

00323
35



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

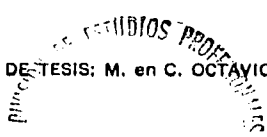
FACULTAD DE CIENCIAS

ELABORACION MEDIANTE LA TECNICA DE ROCIO PIROLITICO Y CARACTERIZACION DE PELICULAS LUMINISCENTES DE ALUMINATO DE CINCO ACTIVADAS CON EUROPIO.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A :
CARLOS DAVID HERNANDEZ PEREZ



FACULTAD DE CIENCIAS UNAM



DIRECTOR DE TESIS: M. en C. OCTAVIO ALVAREZ FREGOSO

2003

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

A



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.

PAGINACIÓN

DISCONTINUA



Academia Nacional

DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:Elaboración mediante la técnica de rocfo pirolítico y caracterización de películas luminiscentes de aluminato de cinc activadas con europio.

realizado por Hernández Pérez Carlos David

con número de cuenta 09653374-5 , quien cubrió los créditos de la carrera de:Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

A t e n t a m e n t e

Director de Tesis

Propietario M. en C. Octavio Alvarez Fregoso

Propietario Dra. María de los Angeles Ortiz Flores

Propietario Dr. Ramiro García García

Suplente Dr. Fermin Castillo Mejía

Suplente Dr. Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Alonso-Flores

Consejo Departamental de Física

Patricia Goldstein Menache
DRA. PATRICIA GOLDBSTEIN MENACHE
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

*A mi Madre
por enseñarme a luchar
a pesar de la adversidad
pero sobre todo,
por ser mi ejemplo a seguir
Gracias Mamá*

*Great spirits have always encountered violent
opposition from mediocre minds.*

A. Einstein

Agradecimientos

A la *Universidad Nacional Autónoma de México* y la *Facultad de Ciencias* por lo que sólo ellas pueden brindar, una educación de excelencia.

A mi asesor de Octavio Alvarez Fragoso por todo el apoyo para la realización de este trabajo.

A mis sinodales:

Dra. María de los Angeles Ortiz Flores

Dr. Ramiro García García

Dr. Fermín Castillo Mejía

Dr. Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso

A PROBETEL por la beca otorgada durante la realización del presente trabajo.

A el Instituto de Investigaciones en Materiales por facilitar los espacios y los medios para terminar con éxito este proyecto.

Al Dr. José Guzmán Mendoza por el tiempo que me otorgó y ayuda con sus conocimientos y experiencia en microscopía electrónica (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía (SEM).

A la Ing. Química Leticia Baños por los espectros de Rayos- X.

A Enrique Martínez por su colaboración en el desarrollo de los equipos.

A todos y cada uno de los profesores que tuvieron que ver con mi (de)formación académica y a los cuales les estaré eternamente agradecido por compartir conmigo todos sus conocimientos: Humberto Santillana, Romilio Tambutti, Laura Hidalgo, Darío Moreno, Gabriela Del Valle, Patricia Goldstein, Francisco Marmolejo, Carlos Torres, Margarita Sanchez, Enrique López, Pedro Miramontes, Fernando Magaña, Roberto Sayavedra, Eugenio Ley Koo, Mirna Villavicencio, Guillermo Sienra, Jorge García Macedo, Ramón Peralta, Ramiro Gracia, Marcos Ley Koo, Antonio González Guzmán, Silvia de Neymet, Enrique Camarillo, Arturo Nogueira, Julieta Fierro, Gerardo García Naumis, Héctor Cruz-Manjarrez.

A *La banda*: Yesenia, Arturo, Victor, Edgar y Eduardo por enseñarme que a pesar de las distintas formas de pensar, de sentir, de expresarse se puede tener una excelente convivencia y no sólo eso, sino que también, se pueden tener muchísimas anécdotas que resultan invaluable.

A mis compañeritos que tuve la fortuna de conocer a lo largo de la carrera y a los que hoy todavía tengo la dicha de frecuentar: a mis hermanitas Marel Monroy y Martha Ibarra, Raquel Navarrete, Wendy Reyes, Verónica Gracia, Eduardo Hernández, Paola Pavón, Sergio Ramos, Adriana Nophal, Norma Noya, Samuel Maca, entre otros que por falta de memoria no están aquí.

A la Dra. María de los Angeles Ortiz Flores, por darme la primera oportunidad para desarrollarme en el sentido académico, además de tenerme la confianza para realizar otros proyectos. Gracias.

Al Dr. Enrique López Moreno y a la M. en C. Marcela Grether González por permitirme seguir desarrollándome en el sentido académico.

A todos mis alumnos, que sepan que no nada mas ellos aprenden, sino que yo también.

Al grupo formado por Manuel García, José Guzuán, Rafael Martínez, Enrique Martínez y Francisco Ramos,

por permitirme integrarme al grupo y hacer de la tesis toda una aventura, asimismo por la retroalimentación que tuvimos a lo largo de todo este tiempo y que espero sigamos teniendo.

En particular quiero agradecer al hoy Dr. Manuel García por su dedicación, aportación y paciencia para el desarrollo de este trabajo, ya que seguramente sin él hubiese tardado más, pero más que cualquier otra cosa, quiero agradecerle su calidez humana y su gran amistad. Gracias Manuel.

A Katya Castañeda por estar siempre dispuesta a ayudarme a llenar formatos, papeles y otras cuestiones, pero sobre todo por permitirme conocerla y por sorprenderme siempre, además de regalarme todos los días una bella sonrisa.

A la Familia Santoyo Gutierrez por todo este tiempo de convivencia y crecimiento, por todo lo que nos han brindado tanto a mi Madre como a mí, por darme un papá postizo y una hermana postiza, por todo el apoyo, por todos estos años, por todo estoy eternamente agradecido, Gracias.

A mis amigos de la prepa que aún tengo la fortuna de ver: Haydeé González, Nacho Martínez, Liliana Luna, Alejandro Romero, Carlos Camacho, Norma Martínez, MariCarmen Palacios, Patricia Villanueva, Rodrigo, Lalo, por su amistad de tantos años, por sus sonrisas, por sus alegrías por ser parte de *La Historia de la no historia* de mi vida . . . ellos saben a que me refiero. Gracias.

Y por supuesto a *Dios* por prestarme esta vida y darme la oportunidad de conocer a muchísima gente que hoy está y otra tanta que se ha ido pero que en mi memoria y en mi corazón siempre estarán. Por haberme dado a la Madre que tengo, por darme la oportunidad de vivir, de amar, de escribir, de tocar, de compartir, de llorar. Por los días de sol y de sombra. Por todo.

Índice General

Resumen	v
Introducción	vi
1 Método Experimental	1
1.1 Descripción del Método de Rocío Piroclítico	1
1.2 Algunas características de los elementos del depósito de películas mediante la Técnica de Rocío Piroclítico	5
1.3 Cinética de crecimiento	5
1.4 Preparación de Muestras	7
1.5 Especificaciones de la Caracterización	8
2 Técnicas de Caracterización	9
2.1 Generalidades	9
2.2 Difracción de Rayos-X	10
2.3 Principales Aplicaciones de la Difracción de Rayos-X	12
2.4 Espectroscopía de Dispersión de Energía (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)	15
2.5 Microscopía Electrónica de Barrido. Topografía Superficial.	17
3 Luminiscencia	20
3.1 Generalidades	20
3.2 Luminiscencia	20
3.3 Física de la Luminiscencia	22

ÍNDICE GENERAL	ii
3.4 Lantánidos	25
3.5 Fotoluminiscencia	26
4 Resultados y Discusión	31
5 Conclusiones	42
Trabajo a Futuro	44
Apéndice	45
Apéndice B	50
Bibliografía	53

Índice de Figuras

1.1 Diagrama esquemático de un sistema de depósito de películas por <i>roceo pirolítico</i>	2
1.2 Esquema de reacción para depósitos hechos mediante la técnica de <i>roceo pirolítico</i> a diferentes temperaturas	4
1.3 Movimiento atómico entre sitios de absorción	6
2.1 Diagrama esquemático que ilustra la Ley de Bragg	11
2.2 Interacción de rayos X con un átomo para emisión característica	14
2.3 Representación esquemática de diferentes fenómenos cuando interactúan un haz de electrones con una muestra sólida	17
2.4 Diagrama esquemático de microscopio electrónico de barrido	19
3.1 Diagrama configuracional	23
3.2 La función de onda vibracional	24
3.3 Estructura típica de un cristal centrado en las caras.	27
3.4 Diagrama esquemático de un espectrofotómetro	29
3.5 Diagrama esquemático de un espectrofluorómetro	30
4.1 Películas de aluminato de cinc a distintas temperaturas	32
4.2 Fotografías que muestran películas de aluminato de cinc con distintas morfologías	35
4.3 Fotografías que muestran películas de aluminato de cinc a distintos tiempos. La figura a) 0.5 min y la figura b) 1 min.	36
4.4 Fotografías que muestran películas de aluminato de cinc a distintos tiempos. La figura c) 1.5 min y la figura d) 2 min.	37

ÍNDICE DE FIGURAS

4.5	Fotografías que muestran películas de aluminato de cinc a distintos tiempos. La figura e) 3 min. . .	38
4.6	Espectro de excitación de películas de aluminato de cinc impurificadas con europio	38
4.7	Espectro fotoluminiscente de emisión típico de una película de aluminato de cinc activado con europio	39
4.8	Espectros de emisión de películas de aluminato de cinc impurificado con europio a diferentes concentraciones	39
4.9	Espectros de emisión de películas de aluminato de cinc impurificado con europio a diferentes concentraciones	40

Resumen

Películas de *aluminato de cinc*, impurificadas con europio trivalente, se han depositadas por el proceso de rocío pirolítico ultrasónico. Los parámetros que se variaron son: la temperatura del sustrato y la concentración de europio. Se observó que la estructura cristalina de las películas depende de la temperatura del sustrato; a bajas temperaturas la película depositada es amorfa; cuando la temperatura del sustrato se incrementa hasta 500 °C, el análisis de Rayos-X muestra picos correspondientes a la fase hexagonal del ZnO. A una temperatura de 550 °C la estructura cristalina del material corresponde al ZnAl_2O_4 , el cual presenta la fase cúbica centrada en las caras. Los espectros de emisión y excitación indican que para una longitud de onda de 260 nm, los picos de emisión se localizan en 589, 615, 652 y 700 nm. Para diferentes concentraciones y temperaturas, la espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) determina que cuando la concentración de EuCl_3 es del 10 a/o en la solución a depositar se encuentra el óptimo de la intensidad luminiscente; después de ese porcentaje se presenta *inhibición luminiscente*; es decir la intensidad luminosa que se observa disminuye. Cuando el parámetro de variación es la concentración de europio los resultados obtenidos por EDS muestran una disminución del cinc y de aluminio, sin embargo, hay un aumento considerable de oxígeno, para distintas concentraciones, esto se debe a que los elementos precursores (cloruro de europio, acetato de cinc y agua como disolvente) se ven modificados ya que reaccionan a distintas temperaturas. Cuando el parámetro que se varía es la temperatura, se observa que conforme ésta aumenta el contenido de europio y cloro disminuye, esto puede deberse a que la energía que tiene el sustrato rompe más moléculas de EuCl_3 . Las transiciones que se obtienen del espectro de emisión son $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. La intensidad fotoluminiscente aumenta cuando la temperatura del sustrato también aumenta. Asimismo la rugosidad superficial de las películas se modifica como función de la temperatura de depósito.

Introducción

Las películas luminiscentes en la actualidad presentan diversas aplicaciones, tales como: lámparas de iluminación, detectores de rayos ultravioleta, pantallas para osciloscopios, televisores, monitores para Pc's, simulación, señalización luminosa y despliegues visuales. [1], [2].

Para tales aplicaciones es necesario tener películas con áreas suficientemente grandes, de buena calidad y que emitan en los colores primarios (azul, verde, rojo). En años recientes se ha observado que los colores obtenidos a partir de materiales activados con iones de tierras raras son de alta calidad, lo que ha llevado a un estudio considerable de materiales activados con estos iones.

Existen diversas técnicas que permiten la preparación de películas luminiscentes, entre las cuales se encuentran: Erosión Catódica (Espurreo, sputtering), Evaporación Térmica, Depósito químico en fase de vapor asistido por un plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD), Epitaxia de haces moleculares (Molecular Beam Epitaxy, MBE), Epitaxia de capas atómicas (Atomic Layer Epitaxy, ALE), etc. Las técnicas mencionadas podrían ser una opción, para preparar películas, sin embargo, se presentan dificultades de tipo técnico y/o económico ya que casi todas ellas, por ejemplo, requieren de caros sistemas de vacío, los depósitos suelen ser sobre pequeñas superficies, etc. [3], [4], [5]

En los últimos años, se ha venido aplicando un proceso para el depósito de películas luminiscentes llamada *Rocío Piroclítico* que resulta ser una opción ventajosa para tal propósito. Esta técnica sobresale, de las mencionadas anteriormente, por ser apta para depósitos sobre áreas grandes, lo que tiene como ventaja su aplicación en la industria además de su facilidad de manejo, y sobre todo su bajo costo. Esta técnica se ha empleado en forma exitosa en la preparación de películas luminiscentes de materiales como: ZnO:Tb [6], ZnO:In [7], ZnS:Mn [8],

$Al_2O_3:Tb$ [9], $Al_2O_3:CeCl_3$ [10], $ZnO:Li$ [11], $Al_2O_3:Eu^{+3}$ [12] y en el depósito de películas conductoras y óxidos con características dieléctricas. [13]

A los compuestos que tienen la fórmula química AB_2O_4 se les conoce con el nombre de *Espinelas*. Estos tienen paquetes cerrados de iones O^{-2} (que se colocan en las esquinas de tetraedro) con los cationes A y B distribuidos en medio de sitios tetra y octagonales. Los posibles arreglos de A y B son que A ocupe la mitad de los sitios octagonales mientras que B ocupa un octavo de los sitios tetragonales. La estructura resultante de esta distribución es llamada *Espinela Normal*. Inversamente, los iones de B pueden ocupar la mitad de los sitios octagonales con A y el resto de los iones de B distribuidos en medio de los sitios tetragonales. Este arreglo da la estructura inversa de la espinela. En particular, el aluminato de cinc pertenece a este tipo de grupos. En la actualidad se sabe que el aluminato de cinc posee estructura cúbica cuya banda prohibida es de 3.8 eV [14] [15], esto indica que el aluminato de cinc es transparente a la luz cuya longitud de onda sea menor a 320 nm haciéndolo útil en elementos optoelectrónicos en el ultravioleta. Asimismo se ha reportado que la más baja temperatura a la que se forma tal compuesto es de 400 °C teniendo estructura inversa para temperaturas menores de 900 °C; además es ampliamente usado como cerámica, material electrónico y catalítico. Sus propiedades ópticas y catalíticas dependen en forma crucial del tipo y tamaño del cristal formado (microestructura) [16] [17].

La peculiaridad de las propiedades de las tierras raras, se basa en su configuración electrónica teniendo como consecuencia una gran semejanza en sus propiedades químicas. El Eu^{+3} es el caso más conveniente para caracterizar las propiedades ópticas de los iones de tierras raras en matrices cristalinas. Desde el punto de vista de las aplicaciones la de mayor importancia son las lámparas de fosfatos ($Y_2O_3:Eu^{+3}$) [18] [19].

Sobre las propiedades luminiscentes del aluminato de cinc se han realizado algunos estudios, considerando al compuesto en forma de polvos [21]. Sobre este mismo compuesto, se han reportado sólo sus propiedades generales [20]. Los materiales en forma de polvos luminiscentes comparados con las películas delgadas presentan ciertas desventajas ya que estas últimas presentan mejor estabilidad térmica, buena adhesión al sustrato, poseen propiedades uniformes a través del área cubierta, etc. [22].

El presente trabajo tiene como objetivo principal: sintetizar y caracterizar películas de $ZnAl_2O_4$ luminiscentes activadas con iones de europio trivalente. El depósito de las mismas se hace mediante la técnica de rocío pirolítico

y la caracterización se centra en la estructura cristalina, topografía superficial, composición química (o elemental) y la fotoluminiscencia del material en términos de la temperatura de sustrato y porcentaje de las impurezas en la matriz de $ZnAl_2O_4$. Se tienen diferentes concentraciones de la impureza en la matriz; para cada concentración se varía la temperatura en la región que comprende las temperaturas de 350 a 550 °C y para cada una de las muestras se medirá la luminiscencia para determinar a que longitud de onda es más intensa tal propiedad. Esta caracterización permite obtener las propiedades del material preparado y así concluir cuales son sus aplicaciones más ventajosas.

Este trabajo se desglosa de la siguiente manera: capítulo uno: método experimental, capítulo dos: caracterización, capítulo tres: luminiscencia, capítulo cuatro: resultados y discusión, conclusiones.

Capítulo 1

Método Experimental

1.1 Descripción del Método de Rocío Piroclítico

Básicamente esta técnica consiste en la atomización de una solución líquida y la conducción del rocío (aerosol) formado hacia una superficie, que recibe el nombre de sustrato el cual se encuentra a temperaturas del orden de cientos de grados centígrados. Este proceso trae como resultado la formación de un material sólido en forma de película que puede ser cristalina o amorfa. Las reacciones químicas que se llevan a cabo debido a la interacción del rocío y el sustrato deben ser tales que se obtenga el material deseado. El arreglo experimental de la técnica de rocío pirolítico se ilustra en la figura 1.1.

El papel que desarrolla cada uno de los elementos que forman parte del sistema de depósito es el siguiente: Un gas de transporte (aire filtrado) pasa inicialmente a través de un flujómetro (donde se controla y se mide) y es llevado mediante una manguera al recipiente donde se encuentra la solución. Este recipiente a su vez se encuentra colocado sobre un generador ultrasónico que tiene como objetivo, romper la solución para convertirla en un rocío. El rocío abandonará el recipiente de origen con ayuda del gas de transporte. El aerosol será llevado hasta el sustrato mediante una boquilla de vidrio. El sustrato se encuentra colocado en un sistema de calentamiento; en este caso, se utiliza estaño fundido que nos garantizará una temperatura uniforme en el sustrato. El sistema de calentamiento ajusta la temperatura deseada por medio de un termopar (cromel-alumel) que se encuentra conectado a un controlador electrónico de temperatura. Dónde colocar la boquilla rociadora nos puede otorgar un rociado

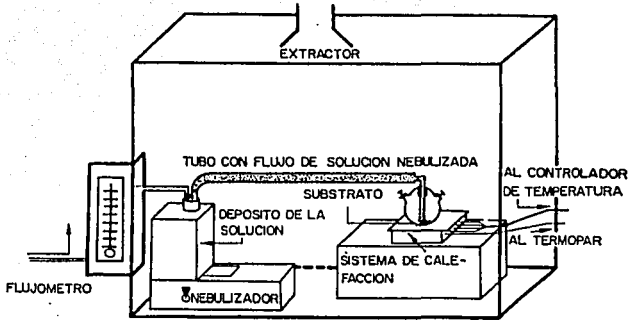


Figura 1.1: Diagrama esquemático de un sistema de depósito de películas por rocío pirolítico.

excelente o pésimo, por eso resulta necesario ubicarla a una distancia que se considere prudente (aproximadamente 1 cm, para este caso). El proceso de depósito por rocío pirolítico ultrasónico puede liberar algunos gases residuales, por lo cual se encuentra aislado dentro de una campana de acrílico que posee un extractor que permitirá remover los posibles gases que ahí se formen.

La solución precursora cuenta con disolventes que volatilizan debido a las relativamente altas temperaturas (en este caso 350-550 °C o más) que se utilizan en este proceso, la zona rociada (sustrato) provee la energía técnica para que se lleve a cabo la descomposición y la recombinación de los constituyentes de lo que se sigue inmediatamente la recristalización de los cúmulos depositados. Lo anterior, no es más que una descripción general, sin embargo, de una forma más rigurosa, podemos decir que esta técnica, en determinadas condiciones, se puede considerar como un depósito químico en fase de vapor, CVD (Chemical Vapor Deposition). En general, se puede explicar en tres etapas principales:

- a) Atomización de la solución inicial: la naturaleza de esta acción depende de la naturaleza de los componentes originales y de los solventes involucrados.
- b) Acarreo de las especies hacia la superficie a ser cubierta y evacuación de los productos residuales de las

CAPÍTULO 1. MÉTODO EXPERIMENTAL

reacciones efectuadas que comprenden la interdifusión en fase gaseosa de especies y productos de reacción; la cinética del proceso está esencialmente ligada a la dinámica del gas de transporte.

- c) Reacción de las especies precursoras en la superficie cubierta: involucra una sucesiva descomposición de los componentes originales, difusión superficial de átomos y el rearrreglo estructural de ellos; la cinética de reacción está críticamente ligada a la temperatura del sustrato.

Dependiendo de la temperatura a la que se encuentre el sustrato, y manteniendo fijos los demás parámetros involucrados en esta técnica, se pueden considerar cuatro esquemas de depósito (véase figura 1.2). La descripción siguiente permitirá determinar cual de ellas es óptima en este tipo de proceso.

a) Esquema 1.

A bajas temperaturas el solvente usado, no se vaporiza totalmente; las gotas caerán en el sustrato en estado líquido. El solvente en el que los componentes originales se disuelven, evaporará lentamente dando lugar a un material no bien procesado y de mala calidad.

b) Esquema 2.

A temperaturas un poco más altas, parte de los solventes tienen tiempo para evaporarse parcialmente antes de caer al sustrato, y el precipitado en estado sólido choca con el sustrato, obteniéndose cúmulos de las especies precursoras no bien relacionadas dando origen nuevamente una película de mala calidad.

c) Esquema 3.

A temperaturas suficientemente altas (del orden de 550 °C) y componentes precursores lo suficientemente volátiles, la vaporización de los solventes y la sublimación de los precipitados ocurren sucesivamente. Los vapores se extienden hacia el sustrato, donde reaccionan químicamente en fase gas-sólido dando finalmente lugar al compuesto deseado. Esto es lo que se conoce como un caso típico de CVD. En general, en este caso, la calidad de las películas es la óptima, debido a que es aquí donde la adhesión de los vapores con el sustrato se da.

d) Esquema 4.

A temperaturas aún mayores, las reacciones químicas que producen los materiales finales tienen lugar antes de que el vapor haga contacto con el sustrato. El producto de esta reacción química cae en el sustrato en forma de un polvo fino más que de una película.

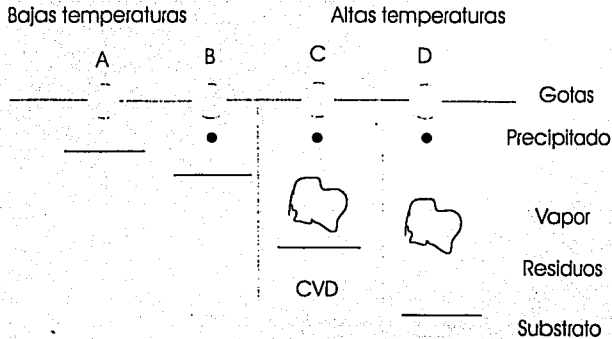


Figura 1.2: Esquema de reacción para depósitos hechos mediante la técnica de rocío pirolítico a diferentes temperaturas

En los cuatro casos anteriores, se tienen diversos tipos de depósito, sin embargo la adherencia es muy pobre en los casos A, B y D. Los depósitos obtenidos en (C), los cuales están relacionados con los procesos de reacción de la fase de vapor permiten tener un óptimo resultado pues ahí se obtiene el máximo de adherencia, alta calidad óptica y en la mayoría de los casos se obtendrá una mejor cristalización.

1.2 Algunas características de los elementos del depósito de películas mediante la Técnica de Rocío Pirolítico

La solución precursora que se requiere en esta técnica debe contar con un solvente compatible con el soluto de tal forma que garantice una alta estabilidad de la solución a presión y temperatura ambiente. Asimismo se requiere que se den la vaporización del solvente y la sublimación del soluto a una temperatura lo suficientemente baja comparada con la temperatura de la pirólisis, de manera que se asegure una reacción química en fase de vapor. Con respecto a los solventes, éstos deben elegirse en función de los componentes originales y deben permitir obtener soluciones de concentración en distintos porcentajes molares. También se aconseja que no sean fácilmente inflamables y mucho

1.2 Algunas características de los elementos del depósito de películas mediante la Técnica de Rocío Pirolítica

La solución precursora que se requiere en esta técnica debe contar con un solvente compatible con el soluto de tal forma que garantice una alta estabilidad de la solución a presión y temperatura ambiente. Asimismo se requiere que se den la vaporización del solvente y la sublimación del soluto a una temperatura lo suficientemente baja comparada con la temperatura de la pirólisis, de manera que se asegure una reacción química en fase de vapor. Con respecto a los solventes, éstos deben elegirse en función de los componentes originales y deben permitir obtener soluciones de concentración en distintos porcentajes molares. También se aconseja que no sean fácilmente inflamables y mucho menos explosivos.

Resulta importante remarcar algunos puntos sustanciales en este proceso, el primero es la elección del sustrato, éste debe estar sujeto a sus propiedades térmicas es decir, el sustrato se debe mantener tanto mecánica como químicamente estable a la temperatura en que se realice el depósito. En el caso térmico, el sustrato debe tener un punto de fusión alto así como un coeficiente de expansión térmica comparable con el del material a depositar. De lo anterior se puede decir que la morfología y la microestructura de la película y las condiciones generales de depósito, sean algunas veces gobernadas por la naturaleza del sustrato. Algunas veces en caso de que los sustratos sean superficies amorfas o policristalinas estas dan origen a depósitos amorfos o policristalinos. Las películas depositadas en dichos sustratos se componen de cúmulos poli y monocristalinos cuyo diámetro va desde cientos hasta miles de Angstroms. [23]

Por otro lado, para seleccionar el gas de arrastre, se necesita que haya compatibilidad con el rocío producido, es decir, que el gas se mantenga estable hasta que sea desechado con los residuos de las reacciones que dan origen al material procesado.

1.3 Cinética de crecimiento

De acuerdo con los procedimientos mencionados en los párrafos anteriores, la estructura del sustrato cambia en la superficie, de aquí podemos determinar los sitios donde se pueden incorporar perfectamente los átomos de la solución rociada. Es claro que en los sitios que tengan mayor energía de absorción son los más notables, sin

CAPÍTULO 1. MÉTODO EXPERIMENTAL

embargo el átomo capturado no es del todo estable ya que estos pueden abandonar el lugar de captura mediante reevaporación, para lo cual evidentemente se necesita una energía mayor o igual a la de absorción más ésta no es la única posibilidad pues el átomo puede brincar a un sitio de absorción adyacente, aunque se debe hacer notar que la energía para brincar de un sitio a otro es menor que la energía necesaria para reevaporarse, eso tiene una consecuencia importante que es la probabilidad de que el átomo siga éste comportamiento de difusión (Véase figura 1.3).

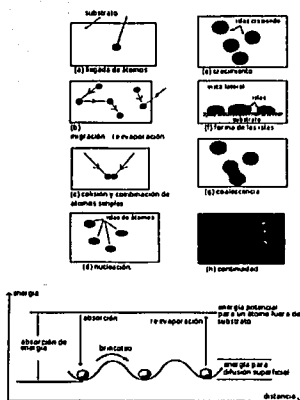


Figura 1.3: Movimiento atómico entre sitios de absorción.

Si el átomo sigue su camino de ir brincando de sitio en sitio, puede ocurrir que uno de tales sitios se encuentre ocupado por otro átomo, entonces la colisión del átomo que anda brincando con el que está quieto, da origen a lo que se conoce como pares de átomos, esta formación tiene dos posibles caminos y son que nuevamente se pueda separar en átomos simples o que llegen a colisionar con otro átomo para formar un triplete, que son más difíciles de separar en átomos simples, ya que se sabe que la fuerza de ligadura entre ellos aumenta. Siguiendo este último camino la siguiente configuración sería el cuartete y así sucesivamente hasta llegar a tener un grupo numeroso de átomos que recibe el nombre de isla, estas islas dan origen a los centros de aglomeración que por coalescencia dan

origen al crecimiento de cristales. Debido a los tamaños de grano muy fino (nanocristales), estos materiales exhiben una variedad de propiedades que son diferentes y con frecuencia mejoradas considerablemente en comparación con aquellos materiales policristalinos de grano grueso convencionales. Las películas policristalinas son generalmente generadas a través del proceso de nucleación de cristales aislados en la superficie del sustrato. La velocidad de nucleación depende de la temperatura del sustrato.

1.4 Preparación de Muestras

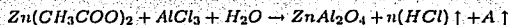
En la técnica de rocío pirólitico la solución a depositar inicialmente es sometida a un tratamiento ultrasónico que tiene por objetivo romper las moléculas del compuesto, con esto la solución se transforma en un aerosol; la solución contiene materiales precursores que son arrastrados con ayuda de aire filtrado y colocados a través de una boquilla, sobre un sustrato previamente calentado.

Los solventes en la solución son vaporizados cuando hacen contacto con el sustrato caliente produciéndose un depósito sólido en forma de película. El sustrato se escoge de tal manera que resista las temperaturas a las cuales se llevan a cabo los depósitos, desde luego que el sustrato no debe reaccionar con la sustancia a depositar; la boquilla se localiza aproximadamente a un centímetro del sustrato; el sustrato en el cual se lleva a cabo el depósito se aísla mediante una campana de cristal para evitar tener contacto con los gases residuales.

En el caso de este trabajo, la solución a rociar se forma de 0.05 moles de acetato de cinc y cloruro de aluminio, utilizando como solvente agua deionizada ($\rho \sim 18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$). Para colocar las impurezas (Eu) se agregó $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la solución a rociar en concentraciones de 0 al 30 por ciento atómico (a/o) en relación al contenido de cinc disuelto en la solución. El gas de transporte (aire filtrado) fluye a 10 lt/min con un gasto de solución de 3 ml/min. Las temperaturas a las que se realizaron los depósitos se encuentran en el intervalo de 350 a 550 °C en pasos de 50 °C, los sustratos utilizados para el depósito fueron vidrio Corning 7059 y cristales de silicio tipo n con dirección de crecimiento preferencial (100).

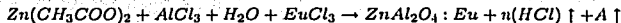
CAPÍTULO 1. MÉTODO EXPERIMENTAL

Los elementos precursores para obtener el material intrínseco en este trabajo fueron *acetato de cinc* $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ y *cloruro de aluminio hexohidratado* $(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ que se combinaron de la manera siguiente:



Donde A contiene compuestos derivados del acetato de cinc y \uparrow significa liberación de compuestos en forma de vapor

Al agregar la impurificación, *cloruro de europio*, los elementos ahora se combina de la forma



obteniéndose, después de la reacción, el *aluminato de cinc*

1.5 Especificaciones de la Caracterización

La estructura cristalina de las películas depositadas se analizó por difracción de Rayos-X usando un difractor Siemens D-5000 con una longitud de onda de 1.5406 \AA ($\text{CuK}\alpha$, que significa la capa $K\alpha$ del cobre). El tiempo de depósito se ajustó de 4 a 6 minutos para garantizar que las películas tuviesen aproximadamente el mismo grosor. El grosor de las películas es aproximadamente de $5\mu\text{m}$, esta medida se obtuvo con un perfilómetro Sloan Dektak II A. La composición química de los elementos se determinó usando Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) con un microscopio electrónico de barrido Leica-Cambridge electrón microscope Mo. Stereoscan 440 equipado con una ventana de Berilio y deflector de Rayos-X, con este mismo aparato se obtuvieron las imágenes de la morfología superficial de las películas. Los estándares utilizados para las medidas de EDS fueron los X-Ray multielement reference Standard Serial 0034, part No. 8160-53. Los espectros de excitación y emisión fotoluminiscente se obtuvieron usando un Espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS50B. Los espectros, fotoluminiscentes se obtuvieron a temperatura ambiente y se utilizó una longitud de onda de excitación de 260 nm para obtener los espectros de emisión.

Capítulo 2

Técnicas de Caracterización

2.1 Generalidades

Las características generales de un material, como pueden ser sus propiedades morfológicas, ópticas, mecánicas, eléctricas, etc., se encuentran relacionadas con la composición y estructura cristalina del mismo. Debido a que resulta de gran interés analizarlas, tales propiedades pueden estudiarse mediante diversas técnicas como son: la difracción de Rayos-X para la estructura cristalina, Microscopía electrónica de barrido para la topografía superficial (SEM), Espectroscopía de dispersión de energía (EDS) para su composición química, etc. Generalmente la microestructura de una película depende de los parámetros de depósito, los cuales influyen sobre los fenómenos siguientes: movilidad en la superficie de las gotas esparcidas, la formación de grupos de granos y finalmente el proceso de sintetización y recristalización [13]; la recristalización sólo es posible cuando las temperaturas permiten complementar las reacciones químicas. Las películas depositadas por el método de rocío pirolítico son en algunos casos policristalinas con un tamaño de grano del orden de 0.1 a 0.2 μm o amorfas, pero en general depende de las condiciones de depósito [23]. El tamaño de grano puede ser modificado por los tipos de componentes y las condiciones utilizadas en la reacción pirolítica. Como se mencionó en el capítulo uno, los esquemas de depósito siempre nos permitirán encontrar alguna que resulte ser óptima, cuando este es el caso, las películas por lo general tiene una alta adherencia, mecánicamente se vuelven duras, libres de hoyos y estables con el tiempo y la temperatura.

2.2 Difracción de Rayos-X

El fenómeno de Rayos-X ha sido estudiado desde que Röntgen [24] los descubrió caracterizándolos como radiaciones electromagnéticas de muy corta longitud de onda producidas por colisiones de electrones de alta velocidad. En 1895, al estudiar la descarga en gases Röntgen ocupó un tubo de rayos catódicos de varias decenas de kilovoltios y 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 las placas fotográficas cubiertas, descargaban electroscopios y producían fluorescencia en diferentes materiales, además sustancias de número atómico muy bajo y espesor considerable son transparentes a los Rayos-X, mientras que las sustancias de número atómico alto son relativamente opacas a ellos. El problema de encontrar al 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 estos 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 que los espaciamientos de sus planos atómicos son 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 golpea 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 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 [25]. La figura 2.1 muestra esquemáticamente este proceso.

El fenómeno de la difracción ocurre siempre que la onda encuentra un conjunto de objetos dispersores regularmente espaciados. La longitud de onda (λ) de la radiación incidente debe ser del mismo orden de magnitud que la distancia entre los centros dispersores. La difracción es debida fundamentalmente a la existencia de ciertas relaciones entre las fases de dos o más ondas, que provienen de la diferencia de camino recorrido por dichas ondas y que a su vez implica un cambio en la amplitud de las ondas difractadas. De una forma muy simple, la difracción de Rayos-X por un cristal y la reflexión de la luz por un espejo son parecidas ya que en ambos fenómenos el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Difieren al menos en tres aspectos:

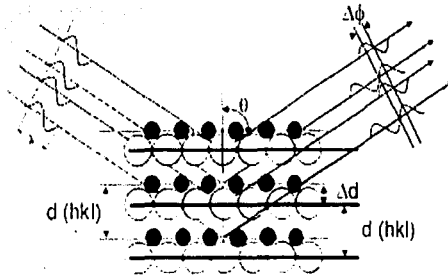


Figura 2.1: Diagrama esquemático que ilustra la Ley de Bragg

- 1) El haz difractado por un cristal está constituido por rayos dispersados por todos los átomos del cristal que están en el camino del haz incidente. La reflexión de luz visible tiene lugar en una capa fina de la superficie solamente.
- 2) La difracción de Rayos-X monocromáticos, es decir con una única longitud de onda, tiene lugar sólo para algunos ángulos de incidencia que satisfacen la ley de Bragg. La reflexión de la luz visible en un buen espejo tiene casi un cien por ciento de eficiencia.
- 3) La intensidad de un haz difractado de Rayos-X es extremadamente pequeña comparada con la del haz incidente (incluso cuando el cristal es de extraordinaria calidad).

Las direcciones de difracción están determinadas por la ley de Bragg ($n\lambda=2d\text{sen}\theta$), donde n es el orden de la difracción, λ longitud de onda incidente, d distancia interplanar y θ ángulo de difracción. Para que la difracción de Bragg se pueda llevar a cabo se necesitan dos condiciones: la longitud de onda incidente debe de ser del orden de la distancia entre los átomos y debe haber un ordenamiento de la estructura para que se pueda llevar a cabo dicho fenómeno por lo tanto, en nuestro caso, sólo depende de la estructura cristalina y el tamaño de la celda unidad del cristal, por lo que midiendo las direcciones de los haces difractados por un cristal, sólo podemos conocer su estructura y tamaño de la celda unidad. Las intensidades de los haces difractados están determinadas por las posiciones de los átomos dentro de la celda unidad, por lo que debemos medir las intensidades si queremos obtener cualquier información sobre las estructuras cristalinas. Debemos observar que si $d \gg \lambda$ el ángulo de

difracción es despreciable para n grande teniendo como consecuencia que la intensidad a altos ordenes es muy débil.

2.3 Principales Aplicaciones de la Difracción de Rayos-X

- Investigación

El estudio de los Rayos - X ha desempeñado un papel primordial en la física teórica, sobre todo en el desarrollo de la mecánica cuántica. Como herramienta de investigación, los Rayos - X han permitido confirmar experimentalmente las teorías cristalográficas. Utilizando métodos de difracción de Rayos - X es posible identificar las sustancias cristalinas y determinar su estructura. Casi todos los conocimientos actuales en este campo se han obtenido o verificado mediante análisis con Rayos - X. Los métodos de difracción de Rayos - X también pueden aplicarse a sustancias pulverizadas que, sin ser cristalinas, presentan alguna regularidad en su estructura molecular. Mediante estos métodos es posible identificar sustancias químicas y determinar el tamaño de partículas ultramicroscópicas. Los elementos químicos y sus isótopos pueden identificarse mediante espectroscopia de Rayos - X, que determina las longitudes de onda de sus espectros de líneas características. Varios elementos fueron descubiertos mediante el análisis de espectros de Rayos - X. Véase figura 2.1

Algunas aplicaciones recientes de los Rayos - X en la investigación van adquiriendo cada vez más importancia. La microrradiografía, por ejemplo, produce imágenes de alta resolución que pueden ampliarse considerablemente. Dos radiografías pueden combinarse en un proyector para producir una imagen tridimensional llamada estereorradiograma. La radiografía en color también se emplea para mejorar el detalle; en este proceso, las diferencias en la absorción de Rayos - X por una muestra se representan como colores distintos.

- Industria

Además de las aplicaciones de los Rayos - X para la investigación en física, química, mineralogía, metalurgia y biología, los Rayos - X también se emplean en la industria como herramienta de investigación y para realizar numerosos procesos de prueba. Son muy útiles para examinar objetos, por ejemplo piezas metálicas, sin destruirlos. Para la radiografía industrial se suelen utilizar el cobalto 60 y el cesio 137. En algunas aplicaciones médicas e industriales se ha empleado tulio 70 en proyectores isotópicos pequeños y cómodos de usar.

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Muchos productos industriales se inspeccionan de forma rutinaria mediante Rayos - X, para que las unidades defectuosas puedan eliminarse en el lugar de producción. Existen además otras aplicaciones de los Rayos - X, entre las que figuran la identificación de joyas falsas o la detección de mercancías de contrabando en las aduanas; también se utilizan en los aeropuertos para detectar objetos peligrosos en los equipajes. Los Rayos - X ultrablandos se emplean para determinar la autenticidad de obras de arte y para restaurar cuadros.

- Medicina

Las fotografías de Rayos - X o radiografías y la fluoroscopia se emplean mucho en medicina como herramientas de diagnóstico. En la radioterapia se emplean Rayos - X para tratar determinadas enfermedades, en particular el cáncer, exponiendo los tumores a la radiación. La utilidad de las radiografías para el diagnóstico se debe a la capacidad de penetración de los Rayos - X. A los pocos años de su descubrimiento ya se empleaban para localizar cuerpos extraños, por ejemplo balas, en el interior del cuerpo humano. Con la mejora de las técnicas de Rayos - X, las radiografías revelaron minúsculas diferencias en los tejidos, y muchas enfermedades pudieron diagnosticarse con este método. Los Rayos - X eran el método más importante para diagnosticar la tuberculosis cuando esta enfermedad estaba muy extendida. Las imágenes de los pulmones eran fáciles de interpretar porque los espacios con aire son más transparentes a los Rayos - X que los tejidos pulmonares. Otras cavidades del cuerpo pueden llenarse artificialmente con materiales de contraste, de forma que un órgano determinado se vea con mayor claridad. El sulfato de bario, muy opaco a los Rayos - X, se utiliza para la radiografía del aparato digestivo. Para examinar los riñones o la vesícula biliar se administran determinados compuestos opacos por vía oral o intravenosa. Estos compuestos pueden tener efectos secundarios graves, por lo que sólo deben ser empleados después de una consulta cuidadosa. En este caso, el uso rutinario de los Rayos - X se ha desaconsejado en los últimos años, ya que su utilidad es cuestionable.

Un aparato de Rayos - X de invención reciente, y que se emplea sin compuestos de contraste, proporciona visiones claras de cualquier parte de la anatomía, incluidos los tejidos blandos. Se conoce como escáner (*scanner*) o aparato de tomografía axial computerizada; gira 180° en torno al cuerpo del paciente emitiendo un haz de Rayos - X del grosor de un lápiz en 160 puntos diferentes. Unos cristales situados en los puntos opuestos reciben y registran la absorción de los distintos espesores de tejido y huesos. Estos datos se envían a una computadora que convierte la información en una imagen sobre una pantalla. Con la misma dosis de radiación que un aparato de Rayos - X convencional, puede verse todo un corte de espesor determinado del cuerpo con una claridad aproximadamente 100 veces mayor.

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La diferencia esencial entre ésta y otro tipo de técnicas radica esencialmente en que los Rayos-X dan información cristalográfica, mientras que otras técnicas dan características superficiales, de composición, etc. En este trabajo nos interesa, entre otras cosas, la estructura cristalina de la película elaborada por la técnica de rocío pirolítico indicada anteriormente. La figura 2.2 muestra descriptivamente como se obtienen Rayos-X característicos.

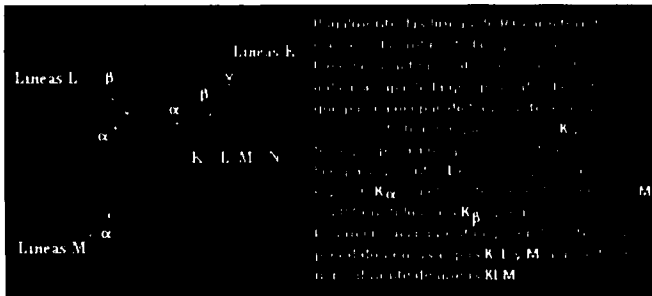


Figura 2.2: Interacción de rayos X con un átomo para emisión característica

2.4 Espectroscopía de Dispersión de Energía (Energy Dispersive Spectroscopy, 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 y en forma de polvo.

En 1913, 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 $n\lambda=2d\text{sen}\theta$. Posteriormente M. Laue demostró que la difracción y la reflexión son dos interpretaciones distintas del mismo fenómeno, concluyendo que la ecuación de Bragg puede ser derivada directamente de la ecuación de Laue para la interferencia sobre una red tridimensional. En 1913 N. Bohr publica sus trabajos sobre el átomo excitado y sobre la constitución de los átomos y moléculas, en donde señala que las líneas espectrales de un átomo excitado son transiciones electrónicas entre varios niveles de energía de los electrones en torno a su núcleo atómico. Simultáneamente Moseley estudió los espectros de Rayos-X producidos por elementos desde el Calcio hasta el Cinc 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 del latón contiene a los espectros del cobre y del cinc, indicando así que la composición química de una sustancia puede determinarse con la ayuda del espectro de Rayos-X. Este fue el comienzo de la aplicación de la espectroscopía de Rayos-X al análisis químico (EDS).

El análisis EDS se hace bombardeando la muestra con el haz de electrones de alta energía, en este proceso los elementos de la muestra son excitados para que emitan radiación de Rayos-X característica, consecuencia de un rearrreglo de la distribución electrónica en ésta. Cuando un electrón es arrancado de una capa electrónica interna, por efecto de la interacción de un haz de electrones de alta energía, el resultado es un ion en un estado excitado. A causa de los procesos de relajación o desexcitación, el ion excitado cede energía para volver a su estado normal o fundamental. El proceso más probable, en la mayoría de los casos, es una serie de transformaciones que tienen como resultado que un electrón de otra capa "caiga" a la vacante de la capa interna. Cada caída está asociada a la pérdida de una determinada cantidad de energía, la cual es la diferencia de energía entre los dos niveles electrónicos comprendidos en el proceso. Esta energía se pone de manifiesto en forma de Rayos - X. La energía de la radiación

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

indica inequívocamente el elemento químico del que proviene, -de aquí el nombre de emisión característica- para nuestros propósitos Rayos - X característicos. Los Rayos - X recorren distancias, en la muestra, mucho mayores que los electrones ya que pueden originarse en zonas profundas donde el haz de electrones incidente termina difundiéndose.

La intensidad detectada de la emisión de Rayos - X característicos está influenciada por tres factores. El primero es el número atómico. Hay dos parámetros que caracterizan la dependencia con el número atómico del emisor: El primero es la sección eficaz de ionización, que expresa la probabilidad de que se produzca una vacante inicial (una ionización), y el segundo es la producción de fluorescencia, que es la probabilidad de que una vacante, una vez creada, produzca Rayos - X característicos. Por otra parte, el promedio de número atómico en la muestra masiva afecta a la cantidad de energía perdida en otros procesos de dispersión (energía que no interviene en la ionización de átomos de la muestra). El segundo factor que influye sobre la intensidad, es la probabilidad de que los Rayos - X característicos emitidos sean absorbidos antes de que salgan de la superficie de la muestra. El último factor es la fluorescencia secundaria, que es resultado de la absorción. Por ejemplo, Rayos - X característicos del elemento **A** pueden ser absorbidos por un átomo del elemento **B** apareciendo una emisión característica de baja energía del segundo elemento. La presencia de los elementos **A** y **B** en la misma muestra hace que aumente la emisión característica del elemento **B** y disminuya la del **A**. Este es el denominado efecto matriz, esto es, un efecto que depende de la composición de la muestra y que requiere un tratamiento especial en el análisis cuantitativo.

El espectro de radiación secundaria consiste en varias líneas, las cuales son estudiadas mediante un sistema analizador multicanal, con este sistema podemos apreciar la intensidad de los Rayos-X, además este sistema separa las diferentes líneas del espectro que pueden corresponder al mismo componente proveniente de transiciones entre distintos grupos o a los distintos componentes de la muestra.

Un análisis cualitativo de la muestra mediante *EDS*, determina la composición química de ésta, y un análisis cuantitativo proporciona la concentración relativa de los elementos que componen la muestra, gracias a que la intensidad de radiación emitida por la muestra es proporcional a la concentración del elemento.

2.5 Microscopía Electrónica de Barrido. Topografía Superficial.

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 [26]. (Véase figura 2.3).

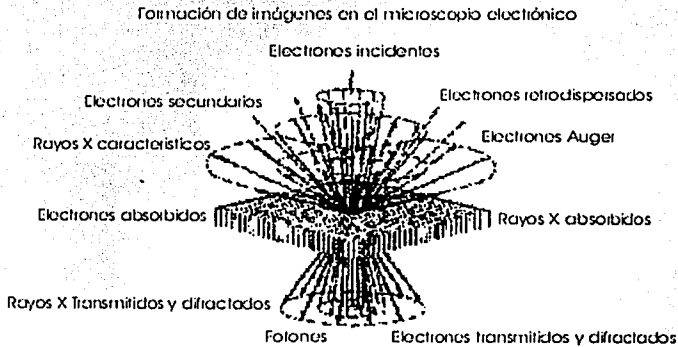


Figura 2.3: Representación esquemática de diferentes fenómenos cuando interactúan un haz de electrones con una muestra sólida

Durante la década de los setenta surgió una nueva técnica dentro de la microscopía electrónica de barrido; la cual consta de un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, superficies sólidas. En este aspecto el *microscopio electrónico de barrido* (Scanning Electron Microscopy) facilita la información debido a que tiene un mayor número de señales que provienen de la interacción de electrones con sólidos y que permite tener información tanto morfológica como topográfica del material en observación.

Los parámetros que permiten conocer la calidad de un microscopio electrónico de barrido son: la profundidad del foco, el ruido de la imagen y la resolución. La profundidad del foco es la distancia a lo largo del eje óptico del

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

microscopio, en la cual la muestra puede ser movida sin que la imagen sea borrosa.

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico. Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento. Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra. Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica. Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.

Además, el microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en un monitor de TV, fotografía, espectro de elementos, etc. Figura 2.4

Un microscopio de esta naturaleza se basa en el hecho de poder barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña ($\sim 100 \text{ \AA}$) y de alta energía (20 KeV) dando como resultado una imagen punto a punto. Si se repite el proceso de barrer la muestra, la imagen punto a punto representará las características topográficas de la muestra. Haciendo lo anterior repetidas veces la imagen punto a punto así representa las características topográficas de la superficie. Por lo que la imagen en el monitor de televisión del microscopio electrónico es un mapa de intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en la observación siendo muy parecida a la visión del ojo humano debido a la gran profundidad de foco.

Las características que presentan estos tipos de microscopios en la presentación de imágenes son:

- La brillantez de la imagen no disminuye con la amplificación.
- No hay rotación de la imagen al incrementar la amplificación.
- Las fotografías se toman en forma externa al sistema de vacío del microscopio.
- Se pueden conectar varios sistemas de análisis o detección fácilmente, sin implicación de adaptaciones o modificaciones del diseño del microscopio.

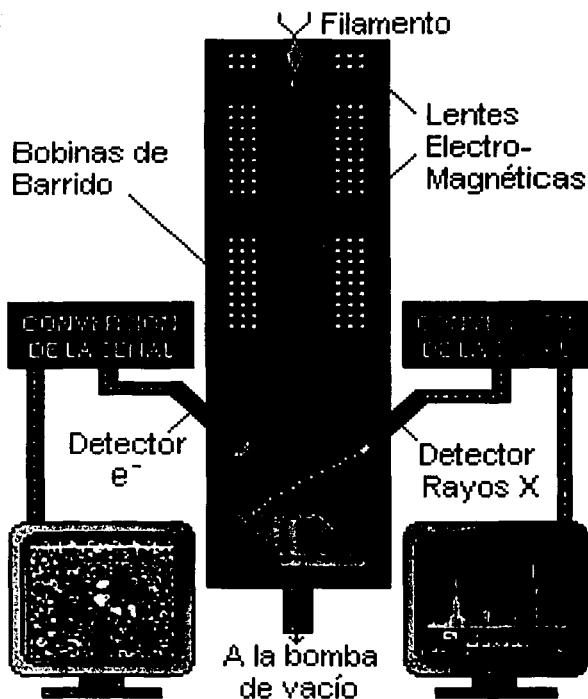


Figura 2.4: Diagrama esquemático de microscopio electrónico de barrido

Capítulo 3

Luminiscencia

3.1 Generalidades

La luminiscencia que presentan algunos materiales tiene una gran popularidad debido a sus propiedades físicas interesantes, además de su impacto tecnológico e industrial. Como ejemplo, podemos mencionar algunas de las aplicaciones más comunes que van desde el laboratorio hasta la casa, estas son lámparas luminiscentes en gran variedad así como tubos de rayos catódicos que son utilizados en radares y pantallas de diversos tipos. En la actualidad este campo se ha desarrollado ya que ha crecido la necesidad de que tales materiales pueden usarse para convertir energía en luz visible. Otras de las aplicaciones sobresalientes es la aplicación de películas luminiscentes en despliegues visuales planos (lámparas de iluminación, detectores de rayos ultravioleta, pantallas para osciloscopio, televisores, monitores para Pc's, simulación, señalización luminosa y despliegues visuales); la investigación de estos materiales se centra en obtener luminiscencia eficiente en los tres colores primarios: verde, rojo y azul.

3.2 Luminiscencia

La pregunta básica que se necesita responder antes de describir el comportamiento óptico de tales materiales es: ¿Qué es un material luminiscente? la respuesta es la siguiente: un material luminiscente es, generalmente, un sólido el cual convierte cierto tipo de energía en radiación electromagnética, esta puede encontrarse en el visible, pero también en otras regiones del espectro electromagnético como lo son el ultravioleta o el infrarrojo.

La luminiscencia puede obtenerse mediante diversos tipos de energía, es decir dependiendo de la fuente de excitación se puede clasificar, por ejemplo: la *fotoluminiscencia* que tiene su origen al excitar con radiación electromagnética (a menudo ultravioleta), la *catodoluminiscencia* por rayos catódicos, la *electroluminiscencia* por aplicación de un campo eléctrico, la *quimiluminiscencia* que es la excitación por reacciones químicas, etc.

Asimismo, el fenómeno de la luminiscencia se presenta de dos formas conocidas como la fluorescencia y la fosforescencia. En la fosforescencia, cuando se elimina la fuente que activa al material, los electrones regresan a su estado base, pero lo hacen de una forma indirecta, teniendo como consecuencia una luminosidad prolongada que puede ir desde algunos minutos hasta horas incluso. En la fluorescencia, la luminosidad cesa prácticamente cuando se retira el estímulo.

Hasta ahora se han mencionado los tipos de luminiscencia, a continuación se mencionarán algunos de los procesos físicos que se involucran en tales procesos:

- Absorción (excitación) la cual puede llevarse a cabo en el activador mismo o en la malla huésped (matriz).
- Emisión del activador.
- Regreso al estado base sin emitir radiación, proceso que reduce la luminiscencia efectiva del material.
- Transferencia de energía entre los centros luminiscentes.

La emisión luminiscente lleva consigo, transiciones ópticas entre los estados electrónicos de los materiales radiantes, en muchos casos la luminiscencia es originada por impurezas o imperfecciones del material, a su vez las impurezas en cristales orgánicos e inorgánicos dependen de átomos y tipos moleculares diversos, esto causa efectos en la estructura electrónica del cristal. La red que aloja a las impurezas (a estas impurezas se les conocen con el nombre de activadores) se le conoce como malla aceptora (o matriz); tales activadores producen luminiscencia. Además de la clasificación de la luminiscencia podemos mencionar que se distinguen dos formas denominadas característica y no-característica. En la primera todos los fenómenos luminiscentes se efectúan en los átomos del activador; los niveles de energía involucrados son, por lo tanto, aquellos del activador modificados por la influencia de la malla aceptora. En la no-característica es necesario considerar transferencias de carga a través de la red, además que se involucran los niveles de energía de la malla aceptora también modificadas por la presencia de los

átomos activadores [27].

3.3 Física de la Luminiscencia

En este apartado se presenta una descripción de los fenómenos que permiten que haya luminiscencia, es decir daremos una descripción a nivel microscópico.

Como se ha mencionado, para que se pueda llevar a cabo el fenómeno de la luminiscencia, lo que se necesita es dar energía a un material de tal manera que se puedan excitar los átomos, algunos tipos de energía puede ser los electrones, Rayos- γ , Rayos-X, etc. Tales energías se usan 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 involucrados. El color de la emisión luminiscente es generalmente independiente de la energía excitante y depende principalmente del tipo de activadores presentes. Debe hacerse notar que la estructura de las bandas de energía del material tiene una influencia significativa sobre la luminiscencia. En la actualidad, podemos describir en forma cualitativa la luminiscencia utilizando para ello el método propuesto por Von Hippel haciendo uso de lo que se conoce como *diagrama configuracional* (Véase figura 3.1) [28].

El diagrama nos muestra una gráfica donde la ordenada representa la energía potencial (E) del sistema para los estados base y excitado del centro luminiscente (que incluye condiciones iónicas y electrónicas que existen) contra la posición (R) que especifica la configuración iónica alrededor del centro luminiscente. Por ejemplo en el caso de un ión 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 el centro cuya función de onda sea muy compacta, la coordenada configuracional representará las posiciones de los vecinos al ión observado, así los procesos de absorción y emisión se observan en la coordenada configuracional. Consideremos primero la curva que se encuentra en el estado más bajo, esta tiene un mínimo en R_0 . La forma parabólica se sigue del hecho de que el movimiento vibracional se considera armónico, es decir la fuerza restauradora es proporcional al desplazamiento $F = -k(R - R_0)$. Una fuerza de esta forma corresponde a un potencial cuya dependencia en R es cuadrática $E = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2$ el mínimo en R_0 corresponde a la distancia de equilibrio en el estado más bajo. La solución a este

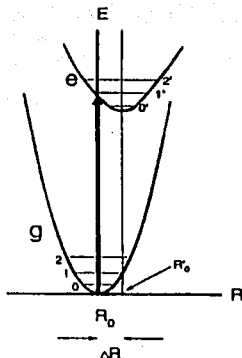


Figura 3.1: Diagrama configuracional. El estado base g tiene distancia de equilibrio R_0 ; y en algunos niveles vibracionales permitidos son $\nu=0,1,2$. El estado excitado e tiene una distancia de equilibrio R_0' ; y algunos niveles vibracionales permitidos son $\nu'=0',1',2',3'$. El corrimiento de las parábolas es $\Delta R=R_0'-R_0$.

problema nos da los niveles de energía del oscilador armónico $E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu$ (Véase apéndice) donde $n=1,2,3,\dots$ y ν es la frecuencia del oscilador. Para nuestro caso la información más importante está en el estado más bajo (llamado también estado base) ya que ahí la probabilidad de encontrar al sistema en R_0 es más alta. Véase figura 3.2.

Refiriéndonos a la figura 3.1 el fenómeno de la luminiscencia se explica como sigue: R_0 es la posición de equilibrio para el estado base del centro luminiscente, si éste absorbe energía pasa al estado excitado $1'$. El diagrama de transición $R_0 \rightarrow 1'$ se dibuja en posición vertical por que se supone que la excitación ocurre en un tiempo lo suficientemente pequeño comparado con el necesario para que núcleo del centro luminiscente se mueva apreciablemente en la red (esto se conoce como el principio de Frank-Condon). Después de que el centro ha alcanzado el estado $1'$ se relaja hacia la posición de equilibrio representada por R_0' y cede su exceso de energía en forma vibracional a la red del sólido como fonones, entonces puede regresar al estado base en la posición 2 por medio de la radiación

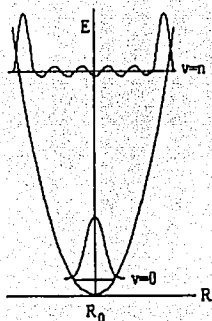


Figura 3.2: La función de onda vibracional para el estado de vibración más bajo ($\nu = 0$) y para uno superior ($\nu = n$)

electromagnética (emisión de luz). Una vez en 2 el centro se relaja hacia la posición de equilibrio R_0 y cede de nueva cuenta su energía en forma de fonones.

Debido a la cesión de energía por el centro luminiscente, la energía emitida siempre es menor que la energía absorbida, por eso en un proceso fotoluminiscente, la longitud de onda de la luz emitida por el material es mayor que la de la luz utilizada como fuente de excitación, gracias a lo cual se puede transformar energía no visible en luz visible. A esta diferencia de energía se le conoce como corrimiento de Stokes y puede darnos información acerca de la interacción del centro luminiscente y los iones vecinos. La naturaleza de esta interacción nos determina una buena medida de la forma de las curvas configuracionales de los estados base y excitados del centro luminiscente.

Asimismo, estos diagramas pueden explicar por que la eficiencia de un material luminiscente puede decrecer violentamente al verse incrementada la temperatura del sustrato, es decir, tenemos que una vez que el sistema luminiscente se encuentra en la posición O' (véase figura 3.1) del estado excitado, la temperatura del sólido en el cual se encuentra incorporado aumenta considerablemente de modo que es capaz de alcanzar la posición 1. Entonces a partir de esta posición puede caer al estado base sin emitir fotones. A este proceso se le conoce como *Inhibición*

Técnica Luminiscente.

Para hablar en detalle de las transiciones electrónicas responsables de la emisión de luz por un material, se deben conocer sus espectros de emisión y de absorción, a continuación describiremos de forma breve como son cada uno de esos espectros y que información nos otorgan.

- 1) El espectro de absorción nos da la relación que hay entre la intensidad (en unidades arbitrarias) con la que absorbe energía el material y la longitud de onda de la energía incidente. Con esto podemos saber de forma directa cual es la parte del material (la matriz o el impurificador) responsable de la absorción energética de cierta longitud de onda y las transiciones que se llevan a cabo debido a dicha absorción.
- 2) El espectro de emisión nos relaciona la intensidad de la luz emitida por el material con su longitud de onda, esto nos indica en forma directa, el tipo de la luz que está emitiendo el material cuando se excita con energía de una sola longitud de onda. Mediante este espectro es posible obtener información sobre las transiciones que se dieron para la desexcitación electrónica.

3.4 Lantánidos

Por último haremos una breve mención de las características de los iones de tierras raras (lantánidos) ya que es la impureza (en este caso europio trivalente) la que se utilizará para activar la luminiscencia del compuesto $ZnAl_2O_4$, objetivo de este trabajo.

Al grupo de 17 elementos químicos, con números atómicos 21, 39 y 57-71, se le conoce con el nombre de tierras raras; el nombre lantánidos se reserva para los elementos del 58 a 71. El nombre de tierras raras es inapropiado, porque no son ni raras ni tierras. La mayor parte de las primeras aplicaciones de las tierras raras aprovecharon sus propiedades comunes, utilizándose principalmente en las industrias del vidrio, cerámica, de alumbrado y metalurgia. Hoy, estas aplicaciones se sirven de una cantidad muy considerable de la mezcla de tierras raras tal como se obtienen del mineral, aunque algunas veces esta mezcla se complementa con la adición de cerio o se eliminan algunas de sus fracciones de lantano o cerio. Estos elementos presentan espectros muy complejos, y los óxidos mezclados, cuando se calientan, dan una luz blanca intensa parecida a la luz solar, propiedad que encuentra su aplicación en arcos con núcleo de carbón, como los que se emplean en la industria del cine. Los metales de las tierras raras tienen gran afinidad por los elementos no metálicos; por ejemplo, hidrógeno, carbono, nitrógeno, oxígeno, azufre,

fósforo y los halógenos. Cantidades considerables de las mezclas de metales raros se reducen a metales, y estas aleaciones se utilizan en la industria metalúrgica. Las aleaciones de cerio y las mezclas de tierras raras se emplean en la manufactura de piedras de encendedor. Las tierras raras se utilizan también en la industria del petróleo como catalizador. Granates de itrio y aluminio (YAG) se emplean en el comercio de joyería como diamantes artificiales.

Aunque las tierras raras están ampliamente distribuidas en la naturaleza, por lo general se encuentran en concentración baja, y sólo existen en alta concentración en las mezclas de cierto número de minerales. La abundancia relativa de las diferentes tierras raras en algunas rocas, formaciones geológicas, astrofísicos y cosmólogos.

Los elementos de las tierras raras son metales que poseen propiedades individuales particulares. Muchas de las propiedades de los metales de las tierras raras y de las mezclas indican que son muy sensibles a la temperatura y la presión. También son diferentes cuando consideramos las medidas entre los ejes cristalinos de los metales; por ejemplo, la conductividad eléctrica, la constante de elasticidad, etc.

Los iones de tierras raras están caracterizados por la incompletez de la capa 4f, requieren de catorce electrones para llenarse, estos iones tienen una configuración electrónica de capa parcialmente llena por lo que son ópticamente activos. La capa 4f está rodeada por los orbitales 5s y 5p que son capas llenas y son más externas, así los electrones de la capa 4f están protegidos parcialmente del campo eléctrico de iones vecinos y esto causa que su influencia no sea significativa.

3.5 Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es el tipo de luminiscencia debida a la excitación del material con radiación ultravioleta, visible o infrarroja y aquí el tipo de radiación emitida depende de la red aceptora, de la naturaleza de los activadores, de la longitud de onda de excitación, de la concentración molar del activador en la red aceptora así como la temperatura a la cual fue preparado el material a estudiar. En el caso que estamos estudiando (depósito de películas, en sustratos a diferentes temperaturas) esto se debe a que al inicio la energía suministrada al sustrato no es suficiente para darle estructura (ordenamiento) a los compuestos de la película, por lo cual al ser excitada la película con radiación de las mencionadas anteriormente la luminiscencia es muy pobre, ocurriendo lo contrario

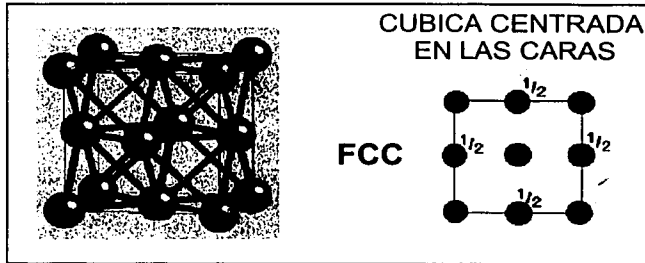


Figura 3.3: Estructura típica de un cristal centrado en las caras.

cuando la temperatura del sustrato se aumenta, sin embargo existe una saturación llamada *Inhibición Térmica Luminiscente* mencionada anteriormente.

La espectroscopía fotoluminiscente es una técnica para la caracterización de materiales aunque la medida de la fotoluminiscencia no sea fácil, esto se debe a que en ocasiones la emisión por el material es de baja intensidad. Para evitar este tipo de problemas hoy día se cuentan con aparatos y técnicas que permiten su medición. La técnica de la fotoluminiscencia es usada para obtener la estructura electrónica de los centros localizados así como también las transiciones electrónicas responsables de la emisión del material, todo esto analizando los espectros de emisión y de absorción que ya han sido mencionados anteriormente.

Para el análisis espectroscópico de un material desconocido el primer paso se lleva a cabo mediante un aparato denominado espectrofotómetro, con él se obtendrá el espectro de absorción donde las bandas representan las transiciones electrónicas del estado base al estado excitado. Acto seguido se verifican cuales son las longitudes de onda en las que el material absorbe energía, conseguido esto por medio de tablas, ya establecidas, se obtiene un cálculo bastante aproximado de las transiciones que se dieron debido a la energía absorbida por el material. Una vez concluida esta etapa se coloca la muestra en un espectrofluorímetro y se excita en longitudes de onda que absorbe obteniendo para cada una de ellas el espectro de emisión donde cada pico y banda representa las transiciones

CAPÍTULO 3. LUMINISCENCIA

electrónicas que se llevaron a cabo en la desexcitación. A continuación se dará una descripción de los aparatos que permiten la obtención de dichos espectros.

El Espectrofotómetro

Esquemáticamente se muestra en la figura 3.4 y sus elementos operan de la manera siguiente: se hace pasar la luz proveniente de una fuente por un monocromador, que permite hacer el barrido en un intervalo de longitudes de onda específico de la luz con la que se excitará la muestra, al salir del monocromador el haz incide en un divisor ocasionando que uno de los haces se vaya a un espejo para después llegar al canal de las muestras, el otro haz va al canal de referencia, así cada haz llega a un detector y por último se integra la señal en un analizador logarítmico, que compara la intensidad de la luz que se hizo pasar por la muestra en análisis y la que llegó de forma directa al monocromador. Todo lo anterior permite obtener el espectro de absorción de la muestra en estudio. (Véase figura 3.4.)

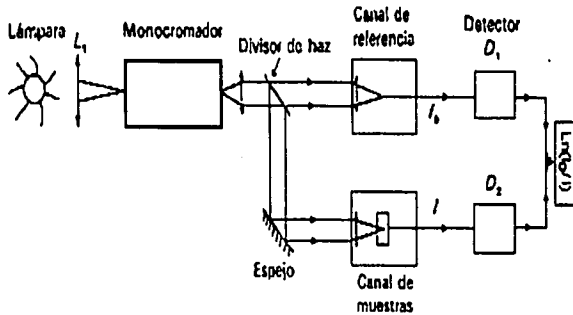


Figura 3.4: Diagrama esquemático de un espectrofotómetro

El Espectrofluorímetro

Este sistema cuenta con sistemas de lentes condensadores y monocromatización 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 condensadores, rejilla y finalmente se tiene un detector de luz.

En los sistemas de emisión y excitación, un motor de paso (sistema mecánico) sobre la rejilla de difracción permite un barrido del espectro, dentro de ciertos intervalos de longitud de onda. Se selecciona la longitud de onda de excitación con el monocromador de excitación; el barrido, que se lleva a cabo en el monocromador de excitación nos permite ver el espectro de emisión. La señal eléctrica de fototubo se procesa con un fotómetro y se presenta como una gráfica que indica la magnitud relativa de los espectros; sobre la gráfica se miden las magnitudes del espectro y la señal integrada. El espectro de excitación se registra de manera similar. (Véase figura 3.5.)

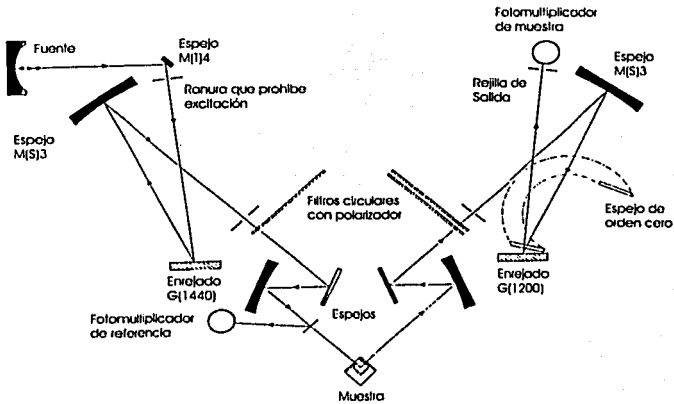


Figura 3.5: Diagrama esquemático de un espectrofluorómetro

Capítulo 4

Resultados y Discusión

Las características de la estructura cristalina, obtenidas mediante difracción con Rayos-X de películas de aluminato de cinc impurificado con europio trivalente depositadas por el método de rocío pirolítico se muestran en la figura 4.1. Los difractogramas corresponden a las muestras con una concentración de 20 a/o en solución, a temperaturas de 400 °C, 500 °C y 550 °C. De los espectros anteriores podemos hacer algunas observaciones.

Para temperaturas del orden de 400 °C el aluminato de cinc impurificado con europio muestran una banda ancha sin picos que es característico de una estructura amorfa (figura 4.1(a)), sin embargo, cuando la temperatura del sustrato se incrementa hasta 500 °C aparecen algunos picos que corresponden a la fase hexagonal del ZnO (zincite, ICDD Card File No. 36-1451) como lo muestra la figura 4.1(b), asimismo podemos observar que la fase del aluminio aún no se ha formado. El ensanchamiento que se observa a la izquierda de estos picos corresponde al espectro de Rayos-X del sustrato de vidrio el cual es amorfo. Los cristales de zincite crecen de forma preferencial en la dirección cristalográfica (002). En el espectro de la muestra depositada a 550 °C se presenta la fase cúbica centrada en la cara del ZnAl_2O_4 . Las líneas en su espectro coincide con el de la espinela cúbica (ICDD-Card File No. 05-0669) y se observa una dirección preferencial de crecimiento en (311). El comportamiento anterior puede explicarse de la manera siguiente: cuando el rocío llega al sustrato, (en el caso (a)) la energía térmica no es suficiente para poder reorganizar a los átomos condensados, teniendo como resultado un material amorfo y poco denso. Conforme se incrementa la temperatura de depósito, una mayor energía permite un mejor acomodo de las especies condensadoras obteniéndose un material con estructura hexagonal propia del ZnO; siguiéndose este proceso hasta una temperatura de 550 °C, las reacciones permiten obtener, aparentemente, un material más denso; el análisis

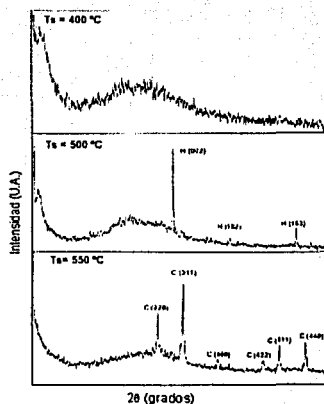


Figura 4.1: Películas de aluminato de cinc a distintas temperaturas.

de Rayos-X sobre el material en cuestión muestran que el material efectivamente corresponde a la estructura del aluminato de cinc. Se han reportado valores del parámetro de red para este compuesto que son $a=b=c= 8.0488 \text{ \AA}$ [29], en este estudio se obtuvo $a=b=c= 8.0859 \text{ \AA}$, al aumentar la temperatura se observa un crecimiento del material en una dirección preferencial (311) normal a la superficie. En consecuencia, el mejor material cristalino se obtiene a la temperatura de sustrato de 550° . Para temperaturas mayores lo que se obtiene es un material poroso lo cual no es tema de estudio en este trabajo.

La composición química de las muestras se determinó por la técnica de *EDS* y se muestra en las tablas 1 y 2. La tabla 1 muestra el contenido relativo de oxígeno, cinc, aluminio, europio y cloro presente en las películas como función del contenido de EuCl_3 en la solución precursora. Se detecta una reducción del contenido de cinc y aluminio además, de un incremento en el contenido relativo de oxígeno, europio y cloro. Esto se hace más claro cuando aumenta la concentración del impurificador.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 1. Contenido del porcentaje atómico de oxígeno, cinc, aluminio, europio y cloro en las películas de aluminato de cinc impurificada con europio y medido con EDS para diferentes concentraciones de EuCl_3 . En este caso la temperatura del sustrato fue de 550°C .

EuCl_3 en la solución a rociar	Oxígeno	Cinc	Aluminio	Europio	Cloro
0	57.44	13.11	27.02	0.00	2.43
5	59.12	12.29	25.16	0.47	2.96
10	61.37	11.85	22.50	0.85	3.43
15	63.66	11.21	18.79	1.03	5.31
20	63.35	9.42	18.45	2.04	6.74
30	63.75	6.75	18.22	2.54	8.74

En la tabla 2 se presentan resultados similares a los que presenta la tabla 1, pero ahora como función de la temperatura del sustrato con la concentración del impurificante EuCl_3 10 a/o constante en la solución inicial. En este caso, se detecta un aumento en relación al contenido de oxígeno, cinc, aluminio y una reducción en el contenido de europio y cloro cuando la temperatura del sustrato aumenta. De lo anterior, puede decirse que cuando la temperatura es de 350°C la energía que tiene el sustrato no es suficiente para romper los elementos de la solución rociada, sin embargo cuando la temperatura aumenta, la energía es tal que permite la disociación de los elementos, es decir, probablemente se forman nuevos compuestos y otros son liberados; en base a los datos mostrados en la tabla 2, se puede pensar que el europio tanto como el cloro son disociados, obteniendo una disminución en su concentración conforme aumenta la temperatura de depósito. Esta descripción es una posible explicación de lo que sucede con el europio y el cloro cuando la temperatura en el sustrato aumenta.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 2. Porcentaje atómico del contenido de oxígeno, cinc, aluminio, europio y cloro en películas de aluminato de cinc determinadas por la técnica de EDS para diferentes temperaturas del sustrato. En este caso, el EuCl_3 está constante al 10 a/o en la solución a rociar.

Temperatura del sustrato °C	Oxígeno	Cinc	Aluminio	Europio	Cloro
350	60.02	9.10	14.88	2.26	13.74
400	60.21	9.39	17.63	1.83	10.94
450	62.75	10.48	18.94	1.38	6.45
500	62.29	11.18	21.10	1.06	4.37
550	61.37	11.85	22.50	0.85	3.47

La morfología superficial (análisis por SEM) del aluminato de cinc impurificado con europio se presenta en la figura 4.2. Es posible observar películas continuas y rugosas con buena adherencia al sustrato. Las fotografías pertenecen a las muestras preparadas a temperaturas de 350 °C, 400 °C, 500 °C y 550 °C, con una concentración de 10 a/o de EuCl_3 . En cada una de las fotografías se observa que la morfología superficial depende de la temperatura del sustrato. Las películas depositadas a 350 °C y 400 °C presentan algunas fracturas en los aglomerados. Estos aglomerados tienen un tamaño aproximado de 3 a 4 μm y las fracturas miden alrededor de 1 a 2 μm . Estos cúmulos presentan una distribución inhomogénea. Con el incremento de la temperatura del sustrato (500 °C y 550 °C) las fracturas desaparecen y el material se vuelve más denso. Los granos son esféricos y aglomerados tipo *racimo de uvas* con un tamaño aproximado de 3 a 4 μm .

En la figura 4.6 se ilustra el espectro de excitación del $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ sintetizado a 550 °C y con un 10 a/o de EuCl_3 en la solución a depositar (la longitud de onda de emisión fue 615 nm) Es posible distinguir una banda ancha centrado en 260 nm, esta banda es originada por las transiciones a la transferencia de carga debido a la interacciones oxígeno-europio [27].

El estado de transferencia de carga es normalmente el mecanismo de excitación más intenso y en esta región es esperado que ocurra alrededor de 250-300 nm. En consecuencia, la excitación en el estado de transferencia de carga con la lámpara de mercurio en 254 nm es muy eficiente. El espectro fotoluminiscente de emisión típico de una película de aluminato de cinc impurificada con europio se muestra en la figura 4.7. En estos casos las películas

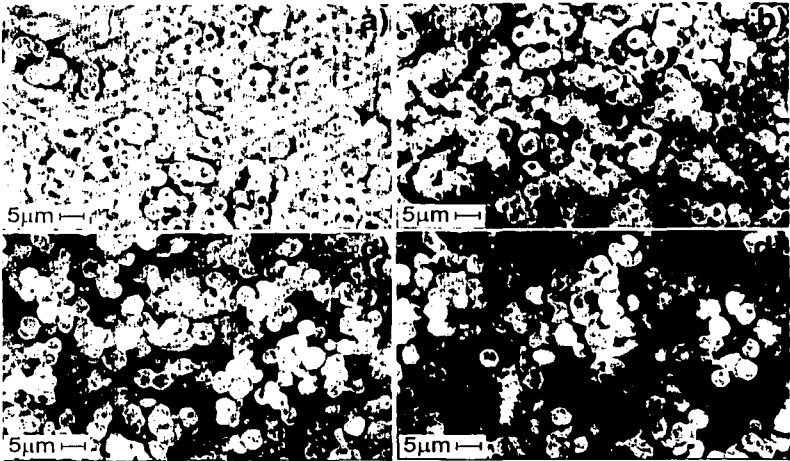


Figura 4.2: Fotografías que muestran películas de aluminato de zinc con distintas morfologías

fueron preparadas cuando el sustrato se encontraba a 550 °C, la concentración del impurificador fue del 10 a/o en la solución a rociar y $\lambda_{exc} = 260$ nm. Es posible distinguir cuatro bandas de emisión en 589 nm, 615 nm, 652 nm y 700 nm las cuales corresponden a transiciones ¹ entre los niveles $^5D_0 \rightarrow ^5F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, respectivamente para el ión trivalente de europio.

La banda localizada alrededor de 535 nm corresponde a la emisión del material matriz (espinela) que se puede observar con y sin europio, lo cual se ilustra en la figura 4.8, para la curva (f) que es el material intrínseco. Este efecto que presenta el incremento del activador, consiste en provocar una disminución en la intensidad luminiscente, debido a un proceso de acumulación y segregación de europio. En el caso de activadores de tierras raras, la migración de la excitación por transferencia de energía resonante entre iones acumulados, puede ser deficiente debido a procesos no radiativos. Probablemente la agregación de activadores en altas concentraciones (europio)

¹véase apéndice B

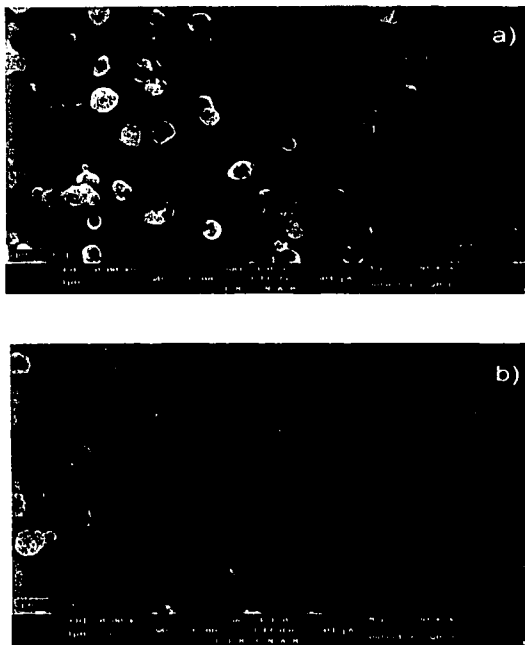


Figura 4.3: Fotografías que muestran películas de aluminato de cinc a distintos tiempos. La figura a) 0.5 min y la figura b) 1 min.

puede cambiar algunas de sus características (como son la adherencia, la uniformidad volviéndose porosa, etc) e inducir este efecto de agregación o acumulación [31]. Este tipo de fenómeno no aparece a bajas concentraciones debido a que la distancia entre los activadores es muy grande y no están segregados en cúmulos [27]. El mecanismo exacto de la inhibición luminiscente para este material está todavía no muy claro y necesita investigación adicional.

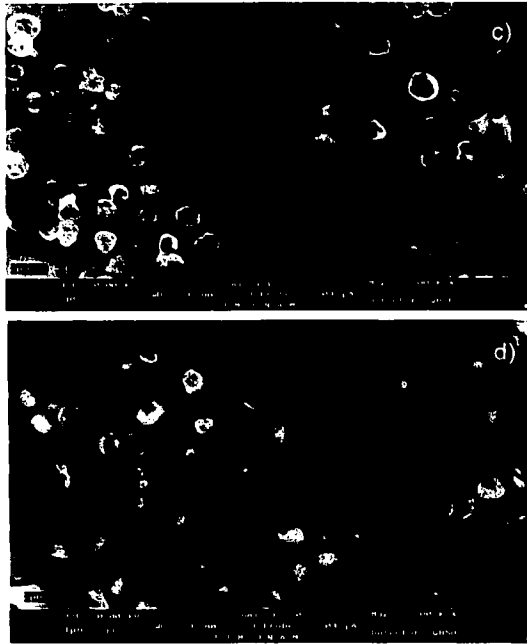


Figura 4.4: Fotografías que muestran películas de aluminato de zinc a distintos tiempos. La figura c) 1.5 min y la figura d) 2 min.

La figura 4.9 muestra el espectro de emisión fotoluminiscente del $ZnAl_2O_4$: Eu como función de la temperatura del sustrato.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

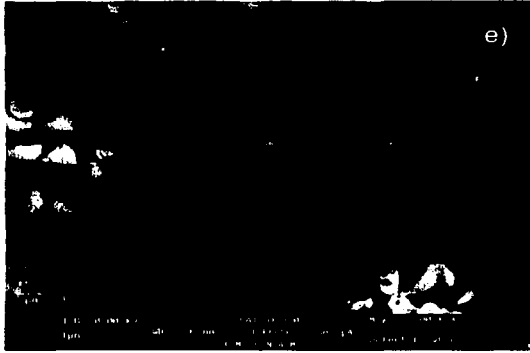


Figura 4.5: Fotografías que muestran películas de aluminato de cinc a distintos tiempos. La figura e) 3 min.

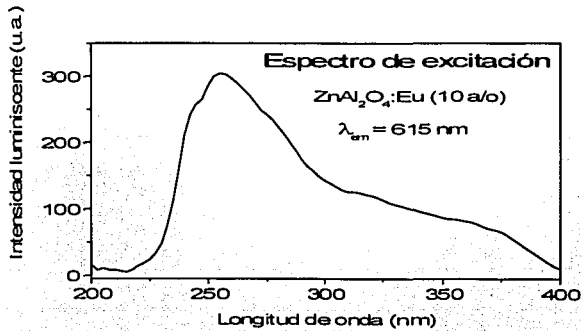


Figura 4.6: Espectro de excitación de películas de aluminato de cinc impurificadas con europio.

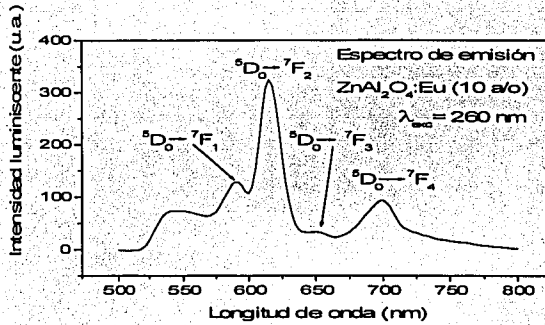


Figura 4.7: Espectro fotoluminiscente de emisión típico de una película de aluminato de zinc activado con europio.

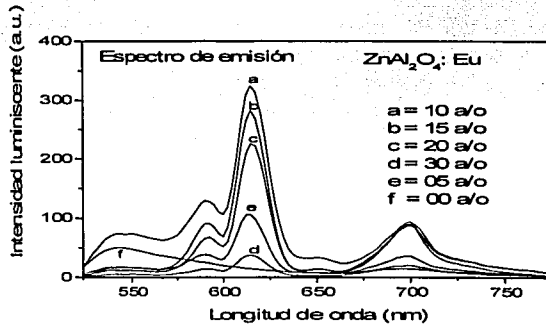


Figura 4.8: Espectros de emisión de películas de aluminato de zinc impurificado con europio a diferentes concentraciones.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

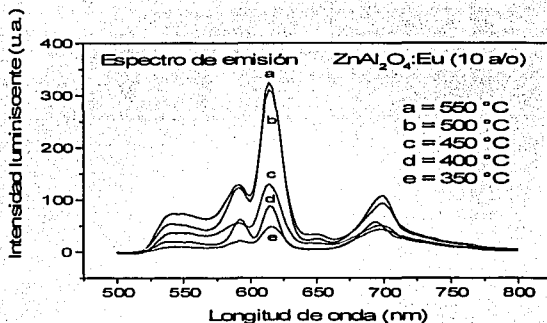


Figura 4.9: Espectros de emisión de películas de aluminato de cinc impurificado con europio a diferentes concentraciones.

Las emisiones fotoluminiscentes se incrementan en intensidad cuando aumenta la temperatura del sustrato, debido a una mayor cristalización del material base como lo indican los espectros de Rayos-X. Esta cristalización producirá una mejor incorporación y distribución de los iones de europio evitando su acumulación y segregación, lo cual repercute en películas de mejor calidad respecto a la emisión fotoluminiscente cuando la temperatura del sustrato se incrementa. En este caso el valor de la impurificación en la película depositada es de 0.85 a/o y $\lambda_{exc} = 260$ nm. De acuerdo con la tendencia observada, las películas depositadas en el sustrato a temperaturas más altas de 550 °C deberán tener una emisión más intensa; sin embargo, cuando el material se deposita a temperaturas mayores de 550 °C (≥ 600 °C) resulta que la muestra es polvosa, porosa y no se adhiere al sustrato. Esto sucede debido a la repentina evaporación de los solventes antes de incidir sobre el sustrato en una región cercana, produciéndose en el camino sólo polvo fino, el cual cae al sustrato como grumos y no como película sólida. Nótese que las emisiones luminiscentes se observan a pesar de las distintas estructuras cristalinas y amorfas de las películas estudiadas. Las películas de aluminato de cinc impurificadas con europio depositadas a 350 °C (amorfa) muestra la emisión característica del ión de europio trivalente, comportamiento similar al observado para películas depositadas a altas temperaturas del sustrato 500 °C y 550 °C con estructura correspondiente al óxido de cinc (hexagonal) y aluminato de cinc (cúbica) respectivamente. En este punto es conveniente considerar que el espectro

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

luminiscente del europio trivalente es poco influenciado por los alrededores de la matriz debido a las transiciones electrónicas del Eu involucrando sólo una redistribución de electrones dentro de la subcapa interior 4f [30]. Nótese que la estructura cristalina de la espinela cúbica, presenta la máxima intensidad luminiscente, presentándose en la muestra despositada a 500 °C.

Capítulo 5

Conclusiones

Por vez primera se han depositado películas de aluminato de cinc impurificadas con europio trivalente. Esto se consiguió mediante la técnica de *Rocío Piroclítico* en su versión ultrasónica, sobre sustratos de vidrio Corning 7059 y cristales de silicio (100). Se variaron los parámetros de depósito tales como la concentración de europio en la solución a rociar y la temperatura del sustrato. Se observó emisión en color rojo. El análisis de Rayos-X mostró que a bajas temperaturas de depósito (alrededor de 400 °C) las películas presentan un estado amorfo y poco denso, sin embargo, cuando la temperatura se incrementa en un centenar de grados, las películas muestran una fase correspondiente al óxido de cinc en fase hexagonal. Al incrementarse la temperatura (550 °C) el proceso continuará, teniendo como fase final la estructura cristalina del aluminato de cinc en fase cúbica centrada en las caras, siendo la morfología aparentemente más densa que al inicio. Los resultados de *EDS* muestran dos características esenciales, a saber: cuando el análisis está en función de la concentración se observa que al 10 a/o de EuCl_3 en la solución a rociar se tiene 0.85 a/o de europio correspondiendo al valor óptimo para la emisión luminiscente, ya que para valores mayores lo que se observa es la *inhibición luminiscente*, es decir la intensidad luminiscente disminuye. Cuando se aumentan las temperaturas se nota una disminución en la concentración de europio y de cloro, esto posiblemente debido a que la energía que se le suministra al sustrato al inicio no permite la ruptura de los enlaces de los elementos de la solución a rociar, sin embargo, cuando la temperatura del sustrato aumenta, ésta energía se ve incrementada y como consecuencia la ruptura de los enlaces es más probable, teniendo como consecuencia que el cloro y el europio se escapen y de ahí la disminución de tales elementos cuando las temperaturas se elevan. La morfología superficial que presentan tales películas también depende de la temperatura del sustrato, cuando la temperatura es de 400 °C lo que se tiene es una película poco rugosa, sin embargo, como en la luminiscencia,

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

al aumentar la temperatura del sustrato, la morfología empieza a acrecentarse tornándose más densa cuando la temperatura se incrementa. Asimismo se tiene que el espesor medido para las películas corresponde a $5 \mu\text{m}$; todo lo anterior nos permitió sintetizar y caracterizar películas de aluminato de cinc luminiscentes activadas con iones de europio trivalente. Finalmente creemos que el aluminato de cinc es una buena matriz para colocar en ella activadores de tierras raras que nos permitan obtener luminiscencia de diferentes colores. Los objetivos planteados al inicio del trabajo fueron cumplidos cabalmente, pues se ha caracterizado el aluminato de cinc con todas las técnicas planteadas. Se observó que la transición ${}^6\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ es dominante, esta característica es importante, entre otras cosas para despliegues visuales.

Trabajo a Futuro

La investigación realizada en este trabajo es el inicio de una nueva línea de investigación ya que, como se mencionó a lo largo del mismo, son muy pocas las características que se conocen acerca de este material en forma de película. Los resultados aquí presentados son importantes pero no son suficientes para la comprensión del material en cuestión, lo cual requiere una investigación mucho mayor que escapa de los alcances de esta Tesis.

Para un trabajo futuro se recomienda la variación de los parámetros de la técnica utilizada como lo son

- Distancia entre la boquilla y el sustrato
- El tipo de gas portador
- Tipo de sustratos usados (sólo se usó silicio y vidrio)
- Tipos de solventes (alcoholes, metanol, iso-propanol, etc)
- Adición de co-activadores de la luminiscencia
- Molaridad de las soluciones
- Incluir en esta matriz otras impurezas de tierras raras como lo pueden ser Sm, Ce, Pr, Gd, Nd, etc.

Respecto a la caracterización del material, podrán llevarse a cabo muchos más estudios como son eficiencia de los procesos luminiscentes del material preparado en términos cualitativos, también estudios de composición química que permitan saber si la composición elemental es homogénea a través del espesor de la película. Resultaría interesante irradiar este material con otro tipo radiaciones ionizantes como lo son rayos - γ , rayos - X de alta y baja energía, neutrones, etc. y determinar su posible aplicación.

Apéndice

A continuación se presenta la deducción de los estados cuantizados del oscilador armónico.

La condición necesaria para que exista un movimiento armónico, es la presencia de una fuerza recuperadora que actúe llevando al sistema a su configuración de equilibrio cuando este está distorsionado; la inercia de las masas del sistema les obliga a sobrepasar el equilibrio, y el sistema oscilará indefinidamente si no hay ningún proceso de disipación.

En el caso particular de un movimiento armónico simple la fuerza recuperadora F sobre una partícula de masa m es lineal; esto es, F es proporcional al desplazamiento de la partícula de su posición de equilibrio, de manera que

$$F = -kx$$

A esta relación se le conoce normalmente como *Ley de Hooke*. De acuerdo con la segunda ley de movimiento $F = m\ddot{x}$, y así

$$m\ddot{x} = -kx \tag{5.1}$$

que toma la forma

$$\ddot{x} + \frac{k}{m}x = 0 \tag{5.2}$$

Existen diversos modos de expresar la solución de la ecuación (2), siendo conveniente tomar

$$x = A \cos(2\pi\nu t + \phi) \tag{5.3}$$

donde

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \tag{5.4}$$

es la frecuencia de oscilación, A su amplitud y ϕ el ángulo de fase, es una constante que depende del valor de x en el tiempo $t=0$.

La importancia del oscilador armónico simple tanto en la Física Clásica como en la Física Moderna, no se debe a un comportamiento estricto de la *Ley de Hooke*, sino al hecho de que las fuerzas recuperadoras siguen esta ley para valores pequeños de x .

La energía potencial $V(x)$ que corresponde a una fuerza cumple la ley de Hooke, se puede hallar calculando el trabajo necesario para llevar una partícula desde $x=0$ a $x=x_0$ actuando contra la fuerza. El resultado es

$$V(x) = - \int_0^{x_0} F(x) dx = \frac{1}{2} kx^2 \quad (5.5)$$

Si la energía del oscilador es E , la partícula vibra entre $x=A$ y $x=-A$, donde E y A están relacionados mediante $E = \frac{1}{2} kA^2$.

Aún antes de hacer un cálculo detallado se puede anticipar tres modificaciones, debidas a la escala microscópica, a esta descripción clásica.

- Habrá un espectro discreto de energías, es decir, tendrá solo ciertos valores.
- La energía más baja no será $E=0$, sino un valor definido, $E=E_0$
- Habrá una cierta probabilidad de que la partícula pueda *atravesar* la barrera de potencial, esto es, salir de los límites A y $-A$.

La ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico para un potencial de la forma $V(x) = \frac{1}{2} kx^2$ es:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{m}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi = 0 \quad (5.6)$$

Para simplificar la ecuación (6) se introducen magnitudes adimensionales

$$y = 2\pi \sqrt{\frac{m\nu}{h}} x \quad (5.7)$$

y

$$\alpha = \frac{2E}{h\nu} \quad (5.8)$$

donde ν es la frecuencia de la oscilación dada por la ecuación (4). Al realizar estas sustituciones lo que esencialmente se ha hecho, es cambiar las unidades en que x y E estaban expresadas, a unas unidades más apropiadas, en este caso sin dimensiones. Con estas condiciones la ecuación de Schrödinger en función de y y α toma la forma

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} + (\alpha - y^2) \psi = 0 \quad (5.9)$$

Para resolver la ecuación (7), empezamos encontrando una forma asintótica que debe tener ψ cuando $y \rightarrow \pm\infty$. Si cualquier función de onda f debe representar una partícula real localizada en el espacio, su valor debe aproximarse a cero a medida que y se aproxima a infinito de manera que si consideramos a $f(y) = \psi(y)$ tenemos entonces que $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2 dy$ sea una cantidad finita y no nula. Escribimos la ecuación (7) como

$$\frac{d^2\psi/dy^2}{(y^2 - \alpha)\psi} = 1 \quad (5.10)$$

cuando $y \rightarrow \infty$, $y^2 \gg \alpha$ y tenemos

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \frac{d^2\psi/dy^2}{y^2\psi} = 1 \quad (5.11)$$

Una función ψ_∞ que satisface (11) es

$$\psi_\infty = e^{-\frac{y^2}{2}} \quad (5.12)$$

puesto que

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \frac{d^2\psi_\infty/dy^2}{y^2\psi} = \lim_{y \rightarrow \infty} (y^2 - 1)e^{-\frac{y^2}{2}} = y^2 e^{-\frac{y^2}{2}} \quad (5.13)$$

La ecuación (12) es la forma asintótica requerida de ψ .

Se puede ahora escribir

$$\psi = f(y)e^{-\frac{y^2}{2}} \quad (5.14)$$

donde $f(y)$ es una función de y que hay que hallar. Sustituyendo la función ψ de la ecuación (13) en (9) se obtiene

$$\frac{d^2f}{dy^2} - 2y\frac{df}{dy} + (\alpha - 1)f = 0 \quad (5.15)$$

que es la ecuación diferencial que cumple la función f . No es necesario averiguar el comportamiento de la función ψ cuando $y \rightarrow \infty$; solamente si $\psi \rightarrow 0$ cuando $y \rightarrow \infty$ puede ψ ser una función de onda físicamente aceptable. Debido a que $f(y)$ está multiplicada por $e^{-\frac{y^2}{2}}$, ψ cumplirá con la condición con tal que

$$\lim_{y \rightarrow \infty} f(y) \leq e^{\frac{y^2}{2}} \quad (5.16)$$

Un método adecuado para comparar el comportamiento asintótico de $f(y)$ y $e^{\frac{y^2}{2}}$ es expresar este último como una serie de potencias y examinar la razón entre los sucesivos coeficientes de cada una de las series a medida que $n \rightarrow \infty$. Si consideramos la fórmula de recursión

$$A_{n+2} = \frac{2n+1-\alpha}{(n+2)(n+1)} A_n \quad (5.17)$$

resulta que tomando el límite se obtiene

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{A_{n+2}}{A_n} = \frac{2}{n} \quad (5.18)$$

Por otro lado

$$e^z = 1 + z + \frac{z^2}{2!} + \frac{z^3}{3!} + \dots \quad (5.19)$$

podemos expresar $e^{\frac{y^2}{2}}$ como una serie de potencias de la forma

$$e^{\frac{y^2}{2}} = 1 + \frac{y^2}{2} + \frac{y^4}{2^2 \cdot 2!} + \frac{y^6}{2^3 \cdot 3!} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^{\frac{n}{2}} \left(\frac{n}{2}\right)!} y^n = \sum_{n=0}^{\infty} B_n y^n \quad (5.20)$$

La razón entre los coeficientes sucesivos B_{n+2} y B_n da

$$\frac{B_{n+2}}{B_n} = \frac{1}{n+2} \quad (5.21)$$

En el límite cuando $n \rightarrow \infty$ esta razón se hace

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{B_{n+2}}{B_n} = \frac{1}{n} \quad (5.22)$$

Así los coeficientes sucesivos en las series de potencias de f disminuye en una forma más lenta que la serie de potencias de $e^{\frac{y^2}{2}}$, lo cual significa que $f(y)e^{\frac{y^2}{2}}$ no se anula cuando $y \rightarrow \infty$.

Hay un modo simple de resolver este dilema. Si la serie que representa f termina en un cierto valor de n , de manera que todos los coeficientes A_n son cero para los valores de n más alto que este, ψ tenderá a cero cuando $y \rightarrow \infty$ a causa del factor $e^{-\frac{y^2}{2}}$. En otras palabras, si f es un polinomio con un número finito de términos en lugar de una serie infinita, entonces es aceptable. De la fórmula de recurrencia (16) esta claro que si

$$\alpha = 2n + 1 \quad (5.23)$$

para cualquier valor de n , entonces $A_{n-2} = A_{n-4} = A_{n-6} = \dots = 0$, que es lo que deseábamos.

La ecuación (22) solamente tiene en cuenta una secuencia de coeficientes, bien la secuencia de valores pares de n que parte de A_1 . Si n es par debe cumplirse que $A_1 = 0$ y solamente aparecen en el polinomio de potencias pares, mientras que si n es impar, debe cumplirse que $A_0 = 0$ y solamente aparecen las potencias impares.

La expresión (22) es la condición necesaria y suficiente para que la ecuación

$$\frac{d^2 \psi}{dy^2} - (y^2 - \alpha) \psi = 0 \quad (5.24)$$

tenga soluciones que satisfagan las diversas exigencias que debe cumplir ψ de la definición de α ecuación (7) tenemos que

$$\alpha_n = \frac{2E}{h\nu} = 2n + 1 \quad (5.25)$$

o bien

$$E = (n + 1/2) h\nu \quad (5.26)$$

La energía de un oscilador armónico está por tanto, cuantizada en múltiplos de $h\nu$ donde ν es la frecuencia clásica de oscilación, y h es la constante de Planck. Los niveles de energía están aquí regularmente espaciados. Notemos que cuando $n = 0$

$$E_0 = 1/2 h\nu \quad (5.27)$$

que es el valor más bajo de la energía que puede tener el oscilador. Este valor se llama *energía de punto cero* porque a medida que la temperatura se aproxima a cero grados Kelvin, un oscilador armónico en equilibrio con su medio se aproximaría a una energía $E = E_0$ y no a $E = 0$.

Apéndice B

Notación espectroscópica y teoría cuántica

El estado de un electrón en un átomo se caracteriza por tres números cuánticos n , m , l y un número cuántico de espín, s . El primer número cuántico (llamado también número cuántico principal) determina la distribución radial de la probabilidad de encontrar un electrón en ese radio y es el principal determinante de la energía del electrón.

El segundo número cuántico l , puede tomar cualquier valor entero desde cero hasta $n-1$ y determina el momento angular orbital el cual estrictamente es

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \cong l\hbar$$

El tercer número cuántico m , describe la orientación del momento angular con respecto a un campo externo y puede tomar cualquiera de los valores enteros $2l+1$ entre $-l$ y l . El número cuántico de espín s , se refiere al momento angular del espín del electrón mismo y es siempre $1/2$, pero puede tener diferentes direcciones con respecto al momento angular orbital, teniendo como consecuencia diferentes momentos angulares totales.

Los electrones simples son descritos por un símbolo usando letras pequeñas tales como $4f$ donde 4 es el número cuántico n y f da el número cuántico l de acuerdo a la siguiente tabla

s	p	d	f	g	h	i
0	1	2	3	4	5	6

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Como un ejemplo de aplicación consideremos la configuración $1s^2 2s$ significa que hay dos electrones en la primera celda (o capa) con $n=1$, $l=0$ con sus espines en direcciones opuestas y un electrón en la segunda capa $n=2$, $l=0$.

Cada electrón en un átomo con muchos de ellos está en un *estado* diferente (tiene un conjunto diferente de números cuánticos). Este es el *Principio de Exclusión de Pauli*. Sin embargo, diferentes estados pueden tener la misma energía, en este caso los estados se denominan *degenerados*. Si se aplica un campo externo, entonces los diferentes electrones tendrán diferentes componentes del momento angular a lo largo de la dirección del campo y diferentes energías se asociarán con los diferentes grados de interacción. Se dice entonces que el campo remueve la degeneración.

El momento angular total (J) de un átomo con varios electrones se obtiene sumando vectorialmente los momentos angulares individuales para dar el número cuántico total L (el cual debe ser entero) y luego sumando vectorialmente los espines electrónicos para dar un número cuántico S (el cual puede ser entero o semi-entero). Los valores L , S y J pueden ser desarrollados de varias maneras posibles por electrones con diferentes valores individuales de l y el conjunto de estados los cuales dan todos los mismos valores de L , S y J es conocido como la *multiplicidad* del término y es numéricamente igual a $2J+1$. Cada uno de esos $2J+1$ modos tiene una diferente orientación del vector de momento total el cual puede dar diferentes energías en presencia de un campo externo.

Los átomos multielectrónicos se describen por un símbolo utilizando letras mayúsculas tales como 4F_3 donde el superíndice 4 es el valor de $2S+1$, F representa al vector L de acuerdo con la secuencia

S	P	D	F	G	H	I
0	1	2	3	4	5	6

y el subíndice el valor de J . Debería notarse que hay $2S+1$ posibles configuraciones diferentes de los espines del electrón. Si $2S+1=1$, el término es llamado singulete, si $2S+1=2,3, \dots$ el término es llamado doblete, triplete, etc.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Históricamente la notación anterior fue inventada para describir el caso donde el momento angular orbital se combina independientemente de los espines del electrón. L y S son constantes independientes, excepto que ellas deben combinarse para dar un valor constante de J , y esta situación es llamada inapropiadamente *acoplamiento L - S ó Russell-Saunders*. La misma notación es sin embargo, usada en el caso donde la órbita y el spín de un electrón particular interactúan. El momento angular total del átomo es constante y la suma de los valores individuales de J . Esto es llamado *el acoplamiento j - j*

Bibliografía

- [1] H.W. Leverenz, *An introduction to luminescence of solids*, John Wiley and Sons inc., 1950.
- [2] J.Woods, *WideGap II-IV compounds for opto-electronic applications* Electronic material series,1. Chapman and Hall, London 1992 Edit by H.E.Ruda Cap XII.
- [3] Materials Science and Technology, *A comprehensive treatment, Processing of metals and alloys, vol.15*, editor K.A. Jackson,1996.
- [4] Materials Science and Technology, *A comprehensive treatment, Processing of metals and alloys, vol.16*, editor K.A. Jackson,1996.
- [5] Physics of thin films, *Contemporary Preparative Techniques*, Edited by Marice H. Francombe and John L. Voseen, edit. Academic Press., vol.14,1989.
- [6] A. Ortíz, C. Falcony, M. García y A. Sánchez, *J.Phys.D.*, **20** (1987)670.
- [7] A. Ortíz, M. García and C. Falcony *Thin Solid Films*, **207** (1991)175.
- [8] C. Falcony, M. García, A. Ortíz and J.C. Alonso, *J.Appl.Phys* **72**(1992) 1525.
- [9] Falcony, C., Ortíz, A., et al, *J.Electrochem. Soc.*, Vol. 139, N 1, January 1992.
- [10] C. Falcony, M. García, A. Ortíz, O. Miranda, I. Gardilla, G. Soto, L. Cota-Arianza, M.H Farfas and J.C. Alonso, *J.Electrochem Soc.* **141**(1994) 2860.
- [11] A. Ortíz, C. Falcony, J. Hernández A., M. García and J.C. Alonso *Thin Solid Films*, **293**(1997)103.

BIBLIOGRAFÍA

- [12] Ramos Brito F, Tesis Profesional, *caracterización de películas delgadas luminiscentes de óxido de aluminio con impurezas de Europio trivalente, preparadas por la Técnica de Rocío Piroclítico con generación neumática*. 1998. Facultad de Ciencias, UNAM.
- [13] K.L. Chopra, R.C. Kainthla, D.K. Pandya, and A.P. Thakoor, *Physics of Thin Films*, vol. 12 (1982) 167. Edited by G. Hass, M.H. Francombe and J.L. Vossen.
- [14] S. Mathur, M. Vieth, M. Hass, H. Shen, N. Lercef, and V. Huch, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**(9)1921(2001)
- [15] S.K. Sampath, D.G. Kanhere and Ravindra, *J. Phys. Condens. Matter* **11**(1999)3635.
- [16] A.K. Adak, A. Pathak, P. Pramanik *Journal of Materials Science Letters* **17** (1998) 559.
- [17] W. Strek, P. Derén, A. Bednarkiewicz, M. Zawadki, J. Wrzyszcł. *Journal of Alloys and Compounds* **300/301** (2000) 456.
- [18] Rare Earths, *Spectroscopic properties of triply ionized lanthanides in transparent host crystals*, C.A. Morrison and R.P. Leavitt. Editorial Complutense, primera edición 1998. Capítulo 46.
- [19] Rare Earths, *Chemistry and Physics of R-actived phosphors*, G. Blasse. Editorial Complutense, primera edición 1998. Capítulo 34.
- [20] H. Matsui, C.N. Xu and H. Tateyama, *Appl. Phys Lett* **78**(2001)1068.
- [21] M. Zawadski, J. Wrzyszcł, W. Strek and D. Hreaniak, *Journal of Alloy and Compounds* **323/324**
- [22] G.A. Hirata, J. McKittrick, M. Avalos-Borja, J.M. Siqueros and D. Devlin, *Appl. Surface Science* **113/114** (1997)509.
- [23] Langlet. M and Joubert J.C. In *Chemistry of Advance Materials*, edit by C.N.R. Rao (Blackwell Science, Oxford, England 1993), P.55.
- [24] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Reverté 1981.
- [25] Lohm D. Verhooven, *Fundamentos de Metalurgia Física*, Limusa 1987.
- [26] Barrio Paredes Rafael, *Formación de imágenes en el Microscopio Electrónico*, cuadernos del Instituto de Investigaciones en Materiales **3**, Universidad Nacional Autónoma de México, 1982.

- [27] Enciclopèdia Britànica Inc. *Knowledge in Depth*. The new Encyclopedia Britannica. Vol.11. 15 th edition. USA 1982. Pags 178-185.
- [28] Blasse, G., and Grabmanier, B.C., *Luminescent Materials*, Edit. Springer-Verlag 1994.
- [29] Podwer Diffraction File Card No.05-0669, International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA, 1990.
- [30] S.A Studenikin and M. Cocivera, *Thin Solid Films*, 394(2001)264.
- [31] T. Hase, T. Kano, E. Nakasawa, H. Yamamoto, *Phosphors Materials for Cathode-Ray tubes in: Advances in Electronics and Electron physics*, vol.79. Academic press, (1990)271.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Optical Materials xxx (2003) xxx–xxx

www.elsevier.com/locate/optmat

Characterization of europium doped zinc aluminate luminescent coatings synthesized by ultrasonic spray pyrolysis process

M. García-Hipólito ^a, C.D. Hernández-Pérez ^a, O. Alvarez-Fregoso ^{a,*},
E. Martínez ^a, J. Guzmán-Mendoza ^a, C. Falcony ^b

^a *Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, A.P. 70-360 Coyoacán 04510, Mexico*

^b *Departamento de Física, CINVESTAV-IPN, Apdo. Postal 14-740, 07000, Mexico D.F.*

Abstract

Europium doped zinc aluminate (ZnAl_2O_4) photoluminescent films have been deposited by ultrasonic spray pyrolysis deposition process. Different substrate temperatures and doping concentrations in the start spraying solution were studied. It is observed that the crystalline structure of this material depends on the substrate temperature during deposition of the films. For low substrate temperatures, the deposited films are amorphous. When the substrate temperature is increased at 500 °C some peaks corresponding to hexagonal phase of ZnO (zincite) appears. At substrate temperatures of 550 °C, the crystalline structure of the $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ films presents the close-packed face centered cubic phase. The excitation and emission spectra were obtained; for an excitation wavelength of 260 nm, all the photoluminescence (PL) spectra show peaks located at 589, 615, 652 and 700 nm. Concentration quenching of the PL occurs at activator concentrations greater than 0.85 at.% inside the deposited films. The PL intensity increases as the substrate temperature rises. In addition, the surface morphology features of the films, as a function of the deposition temperature, are shown.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 78.55.-m; 81.05.Hd; 81.20.Rg

Keywords: Photoluminescence; $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ films; Spray pyrolysis

1. Introduction

Zinc aluminate (ZnAl_2O_4) is a well-known wide-bandgap semiconductor with a spinel structure. This material has a close-packed face cen-

tered cubic structure with $Fd\bar{3}m$ space group symmetry [1]. The optical bandgap of polycrystalline ZnAl_2O_4 is 3.8 eV [2], this indicates that ZnAl_2O_4 is transparent for light possessing wavelengths >320 nm which makes it useful in ultraviolet photoelectronic devices [3]. ZnAl_2O_4 is widely used as ceramic, electronic and catalytic materials. This material is used in various catalytic reactions, such as cracking, dehydration, hydrogenation and dehydrogenation, in chemical and petrochemical industries [4,5].

* Corresponding author. Tel.: +52-55-56224649; fax: +52-55-56161371.

Email address: maf@servidor.unam.mx (O. Alvarez-Fregoso).

There has been noticeable investigation involving both experimental and theoretical studies on spinel oxides like magnesium aluminate, but there are scarce works on $ZnAl_2O_4$. The studied properties of these materials are the crystal structure, the optical spectra and the electronic structure [1,6,7]. Regarding to the luminescent properties of $ZnAl_2O_4$ there are very few reported studies [8-10]. These studies have been carried out on powder form samples. There are very scarce studies reporting on the general properties of $ZnAl_2O_4$ films [11]. To the best of our knowledge, it is non-existent the information about $ZnAl_2O_4$ luminescent coatings.

Compared to powder phosphors, thin luminescent films offer advantages such as better thermal stability, good adhesion to the substrate, no outgassing problems and possess uniform properties across the covered area [12].

At the moment the luminescent films can be applied mainly in electroluminescent flat panel displays and color plasma display panels. For these applications, it is necessary to deposit good quality coatings emitting in the three basic colors (blue, green and red). Rare earth doped oxides are some of the most promising luminescent materials in this case. In contrast to sulfur-based luminescent materials, oxides are chemically inert to plasmas commonly used in plasma operated panels and do not contaminate the electron emitters in field emission displays [12]. The potential of the rare earth elements to provide the three basic colors needed in a full color device has led to intensive study of the doping of II-VI compounds activated with rare earths during the past few years [13]. Rare earth ions have efficient visible emissions in 4f shell, which is insensitive at great extent to the influence of surroundings due to the shielding effect of the outer 5s and 5p orbitals [14].

The ultrasonic spray pyrolysis method is a well-established process for depositing films [15]. The main advantages of this technique are its low cost, a high deposition rate, the possibility to coat large areas, its ease of operation and the quality of the coatings obtained. This technique has been successfully used in the deposition of luminescent films of materials such as $ZnO:Tb$ [16], $ZnS:Mn$ [17], $Y_3Al_5O_{12}:Tb$, Eu or Ce [18], $Al_2O_3:CeCl_3$ [19], $Al_2O_3:Eu$ [20], $ZrO_2:Tb$ [21], $ZrO_2:Eu$ [22], etc.

The present contribution reports on the synthesis and characterization of the photoluminescent Eu doped $ZnAl_2O_4$ coatings synthesized by the ultrasonic spray pyrolysis technique. Also, the role that some deposition parameters (substrate temperature and doping concentration) play on the luminescent characteristics is presented.

2. Experimental

Ultrasonic spray pyrolysis technique was used to synthesize europium doped $ZnAl_2O_4$ films. The experimental arrangement for this technique has been presented elsewhere [23]. In this technique, mist of a solution containing the precursor materials to be deposited is ultrasonically generated and sprayed through a spraying nozzle over a substrate previously heated. The solvents in the solution are vaporized when the mist of the solution gets in touch with the hot substrate producing a solid coating on the substrate. The substrate is placed on a resistance heated stage and the nozzle is located approximately 1 cm above the stage, all enclosed in an exhaust hood. The spraying solution was 0.05 M solution of zinc acetate and aluminum chloride in deionized water as solvent. Doping with Eu was achieved by adding $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ to the spraying solution in the range from 0 to 30 at.% (a/o) in relation to the Zn content in this solution. The carrier gas flow (filtered air) was 10 l/min and the solution flow rate was 3 ml/min. The substrate temperature (T_s) during deposition was in the range from 350 to 550 °C; the substrates used were Corning 7059 glass slides and Si(100) single crystals. The crystalline structure of the deposited films was analyzed by X-ray diffraction, using a Siemens D-5000 diffractometer with wavelength radiation of 1.5406 Å (CuK_{α}). The deposition time was adjusted (4-6 min) to deposit films with approximately the same thickness. The thickness of the films studied was about 5 μm as measured by a Sloan Dektak IIA profilometer. The chemical composition of the films was measured using energy dispersive spectroscopy (EDS) with a Leica-Cambridge electron microscope Mo. Stereoscan 440 equipped with a Beryllium window X-ray detector. The standard

used for the EDS measurements was the Multi-element X-ray Reference Standard (Microspec) Serial 0034, part no. 8160-53. The excitation and emission photoluminescence (PL) spectra were obtained using a Perkin-Elmer LS50B fluorescence spectrophotometer. All PL spectra were obtained at room temperature and 260 nm light was found to be suitable as excitation source for these measurements.

3. Results and discussion

As we mentioned above the thickness of the studied films was in all cases approximately 5 μm . The structural characteristics of Eu doped ZnAl_2O_4 coatings deposited by spray pyrolysis method are illustrated in Fig. 1a–c where X-ray diffraction patterns for $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (30 a/o in the spraying solution) at three different substrate temperatures, 400, 500 and 550 $^\circ\text{C}$, are shown. The europium doped ZnAl_2O_4 coatings remain in the amorphous state when deposited at substrate temperatures up to 400 $^\circ\text{C}$ (Fig. 1a), but when the substrate temperature is increased at 500 $^\circ\text{C}$ some peaks corresponding to hexagonal phase of ZnO (zincite, ICDD Card File No. 36-1451) are observed (Fig. 1b). In the sample deposited at 550 $^\circ\text{C}$ (Fig. 1c) only a cubic spinel crystalline phase of ZnAl_2O_4 (gahnite) was found (ICDD Card File No. 05-0669 [24]). The calculated lattice parameters ($a = b = c = 8.0859 \text{ \AA}$) for cubic spinel phase in the films deposited at 550 $^\circ\text{C}$ are in good agreement with the reported values ($a = b = c = 8.0848 \text{ \AA}$) [24]. In this case, the material grows with a preferential (311) direction normal to the films surface.

EDS measurements were performed on films deposited on (100) n-type silicon single crystals substrates in order to evaluate the oxygen content in the coatings. The obtained results are shown in Tables 1 and 2. Table 1 summarizes the relative chemical content of the oxygen, zinc, aluminum, europium and chlorine present into the films as a function of the content of the EuCl_3 inserted in the spraying solution. A reduction of the relative content of zinc, aluminum and an increase in the relative contents of oxygen, europium and chlorine

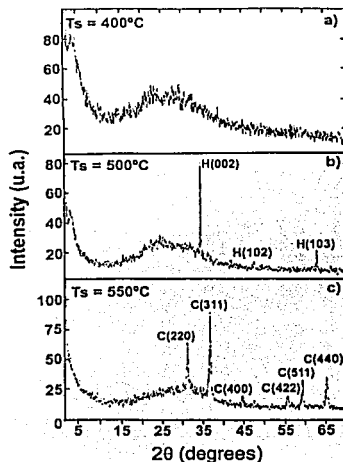


Fig. 1. XRD patterns for $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ films at three different substrate temperature, T_s : 400, 500 and 550 $^\circ\text{C}$ (H = hexagonal, C = cubic).

are observed when the doping concentration is increased. The substrate temperature, in this case, was 550 $^\circ\text{C}$. Table 2 presents results similar to those in Table 1 but as a function of the substrate temperature, keeping constant the doping concentration (EuCl_3 , 10 a/o) in the starting solution. In this case, we observe an increase in relative the content of oxygen, zinc, aluminum and a reduction in the relative content of europium and chlorine as the substrate temperature increases.

The surfaces morphology of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (10 a/o) coatings are presented in Fig. 2. It is possible to observe rough but continuous films with good adherence to substrate. SEM micrographs of the samples deposited at 350 $^\circ\text{C}$ (a), 400 $^\circ\text{C}$ (b), 500 $^\circ\text{C}$ (c) and 550 $^\circ\text{C}$ (d) are shown. From this figure it is also observed that the surface morphology of the films depends on the substrate temperature. Films deposited at 350 and 400 $^\circ\text{C}$ present some cracks. With increasing substrate temperature (500 and

Table 1
Atomic percent content of the oxygen, zinc, aluminum, europium and chlorine in the europium-doped ZnAl_2O_4 films as measured by EDS for different EuCl_3 concentrations in the spraying solution

EuCl_3 concentration in the spraying solution (a/o)	Oxygen	Zinc	Aluminum	Europium	Chlorine
0	57.44	13.11	27.02	00.00	02.43
5	59.12	12.29	25.16	00.47	02.96
10	61.37	11.85	22.50	00.85	03.43
15	63.66	11.21	18.79	01.03	05.31
20	63.35	09.42	18.45	02.04	06.74
30	63.75	06.75	18.22	02.54	08.74

In this case the substrate temperature was 550 °C.

Table 2
Atomic percent content of the oxygen, zinc, aluminum, europium and chlorine in the europium-doped ZnAl_2O_4 films as determined by EDS for different substrate temperatures

Substrate temperature (°C)	Oxygen	Zinc	Aluminum	Europium	Chlorine
350	60.02	09.10	14.88	02.26	13.74
400	60.21	09.39	17.63	01.83	10.94
450	62.75	10.48	18.94	01.38	06.45
500	62.29	11.18	21.10	01.06	04.37
550	61.37	11.85	22.50	00.85	03.43

In this case, the EuCl_3 concentration in the spraying solution was 10 a/o.

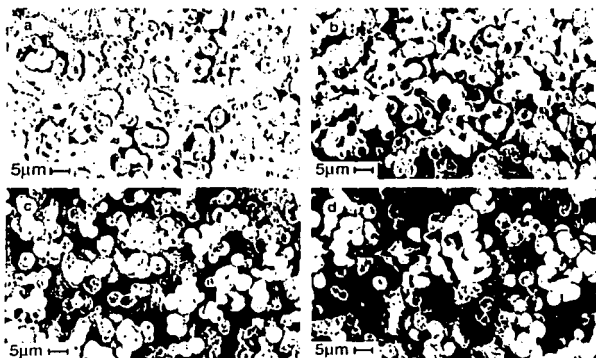


Fig. 2. SEM micrographs of surface morphology of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ films as a function of the T_s : (a) 350 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C and (d) 550 °C.

550 °C), cracks disappear and apparently a relatively more dense material is reached.

Fig. 3 shows the excitation spectrum for the red luminescence of the $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ coatings synthe-

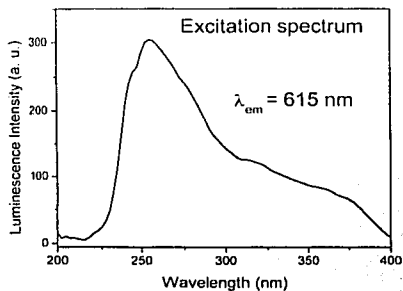


Fig. 3. Excitation spectrum of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (10 a/o) films deposited at $T_s = 550^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{em}} = 615\text{ nm}$.

sized at 550°C , with 10 a/o of EuCl_3 in the spraying solution (the emission wavelength considered was 615 nm). It is possible to distinguish a broad band centered at 260 nm. This band is originated by transitions to the charge transfer state due to europium–oxygen interactions [25]. Charge transfer state is normally the most intense excitation mechanism and this region is expected to occur around 250–300 nm. In consequence, excitation in the charge transfer state with a mercury lamp at 254 nm is very efficient.

Typical PL emission spectrum for Eu doped ZnAl_2O_4 films is shown in the Fig. 4(a). It is possible to distinguish four emission bands centered at 589, 615, 652 and 700 nm which correspond to transitions between the levels ${}^3\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^3\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^3\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ and ${}^3\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, respectively, from trivalent europium ion. In these cases, the films were prepared at substrate temperature of 550°C , the concentration doping was 10 a/o in the spraying solution and $\lambda_{\text{exc}} = 260\text{ nm}$. The hypersensitive forced electric dipole transition ${}^3\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ at 615 nm is the strongest emission band observed. For applications it is necessary that the main emission is concentrated in this transition. The broad band centered at approximately 540 nm is associated to the host lattice as can be observed in Fig. 6 (curve f) which correspond to the sample without europium doping. For comparison purposes the spectrum obtained

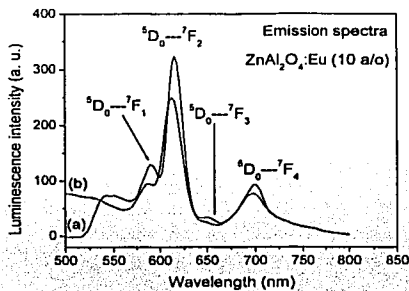


Fig. 4. (a) Typical PL spectrum for $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (10 a/o) films synthesized at $T_s = 550^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{exc}} = 260\text{ nm}$. (b) PL spectrum for $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (10 a/o) powders.

from similar material in form of powders (these powder samples were synthesized in identical conditions to that of the reference [9]) is shown in the Fig. 4(b). It is clear that the emission from the films is overall more intense than that coming from the powders. This result could be an indication that the PL sensitivity of the films is better than that of the powders in general. The PL emission from the samples (films and powders) studied is easily observed at naked eye in normal room lightening, when excited with a portable 4 W UV–mercury lamp (254 nm).

Fig. 5 shows PL emission spectra of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ coatings, as a function of the deposition temperature. The PL emissions rise when increasing the deposition temperature, probably due to an improved crystallization of the host material, as it is shown by X-ray diffraction measurements in this range of deposition temperatures, and to the reduction of chlorine left into the sample. Both effects will produce a better incorporation and distribution of the europium ions as an atomic impurity inside the host film, which will result in an increase of the PL emission as the deposition temperature is increased. In this case, the value of doping concentration, in the deposited film was 0.85 a/o and $\lambda_{\text{exc}} = 260\text{ nm}$. In accordance with the observed tendency, films deposited at substrate temperatures higher than 550°C

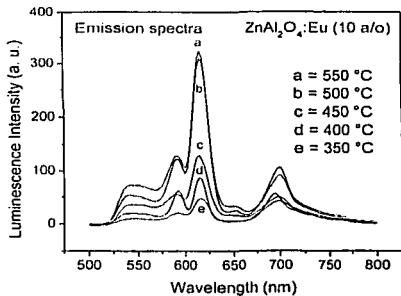


Fig. 5. PL spectra of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (10 a/o) films as a function of substrate temperature, $\lambda_{exc} = 260$ nm.

would have a more intense emission; however material deposited at substrate temperatures higher than 550 °C (600 °C) resulted in a sample that was powdery, porous and non-adherent to the substrate. This is probably due to a sudden evaporation of the solvent because at those relatively high temperatures the chemical reaction is carried out in the vapor phase in a nearby region to the substrate, producing in this way only a fine powder, which falls on the substrate, and not a solid film. In any event, the luminescent emissions are always observed in despite of the crystalline structure of films studied. The characteristic emission from the trivalent europium ion is similar for films deposited at 350 °C (amorphous) and for films deposited at higher substrate temperatures (500 and 550 °C) which exhibit polycrystalline structures corresponding to zinc oxide (hexagonal phase) and ZnAl_2O_4 (cubic phase), respectively. Although, the highest emission intensity corresponds to the sample deposited at 550 °C. At this point it is convenient to note that the luminescence spectrum of trivalent europium ion is only slightly influenced by surrounding ligands of the host lattice, since the electronic transitions of Eu involve only a redistribution of electrons within the inner 4f sub-shell [26].

The PL emission spectra for Eu doped ZnAl_2O_4 films, as a function of doping concentration, is

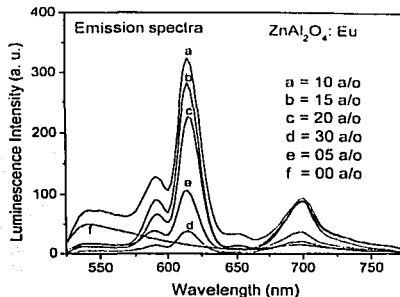


Fig. 6. PL spectra for $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ films as a function of the doping concentration, $T_s = 550$ °C, $\lambda_{exc} = 260$ nm.

shown in the Fig. 6. $T_s = 550$ °C and $\lambda_{exc} = 260$ nm. These emission spectra show a maximum at 10 a/o of EuCl_3 in the spraying solution (0.85 a/o as measured by EDS). Here it is observed a concentration quenching. In the case of rare-earth activators, the migration of excitation by resonant energy transfer between these ions can be so efficient in such way that it may carry the energy to a distant killer in which this energy can be dissipated non-radiatively. Probably the aggregation of activators at high concentration may change some activators to quenchers and induce the quenching effect [27]. This type of concentration quenching does not appear at low concentrations because the average distance between activators is so large that the migration is prevented and the killers are not reached [25].

4. Conclusions

Red PL emissions from ultrasonic spray pyrolysis deposited zinc aluminate films doped with Eu have been observed. The luminescence emission of Eu doped ZnAl_2O_4 films is characteristic for the Eu^{3+} ion. The hypersensitive forced electric-dipole emission ($^3\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$) was dominant. This characteristic is required for display applications. A concentration quenching with increasing activator

concentration was observed above the optimum doping concentration (0.85 a/o , as measured by EDS). A continuous increase of the PL emission intensity as the substrate deposition temperature rises was observed in the range of substrate temperatures studied (up to 550 °C). Comparative PL measurements show that the sensitivity of films is better than that of powders in this case. The X-ray diffraction measurements of these films show that their crystalline structure depends on the deposition temperature; at low temperatures they are in an amorphous state and when the deposition temperature is increased they are transformed to a polycrystalline cubic phase of the $ZnAl_2O_4$ (gahnite). In addition, it was observed a high deposition rate up to 1 $\mu\text{m}/\text{min}$. SEM micrographs showed that these films are rough but dense and continuous. It was reasserted that $ZnAl_2O_4$ is a good host for rare earth ions as active center to generate luminescence emission. To our best knowledge, this is the first time that a characterization on luminescent $ZnAl_2O_4$ films is reported.

Acknowledgements

The authors would like to thank to Leticia Banos for X-ray diffraction measurements, Sara Jimenez, Marcela Guerrero and Juan García-Coronel for their technical support.

References

- [1] R.J. Hill, J.R. Craig, G.V. Gibbs, *Phys. Chem. Minerals* 4 (1979) 317.
- [2] S.K. Sampath, J.F. Cordaro, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 649.
- [3] S. Mathur, M. Veth, M. Mass, H. Shen, N. Lecker, V. Huch, S. Huffer, R. Haberkorn, H.P. Beek, M. Jilabi, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 1921.
- [4] T. El-Nabarawy, A.A. Attia, M.N. Alaya, *Mater. Lett.* 24 (1995) 319.
- [5] B.S. Girgis, A.M. Youssef, M.N. Alaya, *Surf. Technol.* 10 (1980) 105.
- [6] S. Itoh, H. Toki, Y. Sato, K. Morimoto, T. Kishino, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1509.
- [7] S.K. Sampath, D.G. Kanhere, R. Pandey, *J. Phys.: Condens. Matter.* 11 (1999) 3635.
- [8] H. Matsui, C.N. Xu, H. Tateyama, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1068.
- [9] M. Zawadzki, J. Wrzyszczyk, W. Strek, D. Hreaniak, *J. Alloy Compounds* 323/324 (2001) 279.
- [10] W. Strek, P. Deren, A. Bednarkiewicz, M. Zawadzki, *J. Wrzyszczyk, J. Alloy Compounds* 300/301 (2000) 456.
- [11] A.R. Phani, M. Passacantando, S. Santucci, *Mater. Chem. Phys.* 68 (2001) 66.
- [12] G.A. Hirata, J. McKittrick, M. Avalos-Borja, J.M. Siqueiros, D. Devlin, *Appl. Surf. Sci.* 113/114 (1997) 509.
- [13] C.N. King, in: *Conference Record of the International Display Research Conference, San Diego, 1985*, p. 155.
- [14] G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience, New York, 1968.
- [15] J.C. Viguie, J. Spitz, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 585.
- [16] A. Ortiz, C. Falcony, M. García, A. Sánchez, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 20 (1987) 670.
- [17] C. Falcony, M. García, A. Ortiz, J.C. Alonso, *J. Appl. Phys.* 72 (4) (1992) 1525.
- [18] A. Esparza, M. García, C. Falcony, *Thin Solid Films* 325 (1998) 14.
- [19] C. Falcony, M. García, A. Ortiz, O. Miranda, I. Gradilla, G. Soto, L. Cota-Araiza, M.H. Farías, J.C. Alonso, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2860.
- [20] E. Martínez, M. García, F. Ramos-Brito, O. Álvarez-Fregoso, S. López, S. Granados, J. Chavez-Ramírez, R. Martínez, C. Falcony, *Phys. Stat. Sol. (b)* 220 (2000) 667.
- [21] M. García-Hipólito, R. Martínez, O. Álvarez-Fregoso, E. Martínez, C. Falcony, *J. Lumin.* 93 (2001) 9.
- [22] M. García-Hipólito, E. Martínez, O. Álvarez-Fregoso, C. Falcony, M.A. Aguilar-Frutos, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 1799.
- [23] M. Langlet, J.C. Joubert, in: C.N.R. Rao (Ed.), *Chemistry of Advanced Materials*, Blackwell Science, Oxford, England, 1993, p. 55.
- [24] Powder Diffraction File Card No. 05-0669, International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA, 1990.
- [25] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [26] S.A. Studenikin, M. Cocivera, *Thin Solid Films* 394 (2001) 264.
- [27] T. Hase, T. Kano, E. Nakasawa, H. Yamamoto, *Phosphors Materials for Cathode-Ray Tubes*, in: *Advances in Electronics and Electron Physics*, vol. 79, Academic Press, 1990, p. 271.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN