
- [47] R.C. Ropp. Luminescence and the Solid State. Elsevier, New York 1991.
- [48] E. W. Chasc, R. T. Hoppicwhite, D. C. Krupta and D. Kahng, J. Appl. Phys. 40(1969)2512.
- [49] D. L. Dexter and J. H. Schulman J. Chemical Physics 22 (1954) 1063.
- [50] G. Blasse and B. C. Grabmaier Luminescent Materials Springer Verlag Berlin Heildenberg (1994).
- [51] L. I. Maissel, R. Glang (edit.) Handbook of Thin Film Technology, McGraw Hill Book Company, 1970.
- [52] J. Gabriel Morales Morales, tesis para licenciatura en Física. Producción y Caracterización de Películas Delgadas de Nitruro de Boro, UNAM, 1993.
- [53] M. García, M. Jorgel, A. Condo-Gallardo, C. Falcony and G. Plesch. Materials Chemistry and Physics 56 (1998) 21.
- [54] M. Foex, Bull. Soc. Chem, 11(1944) 6.