



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

“PREPARACIÓN, MEDIANTE LA TÉCNICA DE
ROCÍO PIROLÍTICO Y CARACTERIZACIÓN
DE PELÍCULAS DE ZR 02 : Pr”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
F Í S I C O
P R E S E N T A :
JUAN ARRAZOLA ZUÑIGA



DIRECTOR DE TESIS: DR. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO



2004

FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA



UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN
FACULTAD DE CIENCIAS
FÍSICA

FECHA: _____
LUGAR: _____

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:

"PREPARACION, MEDIANTE LA TECNICA DE ROCIO PIROLITICO Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DE ZRO2: Pr."

realizado por Juan Arrozola Zúñiga

con número de cuenta 8351450-6 , quién cubrió los créditos de la carrera de Físico

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

Dr. Manuel García Hipólito

Propietario

Dr. Fermín Castillo Mejía

Propietario

Dr. Ramiro García García

Suplente

Dr. Octavio Alvarez Fregoso

Suplente

Dr. Sebastián López Romero

Consejo Departamental de Física



FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
Dra. Patricia Goldstein Menáche
Coordinadora de Licenciatura

*Los ideales son como las estrellas; nunca las alcanzamos
pero al igual que los marinos en altamar
trazamos nuestros caminos siguiéndolos.*

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a las personas mas especiales de este mundo, principalmente mis queridos padres Julián y Florita quienes me dieron y me siguen dando todo en la vida, y en particular a mis hermanos Francisco, Seberiana, Josefina, Nila, Nicolas, Yesenia, y Silvia que con su corazón y con su mente me han apoyado para seguir adelante, a mi esposa Clarita mi principal apoyo, por lo tanto este trabajo también le pertenece, a mis hijos Tallatzin, Itzel Ahtziri y el pequeño Jañik que me han brindado gran parte de su tiempo y a mi familia entera quienes siempre han confiado en persona.

Este trabajo no habría sido posible sin la ayuda del Instituto de Investigación de Materiales de UNAM y la colaboración del DR. José Guzmán, los M. C. Rafael Martínez, Francisco Ramos, así como al compañero Enrique Martínez, a quienes les agradezco su paciencia y entusiasmo que me brindaron en la elaboración de este trabajo.

Tengo una deuda de gratitud con el Dr. Ciro Falcony quien me ofreció todas las facilidades para el uso de los Laboratorios del Física del CINVESTAV - IPN. y en forma muy especial al DR. Manuel García Hipólito que con su experiencia y dedicación a la ciencia de los materiales quien contribuyó a despertar mi el interés sobre tantos y tan bellos conceptos sobre la elaboración de los materiales Luminiscentes, así como el haberme mostrado el camino mas corto para lograr el objetivo final.

Finalmente a la Dra. D. Angélica. Tonahivan quien cuidadosamente leyó este trabajo e hizo valiosas y profundas sugerencias, por lo cual estaré eternamente agradecido.

ÍNDICE

página

TITULO	i
RESUMEN	ii
INTRODUCCIÓN	iii
CAPITULO 1.	
PREPARACIÓN DEL MATERIAL	
1.1.- Técnica de Rocío Piroclítico	1
- Atomización	2
- Transporte	5
- Pirólisis	6
1.2.- Formación de las películas	9
1.3.- Condiciones de preparación de las películas de $ZrO_2 : Pr^{3+}$	12
1.4.- Equipos usados en la caracterización de las películas	13
CAPITULO 2.	
TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	
2.1.- Difracción de Rayos -X	14
2.2.- Microscopia Electrónica de Barrido(SEM)	19
2.3.- Espectroscopia de Dispersión de Energía	22
CAPITULO 3.	
TEORÍA LUMINISCENTE	
3.1.- Fenómeno luminiscente	26
3.2.- Activadores y coactivadores de la luminiscencia	29
3.3.- Física de la luminiscencia	30
3.4.- Fotoluminiscencia y catodoluminiscencia	34
3.5.- Mediciones de la luminiscencia	35
CAPITULO 4.	
TEORÍA LUMINISCENTE	
4.1.- Espesores	39
4.2.- Difracción por medio de rayos - X	40
4.3.- Características luminiscentes	43
4.4.- Morfología superficial	57
4.5.- Composición química	62
4.6.- Conclusiones y trabajo a futuro	65
4.5.- Referencias	69

RESUMEN.

Empleando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, se han sintetizado películas de óxido de circonio (sin impurezas intencionales) y activadas ópticamente con iones de praseodimio. Se ha determinado la estructura cristalina del material obtenido empleando difracción de rayos-X. Se presentan los rasgos de la morfología superficial de dichas películas obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido. La composición química del material depositado se determina por espectroscopia de dispersión de energía. Se estudian las propiedades de fotoluminiscencia y catodoluminiscencia, en función de los parámetros de preparación variados. Las películas bajo estudio en este trabajo, fueron preparadas a partir de oxiclورو de circonio y cloruro de praseodimio.

Se observa que la estructura cristalina del material producido (películas de $ZrO_2: Pr^{3+}$) depende de la temperatura del sustrato durante el crecimiento. Para temperaturas de sustrato menores de 400 °C el material es amorfo y para temperaturas mayores la estructura cristalina resulta ser tetragonal metaestable y/o cúbica. La morfología superficial de la películas es dependiente de la temperatura de depósito; Para temperaturas menores 400 °C las películas tienen algunas grietas y un aspecto como un entramado de "venas", para temperaturas mayores las superficies lucen sin grietas y con una formación granulosa. La espectroscopia de dispersión de energía (EDS) indica que la estequiometría de las películas estudiadas es cercana a la del óxido de circonio (ZrO_2); las desviaciones respecto de los valores ideales se deben a las incorporaciones de Praseodimio y Cloro.

En el caso de la fotoluminiscencia se observó que una radiación de 290 nm., es la que produce la mayor intensidad de la emisión. El espectro de emisión está formado por varias bandas centradas en 490, 510, 566, 615, 642, 695, 718, 740 y 833 nm., las cuales corresponden a las transiciones electrónicas $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$ y $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ del ion de praseodimio trivalente. Se observa una extinción (concentration quenching) de la intensidad de la emisión (banda roja, centrada en 615 nm) en función del contenido relativo del activador.

Para valores mayores de 1.85 a/o de praseodimio incorporado en las películas, también, se presenta un aumento continuo de la intensidad de la emisión (banda roja, centrada en 615 nm) en función de la temperatura de sustrato durante el crecimiento.

A diferencia de la fotoluminiscencia, donde la banda con mayor intensidad es la centrada en 615 nm (roja), en catodoluminiscencia se observa que para valores relativamente altos del voltaje acelerador de los electrones incidentes (los que excitan al material) la banda con mayor intensidad es la centrada en 495 nm (azul). En este caso, también se observa una extinción de la intensidad de la emisión para valores del contenido relativo del activador mayores a 1.23 a/o. Además, también la intensidad de la emisión aumenta a medida que se hace la temperatura de depósito.

INTRODUCCION

Durante los últimos años, la Ciencia y la Tecnología han tenido un gran avance en cuanto a la elaboración de materiales luminiscentes los cuales son empleados en la fabricación de despliegues visuales a color; diseñados para su aplicación en monitores de televisión, computadoras, osciloscopios, microscopios electrónicos etc. Por ello los despliegues visuales han generado gran interés en el ámbito tecnológico y comercial. Las propiedades luminiscentes de estos materiales, se hacen importantes ya que el desarrollo de la tecnología cada vez requiere de materiales con mayor calidad y ciertas características, que los hagan adecuados para la formación de imágenes con buena brillantez, alto contraste, alta resolución, respuesta rápida, bajo costo y por supuesto durabilidad.

Actualmente, los materiales luminiscentes tienen una gama amplia de aplicaciones, tales como los ya mencionados despliegues visuales planos pantallas de monitor activados mediante tubo de rayos catódicos, paneles de iluminación con base en plasmas AC, dosímetros termoluminiscentes, pantallas intensificadoras de rayos-X, lámparas de iluminación y, en general, en dispositivos electroluminiscentes [1]. Para este tipo de aplicaciones es necesario lograr depositar películas de calidad que emitan en los tres colores básicos (azul, verde y rojo). Es conocido que los elementos de las tierras raras como el terbio, europio, cerio, etc., son hasta ahora, los activadores más importantes de la luminiscencia y esto ha dado un gran impulso al estudio de materiales del tipo II-VI, como son los óxidos, sulfuros, seleniuros, etc. impurificados con dichas tierras raras [2]. El espectro de emisión de los materiales activados ópticamente con praseodimio trivalente posee bandas centradas en las regiones azul, verde, roja e infrarroja, lo cual hace atractivo a este tipo de materiales para el desarrollo de dispositivos con imágenes multicolores.

En este caso, la mayor intensidad de alguna de esas bandas depende, en buena medida, de la naturaleza del material (matriz) donde se aloja la impureza activadora (praseodimio). La circonia (óxido de circonio, ZrO_2) ha atraído mucho la atención en la ciencia y la tecnología debido a sus notables propiedades tales como: conductividad térmica baja, temperatura de fusión alta, valor alto del índice de refracción, dureza alta, resistencia a la corrosión, constante dieléctrica alta banda prohibida amplia, conductividad iónica alta a temperaturas altas etc. Lo que la hace adecuada para una amplia variedad de aplicaciones tales como: películas dieléctricas en dispositivos de la microelectrónica, películas "buffer" para capas superconductoras de alta temperatura de transición, barreras térmicas en forma de películas, materiales con aplicaciones ópticas debido a su excelente comportamiento mecánico y a su buena estabilidad química y térmica, electrolitos sólidos para celdas de combustible y sensores de oxígeno, etc.[3-12].

Sin embargo, a pesar de que la mayoría de las propiedades de la circonia han sido extensamente tratadas, los estudios sobre las propiedades luminiscentes de este material son escasos [13-18], los existentes se han efectuado sobre materiales en forma de polvos y mono-cristales. Aún más escasos son los trabajos sobre películas luminiscentes de este material [19]. Como ya se ha mencionado, la circonia se puede preparar en diferentes formas tales como polvos, mono-cristales y películas. En el caso de las aplicaciones luminiscentes, cuando se deposita como películas presenta ciertas ventajas con relación a cuando se prepara en forma de polvos: mejor estabilidad térmica; posee mayor uniformidad en sus propiedades a través del área cubierta; presenta buena adherencia al substrato; mejores propiedades mecánicas, etc. En su aplicación a despliegues visuales (pantallas en general), se obtiene una mejor resolución y contraste en las imágenes con un gasto menor de material.

El óxido de circonio, en forma de películas, se ha preparado por diversas técnicas, entre las cuales destacan, Sol-Gel [20]. Depósito químico en fase de vapor, CVD (Chemical Vapor Deposition) asistido por un plasma o activado por microondas [21]. Evaporación asistida por un haz electrónico [22]. Erosión catódica o Espurreo (magnetrón sputtering) [23]. Epitaxia de haces moleculares, MBE, (Molecular Beam Epitaxy) [24]. Ablación láser mediante pulsos (pulsed laser ablation) [25], etc. Para preparar los materiales motivo de este trabajo, se emplea la técnica de Rocío Pirofítico Ultrasónico, ya que su manejo es relativamente simple y probablemente es la más económica para el depósito de películas sobre áreas grandes, escalable para aplicaciones industriales; debido a que prescinde de los costosos equipos de vacío que necesariamente usan la mayoría de los procesos arriba mencionados. Esta técnica se ha empleado exitosamente para preparar películas luminiscentes de materiales tales como ZnO:Tb [26], ZnO:In [27], Al₂O₃:Tb [28], ZnS:Mn [29], Al₂O₃:CeCl₃ [30], ZnO:Li [31], etc.

Hasta donde se tiene conocimiento, no existen en la literatura reportes acerca del estudio de las propiedades luminiscentes de películas de óxido de circonio activado ópticamente con iones de praseodimio trivalente, por lo que los resultados de la presente investigación serían los primeros que del tema se tengan, lo que garantiza la originalidad de este trabajo y la contribución en la generación de nuevos conocimientos.

El objetivo del presente trabajo, es depositar películas de óxido de circonio impurificadas con praseodimio trivalente (ZrO₂ : Pr³⁺), mediante la técnica de Rocío Pirofítico Ultrasónico, así como su caracterización mediante estudios de estructura cristalina; morfología superficial; composición química y ópticos (fotoluminiscencia y catodoluminiscencia). En la síntesis del material antes citado se variarán los valores de parámetros de depósito, tales como la temperatura del sustrato durante el crecimiento y la concentración relativa del activador de la luminiscencia (praseodimio trivalente, Pr³⁺).

El trabajo está organizado de la siguiente manera: En el capítulo uno, se hace una descripción de la técnica de Rocío Pirolítico y algunas de sus características y se establecen los valores de los parámetros de preparación de las muestras estudiadas, tales como: temperatura del substratos y concentración de las impurezas de praseodimio (Pr^{3+}). En el capítulo dos, se mencionan las técnicas de caracterización utilizadas y se esbozan brevemente sus principios básicos. En el capítulo tres se hace una descripción de los conceptos básicos de la luminiscencia. En el capítulo cuatro se presentan los resultados de la investigación realizada y el análisis de los mismos. Finalmente, se presentan las conclusiones generales del estudio realizado. También, se incluyen algunas recomendaciones para el trabajo a futuro en este amplio tema y se enlistan las referencias consultadas durante el desarrollo de este trabajo.

CAPITULO 1

PREPARACIÓN DEL MATERIAL

1.1 TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASONICO

La tecnología del depósito de películas ha avanzado durante las últimas décadas, este desarrollo tecnológico ha permitido progreso de nuevos procesos de depósito los cuales han facilitado y simplificado la elaboración de películas. Existen diferentes técnicas para la elaboración de películas, una de éstas, la cual reduce notablemente los costos, es Rocío Pirolítico Ultrasónico, ya que no precisa del uso de los costosos sistemas de vacío. Esta técnica se basa en la generación (atomización) de un aerosol (por medios ultrasónicos), su transporte y la subsiguiente pirólisis (reacción química asistida térmicamente) de dicho rocío sobre un substrato caliente de donde se deriva una película sólida a partir de los precursores constituyentes de la solución inicial.

Esta técnica fue desarrollada originalmente por un equipo de investigación en el Centro de Investigación Nuclear de Grenoble, Francia (CENG), quienes la patentaron en 1971 bajo el nombre de proceso PiroSol [32] y la han trabajado para obtener diferentes materiales en forma de películas y polvos. Esta técnica no sólo se ha utilizado para aplicaciones a nivel laboratorio. Durante estudios preliminares a cargo del CENG, el sistema se incorporó a la industria para la elaboración de películas de óxidos semiconductores transparentes en forma de películas. Este desarrollo tecnológico ha facilitado y simplificado la elaboración de películas.

Para el desarrollo de este trabajo se utiliza la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónica, la cual ha sido empleada con anterioridad para el depósito de películas superconductoras, semiconductoras, luminiscentes, etc. A continuación

se da una breve descripción de los pasos que se efectúan en el proceso de depósito de películas por esta técnica. También se mencionan algunos aspectos teóricos importantes de dicho proceso.

- ATOMIZACIÓN

En la cámara de atomización se coloca la fuente líquida que contiene las especies químicas que tomarán parte en la reacción pirolítica que producirán el material deseado. En la base de la cámara de atomización se coloca un transductor piezoeléctrico cerámico. Al aplicar un voltaje de alta frecuencia a la cerámica se observa la formación de un géiser en la superficie del líquido, donde las ondas acústicas se enfocan. La intensidad del géiser puede variarse como función del voltaje manteniendo fija la frecuencia (en un valor cercano a la frecuencia de resonancia de la cerámica). La atomización del líquido se logra cuando la amplitud de las vibraciones acústicas excede un cierto valor, considerado como valor umbral. Justo por encima de este valor umbral el vapor producido es intermitente y corresponde a una desintegración irregular del géiser. Para valores mayores al umbral, las emisiones de vapor se vuelven continuas, uniformes y obviamente de interés práctico. Se utiliza una bureta de nivel constante para asegurar la estabilidad del nivel del líquido en la cámara y para la medición *in-situ* del volumen del líquido atomizado.

El transductor piezoeléctrico consiste de una cerámica circular de 30 mm de diámetro sujeta entre dos electrodos y cubierta con una capa protectora de laca. Este transductor piezoeléctrico opera en un modo transversal de vibración. La cerámica es generalmente de titanato de bario o circonato de plomo y esos materiales son capaces de resistir un alto nivel en su potencia de excitación. En modo transversal las cerámicas tienen una frecuencia constante del orden de 1500 Hz la cual, para un espesor de aproximadamente 2 mm, definen una frecuencia de resonancia de 750-800 kHz. Esta frecuencia puede aumentarse considerablemente empleando cerámicas más delgadas y disponiendo con un generador que opere a mayores frecuencias.

La atomización de la solución ocurre por la existencia de una relación entre la longitud de onda de capilaridad λ_c de la superficie del líquido, este es el principio fundamental de la atomización ultrasónica y se determina de la siguiente manera:

$$D = \alpha \lambda_c$$

Donde D es el radio promedio de las gotas, λ_c es longitud de onda de capilaridad, y α es una constante basada en la ecuación de kelvin [33], por lo tanto la ecuación de la longitud de onda de capilaridad puede ser escrita como:

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

Donde: σ representa la tensión superficial del líquido, ρ su densidad y f la frecuencia ultrasónica de excitación, una determinación experimental de la constante α [34], resulta ser igual a:

$$D = 0.34 (8\pi\sigma / \rho f^2)^{1/3}$$

Que podemos aproximarlo a: $(\pi\sigma / 4 \rho f^2)^{1/3}$, en el caso del agua, el diámetro más probable de las gotas atomizadas varía desde 2 micras si la frecuencia es de 3 MHz. y 30 micras si la frecuencia es de 70 kHz. Para una frecuencia de operación de 800 kHz., el diámetro aproximado es de 4 micras, la variación de la frecuencia incrementa tanto el número como el volumen de las gotas con un radio promedio determinado como se observa en las figuras 1 y 2. La ecuación anterior muestra claramente que el radio promedio de las gotas no depende solamente de la frecuencia de excitación, también depende de las características del líquido por rociar como son la tensión superficial, viscosidad etc., lo mismo se puede decir de la cantidad de rocío producido. Además, se ha mostrado que a cierta potencia ultrasónica, y si la razón de flujo del gas de arrastre es constante, la producción crece en función del radio por lo tanto nos resulta la siguiente expresión: $R = p_s / \sigma \eta$ Donde: p_s representa la presión de vapor saturado del líquido, σ su tensión

superficial, y η su viscosidad dinámica, por lo que teóricamente es posible predecir la cinética de atomización de un líquido, si sus propiedades físicas son conocidas.

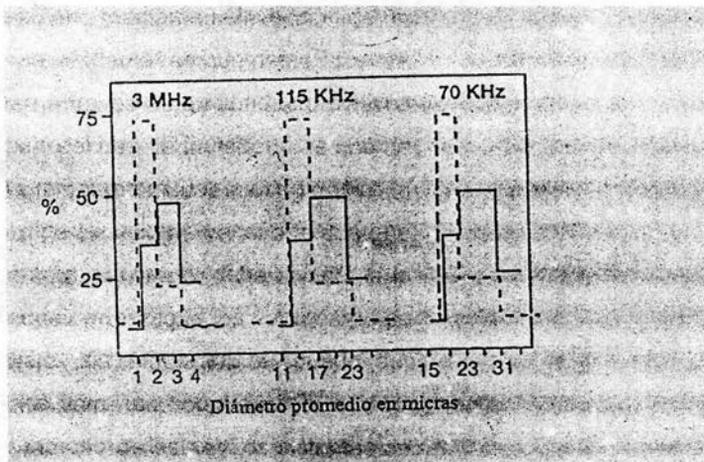


Figura 1.- Distribución de la cantidad (-----) y volumen (—) para gotas de agua obtenidas por atomización ultrasónica.

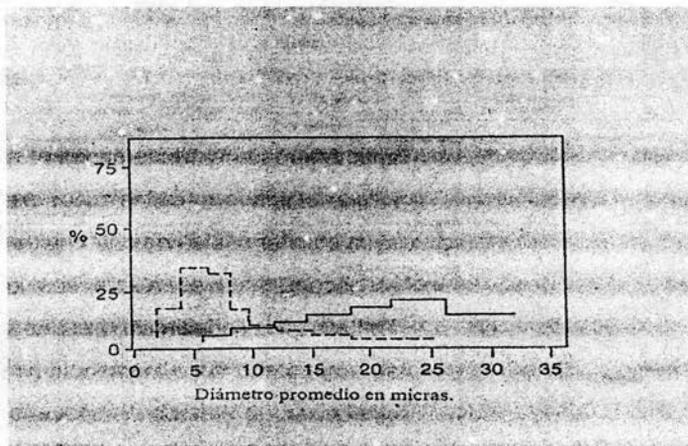


Figura 2.- Distribución de la cantidad (-----) y volumen (—) para gotas de agua obtenidas por atomización neumática.

-TRANSPORTE

El transporte de las gotas al sustrato se lleva a cabo mediante la inyección de un gas en la cámara de atomización, al gas se le llama comúnmente gas de transporte, éste dispersa las gotas y las acarrea a través de un conducto plástico hasta la superficie del sustrato. La razón de flujo del gas de transporte es uno de los parámetros a fijar, su valor depende de la temperatura del sustrato. Por lo general este no excede de 15 (Lts/min.). El tubo de plástico de transporte que une a la cámara de atomización con la boquilla frente al sustrato, debe diseñarse lo suficientemente estrecha y larga, de tal forma que permita que los vapores no se condensen en gotas mayores durante el viaje, sin embargo, no puede ser demasiado larga para permitir que las colisiones entre las gotas durante el viaje puedan originar un cambio considerable en el tamaño de éstas. Los sistemas de pirólisis por lo general están equipados con un tubo de plástico no mayor de 30 centímetros y al final se coloca una boquilla de cristal de 15 centímetros de longitud y un centímetro de diámetro, que se coloca por medio de un soporte, sobre el sustrato.

-PIROLISIS

La reacción pirolítica (reacción química asistida térmicamente), la cual determina la cinética del crecimiento, se efectúa cuando el rocío entra en contacto con el sustrato caliente. El sistema de calentamiento es un baño de estaño fundido cuya temperatura puede variarse y es monitoreada con ayuda de un termopar de *Chromel - Alumel* colocado dentro del estaño y en las proximidades del sustrato flotado en la superficie del estaño. Sin duda alguna, uno de los parámetros de depósito más importantes es la temperatura del sustrato durante el crecimiento del material. Dependiendo de la temperatura sobre la superficie del sustrato, se pueden considerar varios procesos de depósito. Estos pueden describirse en forma simplificada por alguno de los cuatro esquemas de reacción que se presentan en la figura 3.

TEMPERATURA.

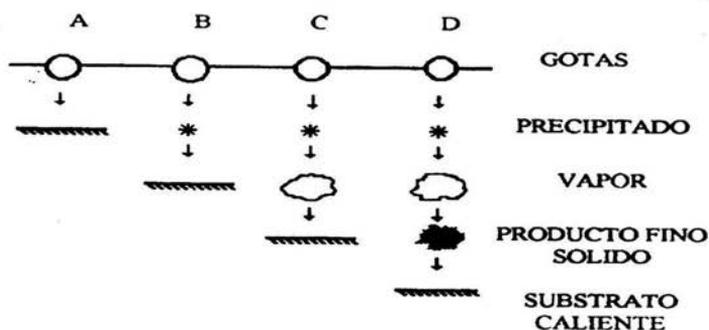


Figura 3.- Esquemas de reacción en función de la temperatura en el proceso del Rocio Piroclítico.

- 1.- Para temperaturas bajas, las gotas del aerosol llegan al sustrato en estado líquido. El solvente se evapora lentamente dejando un precipitado finamente dividido sobre el sustrato. Esquema (A).
- 2.- Para temperaturas mayores, a la considerada en el esquema A, el solvente tiene tiempo de evaporarse antes de llegar al sustrato y los precipitados alcanzan al sustrato en forma sólida formando, en general, un aglomerado amorfo. Esquema (B).
- 3.- Para temperaturas suficientemente altas y componentes de la solución suficientemente volátiles, la evaporación del solvente y la sublimación de los precipitados ocurren consecutivamente. Los vapores obtenidos se difunden hacia el sustrato donde reaccionan químicamente en una fase gas- sólido heterogéneo para producir el compuesto final. Este es un caso típico de depósito químico en fase de vapor (CVD: Chemical Vapor Deposition). Esquema (C).

4.- A temperaturas excesivamente altas, la reacción química se efectúa antes de que los vapores alcancen al sustrato. El producto de dicha reacción cae sobre el sustrato en forma de polvo fino. Esquema (D).

Aunque es posible obtener una película en cada uno de los cuatro casos descritos arriba, la adherencia es, sin embargo, muy pobre en los casos A, B y D. La adherencia posiblemente puede mejorarse mediante apropiados tratamientos térmicos aunque el material resultante, en general, tendrá propiedades ópticas muy pobres. Por otro lado, el material obtenido mediante la reacción ilustrada por el esquema C, tiene excelente adherencia y muy alta calidad óptica sin la necesidad de subsecuentes tratamientos térmicos. Sin embargo, en algunos casos, las películas obtenidas parecen estar perfectamente cristalizadas.

Desde un punto de vista práctico, será siempre deseable mantenerse bajo las condiciones del esquema C. Por tanto, al proceso de rocío pirolítico se le clasifica entre las técnicas de CVD. Es obvia la ventaja de tener una región estrecha de tamaños de gotas en el proceso de depósito de piroso. Una región más amplia de tamaños de gotas produce un rompimiento de las gotas mayores sobre el sustrato dando un depósito de acuerdo a los esquemas A o B, mientras que las gotas más finas probablemente reaccionen químicamente antes de llegar al sustrato, arrojando un depósito en forma de polvo de acuerdo al esquema D. En ambos casos, la calidad del depósito (en términos de homogeneidad y aspecto óptico) se deteriora. Inversamente, las gotas de tamaño homogéneo probablemente reaccionen bajo las mismas condiciones de temperatura, produciendo un depósito homogéneo de acuerdo a la reacción del esquema C debido al control estricto de los parámetros experimentales.

En la figura 4 se muestra un diagrama esquemático del sistema que se usa para el proceso de Rocío Pirolítico. El cual es relativamente sencillo en su manejo aunque complejo en el control de los parámetros involucrados. Como puede verse, esencialmente consiste de dos zonas independientes.

Dichas zonas están conectadas por medio de un conducto plástico y una boquilla de vidrio que se coloca al final del tubo plástico. El rocío generado en la primera zona (recipiente en la parte izquierda) es arrastrado por un gas de transporte a través del tubo de plástico y la boquilla a la segunda zona, donde se lleva a cabo una reacción pirolítica sobre el sustrato que se encuentra a determinada temperatura. El producto de esta reacción pirolítica es una película sobre el sustrato, donde la composición, adherencia, espesor, morfología, etc. de la misma dependen de las condiciones experimentales del depósito.

Ambas zonas se pueden desmantelar por completo para propósitos de limpieza. Todo el arreglo experimental se encuentra aislado por una campana de acrílico y conectada a un extractor de gases residuales resultantes de las reacciones químicas efectuadas durante los depósitos.

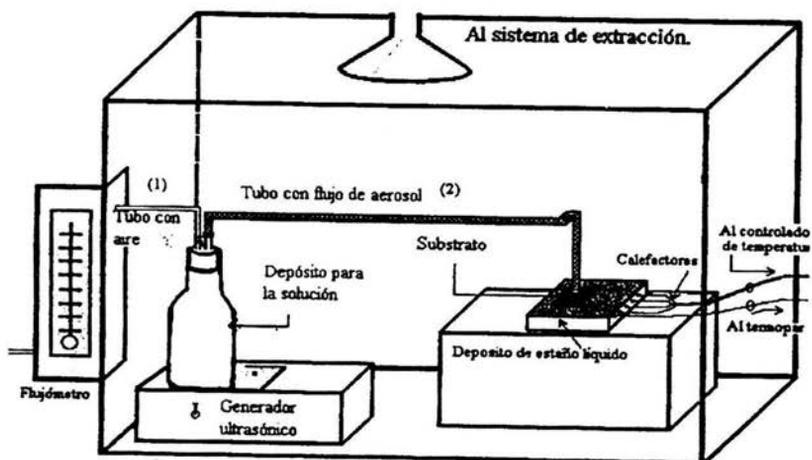


Figura 4.- Diagrama esquemático de la técnica de Rocío Piroclítico.

1.2.- FORMACION DE LA PELICULA

La estructura superficial del sustrato es la que determina los sitios donde se incorporan preferentemente los átomos del aerosol incidente [35], por ejemplo: si el arreglo atómico superficial del sustrato tiene la forma siguiente como se observa en la figura 5.

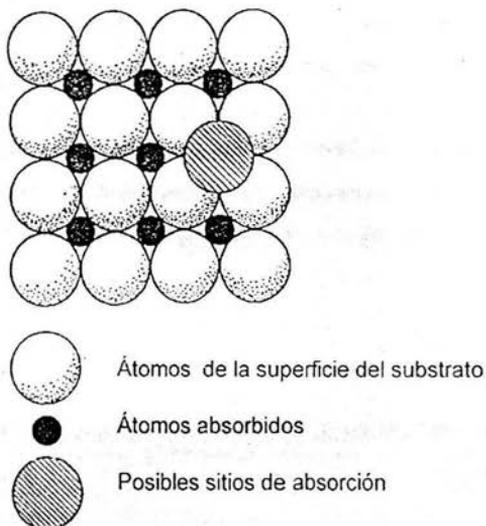


Figura 5.- Sitios posibles de absorción en el sustrato.

Dichos centros podrían ser el centro de cada rectángulo. La magnitud de atracción entre el átomo depositado y el sustrato es igual a la energía de absorción, ésta es la requerida para mover el átomo de su sitio hasta el infinito; los sitios que tengan mayor energía de absorción son los más estables para el átomo. Los átomos insertados no son estacionarios, abandonan su sitio mediante reevaporación, para lo cual se requiere una energía mayor o igual a la energía de absorción. También se puede quedar o en su caso brincar a otro sitio de absorción adyacente como se describe en la figura 6.

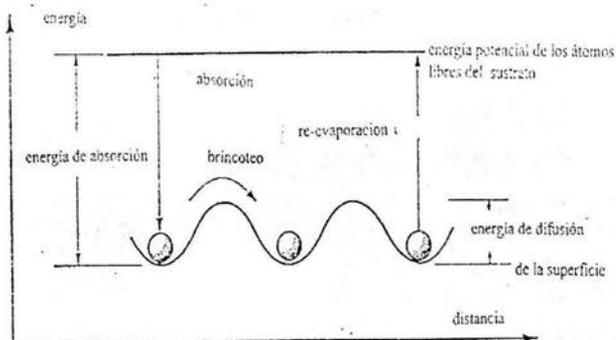


Figura 6.- Movimientos atómicos entre sitios de absorción

La energía requerida para brincar de un sitio a otro es menor que la necesaria para que el átomo se re-evapore, esto trae como consecuencia que la probabilidad de que el átomo siga este comportamiento sea alta. En ausencia de cualquier otro proceso, se tiene que un átomo brinca de sitio en sitio hasta abandonar el sustrato.

La distancia cubierta por los brincos de los átomos es de aproximadamente unas décimas de nanómetros [35], dicha distancia depende de la temperatura del sustrato. El movimiento de los átomos de un sitio a otro de absorción en el sustrato origina que los átomos se re-evaporen debido a que buscan un sitio de absorción estable.

En la figura 7 se ilustra el proceso de formación de la película.

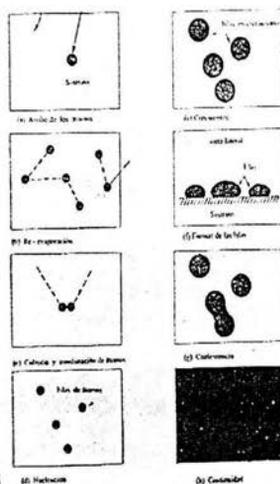


Figura 7.- Formación de la película

Durante el proceso de brincoteo el átomo puede colisionar con otro en algún sitio de absorción, y formar pares de átomos como se muestran en la Figura 7c, este par puede ser separado en átomos sencillos y también existe la posibilidad de colisionar con otro llegando a formar un triplete, que es más difícil de separar en átomos simples debido al incremento de la fuerza de ligadura entre ellos, si este triplete recibe otro átomo, tendríamos un cuartete y así sucesivamente hasta formar un grupo numeroso de átomos, lo cual se le conoce como una isla, que generalmente por la aglomeración de átomos es mas fácil que crezca. De esta manera es como se forman los centros de nucleación (Figura 7d), durante el crecimiento del cristal dándose la formación de islas estables lo que se le conoce, en general, como nucleación.

Las islas individuales continúan creciendo debido a la colisión de más átomos simples que llegan de otros sitios mediante el proceso de brincoteo, esto permite

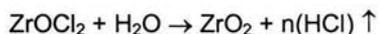
un crecimiento de las islas, Figura 7e, y además ocasiona que las islas también se junten por lo tanto se forma una isla de gran tamaño, a este estado se le denomina coalescencia o aglomeración, Figura 7g, y ocurre indefinidamente hasta que cesa la caída de material precursor sobre el sustrato, lo cual sucede cuando ya se ha formado una película del espesor deseado, Figura 7h.

1.3.- CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE $ZrO_2: Pr^{3+}$

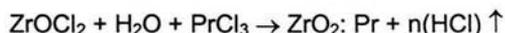
Las películas de óxido de circonio impurificadas con praseodimio trivalente (Pr^{3+}) se prepararon utilizando la técnica de Roció Piroclítico Ultrasónico ya descrita; en este proceso se usa una solución acuosa, la cual contiene los materiales que se van a depositar; dicha solución está compuesta de la siguiente manera: Oxidocloruro de circonio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, Merck, 99,9% de pureza) a una molaridad de 0.05M en agua deionizada como solvente, la impurificación se logra incorporando cloruro de praseodimio $PrCl_3 \cdot 6H_2O$ en diferentes concentraciones: 1, 3, 5, 10 y 20 a/o, estos porcentajes están con relación al contenido de circonio en la solución inicial.

El sustrato que se usó fue vidrio Corning 7059 y silicio cristalino de 1 x 1.5 cm. Los cuales antes de ser colocados en el calefactor de estaño fundido son sometidos a un proceso de limpieza para evitar impurezas superficiales no deseadas. La temperatura del sustrato durante el depósito se varió entre 300 °C y 500° C. El tiempo de depósito de las películas fue 5 a 6 minutos. El flujo del gas portador del vapor precursor fue de 10 litros por minuto, en este caso fue aire filtrado. El gasto de la solución de partida durante el depósito fue aproximadamente de 3ml/min. El espesor de las películas estudiadas fue aproximadamente de 5 μm y fue medida por medio de un perfilómetro Sloan Dektak IIA.

La reacción química que da origen a la formación de las películas de óxido de circonio, idealmente es



Al incorporar el activador se tiene



1.4.- EQUIPOS USADOS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

La estructura cristalina de las películas fue analizada por medio de difracción de rayos $-X$, para esto se utilizó un difractómetro Siemens D-5000 con radiación de una longitud de onda (λ) de 1.5406 \AA (Cu K_α). La composición química del material sintetizado se realizó mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) en un microscopio electrónico de barrido LEICA-Cambridge modelo Estereocan 440 equipado con una ventana de Berilio. La morfología superficial se estudió por medio del microscopio electrónico de barrido (SEM) arriba mencionado. Los espectros de excitación y emisión fotoluminiscente se obtuvieron por medio del espectrofluorímetro Perkin - Elmer LS 50 B. Las características de la emisión catodoluminiscente se obtuvieron posicionando las muestras en una cámara a una presión menor o igual a 10^{-2} Torr, y someténdolas a la acción de un haz de electrones provenientes de un cañón de cátodo frío LUMINOSCOPE modelo ELM-2 MCA, RELION Co. El haz de electrones se deflectó a un ángulo de 90° para bombardear al material luminescente en forma normal a su superficie.

CAPITULO 2

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

Las propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y químicas de un material dependen principalmente de su formación estructural, lo cual determina el tamaño, perfección y orientación de los granos que lo conforman, así como sus defectos. Existen varias técnicas para analizar las citadas características de los materiales, las empleadas en este trabajo fueron: Rayos -X para el análisis de su estructura cristalina, Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) para la morfología superficial, Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS) para su composición química y Espectroscopias de excitación y emisión fotoluminiscente y catodoluminiscencia para las propiedades luminiscentes.

2.1 TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS - X

Los rayos -X son radiaciones electromagnéticas, su longitud de onda está en el rango de 0.5 a 2.5 Angstroms (Å), esta longitud de onda de los rayos -X es casi igual a la distancia de separación entre los átomos que forman un cristal, esto fue comprobado en uno de los experimentos del Físico Alemán M. U. Laue [36], quien mostró que un sólido cristalino forma con su estructura atómica una red de difracción tridimensional natural para los rayos - X y predijo que los átomos de un cristal producirían difracción debido a la incidencia de los rayos-X monocromáticos, originando una serie de haces difractados cuyos ángulos, direcciones e intensidades dependen de la estructura geométrica de la red cristalina.

Para el estudio de una red cristalina, es necesario utilizar signos convencionales que describan la orientación de esta red en el espacio. Para la identificación de los planos y direcciones de la red cristalina se utilizan los índices de Miller [37], los cuales son números enteros simples, sus direcciones se denotan por (u, v, w,) y los planos por (h, k, l).

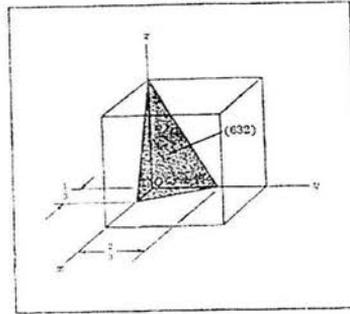


Figura 8.- Esquema que ilustra la naturaleza de los índices de Miller.

Los índices de Miller para un plano cristalográfico, se obtienen de la intersección que forman los planos con los ejes coordenados, pero en este caso estos son proporcionales no a los números que denotan la intersección, sino a sus recíprocos, por lo tanto, los índices de Miller para los planos son los números enteros más pequeños que tengan la misma relación que éstos recíprocos, por ejemplo, en la figura 7 tenemos que las intersecciones con los ejes (x, y, z), son $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 1)$, respectivamente entonces sus recíprocos son 3, $\frac{3}{2}$, 1, puesto que no están permitidas fracciones, estas intersecciones son multiplicados por 2 para convertir la fracción $\frac{3}{2}$ en un entero, por lo tanto los índices de Miller son 6, 3, 2.

Al enviar un haz de radiación que incida perpendicularmente sobre la superficie de un material cristalino, podemos visualizar el haz como un frente de ondas planas, que es paralelo a la superficie cristalina de la muestra y se mueve con

velocidad de fase constante. El haz se difractará en la superficie cristalina como lo hace la luz monocromática cuando pasa por una rejilla de difracción. Los patrones de difracción que se obtienen básicamente nos muestran la información del arreglo espacial definido en función de la simetría que presenta el patrón, y por medio de este tipo de patrones de difracción es posible conocer el tipo de celda unitaria de que está constituida la superficie cristalina. Una relación importante que describe el fenómeno de la difracción es la ley de Bragg [38]. Dicha ley muestra las condiciones para que exista la interferencia constructiva de la radiación incidente después que ha interactuado con la muestra. La figura 9 presenta un arreglo geométrico que permite visualizar el cumplimiento de la ley de Bragg.

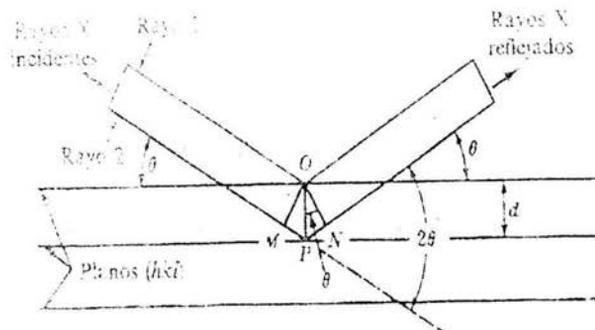


Figura 9.- Arreglo geométrico para demostrar la ley de Bragg.

Si consideramos a los rayos -X incidentes 1 y 2 y para que estos rayos estén en fase la distancia extra del recorrido del rayo 2 es igual a MP+PN, que debe ser un número entero de longitudes de onda λ de este modo tenemos:

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

Donde:

d = distancia entre los planos de la red cristalina.

θ = ángulo entre el haz de incidencia y la superficie del cristal.

n = número entero (orden de la difracción)

Esta ecuación desarrollada por Bragg establece la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados reforzados en términos de longitud de onda de la radiación de rayos -X incidentes, y de los espacios interplanares (d_{hkl}) de los planos cristalinos, en la mayor parte de los casos se utiliza el primer orden de difracción, es decir donde $n = 1$ por lo tanto la ecuación de Bragg queda de la siguiente manera:

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

De esta forma es posible determinar el espaciamiento interplanar para los planos que componen un material cristalino, si se hace incidir un haz de rayos-X, con una longitud de onda y un ángulo de incidencia conocidos. El equipo utilizado para realizar la difracción es conocido como difractómetro de rayos -X

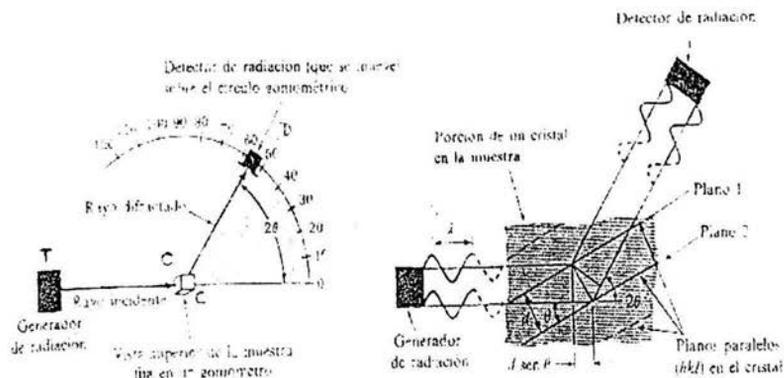


Figura 10.- Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos - X

Las partes de este equipo se enlistan a continuación:

El tubo de rayos -X es (T) al cual se le da cierta orientación de tal manera que incida sobre la muestra que esta colocada sobre (C) la cual es rotada en el eje (O) esto ocasiona una variación en el ángulo de incidencia. D es un detector de rayos-X que se encarga de medir la intensidad del haz difractado, por supuesto debe tenerse en cuenta que mientras el ángulo de incidencia del haz es (θ), el ángulo al cual está (D) es igual a 2θ . Toda la información recabada por el aparato genera un difractograma (gráfica en dos dimensiones; en el eje vertical se presentan las intensidades relativas de los rayos-X difractados y en el eje horizontal se registran los valores de 2θ . Estos resultados se comparan con los ya establecidos y de esta manera se determinan las características estructurales del material sometido a este análisis.

2.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), es familiar a la mayoría de investigadores dedicados a la física de materiales de estado sólido, puesto que se ha convertido en una herramienta fundamental dentro de la investigación, principalmente en el estudio de nuevos materiales. Por medio de este instrumento es posible analizar algunas propiedades micro-estructurales superficiales así como la composición química de diferentes materiales de estado sólido.

El primer trabajo reconocido donde se describe un concepto de un SEM es de Knoll en el año 1935, quien trabajo en Alemania junto con los otros pioneros en el campo de la óptica electrónica. Fue hasta el año 1938 que el Físico Alemán Manfred Von Ardenne publicó un artículo sobre la construcción de un Microscopio Electrónico de Barrido, pero la construcción de un SEM fue posible después del desarrollo de detectores apropiados como los centelladores y fotomultiplicadores. El primer SEM fue construido en 1938 en los laboratorios RCA, comercialmente distribuido hasta el año de 1965 por la compañía Cambridge Scientific Instruments y enviado a varios laboratorios del mundo para el desarrollo de técnicas de caracterización de materiales de estado sólido [39]. El Microscopio Electrónico de Barrido utiliza un haz de electrones que interactúa con la muestra de un material sólido, esta interacción produce varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización superficial y química de la muestra.

Estas señales que procesa el (SEM) son las siguientes: Electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones absorbidos, así como rayos - X característicos. Cada una de estas señales nos brinda una referencia de la muestra, por ejemplo, los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra; esto permite obtener una imagen topográfica de ella. Los electrones absorbidos por medio de un detector adecuado nos brindan información sobre la resistividad de la muestra. La señal de los rayos -X característicos indican la composición química de la muestra.

En la figura 11 es posible observar un diagrama esquemático de las señales que se producen al interactuar un haz electrónico con un sólido [39].

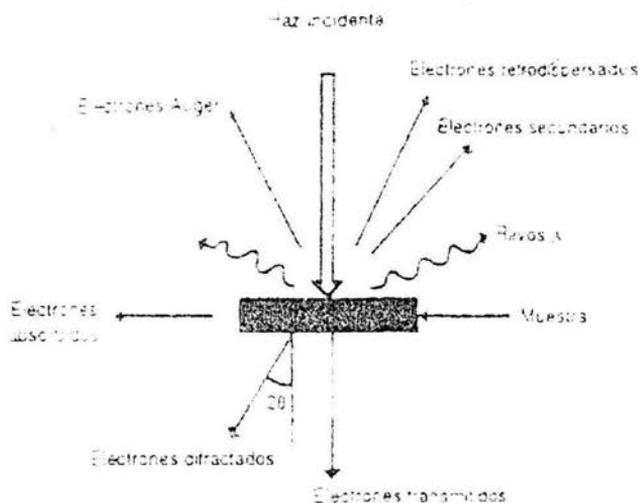


Figura 11.- Tipo de señales que se producen al interactuar un haz de electrones con un material sólido.

Mediante un microscopio electrónico se forman imágenes de la superficie de un material sólido hasta detalles profundos, debido a su profundidad de foco (la profundidad de foco es la distancia a lo largo del lente óptico del microscopio que permite mover la muestra sin que la imagen se haga borrosa). El barrido de la muestra se hace por medio de un haz electrónico de alta energía con sección transversal de radio promedio de 20, 30 y 50 micrómetros. Esto forma una imagen punto a punto por medio de los electrones que son emitidos y a su vez recolectados mediante detectores apropiados. Los cuales son enviados a un monitor (Tubo de Rayos Catódicos, TRC) de tal manera que se establece un

mapeo entre las cantidades de electrones detectadas y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del monitor. Véase figura 12.

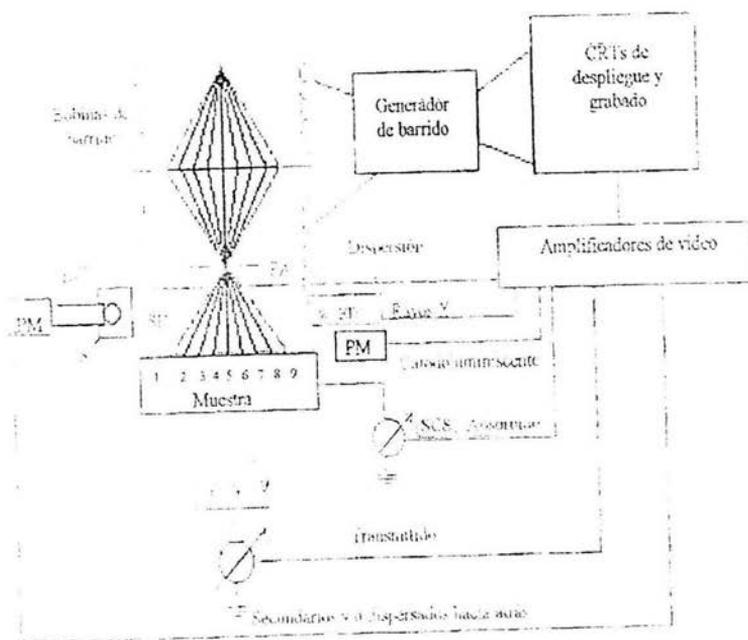


Figura 12.- Esquema de la formación de imágenes en un microscopio electrónico de barrido

Este instrumento está compuesto de un cañón de electrones y un condensador de lentes múltiples las cuales producen un haz de electrones. Cuya trayectoria es reflejada a varios ángulos fuera del eje óptico por un primer conjunto de bobinas de barrido electromagnético, un segundo conjunto de bobinas deflecta el haz nuevamente hacia el eje óptico. Ambos conjuntos de bobinas están en borde donde se encuentran los lentes finales. Todos los rayos pasan a través de la apertura final de los lentes, de aquí que los rayos choquen con la muestra en varios puntos. Las bobinas de barrido y el tubo de rayos catódicos son alimentados por medio del generador de barrido, así que cada punto explorado en

la muestra se envía al amplificador de video para procesar la señal y después enviarlo al monitor. Las señales se pueden monitorear por separado o simultáneamente por medio de los detectores apropiados, las imágenes obtenidas representan las características topográficas de la superficie de la muestra.

2.3.- ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN ENERGÍA (EDS)

En 1913 Niels Bohr, Físico danés publica un trabajo sobre un átomo excitado, donde hace notar que las líneas espectrales de un átomo excitado son transiciones electrónicas entre varios niveles de energía de los electrones en torno a un núcleo atómico. Simultáneamente otro Físico Moseley describió los espectros de los rayos - X producidos por los elementos calcio y cinc y encontró que las frecuencias de las líneas de emisión son proporcionales al cuadrado de la carga de los núcleos. Moseley hizo otra aportación más en este tema al comprobar que el espectro del latón contiene las líneas espectrales correspondientes a los espectros del cobre y del cinc, mostrando así que la composición química puede ser determinada por medio de un espectrógrafo.

Según el modelo atómico de Bohr, un átomo está formado por un núcleo masivo de carga positiva alrededor del cual giran los electrones de carga negativa, éstos giran en orbitas con cierta energía discreta. Las cuales están asociadas a los niveles de energía que se clasifican por medio de las letras K, L, M, N, etc., de forma ordenadas, es decir de la más cercana que es la orbita K a la mas alejada al núcleo que es la P. así cuando un electrón que se encuentre en una de estas órbitas gane energía, ocasiona un brinco de un nivel energético inferior a un nivel superior, esto se denomina estado excitado del átomo. Al ocurrir esto se genera un hueco que tiende a ser ocupado por un electrón de un nivel más externo, el átomo excitado regresa a su estado base en una serie de pasos o brincos liberando su exceso de energía en forma de una onda electromagnética denominado fotón, cuya longitud de onda oscila entre .01 a 2.5 Å y se les conoce

como rayos -X, la energía del fotón emitido es característico del elemento emisor, así como de la transición electrónica particular que tubo lugar dentro del átomo. Midiendo la energía o la longitud de onda de la radiación emitida puede identificarse el elemento. Si se cuenta con un espectrómetro el cual puede ser parte del SEM, este espectrómetro debe ser capaz de detectar los rayos - X emitidos por la muestra, estos rayos - X tienen una energía y una longitud de onda característica de los átomos que constituyen la muestra.

Este análisis (EDS) se realiza por medio del bombardeo de la muestra con un haz de electrones de alta energía, algunos electrones del haz son dispersados inelásticamente y depositan cierta energía en algunos átomos llevándolos a estados excitados, como lo pronosticó Bohr. Esto es, el haz de electrones incidente expulsa a un electrón de una capa interna, esto ocasiona que un electrón de una capa externa llene este nivel, por lo tanto se emite un fotón con una energía igual a la diferencia entre estas dos capas electrónicas, la energía y la longitud de onda de estos fotones están determinadas por la siguientes ecuaciones [40].

$$\lambda = c / \nu$$

Donde :

c = velocidad de la luz (3×10^8 m/s).

ν = Es la frecuencia

λ = Es la longitud de onda.

Ahora para obtener la frecuencia la determinamos por medio de la siguiente ecuación:

$$\nu = \frac{E_f - E_i}{h}$$

Donde :

E_f = nivel final de la energía.

E_i = nivel inicial de la energía.

h = Constante de Planck (6.625×10^{-34} J/seg.)

$E_f - E_i$ = diferencia es la energía asociada a la transferencia electrónica.

La probabilidad de que una transición dada ocurra, determina la intensidad de emisión y la probabilidad se incrementa cuando la distancia entre las capas electrónicas decrece.

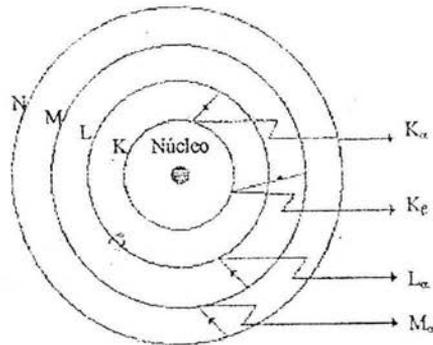


Figura 13.- Origen de los rayos -X. para el modelo de átomo de Bohr.

Por ejemplo si la transición ocurre en la capa K donde los electrones están más ligados que los de la capa L, M, N, asimismo los electrones de la capa K son más energéticos que los de las capas L y éstos a su vez más energéticos que los de la capa M. Estas capas pueden subdividirse en niveles α , β , es decir K_α , K_β , L_α , L_β , y éstos aún pueden ser divididos $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$, etc. esto determina las variaciones de la energía de los electrones dentro de una capa. De las transiciones entre las capas de K a L resultan los rayos -X conocidos como K_α , si ahora la transición es de M a K entonces tendrá rayos -X K_β , esto indica que probabilidad de encontrar rayos -X del tipo K_α , sea siempre mayor que los rayos -X K_β , por lo tanto en una

gráfica obtenida en un espectrómetro la emisión de rayos $X K_{\alpha}$ resulta siempre mas prominente que las demás transiciones [40].

Existen estándares de referencia certificados muy precisos con los pueden calibrar y relacionar las cantidades observadas en la muestra. Por lo tanto dependiendo del material que compone la muestra, las transiciones que dan origen a un mayor porcentaje de fluorescencia son las denominadas K_{α} . Un análisis de la muestra con EDS, determina su composición y proporciona la concentración de los elementos que componen la muestra.

CAPITULO 3

TEORÍA LUMINISCENTE

3.1.- FENÓMENO LUMINISCENTE.

La luminiscencia es la emisión de luz efectuada por ciertos materiales cuando están relativamente fríos, a diferencia de la luz proveniente de los cuerpos incandescentes, tales como madera o carbón ardiendo, un alambre que es calentado por una corriente eléctrica o un material que es fundido. La luminiscencia se puede observar en lámparas fluorescentes y de Neón, en pantallas de televisión, computadoras, osciloscopios, microscopios electrónicos, así como en sustancias orgánicas tales como las luciérnagas y una variedad de animales marinos, también es posible observar algunos fenómenos naturales tales como los relámpagos y las auroras boreales etc,. En estos fenómenos, la emisión de luz no proviene de materiales cuya temperatura es mayor que la del medio ambiente, por tal motivo a este tipo de radiación electromagnética se le conoce como luz fría. El valor práctico de los fenómenos luminiscentes está en su capacidad de transformar formas de energía invisibles en luz visible.

El fenómeno de luminiscencia ocurre después de que un material adecuado ha absorbido algún tipo determinado de energía (suministrada mediante radiación ultravioleta, rayos-X, electrones o iones acelerados, campos eléctricos, etc). Dicha energía lleva a los átomos del material a un estado excitado, y entonces, debido a que los estados excitados son inestables, el material sufre otra transición, es decir regresa al estado base no excitado, y la energía absorbida es liberada en forma de radiación (generalmente en las regiones infrarrojo, visible o ultravioleta del espectro electromagnético). La eficiencia de la luminiscencia depende del grado de transformación de la energía de excitación en luz [41].

Los fenómenos luminosos han despertado el interés desde tiempos inmemoriales principalmente los que se presentan en animales y plantas, las primeras referencias escritas respecto a los animales marinos aparecen en las crónicas chinas Shih Ching (libro de las Odas) en el periodo de 1500 a 1000 a.C. En Grecia en el periodo de 384 a 324 Aristóteles observó y registró en su libro "De Coloribus" la forma como algunos peces emiten luz en estado de descomposición, en el año de 1565 d.C. El Científico Español N. Monarde escribió acerca del extraordinario color azul intenso de un extracto acuoso de la madera llamada "Linum Nephriticum". Esa misma solución fue estudiada 90 años después por grandes científicos de la época como Ahtanasius Kircher en Alemania, Francisco Grimaldi en Italia, así como Robert Boyle e Isaac Newton en Inglaterra.

Cada uno reporto en sus escritos que esta solución al ser iluminada por una luz blanca, la solución emitía una luz amarilla muy intensa. Nadie identifico el fenómeno, fue hasta el año 1852 que el Físico Ingles George Stokes retoma los estudios que se habían realizado años anteriores usando ciertos tipos de filtros, así como algunos prismas demostró que la luz incidente en una región espectral al ser absorbida era transformada por la solución y a su vez emitida en una región espectral diferente. Es decir que incidía a un a longitud de onda menor y era emitida a una longitud de onda mayor. Esta emisión de luz por dicha solución desaparecía aparentemente en forma instantánea cuando no existía excitación alguna, Stokes le dio el nombre de Fluorescencia.

La emisión de luz de los sólidos fue reportada por primera vez en el año 1603 por Vicenios Cascariola. Quien calentó polvos de barita natural (sulfato de bario) con carbón y encontró que la mezcla resultante en forma de torta brillaba en la noche y supuso que la piedra se cargaba de luz solar por el día y brillaba durante horas en la oscuridad. Por esto le llamó Lápiz Solaris (piedra del sol). En el año de 1640 Fortuni Liceti escribió la primera monografía acerca de la piedra del sol mencionando que este material también era conocido por los griegos quienes la llamaban Litosforo o piedra de fósforo que significa "dador de luz".

A partir de Cascariolo se designó a las sustancias que presentan estas propiedades de brillar durante varios minutos e inclusive horas después de haber sido excitadas como sustancias fosforescentes. En el año 1888 el Químico Alemán E. Wiedemann introdujo el término Luminiscencia para abarcar los dos fenómenos fluorescencia y fosforescencia, y la definió como el proceso por el cual un material emite luz sin generar radiación térmica [42].

Históricamente la luminiscencia se manifiesta en dos fenómenos: Fluorescencia y Fosforescencia estas dos manifestaciones están asociadas al comportamiento que se tiene respecto a la presencia de la fuente de excitación. Es decir, en el fenómeno de Fluorescencia cuando se retira el estímulo, todos los electrones excitados regresan al estado base, por lo tanto se emiten fotones dentro de un intervalo menor a (10^{-8}) segundos. En la Fosforescencia la emisión puede persistir durante (10^{-7}) segundos a minutos, incluso horas, este tipo de materiales luminiscentes se les denomina de larga persistencia, ya que cuando se elimina la fuente de excitación los electrones regresan a su estado base, pero lo hacen de una forma lenta, teniendo como consecuencia luminiscencia prolongada.

Los diferentes casos de Fluorescencia reciben nombres dependiendo de la forma de la excitación y se clasifican como:

- 1.- *Fotoluminiscencia*: la excitación del material por medio de fotones genera un estado de emisión debido a la absorción de un fotón de alta energía como puede ser luz ultravioleta o rayos - X
- 2.- *Electroluminiscencia*: excitación por medio de la aplicación de voltajes o un campo eléctrico a un material de estado sólido.
- 3.- *Quimioluminiscencia*: excitación por reacciones químicas genera un estado de emisión excluyendo las llamas de cualquier material flamable.

4.- *Bioluminiscencia*: emisión generada por materia viva debido a un proceso biológico de oxidación enzimática.

5.- *Radió luminiscencia*: se origina debido a la interacción entre la radiación ionizante y la materia, esta radiación puede ser de partículas α , β , γ .

6.- *Termoluminiscencia*: la emisión luminiscente se origina cuando se calienta un material que ha sido previamente sometido a radiación ionizante. Etc, etc,

3.2.- CENTROS ACTIVADORES Y COACTIVADORES DE LA LUMINISCENCIA

La emisión de luz desde un material proviene desde un sitio activo o centro luminiscente al cual generalmente se le llama activador. Dicho centro puede ser un defecto de la red cristalina, como puede ser un sitio vacante, una falla de apilamiento, una dislocación, etc., en numerosos casos los centros luminiscentes son iones extraños a la naturaleza de los constituyentes del material huésped, incorporados en sitios sustitucionales o intersticiales. En general, los iones activadores de la luminiscencia, en la mayoría de los materiales, han sido las tierras raras (Ce, Tb, Eu, Pr, Er, Dy, etc) y los metales de transición (Cr, Mn, etc.). Philipp Antón Lenard, físico alemán fue el primero (1890) en descubrir a los iones activadores de materiales como el cobre (Cu), Cerio (Ce), bismuto (Bi), cromo (Cr) y manganeso (Mn), los cuales son los encargados de generar el fenómeno luminiscente al estar distribuidos en la red cristalina del sulfuro de cinc.

Los centros luminiscentes no deben estar muy próximos unos de otros juntos ya que si esto sucede se inactivan, en virtud de una transferencia de energía. Para una alta eficiencia de emisión es necesario que el ion activador que es insertado en la matriz (red huésped) no supere cierto valor crítico además de estar distribuido en forma regular. Existen ciertos iones como el Hierro, Cobalto y Níquel quienes en pequeñas cantidades pueden inhibir la luminiscencia.

Por tal motivo es importante que en la preparación de buenos materiales luminiscentes deba de evitarse cuidadosamente estos elementos. Otros elementos como tungstenato de calcio y sulfuro de cinc no necesitan activadores extraños, en apariencia su luminiscencia proviene de cierto tipo de defectos en formación estructural. Las propiedades de los centros luminiscentes son fuertemente dependientes de la simetría de los grupos de iones vecinos que los rodean. Además del efecto de la simetría de los centros luminiscentes, si se agregan pequeñas cantidades de otros elementos, que ayuden a estabilizar estructural y eléctricamente a los activadores, se observa un mejoramiento en la emisión luminiscente. A estos iones se les conoce como co-activadores. Por ejemplo si se agrega (0.2%) de titanio en compuestos como el ortosilicato de cinc se tiene un notable incremento de la luminiscencia [43].

3.3.- FÍSICA DE LA LUMINISCENCIA.

A principios del siglo XVIII en su obra titulada Óptica Isaac Newton, explico el comportamiento de la luz, aclaro por que observamos el arco iris después de la lluvia y esto es debido a que las gotas de agua actúan como prismas y descomponen a los rayos de luz del sol en un espectro visible, además dedujo que la luz debe de estar constituida por un flujo minúsculo de partículas. El Holandés C. Huygens propuso una segunda teoría referente a la luz, la cual se comporta como una onda electromagnética la cual puede tener diferentes longitudes de onda, esto entusiasmo a los científicos de su época, a mediados del siglo XIX, J. C. Maxwell describió que el campo eléctrico y el campo magnético se desplazan como una onda luminosa, estableciendo la coincidencia de que las ondas electromagnéticas viajan a la velocidad de la luz.

Desde luego esto fue posible al considerar a la energía como un rayo de luz que avanza por el espacio en haces concentrados, llamados fotones, la energía del fotón se expresa con la siguiente formula:

$$E = h \nu$$

Que se conoce como la ley de Einstein quien menciona que E es la energía transportada por el cuanto; ν , la frecuencia y h la constante de Planck. La energía de excitación transferida por los fotones al electrón es la responsable de romper los enlaces de los electrones y ocasiona un salto desde su nivel de energía de estado base hasta un nivel de mayor energía. Los niveles de energía que los electrones pueden asumir están cuantificados por las leyes de la mecánica cuántica [43]. De acuerdo con el tercer postulado de Bohr los cuantos de luz $h\nu$ que se emiten durante la transición desde un estado de energía E_1 hasta otro E_2 se expresa como

$$h\nu = E_1 - E_2$$

La excitación puede producirse por partículas aceleradas tales como electrones, iones o fotones, a menudo con energías de excitación tan altas que necesariamente el electrón llega a niveles radiativos. Por ejemplo, la luminiscencia producida en pantallas de televisión se debe a la excitación de rayos catódicos con energías del orden de 25 keV. Sin embargo, el color de la emisión es generalmente no dependiente de la energía de excitación sino más bien del tipo de impurezas presentes en la red huésped [44].

Una forma de describir los fenómenos luminiscentes fue propuesta por Von Hippel (1936), él propuso un Diagrama Configuracional, ver Figura 14. Donde se puede observar un diagrama de coordenada X para el estado base, Y para el primer estado excitado de un centro luminiscente. La ordenada representa la energía del sistema para ambos estados del centro luminiscente, que incluye las contribuciones iónicas y electrónicas que existen. La abscisa representa la "coordenada configuracional" la cual especifica generalmente la configuración de los iones alrededor del centro luminiscente.

Por ejemplo, en el caso de un ion cuya función de onda sea muy extensa la coordenada configuracional especificará la posición de un gran número de iones vecinos al centro óptico. Considerado, mientras que para un centro cuya función de onda sea muy compacta, la coordenada configuracional representará las posiciones de los vecinos al ión observado. La suposición básica en la construcción del diagrama configuracional es que las fuerzas que unen al centro luminiscente con los iones de su alrededor en el sólido obedecen la Ley de Hooke. De esta forma la energía es una función cuadrática del desplazamiento de la posición de equilibrio y de ahí la forma parabólica de las curvas.

El modelo propuesto para visualizar los procesos de absorción y emisión de radiación electromagnética que se observan en la coordenada configuracional, se puede resumir de la siguiente manera: La posición de equilibrio para el estado base del centro luminiscente ocurre en a. Si el centro absorbe luz, pasará al estado excitado en la posición b. En el diagrama se representa la transición de (a) → (b) en la vertical. Asumiendo el principio de Franck Condon: supone que la excitación electrónica ocurre en un tiempo muy pequeño comparado con el tiempo necesario.

Para que el núcleo del centro luminiscente se mueva apreciablemente en la red. Después de que el centro ha alcanzado el estado (b), se relaja hacia la posición de equilibrio metaestable, representado por c y cede su exceso de energía en forma vibracional a la red de la película, en forma de fonones ($E_b - E_c$). Así el sistema cambia su estado de energía al pasar de (b) a (c) mediante un proceso no radiactivo que involucra la interacción del centro ópticamente activo con los elementos de la red que lo contiene. Una vez que el centro ha alcanzado la posición de equilibrio (c) en el estado excitado, entonces regresa otra vez verticalmente al estado base en la posición (d), detectándose la emisión de radiación por parte del sistema. Una vez en (d), el centro se relaja hacia la posición de equilibrio (a) y cede de nuevo su energía en exceso en forma fonónica a través de proceso no radiactivo.

Como se puede apreciar en el diagrama, la energía emitida en forma de fonones por el centro luminiscente siempre es menor que la energía absorbida, debido a la cesión de energía por el centro a la red cristalina. A esta diferencia de energía se le conoce con el nombre de "Corrimiento de Stokes" y puede proporcionar información de la interacción entre el centro luminiscente y los iones vecinos. El valor que este corrimiento alcanza en un sistema dado, depende de la interacción del centro con sus iones vecinos y de hecho, la naturaleza de esta interacción determina en buena medida la curvatura de las curvas configuracionales de los estados básicos y excitado del centro luminiscente [45].

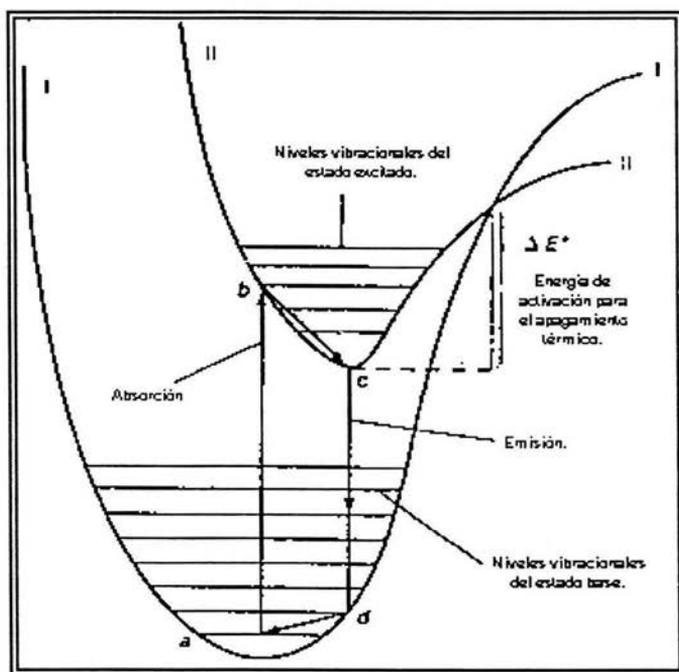


Figura 14.- Modelo de Coordenada configuracional para la luminiscencia.

Así como su desplazamiento relativo a lo largo de la coordenada X. Más aún el diagrama configuracional también puede explicar por qué la eficiencia de un material luminiscente puede decrecer violentamente al aumentar la temperatura a

la cual se realiza el proceso: si se considera que una vez que el sistema luminiscente se encuentra en la posición (c) del estado excitado, la temperatura del sólido en el cual se encuentra incorporado aumenta considerablemente de modo que es capaz de alcanzar la posición ΔE . Por lo tanto a partir de esta posición puede caer al estado básico sin emitir fotones. Este proceso, conocido como "destrucción térmica luminiscente", puede competir con la emisión de luz y hacer que la eficiencia emisora del centro luminiscente disminuya radicalmente con la temperatura.

3. 4.- FOTOLUMINISCENCIA Y CATODOLUMINISCENCIA.

En este trabajo de tesis se estudian algunas características foto y catodoluminiscentes de películas de $ZrO_2 :Pr$. Por lo que respecta a la fotoluminiscencia, ésta se analiza activando al material con radiación ultravioleta y se obtienen los espectros de excitación donde se determina la energía óptima de excitación que produce la mayor intensidad de emisión. Por lo que respecta a la catodoluminiscencia (CL) este término se deriva del uso de electrones de alta energía (rayos catódicos) como fuente de excitación, es decir la excitación del material por medio de un haz de electrones acelerados ó rayos catódicos. Al interaccionar los electrones incidentes, acelerados por una diferencia de potencia alta, con el material sucede lo siguiente: a) la carga del material huésped puede redistribuirse para oponerse al cambio repentino en el campo eléctrico; b) las interacciones con la red cristalina pueden resultar en dispersiones (desviaciones de la trayectoria original); c) la dispersión inelástica puede resultar en pérdidas de energía bien definidas de los electrones incidentes y d) tales pérdidas de energía características pueden envolver excitaciones de una sola partícula o colectivas (plasmones) de los electrones del material huésped. En su subsecuente relajación al estado base, entre los niveles de energía característicos del sólido, se producen los fotones que son detectados como CL [46].

3.5.- MEDICIONES DE LA LUMINISCENCIA.

Las mediciones de los espectros de emisión y excitación se obtuvieron mediante un espectrofluorímetro PERKIN ELMER, Modelo LS 50B, el cual consta de una fuente de excitación consistente en una lámpara de xenón de emisión continua de 150 watts (1), que produce un pulso de intenso de radiación corta duración sobre el rango espectral del instrumento. El funcionamiento del equipo es de la manera siguiente: La energía de la fuente es focalizada por el espejo elipsoidal (2), y reflejada por el espejo toroidal (3) hacia la rejilla de entrada (4) del monocromador de excitación. El monocromador consiste de la rendija de entrada, una rejilla de difracción (5) con 1440 por milímetro, un espejo esférico (6) y una rendija de salida (7).

Una banda estrecha de longitud de onda emerge de la rendija de salida con la longitud de onda central determinada por la orientación de la rejilla de difracción, la cual es controlada por un motor de paso. La mayoría del haz de excitación es transmitido a la muestra con la focalización de un espejo toroidal (8), una pequeña porción es reflejada por un divisor de haz (9) hacia el fotomultiplicador de referencia (10). Para una corrección de la respuesta del fotomultiplicador de referencia una curva de rodamina es almacenada dentro del instrumento. La energía emitida por la muestra es focalizada por el espejo toroidal (11) hacia la rendija de entrada (12) del monocromador de emisión, el cual consiste de la rendija de entrada, un espejo esférico (13), una rejilla de difracción (14) con 1200 líneas por milímetro y la rendija de salida (15). La banda ancha de longitud de onda que sale por la rendija de salida tiene una longitud de onda central que es determinada por la orientación de la rejilla de difracción, la cual es a su vez controlada por un motor de paso. Al salir del haz de emisión del monocromador es llevado hacia un fotomultiplicador (16) en donde se colecta toda la información que sale de la muestra.

Las señales de los detectores son procesadas electrónicamente por el espectrofluorímetro y enviadas a la pantalla de la computadora, la cual muestra una gráfica bidimensional en cuyo eje vertical se tiene la intensidad relativa de la luz emitida y en el eje horizontal se despliega la longitud de onda de la radiación emitida. En la figura 15 se muestra un diagrama esquemático de un espectrofluorímetro.

Para tomar un espectro de emisión se selecciona primeramente una longitud de onda con la cual se va a excitar la muestra, esto se hace fijando el monocromador de excitación en la longitud de onda deseada, que deberá ser fuertemente absorbida por la muestra; posteriormente la emisión resultante de la muestra pasa a través del monocromador de emisión, el cual barre un amplio rango de longitudes de onda para permitir observar la respuesta espectral de la emisión de la muestra sobre el rango. A diferencia del espectro de emisión, en el espectro de excitación el monocromador de emisión se fija en alguna longitud de onda específica que se desee analizar, en la que se ha observado que hay emisión.

Cuando se toma un espectro de excitación, la primera información se obtiene es la longitud de onda óptima para excitar la muestra, la cual corresponde al pico más intenso en el espectro de excitación, o el de mayor interés. Una vez que se conoce la longitud de onda óptima de excitación, esta es usada para tomar un espectro de emisión, el cual nos da información de la respuesta de la muestra lo cual permite determinar el tipo de transiciones radiativas presentes y los niveles de energía que los originan.

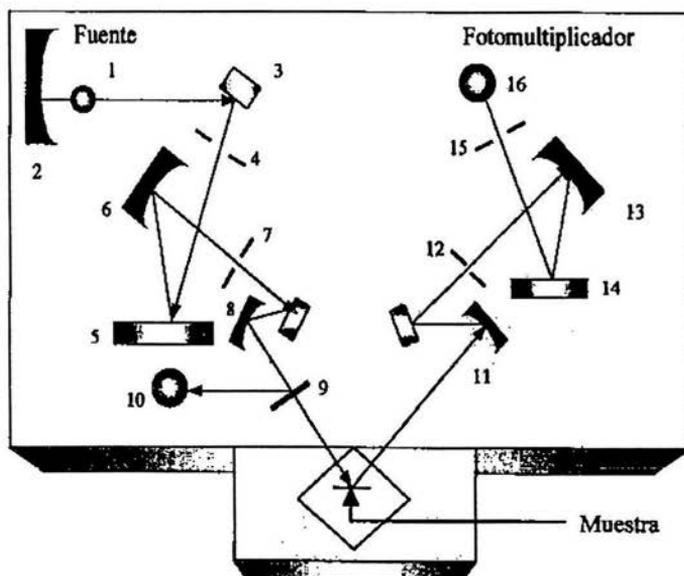


Figura 15 .- Diagrama óptico del espectrofluorímetro empleado para la caracterización de la luminiscencia.

Las características de la emisión catodoluminiscente se obtuvieron posicionando las muestras en una cámara metálica a una presión menor o igual a 10^{-2} Torr, y sometiéndolas a la acción de un haz de electrones provenientes de un cañón de cátodo frío LUMINOSCOPE modelo ELM-2 MCA, RELION Co. El haz de electrones se deflectó a un ángulo de 90° para bombardear al material luminiscente en forma normal a su superficie. Los voltajes de aceleración de los electrones incidentes se varían desde 4 hasta 15 kV, la corriente utilizada fue de 0.5 mA y el área irradiada fue circular con un radio aproximado de 1.5 mm.

La luz emitida después de la excitación antes referida, se colecta mediante una fibra óptica y se envía al espectrofluorímetro antes mencionado. Nuevamente el espectrofluorímetro procesa la información recibida y la presenta en forma de una

gráfica bidimensional de intensidad relativa de la emisión en función de la longitud de onda de la radiación emitida. En la figura 16 se muestra un diagrama esquemático del arreglo experimental utilizado en este caso.

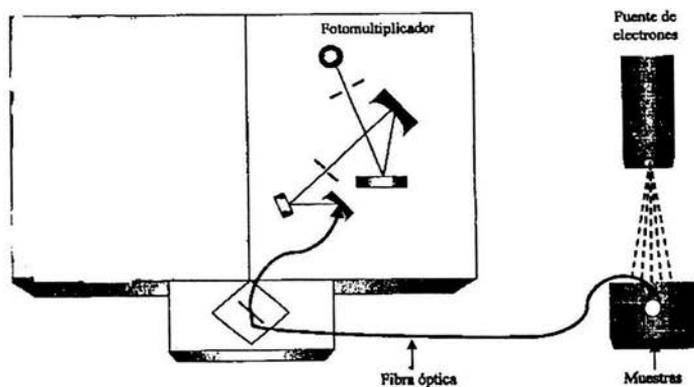


Figura 16 .- Diagrama esquemático del arreglo empleado para la caracterización de catodoluminiscencia.

CAPITULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

4. 1 ESPESORES

Los espesores de las películas bajo estudio variaron entre 5 y 6 micrómetros, medidos mediante *Perfilometría*. Considerando estos valores y los tiempos de crecimiento (alrededor de 5-6 minutos) se establece que la tasa de crecimiento del material es particularmente alta ya que es poco usual tener depósitos con una tasa mayor a un micrómetro por minuto. En general, la calidad estructural de un material es mayor cuando la tasa de crecimiento no es alta, debido a que hay más tiempo para re-acomodos atómicos y por ende una mejor cristalización. Sin embargo, en el caso presente se obtuvieron tasas altas de crecimiento del material y con calidad alta para su aplicación como materiales luminiscentes.

4.2 DIFRACCIÓN POR MEDIO DE RAYOS -X

El análisis de la estructura cristalina de películas de $ZrO_2 : Pr^{3+}$ se realizó por medio de difracción de rayos - X, el cual mostró que la cristalinidad del material producido depende de la temperatura del sustrato durante el crecimiento. En la figura 17 se presentan los difractogramas a diferentes temperaturas del sustrato. Aquí es posible observar difractogramas para una muestra con un 10 a/o atómico de cloruro de praseodimio en la solución inicial y depositada a 5 distintas temperaturas de sustrato: 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C y 500 °C. Se nota claramente que el material permanece en un estado no cristalino (probablemente amorfo, micro o nanocristalino) para temperaturas menores a 400 °C. Esto se indica por la ausencia de picos bien definidos, sólo se observa una banda muy amplia pero no es claro que esta banda esté asociada a la circonia o se deba a la influencia del sustrato amorfo.

Cuando se incrementa la temperatura del sustrato por encima de 400 °C aparecen picos asociados con las fases cúbica y/o tetragonal de la circonia. Es claro que al aumentar la temperatura hay un incremento en la intensidad de los picos y una disminución de la anchura de los mismos lo que indica un incremento en el tamaño de los cristales, y en general, mejores características cristalinas del material. En estos casos, el patrón de difracción muestra reflexiones centradas en: 31°, 35°, 50°, 60° y 63° las cuales son asignadas a las líneas (111), (200), (220), (311) y (222), respectivamente, de las fases de la circonia antes mencionadas.

En este caso, la reflexión (111) es la más intensa indicando una orientación preferencial del crecimiento de la película en esa dirección perpendicular a la superficie en crecimiento. La identificación de la(s) fase(s) cristalina(s) presente(s) en el material depositado se hace por comparación con las tarjetas de la ASTM existentes para la circonia. Los valores de los parámetros de red (dimensiones de la celda unitaria, $a = b = 5.12 \text{ \AA}$ y $c = 5.25 \text{ \AA}$) fueron obtenidos, con ayuda de las expresiones para la *Ley de Bragg* y la geometría de la red:

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

$$1/d^2 = h^2 + k^2 + l^2/a^2 \quad \text{para el sistema cúbico,}$$

$$1/d^2 = h^2 + k^2/a^2 + l^2/c^2 \quad \text{para el sistema tetragonal. Donde h, k y l son los índices de Miller.}$$

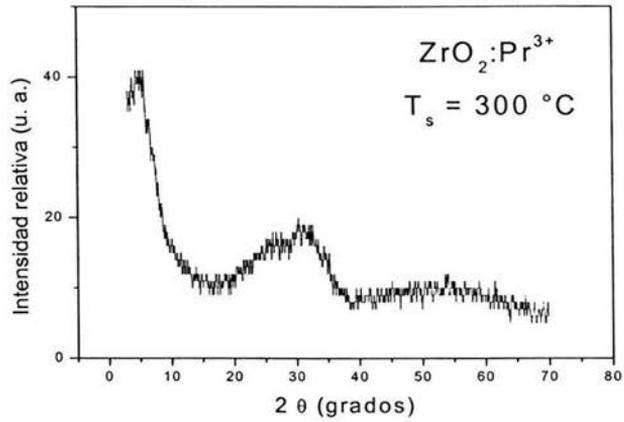


Figura 17 (a).- Patrón de Difracción de Rayos - X para películas de $\text{ZrO}_2:\text{Pr}$ (10 a/o) depositadas a una temperatura de sustrato igual a 300°C .

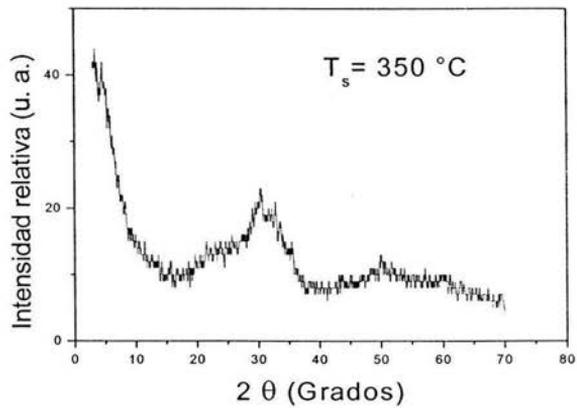


Figura 17 (b).- Patrón de Difracción de Rayos - X para películas de $\text{ZrO}_2:\text{Pr}$ (10 a/o) depositadas a una temperatura de sustrato igual a 350°C .

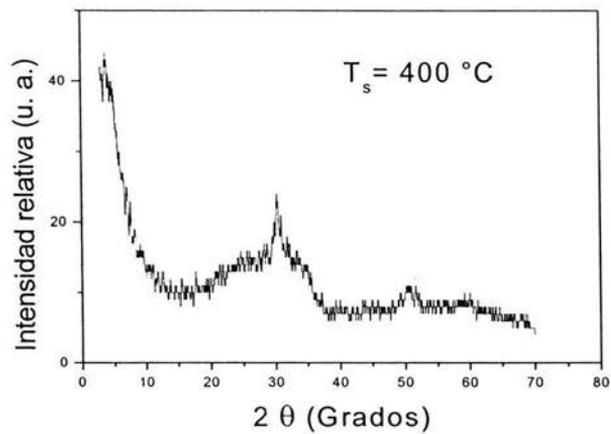


Figura 17 (c).- Patrón de Difracción de Rayos - X para películas de $\text{ZrO}_2\text{:Pr}$ (10 a/o) depositadas a una temperatura de sustrato igual a 400°C .

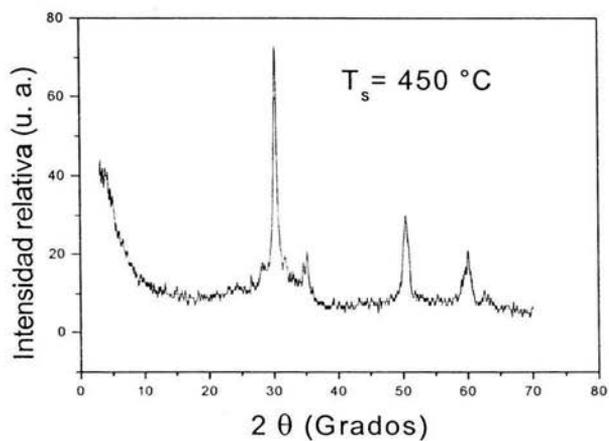


Figura 17 (d).- Patrón de Difracción de Rayos - X para películas de $\text{ZrO}_2\text{:Pr}$ (10 a/o) depositadas a una temperatura de sustrato igual a 450°C .

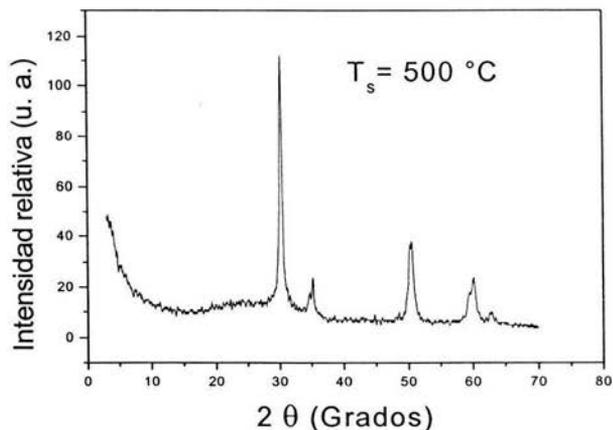


Figura 17 (e).- Patrón de Difracción de Rayos - X para películas de $ZrO_2:Pr$ (10 a/o) depositadas a una temperatura de sustrato igual a $500^\circ C$.

4.3 CARACTERÍSTICAS LUMINISCENTES

En la figura 18 se presentan los espectros de excitación de las películas de $ZrO_2:Pr^{3+}$ depositadas a una temperatura del sustrato de $500^\circ C$ y con una concentración atómica de 10% de Pr^{3+} en la solución inicial. Las longitudes de onda de las emisiones se fijaron en 490 nm, 615 nm y 642 nm, las cuales corresponden a los tres picos de mayor intensidad observados en el espectro de emisión (ver figura 19). De aquí se puede observar que una excitación con longitud de onda de 290 nm (ver figura 18a) es la que produce la mayor intensidad de la emisión (pico centrado en 615 nm). Debido a esto se eligió esta longitud de onda para excitar a los materiales cuyos resultados se presentan en lo que sigue.

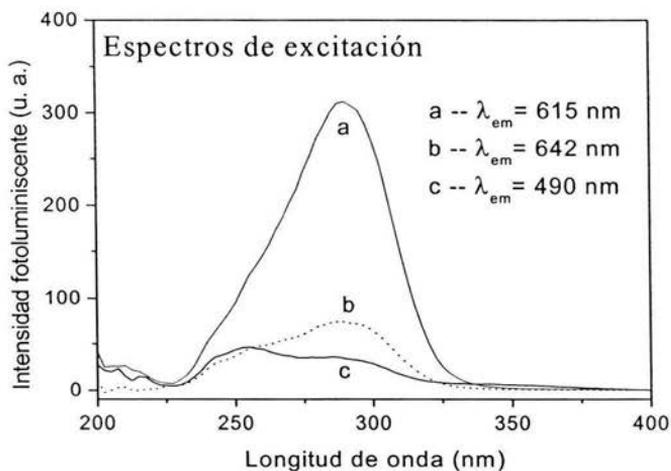


Figura 18.- Espectros de excitación fotoluminiscente de las películas de $ZrO_2:Pr^{3+}$ (10 a/o) con las longitudes de onda de emisión fijas en 615, 642, 490 nm.

La figura 19 muestra un espectro de emisión representativo de las películas estudiadas. Aquí se notan varias bandas, marcadas en la figura con las letras a, b, c, d, e, f, g, h, i, centradas en 490, 510, 566, 615, 642, 695, 718, 740 y 833, respectivamente. Las cuales corresponden a las transiciones electrónicas $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$ y $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ del ion de praseodimio trivalente [47].

La figura 20 muestra la variación de la intensidad del pico más alto (615 nm) en el espectro de emisión de circonia con impurezas de Pr como función de la temperatura de sustrato durante el crecimiento del material. La intensidad de la emisión PL aumenta a medida que se incrementa la T_s , probablemente debido a una mejor cristalización de la matriz como se observó de los resultados de difracción de rayos-X en esta región de temperaturas de sustrato y a la reducción del contenido de cloro presente en las muestras a medida que aumenta la T_s .

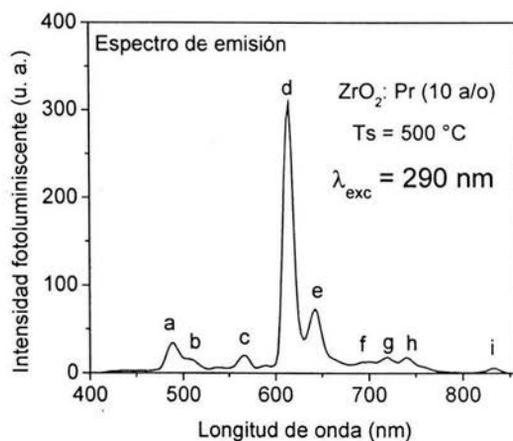


Figura 19.- Espectro de emisión característico de películas de ZrO₂:Pr³⁺ (10 a/o).

Ambos efectos producirán una mejor incorporación y distribución de los iones de Pr como una impureza atómica en la red huésped (matriz), lo cual resulta en un incremento en la intensidad de la emisión PL a medida que se incrementa la T_s. En este caso, el valor de la concentración de impurezas, en la solución inicial fue 10 a/o. De acuerdo con la tendencia observada, las películas depositadas a T_s mayores de 500 °C deberían tener una intensidad de emisión PL mayor; sin embargo, las tentativas de depositar películas a T_s = 550 °C resultaron polvosas, porosas y con pobre adherencia al sustrato. Probablemente esto se deba a la evaporación súbita del solvente debida a que a esas T_s relativamente altas la reacción pirolítica se realiza en la fase de vapor en una región cercana al sustrato, produciéndose así un polvo fino (que cae sobre el sustrato) más que una película sólida.

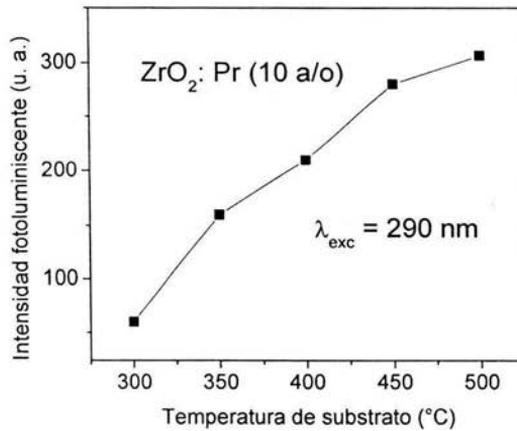


Figura 20.- Intensidad relativa de la emisión fotoluminiscente de la banda más intensa (615 nm) en función de la T_s , para películas de $ZrO_2:Pr$ (10 a/o) La longitud de onda de excitación fue 290 nm. La línea sólida es sólo para guiar la vista.

La dependencia de la intensidad de la emisión de la banda centrada en 615 nm como una función de la concentración de impurezas, en la solución de rocío, se presenta en la figura 21. La intensidad de la emisión, en este caso, muestra un valor máximo para 10 a/o de $PrCl_3$ en la solución de partida (1.85 a/o de Pr medido mediante EDS, véase tabla 1). Aquí se observa una extinción de la emisión PL (*concentration quenching*) para concentraciones mayores al máximo observado. Es comúnmente aceptado que en el caso de los luminóforos (materiales luminiscentes), después de una concentración óptima de impurezas activadoras, el exceso de ellas se aglutina formando cúmulos dando origen con esto a una extinción de la emisión debido a que la energía de excitación puede migrar de un centro luminiscente a otro (en virtud de su cercanía) rápidamente y eventualmente alcanzar un sumidero de energía (sink) donde puede disiparse en forma no radiativa más que por la emisión de luz [46].

En este caso la T_s fue 500 °C, donde se tiene la menor incorporación de cloro y con esto la imposibilidad de una influencia significativa de éste en las propiedades fotoluminiscentes del material. Además, a esta T_s se tiene un material con una estructura cristalina bien definida lo que podría indicar que el efecto predominante sobre la forma de esta curva es sólo debida al porcentaje atómico del Pr incorporado en la red de la circonia.

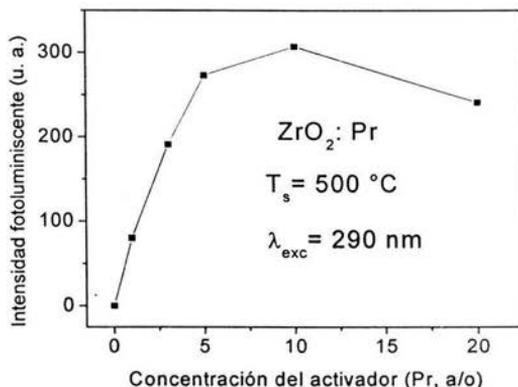


figura 21.- Intensidades fotoluminiscentes (del pico centrado en 615 nm) para películas de $ZrO_2:Pr$, en función de la concentración de los activadores en la solución de partida, bajo una excitación de 290 nm. La línea sólida es sólo para guiar la vista.

En la figura 22 (a, b, c, d, e, f) se muestran los espectros de emisión de películas de $ZrO_2:Pr^{3+}$ (10 a/o) depositadas a una temperatura de sustrato de 500 °C y excitadas con varias longitudes de onda desde 230 nm hasta 350 nm. El efecto que se observa aquí es que para longitudes de onda bajas se favorece la emisión en la parte roja del espectro (700 nm). Al aumentar el valor de la longitud de onda empieza a emerger la banda centrada en 615 nm, alcanza un máximo en 290 nm y para longitudes de onda mayores se observa una disminución de la intensidad y un ensanchamiento de la banda centrada en la región azul del espectro (banda centrada en 490). En esta parte es necesario realizar mayores estudios espectroscópicos para aclarar el porqué de estas variaciones.

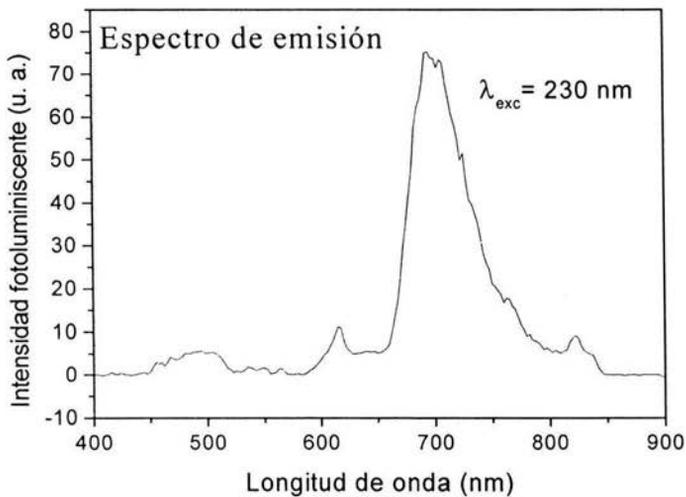


Figura 22 a.- Espectro de emisión fotoluminiscente de películas de $\text{ZrO}_2\text{:Pr}$ (10 a/o) depositadas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y excitadas con una longitud de onda de $\lambda_{exc} = 230 \text{ nm}$.

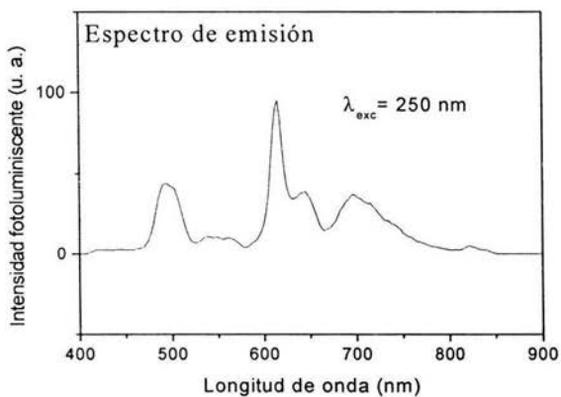


Figura 22b.- Espectro de emisión fotoluminiscente de películas de $\text{ZrO}_2\text{:Pr}$ (10 a/o) depositadas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y excitadas con una longitud de onda de $\lambda_{exc} = 250 \text{ nm}$.

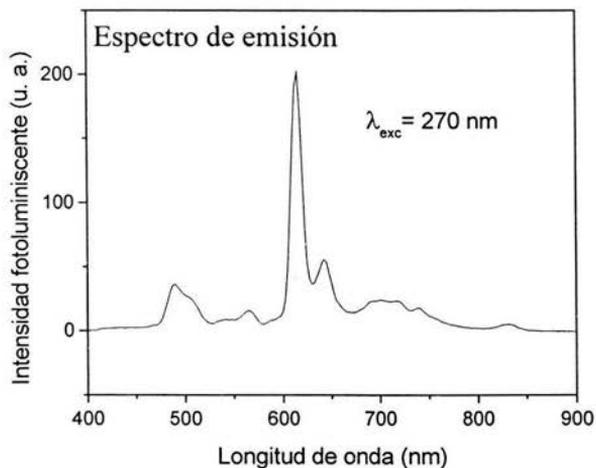


Figura 22c.- Espectro de emisión fotoluminiscente de películas de $\text{ZrO}_2\text{:Pr}$ (10 a/o) depositadas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y excitadas con una longitud de onda de $\lambda_{exc} = 270 \text{ nm}$.

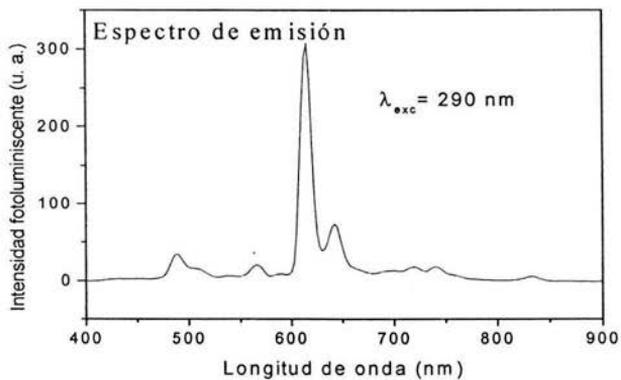


Figura 22d.- Espectro de emisión fotoluminiscente de películas de $\text{ZrO}_2\text{:Pr}$ (10 a/o) depositadas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y excitadas con una longitud de onda de $\lambda_{exc} = 290 \text{ nm}$.

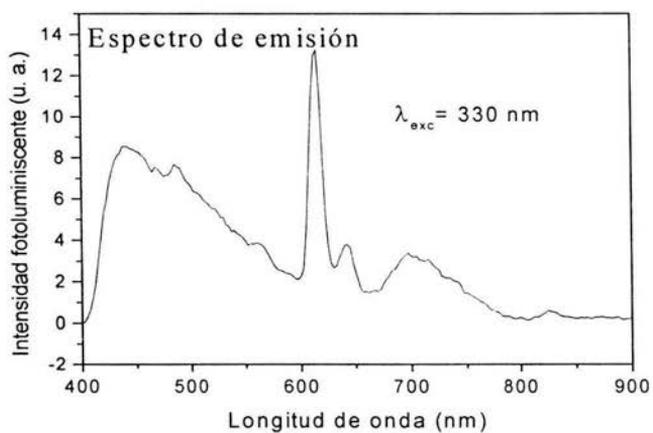


Figura 22e.- Espectro de emisión fotoluminiscente de películas de $\text{ZrO}_2\text{:Pr}$ (10 a/o) depositadas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y excitadas con una longitud de onda de $\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$.

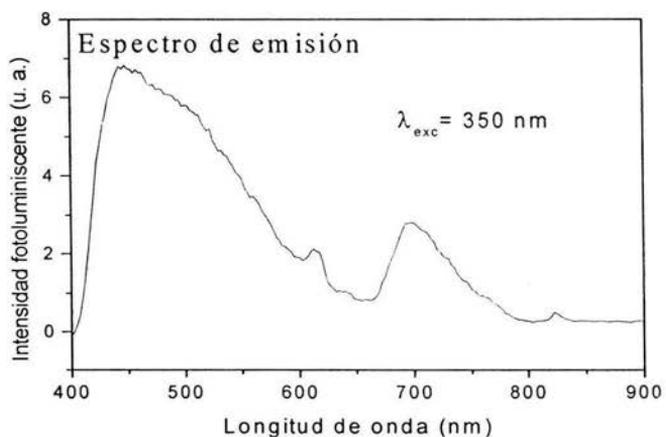


Figura 22f.- Espectro de emisión fotoluminiscente de películas de $\text{ZrO}_2\text{:Pr}$ (10 a/o) depositadas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y excitadas con una longitud de onda de $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$.

La figura 23 (a, b, c, d, e) ilustra la dependencia de la intensidad de la emisión catodoluminiscente, CL, en función del voltaje aplicado en la excitación. Las mediciones se realizaron bajo excitación en estado estacionario con voltajes de aceleración desde 4, 8, 12, 14 y 15 kV. El espectro de emisión observado consiste prácticamente de las mismas bandas características del ion de praseodimio trivalente ocurriendo en la capa 4f ya mostradas en los espectros de emisión fotoluminiscente. En este caso, el voltaje de aceleración más alto produce la mayor intensidad de la emisión pero, a diferencia del caso de fotoluminiscencia, ahora la banda más intensa es la centrada en la región azul del espectro, 495 nm, la cual corresponde a la transición electrónica $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ del praseodimio trivalente. Es notable que para los menores voltajes de aceleración empleados los espectros obtenidos sean semejantes a los obtenidos en fotoluminiscencia donde la banda centrada en 615 nm es la de mayor intensidad.

Es probable que a mayor energía de los electrones incidentes se transmita mayor energía a los electrones que van a los estados excitados y algunos de éstos alcanzan a poblar niveles energéticos superiores dando origen, al des-excitarse, a emisiones más energéticas (mayor intensidad de la banda azul). Es de notarse, también, que a medida que se incrementa el voltaje acelerador de los electrones las bandas centradas en 615 nm y 642 nm tienden a igualarse en intensidad (ver figura 23 e).

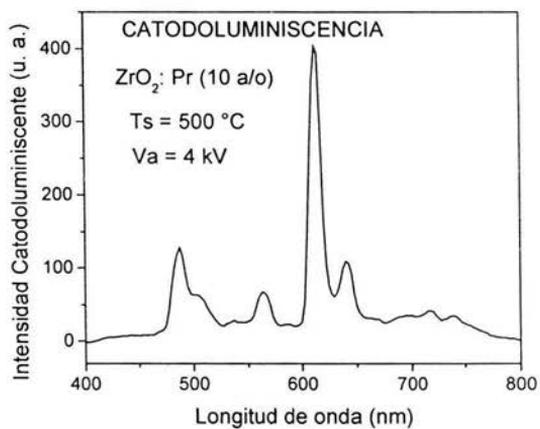


Figura 23 a.- Espectro de emisión catodoluminiscente en función del voltaje de aceleración de los electrones incidentes, $V_a = 4$ kV.

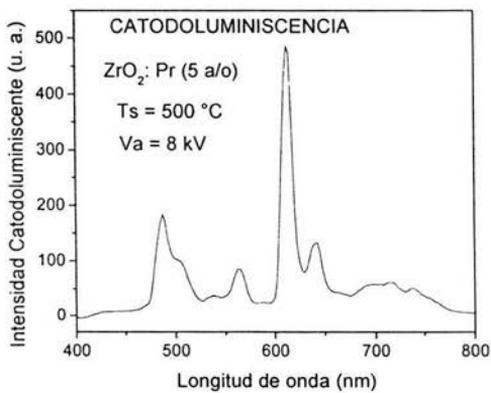


Figura 23 b.- Espectro de emisión catodoluminiscente en función del voltaje de aceleración de los electrones incidentes, $V_a = 8$ kV.

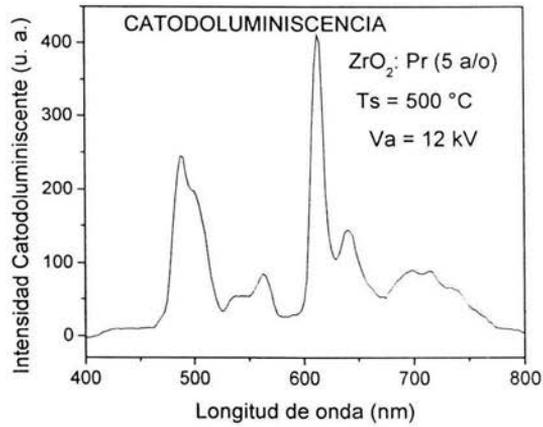


Figura 23 c.- Espectro de emisión catodoluminiscente en función del voltaje de aceleración de los electrones incidentes, Va = 12 kV.

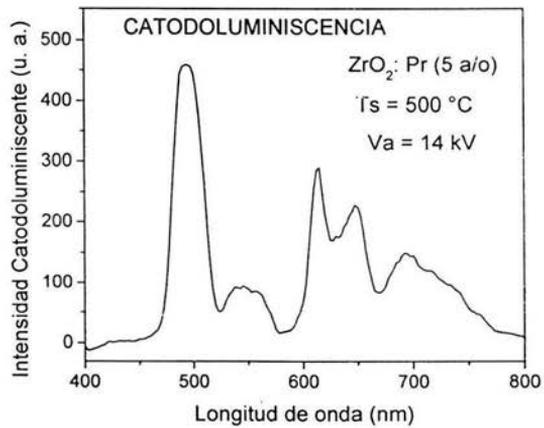


Figura 23 d.- Espectro de emisión catodoluminiscente en función del voltaje de aceleración de los electrones incidentes, Va = 14 kV.

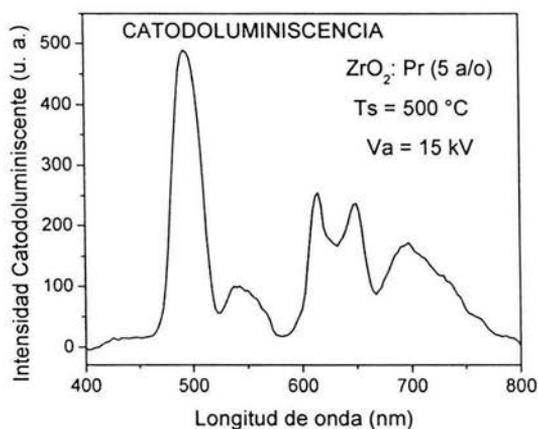


Figura 23 e.- Espectro de emisión catodoluminiscente en función del voltaje de aceleración de los electrones incidentes, $V_a = 15\text{ kV}$.

En la figura 24, se presenta el espectro de CL en función de la concentración de los activadores, bajo un potencial de aceleración de 15 kV para películas depositadas a 500 °C. Se puede observar una extinción de la CL; la intensidad máxima de la emisión se obtiene para 5 a/o de iones de praseodimio en la solución inicial. En materiales luminiscentes activados con tierras raras, el valor óptimo de la concentración de los activadores se presenta en diferentes valores dependiendo del tipo de excitación, por ejemplo, excitación con electrones acelerados o con fotones sobre la matriz o directamente sobre los iones activadores [48]. En la mayoría de las veces, las curvas de emisión en función de la concentración de activadores son similares cuando se les activa mediante electrones acelerados o con fotones excepto por el hecho de que la concentración óptima siempre es menor en el caso de la excitación con electrones [49].

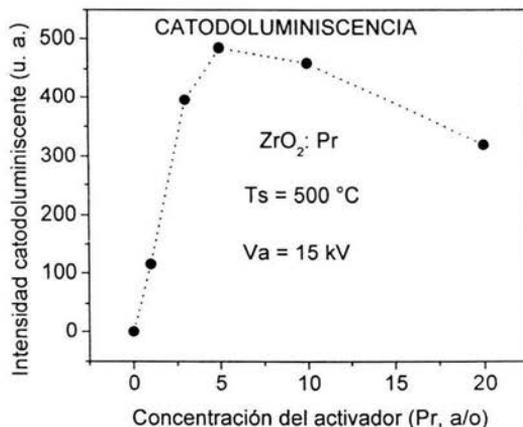


Figura 24.- Variación de la intensidad de la emisión catodoluminiscente (banda centrada en 495 nm) en función de la concentración de impurezas activadoras para películas de ZrO₂:Pr depositadas a 500 °C, V_a = 15 kV. La línea punteada es sólo para guiar la vista.

La agregación de impurezas activadoras, a concentraciones altas, puede, como en el caso ya visto de la fotoluminiscencia, transformar algunos activadores en extintores e inducir el efecto de la extinción de la luminiscencia (concentration quenching) [49]. Otros efectos que contribuyen al fenómeno de la extinción de la luminiscencia son: (a) la extinción térmica, debida al calentamiento local por acción de los electrones energéticos incidentes sobre el luminóforo; (b) saturación de centros luminiscentes, mediante lo cual la mayoría de los centros están ya en los estados excitados, dejando una cantidad insuficiente de centros disponibles (en el estado base) libres para aceptar energía de los portadores excitados [50]; y (c) el efecto Auger, el cual produce expulsión de electrones, dejando a los centros luminiscentes sin des-excitar. El mecanismo exacto de la extinción de la luminiscencia, para este caso, es aún no clara y necesita investigación adicional.

La figura 25 presenta la variación de la intensidad catodoluminiscente (banda centrada en 495 nm) en función de las temperaturas de depósito para películas con un 5 a/o de impurezas activadoras de la luminiscencia y un voltaje acelerador de los electrones incidentes de 15 kV. En este caso, es posible observar que la intensidad de la emisión aumenta a medida que lo hacen las temperaturas del sustrato durante el depósito. Este efecto podría atribuirse a que a temperaturas mayores mejora la cristalinidad de la red huésped y haya una mejora en la distribución de los activadores y mayor densificación del material lo que propicie la ausencia de defectos y formación de cúmulos del activador que generalmente actúan como sitios donde se pierde la energía de excitación en forma no radiativa, es decir, en forma de fonones (vibraciones térmicas) y no de fotones (radiación visible).

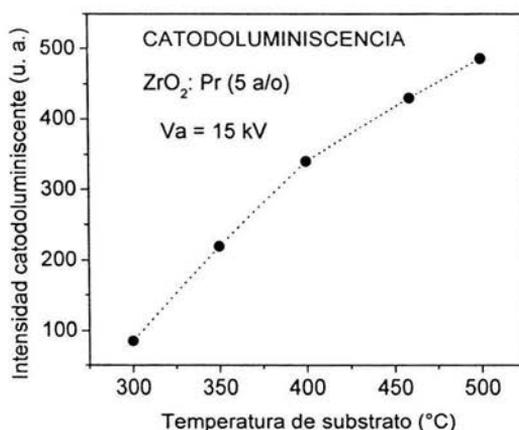


Figura 25.- Variación de la intensidad de la emisión catodoluminiscente (banda centrada en 495 nm) en función de la temperatura de depósito para películas de ZrO₂:Pr (5 a/o) Va = 15 kV. La línea punteada es sólo para guiar la vista.

4.4 MORFOLOGIA SUPERFICIAL

Los resultados obtenidos, por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), para la morfología superficial de las películas de $ZrO_2:Pr^{3+}$, muestran que dicha morfología es dependiente de la temperatura de crecimiento. La figura 26 muestra una micrografía de la superficie de una película de $ZrO_2:Pr^{3+}$ depositada a una temperatura de sustrato de $350^\circ C$, aquí se observa una concentración de cúmulos de material el cual no ha sido completamente procesado debido a que a esta temperatura la energía superficial es insuficiente para la cristalización. Si aumentamos la temperatura $400^\circ C$ es posible observar la formación de una superficie en forma de "venas" lo que indica un mayor procesamiento del material.

Esto se observa en la micrografía mostrada en la figura 27. La figura 28 corresponde a la superficie de una película depositada a $450^\circ C$, aquí es posible observar que sobre la superficie "venosa" se empieza a observar un crecimiento en forma granular, el cual es característico de los materiales crecidos por la técnica de Rocío Pirolítico cuando se emplean cloruros o nitratos como materiales precursores. Un crecimiento similar se observa en la figura 29 para la superficie de una muestra sintetizada a $500^\circ C$, la cual, según los resultados de rayos-X, ya posee una estructura cristalina bien definida. En general, se observan superficies rugosas y las muestras depositadas a temperaturas bajas tienen algunas grietas lo que podría indicar que el material aún no está bien procesado.

A medida que se aumenta la temperatura de depósito dichas grietas desaparecen y se observa el inicio de un crecimiento granuloso sobre la parte superior de las superficies. La figura 30 muestra la superficie de una muestra depositada a $400^\circ C$ enfriada súbitamente y a la cual se le desprendió una parte del depósito (esto se debe a los distintos valores en los coeficientes de expansión (contracción) térmica entre el sustrato y el material depositado), lo cual permite observar las primeras etapas del crecimiento de las películas. Aquí, es posible notar que las gotas de rocío al impactar sobre el sustrato forman discos o anillos cuyo diámetro es

aproximadamente de 30 micrones, lo que a su vez da una idea de las dimensiones de las gotas formadas ultrasónicamente las cuales presumiblemente serían menores a este valor.

En la figura 31 se observa con mayor detalle la formación inicial de las películas estudiadas en este trabajo. Finalmente, en la figura 32 se presenta una micrografía de la muestra depositada a 500 °C donde se exhibe la sección transversal de la película y se puede apreciar el crecimiento más nodular que columnar del material depositado. Se aprecia, también la uniformidad del espesor del material depositado y se puede comprobar que el valor del espesor aquí observado es semejante al medido por Perfilometría.

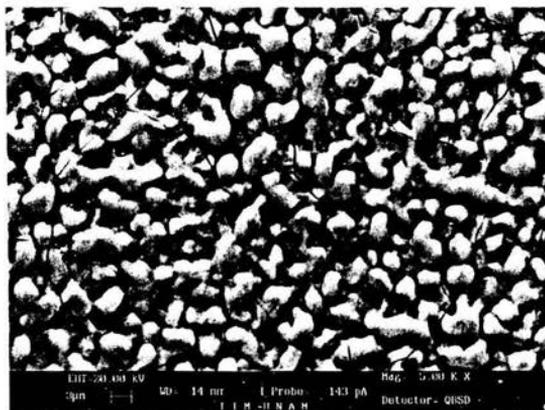


Figura 26.- Micrografía obtenida por SEM de películas de $ZrO_2: Pr$ (10 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de 350 °C.

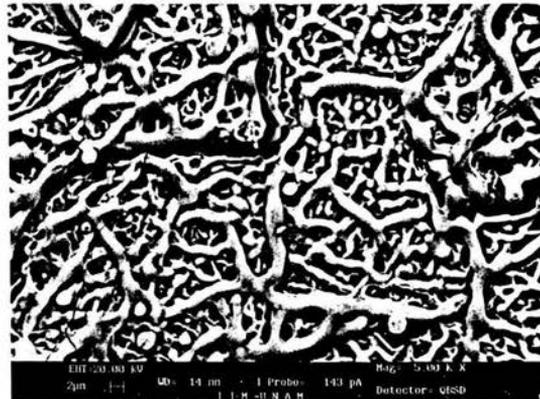


Figura 27.- Micrografía de SEM para películas de $ZrO_2:Pr$ (10 a/o) depositada a una temperatura del sustrato de $400\text{ }^\circ\text{C}$ donde se observa una formación "venosa" y el inicio del crecimiento de algunos gránulos.

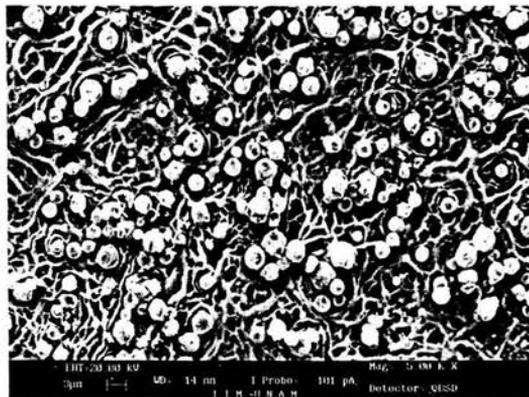


Figura 28.- Micrografía de SEM de una película de muestra depositada a una temperatura de sustrato de $450\text{ }^\circ\text{C}$ donde se observa la formación de gránulos en la superficie del material.

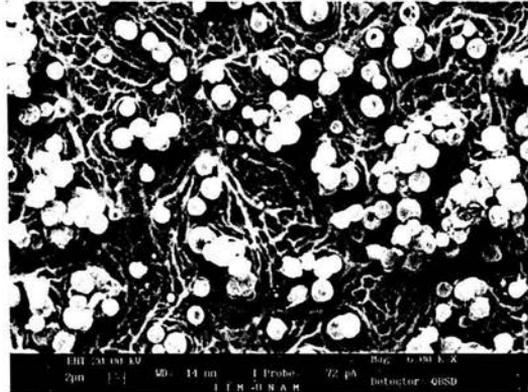


Figura 29.- Micrografía de SEM para películas de $ZrO_2:Pr$ (10 a/o) depositada a una temperatura del sustrato de 500 °C.

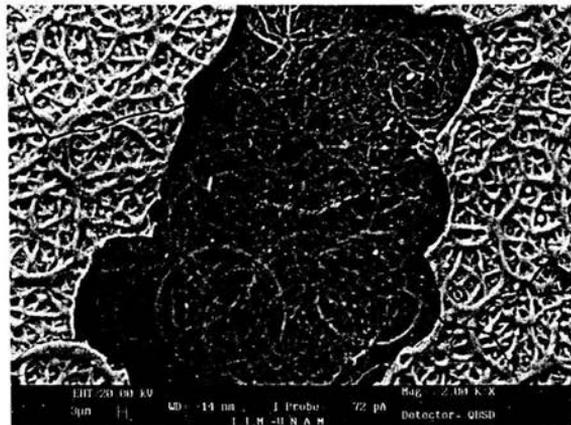


Figura 30.- Micrografía obtenida por SEM para una película de $ZrO_2:Pr$ (10 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de 400 °C. Se observan las primeras etapas del crecimiento en forma de discos o anillos.

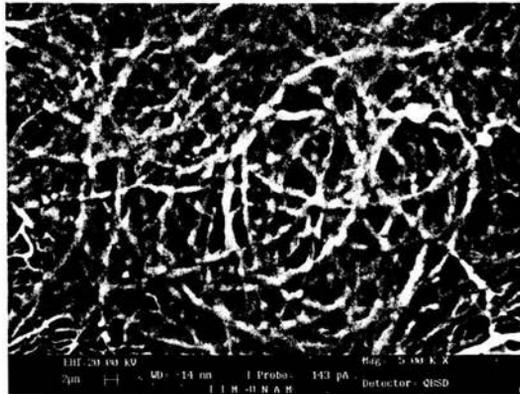


Figura 31.- Micrografía obtenida por SEM para una película de $ZrO_2:Pr$ (10 a/o) donde se observa con mayor detalle la formación inicial de la película típica cuando se emplea la técnica de Roció Piroclítico.

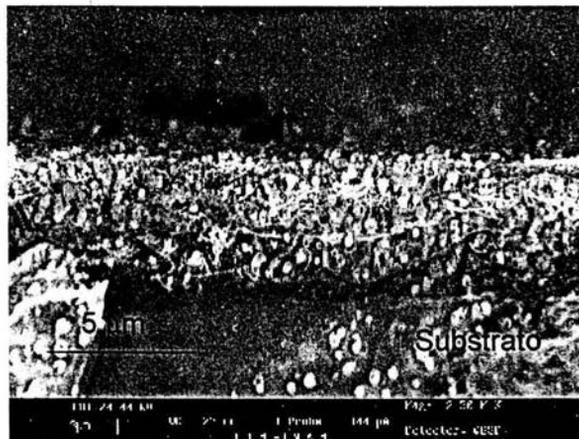


Figura 32.- Micrografía obtenida por SEM para películas de $ZrO_2:Pr$ (10 a/o) depositada a una temperatura de 500 °C. Aquí se observa la sección transversal de la película.

4.5 COMPOSICION QUÍMICA

Con el fin de cuantificar la cantidad de Praseodimio que se incorpora a la circonia y también determinar la estequiometría del material, se realizó un análisis por medio de EDS para películas con diferentes concentraciones en la solución inicial de cloruro de praseodimio, manteniendo fija temperatura del sustrato (500°C). Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 1. Asimismo, se analizaron las muestras preparadas a distintas temperaturas de sustrato fijando la concentración de impurezas en 10 a/o, los resultados se presentan en la tabla 2. En la figura 33 se muestra un espectro típico de EDS donde se grafican la intensidad (número de cuentas) en función de la energía de los rayos-x característicos.

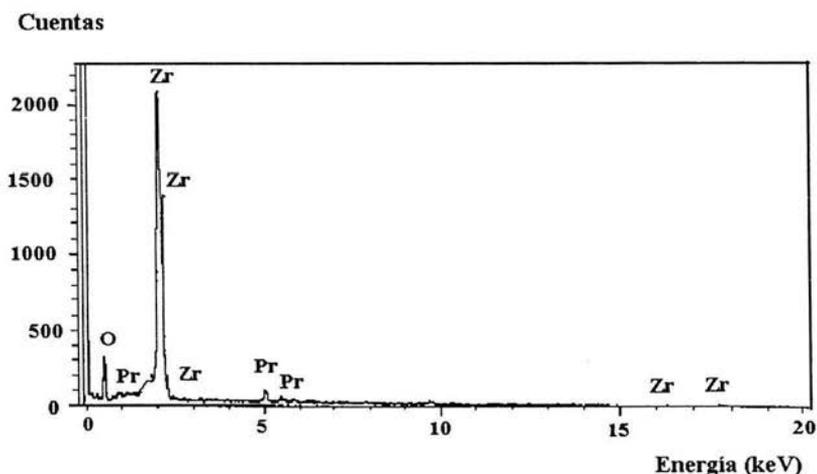


Figura 33.- Espectro característico de EDS para películas de $ZrO_2:Pr$.

La tabla 1 presenta en los contenidos relativos de oxígeno, circonio, praseodimio y cloro presentes en las películas de $ZrO_2:Pr$ como función del porcentaje del activador en la solución inicial. Se observa una reducción del contenido relativo de oxígeno y circonio y un incremento de praseodimio y cloro a medida que se incrementa la concentración del activador. Parece natural que el contenido de praseodimio y cloro se incrementen (en la película) a medida que se incrementa el contenido de cloruro de praseodimio en la solución de partida. Al mismo tiempo la reducción de oxígeno y circonio observados se debe presumiblemente a la incorporación de praseodimio y cloro en la red huésped.

Con los datos presentes no es posible poner en claro si el praseodimio o el cloro substituyen al circonio o al oxígeno. La tabla 2 muestra resultados similares a los mostrados en la tabla 1 pero ahora en función de la temperatura del sustrato durante el depósito, manteniendo constante la concentración del activador en 10 a/o en la solución inicial. En este caso, se observa un aumento en el contenido relativo de oxígeno y una reducción en los contenidos de circonio, praseodimio y cloro a medida que aumenta la temperatura de sustrato.

Para temperaturas de sustrato bajas la energía térmica superficial es probablemente insuficiente para disociar las moléculas iniciales y evaporar los solventes y los gases residuales (H_2O , HCl , Cl , etc). Esto evita el inicio de la formación y cristalización de $ZrO_2:Pr$, lo cual explica las concentraciones relativamente altas de praseodimio y cloro en este caso. A medida que aumenta la temperatura del sustrato también aumenta la energía térmica superficial lo cual permite alcanzar una completa descomposición del material que llega al sustrato. Esta condición promueve la evaporación de los productos residuales y la formación de cristales de $ZrO_2:Pr$ lo cual hace que la incorporación de praseodimio y cloro disminuyan. Con la cristalización del material los contenidos relativos de circonio y oxígeno tienden hacia sus valores ideales, esto hace que el contenido de oxígeno aumente y el de circonio disminuya.

Las desviaciones de esos valores se deben a la incorporación de los iones activadores y posibles co-activadores.

Tabla 1. Contenido del porcentaje atómico de Oxígeno, Circonio, Praseodimio y Cloro en las películas de $ZrO_2:Pr^{3+}$, cuantificados por EDS para diferentes concentraciones de $Pr(NO_3)_3$ en las soluciones iniciales. En este caso la temperatura de sustrato fue 500 °C

Concentración de $Pr(NO_3)_3$ en la solución inicial (a/o)	Oxígeno	Circonio	Praseodimio	Cloro
0	60.15	39.30	00.00	00.55
1	59.07	39.68	00.39	00.86
3	58.65	39.31	00.95	01.09
5	58.09	39.48	01.23	01.20
10	57.83	38.59	01.85	01.73
20	57.02	37.26	02.80	02.92

Tabla 2. Contenido del porcentaje atómico de Oxígeno, Circonio, Praseodimio y Cloro en las Películas de $ZrO_2:Pr^{3+}$, cuantificado por EDS para las diferentes temperaturas de sustrato. En este caso la concentración de $Pr(NO_3)_3$ en las soluciones iniciales fue de 10 a/o.

Temperatura sustrato (°C)	Oxígeno	Circonio	Praseodimio	Cloro
300	48.51	43.03	03.76	04.70
350	50.81	42.52	03.23	03.44
400	52.93	41.75	02.56	02.76
450	54.89	40.49	02.42	02.20
500	57.83	38.59	01.85	01.73

CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo fue el de preparar circonia (impurificada con iones de praseodimio trivalente) en forma de películas mediante la técnica de *rocío pirolítico* y caracterizarla en sus propiedades estructurales, de composición química, morfología superficial y luminiscente. Por tanto, toda posible conclusión deberá desprenderse de los resultados obtenidos durante la investigación. Primeramente, se mostró que la técnica de *rocío pirolítico*, además de sencilla y relativamente económica, fue capaz de producir películas de buena calidad con los requerimientos adecuados para su aplicación como un material con propiedades luminiscentes sobresalientes. Las películas depositadas poseen buena adherencia a los sustratos utilizados, con espesor uniforme y homogeneidad en sus propiedades luminiscentes. Se logra una tasa de depósito tan alta como $1 \mu\text{m}$ por minuto.

Las películas depositadas presentan distintas fases cristalinas. Los análisis mediante difracción de rayos-X, muestran que la cristalinidad depende de las condiciones de preparación, principalmente de la temperatura de sustrato durante el depósito. Los resultados muestran que la estructura cristalina de las películas de $\text{ZrO}_2\text{:Pr}$ es similar a la de ZrO_2 . Se observa que para T_s menores a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ el material es no cristalino; para temperaturas mayores se obtienen bandas correspondientes a la fase tetragonal meta-estable o cúbica de la circonia. También se observa una dirección preferencial de crecimiento, la (111) perpendicular a la superficie del sustrato. Se observa que las películas depositadas poseen superficies rugosas. Para películas depositadas a temperaturas bajas se observan superficies con un crecimiento tipo "venoso", a medida que aumenta la temperatura se inicia un crecimiento en forma de gránulos esféricos. En la vista de la sección transversal de las películas se nota un crecimiento del material más del tipo nodular que columnar. Se observa, también, que en las etapas iniciales de crecimiento éste es en base a una superposición de discos o anillos (de alrededor de 30 micrones) que se producen en virtud del impacto de las gotas de rocío sobre el sustrato. Este tipo de crecimiento es característico cuando se usa la técnica de Rocío Pirolítico para el depósito.

Por lo que respecta a las propiedades luminiscentes, se obtuvieron emisiones prevaletientes en el color rojo (bandas centradas en 615 nm y 642 nm) a partir de la espectroscopia fotoluminiscente. Estas emisiones son características de transiciones electrónicas entre los niveles energéticos del ion de praseodimio trivalente. Se presenta una extinción de la emisión por concentración de impurezas si el contenido de éstas sobrepasa su valor óptimo, 1.85 a/o medido por EDS. La intensidad de la emisión se incrementa a medida que lo hace la T_s . Notable y sorpresivamente se observó, en el caso de la catodoluminiscencia, que para valores bajos del voltaje acelerador de los electrones incidentes se manifiesta con mayor intensidad la emisión roja, mientras que para valores mayores de dicho voltaje la emisión que se favorece es la azul. Aquí, también, presenta un aniquilamiento de la intensidad luminiscente a medida que se incrementa la concentración de las impurezas activadoras para valores mayores de 1.23 a/o medido por EDS.

Además, se observa un aumento de la intensidad de la emisión azul en función de la temperatura de substrato durante el crecimiento. Se mostró que la circonia es una adecuada matriz para los iones de praseodimio centros activos productores de emisiones luminiscentes en varios colores (azul-verde, mediante catodoluminiscencia, y rojo vía fotoluminiscencia). Finalmente, se puede concluir, con base en los resultados arriba expuestos, que la técnica de Rocío Pirofórico (en su versión ultrasónica) ha producido materiales de alta calidad en sus propiedades estructurales, de composición elemental, topografía superficial y luminiscente. La circonia se ha constituido en una matriz excelente para iones de tierras raras como centros activos emisores de luz. Y hasta donde se sabe, por vez primera se presentan los conocimientos generados por esta investigación sobre los materiales arriba mencionados. Después de lo cual puede afirmarse que se ha cumplido con los objetivos planteados al inicio de este trabajo.

Recomendaciones y sugerencias para trabajo futuro.

La investigación realizada en este trabajo es sólo el inicio en la búsqueda de un conocimiento profundo de las propiedades de los materiales sintetizados. Los resultados obtenidos son valiosos, sin embargo, para entenderlos mejor se requiere mayor investigación. Se recomienda para un trabajo futuro, considerar la variación de parámetros de preparación, en la técnica de rocío pirolítico, que tienen influencia sobre las propiedades del material, tales como: Distancia entre la boquilla y el sustrato. Tipo de gas portador (oxígeno, nitrógeno, argón, etc.). Tipos de sustratos (sólo se usó silicio y vidrio). Tratamientos térmicos posteriores al depósito (los cuales podrían influir notablemente sobre las características del material). flujo de gas portador. Tipos de solventes (acetona, iso - propanol, metanol, benceno, tolueno, etc.). Adición de co - activadores de la luminiscencia (Sb, Pb, Cu, Ce, etc.). Reactivos químicos de partida (acetatos, acetilacetatos, etóxidos, butóxidos, iso - propóxidos, etc.). Gasto de solución de rocío. Molaridad y acidez de las soluciones.

Respecto a la caracterización del material, en específico sobre las propiedades luminiscentes, sería recomendable obtener información sobre los tiempos de vida media de los estados excitados; realizar estudios que determinen la posible transferencia de energía entre la matriz y las impurezas; obtener la eficiencia de los procesos luminiscentes del material preparado en términos cuantitativos y efectuar mediciones de la emisión PL y CL a temperaturas bajas (mucho menores a la ambiente), para descartar las influencias fonónicas, sobre las propiedades ópticas, inherentes a los valores relativamente altos de la temperatura ambiente. Asimismo realizar estudios que den información sobre la forma precisa en que las impurezas se incorporan en la matriz (substitucional o intersticial). También estudios de composición química que permitan dilucidar si la composición elemental es homogénea a través del cuerpo (espesor) de la película.

Además, investigar como se realiza la compensación de carga al insertar los activadores y como influyen éstos en la estabilización de las distintas fases cristalinas presentadas por la circonia (a estas temperaturas relativamente bajas). El planteamiento y la conciencia del trabajo a futuro esbozado indican que la investigación realizada en esta tesis, no es un trabajo aislado ni intrascendente, sino el primer paso de toda una línea de investigación.

REFERENCIAS

- [1] G. Blasse and B.C. Grabmaier, Luminescent Materials (Springer-Verlag, Berlín, 1994).
- [2] C.N. King, Conference Record of the International Displays Research Conference, San Diego, Calif. (1985) p. 155.
- [3] J.W. Fairbanks, R.J. Hecht, Mater. Sci. Eng. 88 (1987) 273.
- [4] R. Di Maggio, L. Fedrizzi, S. Rosi, P. Scardi, Thin Solid Films 286 (1966) 127.
- [5] H.C. Chen, E. Pfender, J. Heberlein, Thin Solid Films 293 (1997) 227.
- [6] H. Tomaszewski, J. Haemers, N. De Roo, J. Denul, R. De Gryse, Thin Solid Films 293 (1997) 67.
- [7] A.S. Kao, G.L. Gorman, J. Appl. Phys. 67 (1990) 3826.
- [8] A.H. Heuer, L.W. Hobbs, Advances in Ceramics (Am. Ceram. Soc.,Columbus), vol 3 (1981).
- [9] S.M. Meier and D.K. Gupta, J. Eng. Gas Turbines Power. Trans. A.S.T.M. 116 (1994) 250.
- [10] V.F. Urbanic, in D. J. Franklin, R.B. Adamson (eds.) Sixth Int. Symp. A.S.T.M. (1984) 554.
- [11] S.E. Paje, J. Llopis, Appl. Phys. A55 (1992) 523.
- [12] D. Van der Voort, G. Blasse, Chem. Matter. 3 (1991) 1041.
- [13] J. Dexpert-Ghys, M. Faucher, P. Caro, J. Solid State Chem. 54 (1984) 179.
- [14] D.E. Harrison, N.T. Melame, E.C. Subaro, J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 23.
- [15] J. Dexpert-Ghys, M. Faucher, P. Caro, C.R. Acad. Sci. (Paris) 298 (1984) 621.
- [16] S. Gutzov, K. Kynev, S.K. Peneva, Cryst. Res. Technol. 28, 3 (1993) 427.
- [17] Cz. Koepke, A. Lempicki, G.H. Beall, J. of Luminescence 54 (1992) 145.
- [18] D. Hartmann, Z. Phys. Chemie 256 (1975) 97.

- [19] E. Pereyra-Perea, M.R. Estrada-Yañez, M. García, J. Phys. D: Appl. Phys 31 (1998) L7.
- [20] Yu-Wen Cheng, Tzu-Ming Yen, Chiuping Li, Journal of Non-Crystalline Solids 185 (1995) 49.
- [21] G. Bertrand, R. Mévrel, Thin Solid Films 292 (1997) 241.
- [22] S.B. Quadri, E.F. Skelton, P. Lubitz, N.V. Nguyen, H.R. Khan, Thin Solid Films 290-291 (1996) 80.
- [23] H. Tomaszewski, J. Haemers, N. De Roo, J. Denul, R. De Gryse, Thin Solid Films 293 (1997) 67.
- [24] H. Azauka, Y. Katano, K. Noda, Applied Surface Science, 113/114 (1997) 198-201.
- [25] G. Reibe, B. Keiper, S. Weibmantel, H. Johansen, R. Schciz and T. Martini, thin Solid Films, 241 (1994) 119-125.
- [26] A. Ortiz, C. Falcony, M. García and A. Sánchez, J. Phys. D: Appl. Phys. 20 (1987) 670-671.
- [27] A. Ortiz, M. García, C. Falcony, Thin Solid Films, 207 (1992) 175-180.
- [28] C. Falcony, A. Ortiz, J.M. Dominguez, M.H. Farías, L. Cota-Araiza, G. Soto, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 267.
- [29] C. Falcony, M. García, A. Ortiz, J.C. Alonso, J. Appl. Phys. 72 (1992) 1525.
- [30] C. Falcony, M. García, A. Ortiz, O. Miranda, I. Gradilla, G. Soto, L. Cota-Araiza, M.H. Farias, J.C. Alonso, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2860.
- [31] A. Ortiz, C. Falcony, J. Hernández- A, M. García, J.C. Alonso, Thin Solid Films 293 (1997) 103.
- [32] J. Spitz and Viguie, French patent 7038371(1970), Japanese patent 8384457 (1971), US patents 389031(1974), 3880112(1975), FRG. patent 2151809 (1974), BR1362803 (1974).
- [33] J.W.S. Rayleigh. The theory of Sound, 2 Dover Publications, NY (1986) p.344
- [34] R.J.Lang, J. Acoust Soc. Am. 34 (1962) p. 6
- [35] K.D. Leaver and B.N.Chapman, Thin Films, Springer – Verlag, Berlin Germany 1971.
- [36] C. S. Barrett, T. B. Massalski. Structure of metals, 3rd ed. Oxford 1980.
- [37] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics, 7ed. John Wiley and Sons, 1996.

- [38] B.D.Cullity, Elements of x-ray Diffraction, 2/ed. Addison Wesley, 1978.
- [39] M.J. Yacaman, J. Reyes, Microscopia Electrónica, CONACYT, 1995.
- [40] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori and E. Lifshin Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis Plenum Press, 1981.
- [41] A. H. Kitai, Solid State Luminescence, Chapman and Hall, London, 1993
- [42] H. W. Leverenz, An Introduction to Luminescence of Solids, John Wiley and Sons, New York, 1950.
- [43] B. Henderson, G. F. Imbusch, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [44] M. D. Lump, Luminescence Spectroscopy, Academic Press, London, 1978.
- [45] D. R. Vij, Luminescence of Solids, Plenum Press, London, 1998.
- [46] 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.
- [47] E.W. Chase, R. T. Hepplewhite, D. C. Krupka and D. Kahng, J. Appl. Phys. 40, 2512 (1969).
- [48] L.Osawa, H. Forest, P.M. Jaffe, G. Ban, J. Electrochem. Soc.: SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY, 118 (1971) 482.
- [49] H. Forest, L. Osawa, Paper 211RNP presented at the Electrochemical Society Meeting, Washington, D.C. may 9-13 1971.
- [50] D.M. de Leeuw, G.W. tHoof, J. Lumin. 28 (1983) 275.