

POSGRADO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“Preparación, caracterización de películas
de Al_2O_3 con impurezas de tierras (Ce) y Mn,
y estudios de transferencia de energía
entre estos iones”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E
INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA

Rafael Martínez Martínez

Tutor: Dr. Ciro Falcony Guajardo





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

La realización de una tesis doctoral es un trabajo duro. Cuando se llega al final y se echa la vista atrás se ve que en el camino recorrido han estado presentes un gran número de personas, unas dentro de lo profesional, y otras dentro de lo afectivo, dando ánimos y aguantándome en los peores momentos. Quisiera agradecer en estas líneas a todos, el apoyo prestado.

Son muchas las personas que de una u otra forma han contribuido en la culminación exitosa de una etapa muy importante en mi vida, es por esta razón que no puedo dejar pasar por alto evocarlas en la evidencia escrita de este logro.

En primer lugar quiero agradecer a mi director principal de tesis al Dr. Ciro Falcony Guajardo, por enseñarme durante estos años la disciplina del trabajo en el laboratorio así como el análisis de la investigación. Al realizar medidas de caracterización e interpretar para estructurarlos y reportarlos. Gracias por su colaboración, por su paciencia y por dirigirme en la dirección correcta, ayudándome a encontrar la mejor ruta para florecer en mi investigación, además por el apoyo económico facilitado. Y porque no solo ha sido un tutor, sino también un amigo.

Este agradecimiento se hace extensivo para mi comité tutorial formado por el Dr. Sebastián López y el Dr. Alfonso Huanosta Tera por su disposición para ayudarme; brindándome su tiempo y consejos para la elaboración de este trabajo. De la misma manera me gustaría expresar mi gratitud al Dr. Ulises Caldiño García por su colaboración en mi formación. El mayor agradecimiento le corresponde al Dr. Manuel García Hipólito por sus enseñanzas y ánimos para continuar en esta encantadora actividad de la ciencia.

A continuación me gustaría hacer constar mi gratitud a todas aquellas personas del Instituto de Investigaciones en Materiales IIM-UNAM, que han contribuido decisivamente en mi formación científica y personal. Al Dr. José Guzmán por su gentileza de obtener imágenes y EDS por microscopía electrónica de barrido en mis películas, a la Ingeniera Química Leticia Baños López por su apoyo en la obtención de los difractogramas, al Fís. Lázaro Huerta por los resultados de XPS, al Dr. Jorge Rickards por la medición de RBS, a la Sra. Sarita Jiménez, Roberto Pérez.

Gracias a los amigos y compañeros que estuvieron apoyándome y animándome durante estos años.

Francisco Ramos, Rosario Nava, Juan Arrazola, David Albarrán, Carlos Hernández, Leticia Pérez, Jorge Rosas, Roberto Tito Hernández, Juan García Coronel, Marcela Guerrero y Ana Bertha Soto. Por su apoyo y ayuda y sobre todo por los buenos momentos que pasamos juntos.

Y no puedo olvidar agradecer a los compañeros de seminarios Javier Díaz y Zoilo Ramírez, gracias por su amistad.

Agradezco a la Universidad Autónoma de México y al Instituto de Investigaciones en Materiales por haber facilitado las instalaciones de sus laboratorios y sobre todo por brindarme educación de alto nivel académico. Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado con número de folio 163802.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por la atención prestada durante mis estudios de doctorado, gracias Dr. Vera Graziano.

Por último, quisiera agradecer a mi familia por todo su apoyo durante estos años.

Un especial agradecimiento a los sinodales: Dra. Beatriz Fuentes M, Dr. Héctor Murrieta, Dr. José Manuel Hernández, Dr. José Chávez C y Dr. Ciro Falcony Guajardo, que con gran esmero hicieron las revisiones y sugerencias para mejorar este trabajo de tesis.

ÍNDICE.

Contenido

página

Agradecimientos	(I)
Resumen.....	(III)
<u>Capítulo 1.</u>	
1. Introducción.....	2
<u>Capítulo 2. Técnica de preparación de películas</u>	
2.1 Técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico (RPU).....	10
2.2 Rocío Piroclítico por Generación Ultrasónica.....	11
2.3 Modos de Depósito.....	13
2.4 Atomización Ultrasónica.....	15
2.5 Preparación de películas de Al_2O_3 : Ce^{+3} : Mn^{+2}	18
<u>Capítulo 3. Luminiscencia y Transferencia de energía</u>	
3.1 Luminiscencia.....	21
3.2 Teoría de la transferencia de energía.....	25
3.3 El átomo en presencia de otros átomos.....	31
3.4 Efecto de la red sobre los niveles de energía.....	33
3.5 Transiciones prohibidas.....	35
3.6 Metales de Transición.....	36
3.7 Iones del grupo de las tierras raras.....	38
3.8 Espectro de los iones lantánidos.....	40
3.9 Niveles de energía de la configuración $4f^n$	40
<u>Capítulo 4. Técnicas de Caracterización</u>	
4.1 Técnica de difracción de rayos-x.....	45
4.2 La ley de Bragg.....	47
4.3 Método de Polvos.....	50
4.4 Microscopía Electrónica de Barrido. (MEB).....	52
4.5 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).....	59

4.6	Análisis Termogravimétrico TGA.....	62
4.7	Partes del sistema.....	63
4.8	Espectroscopia RBS.....	68
4.9	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS).....	74
4.10	Espectroscopia de Tiempos Resueltos.....	81
4.11	Mediciones de tiempo de decaimiento.....	85
4.12	Caracterización óptica.....	85
<u>Capítulo 5. Resultados Experimentales</u>		
5.1	Resultados Experimentales.....	88
5.2	Difracción de rayos-x (XDR).....	88
5.3	Composición Química por EDS.....	90
5.4	Resultados de TGA.....	97
5.5	Resultados de RBS.....	99
5.6	Resultados de XPS.....	102
5.7	Mediciones de Fotoluminiscencia.....	106
5.8	Mediciones de tiempos de vida.....	110
<u>Capítulo 6. Análisis de Resultados</u>		
6.1	Análisis de Resultados.....	114
<u>Conclusiones.....</u>		
	Trabajo a Futuro	127
	Congresos	127
	Publicaciones.....	130
	Apéndices.....	145
	Referencias y Bibliografía.....	149

Palabras Claves:

Películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$, Técnica Rocío Pirofítico Ultrasónico, Luminiscencia, Espectros de emisión y excitación, Transferencia de energía entre los iones de cerio y manganeso, Teoría de Dexter y Forster.

Resumen

Mediante la técnica de Rocío Pirofítico Ultrasónico se depositaron películas de óxido de aluminio impurificado con iones de cerio y manganeso las cuales tienen una emisión azul y roja bajo la excitación de luz ultravioleta.

Los materiales fuentes que se ocuparon fueron: una solución al 0.07 molar de cloruro de aluminio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y diversas concentraciones de cloruro de cerio y cloruro de manganeso del laboratorio Aldrich Chemical Co. Las impurezas con Ce se variaron en la solución de partida: 1,3,5,7 y 10%. Para las películas de Al_2O_3 : Ce^{3+} : Mn^{2+} se mantuvo constante la cantidad de Ce (5% y 10%) y se variaron las concentraciones de Mn desde 1,3,5,7 y 10% con respecto al Al. El solvente utilizado fue agua deionizada de $18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$. Los sustratos empleados fueron vidrio Corning 7059 y silicio cristalino, las temperaturas de los sustratos (T_s) para el depósito de las películas fue de 300°C . Los espesores de las películas fueron del orden de $5\mu\text{m}$ con una rugosidad de $0.66 \pm 0.03 \mu\text{m}$ para todos los casos de las películas sintetizadas.

Los resultados de XDR indican que las películas preparadas de Al_2O_3 son de estructura cristalina amorfa, por la técnica de microscopía electrónica se obtuvieron micrografías de la superficie confirmando su porosidad.

Se conoció la composición química relativa de las películas de Al_2O_3 mediante la espectroscopia de EDS, para todos los casos de preparación. Por la técnica de TGA se corroboró que la temperatura de 300°C de depósito es la idónea para lograr obtener películas luminiscentes de buena calidad. La espectroscopia de RBS mostró mediante un perfil profundidad la distribución homogénea de los iones de Ce^{3+} y Mn^{2+} . Las películas de óxido de aluminio impurificado con iones de cerio y manganeso fueron caracterizadas por la técnica de XPS, de donde se encontró que una considerable cantidad de iones de Mn^{2+} están ligados a iones de Cl, mientras que iones de Ce^{3+} están sobre todo, en un estado oxidado. La incertidumbre sobre los resultados para las energía de enlace medidas por XPS, están estimadas dentro de un 5% del valor reportado.

En esta investigación se analizaron las propiedades ópticas (excitación, emisión y vidas medias) en películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{+3}(5\%)$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{+3}(10\%)$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{+3}(5\%):\text{Mn}^{+2}(1\%)$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{+3}(10\%):\text{Mn}^{+2}(3\%)$ y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{+2}(5\%)$ este porcentaje es relativo a la solución de partida con un 0.07 Mol. Todas las mediciones de fotoluminiscencia fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente. Se encontró la longitud de onda de excitación de 320 nm, para las muestras $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{+3}(5\%)$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{+3}(10\%)$, cuyas emisiones fueron 380 nm y 390 nm respectivamente. Por lo que la emisión puede ser atribuida a la des-excitación del ión de Ce desde el estado excitado $^2\text{D}_{3/2}$ al estado base desdoblado en sus componentes $^2\text{F}_{5/2}$ y $^2\text{F}_{7/2}$. Además de la emisión azul del Ce, se puede obtener una emisión roja impurificando a las películas de Al_2O_3 con iones de manganeso, la banda ancha asociada a la emisión roja, está centrada en alrededor de 600 nm.

La emisión roja puede ser asignada al ion de Mn^{2+} asociada a las transiciones $^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_{1g}(\text{S})$. Con la ayuda de la teoría de Dexter (1953) se puede describir la cinética del proceso de transferencia de energía que existe entre el sensor Ce^{3+} y el activador Mn^{2+} .

Las vidas medias de las películas $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{+3}(5\%)$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{+3}(10\%)$, fueron de 2.4 y 2.6 μs respectivamente. Cuando las películas se encuentran doblemente impurificadas para los casos $\text{Ce}^{+3}(5\%):\text{Mn}^{+2}(1\%)$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{+3}(10\%):\text{Mn}^{+2}(3\%)$ los tiempos de vida media fueron ajustados a dobles exponenciales siendo los resultados de 0.1 con 2.6 μs y 0.4 con 2.9 μs para cada material.

Los tiempos de la vida media para la emisión del Mn^{2+} , se midieron con espectroscopia de tiempos resueltos obteniéndose decaimiento exponencial con un valor de 1.7 ± 0.3 ms y 1.3 ± 0.2 ms en las películas $\text{Ce}^{+3}(5\%):\text{Mn}^{+2}(1\%)$ y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{+3}(10\%):\text{Mn}^{+2}(3\%)$ respectivamente. Los datos determinados experimentalmente indicaron claramente que ocurre un proceso de transferencia de energía entre $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; esto indica que las impurezas no están distribuidas al azar en la red sino que se encuentran formando parejas o complejos de $\text{Ce}^{3+} - \text{Mn}^{2+}$. La eficiencia cuántica de interacción es cercana a 1, por lo que se obtiene una interacción eléctrica dipolo – cuadrupolo, lo cual indica que la emisión roja del ión de Mn^{2+} puede ser sensibilizada por el ión de Ce^{3+} con una eficiencia cercana al 100%.

El trabajo aquí presentado aporta contribuciones originales en la investigación de películas de óxido de aluminio fotoluminiscentes con la propiedad de presentar el fenómeno de transferencia entre los iones de Ce^{3+} y Mn^{2+} . Es importante mencionar que hasta donde se tienen referencias de publicaciones a nivel internacional, es la primera vez que se emplea la técnica de Rocío Pirolítico para síntesis de materiales en forma de películas para incorporar un ion sensor (Ce^{3+}) y ion activador (Mn^{2+}) e inducir el proceso de transferencia de energía.

Capítulo 1

Introducción

*La más larga caminata
comienza con un paso.
~ Proverbio hindú ~*

Introducción

El estudio de las propiedades ópticas de los materiales en forma de películas delgadas es uno de los campos de investigación de intensa actividad dentro del área de la Ciencia de los Materiales.

Entre las propiedades ópticas importantes que se presentan en estos materiales sin duda es el fenómeno de la luminiscencia. El interés por el estudio de los materiales luminiscentes es por la gran capacidad de aplicación tanto tecnológica como comercial. Estas aplicaciones son utilizadas en tubos de rayos catódicos, pantallas de televisión, de radares, láseres entonables de estado sólido y como convertidores ópticos, etc.

La luminiscencia es la emisión de radiación electromagnética procedente de una sustancia en la cual ha ocurrido un proceso de absorción de energía provocando estados excitados de la sustancia; seguido de esto el material se relaja a su estado base emitiendo luz de menor energía que la energía de excitación.

Si la excitación es mediante fotones al proceso se le conoce como fotoluminiscencia. Los procesos fotoluminiscentes se pueden clasificar en tres grupos:

- a) Procesos en los cuales la absorción y la emisión ocurren en el mismo centro.
- b) Procesos en los cuales la absorción de la energía ocurre en un centro y la emisión ocurre en otro.
- c) Sistemas en los cuales el proceso anterior puede ocurrir mediante el movimiento de portadores de carga.[1]

El proceso de interés para el desarrollo de esta investigación es el mencionado en el inciso (b), a este proceso se le conoce con el nombre de “transferencia de energía”. Este fenómeno ocurre en un gran número de materiales diferentes bajo condiciones físicas diversas y ha constituido un tópico de investigación importante desde hace poco más de 60 años. Los procesos de transferencia de energía son

importantes en una gran variedad de campos de estudio como es: espectroscopia óptica, láseres, tecnología de materiales luminiscentes, convertidores ópticos y en fotobiología. Las aplicaciones de transferencia de energía en materia condensada tecnológicamente son en: lámparas fluorescentes utilizando transferencia de energía resonante entre las impurezas presentes, tubos de rayos catódicos y detectores de radiación, sensibilización en procesos fotográficos, dispositivos fotovoltaicos y fotoconversión solar, así como en los procesos de fotosíntesis que depende justamente de la transferencia de energía [2].

Dentro de la nomenclatura de la teoría de transferencia de energía se le nombra al ión que recibe la energía de excitación como el sensor y al que le transfiere la energía se le llama activador.

En los últimos años, el uso de los iones pertenecientes al grupo de las tierras raras (TR) ha desempeñado un papel fundamental en ciertas aplicaciones tecnológicas y ha sido una poderosa herramienta en la investigación de la estructura microscópica de la materia condensada. Entre sus aplicaciones tecnológicas se encuentran:

- a) Su uso como fósforos químicos indispensables en las televisiones a color.
- b) En dispositivos optoelectrónicos de estado sólido.
- c) En la fabricación de láseres entonables de estado sólido.
- d) En la fabricación de dosímetros y detectores de radiación.
- e) En dispositivos semiconductores magnéticos de estado sólido.
- f) Como convertidores ópticos de luz (conversión de luz ultravioleta e infrarroja a visible).

El desarrollo de medios activos de radiación láser conteniendo tierras raras trivalentes es un campo que se encuentra en pleno desarrollo aún. El efecto láser lo manifiestan tierras raras como: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} . En particular manifiestan emisiones tipo láseres muy eficientes en los 910, 1060 y 1340nm [3]. Uno de los problemas de desarrollo en la actualidad consiste en superar la desventaja debida a la baja eficiencia de bombeo al nivel excitado.

Algunas investigaciones van en la dirección de proponer que, por medio de procesos de transferencia de energía, un ión con una absorción mucho más permitida, transfiera su energía al ión de la tierra rara y/o metal de transición y así el proceso de bombeo sea más eficiente.

En el presente trabajo de tesis doctoral se propone estudiar el proceso de luminiscencia y de transferencia de energía en películas de óxido de aluminio Al_2O_3 (matriz), impurificado con trazas de cerio Ce^{3+} (sensor) y manganeso Mn^{2+} (activador) así como su dependencia con los diferentes parámetros de síntesis de estas películas mediante la técnica de Rocío Pirolítico por Generación Ultrasónica. A través de este proceso se propone excitar las películas con radiación ultravioleta (U.V) e inducir una emisión en el rojo del espectro electromagnético asociada con transiciones del Mn mediante una transferencia de energía por parte de la energía absorbida en el ion Ce.

Esencialmente el objetivo general es: Estudiar los fenómenos fotoluminiscentes de películas de Al_2O_3 impurificadas con iones de Ce y/o Mn sintetizados por la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico. Así mismo obtener su caracterización estructural, morfológica, composición química, y determinación de sus procesos de transferencia de energía.

El aluminio es el elemento metálico más abundante en la corteza terrestre; solo los elementos no metálicos como el oxígeno y silicio son más abundantes, es un metal muy electropositivo y extremadamente reactivo. Al contacto con el aire se cubre rápidamente con una capa dura y transparente de óxido de aluminio que resiste la posterior acción corrosiva. Las propiedades generales del Al_2O_3 son [4]: alta conductividad térmica, alta resistencia a la radiación, alta resistencia a la corrosión, químicamente inerte, alta resistividad eléctrica, alta dureza y altamente abrasivo. Las películas de Al_2O_3 han sido obtenidas por diversas técnicas para aplicaciones dieléctricas en diferentes tipos de dispositivos electrónicos.

En particular, estas películas son buenas candidatas para su uso en estructuras MOS (metal-óxido-semiconductor) como material de alta constante dieléctrica y también para dispositivos optoelectrónicos por sus propiedades ópticas y eléctricas [5].

El Al_2O_3 se ha ocupado relativamente poco como matriz de materiales luminiscentes. Una de sus aplicaciones fue en la fabricación del láser de Rubí, $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$, que hoy en día reviste un interés principalmente histórico por haber sido el primero en construirse, sus principales aplicaciones han sido en el campo de la medicina [6,7]. También, se han estudiado las características electroluminiscentes y fotoluminiscentes de películas delgadas de Al_2O_3 . Específicamente, se han reportado trabajos de películas impurificadas con Tb y CeCl_3 . Una propiedad importante que tienen las TR, en general, es que pueden emitir en sus propios niveles de energía localizados [8]. Estos materiales se prepararon con la técnica de Rocío Pirolítico Neumático [9].

Algunas investigaciones de óxido de aluminio en forma de monocristales, impurificados con Cr han involucrado observaciones de sus características fotoluminiscentes y cátodoluminiscentes. Estos monocristales se prepararon con la técnica Czochraslki, en donde se reportan las mediciones de foto y cátodoluminiscencia en función del potencial acelerador de electrones de 0-15 KV[10].

Recientemente la matriz de Al_2O_3 impurificado con Eu se ha utilizado para la preparación de polvos por la técnica de co-precipitación [11]. La propuesta de este material es en tecnología avanzada de despliegues visuales de plasmas y de emisión de campo. También estos polvos han sido aplicados para tubos de rayos catódicos luminiscentes y se ha relacionado para aplicaciones de lámparas fluorescentes, intensificador de pantallas de rayos-x, etc[12]. También el $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Tb}$ se ha estudiado en forma de películas por Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU) utilizando como materiales precursores acetilacetatos. Las caracterizaciones de

estos materiales incluyen espectros fotoluminiscentes y cátodoluminiscentes en donde las emisiones están asociadas a transiciones electrónicas del ion de Tb mostrando una luminiscencia dominante de luz verde [13].

El Al_2O_3 tiene características que lo hacen ideal como candidato a material anfitrión tales como una excelente estabilidad química y física, una gran conductividad térmica, alta resistencia a la radiación y también a la corrosión. Por esta razón se tiene como objetivo estudiar y mostrar el comportamiento de los iones de Ce y Mn cuando se introducen en la matriz Al_2O_3 . Es importante hacer notar que con este proyecto de tesis doctoral, es la primera vez que se preparan películas luminiscentes con la técnica RPU con iones que tengan la propiedad de realizar el proceso de transferencia de energía.

Además la matriz Al_2O_3 posee una banda de energía amplia, lo cual facilita la introducción de impurezas que emitan luz en todo el rango visible mediante transiciones electrónicas dentro de sus propios niveles de energía.

Aun cuando el desarrollo de películas con propiedades luminiscentes ha sido intenso en todo el mundo, pocos estudios se han reportado en materiales como el Al_2O_3 impurificado con Ce y/o Mn. La propuesta de estudiar las propiedades luminiscentes en $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$ tiene interés debido a que se sabe que el ión divalente de Mn es deficiente como absorbedor de energía U.V. Dependiendo de la coordinación del Mn su emisión puede ser desde el azul-verde ($\approx 510\text{nm}$) hasta el rojo lejano (650nm). Su tiempo de decaimiento está en el rango de milisegundos, y esto es una ventaja ya que reduce el parpadeo en lámparas de iluminación [14]. La emisión de este ión Mn depende del material huésped [15].

Por otro lado, se conoce que el ión de Ce^{+3} es un eficiente sensor e induce en forma persistente la transferencia de energía [16]. Mientras que los iones metálicos de transición han sido ampliamente usados, como es el caso del Mn^{+2} , que ha servido de impureza a más de 500 materiales anfitriones inorgánicos. También se sabe que la emisión del Mn^{+2} en el caso de estar como activador, registra la transferencia de energía de iones de tierras raras [17]. La participación

de iones de Mn con configuración $3d^5$ es activa para crear eficientes centros luminiscentes en algunos materiales anfitriones; y son importantes activadores de luminiscencia en muchos materiales luminiscentes comerciales [18]. Además, se sabe que en el mercado de dispositivos electrónicos, existen aplicaciones tecnológicas importantes que promueven el uso de recubrimientos delgados. En especial para el uso de despliegues visuales planos, lámparas de iluminación, almacenamientos de datos, centelladores de detección de rayos X y radiaciones gamma, etc [19]. Para este tipo de aplicaciones, es necesario depositar capas ópticamente activas que emitan en los tres colores básicos (verde, rojo y azul). Y precisamente obtener materiales en forma de películas que emitan con color azul es todavía una dificultad. Se sabe por el trabajo presentado por Falcony y colaboradores que introducir como elemento activo una impureza que emita luz mediante transiciones electrónicas dentro de sus propios niveles de energía (tierras raras), favorecen este propósito. Se reportó por Falcony y col. la fotoluminiscencia de películas $Al_2O_3: CeCl_3$. La emisión fotoluminiscente azul de películas $Al_2O_3: CeCl_3$ fue medida a temperatura ambiente, mostrando el espectro picos característicos en aproximadamente 365 y 390nm; los cuales sugieren transiciones electrónicas de los niveles 5d a 4f del Ce, en la molécula de $CeCl_3$ [8]. Estas películas fueron preparadas por la técnica de Rocío Pirolítico Neumático. La diferencia de la técnica de RPU es que basa en la producción, mediante ultrasonido, de una nube de gotas finas (aerosol) a partir de una solución seleccionada de acuerdo con el tipo de película requerida, y su posterior transporte hasta la superficie caliente de un substrato en donde ocurre una reacción pirolítica, produciéndose la película deseada [20]. La técnica de RPU es de fácil operación y bajo costo, no requiere de dispositivos sofisticados, como por ejemplo; cámaras de vacío. Con esta técnica se han investigado una gran variedad de materiales sintetizados con diferentes propiedades físicas, cuyas investigaciones aparecen reportadas en revistas de carácter internacional.

Organización del trabajo.

Para su presentación el trabajo se organiza como sigue. Para el Capítulo 1 se hace una breve introducción referente el estado de arte de la transferencia de energía, la técnica de preparación de las películas y algunos antecedentes de los iones de cerio y manganeso.

En el Capítulo 2 se exponen los fundamentos de la Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico, la cual se aplica para la obtención de todas las películas que se requirieron para la presente investigación. Se describe el desarrollo experimental junto con el sistema que se emplea. Luego se explican las distintas preparaciones y de ahí se seleccionan aquellas películas de mejor eficiencia luminiscente (con los iones, Ce y Mn).

En el Capítulo 3, se describen los principios del fenómeno luminiscente, así como la explicación del proceso de transferencia de energía mediante el modelo de Förster y D.L. Dexter. Y se hace una breve descripción de las propiedades de los iones de tierras raras y metales de transición.

El Capítulo 4 se especifica los principios de las técnicas de caracterización. Las técnicas de caracterización que se ocuparon fueron XDR, MEB, EDS, TGA, RBS, XPS y en este capítulo se detalla la forma de medir los espectros de emisión y excitación..

En el Capítulo 5, se presentan los Resultados obtenidos y su Discusión con base a los modelos y técnicas explicadas anteriormente. Luego se presentan las Conclusiones del análisis realizado. Se sugieren trabajos a futuro, cuyas investigaciones serían interesantes dentro del campo de las propiedades ópticas.

Por último se presentan las publicaciones y contribuciones en congresos a las que han dado lugar la presente investigación, al final se encuentran las referencias.

Capítulo 2

Técnica de preparación de películas.

*Por la ignorancia nos equivocamos
y por las equivocaciones aprendemos
~ Proverbio romano ~*

Técnica de Preparación de películas.

2.1 Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU)

Introducción.

El interés creciente en materiales en forma de películas delgadas, ha llevado a una considerable diversificación de métodos de preparación. Las películas delgadas hoy en día son elementos importantes en muchas aplicaciones relevantes de la óptica y la optoelectrónica. La aplicación de las películas delgadas en la tecnología moderna es extensa. Por lo que la síntesis de estos materiales ha conducido a generar distintos procesos para su preparación. Cada uno de estos procesos tiene ventajas y desventajas; en términos de la complejidad de su implementación así como en su calidad de depósito.

Actualmente existe un gran número de métodos para la preparación de películas delgadas; estos métodos pueden ser divididos en dos grupos básicamente: en PVD (Physical Vapour Deposition) “Depósito de Vapor Físico” y (CVD) (Chemical Vapour Deposition) “Depósito de Vapor Químico”. Una característica de PVD es que el transporte y el depósito se realizan por medios físicos en un vacío tal que el recorrido libre medio es mayor que las dimensiones de la cámara de depósito. Y en CVD implica una reacción química heterogénea fase de gas en la superficie del substrato sin que sea imprescindible la presencia del alto vacío [21]. Entre las técnicas que se pueden mencionar para PVD son: Magnetron Sputtering, Laser Ablation, Electrón-Beam Evaporation, Molecular Beam Epitaxy, Flash Evaporation and Ion y Ion Beam Evaporation y The Chemical Deposition Methods. Y dentro del método de CVD se tiene recubrimientos con depósitos en aerosol, llamado spray pyrolysis o la técnica de Pyrosol. La mayoría de las técnicas mencionadas anteriormente como PVD, son usadas para la preparación de películas con un espesor $t < 1 \mu\text{m}$ de grosor y para las preparadas por CVD; recubrimientos por

aerosol son del orden de $t > 1 \mu\text{m}$, esto esta sujeto a las condiciones de los precursores lo cual podría variar el orden del espesor.

Además; de la técnica Pyrosol se puede decir; que los materiales obtenidos son de una forma simple y económica, las películas delgadas preparadas con estos métodos generalmente son fuertemente adheridas al sustrato empleado, homogéneas y con excelentes propiedades físicas [22].

Esta técnica fue desarrollada por el grupo de investigación Grenoble Nuclear Research Centre (CENG) quienes la patentaron en 1971 con el nombre de Pyrosol Process. Gracias a esta técnica se obtienen en todo el mundo material como películas delgadas y polvos ultra finos con propiedades magnéticas, ópticas, semiconductoras o superconductoras. Los recubrimientos o películas delgadas producidas por el proceso de Pyrosol pueden ser depositados sobre sustratos de variada naturaleza: vidrio, cuarzo, silicio cristalino, alúmina, zafiro, garnet, grafito, metales y aleaciones.

2.2 Rocío Pirofítico por Generación Ultrasónica.

La técnica de Rocío Pirofítico resulta ser de uso frecuente para crecimiento de películas delgadas y preparación de polvos. Esta técnica es apropiada para el depósito de películas que requieren áreas grandes con bajos costos; esto se habilita por su fácil incorporación en el ámbito industrial. Además es de fácil operación sin sofisticados dispositivos de vacío y se obtienen materiales de excelente calidad. La técnica ha sido utilizada con éxito en depósitos de una gran variedad de películas como óxidos, sulfuros y metales, impurificados con tierras raras [23,24].

Esta técnica consiste en una solución química atomizada que se impacta contra un sustrato caliente en donde se lleva a cabo la reacción pirolítica.

Se clasifica esta técnica en dos variantes: Rocío Pirolítico por Generación Neumática [25] y Rocío Pirolítico por Generación Ultrasónica (RPU). En este trabajo se estará empleando el método de RPU, figura 2.1 [26].

Los parámetros en el proceso de depósito se pueden describir con los siguientes elementos: Flujo de gas impulsor, concentración de la solución precursora, flujo de la solución, radio de las gotas, distancia entre la boquilla y el sustrato, temperatura del sustrato, frecuencia de la pastilla ultrasónica, en la figura 2.1 se muestra un esquema de este dispositivo. El proceso fue patentado en Francia por G. Blandenet y colaboradores en 1981.

El manejo de estos parámetros permite obtener películas de adecuada calidad según los propósitos planteados.

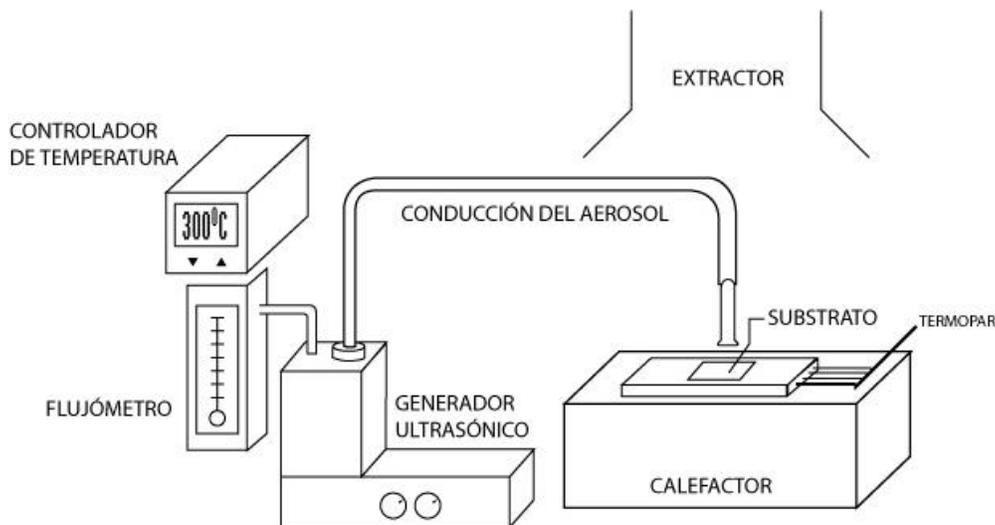


Figura 2.1. Esquema del dispositivo experimental para el reactor ultrasónico empleado en el presente trabajo.

2.3 Modos de depósito.

Se necesita un recipiente para la solución precursora, la cual contiene en forma apropiada los constituyentes químicos que habrán de formar la película. Estos elementos servirán para la síntesis del material en forma de película delgada. A partir de la base del recipiente se generarán pulsos ultrasónicos con un piezoeléctrico, los cuales provocarán un rompimiento de la solución acuosa formando un aerosol; éste será transportado por un gas de arrastre (que puede ser aire, oxígeno, nitrógeno) y será conducido hasta el sustrato caliente. Por lo tanto; conocer a fondo los detalles de la solución de partida así como los detalles de la descomposición térmica del proceso permitirá optimizar la calidad de la película.

Existen cuatro modos de depósito y descomposición que generalmente se observan en la fase inicial del crecimiento de las películas, ver figura 2.2.

En el primer modo (A), el aerosol se impacta sobre la superficie caliente del sustrato cuando la temperatura es relativamente baja, entonces los solventes se evaporan y se presenta una descomposición formando precipitados directamente sobre el sustrato, todavía el aspecto que se observa sobre el sustrato es líquido.

El segundo modo (B), es similar al primero; solo que los precipitados llegan a la superficie del sustrato. Debido a que el solvente se evapora antes de llegar al sustrato, se tiene partículas precipitadas de los compuestos presentes en la solución. Se podría decir que la apariencia del depósito es de un lodo químico. El resultado de esto es un material de mala calidad.

El tercer modo (C) cuando la temperatura es relativamente alta; se presenta la descomposición en fase de vapor químico. Contando con un solvente suficientemente volátil. Esto sucede cuando la solución experimenta descomposición térmica en el camino hacia el sustrato. La evaporación del solvente y la sublimación del precipitado ocurren en sucesión. Los vapores obtenidos se difunden hacia el sustrato donde reaccionan químicamente en una

fase gas-sólido heterogénea para producir el compuesto final, éste es el caso típico de un depósito químico en fase de vapor (CVD).

El modo (D) se presenta para temperaturas excesivamente altas, la reacción química se efectúa antes de que los vapores arriben al sustrato. El producto de esta reacción se deposita sobre el sustrato en forma de un polvo fino, y por supuesto que no se logra el depósito de una película [26,27, 28].

Aunque es posible obtener recubrimientos en cada uno de los casos anteriormente descritos, la adherencia es pobre en los casos A, B y D. La adherencia podría mejorar con tratamientos térmicos posteriores al depósito, sin embargo; las propiedades ópticas no serían de buena calidad. Por otra parte, los depósitos obtenidos por el esquema C, tienen excelente adherencia y alta calidad óptica sin necesidad de subsecuentes tratamientos térmicos. Por lo que siempre sería recomendable establecer las condiciones de depósito muy apegados al esquema C, en la medida de lo posible.

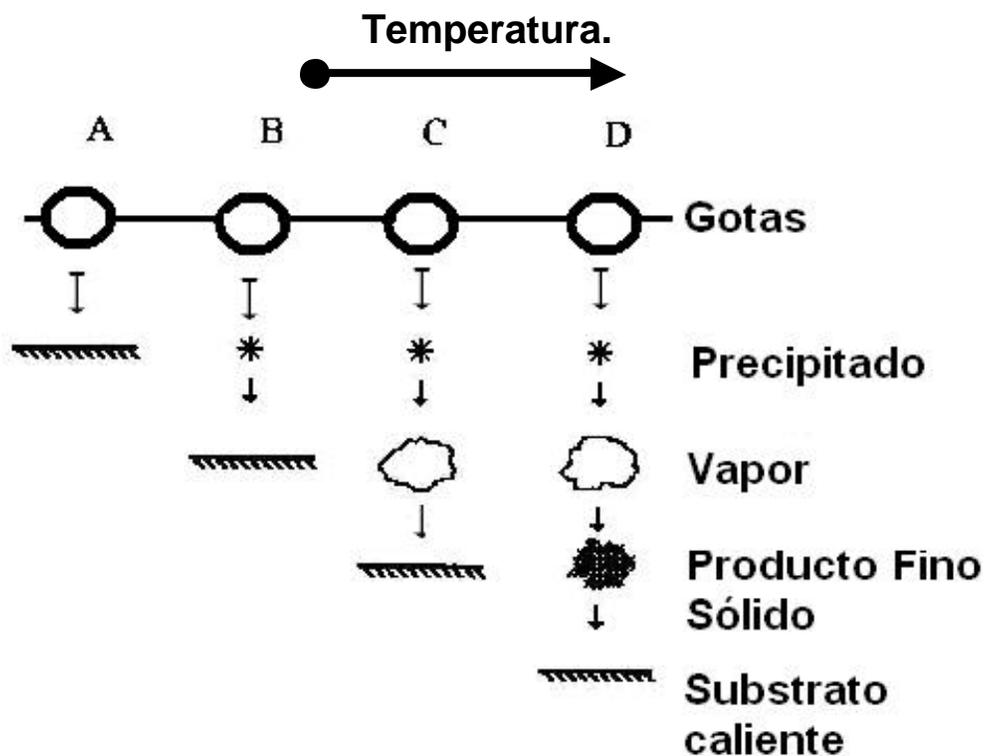


Figura 2.2. Esquema de los diferentes modos de depósito en el proceso Pyrosol.

Una vez descrita la forma en que se puede realizar los distintos depósitos para la formación de recubrimientos, conviene conocer cómo se generan las gotas que intervienen en el proceso de atomización ultrasónica [29,30].

2.4 Atomización ultrasónica.

La irradiación ultrasónica de un líquido, por encima de un potencial umbral conduce la atomización de finas gotas formando un aerosol. Uno de los principios fundamentales de la atomización ultrasónica, establece la relación entre la longitud de onda de capilaridad en la superficie del líquido λ_c y el radio promedio de las gotas D .

$$D = \alpha \lambda_c \quad (2.1)$$

en donde α es una constante.

La longitud de onda de capilaridad se puede expresar; de acuerdo a la ecuación de Kelvin:

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

En donde σ representa la tensión superficial del líquido, ρ su densidad y ϕ la frecuencia ultrasónica de excitación. Por un resultado experimental obtenemos la constante α .

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

En el caso del agua, el diámetro más probable de las gotas en aerosol está entre 2 a 30 micras cuando la frecuencia varía de 3 MHz a 70 KHz. Para una frecuencia

de operación de 800 kHz, el diámetro es del orden de 4 micras. La dependencia de la frecuencia expresada por la relación anterior, incrementa tanto el número como el volumen de las gotas con un radio promedio determinado (Fig.2.3). Esta estrecha distribución de radios para las gotas así como el tamaño más pequeño de éstas, son las principales ventajas que tienen el método comparado;

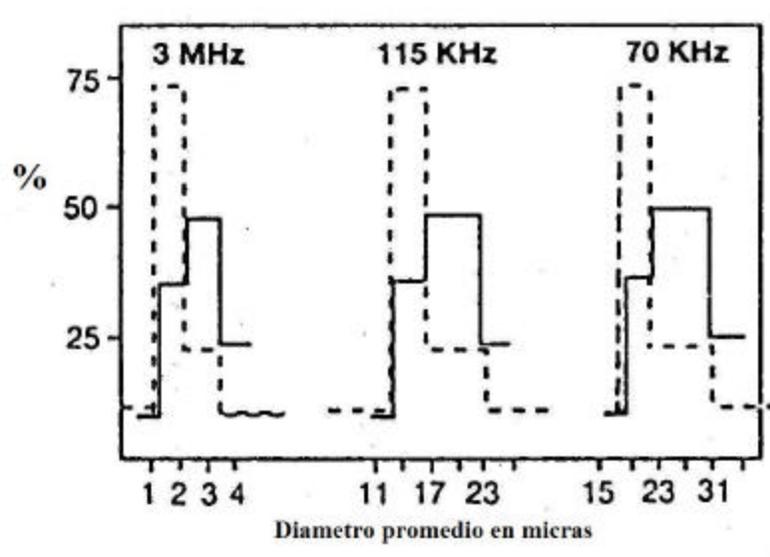


Figura 2.3. Distribución de gotas en cuanto a cantidad (----) y al volumen (—) obtenidas por ultrasonido.

con la atomización neumática, el cual da gotas cuyo tamaño es muy difícil de controlar y un rocío que siempre contiene cierto porcentaje de gotas muy grandes; esto se puede visualizar en la figura 2.4.

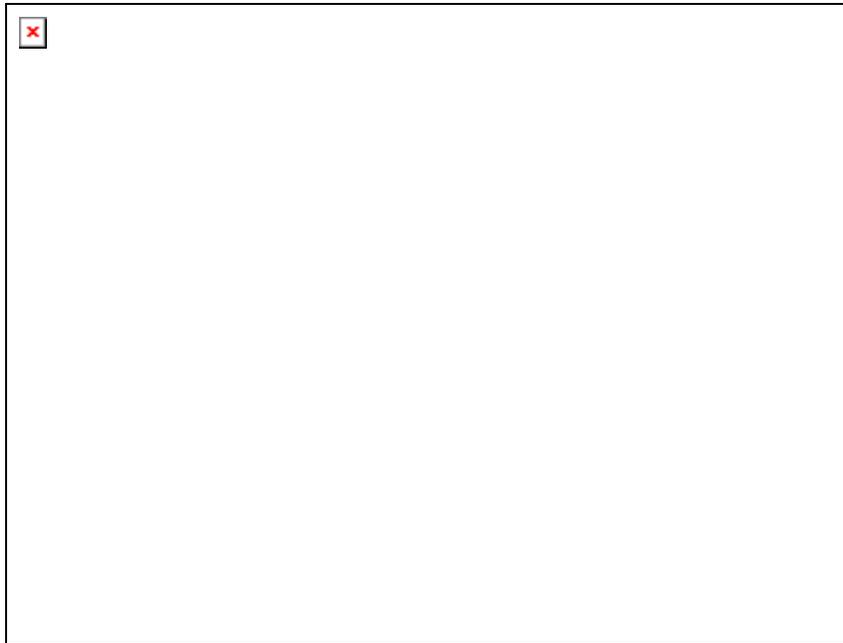


Figura 2.4. Distribución de gotas: Cantidad(---) y volumen(——) obtenidas por atomización neumática.

La ecuación 2.4 muestra que el radio (R) promedio de las gotas no depende solamente de la frecuencia de excitación, si no que también de las características del líquido por rociar: viscosidad, tensión superficial. Lo mismo se puede decir de la cantidad de rocío producido. Se sabe que a una potencia ultrasónica y a una razón de flujo de gas de arrastre, la producción crece en función del radio.

$$R = p_s / \sigma\eta \quad (2.4)$$

en donde p_s representa la presión del vapor saturado del líquido, σ su tensión superficial, y η su viscosidad dinámica. Es por lo que es teóricamente posible predecir la cinética de atomización de un líquido, si sus propiedades físicas no son conocidas [31, 32, 33].

2.5 Preparación de películas de Al_2O_3 : Ce^{+3} : Mn^{+2} .

Se prepararon películas de Al_2O_3 por la técnica de RPU en el rango de temperaturas entre 250 a 500 °C.

- a) Películas de Al_2O_3 (intrínseco) sin impurezas.
- b) Con impurezas de Ce y/o Mn, variando concentraciones en el rango de 1 a 10% en la solución de partida.

Las películas preparadas de Al_2O_3 : Ce^{3+} : Mn^{2+} por la técnica de Rocío Piroclítico por generación Ultrasónica con una frecuencia de 0.8 Mhz, se empleó una solución al 0.07Molar de cloruro de aluminio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y diversas concentraciones de cloruro de Cerio y cloruro de Manganeso del laboratorio (Aldrich Chemical Co). Las impurificaciones con Ce se variaron en la solución de partida: 1,3,5,7 y 10%. Para las películas de Al_2O_3 : Ce^{3+} : Mn^{2+} se mantuvo constante la cantidad de Ce (5% y 10%) y se variaron las concentraciones de Mn desde 1,3,5,7 y 10% con respecto al Al. El solvente utilizado fue agua deionizada de 18 M Ω -cm. Se usó aire filtrado como gas de arrastre con un gasto de 10 L/min. Las Temperaturas de los substrato (T_s) fueron 250, 300, 400 y 500 °C. La distancia de la boquilla al substrato fue de 4 mm. Los substratos empleados fueron vidrio Corning 7059 y Silicio cristalino. Para evitar contaminaciones, los substratos se lavaron previamente. El proceso de lavado se describe de la siguiente forma:

1. Lavado mecánico con detergente para laboratorio "Sigmaklin" y enjuagado.
2. Desgrasado con tricloroetileno, 10 minutos en ultrasonido.
3. Enjuagado con agua deionizada, 10 minutos en ultrasonido.
4. Enjuagado en metanol absoluto, 10 minutos en ultrasonido.
5. Enjuagado en acetona, 10 minutos en ultrasonido.
6. Enjuagado en metanol absoluto 10 en ultrasonido. Se conserva ya para su uso en metanol y se secan con gas nitrógeno. Esto es para evitar su contaminación con polvos.

En todos los casos de preparación; los tiempos de depósito fueron de 6 minutos. Se ocupó la técnica de perfilometría, con esta técnica se midieron los espesores de las películas de óxido de aluminio estudiadas en este trabajo. Para ello se “cubre” una parte del sustrato por medio de una máscara, de tal manera que no se deposite material en esa región. De esta forma, se define en la película un escalón entre la zona depositada y la zona cubierta cuya altura era capaz de determinar el perfilómetro desplazando una punta en línea recta sobre la superficie de la muestra, registrando en todo momento las posiciones verticales en las que se encuentra. Los espesores de las películas se midieron con un delineador de superficies (perfilómetro Sloan Dektak IIA, con una precisión de ± 50 ángstrom, de acuerdo con el fabricante); siendo del orden de $5\mu\text{m}$ con una rugosidad de $0.66 \pm 0.03 \mu\text{m}$ para todos los casos de las películas sintetizadas.

Capítulo 3

Luminiscencia y Transferencia de energía

*Si todo parece estar yendo bien,
obviamente has pasado algo por alto
~ Anónimo ~*

3.1 Luminiscencia.

Introducción.

En este capítulo se introducen los fundamentos básicos para los experimentos presentados en esta tesis. Es una breve revisión acerca de la espectroscopia de las tierras raras. También se da una breve introducción a la estructura de niveles de energía de iones de tierras raras así como los cambios inducidos cuando el ión esta dentro de un campo cristalino, se discutirá los procesos de transferencia de energía que ocurre entre iones.

La ciencia conocida como espectroscopia es la rama de la Física que se encarga de estudiar los detalles de la radiación electromagnética absorbida, reflejada, emitida y dispersada por alguna sustancia. Las diferentes espectroscopias y técnicas espectroscópicas están determinadas por la materia (sólidos, líquidos o gases) en estudio; en un rango selectivo de frecuencias y bajo ciertas condiciones. La espectroscopia electrónica ha permitido estudiar las estructuras electrónicas de átomos y moléculas y ha ayudado al desarrollo de la mecánica cuántica y a la actual comprensión de fenómenos luminiscentes [34].

Las espectroscopias electrónicas pueden dividirse en espectroscopias de ionización y de excitación [35]. Los métodos espectrométricos son un amplio grupo de métodos analíticos que se basan en las espectroscopias atómica y molecular. La espectroscopia es un término general para la ciencia que trata de las distintas interacciones de la radiación con la materia. En este trabajo vamos a tratar las interacciones de las ondas electromagnéticas con las especies atómicas y moleculares.

En las diversas técnicas espectroscópicas, la frecuencia de la onda electromagnética es generalmente barrida en un cierto intervalo de frecuencias,

produciendo en la materia una absorción resonante para determinadas frecuencias con una cierta intensidad. Tanto éstas como el conjunto de frecuencias características permiten el conocimiento del átomo. Las diversas técnicas existentes en la espectroscópica derivan del orden de la frecuencia usada y dependen de la diferencia entre los niveles de energía que se desea estudiar. Así se habla de la espectroscopia ultravioleta (UV), visible (V), infrarroja (IR), de microondas (MW), de resonancia paramagnética electrónica (EPR) y de resonancia magnética (NMR), cuadrupolar nuclear (NQR) y Raman [36].

Cuando la radiación electromagnética se absorbe o se emite, se produce una transferencia permanente de energía al medio absorbente o procedente del objeto emisor. Para describir estos fenómenos, hay que tratar a la radiación electromagnética no como un conjunto de ondas, sino como un flujo de partículas discretas denominadas fotones o cuantos.

La teoría cuántica es la que explica estos fenómenos y postula que:

a) Los átomos, iones y moléculas sólo pueden existir en ciertos estados discretos, caracterizados por cantidades definidas de energía. Cuando una especie cambia su estado, absorbe o emite una cantidad de energía exactamente igual a la diferencia de energía entre los estados.

b) Cuando los átomos, iones o moléculas absorben o emiten radiación al realizar la transición de un estado excitado de energía a un estado base, la frecuencia ν o la longitud de onda λ de la radiación, se relaciona con la diferencia de energía entre los estados por la ecuación de Bohr:

$$E_1 - E_0 = h\nu = hc / \lambda \quad (3.1)$$

Para átomos o iones en estado elemental, la energía de cualquier estado dado proviene del movimiento de los electrones alrededor del núcleo cargado positivamente. Consecuentemente, los distintos estados de energía se denominan estados electrónicos. Además de los estados electrónicos, las moléculas también

tienen cuantizados los estados vibracionales, que están asociados a la energía de las vibraciones interatómicas, y los estados rotacionales, que provienen de la rotación de las moléculas alrededor de sus centros de gravedad. El estado de energía más bajo de un átomo o molécula es su estado fundamental. Los estados de energía superiores se denominan estados excitados. Generalmente a temperatura ambiente, las especies químicas o físicas se encuentran en su estado fundamental. La radiación electromagnética llamada luminiscencia se origina cuando las partículas excitadas (átomos, iones o moléculas) se relajan a niveles de menor energía cediendo su exceso de energía en forma de fotones.

Cuando una radiación pasa a través de un medio o choca con él, éste absorbe parte de la radiación, siendo distinta la absorción para las diferentes longitudes de onda que componen la mencionada radiación, fenómeno que revela que los medios tienen un poder selectivo de absorción, de tal manera que la luminiscencia se puede definir como: la emisión procedente de una sustancia en la cual las partículas constitutivas de ésta han absorbido energía, provocando estados excitados, entonces; al regresar a estados inferiores de energía se emite radiación electromagnética.

La luminiscencia puede observarse en lámparas fluorescentes y de Neón, pantallas de televisión, pantallas de calculadoras, cinescopios de rayos X, en ciertas pigmentaciones de anuncios publicitarios, en fenómenos naturales como los relámpagos y las auroras boreales.

Todos estos fenómenos se distinguen por la propiedad de emitir luz sin desprendimiento apreciable de calor y, por consiguiente, sin elevación de temperatura; y esto se debe a la absorción previa de radiaciones. El valor práctico de los materiales luminiscentes es su capacidad de transformar energía no visible en luz visible [37].

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

En la fluorescencia, la luminiscencia cesa cuando se retira el estímulo; todos los electrones excitados regresan a la banda de valencia y los fotones son emitidos

dentro de un intervalo de 10^{-8} segundos; en la fosforescencia hay un retraso de 10^{-8} segundos antes de que los fotones sean emitidos (afterglow). Cuando se elimina la fuente, los electrones regresan a su estado base, pero lo hacen de una forma lenta, teniendo como consecuencia luminiscencia prolongada a veces hasta de minutos y horas.

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

Nombre	Fuente de excitación.
Fotoluminiscencia	fotones
Cátodoluminiscencia	con rayos catódicos
Electroluminiscencia	aplicación de voltajes
Quimiluminiscencia	por reacciones químicas
Radioluminiscencia	por rayos x, alfa, beta o gamma
Termoluminiscencia	por calentamiento
Triboluminiscencia	por energía mecánica
Sonoluminiscencia	por ondas sonoras en líquidos, etc. [38]

La emisión luminiscente implica transiciones ópticas entre los estados electrónicos característicos de los materiales radiantes. La luminiscencia en muchos casos es originada por impurezas o por imperfecciones del material. Las impurificaciones responsables de la luminiscencia en cristales inorgánicos dependen de átomos y tipos moleculares diversos, de tal forma que causan efectos en la estructura electrónica del cristal y a su vez ellos reciben la influencia del campo cristalino del material donde se insertan [39].

Para entender el fenómeno de fotoluminiscencia y algunos procesos que ocurren, se suele recurrir al modelo de coordenada configuracional propuesto por Von Hippel, ver apéndice B.

En general, el tiempo de vida de un átomo o una molécula, excitado por absorción de radiación es breve, ya que existen diversos procesos de relajación que les permiten regresar al estado fundamental. La relajación no radiante implica la pérdida de energía a través de una serie de pequeñas etapas, en las que la energía de excitación se transforma en energía cinética al colisionar con otras moléculas, produciéndose un pequeño aumento de la temperatura del sistema [40].

3.2 Teoría de la transferencia de energía.

Theodor Forster fue el primero en promover satisfactoriamente la teoría de transferencia de energía para las moléculas con un amplio espectro óptico.

Esta teoría fue fundamentada en la teoría sobre la perturbación dentro de la aproximación adiabática. La teoría asume que la transferencia de energía se debe a una interacción dipolo-dipolo débil entre las moléculas. Se adjudica una interacción débil ya que no cambia el espectro óptico original de las moléculas. Forster mostró que bajo estas condiciones la probabilidad de transferencia de energía, puede presentarse expresada en términos de la integral de traslape de los espectros de luminiscencia y absorción de las moléculas interactuantes. Forster fue el primero en promediar la probabilidad de transferencia entre las moléculas de un sólido, obteniendo la solución mediante una relación, en donde podría comparar los datos determinados experimentalmente. La teoría de Forster es completa y práctica desde sus predicciones que están de acuerdo con los datos experimentales, [41].

Más tarde David L. Dexter generalizó la teoría de Forster y la aplicó para los casos de interacción multipolar e intercambio electrónico.

En la figura 3.1 se presenta un esquema de una red cristalina (M) conteniendo iones sensitizadores (S) y iones activadores (A). Con esta figura se explicarán los fenómenos que pueden presentarse cuando sucede transferencia de energía en

un cristal. La figura 3.2 representa la transferencia de energía entre sensor y activador.



Figura 3.1. Esquema de la red cristalina con iones: sensor y activador.

La líneas continuas, onduladas y quebradas representan: fotones, fonones y transferencia de energía, respectivamente.

La teoría luminiscente de transferencia de energía entre iones sensor y activador ha sido presentada en varios artículos de divulgación internacional. Por esta razón y también por claridad, en esta tesis únicamente se presentan las expresiones; las cuales son de importancia para hacer una interpretación de los datos experimentales.

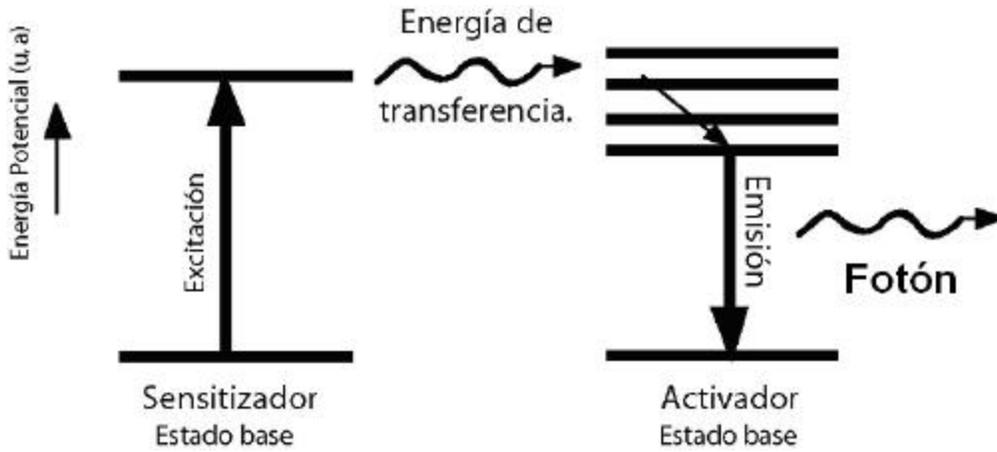


Figura 3.2. Esquema de la transferencia de energía no radiativa.

De acuerdo a la teoría de Dexter, la razón de transferencia para una interacción dipolo-dipolo (DD) entre iones; el sensor (S) y el activador (A) esta dado por:

$$W_{SA}^{DD} = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_A}{4\pi R_{SA}^6 n^4 t_s^0} \left(\frac{\mathbf{e}}{k^2 \mathbf{e}_0} \right)^4 \int \frac{F_s(E) F_A(E)}{E^4} dE \quad (3.2)$$

en donde:

\hbar es la constante de Planck.

c es la velocidad de la luz.

Q_A es la absorbancia integrada del activador.

R es la distancia entre los iones participantes: sensor y el activador.

n índice de refracción.

t_s^0 es la vida media intrínseca del sensor (en ausencia de transferencia de energía, es decir en ausencia de iones activadores)

$\left(\frac{\mathbf{e}}{k^2 \mathbf{e}_0} \right)$ este cociente es un factor del campo local, en donde \mathbf{e}_0 es el campo

eléctrico en el cual puede existir la actividad de un centro óptico si un campo externo \mathbf{e} fuera aplicado, y k es la constante dieléctrica de la red huésped.

Blasse mostró que el término $\left(\frac{\mathbf{e}}{k^{\frac{1}{2}}\mathbf{e}_0}\right)^4$ podría igualarse a la unidad sin introducir

un error significativo en los cálculos, de manera que la razón de transferencia se puede re-escribir como:

$$W_{SA}^{DD} = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_A}{4pR_{SA}^6 n^4 t_S^0} \int \frac{F_s(E)F_A(E)}{E^4} dE \quad (3.2a)$$

$\int \frac{F_s(E)F_A(E)}{E^4} dE$ es la integral de traslape entre la banda de emisión normalizada del ion sensor y la banda absorción normalizada del activador ambas funciones dadas en unidades de energía. Así que se cumple que $\int F_s(E)dE = \int F_A(E)dE = 1$. La mayoría de estas bandas traslapadas satisfacen la mejor condición de resonancia. A mayor traslape corresponde un valor grande en la integral de la expresión (1) y por lo tanto implica una probabilidad de mayor razón de transferencia de energía. Si las bandas no se traslapan, la transferencia de energía no es posible [42]. Debe tenerse presente que en algunas situaciones físicas especiales, el ion sensor puede ser igual al ion activador. Bajo estas circunstancias la ecuación (1) relaciona la razón de probabilidad de transferencia de energía entre sensor-sensor. Para introducir la distancia crítica de transferencia R_C la ecuación (3.2a) se puede expresar como:

$$W_{SA}^{DD} = \left(\frac{R_C}{R_{SA}}\right)^6 \frac{1}{t_S^0} \quad (3.2b)$$

en donde:

$$R_C^6 = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_A}{4pn^4} \int \frac{F_s(E)F_A(E)}{E^4} dE \quad (3.3)$$

La distancia crítica de transferencia de energía desde ion sensor al ion activador (R_C) es definida como la distancia para la cual la razón de transferencia es igual a la probabilidad de emisión radiativa del ion sensor, es decir; la distancia para la cual:

$$W_{SA} t_S^0 = 1 \quad (3.4)$$

Por lo tanto, dentro del tiempo de decaimiento de la emisión del sensor únicamente aquellos iones activadores que estén dentro de R_C serán sensitizados. Los datos experimentales necesarios para calcular R_C están contenidos en la ecuación (3.3), para lo cual se requiere integrar la función de absorbancia de la transición óptica de la emisión del ion sensor (F_S) y la función de absorción del ion activador (F_A).

Expresiones similares a la ecuación (3.1a) pueden ser derivadas para la transferencia de energía con otros tipos de interacciones. En el caso de interacciones de tipo dipolo-cuadrupolo (DQ), cuadrupolo-cuadrupolo (QQ) y de intercambio electrónico, las razones de transición en estas interacciones se encuentran relacionadas por la razón de transición dipolo-dipolo por las siguientes ecuaciones:

$$W_{SA}^{DQ} = \left(\frac{I_D}{R_{SA}} \right)^2 \left(\frac{f_q}{f_d} \right) W_{SA}^{DD} \quad (3.5)$$

$$W_{SA}^{QQ} = \left(\frac{I_D}{R_{SA}} \right)^4 \left(\frac{f_q}{f_d} \right)^2 W_{SA}^{DD} \quad (3.6)$$

en donde λ_D es la longitud de onda de emisión central para el sensor, f_q y f_d son las constantes de oscilador dipolar eléctrica y cuadrupolar eléctrica para el

activador. Las ecuaciones anteriores (3.1a, 3.5 y 3.6) se pueden expresar definiendo la distancia crítica R_C como la distancia dentro de la cual la razón de transferencia de energía es mayor que la transición espontánea, lo que se puede expresar como:

$$W_{SA} = \left(\frac{R_C}{R} \right)^n \frac{1}{t_s^0} \quad (3.7)$$

con $n=6$ para interacciones dipolo-dipolo, $n=8$ para interacciones tipo dipolo-cuadrupolo y $n=10$ para las cuadrupolo-cuadrupolo. Considerando las ecuaciones 3.5, 3.6 y 3.7 las distancias críticas quedan expresadas como:

$$R_C^6(DD) = \frac{3h^4 c Q_A}{64 p^5 n^4} \int \frac{F_S F_A}{E^4} dE \quad (3.8)$$

$$R_C^8(DQ) = \left(\frac{I}{R} \right)^2 \left(\frac{f_d}{f_q} \right) R_C^6 \quad (3.9)$$

$$R_C^{10}(DQ) = \left(\frac{I}{R} \right)^4 \left(\frac{f_d}{f_q} \right)^2 R_C^6 \quad (3.10)$$

La razón de transferencia de energía desde un ion sensor a un ion activador por una interacción de súper intercambio electrónico también fue obtenida por Dexter, expresándola como sigue [43]:

$$W_{SA}^{inter} = \frac{2p}{h} Z^2 \int F_S(E) F_A(E) dE \quad (3.11)$$

en donde Z esta dada por $\exp(-2R/L)$ y L es el promedio de radio efectivo de Bohr. Para los estados excitados y desexcitados del sensor y activador, la integral es conocida como la integral de intercambio para los iones sensor y aceptor. Desafortunadamente la cantidad Z , no puede ser derivada de mediciones ópticas.

Es importante notar, que ni la razón de transferencia de energía ni la distancia de interacción pueden ser calculadas con precisión para un mecanismo de interacción de intercambio, ambas cantidades son fuertemente dependientes de la integral de traslape de las funciones de onda involucradas de la interacción electrónica de los iones sensor y activador. Esto hace importante utilizar las expresiones exactas para las funciones de onda las cuales no se conocen para las impurezas sensor y activador.

Los estudios experimentales de transferencia de energía frecuentemente involucran una exploración de la intensidad luminiscente de sensor y el tiempo de decaimiento como una función de la concentración entre el sensor y activador. La observación de la evolución del tiempo de decaimiento del sensor luminiscente, previa su respectiva excitación; proporciona adicionalmente características de provecho para identificar los mecanismos de relajación por transferencia de energía entre los iones sensor y activadores. La curva de decaimiento de la emisión del ion sensor ha sido discutida teóricamente por varios investigadores [44], la probabilidad de decaimiento del sensor es entonces ahora formulada por la probabilidad de emisión radiativa y la probabilidad de transferencia, como:

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{t_s^0} + W_{SA} \quad (3.12)$$

en donde t_s^0 es el tiempo intrínseco de decaimiento del ion sensor en ausencia del ion activador, W_{SA} es la razón de transferencia de energía desde el ion sensor al activador [45, 46].

3.3 El átomo en presencia de otros átomos

Cuando se habla de los niveles de energía y las transiciones para el caso de átomos, sin considerar sus alrededores, a tal aproximación corresponde el esquema del ión libre en el que los átomos se encuentran a distancias mucho

mayores que sus radios atómicos. Este esquema es propio de gases a altas temperaturas, los cuales de hecho fueron los primeros en estudiarse.

En estado condensado, ya sea líquido o sólido los átomos se encuentran ligados, interactuando fuertemente entre sí. Cuando un ion se encuentra inmerso en un sólido, la interacción con los iones ligandos produce el campo cristalino. El efecto de éste en el espectro del ión libre es el siguiente: los niveles de energía son desdoblados, según la intensidad del campo cristalino, rompiendo parcialmente por efecto Stark la degeneración. Las transiciones establecidas en aproximación de acoplamiento intermedio o de Russell-Saunders son alteradas debido a la mezcla de estados producida por la interacción. La perturbación producida por el campo cristalino puede llegar a mezclar estados pertenecientes a distintas configuraciones y distintos valores del momento angular J alterando las reglas y las intensidades de transición. Las vibraciones de los iones ligandos producen una densidad de fonones característica de la red, y pueden forzar transiciones no radiativas por absorción o por emisión de fonones.

Las evidencias más notables de la interacción ion - red son:

- a) La presencia de líneas espectrales que no existen en los espectros del ion libre y cuyo origen nace de transiciones que se hacen permitidas por interacción ion red
- b) La dependencia, tanto de la posición de los niveles de energía como del ancho de banda, y de la temperatura.
- c) Como ya se menciona existen transiciones no radiativas que son explicadas por la interacción del ion con uno o varios fonones. Puede ocurrir que el ion en un estado excitado se relaje a un estado de menor energía con emisión de fonones o que encontrándose en un estado sea excitado por la correspondiente absorción de fonones [47].

3.4 Efecto de la red sobre los niveles de energía.

El efecto del campo cristalino se deja sentir intensamente en aquellos átomos cuyos electrones participantes de la transición se encuentran en la capa externa. Si la capa es interna, la interacción electrón–electrón es más fuerte que la interacción electrón–ligando y por lo tanto, la aproximación de ion libre resulta un esquema apropiado para su descripción. Para electrones de la capa externa el desdoblamiento producido por el campo cristalino puede discutirse, al menos cualitativamente, en el marco de la teoría electrostática del campo cristalino. La solución para un electrón incluye una parte angular y una parte radial, la parte radial depende del potencial cristalino total que actúa sobre el electrón, mientras que la parte angular corresponde a los armónicos esféricos o a una combinación lineal conveniente de ellos. En el siguiente tabla no. 1 se muestran los orbitales correspondientes a la parte angular para los electrones s, p y d. El desdoblamiento de los niveles de energía es producido por la interacción de los orbitales con los ligandos vecinos al ion.

	(a)		(b)
Orbital	O_h	Término	O_h
s	a_{1g}	S	A_{1g}
p	t_{1u}	P	T_{1g}
d	e_g+t_{2g}	D	E_g+T_{2g}
f	$a_{2u}+t_{1u}+t_{2u}$	F	$A_{2g}+T_{1g}+T_{2g}$
g	$a_{1g}+e_g+t_{1g}+t_{2g}$	G	$A_{1g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$
		H	$E_g+2T_{1g}+T_{2g}$
		I	$A_{1g}+A_{2g}+E_g+T_{1g}+2T_{2g}$

Tabla (1). Desdoblamiento por un campo cristalino octaédrico:

(a) para orbitales s,p,d y f;

(b) para términos atómicos.

Como se puede observar, en un campo correspondiente a una estructura con simetría octaédrica, los orbitales s permanecen invariantes ante la presencia del campo; los orbitales p, por la simetría, siguen conservando su degeneración, los d son desdoblados en dos niveles: uno doblemente degenerado (e_g), correspondientes a las funciones $d_{2z^2-x^2-y^2}$ y $d_{x^2-y^2}$ y un nivel triplemente degenerado (T_{2g}) de las funciones d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , por último el orbital f se desdobra en un nivel no degenerado (a_{2u}) correspondiente a una función $f_{x, y, z}$, un nivel (t_{1u}) de f_x^3 , f_y^3 y f_z^3 , y un nivel triplemente degenerado (t_{2u}) correspondiente a las funciones restantes.

La notación más usada para designar los niveles desdoblados por el efecto del campo cristalino se debe a Mulliken y consiste en lo siguiente: se denota por (a) los niveles no degenerados asociados a una función simétrica respecto a una rotación $2\pi/n$ del eje principal de simetría; por b, los niveles no degenerados asociados a una función antisimétrica; por (e) los niveles doblemente degenerados y por t, los triplemente degenerados. Cuando un grupo es simétrico respecto a un centro de inversión, al nivel se le denota por un subíndice g (gerade) y, si es antisimétrico por el subíndice u (ungerade).

Para los átomos con varios electrones equivalentes, debido a que cada multiplete se caracteriza por un momento angular L, cabe esperar que la función de onda total del término tenga las mismas propiedades angulares y de simetría que los orbitales unielectrónicos del mismo número cuántico orbital. Para los átomos, la notación es equivalente a la formulada para los niveles unielectrónicos, solo que la degeneración es especificada por letras mayúsculas. En la tabla anterior, se muestra el desdoblamiento por el efecto del campo cristalino cuando un átomo con un electrón externo d se encuentra en una estructura octaédrica. A la distancia entre los niveles desdoblados se le denota por Dq y es una medida de la intensidad del campo cristalino [48].

3.5 Transiciones prohibidas.

Existen fundamentalmente dos reglas de selección en las transiciones electrónicas de los átomos: la regla de espín o multiplicidad y la de paridad de Laporte. La primera está invalidada en átomos pesados debido a que la intensa interacción espín – órbita mezcla estados de distinto espín en los propios del esquema de acoplamiento intermedio. La segunda, se invalida por efecto de la perturbación del campo cristalino que rodea al ion cuando éste se encuentra incorporado en una red. Un caso particularmente interesante resulta como consecuencia de las alteraciones que el campo cristalino produce en las reglas de selección de las transiciones entre los estados de la misma configuración, las cuales se encuentran prohibidas por la regla de paridad de Laporte. Este tipo de transiciones son de suma importancia en la espectroscopia. A ellas pertenecen las débiles bandas $d \rightarrow d$ en los metales de transición y las $f \rightarrow f$ en el grupo de las tierras raras trivalentes. Esta aparente violación a la regla de paridad es debida al campo cristalino que produce perturbaciones mezclando estados de distinta paridad dentro de los de paridad definida.

Un caso en que se aplican las modificaciones introducidas por la acción del campo cristalino es el de los iones pertenecientes al grupo de las tierras raras. Los electrones no contenidos en capas llenas para la serie de los lantánidos son electrones equivalentes concernientes a la configuración $4f^N$. Los niveles de menor energía corresponden a estados pertenecientes a esta configuración. Las transiciones dipolares eléctricas entre estos estados se encuentran prohibidas por la regla de paridad de Laporte, por lo que idealmente se esperaría observar únicamente transiciones dipolares magnéticas y cuadrupolares eléctricas. La evidencia experimental nos dice que esto no es así. De hecho ciertas transiciones son observadas entre estados de la misma configuración. 4f.

3.6 Metales de transición.

Los iones metálicos de transición tienen la configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^n$, en donde n varía de 1 a 10, cuando n es diferente de 10; son iones ópticamente activos. La configuración $(3d^n)$ en un número de estados $^{2S+1}L_J$ en el caso de un ión libre. Cuando el ion metálico de transición se encuentra en un material huésped, suponemos que el campo cristalino de los aniones sobre el ión es estático. El efecto de este campo sobre los electrones 3d es del mismo orden de magnitud que la energía de interacción electrostática entre los electrones (campo cristalino de magnitud intermedia), y ambos son mucho mayores que la energía espín-órbita la cual es despreciable.

Tanabe y Sugano resolvieron las ecuaciones para la energía de los términos que aparecen en un campo cristalino de magnitud intermedia, usando el esquema de campo intenso para todas las configuraciones d^n . Estos diagramas se aplican a complejos octaédricos. La energía del estado fundamental se toma sobre el eje de las abscisas, con su respectivo término de acoplamiento Russell-Saunders representado al eje de las ordenadas. Sobre el eje de las abscisas se tabulan los valores del campo cristalino Δ normalizado por el parámetro B de Racah, quedando en unidades de $[Dq/B]$.

En la figura 3.3 se muestra el esquema de los niveles de energía del ión de Mn^{2+} , el cual tiene una configuración d^5 .

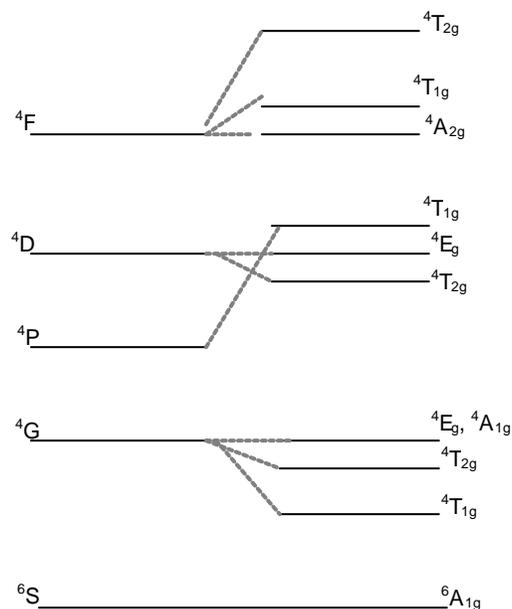


Figura 3.3 Niveles de energía del Mn²⁺ libre y en un campo cristalino de simetría octaédrica.

El nivel fundamental es un estado ⁶S, el cual es totalmente simétrico, y por no ser orbitalmente no degenerado no puede desdoblarse. Los cuatro primeros niveles excitados corresponden a estados cuádrupletes de espín y por lo tanto, las transiciones en el ión de Mn²⁺ son prohibidas por la regla de selección de espín. También las transiciones d→d son prohibidas por las reglas de simetría (regla de Laporte), dado que no implican cambio en el comportamiento respecto a la inversión del electrón, es decir; son de la misma paridad. Las transiciones de absorción del ión del Mn²⁺ en un campo de simetría octaédrica son improbables, dando lugar a bandas débiles o poco intensas. Sin embargo, estas transiciones ópticas tienen alguna justificación. Ya sea por transiciones dipolares magnéticas, por que los iones se encuentran en un sitio que carece de simetría de inversión (con eigenestados de paridad mixta, y por lo consiguiente pueden ocurrir transiciones dipolares eléctricas), porque se presenten transiciones d-d parcialmente permitidas debido a una mezcla de las partes vibracionales y electrónicas de la función de onda [49]. Es común que el manganeso divalente tenga emisión luminiscente de bandas anchas ya que depende fuertemente de la

matriz en que este alojado. Además, dependiendo de su coordinación, la emisión de Mn^{2+} puede estar acoplada en el intervalo azul-verde (~ cerca de 510 nm.) si se encuentra en una coordinación tetraédral (en un campo cristalino débil) ; y hasta el lejano rojo (650 nm) si se encuentra en una coordinación octaédral (en un campo cristalino fuerte). Su tiempo de decaimiento comprendido en el rango de milisegundos y esto es una ventaja para reducir el parpadeo en lámparas de iluminación.

3.7 Iones del grupo de las tierras raras.

Los iones pertenecientes al grupo de las tierras raras comprenden dos series: la de los lantánidos que corresponden a los elementos con número atómico que van desde el 57 (el lantano) hasta el 71 (lutecio), y la de los actínidos que incluye desde el (actinio) con un número atómico 89 hasta el (lawrencio) con número atómico 103. Las tierras raras de los lantánidos corresponden a la configuración cerrada del xenón $[Xe(K, L, M, N)5s^2, 5p^6]$, más la consecutiva adición de electrones en la subcapa $4f^n$. El estado natural de los iones de las tierras raras es el trivalente; sin embargo debido a que algunos de estos iones presentan energías de oxidación y reducción relativamente bajas, algunos compuestos presentan además, las siguientes valencias: Ce^{4+} , Pr^{4+} , Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tb^{4+} , e Yb^{2+} . Los elementos lantánidos tienen propiedades muy similares entre sí. La diferencia en el número de electrones de la capa interna $4f$ hace que sus propiedades químicas sean muy parecidas. Hoy en día, a la luz del cúmulo de evidencias espectroscópicas existentes y de las teorías para explicarlas es posible entender procesos como son: posición de los niveles, transiciones entre los niveles e interacción de los fonones de la red.

El estudio espectroscópico de las tierras raras trivalentes es importante debido fundamentalmente a las siguientes razones:

- a) sus transiciones se llevan a cabo en el espectro visible y ultravioleta.
- b) Las bandas de emisión y de absorción, correspondientes a las transiciones $f \rightarrow f$, son estrechas.
- c) Las posiciones de las bandas son poco sensibles a la red del material huésped.
- d) Las vidas medias son relativamente largas y la alta densidad de niveles de energía que tienen hace que se presenten absorciones y excitaciones casi en cualquier longitud de onda del intervalo UV-visible.

En los últimos años el uso de iones pertenecientes al grupo de las tierras raras ha desempeñado un papel fundamental en ciertas aplicaciones tecnológicas y ha sido una poderosa herramienta en la investigación de la estructura microscópica de la materia condensada.

Otro campo de desarrollo de mucha actualidad es el de la conversión de la luz de baja energía en luz de alta energía (lo que se ha dado en llamar conversión infrarrojo-visible).

En el campo de la investigación científica los iones del grupo de las tierras raras son usados para obtener información acerca de las propiedades del campo cristalino que rodea al ion. Esto permite investigar la estructura microscópica de la matriz cristalina. En particular el fenómeno de transferencia de energía entre iones de tierras raras cobra un gran interés, la transferencia de energía no radiativa del tipo resonante multipolar eléctrico es de corto alcance. La razón de transferencia de energía es críticamente dependiente de la posición que guardan entre sí los iones. Esta situación presenta la posibilidad de monitorear el tipo y las posiciones preferenciales de defectos producidos en redes por impurezas incorporados en la red.

3.8 Espectro de los iones lantánidos.

Los iones trivalentes de las series de los lantánidos manifiestan bandas angostas y poco intensas (con constantes de intensidad oscilador del orden 10^{-6}). Estas bandas corresponden a transiciones intraconfiguracionales $4f \rightarrow 4f$, situadas fundamentalmente en la región visible. Además manifiestan bandas anchas e intensas (con constantes de intensidad de oscilador del orden de 10^{-1}) situadas en la región ultravioleta. De acuerdo con su naturaleza, estas últimas bandas se pueden dividir en 2 tipos:

1. Las comúnmente conocidas como interconfiguracionales $4f \rightarrow 5d$ originadas por transiciones electrónicas de la capa $4f$ a la capa $5d$ o $5g$.
2. Las comúnmente conocidas como de transferencia de carga, originadas por transiciones de electrones que inicialmente están localizados en los iones ligandos transitando a la capa $4f$.

El ancho de las bandas intraconfiguracionales es del mismo orden que el desdoblamiento Stark, esto es 10^2cm^{-1} . Sus posiciones no dependen de la naturaleza de los alrededores por corresponder a estados internos del ion lantánido. El ancho de las bandas interconfiguracionales es del orden de algunos miles de cm^{-1} y sus características se encuentran estrechamente relacionados con la naturaleza de amarre entre los iones que constituyen el sistema.

3.9 Niveles de energía de la configuración $4f^n$.

En la figura 3.4 se muestran los niveles pertenecientes a la configuración $4f^n$ para la serie de lantánidos trivalentes. La posición de los niveles de energía corresponden a la aproximación de acoplamiento intermedio en el que la interacción electrostática es del mismo orden que la de tipo espín-órbita. Debido a que los estados $4f$ pertenecen a una capa interna, la interacción de campo

cristalino es débil. Las transiciones entre estos niveles caen en el intervalo visible del espectro, el orden del espaciamiento entre los niveles esta dado por:

- a) La aproximación de campo central produce niveles de energía asociados a configuraciones distintas, del orden de 10^5 cm^{-1} .
- b) La interacción electrostática entre los electrones desdobra los niveles determinados en la aproximación de campo central en niveles identificados por los términos ^{2S+1}L con las separaciones del orden 10^4 cm^{-1} .
- c) La interacción espín-órbita desdobra los niveles ^{2S+1}L en $^{2S+1}L_J$ con separaciones del orden 10^3 cm^{-1} .
- d) La degeneración en M_J es parcial o totalmente destruida por el campo cristalino debido al efecto Stark, con separaciones del orden de 10^2 cm^{-1} .

La posición de los niveles se puede describir por medio de cuatro parámetros fenomenológicos; tres llamados coeficientes de Slater, asociado a los términos SL, y uno más descrito por el desdoblamiento espín-órbita, ver figura 3.5 [50].

Energy ($\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$)

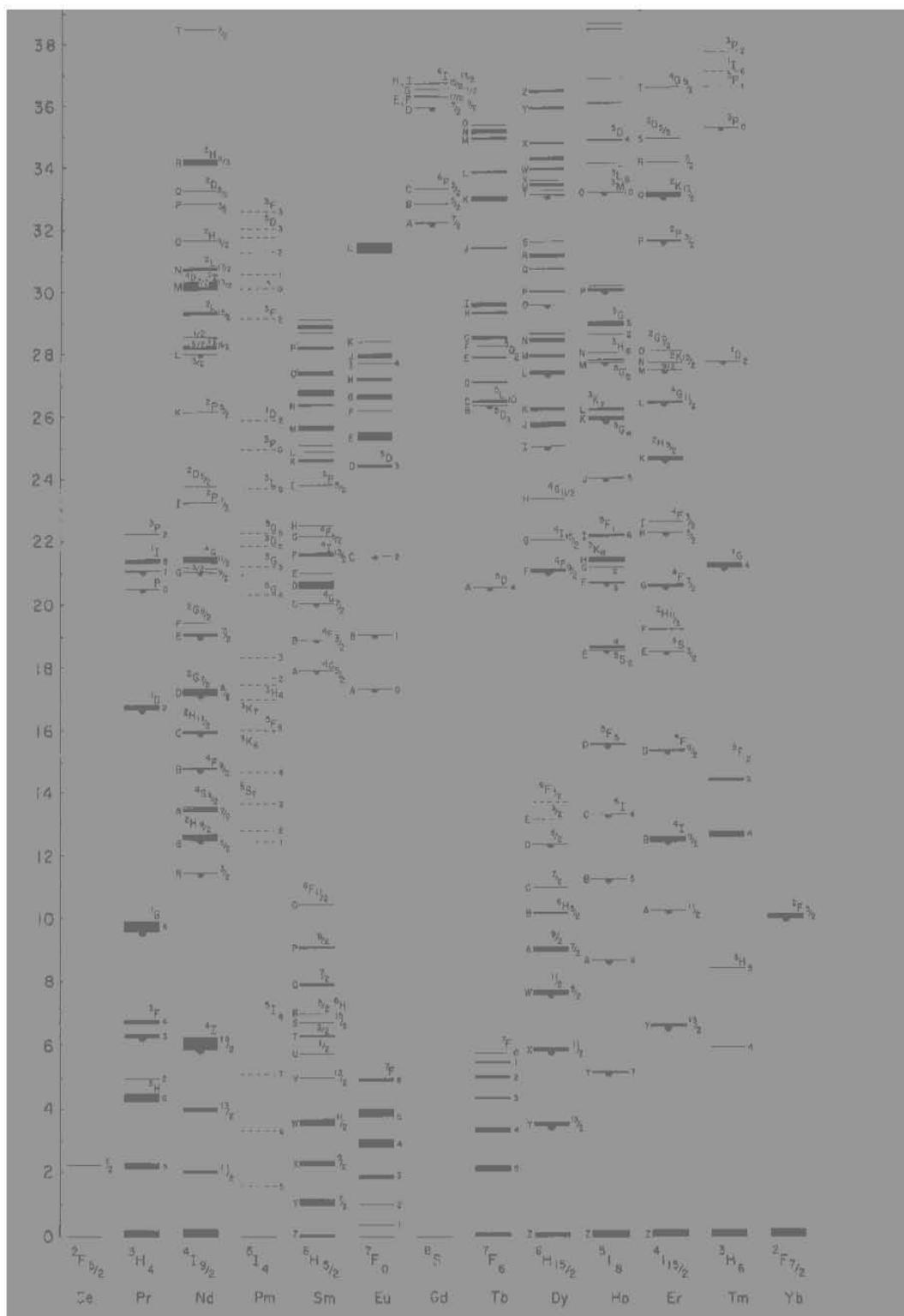


Figura 3.4. Niveles de energía para los lantánidos trivalentes, este diagrama fue obtenido por Dieke (1968) en iones de LaCl_3 .

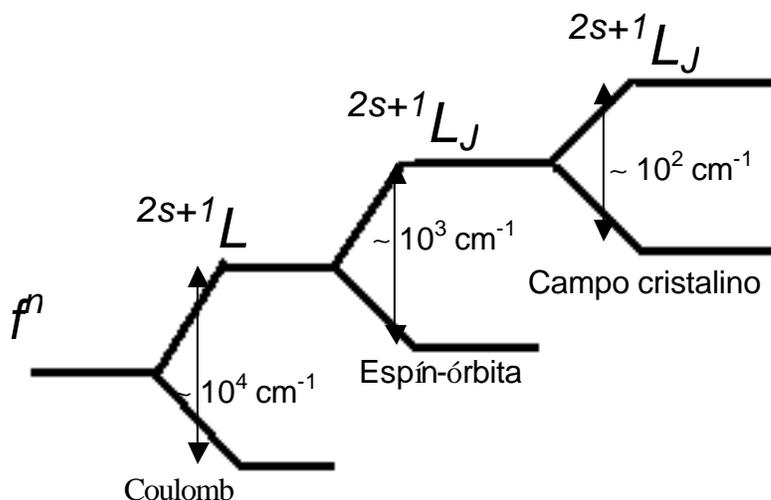


Figura 3.5. Desdoblamiento de los niveles por la diversas interacciones en los lantánidos trivalentes.

Los espectros ópticos de los iones de las tierras raras trivalentes están compuestos por transiciones entre los niveles de la configuración $4f$. Las transiciones dipolares eléctricas están prohibidas por la regla de paridad de Laporte. La presencia del campo cristalino, sin embargo permite transiciones de este tipo y su probabilidad es del orden de 10^{-6} . Las transiciones dipolares magnéticas intraconfiguracionales están permitidas por la regla de paridad de Laporte y su probabilidad es del orden de 10^{-8} . Estas transiciones se presentan con intensidades muy bajas en los espectros obtenidos experimentales.

Capítulo 4.

Técnicas de Caracterización.

“La experiencia es la raíz de la verdadera ciencia”

Leonardo da Vinci.

4.1 Técnica de difracción de rayos-x.

Introducción

Elaborado el material en el laboratorio, el siguiente paso consiste en la caracterización de sus propiedades; dos de las más importantes son la estructura cristalina y la composición química. En general, conocer la estructura de un material y su composición elemental ya sea por difracción de rayos x o por microscopia electrónica, respectivamente, permite establecer una correlación, entre estas características y los parámetros de depósito involucrados. El conocimiento de la estructura cristalina y la composición química de un material lo vuelve accesible para variar sus propiedades provechosamente; por ejemplo, impurificándolo con otros elementos para inducirle otras características específicas tales como la luminiscencia.

La difracción es un fenómeno ondulatorio basado en la interferencia de las ondas que son dispersadas por los átomos de un material. Para observar la difracción en los sólidos debemos utilizar ondas cuya longitud de onda sea menor que el espaciado entre los átomos del material. La separación entre átomos en una red cristalina así como las dimensiones de los átomos son del orden de ángstrom (Å), de ahí que tengamos que utilizar rayos X para estudiar los materiales.

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva indispensable para el estudio de todo tipo de materiales, pero especialmente cuando hablamos de películas delgadas. Su utilidad es múltiple, nos permite conocer qué compuestos y qué estructuras cristalinas hemos obtenido, medir el grosor de las películas, y también determinar aproximadamente el tamaño de los granos cristalinos [51].

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda va desde unos 10 nm hasta 0,001 nm. Cuanto menor es la longitud de onda de los rayos X, mayores son su energía y poder de penetración. Los rayos de mayor longitud de onda, cercanos a la banda ultravioleta del espectro electromagnético, se conocen como rayos X blandos; los de menor longitud de onda, que están más próximos a

la zona de rayos gamma o incluso se traslapan con ésta, se denominan rayos X duros. Los rayos X formados por una mezcla de muchas longitudes de onda diferentes se conocen como rayos X blandos, para diferenciarlos de los rayos X monocromáticos, que tienen una única longitud de onda. Tanto la luz visible como los rayos X se producen a raíz de las transiciones de los electrones atómicos de una órbita a otra. La luz visible corresponde a transiciones de electrones externos y los rayos X a transiciones de electrones internos. En el caso de la radiación de frenado o *bremsstrahlung*, se producen por el frenado de electrones libres que atraviesan un campo eléctrico intenso [52].

Si se analizan los rayos X emitidos con un espectrómetro de rayos X, se encuentran ciertas líneas definidas superpuestas sobre el espectro continuo; estas líneas, conocidas como rayos X característicos, corresponden a longitudes de onda que dependen exclusivamente de la estructura de los átomos del blanco. En otras palabras, un electrón de alta velocidad que choca contra el blanco puede hacer dos cosas: inducir la emisión de rayos X de cualquier energía menor que su energía cinética o provocar la emisión de rayos X de energías determinadas, que dependen de la naturaleza de los átomos del blanco.

Los rayos X pueden difractarse al atravesar un cristal, o ser dispersados por él, ya que el cristal está formado por redes de átomos regulares que actúan como redes de difracción muy finas. Los diagramas de interferencia resultantes pueden fotografiarse y analizarse para determinar la longitud de onda de los rayos X incidentes o la distancia entre los átomos del cristal, según cuál de ambos datos se desconozca. Los rayos X también pueden difractarse mediante redes de difracción rayadas si su espaciado es aproximadamente igual a la longitud de onda de los rayos X.

En la figura 4.1 los rayos marcados a_1 al a_3 representan un haz de rayos-X paralelos. La línea AA muestra una onda de este haz, en donde todos los rayos están en fase. La línea BB se traza perpendicular a los rayos reflejados por los átomos en una dirección tal que el ángulo de incidencia iguala al ángulo de

reflexión. Como BB queda a la misma distancia desde la onda frontal AA cuando se mide a lo largo de cualquier rayo, todos los puntos sobre BB deben estar en fase. En consecuencia, es una onda frontal, y la dirección de los rayos reflejados es una dirección de interferencia constructiva.

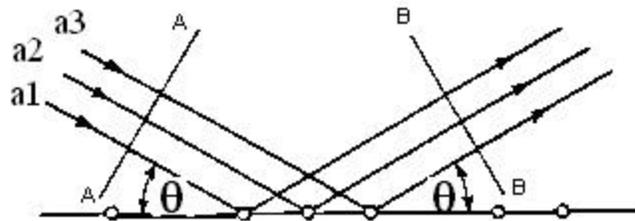


Figura 4.1. Un haz de rayos-X es reflejado con interferencia constructiva cuando el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión.

4.2 La ley de Bragg.

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

Cuando los rayos-X golpean un cristal, el haz es reflejado no sólo por los átomos de la capa superficial, sino por los átomos bajo la superficie hasta una profundidad considerable. En la figura 4.2 se muestra una haz de rayos-X que se refleja desde dos planos reticulares paralelos. En un caso real, el haz sería

reflejado no desde dos planos reticulares justamente, sino desde un gran número de planos paralelos.

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

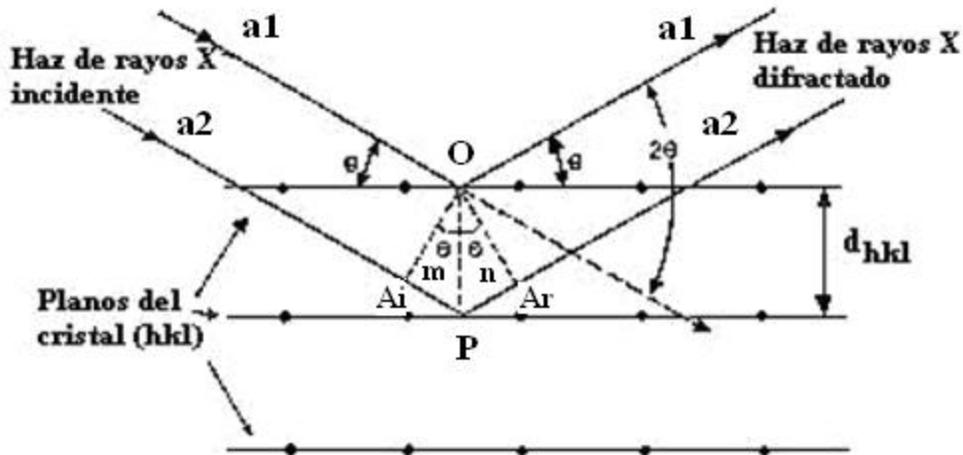


Figura 4.2. Esquema que ilustra la ley de Bragg.

Los puntos o y m , que quedan sobre esta onda frontal, deben estar en fase, la línea oA_r se traza perpendicular a los rayos reflejados a_1 y a_2 , y la condición para oA_r para ser frontal es que los rayos reflejados deben estar en fase en los puntos o y n . Esta condición sólo puede ser satisfecha si la distancia mpn iguala a un múltiplo de una longitud de onda completa, esto es, es igual a λ o 2λ o $3\lambda \dots n\lambda$ en donde λ es la longitud de los rayos-X y n un número arbitrario.

En la figura 4.2 se muestra que ambas distancias mp y pn son iguales a $d \sin \theta$. La distancia mpn es, por consiguiente, $2d \sin \theta$, por lo que se obtiene una expresión matemática para ley de Bragg [53].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

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

λ = longitud de onda en angstrom,

d = distancia interplanar en angstrom,

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

Cuando se satisface la relación anterior, están en fase los rayos reflejados a_1 a_2 y resulta una interferencia constructiva. Además, los ángulos a los cuales ocurre la interferencia constructiva, se definen en forma muy aguda porque las reflexiones se originan sobre miles de planos reticulares paralelos.

El estudio de los rayos X ha desempeñado un papel primordial en la física teórica, sobre todo en el desarrollo de la mecánica cuántica. Como herramienta de investigación, los rayos X han permitido confirmar experimentalmente los modelos cristalográficos. Utilizando métodos de difracción de rayos X es viable identificar las sustancias cristalinas y determinar su estructura. Casi todos los conocimientos actuales en este campo se han obtenido o verificado mediante análisis con rayos X.

Mediante estos métodos es posible identificar sustancias químicas y determinar el tamaño de partículas ultramicroscópicas. Los elementos químicos y sus isótopos pueden identificarse mediante espectroscopia de rayos X, que determina las longitudes de onda de sus espectros de líneas característicos. Varios elementos fueron descubiertos mediante el análisis de espectros de rayos X.

En las mediciones con rayos X se hacen barridos de la intensidad del haz difractado frente al ángulo de incidencia del haz con la muestra. Los máximos de intensidad de estos diagramas nos permiten identificar el material que tenemos y su estructura cristalina, puesto que un máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde a una distancia característica entre átomos del material. Los espectros de difracción de un material cristalino también nos permiten determinar el tamaño de grano (L) a partir de la fórmula de Scherrer:

$$L = \frac{0.9\lambda}{b \cos \theta} \quad (4.2)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, b es la anchura media del pico analizado y θ el ángulo de la misma [54].

4.3 Método de Polvos

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

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

Los rayos difractados se pueden detectar, ya sea rodeando la muestra con una película fotográfica (método de Debye-Scherrer y método de Guinier) o por un detector como un contador Geiger, conectado a un graficador [55].

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

Para evitar la orientación preferente de la muestra, ésta se somete a una rotación y así se elimina una posición simétrica.

Existe un sistema de colimadores entre el tubo de rayos-X y la muestra, también entre ésta y el detector. Para obtener reflexiones bien definidas se usa un haz monocromático.

Generalmente se utiliza la intensa radiación K_{α} , la cual puede aislarse del espectro por medio de un filtro de radiación. Se colocan dos monocromadores, uno entre el tubo de rayos-X y la muestra (monocromador primario) y otro entre la muestra y el detector (monocromador secundario).

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

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

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

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

El estándar interno se mezcla con la muestra. El factor de corrección, se obtiene de las discrepancias entre los valores observados y los valores reales de d , del

estándar. Para medidas de intensidades relativas, el equipo utilizado, cuenta con computadora integrada y diversos programas para cuantificarlas.

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

Para la identificación de los compuestos cristalinos, se utiliza el "Powder Diffraction File" (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swathmore, USA) conocido como el archivo JCPDS, el cual contiene los patrones de polvos de cerca de 35,000 materiales y cada año el archivo crece en un promedio de 2,000 nuevas tarjetas. Una tarjeta muestra valores, en forma decreciente, de las distancias interplanares de las líneas de difracción, las correspondientes intensidades relativas y los índices de Miller, además de los datos de la radiación empleada, parámetros cristalográficos, algunas propiedades físicas del compuesto, fórmula, nombre químico y la información bibliográfica. En equipos que cuentan con computadora integrada, la búsqueda se facilita utilizando los programas adecuados. Así es posible identificar un compuesto midiendo su patrón de polvos entre 5 y 30 minutos dependiendo de la velocidad de barrido [56].

4.4 Microscopía electrónica de barrido. (MEB)

La microscopía electrónica es una de las técnicas con mayor aplicación en la Física, en las Ciencias Biológicas y en la Ciencia de Materiales. Esto se debe principalmente a que nos permite obtener información sobre la forma, medida y distribución de entidades microestructurales como son, por ejemplo:

- a) los precipitados
- b) los defectos cristalinos
- c) las transformaciones de fase

d) la estructura atómica de los materiales, etc.[57, 58, 59]

Las principales ventajas del MEB son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de foco que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. La técnica ha sido perfeccionada con las facilidades derivadas de la digitalización y tratamiento de las imágenes.

Se puede concluir que el MEB es un instrumento muy versátil, que resulta útil en el estudio de las características morfológicas y topográficas de los sólidos.

Los componentes básicos del MBE son: un cañón de electrones, en el cual se generan el haz de electrones que constituyen la fuente de iluminación del sistema; un sistema de lentes para reducir la sección transversal del haz electrónico y que además lo enfoca sobre la muestra; las bobinas de barrido, que se encargan de realizar el barrido sobre la muestra; un sistema de detección de electrones, formando un centellador más un tubo fotomultiplicador, un monitor o tubo de rayos catódicos (TRC) en donde se despliega la imagen electrónica asociada a todos ellos. La figura 4.3 muestra un diagrama esquemático de los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido.[60]

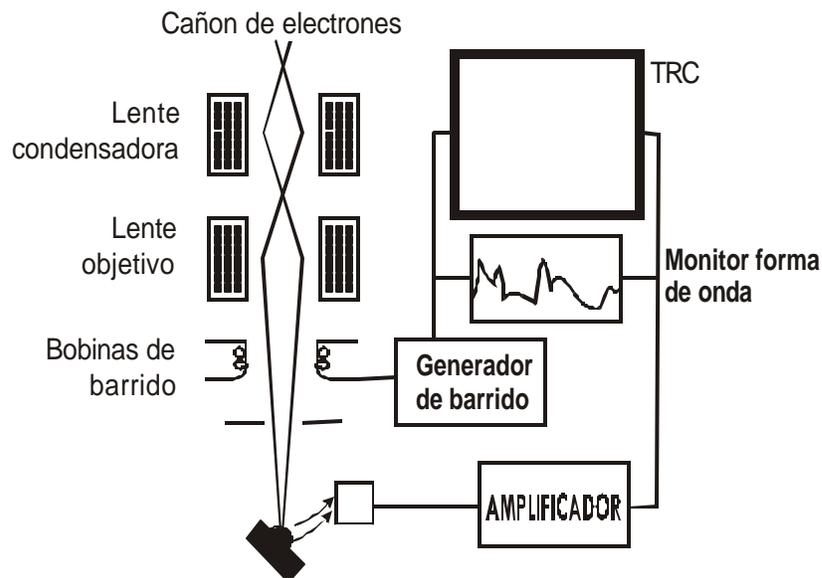


Figura 4.3. Diagrama esquemático de un MEB.

La función del cañón de electrones es proporcionar una corriente estable y de gran magnitud en un fino haz de electrones. Se han utilizado distintos tipos de cañones en los MEBs. Estos cañones varían en cantidad en función de la corriente que ellos pueden producir, en el tamaño de la fuente de electrones, en la estabilidad de la corriente emitida y su tiempo de vida.

La fuente comúnmente utilizada en el cañón de electrones es el filamento de tungsteno de emisión termoiónica; aunque los filamentos de hexaboruro de lantano (LaBa_6) y de emisión de campo ofrecen un mejor funcionamiento. La emisión termoiónica ocurre cuando se suministra una cantidad de calor suficiente al emisor, de tal manera que los electrones puedan rebasar la barrera de energía impuesta por la función de trabajo del material (E_w).

Cuando el material del filamento es calentado, una fracción de electrones en el nivel de Fermi adquiere suficiente energía para alcanzar la energía E_w , escapando así del material. E_w representa la energía necesaria para arrancar un electrón del material y E_F representa la energía de Fermi definida como la energía del nivel ocupado más alto en el metal.

La densidad de corriente catódica J_c obtenida a partir de un emisor por emisión termoiónica está dada por la ecuación de Richardson.

$$J_c = A_c T^2 \exp(-E_w/kT) \quad (4.3)$$

en donde A_c es una constante, T es la temperatura de emisión en Kelvin, E_w es la función de trabajo del material y k es la constante de Boltzmann. Dado que es deseable que el cañón opere a la menor la temperatura posible para evitar la evaporación del filamento, se requieren materiales con baja función de trabajo y que produzcan una alta densidad de corriente a temperaturas por debajo de su punto de fusión, como el tungsteno.

El cañón de electrones más común (triodo) consta de tres componentes: un filamento de tungsteno que sirve como cátodo, el cilindro wehnelt o rejilla, y el ánodo.

El filamento típico es un alambre de tungsteno en forma de “V” que es calentado resistivamente, haciendo pasar una corriente eléctrica a través de él. Durante la operación, el filamento se mantiene a un potencial negativo, emitiendo electrones cuando este alcanza la temperatura de operación. Estos electrones emitidos termoiónicamente desde el filamento son acelerados hacia el ánodo, formando un haz electrónico de alta energía que es emitido a través de un orificio circular hacia la columna del microscopio.

La adición de una rejilla o cilindro wehnelt, que se mantiene a un potencial ligeramente más negativo que el del filamento, permite enfocar los electrones emitidos, así como controlar el diámetro del área del haz electrónico.

Una función del wehnelt es que el camino que siguen los electrones emitidos a través de él usualmente se cruzarán en un punto en el espacio. El diámetro del haz en el punto de cruce depende del área del filamento que está emitiendo los electrones y puede ser controlado por la diferencia de potencial entre el filamento y la rejilla. El diámetro del haz en el punto de cruce es efectivamente el tamaño de la fuente de electrones y es de gran importancia en el cálculo de resolución de un MEB.

La acción de enfoque, fuerza a los electrones a cruzarse en un punto (crossover) ubicado entre la rejilla y el ánodo, de diámetro d_0 y el ángulo de divergencia α_0 .

A la salida del wehnelt, los electrones son acelerados desde un potencial negativo muy alto del orden de -20000 V, hasta un potencial cero en el ánodo. Un orificio en el ánodo permite que una fracción de estos electrones continúen su camino hacia la parte inferior de la columna y lleguen a la zona de las lentes.

El propósito de las lentes magnéticas es reducir la sección transversal del haz electrónico, con lo cual se generará un haz muy fino que posteriormente se enfocará para hacerlo incidir sobre la muestra. Los MEBs emplean de una a tres lentes condensadoras para reducir el diámetro de la sección transversal del haz

electrónico que viene del cañón. Como se verá más adelante, un mayor flujo de corriente en la lente condensadora dará como resultado un menor tamaño del diámetro del haz final.

La última lente en la columna; es la lente objetivo, esta lente además de reducir el tamaño del haz de electrones, lo enfoca sobre la muestra controlando la posición del crossover a lo largo del eje óptico de la columna del microscopio. Para el caso del cañón termoiónico, el tamaño inicial del crossover tiene una magnitud entre 10 y 50 μm y debe ser reducido por medio de estas lentes hasta un tamaño final sobre la muestra de entre 1 μc y 1nm.

Los electrones pueden ser enfocados tanto por campos eléctricos como magnéticos, sin embargo la mayoría de los microscopios electrónicos utilizan lentes electromagnéticas dado que presentan menores aberraciones que las lentes electrostáticas.

La versatilidad del microscopio electrónico de barrido se deriva en gran medida de la gran variedad de señales que son generadas simultáneamente como resultado de las complejas interacciones entre los electrones y la muestra. Estas interacciones pueden proporcionarnos información sobre la composición química de la muestra, su topografía, su cristalografía, etc. Los procesos resultantes de estas interacciones pueden dividirse en dos partes:

- a) Los procesos de dispersión elásticos, los cuales afectan las trayectorias del haz de electrones al interior de la muestra, pero sin alterar la energía cinética de éstos, como en el caso de los electrones retrodispersados [61].
- b) Los procesos de dispersión inelásticos, que dan como resultado una transferencia de energía del haz de electrones a los átomos de la muestra, dando lugar a la generación de electrones secundarios, electrones Auger, rayos x característicos, vibraciones de la red (fonones) etc.

La figura 4.4 muestra de manera esquemática algunas de las señales que se generan en el MEB.

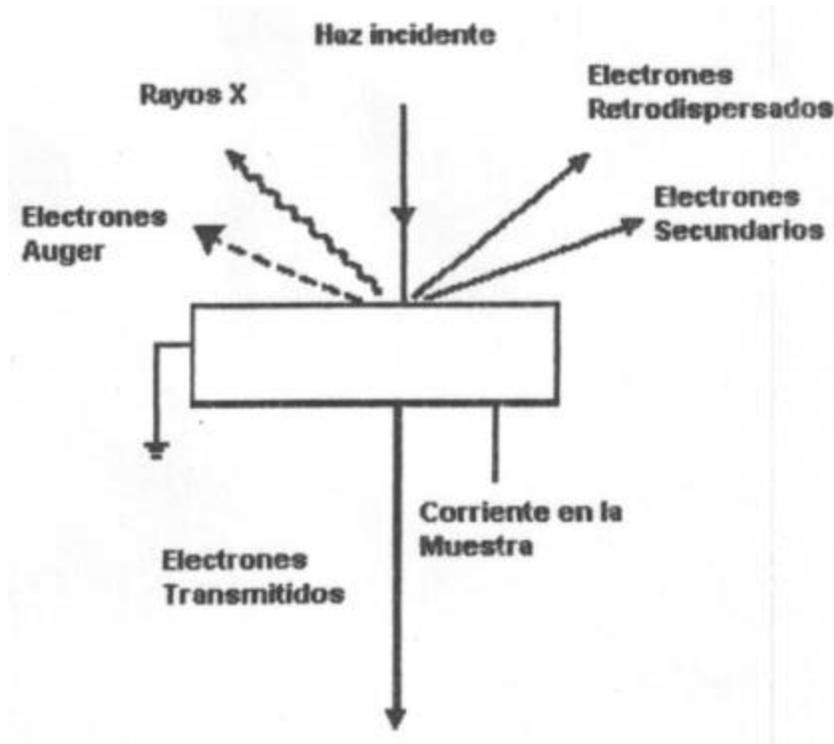


Figura 4.4. Radiaciones generadas en un MEB.

Cualquier radiación proveniente de la muestra puede ser usada para generar la señal que module el tubo de rayos catódicos para generar una imagen. Cada una de las señales es el resultado de alguna interacción particular entre los electrones incidentes y la muestra y pueden proporcionarnos diferente información.

Dos de las radiaciones más utilizadas en la generación de imágenes en un MEB son los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Cada una de ellas proporciona diferente información, mientras los electrones secundarios nos proporcionan imágenes de la topografía de la superficie, los electrones retrodispersados nos indican la composición de la muestra.

Electrones secundarios son aquellos electrones que son arrancados de la superficie de la muestra durante la dispersión inelástica de los electrones del haz incidente.

Los electrones secundarios se definen con bases puramente energéticas, todos los electrones emitidos por la muestra con energías menores a 50 eV son

considerados electrones secundarios. El uso de estos electrones para generar imágenes constituye la principal aplicación de los microscopios electrónicos de barrido.

Los electrones retrodispersados son electrones que pertenecen al haz electrónico que incide sobre la muestra y que posteriormente emergen de ella. Estrictamente hablando, la retrodispersión se refiere a un evento de dispersión elástica en el cual la trayectoria del electrón es modificada por más de 90° con respecto a la dirección de incidencia, de tal manera que el electrón dispersado se propaga hacia atrás dentro del mismo hemisferio que contiene el haz incidente. Los electrones retrodispersados proporcionan una señal útil en la formación de imágenes del MEB, ya que estos responden a la composición química de la muestra, proporcionando un contraste de composición basado en el número atómico de los elementos presentes en la muestra.

La señal común usada en el MEB es la que proviene de los electrones secundarios; los cuales son detectados por un centellador-fotomultiplicador conocido como detector Everhart-Thornley.

Los electrones secundarios inciden en el centellador y este emite luz; esta luz es transmitida a través de una guía, dentro de un tubo fotomultiplicador el cual convierte los fotones en pulsos eléctricos que pueden ser amplificados y utilizados para modular la intensidad del TRC.

La energía de los electrones secundarios (< 50 eV) es muy baja para excitar el centellador, por que primero deben ser acelerados. Esta aceleración se logra aplicando un voltaje polarizador (bias), del orden de 50 KeV, a una película delgada de aluminio que rodea al centellador. Además, un potencial de varios cientos de volts es aplicado a una rejilla metálica que rodea al centellador. Esta rejilla recibe el nombre de colector y tiene dos propósitos. Primero; que el alto voltaje aplicado al centellador no afecte al haz de electrones incidente y segundo, mejorar la eficiencia del colector mediante la atracción de los electrones secundarios.

En la actualidad la mayoría de los microscopios cuentan con detectores de estado sólido dedicados a la detección de electrones retrodispersados. Estos detectores

se colocan a la salida de la lente objetivo, tienen una forma de anillo y están constituidos de cuatro elementos cuyas salidas pueden ser analizadas separadamente.[62, 63]

4.5 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

La señal de rayos x generada por la interacción del haz electrónico con la muestra, resulta de particular importancia dado que de ella proviene la información acerca de la composición química de la muestra.

El análisis químico o microanálisis en el microscopio electrónico de barrido, se realiza midiendo la energía y la distribución de intensidades de la señal de rayos x generada por el haz de electrones, a partir de una pequeña área de la superficie de la muestra. El propósito del microanálisis es de llevar a cabo un análisis químico de un volumen muy pequeño del material, del orden de 1 micra cúbica.

Cuando el haz de electrones se hace incidir sobre la muestra, los átomos de cada uno de los elementos químicos presentes emiten un espectro característico de rayos x, dando lugar a un espectro combinado, el cual puede ser analizado para determinar la presencia de todos y cada uno de los elementos químicos en la muestra. Esto es lo que se conoce como análisis cualitativo.

Una vez que los elementos constituyentes han sido identificados, la cantidad de cada uno de los elementos puede ser determinada, comparando las intensidades de los rayos x provenientes de la muestra desconocida, con las intensidades de los rayos x de una muestra patrón. Esto es lo que se conoce como análisis cuantitativo [64].

Los electrones en un átomo ocupan niveles de energía específicos, estos arreglos de electrones se rigen por el principio de exclusión de Pauli, el cual impone la restricción de que dos electrones en el átomo no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos y por lo tanto la misma energía. Entonces cada electrón tiene un único conjunto de números cuánticos que lo describe, lo cual da como

resultado que los electrones atómicos sean acomodados en capas (K,L,M...etc), las cuales a su vez están divididas en subcapas ($L_I, L_{II}, L_{III}, \dots$ etc).

Cada una de las energías de los fotones de rayos x emitidos, esta definida por un símbolo que identifica la transición de la cual proviene.

La notación de Siegbahn es la más utilizada en la espectroscopia de rayos x. En esta notación la primera letra, por ejemplo: K, L, M, identifica el nivel originalmente excitado y se utilizan letras griegas minúsculas: $\alpha, \beta, \lambda, \dots$ para identificar el tipo de transición ocurrida. Por ejemplo; la radiación K_α se produce a partir de una transición de la capa L a la capa K, mientras que la K_β , resulta de la transición de la capa M a la capa K. Como se mencionó anteriormente, las capas se subdividen en subcapas con energías ligeramente diferentes. Estas subdivisiones son indicadas mediante subíndices numéricos, en donde el número 1 indica la intensidad relativa más grande. Por ejemplo, la radiación K_α del cobre está dividida en $K_{\alpha 1}$ con energía de 8.048 keV y que corresponde a una transición de la subcelda L_{III} y $K_{\alpha 2}$ cuya energía es de 8.028 keV la cual corresponde a una transición desde la subcapa L_I . Es importante hacer notar que la energía que se requiere para producir un estado de ionización, siempre será mayor que la energía de la radiación emitida asociada. Esto se debe a que la vacancia inicial se crea por el hecho de que un electrón es arrancado completamente del átomo, el cual es un proceso que se requiere una energía más grande que la involucrada en cualquier transición electrónica subsiguiente.

Las dos principales técnicas utilizadas en el microanálisis de rayos x son la espectroscopia de rayos x por dispersión de longitud de onda y la espectroscopia de rayos x por dispersión de energía. Ambos sistemas colectan y analizan los rayos x que se producen cuando el haz de electrones incide sobre la muestra. La diferencia fundamental entre estas dos técnicas esta en los detectores que se utilizan para medir la intensidad de los rayos x.

En el caso del espectrómetro por dispersión de energía (EDS), los rayos x son detectados por un dispositivo que produce pulsos proporcionales a la energía del fotón de rayos x incidente. Estos pulsos son primeramente convertidos a voltaje y posteriormente amplificados. Finalmente esta señal es ordenada de acuerdo a su

energía, mediante un dispositivo electrónico conocido como multicanal, para posteriormente generar el espectro de rayos x, figura 4.5.

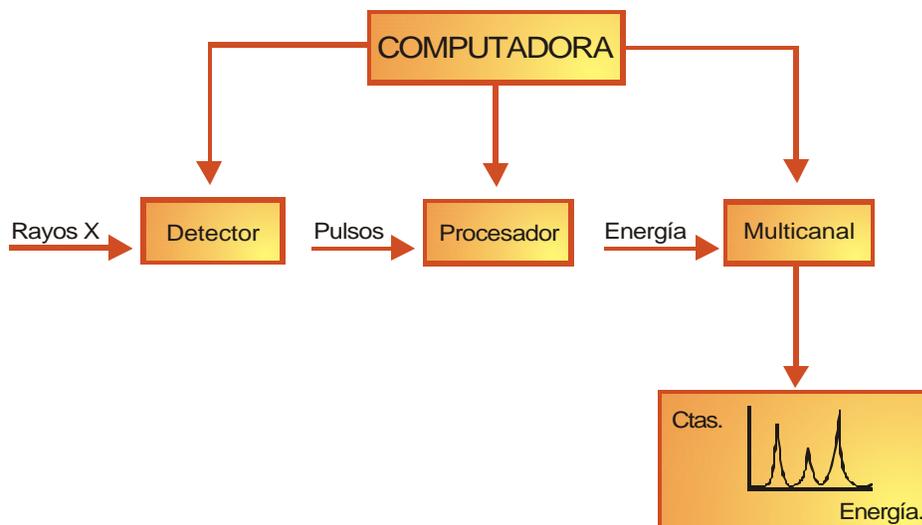


Figura 4.5. Diagrama de Bloques del sistema EDS.

Dolby fue el pionero del EDS, el utilizó un contador proporcional lleno con gas para detectar rayos x de elementos ultra ligeros. Actualmente se emplean detectores de estado sólido, los cuales dan una mejor resolución. El EDS es la técnica de análisis que tiene mayor aplicación versatilidad en nuestros días. El desarrollo del análisis por EDS ha sido el responsable de la mayor revolución de los últimos veinte años en el uso de instrumentos con el haz de electrones para la micro caracterización de materiales [65].

El sistema EDS es controlado por una computadora que guarda en memoria todas las energías de emisión de cada uno de los elementos, haciendo muy fácil la identificación de cada uno de estos elementos a partir de sus líneas de emisión en el espectro.

4.6 Análisis termogravimétrico TGA

Introducción.

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca el grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperaturas controlado [66]. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos, que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperaturas (ver tabla no.2). Estos programas encuentran una gran aplicación tanto en el control de aplicación como en la investigación.

En un análisis termogravimétrico continuamente se registra la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación con la masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de composición química.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Además existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento [67].

<i>Propiedad</i>	<i>Técnica</i>	<i>Abreviación</i>
<i>Masa</i>	Termogravimetría	TG
<i>Temperatura</i>	Análisis Térmico Diferencial	DTA
<i>Entalpía</i>	Calorimetría Diferencial de Barrido	DSC
<i>Dimensiones</i>	Termodilatometría	
<i>Propiedades mecánicas</i>	Análisis Termomecánico	TMA
<i>Propiedades ópticas</i>	Termomicroscopía	
<i>Propiedades magnéticas</i>	Termomagnetometría	TM
<i>Propiedades eléctricas</i>	Termoelectrometría	
<i>Propiedades acústicas</i>	Termosonometría	TS
<i>Evolución de gas radioactivo</i>	Análisis Térmico de Emanación	ETA
<i>Evolución de partículas</i>	Análisis de Termopartículas	TPA

Tabla 2. Principales técnicas de análisis térmico.

4.7 Partes del sistema

Las balanzas comercialmente son diversos diseños, capaces de proporcionar información cuantitativa sobre muestras cuyas masa van desde un gramo hasta 100gr. Sin embargo, en este trabajo la sensibilidad de pesada de la balanza está relacionada con su tara máxima. Así, para valores máximos de carga de 1 g se obtienen sensibilidades de 1 µg. El soporte de la muestra debe estar situado en el horno, el resto de la balanza debe estar aislado del resto de la balanza al menos térmicamente.

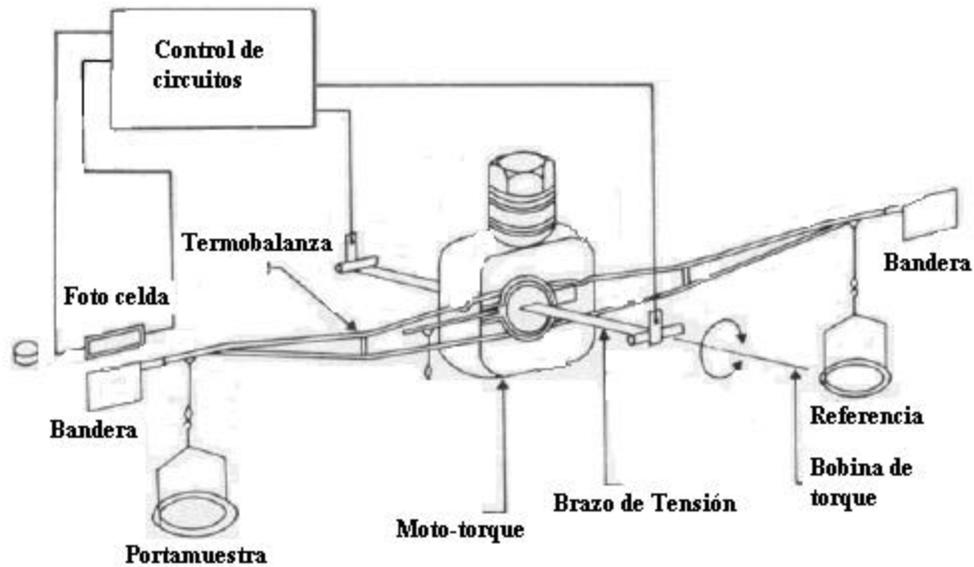


Figura 4.5. Esquema de un diseño de termobalanza de TGA dentro de un horno aislado.

Un cambio en la masa de la muestra provoca una desviación del brazo, que se interpone al paso de la luz entre una lámpara y uno de los dos fotodiodos. La disminución en la corriente fotodiódica se amplifica y alimenta una bobina, que esta situada entre los polos de un imán permanente. El campo magnético generado por la bobina devuelve al brazo a su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se recoge y se transforma en información sobre la masa o pérdida de masa en el sistema de adquisición de datos. La señal eléctrica de salida se transforma en una curva derivada termogravimétrica, figura 4.5. En muchos de los casos los datos de masa frente a temperatura pueden representarse inmediatamente o almacenarse para una posterior manipulación o visualización.

El intervalo de temperaturas de la mayoría de los hornos que se usan en termogravimetría va desde la temperatura ambiente hasta los 1500 °C. Otra característica deseable en un horno es disponer de una amplia zona de

calentamiento homogéneo, alcanzar la temperatura deseada de inicio tan rápido como sea posible; no afectar al mecanismo de la balanza por radiación o convección. A menudo se pueden variar las velocidades de calentamiento o enfriamiento del horno desde aproximadamente cero hasta valores tan elevados como 200 °C/min. Para evitar la transferencia de calor a la balanza es necesario aislar el refrigerador exterior del horno. Normalmente se utiliza nitrógeno y argón para purgar el horno y prevenir la oxidación de la muestra. En algunos análisis es deseable cambiar los gases de purga a lo largo de la caracterización.

Termograma es la gráfica que se obtiene al representar los datos de masa vs. temperatura. La temperatura registrada en un termograma es idealmente la temperatura real de la muestra. Esta temperatura puede, en principio, obtenerse introduciendo un termopar directamente en la muestra. Sin embargo este procedimiento rara vez se sigue debido a las posibles descomposiciones catalíticas de las muestras, a las potenciales contaminaciones de las mismas ya errores de pesada que provienen de las terminales del termopar. Debido a estos problemas, las temperaturas registradas se miden generalmente con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del contenedor de la muestra. Las temperaturas registradas dan entonces la temperatura real de la muestra. Las termobalanzas modernas utilizan un ordenador para el control de la temperatura. Utilizando este método es posible alcanzar una concordancia excelente entre el programa de temperaturas y la temperatura de la muestra. La reproducibilidad de un programa concreto es de ± 2 °C en todo el intervalo de operación del instrumento.

La información que proporcionan los métodos termogravimétricos está limitado por las reacciones de descomposición y de oxidación y por procesos tales como vaporización y sublimación.

Muestras de igual composición exhiben diferentes comportamientos térmicos lo que implica una dependencia de la preparación de las muestras. Existe diferencia al calentar un sólido en forma de cristales individuales, o como polvo. No es

conveniente trabajar con grandes cantidades de masa la temperatura en la misma no resulta homogénea. Trabajar con cantidades pequeñas de masa protege al aparato de explosiones o deflagraciones fortuitas. La muestra, siempre que sea posible, se prepara de forma dispersa y uniforme en el contenedor, con lo que facilita el desprendimiento de gases de la misma. Las termobalanzas permiten realizar medidas a diferentes presiones atmosféricas, desde el vacío ($< 10^{-4}$ Pa) a alta presión (>3000 kPa). Se puede trabajar en atmósferas de gases inertes, oxidantes, reductores o corrosivos [68, 69].

Interpretación de las curvas.

Para analizar el tipo de curva obtenida por termogravimetría, vea la figura 4.6.

Tipo (i). La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el intervalo de temperatura mostrado. Pudieran ocurrir reacciones tipo: transición de fase, fundido, polimerización.

Tipo (ii). Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.

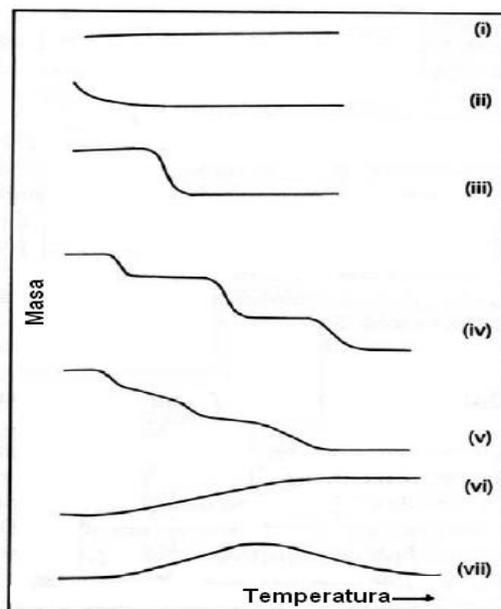


Figura 4.6. Principales tipos de curvas termogravimétricas.

Tipo (iii). Esta curva representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.

Tipo (iv). Se indica una descomposición multietapa con intermedios relativamente estables. Se pueden definir los límites de estabilidad del reactante e intermedios, y de forma más compleja la estequiometría de la reacción.

Tipo (v). También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.

Tipo (vi). Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.

Tipo (vii). El producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas.

La información que puede proporcionar el uso de la técnica TG es:

a) Conocer el intervalo de estabilidad térmica de los materiales, problemas de los peligros de almacenamiento de explosivos, periodo de vigencia de los fármacos, condiciones de secado de tabaco y cultivos, etc.

b) Conocer, mediante el uso de una atmósfera de aire u oxígeno, las condiciones en que se oxidan los metales o se degradan los polímeros.

c) Las curvas TG de materiales complejos, minerales y polímeros, no son fáciles de interpretar, pero sin embargo se utilizan como patrones de identificación que constituyen una base de datos.

d) Se puede determinar la cinética de una reacción a partir de la curva TG de un compuesto cuando esta describe un proceso bien definido, es decir la estequiometría de deshidratación de un hidrato. De este modo se calcula la energía de activación, y a partir de ella extrapolar las condiciones de reacción de un compuesto a baja o alta temperatura (estimar la vida media de un compuesto, resistencia a la humedad, comportamiento de los explosivos, etc.) [70, 71].

e) Y en la técnica de RPU, la ocupamos para conocer las regiones de temperaturas para el trabajo de depósito, conseguir de esta manera el

comportamiento de los reactivos con los que se crecen las películas de óxido de aluminio impurificadas con iones de cerio y manganeso.

4.8 Espectroscopía RBS

El nombre de la técnica RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) proviene de las investigaciones realizadas por Lord Ernest Rutherford a principios del siglo XX, por las características del método se le conoce también como retrodispersión de iones. Es una técnica no destructiva. La técnica denominada RBS se basa en la detección de los propios proyectiles que son retrodispersados elásticamente por los núcleos constituyentes del material analizado.

Como método de análisis [72, 73], se fundamenta en la medida de la cantidad y la energía de las partículas del haz que son elásticamente retrodispersadas, debido a la interacción con los núcleos atómicos del material bombardeado. Nos permite la determinación de las masas atómicas de los constituyentes de un material, sus relaciones estequiométricas, su perfil de concentración en función de la profundidad y la determinación del espesor de capas hasta el orden de una micra.

La interacción no implica un contacto entre el proyectil y el átomo del blanco, sino que se produce un intercambio de energía debido a las fuerza coulombianas existentes entre los núcleos próximos. Sin embargo, el proceso puede ser estudiado en base a un modelo de colisión elástica entre dos cuerpos según la Física Clásica. En la dispersión que tiene lugar en la superficie de una muestra el único mecanismo de pérdida de energía es la transferencia de momento a los átomos del blanco. En esta aproximación de superficie, se define el factor cinemático (K) como el cociente entre la energía de la partícula después y antes del choque, y su expresión matemática resulta considerar el principio de conservación del momento lineal y la energía. Podemos decir que la energía E de una partícula retrodispersada a un ángulo experimental θ respecto a la dirección

de incidencia, vendrá dada en función de su energía inicial de incidencia E_0 , su masa M_0 y la masa M_1 del átomo presente en el blanco:

$$E = K(\mathbf{q}, M_0, M_1)E_0 \quad (4.4)$$

pero el factor cinemático K se determina como:

$$K = \frac{\left[M_0 \cos \mathbf{q} + \sqrt{M_1^2 - M_0^2 \sin^2 \mathbf{q}} \right]^2}{(M_0 + M_1)^2} \quad (4.5)$$

$$E = \frac{\left[M_0 \cos \mathbf{q} + \sqrt{M_1^2 - M_0^2 \sin^2 \mathbf{q}} \right]^2}{(M_0 + M_1)^2} * E_0 \quad (4.6)$$

Por lo que se estima que K toma valores comprendidos entre 0 y 1, cuando menor sea, mayor será la transferencia de energía. Conforme la masa del átomo del blanco aumenta, menor es la cantidad de momento que transfiere el proyectil, por lo que las energías de las partículas retrodispersadas se aproximan asintóticamente a la energía de incidencia (el valor de K tiende a 1).

Esto se traduce en que cuanto más ligero sea un elemento, su señal correspondiente en los espectros de RBS aparece a menor energía que para los elementos más pesados, y la resolución en masa para elementos ligeros será mayor que para los pesados bien aumentando la energía del ión incidente, o bien utilizando como proyectil un elemento más pesado como N o Si. Por otro lado, la mayor energía transferida corresponde al choque frontal, es decir a una dispersión de 180° respecto a la dirección de incidencia del haz. Evidentemente no es posible detectarla por lo que típicamente se mide a un ángulo de detección próximo, lo más habitual son 165° .

La energía que se mide para una partícula incidente que ha sido dispersada a una profundidad x puede determinarse mediante $E = K(\mathbf{q})(E_0 - \Delta E_{in}) - \Delta E_{out}$, donde la

pérdida de energía a la entrada será $\Delta E_{in} = \int_0^x \mathbf{r}(x)S(E)dx$, y la pérdida a la salida

$\Delta E_{out} = \int_{x/\cos\theta}^0 \mathbf{r}(x)S(E)dx$. Así para el cálculo de la pérdida de energía se necesita

tener información sobre la composición de la muestra para poder evaluar la densidad del material atravesado en $\mathbf{r}(x)$, y el poder de frenado $S(E)$.

El poder de frenado de un ión de energía E (MeV) se define como la pérdida de energía que tolera por unidad de masa superficial atravesada, $S(E) = \mathbf{r}^{-1}dE/dx$,

donde $\mathbf{r}(g/cm^3)$ es la densidad del material atravesado y $x(\text{cm})$ la profundidad. El

poder de frenado [74], para un compuesto puede ser calculado a partir de sus componentes por medio de la ley de adición de Braga-Kleemann,

$S_M(E) = \sum w_i S_i(E)$ siendo w_i la fracción másica de cada constituyente i . Podemos

estimar la profundidad a la que se separan los iones con energía E_0 calculando el rango de penetración mediante la integración del poder de frenado:

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{S(E)} \quad (4.7)$$

El orden de los valores de energía es de algunos MeV, típicamente utilizados en RBS; sólo las primeras micras del material desde la superficie pueden ser exploradas. Se trata por tanto de una técnica de análisis especialmente indicada para materiales en forma de películas delgadas o para explorar la zona más próxima a la superficie de un material voluminoso.

El número de partículas que son retrodispersados por un elemento, depende tanto de su concentración en la muestra como de la sección eficaz de la dispersión elástica s , que es básicamente proporcional al cuadrado del número atómico de los elementos que constituyen el blanco.

Generalmente se expresa en unidades de barn (10^{-24} cm). La sección eficaz de una dispersión puramente coulombiana entre dos cuerpos en el sistema de referencia del laboratorio viene determinado mediante la fórmula de Rutherford:

$$s(E, \mathbf{q}) = \left(\frac{Z_0 Z_1}{4E} \left(\frac{e}{4\mathbf{p}e_0} \right)^2 \right)^2 \frac{4 \left[(M_1^2 - M_0^2 \text{sen}^2 \mathbf{q})^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \mathbf{q} \right]^2}{M_1 \text{sen}^4 \mathbf{q} (M_1^2 - M_0^2 \text{sen}^2 \mathbf{q})^{\frac{1}{2}}} \quad (4.8)$$

Donde Z_0 y Z_1 son números atómicos del proyectil y del blanco respectivamente; y E es la energía que posee el proyectil justo antes de la dispersión que en primera aproximación será la energía de incidencia del haz. Aunque en el caso en que se trabaje con ángulos de detección grandes, cercanos a 180° y en la suposición de que la masa del proyectil es mucho menor que la del átomo en reposo del blanco ($M_0 \ll M_1$) podemos obtener finalmente que:

$$s(E, \mathbf{q}) = \left(\frac{Z_0 Z_1}{4E} \left(\frac{e}{4\mathbf{p}e_0} \right)^2 \right)^2 \left[\text{sen}^{-4} \left(\frac{\mathbf{q}}{2} \right) - 2 \left(\frac{M_0}{M_1} \right)^2 \right] \quad (4.9)$$

Mediante esta expresión podemos apreciar claramente cómo la técnica de RBS es más sensible para elementos pesados que para ligeros, debido a la dependencia de la sección eficaz al cuadrado del número atómico. La sensibilidad para elementos ligeros en matrices pesadas está limitada porque la sección eficaz de Rutherford es más baja. En un espectro de RBS la señal de los elementos ligeros aparece como un pequeño escalón o pico sobre un fondo que proviene de la matriz. En estos casos y especialmente cuando se encuentran en pequeñas cantidades se recurre a técnicas más sensibles, como la retrodispersión a alta energía donde la sección eficaz no es Rutherford y el análisis es mediante reacciones nucleares. Si observamos la dependencia de la sección eficaz de Rutherford con el inverso de la energía de incidencia al cuadrado, podemos decir que cuanto más energética sea la partícula menos interacciona con los átomos del material, puesto que la sección de colisión o sección eficaz disminuye. Sin

embargo, en determinadas ocasiones, los valores de sección eficaz sufren una desviación respecto a los predichos por Rutherford, que sólo tiene en cuenta las fuerzas coulombianas. Según el sistema proyectil-blanco del que se trate, esto puede suceder a diferentes valores de energía de incidencia y el grado de desviación dependerá del ángulo de detección de las partículas dispersadas. En las desviaciones de sección eficaz que se encuentran a bajas energías hay que tener en cuenta el apantallamiento debido a los electrones del átomo del blanco, y a altas energías entran en juego las fuerzas nucleares. Estos fenómenos se traducen en un aumento de la probabilidad de choque, por lo tanto el rendimiento en el espectro de RBS es mayor, y resulta especialmente útil para la cuantificación de los elementos ligeros. En la figura 4.7 podemos ver una ilustración de que sería, en un caso ideal, el análisis de una muestra constituida por dos capas finas de composición uniforme sobre un substrato más ligero. El análisis de la energía de las partículas retrodispersadas constituye el espectro de RBS, en primer lugar en el multicanal obtenemos el número de cuentas por canal (proporcional al número de iones retrodispersados) frente al número de canal. Cada canal constituye físicamente un pequeño intervalo de energía, así que la escala de canales se relaciona linealmente con el rango de los iones retrodispersados. Para cada constituyente del blanco aparece una señal en una posición determinada por su naturaleza y situación del blanco, cuya anchura es reflejo en última instancia del espesor de la película que lo contiene. Existe una relación directa entre el espesor del blanco y la diferencia de energía entre la del haz incidente y la del haz detectado. El valor de energía medido para una partícula retrodispersada depende básicamente de dos procesos, de la pérdida de energía que experimenta el ión al atravesar el material, tanto a la entrada como a la salida, dependiente del poder de frenado, y de la pérdida ocasionada por la propia interacción coulombiana que dependen principalmente de las masas del proyectil y el átomo del blanco. Cuanto mayor es el grosor del blanco mayor es la diferencia de energía entre las partículas dispersadas en la superficie y en la máxima profundidad. Se produce un aumento de la sección eficaz de la dispersión hacia los valores más bajos de energía cuyo efecto se puede apreciar en el espectro mostrado en la figura 4.7 en

el caso de la capa "b" y el substrato "c", el número de partículas dispersadas es mayor hacia el interior del blanco.

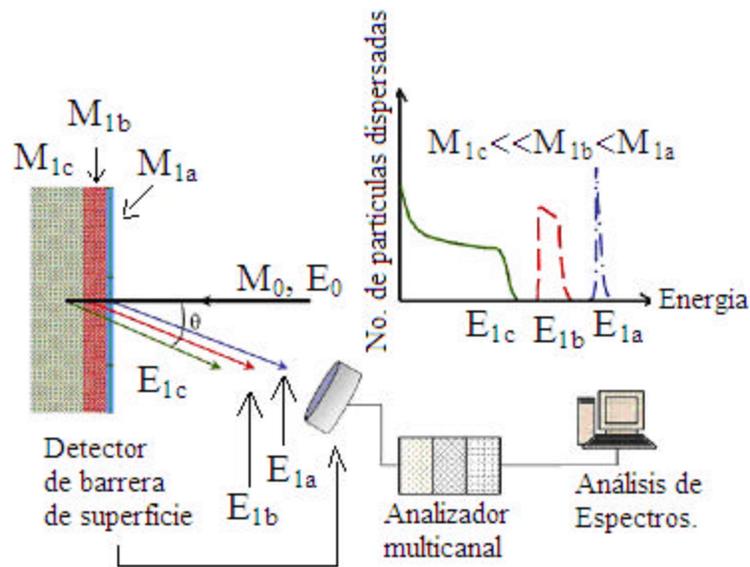


Figura 4.7. Diagrama experimental para medidas de RBS.

La densidad superficial $(Nt)_i$ en átomos por unidad de área puede calcularse para los i constituyentes de un material conociendo el ángulo sólido del detector Ω , el número de cuentas de la señal correspondiente a A_i para una carga de iones acumulada Q , y la sección eficaz medida o calculada $s(E, \mathbf{q})$, mediante la siguiente expresión, donde \mathbf{q}_i es el ángulo de incidencia del haz respecto de la normal a la superficie de la muestra, N_i la densidad atómica (átomos por unidad de volumen) de cada elemento y t es el espesor físico:

$$(Nt)_i = \frac{A_i \cos \mathbf{q}_i}{Q \Omega s_i(E, \mathbf{q})} \quad (4.10)$$

Haciendo uso de esta relación podemos conocer las relaciones estequiométricas. Por ejemplo en el caso más simple de una supuesta lámina de composición $A_m B_n$ sería:

$$\frac{n}{m} = \frac{N_B}{N_A} = \frac{A_B s_A(E, \mathbf{q})}{A_A s_B(E, \mathbf{q})} \quad (4.11)$$

y esta forma evita la incertidumbre procedente de las medidas de la carga y el ángulo sólido.

Generalmente se pueden obtener valores de densidad superficial con $\pm 3\%$ de error, y menos del 1% para las relaciones estequiométricas. Sin embargo la conversión de densidad superficial a espesores físicos expresados en unidades de longitud requiere conocer la densidad del material y no siempre es posible. En la obtención de perfiles de concentración la resolución en profundidad puede ser fácilmente de 20nm para un experimento con un haz de Helio a 2 Mev en incidencia normal, pero se puede disminuir a 10nm si se realiza en geometría rasante. Aunque el límite de detección depende del sistema estudiado, como referencia general se estima que sea del orden de $\approx 10^{13} \text{ at / cm}^2$ para elementos de número atómico alto. La sección eficaz para la dispersión elástica se conoce muy bien, y existen numerosas tablas de valores experimentales de sección eficaz medidos para diferentes haces de iones con diversas energías y a ángulos de detección diferentes incluso para secciones no asociadas a Rutherford. Esto permite hacer un cálculo de concentraciones absolutas sin necesidad de estándar alguno. Habitualmente un espectro de RBS se deconvoluciona, para una supuesta composición inicial de la muestra, haciendo uso de programas específicos (RUMP, SIMNRA, RBX...) [75, 76, 77]. Estos programas reconstituyen un espectro de dispersión para un modelo de blanco grueso compuesto por varias capas de elementos para determinar la composición elemental, estequiometría, el perfil de concentraciones y el espesor de las condiciones experimentales dadas en (E_0 , θ , carga acumulada, ángulo de incidencia, etc).

4.9 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)

Los primeros científicos en llevar a cabo experimentos de espectroscopia de fotoelectrones por rayos-X fueron Robinson y Rawlinson en el año de 1914. En 1950, Siegbahn y sus colaboradores desarrollaron esta técnica. Primeramente se le empezó a nombrar como ESCA (Electrón Spectroscopy for Chemical Analysis)

que se relaciona con la espectroscopia electrónica para el análisis químico y posteriormente se manejó el acrónimo de XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) Espectroscopia de Fotoelectrones por rayos X. La técnica de XPS es una herramienta autosuficiente para los productos formados en la superficie durante las reacciones. La espectroscopia de XPS ha sido aplicada a numerosos campos de investigación, se ha usado para estudiar y caracterizar las superficies de los metales, polímeros y cerámicas. Estos estudios y caracterizaciones se han extendido a la metalurgia, corrosión, catálisis, recubrimientos (películas), biomateriales, microelectrónica, tribología, desgaste de materiales, etc. En todos estos campos la composición química y la estructura de las superficies son importantes para comprender las reacciones que se forman en la superficie de los distintos materiales.

Una de las cualidades de la técnica de XPS, es la posibilidad de un análisis cualitativo y cuantitativo, la determinación de los estados químicos, en principio de todos los elementos de la tabla periódica a excepción del H y He [78]. La espectroscopia de fotoelectrones por rayos-X es una técnica para hacer análisis químico de materiales sólidos; esta técnica es usada en la investigación de la composición química de superficies.

La técnica de espectroscopia XPS opera en una cámara de ultra alto vacío (UHV, Ultra high Vacuum) superior a 10^{-9} mb, debido principalmente a que eso evita que la superficie del material por analizarse quede vulnerable a una contaminación, y que una vez removida la contaminación por erosión iónica, las capas de material, no reaccionen con átomos o moléculas extrañas. Otra razón, es para asegurarse que la trayectoria libre media de los fotoelectrones sea lo suficientemente grande como para atravesar la distancia desde la muestra hasta el detector sin sufrir pérdida de energía (Fototubo). Debe existir un dispositivo capaz de detectar a los electrones emitidos, para contarlos y determinar su energía y así presentar un gráfico de intensidad contra la energía. En la figura 4.8 se muestra un esquema general de los componentes de un sistema de XPS.

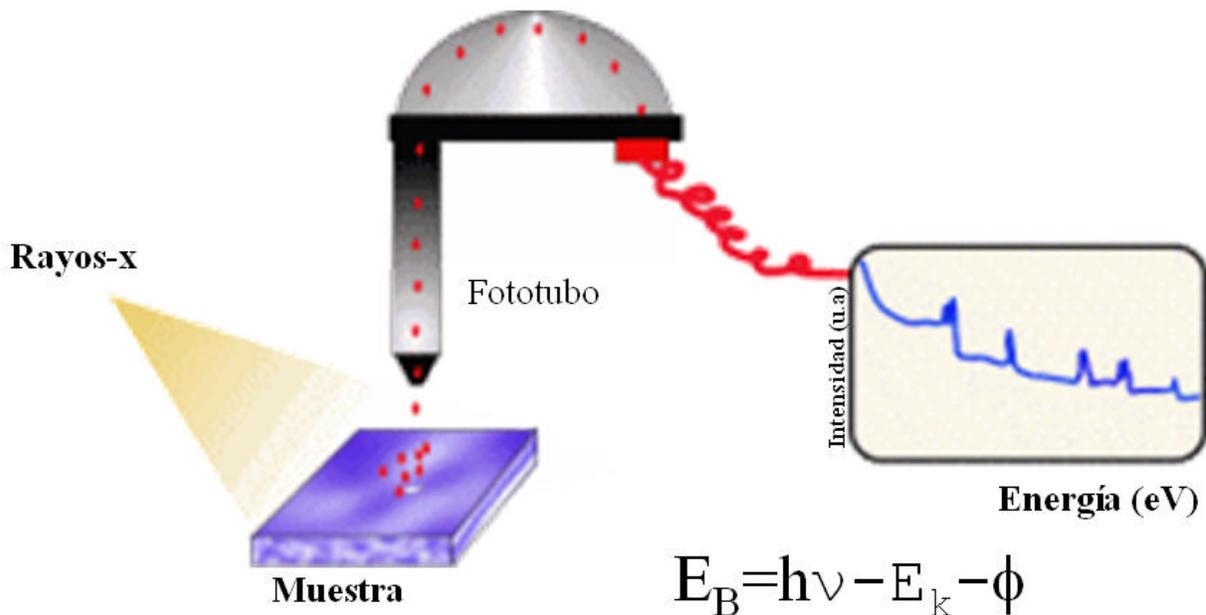


Figura 4.8. Esquema del XPS, mostrando el proceso cualitativo desde que se ilumina con radiación X hasta que se obtiene su espectro.

La erosión iónica se realiza con un cañón de He, Ar o Kr ionizados, con energía de unos cuantos eV a 5keV. Lo que permite también, hacer perfiles de profundidad con esta técnica. Las fuentes de rayos X más utilizadas son las que emplean ánodos de Al (1486.6eV) o Mg (1253.6eV), cuya energía es suficiente para remover electrones sobre las muestras. La radiación X se monocromatiza antes de llegar a la muestra mediante el uso de un cristal de cuarzo o un filtro de aluminio.

Esto permite aprovechar el rango de energía en que la intensidad de la radiación X es máxima (normalmente con un ancho de 1 – 2 eV), y así evitar los picos satélites de fluorescencia de rayos X, e impedir que electrones de alta energía provoquen radiación de calor a la muestra y la degraden. La técnica de XPS se relaciona con la determinación de las energías de enlace de los electrones internos. Cuando ningún electrón ha sido emitido por el átomo, se debe a que la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja. Cuando aumentamos gradualmente la energía del fotón se empieza a observar la fotoemisión de electrones del átomo. Una vez superada la frecuencia umbral, el número de

electrones emitidos será proporcional a la intensidad de haz (corriente aplicada). Por otra parte, la energía cinética de los electrones emitidos es linealmente proporcional a la frecuencia de los fotones de excitación, si se utiliza fotones de energía muy superior al umbral, el exceso de energía es transmitido al electrón que se emite. El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido, 10^{-16} s. Un átomo o molécula, cuando es sometido a un bombardeo con un haz de rayos-x de alta energía, produce una emisión de electrones internos de los átomos de la muestra. Todos aquellos electrones cuyas energías de enlace sean inferiores a la energía contenida en los rayos-x de excitación serán desalojados de la muestra. Posteriormente se miden las energías cinéticas de los fotoelectrones emitidos E_k , utilizando un analizador de energía. Las energías de enlace de los electrones internos E_b , se puede calcular con la siguiente expresión [79, 80, 81]:

$$E_b = h\nu - E_k - \phi \quad (4.12)$$

en la que $h\nu$ corresponde a la energía de excitación y ϕ es llamada la función de trabajo del espectrómetro, que es un valor constante para un analizador dado. Las energías de enlace se definen sin ambigüedad a cada átomo específico. Un fotón de rayos-x puede penetrar y excitar fotoelectrones hasta una profundidad de varios cientos de nanómetros, pero solamente los fotoelectrones procedentes de capas externas, de por lo menos desde 2 nm más próximos a la superficie son detectados y medidos. Esto se debe a que el camino libre medio (mean free path) tiene máxima sensibilidad entre 5-10 Å. El tamaño de la muestra es de por lo menos 1 cm^2 (esto depende de lo que se quiera medir, la resolución espacial es desde 100 Å para XPS), los límites de detección varían desde 1% por monocapa para elementos ligeros y hasta 0.1% de monocapa para elementos pesados.

Un electrón cargado negativamente se unirá al átomo por atracción con su núcleo positivo. Cuanto más interno es el electrón, más fuerte será su enlace. La energía de enlace de un electrón variará según el tipo de átomo (valor absoluto de su carga nuclear) y de los átomos que a él se unan (los cuales pueden alterar la distribución electrónica). En el caso de los isótopos, estos poseen distinto número

de neutrones pero igual carga nuclear, por tanto no varia la energía de enlace. Durante el proceso de fotoemisión otros electrones en la muestra son afectados y pueden responder con la creación de un hueco electrónico mediante un reordenamiento de las capas internas, o minimizando la energía del átomo ionizado. La reducción de energía que se produce de esta manera se conoce como energía de relajación, y ocurre tanto para electrones del átomo que contiene el hueco electrónico (relajación atómica), como para electrones de átomos vecinos (relajación extra-atómica).

El estado inicial de energía es el estado fundamental de energía del átomo antes de ser sometido a un proceso de fotoemisión. Y el cambio de energía de enlace es lo que se conoce como ajuste químico, y en principio este ajuste químico será el mismo para todos los niveles electrónicos de un elemento. Los efectos de relajación (atómica y extra-atómica) pueden tener una significativa importancia en la energía de enlace medida. En todos los casos, el reordenamiento de electrones que ocurre durante el proceso de fotoemisión resulta en una disminución de E_b . La mayoría de las componentes de la relajación atómica se derivan del reordenamiento de los electrones de las capas más externas, los cuales poseen una E_b menor que el fotoelectrón emitido. Los electrones más internos y con E_b mayor que la del electrón fotoemitido, realizan una pequeña contribución a la energía de relajación atómica que se puede considerar despreciable. La contribución de la relajación extra-atómica depende del material que se está examinando. La magnitud de reducción de la E_b por relajación extra-atómica es superior en muestras metálicas que en sólidos iónicos. Otros tipos de efectos sobre el estado final de energía y que contribuyen a la E_b son el desdoblamiento en multipletes y la aparición de picos satélites. El primero se origina por la interacción del hueco electrónico con electrones desapareados de orbitales más externos, mientras que el segundo surge cuando el fotoelectrón emitido pierde parte de su energía cinética para excitar a un electrón de valencia hacia un orbital desocupado. En los sólidos existe una influencia por parte de la superficie, y se necesita una energía adicional para remover un electrón de la misma, esta energía

extra es denominada función de trabajo. Cuando un sólido es irradiado por rayos X, también puede ocurrir la emisión de electrones Auger. Estos electrones se diferencian de los fotoelectrones, y se caracterizan porque su energía es independiente de la energía de irradiación.

A fin de determinar la energía de enlace absoluta, se deben conocer los valores de las funciones de trabajo de las muestras y del espectrómetro. En los estudios químicos frecuentemente se desea conocer solo el valor de la energía de enlace relativa al desplazamiento químico. Las energías de enlace de los electrones internos se ven afectadas por los electrones de valencia y, consecuentemente por el entorno del átomo. Cuando se cambia la distribución atómica que rodea a un átomo sometido a una excitación, se altera el ambiente de carga total en ese sitio atómico. A su vez, tal cambio se refleja como una variación en la energía de enlace de todos los electrones de ese átomo en particular. De esta manera, no solo los electrones de valencia, sino también las energías de enlace de los electrones internos experimentan un desplazamiento característico. Tales desplazamientos resultan inherentes a las especies químicas involucradas en los resultados y constituyen la base de la aplicación químico-analítica. En el sentido más simple, los desplazamientos de las líneas fotoelectrónicas en los espectros de XPS reflejan el aumento en las energías de enlace a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Por lo general, para cualquier parámetro, como estado de oxidación, electronegatividad de ligantes o número de coordinación, que afecten la densidad electrónica alrededor del átomo de excitación, se espera un desplazamiento químico como resultado del cambio de energía del enlace electrónico. Por ejemplo, si permanece constante el valor de ϕ , el desplazamiento químico en un óxido metálico, relativo al metal, se puede calcular a partir de las energías cinéticas medidas.

$$\Delta E_{\text{óxido}} = E_{k(\text{metal})} - E_{k(\text{óxido})} \quad (4.13)$$

La diferencia $\Delta E_{\text{óxido}}$, la cual representa al desplazamiento químico, es la que contiene la información química estructural. Las energías de enlace de los electrones internos se ven afectadas por los electrones de valencia y por el entorno químico. Por lo cual es muy importante contar con materiales de referencia. Dado que la E_b se determina midiendo la energía cinética del fotoelectrón emitido, esto se ha de realizar de un modo riguroso, por lo que se requiere que el espectrómetro XPS sea calibrado y referenciado. Se utilizan metales conductores que son colocados en contacto con el espectrómetro, uniéndose ambos, muestra e instrumento, a una toma de tierra. Esta operación coloca el nivel de Fermi (ϕ), en el nivel más alto de energía ocupado, de ambos al mismo nivel de energía. La suma de la energía cinética y la de enlace no es igual a la energía de la radiación X. La diferencia es la función de trabajo del espectrómetro, ϕ_{sp} . La función de trabajo se relaciona con el nivel de Fermi y el nivel al vacío (E_{vac}).

Una parte importante del potencial de XPS como medio analítico reside en el hecho de que todos los elementos de la tabla periódica, excepto el hidrógeno y el helio, presentan desplazamientos químicos. Los desplazamientos químicos, en la técnica XPS, varían en el intervalo de 0-1500 eV.

Para el análisis de las películas de óxido de aluminio por XPS se utilizó un sistema de ultra alto vacío (UHV) de VG-Scientific Microtech Multilab ESCA2000, con un detector analizador CLAM4 MCD. Se recurrió a una fuente de rayos X de Mg K_{α} ($h\nu = 1253.6\text{eV}$) a 20mA de intensidad de haz, con ánodo polarizado a 15kV. El espectro XPS se obtuvo a 55° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante $E_0 = 50\text{eV}$ y 20eV para barrido completo y espectros de alta resolución respectivamente. Luego se hace el análisis con el software SDPv4.1® usando el factor de sensibilidad reportado por Scofield y corrigiendo la función de transmisión del analizador de electrones.

La presión se mantuvo, durante la medición a 5×10^{-9} mb. La posición en energía se calibró con el fotopico de Ag $3d^{5/2}$ en la posición de 368eV, con una resolución (FWHM) de 1 eV [82, 83].

4.10 Espectroscopia de tiempos resueltos.

Mediante esta técnica se puede obtener información importante de la naturaleza del estado excitado del centro luminiscente y del entorno del ion o molécula. Se han desarrollado técnicas para medir el tiempo de decaimiento desde un nivel excitado, de las técnicas desarrolladas se tiene capacidad hasta para medir tiempos de femtosegundos. Hay dos tipos de tiempo de vida para una transición T_1 y T_2 . A T_1 se le define como el tiempo de vida que está dado por la tasa con la que decae la población de estados excitados, determinado por las transiciones radiativas y no radiativas que llevan al centro luminiscente a su estado base o a otro estado excitado. T_2 es el tiempo de desfase y está determinado por la rapidez de las interacciones que producen desfase y que afectan la coherencia del estado excitado. Aquí se considera solo T_1 para medidas de tiempo de vida. En un experimento simple de tiempo de vida se mide la tasa con la que cambia la población del estado excitado en estudio. Esto se hace aplicando un pulso corto e intenso a $t=0$, el cual crea una población $N(t=0)$ en el estado excitado, y es proporcional a $N(t)$ el cual decrece de manera exponencial con el tiempo:

$$I(t) = I(0) \exp\left(\frac{-t}{t_R}\right) \quad (4.14)$$

en donde t_R es la vida media radiativa el cual es el inverso de la probabilidad de transición. El tiempo de vida depende de la naturaleza de la transición y sus valores pueden oscilar entre 10^{-8} hasta 1s, dependiendo de la naturaleza de la transición involucrada [84]. Para una transición bipolar eléctrica permitida, t_R puede ser tan corta como del orden de 10 ns, mientras que para una transición fuertemente prohibida en moléculas orgánicas, hasta donde se ha observado, el tiempo de decaimiento radiativo es del orden de segundos. En el caso de tiempos cortos de decaimiento, para transiciones permitidas por espín, se habla de fluorescencia, y en el caso de tiempos de decaimiento largos; en el caso de transiciones prohibidas por espín, entonces hablamos de fosforescencia. Para las

mediciones de tiempos de vida de los estados excitados se requiere de una fuente pulsada (para dar un pulso intenso en $t = 0$), y un sistema de detección capaz de grabar o guardar la evolución temporal de la intensidad de la emisión en función del tiempo. Como fuente de excitación se requiere de una fuente de luz intensa y pulsada y un sistema de detección capaz de registrar la evolución temporal de la intensidad de emisión en función del tiempo. La fuente de excitación puede obtenerse con una fuente de luz continua seguida de un obturador mecánico, según los tiempos de vida a medir. El primero de estos se emplea para medir tiempos de vida de hasta 1ms, mientras que con el segundo es del orden de $1\mu\text{s}$.

Las fuentes de luz pulsadas más comunes hoy en día son los láseres pulsados y las lámparas parpadeantes, donde estas últimas están disponibles con pulsos de hasta menos de 1ns y con una rapidez de repetición de hasta 50kHz. Una característica que las vuelve populares es que son relativamente baratas y el tubo puede operar con diferente gas, por ejemplo: deuterio, hidrógeno, xenón y nitrógeno, con esto se puede conseguir excitar en diversas zonas de espectro electromagnético (UV-VIS). En la actualidad la fuente de excitación utilizada, es la luz de los láseres pulsados, donde el tiempo de duración de los pulsos varía de 10ns hasta del orden de femtosegundos. Para detectar la luz emitida por la muestra se usa un fotodiodo. Con el fin de detectar la evolución temporal de la intensidad de luz emitida por la muestra, el detector se conecta a un osciloscopio o a un analizador multicanal. Debido a que la señal proveniente de la muestra muchas veces es muy débil cuando a ésta se le excita con un pulso, la señal se promedia sobre un gran número de pulsos. Con el uso de un osciloscopio se pueden llegar a medir tiempos de vida cortos hasta del orden de nanosegundos, mientras que los analizadores multicanal usualmente miden del orden mayor o igual a $10\mu\text{s}$. En el caso de señales débiles y con un tiempo de vida muy corto se ha utilizado análisis de altura de pulso, el cual ha sido probado y ha dado resultado. El análisis de altura de pulso en el intervalo; entre el pulso de excitación y el arribo del primer fotón al detector se mide para una gran cantidad de pulsos de excitación. Para hacer esto se requiere, un voltaje de rampa que suba

linealmente con el tiempo, empezando su incremento en el momento en que se da el pulso de excitación. Tan pronto y como el primer fotón es detectado el voltaje alcanzado se registra. La altura del voltaje es una medida del tiempo transcurrido desde que empieza el pulso hasta que éste para. La distribución de los tiempos entre el comienzo y el final del pulso da origen a una curva de decaimiento, se debe asegurar que la razón entre estos tiempos sea menor o igual a 0.2 para asegurar una buena estadística. Se requiere de altas tasas de repetición para tener una medida del tiempo total aceptable, ya que solamente se obtiene un tiempo para cada pulso. El factor que limita las mediciones cercanas a los nanosegundos es el detector. El más rápido de los detectores tiene un tiempo de respuesta de 200 ps, y en los fotodiodos de 6 ps estos últimos pueden ser usados para medidas de tiempo de vida del orden de ps. Para tiempos de vida del orden de femtosegundos, se pueden usar experimentos como bombeo de prueba.

Las curvas de tiempo de vida no siempre son exponenciales simples, su desapego de la forma exponencial puede dar información importante, como evidencia de otros posibles canales de decaimiento del estado excitado. Por ejemplo en la figura 4.9 se muestra las curvas de decaimiento para la emisión del Gd^{3+} en $La_{0.4}Gd_{0.6}MgB_5O_{10}$, para muestras con diferente concentración de Fe^{2+} [85]. Se observa que para las muestras que no presentan Fe^{2+} , grafica 4.9-A el decaimiento es de tipo exponencial simple, con un tiempo de decaimiento de 4.3 ms. El tiempo de decaimiento largo refleja el carácter prohibido de la transición, en cuanto a paridad, dentro de la configuración $4f^7$ del Gd^{3+} . Cuando se añade el ión Fe^{2+} el tiempo de decaimiento se acorta y la curva de decaimiento pierde el carácter exponencial lo cual se asocia a la transferencia de energía del Gd^{3+} al Fe^{2+} .

El hecho de que se transfiera energía del ión ópticamente activo a otro ión B provee un conducto de decaimiento extra para el ión ópticamente activo en estado excitado, lo que acorta su tiempo de vida en el estado excitado.

La tasa con la que se transfiere energía de un ión ópticamente activo a otro ión B está ligada con la distancia entre estos iones y con la distribución de los iones tipo B alrededor el ión ópticamente activo. La distribución de los iones tipo B alrededor de los iones ópticamente activos puede variar para los diferentes iones ópticamente activos dentro del material lo cual se refleja en una curva de decaimiento no exponencial. El análisis de las curvas de decaimiento proporciona información acerca de la tasa con que se transfiere energía entre los iones y del mecanismo de transferencia [85].

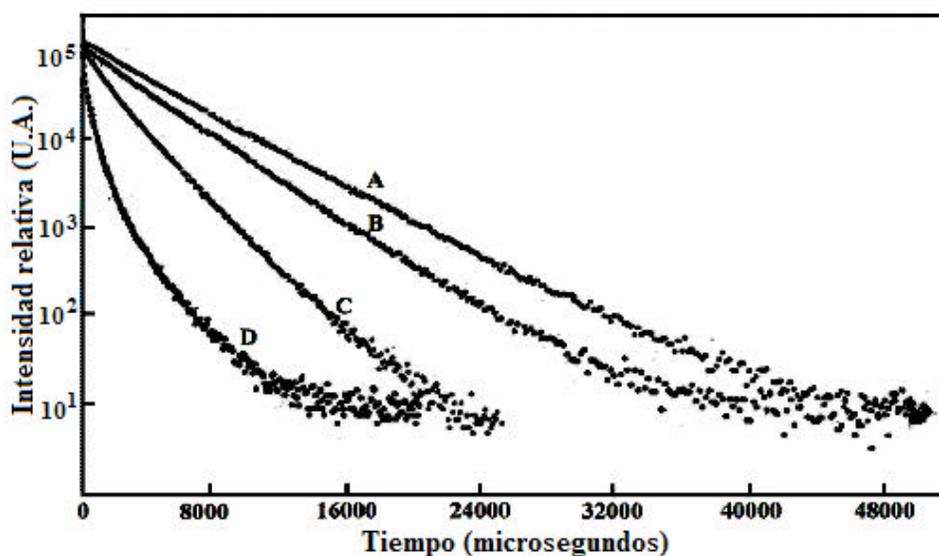


Figura 4.9. Curvas de decaimiento para la emisión del Gd^{3+} en $La_{0.4}Gd_{0.6}MgB_5O_{10}$, en función de la concentración de Fe^{2+} . A) Sin Fe^{2+} , B) 0.01%, C) 0.1% y D) 1%.

La diferencia en tiempo de decaimiento entre dos transiciones luminiscentes se puede emplear para separar sus picos correspondientes en el espectro de emisión, esto cuando los picos estén traslapados. Se puede registrar el espectro de emisión posterior a la excitación, empleando diferentes tiempos de retraso (delay). Para ello se requiere de un promediador boxcar que tenga dos entradas una para el gate y otra para la señal que proviene del detector. La señal se mide solo durante el tiempo que se le aplica voltaje al gate y se promedia sobre un determinado número de pulsos de excitación para maximizar la razón señal/ruido.

El voltaje es aplicado mediante un generador de funciones, de tal forma que empiece a cierto tiempo después que el pulso de excitación, y dure cierto periodo de tiempo, al primero de estos tiempos se le conoce como tiempo de retraso y al segundo como ancho del gate. La resolución entre dos picos que se traslapan está en función del tiempo de retraso y el ancho del gate. Para detectar señales que decaen rápidamente, se escogen tiempos cortos tanto para el tiempo de retraso como para el ancho del gate, y para decaimientos que tomen bastante tiempo, se toman valores grandes para el tiempo de retraso y para el ancho del gate [86].

4.11 Mediciones de tiempo de decaimiento.

Como fuente de excitación para determinar las vidas medias de los estados excitados para los iones de Ce^{3+} y Mn^{2+} en la matriz de Al_2O_3 es un láser pulsado de YAG: Nd bombeando con el 4º armónico con una $\lambda_{\text{exc}} = 266\text{nm}$, el oscilador se trabaja a 900 V y el amplificador se varió de 350 a 650 V. La fluorescencia de las muestras fue detectada por un tubo fotomultiplicador Hamamatsu modelo R943-02 acoplado a un monocromador SPEX de 0.75m de distancia focal con resolución máxima de 0.01nm (aprox. ± 1 a 2 nm). La señal eléctrica del fotomultiplicador fue procesada por medio de un osciloscopio digital Tektronik TDS 410 con resolución temporal de 20 ns, en donde la señal promediada se guardaba en un floppy 3.5".

4.12 Caracterización óptica.

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

Este aparato cuenta con una fuente de excitación consistente en una lámpara de xenón de emisión continua de 150 W. Este equipo tiene, además, un sistemas de lentes condensadores y monocromatización formado por un sistema de lentes

condensadoras y rejillas. Finalmente tiene un detector de luz. En los sistemas de emisión y de excitación, un sistema electromecánico (un motor de paso) sobre la rejilla de difracción permite un barrido sobre el espectro, dentro del intervalo de longitud de onda de 200- 880 nm.

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

El espectro de excitación se registra de manera similar. La longitud de onda de la línea de emisión se fija en el monocromador de emisión y se realiza una barrido del monocromador de excitación sobre el intervalo de longitudes de onda deseado. En figura 4.10 se presenta un diagrama esquemático del diseño óptico general de este instrumento.

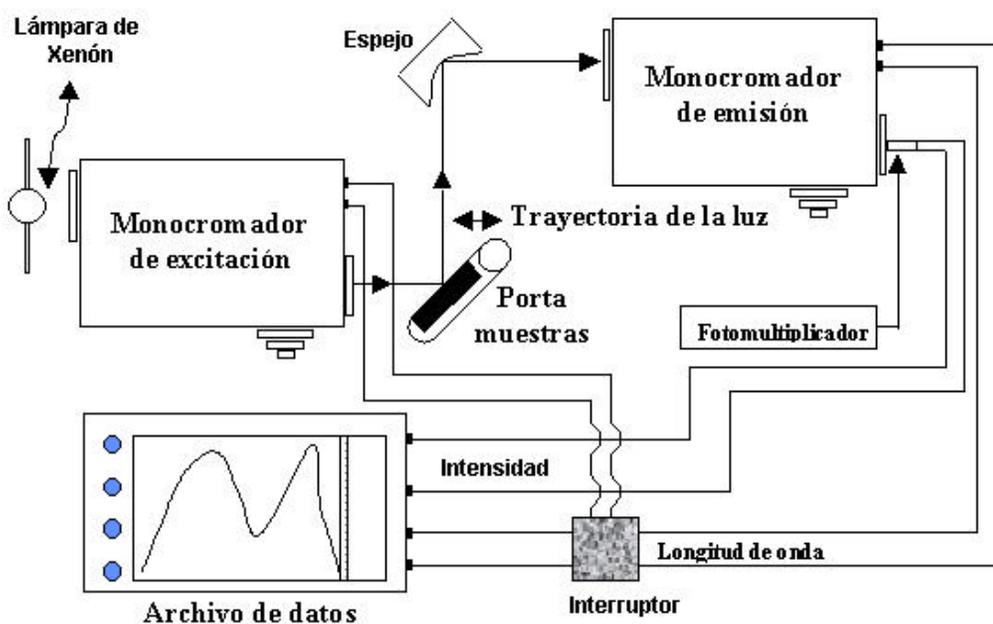


Figura 4.10. Diagrama esquemático de un Espectrofluorímetro.

Capítulo 5.

Resultados Experimentales

*La inspiración existe, pero
tiene que encontrarte trabajando
~ Pablo Ruiz Picasso ~*

5.1 Resultados Experimentales

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos referentes a las películas luminiscentes preparadas con óxido de aluminio intrínsecas e impurificadas con iones de cerio y manganeso mediante la técnica de RPU. Primero se presenta el difractograma que da evidencia de la estructura de todas las películas preparadas. Después se presentan los resultados de composición química y morfología de las películas preparadas. En las secciones siguientes se presentan las mediciones por TGA, RBS y XPS y, por último los resultados de mediciones de fotoluminiscencia, y vidas medias.

5.2 Difracción de rayos-X (XDR).

Se realizaron mediciones de difracción de rayos X, con el propósito de valorar la calidad estructural de las películas de óxido de aluminio sin y con impurificantes de iones de cerio y manganeso, figura 5.1. La serie de películas elegidas para este estudio, son aquellas preparadas con diferentes temperaturas de depósito; desde 300 hasta 600°C. En la misma serie se variaron las concentraciones de las soluciones de partida para el depósito y síntesis del material bajo estudio. Las medidas exhibidas son de las películas: óxido de aluminio con cerio al 5% (AOC5), óxido de aluminio con cerio al 10% (AOC10), óxido de aluminio con cerio al 5% y manganeso al 1% (AOC5M1), óxido de aluminio con cerio al 10% y manganeso al 3% (AOC10M3) y óxido de aluminio con manganeso al 5% (AOM5) con una molaridad 0.07, preparadas por RPU. Por comodidad de aquí en adelante se manejará esta abreviatura para las muestras bajo estudio. Las mediciones realizadas por difracción de rayos x, revelan que todas las muestras AOC5,

AOC10, AOC5M1, AOC10M3 y AOM5 preparadas por RPU, sus difractogramas exhiben una banda ancha sin indicar alguna cristalinidad, esto típico de materiales en estado amorfo. Todas las muestras AOC5, AOC10, AOC5M1, AOC10M3 y AOM5 preparadas por RPU, después del proceso pirolítico no alcanzan formar alguna estructura cristalina, con los parámetros establecidos de depósito.

La figura 5.1 muestra el patrón de difracción de la película AOC5M1 doblemente impurificada con Ce^{3+} y Mn^{2+} . En este patrón de difracción se puede observar una banda muy ancha asociada a ningún estado cristalino del óxido de aluminio. Es necesario recordar que la solución de partida es preparada con precursores de cloro, es decir; ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Aluminum Chloride hexahydrate, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Cerous Chloride Heptahydrate y $\text{MnCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Manganese Chloride Heptahydrate).

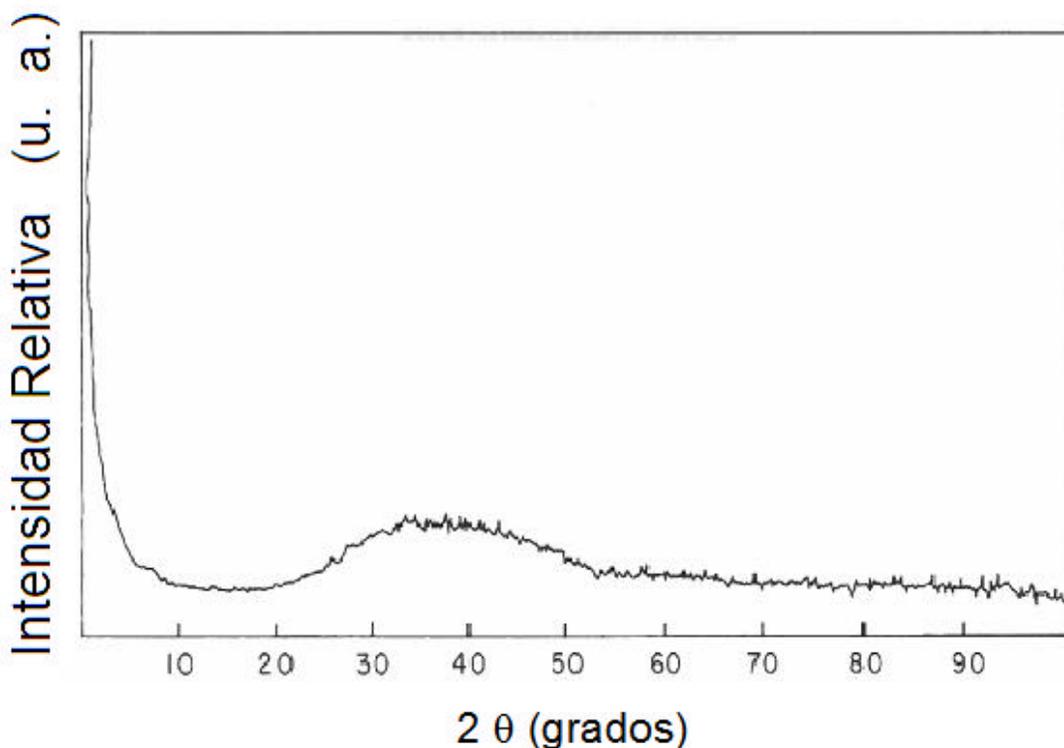


Figura 5.1. Patrón de difracción de la película AOC5M1 doblemente impurificada con Ce^{3+} y Mn^{2+} obtenido por (XRD). Es claro que el resultado del difractograma no presenta ninguna estructura cristalina; por el contrario la gráfica es evidencia de una estructura amorfa.

5.3 Composición Química por EDS

La composición química fue obtenida mediante EDS, para las películas depositadas con una concentración en la solución de partida de 5 y 10 % atómico de CeCl₃ y 1,3 y 5 % atómico de MnCl₂ con respecto al contenido de Al. A las películas AOC5, AOC10, AOC5M1, AOC10M3 y AOM5 preparadas por RPU, se les aplicó la espectroscopia de energía dispersiva para conocer su composición química. Los resultados de estas mediciones son presentados en la tabla 3. Se puede observar que la cantidad de cloro se incrementa conforme se incrementa el CeCl₃ y MnCl₂ desde la solución de partida. Esto puede atribuirse a la producción residual de cloros durante el proceso de evaporación del solvente. Además en esta parte del proceso las reacciones químicas sobre el sustrato se ven enriquecidas por una atmósfera de cloro, y posiblemente estas reacciones se pueden representar como [10]:

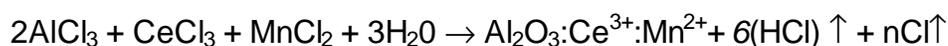


Tabla 3. Composición química de las diferentes películas preparadas por RPU de óxido de aluminio medidas por EDS.

Muestra	Concentración en la solución (at %)		Composición química (at %)				
	CeCl ₃	MnCl ₂	O ₂	Al	Cl	Ce ³⁺	Mn ²⁺
AOC5	5	0	55.49	34.48	6.65	3.38	0
AOC10	10	0	47.88	38.27	9.04	4.81	0
AOC5M1	5	1	57.73	33.27	6.11	2.72	0.18
AOC10M3	10	3	50.51	37.10	7.54	4.01	0.85
AOM5	0	5	62.74	32.54	4.42	0	0.30

A continuación se presentan los espectros de EDS, (figuras de la 5.2 a la 5.6), generados para el reporte de las mediciones de composición química de las películas de óxido de aluminio impurificadas con cerio (5 y 10%) y doblemente impurificadas además de cerio con manganeso al (1 y 3%) desde la solución de partida.

En la figura 5.7 se muestran las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido (MEB), de los elementos de partida con los cuales se prepararon las películas de óxido de aluminio. Se muestran estas micrografías con el propósito de compararlas con películas preparadas.

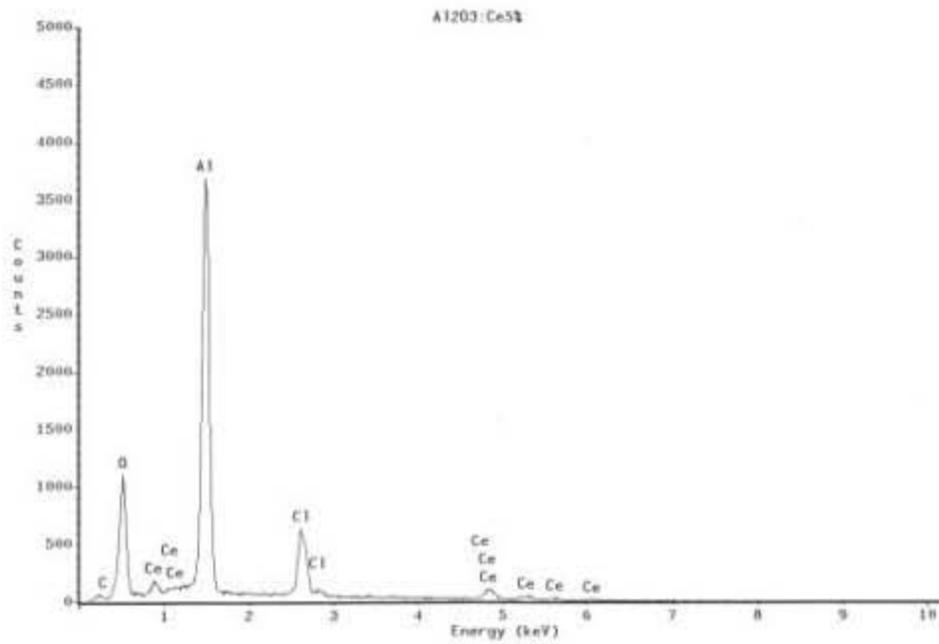


Figura 5.2. Espectro de energía de rayos X dispersados, correspondiente a la muestra AOC5.

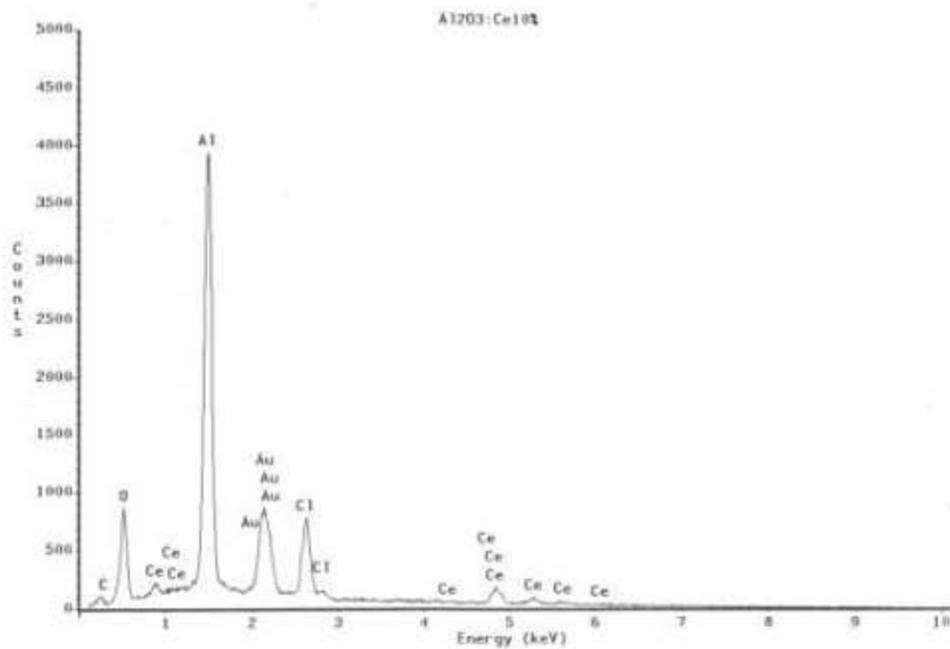


Figura 5.3. Espectro de energía de rayos X dispersados, correspondiente a la muestra AOC10.

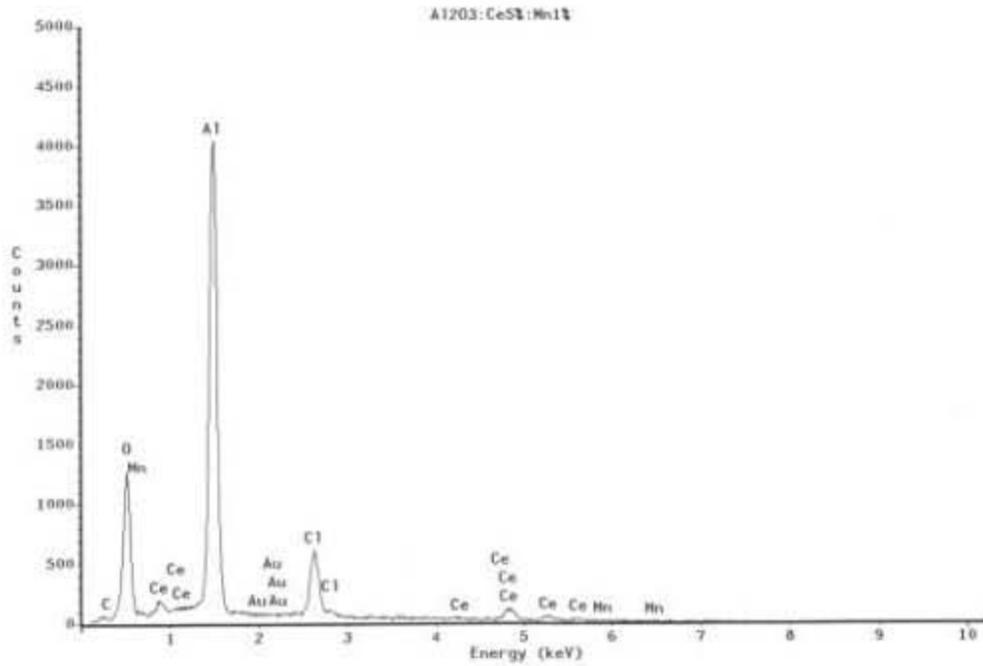


Figura 5.4. Espectro de energía de rayos X dispersados, correspondiente a la muestra AOC5M1.

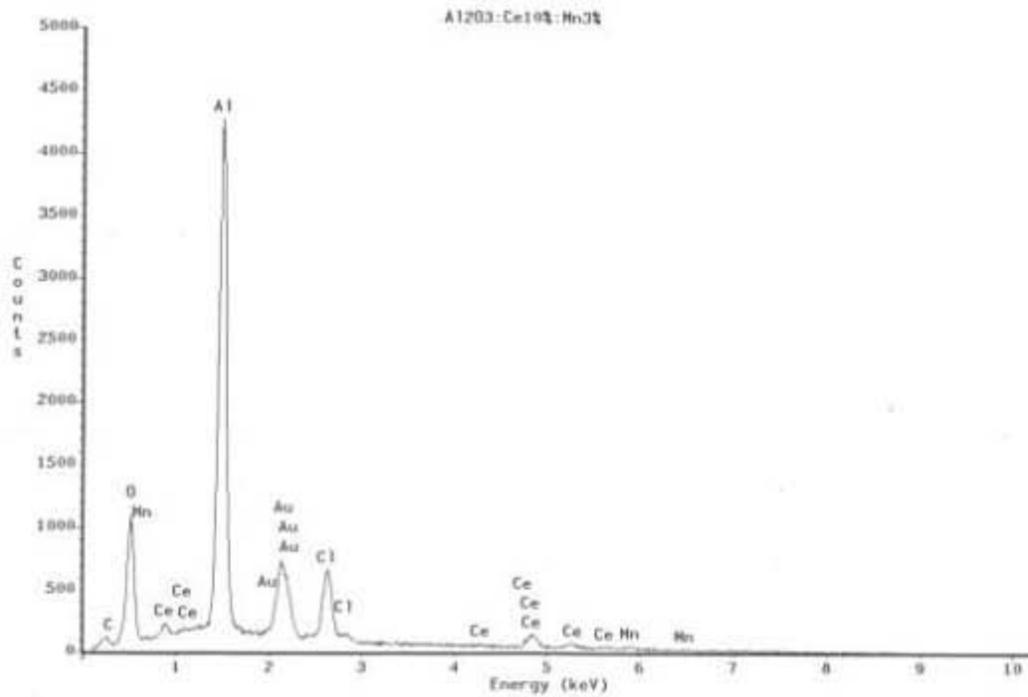


Figura 5.5. Espectro de energía de rayos X dispersados, correspondiente a la muestra AOC10M3.

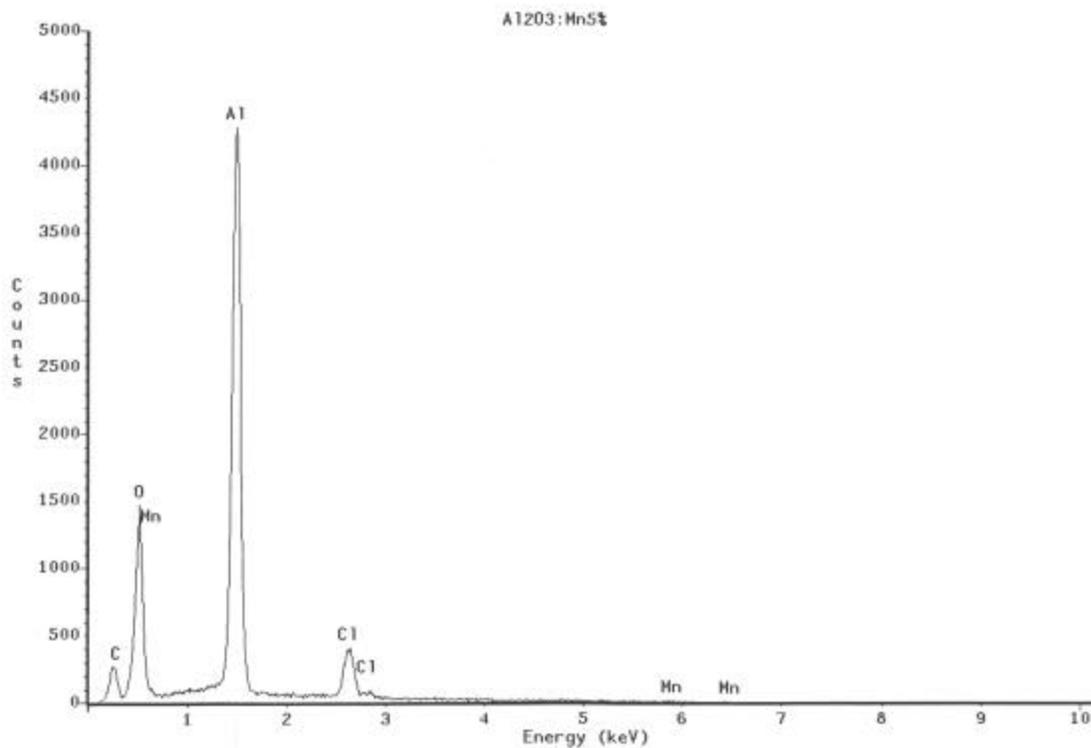


Figura 5.6. Espectro de energía de rayos X dispersados, correspondiente a la muestra AOM5.

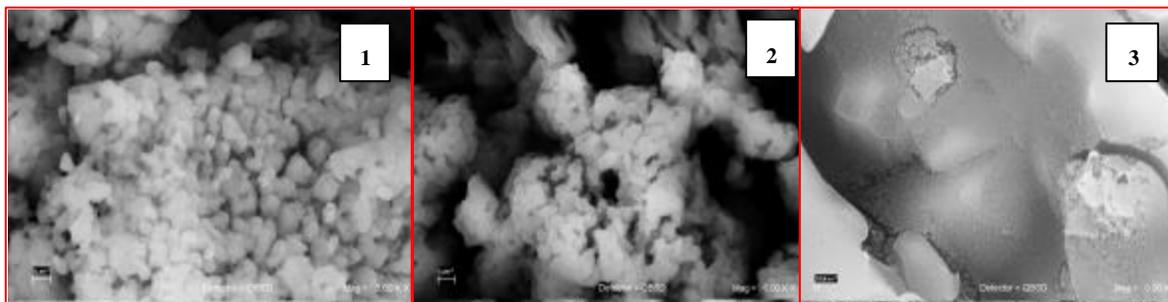
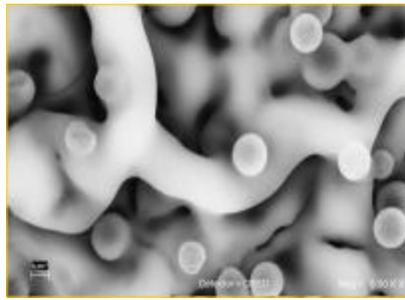


Figura 5.7.

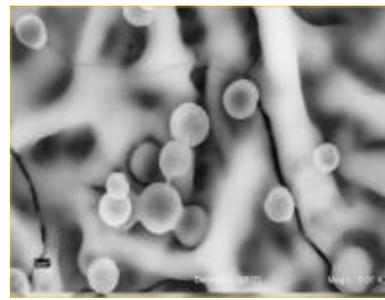
1. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Aluminum Chloride hexahydrate.
2. $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Cerous Chloride Heptahydrate.
3. $\text{MnCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Manganese Chloride Heptahydrate, de los los laboratorios Aldrich Chemical Company, Inc.

Aspecto de los elementos de partida, cada uno numerado para identificarlos con sus correspondientes fórmulas.

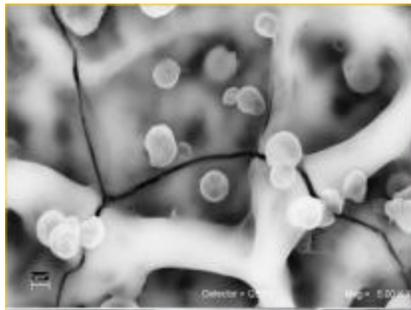
Micrografías obtenidas por MEB.



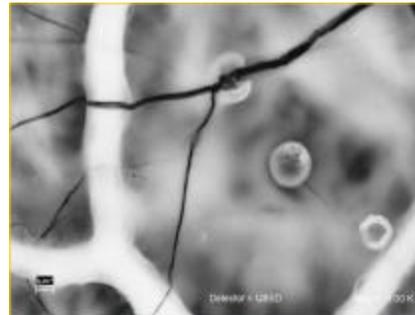
Al_2O_3 intrínseco



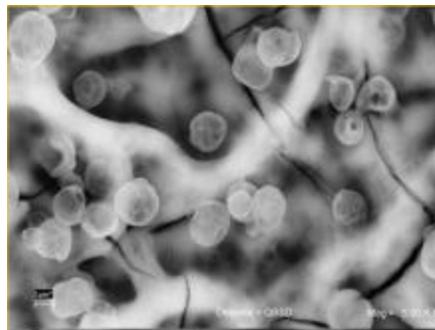
Al_2O_3 : Ce (5%)



Al_2O_3 : Ce (5%):Mn (1%)



Al_2O_3 : Ce (10%):Mn (3%)



Al_2O_3 : Mn (5%)

Figura 5.8.

Morfología superficial de las películas AOC5, AOC10, AOC5M1, AOC10M3 y AOM5, depositadas a una temperatura de 300°C.

Se puede observar en la figura 5.8, las micrografías de las películas AOC5, AOC10, AOC5M1, AOC10M3 y AOM5 preparadas por RPU, en todas ellas se ha tomado como escala $1\mu\text{m}$ con una magnificación de 5.00Kx. En todas las micrografías se observan pequeñas esferas y al fondo el material tiene aspecto de raíces. Parece ser que estas raíces se procesan con la temperatura constante que provee el baño de estaño, provocando que se difunda el material a lo largo y ancho del sustrato. De las esferas se puede pensar que es material que se impacta después que se ha llevado a cabo la reacción pirolítica; es decir se ha evaporado la mayor parte de solventes, quedando únicamente los elementos que van a constituir la película. Y luego este material en forma de esfera seguirá el proceso de incorporarse al resto de la película. Este aspecto que se observa de las micrografías, nos da respuesta al estado de las películas, las cuales son porosas, aunque compactas y homogéneas. Otra característica en la que podemos prestar atención es en las grietas formadas para todas las películas AOC5, AOC10, AOC5M1, AOC10M3 y AOM5. Estas grietas son el resultado del diferente coeficiente de expansión térmica de la película y el sustrato, vidrio Corning. Esto no quiere decir que la película no tenga buena adherencia al sustrato. Ya que en bulto nunca se observa que la película se desprenda del sustrato para ninguno de los casos de preparación.

5.4 Resultados de TGA.

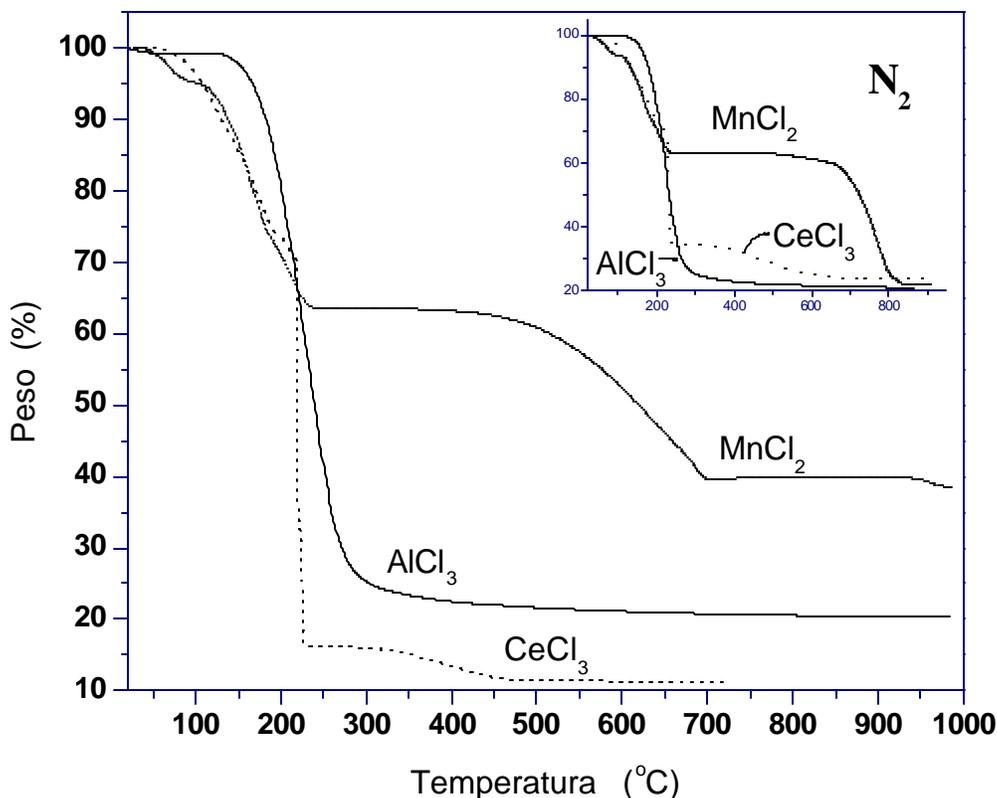


Figura 5.9. Curvas de Termogravimetría de los materiales de partida para la síntesis de las películas de AOC5, AOC10, AOC5M1, AOC10M3 y AOM5 preparadas por RPU.

Para conocer las propiedades térmicas de los materiales de partida en la formación de las películas de AOC5, AOC10, AOC5M1, AOC10M3 y AOM5 preparadas por RPU, se variaron las masas de 10 a 20 mg del material fuente: ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$ Aluminum Chloride hexahydrate, $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ Cerous Chloride Heptahydrate y $MnCl_3 \cdot 4H_2O$ Manganese Chloride Heptahydrate). Con una tasa de calentamiento de $10^\circ C/min$, en una atmósfera de aire y luego con nitrógeno. En el termograma, figura 5.9 se observa que la primera variación que existe en cada una de las curvas sucede aproximadamente a los $100^\circ C$, indicando que los tres materiales pierden agua simultáneamente. Luego el peso del cloruro de cerio se pierde prácticamente en forma constante a la temperatura del $200^\circ C$, y en el

intervalo de (200-500)^oC la masa del cloruro de cerio se mantiene constante. Mientras que para el cloruro de aluminio tiene un comportamiento análogo al cloruro de cerio, con la diferencia de que pierde menos masa; para después mantenerse constante el peso, a partir de intervalo de temperaturas (500-1000)^oC. En el caso de cloruro de manganeso, en la atmósfera de aire los tres, es el que menos masa pierde por el incremento de la temperatura. Esto sucede en (200-700)^oC, para luego mantenerse constante hasta que llega a 1000^oC. Entre las características encontradas para los tres materiales precursores empleados para la síntesis, se observa que el segundo cambio en las trayectorias de los termogramas; para el cloruro de cerio y el cloruro de aluminio se evidencia la pérdida de peso por evaporación del cloro, mientras para el cloruro de manganeso, esta pérdida se hace más lentamente. Siendo ésta la mayor aportación de cloro por parte del cloruro de manganeso para los materiales formados en película. Del termograma en una atmósfera de nitrógeno (recuadro superior derecho), el cloruro de cerio y manganeso, prácticamente se observa la misma pérdida de agua y cloro en forma compartida en el intervalo de temperatura de (200-240)^oC. Después de este intervalo el peso de ambos se mantiene constante aunque se este elevando la temperatura. Y no sucede así para el cloruro de manganeso, en donde la pérdida de cloro se hace lentamente en una atmósfera reductora.

Para el proceso de Rocío Pirolítico es importante observar el comportamiento que tienen estos materiales de partida. Se puede tener la confianza que a la temperatura de depósito (300^oC) coincide plenamente con un depósito efectivo en el concepto de Chemical Vapour Deposition "Depósito de Vapor Químico" (CVD), los tres materiales coexisten para formar las distintas películas AOC5, AOC10, AOC5M1, AOC10M3 y AOM5 preparadas por RPU de este trabajo. Garantizando con esta temperatura la fase de vapor para el material fuente y complementar la reacción pirolítica, dentro de una atmósfera rica en oxígeno.

5.5 Resultados de RBS

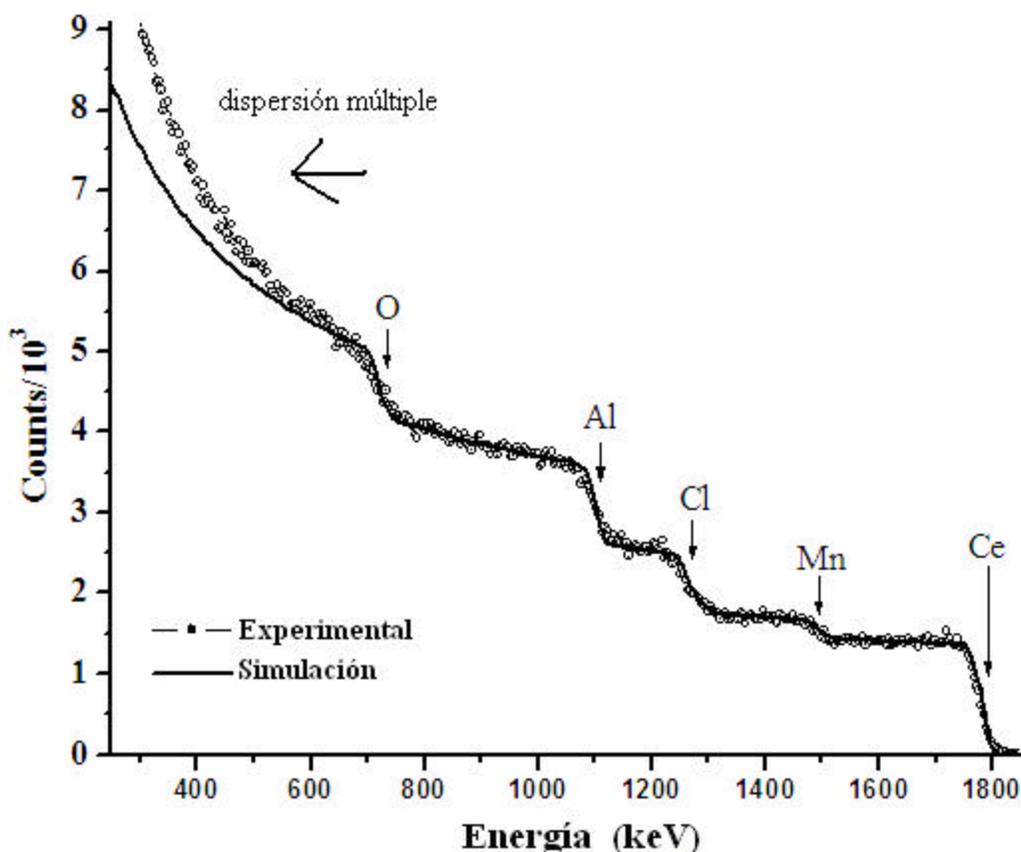


Figura 5.10. Espectro de RBS obtenido con iones de ^4He con 2 MeV, de una muestra de óxido de aluminio impurificado con iones de Ce^{3+} y Mn^{2+} .

En figura 5.10, se muestra un espectro característicamente de la técnica RBS (Rutherford Backscatering Spectroscopy), en donde todos los elementos de Ce, Mn, Cl, Al y O son identificados claramente por pasos o escalones, lo cual se aprecia en la gráfica. Las mediciones por RBS, efectuadas con iones de ^4He fueron realizadas en el Instituto de Física, con un Pelletron Accelerator 9SDH-2. Representativamente se mide a un ángulo de detección próximo, lo más habitual son 165° . Este espectro es específico de las películas de óxido de aluminio preparadas por la técnica de RPU, partiendo de los casos: de películas de óxido

de aluminio intrínseco así como para los casos en que las películas están impurificadas con los iones de cerio y manganeso. El orden de los valores de energía son de algunos MeV, típicamente utilizados en RBS, sólo las primeras micras del material desde la superficie pueden ser exploradas. Y como la película tiene un grosor de 5 μm , entonces la exploración que se hace en estas películas pertenece a un rango de confianza aceptable.

Se encuentra que la cantidad de oxígeno se excede comparada con la cantidad que se encuentra en la estequiometría del óxido de aluminio. También en el espectro se puede apreciar que los iones de cerio y manganeso están distribuidos homogéneamente dentro de las películas de AOC5, AOC10, AOC5M1, AOC10M3 y AOM5.

En figura 5.11, se dan gráficamente los resultados de las mediciones de concentración de cerio y manganeso versus la concentración de cloruro de manganeso desde la solución de partida (1%, 3%, 5%, 7% y 10%), manteniendo la concentración de cloruro de cerio constante al 10% desde la solución de partida.

En tal gráfica se observa que la concentración de manganeso crece tal y como se espera al aumentarlo desde la solución de partida, mientras que el ion de cerio disminuye levemente, hasta que el estado de ambos se aproxima al 10% desde la solución de partida para que ambos convergen en 2.5% atómico. Se obtiene también que el cociente Mn/Cl es casi lineal. La distribución homogénea de los iones de cerio y manganeso justifica la aplicación de la teoría Forster y Dexter. En esta teoría algunos de los criterios importantes son; que sea significativo el traslape entre el espectro de emisión del sensor con el espectro de absorción del activador, junto con el promedio de distancia crítica entre ambos iones; estos criterios sirven para determinar el proceso de transferencia de energía. Es importante que con esta técnica, y el complemento con los resultados de EDS, se tenga claro que existe una cantidad medida de cloro, el cual juega un papel trascendental en las propiedades luminiscentes del material bajo estudio.

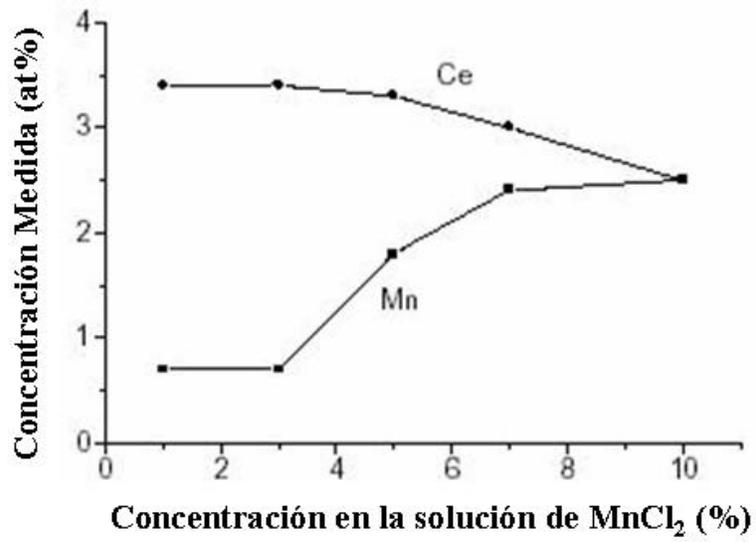


Figura 5.11.

Medidas de las concentraciones de los iones de Ce y Mn contra la concentración de MnCl₂ desde la solución de partida. En el punto 1% es aproximadamente el límite de sensibilidad de la técnica.

5.6 Resultados de XPS.

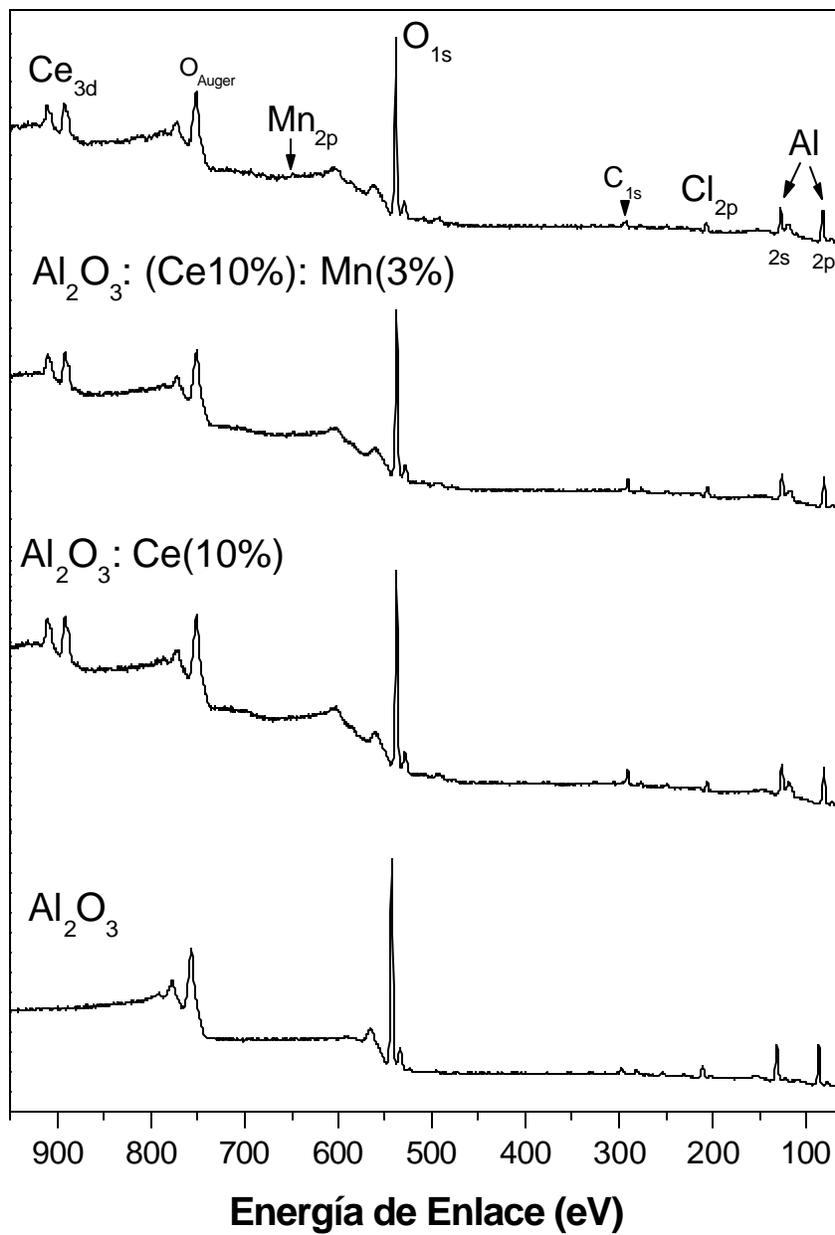


Figura 5.12. Espectros elementales obtenidos por la técnica de XPS, para las películas erosionadas de AOC, AOC10, AOC10M3 depositadas por RPU.

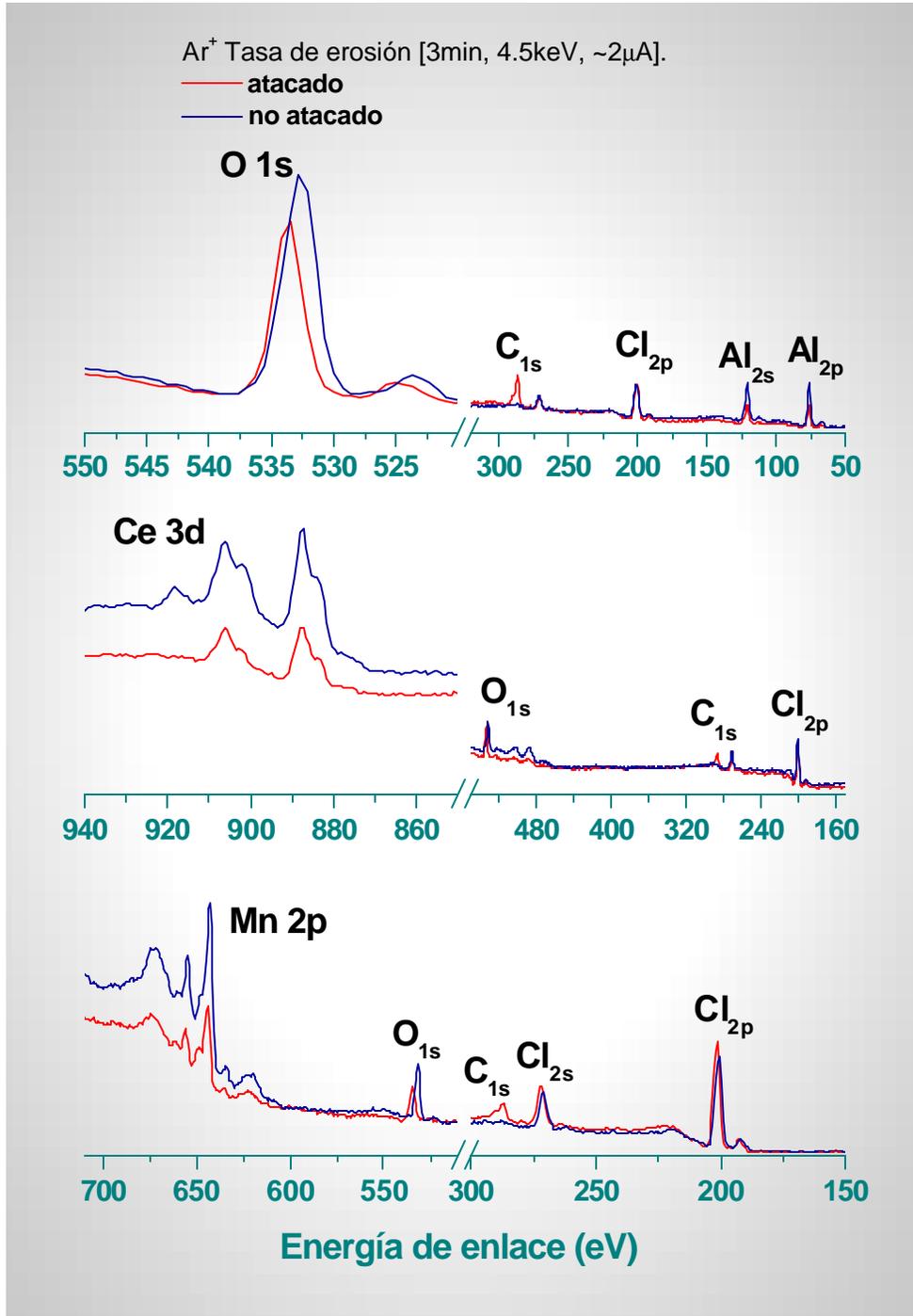


Figura 5.13. Espectros obtenidos por la técnica de XPS, para la película de AOC10M3 depositada por RPU. Se muestra la diferencia por zonas cuando han sido erosionados.

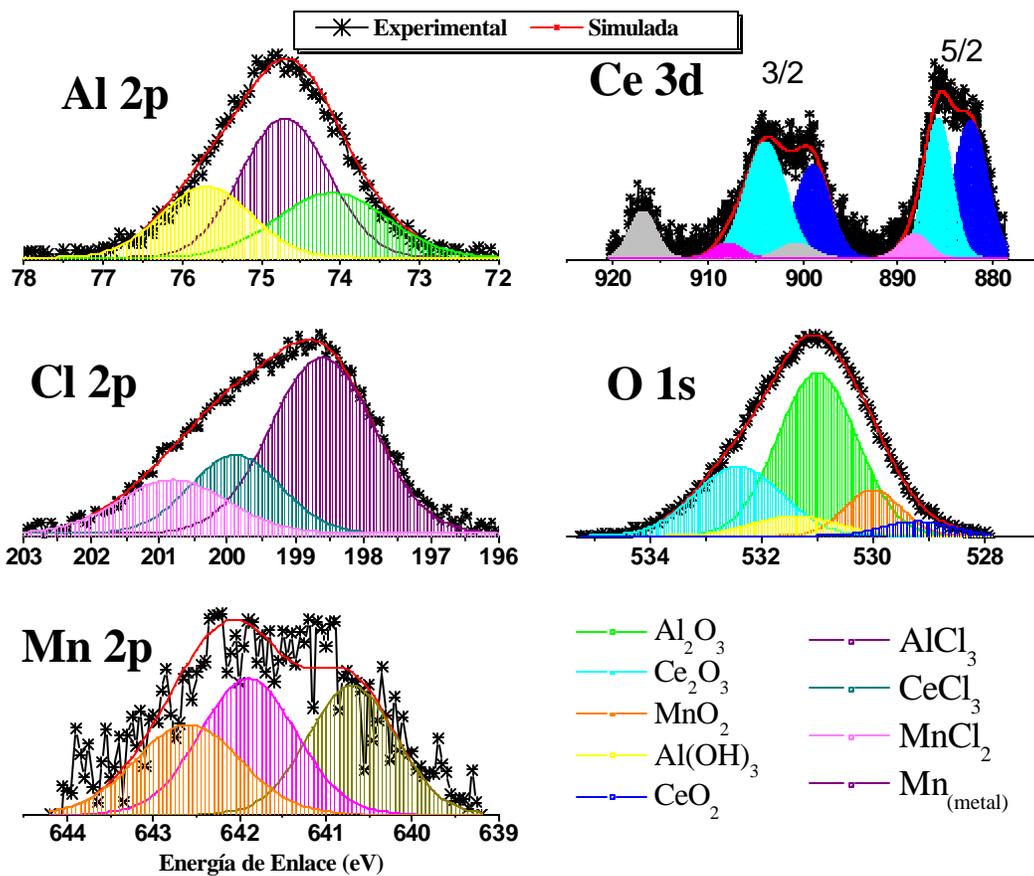


Figura 5.14. Deconvolución de la película AOC10M3, preparada al 0.07 Mol.

La figura 5.12 muestra espectros elementales obtenidos por la técnica de XPS, para las películas erosionadas de AOC, AOC10, AOC10M3 depositadas por RPU. Un espectro XPS, contiene información de los elementos presentes así como de sus estados químicos. Es importante mencionar que estos resultados pertenecen a la fase elemental de la técnica, los resultados de composición analítica requieren de deconvolucionar los picos asociados a los correspondientes estados de valencia.

Figura 5.13 muestra los espectros obtenidos por la técnica de XPS, para la película de AOC10M3, el fin de presentar esta gráfica, es para que de algún modo se aprecien las zonas correspondientes a los diferentes estados químicos de los elementos presentes en la composición de la película.

La figura 5.14 muestra el espectro de XPS, con la deconvolución correspondiente al doblete del Ce 3d orbital y para el Mn 2p orbital. En el caso de Ce 3d^{3/2} los picos correspondientes son CeCl₃ en 908.00 eV, Ce₂O₃ en 904.02 eV, CeO₂ en 899.04 eV y los picos satélites de Ce₂O₃ en 916.94 eV. Para Ce 3d^{5/2} los picos correspondientes son los siguientes: CeCl₃ en 888.30 eV, Ce₂O₃ en 885.80 eV, CeO₂ en 882.40 eV y el satélite en 900.80 eV. En el caso del Mn 2p, los picos asociados son MnO₂ en 642.60 eV, MnCl₂ en 641.90 eV y el manganeso metálico en 640.70 eV [87]. Las incertidumbres en los resultados para la energía de enlace por XPS son estimadas dentro de un 5% del valor reportado. A partir del tamaño relativo de las contribuciones ajustadas, es claro que existe una cantidad considerable de Mn remanente enlazado con el Cl, mientras que el Ce en su mayor parte se encuentra en estado oxidado. Desde el punto de vista de compensador de carga, esto por alguna razón se esperaba, que el Mn requiere de la compensación de carga que el Cl le aporta.

5.7 Mediciones de Fotoluminiscencia

El espectro de emisión mostrado en la figura 5.15, es representativo de películas de óxido de aluminio impurificadas únicamente con el ión de Cerio, la excitación fue con luz ultravioleta con una longitud de onda de 320 nm (3.87 eV). Este espectro consiste de una banda ancha cuya emisión es en el azul, la cual esta asociada con la fuerte heterogeneidad debida a la estructura amorfa de las películas. La emisión de esta banda aparece centrada en 380 nm (3.26 eV) para la muestra AOC5 y también se obtiene un espectro con un cambio a mayor longitud de onda en 390nm (3.17 eV) en la muestra de AOC10. Se aprecia esto en los espectros de emisión normalizados de la figura (5.15), para una mejor comparación entre ellos.

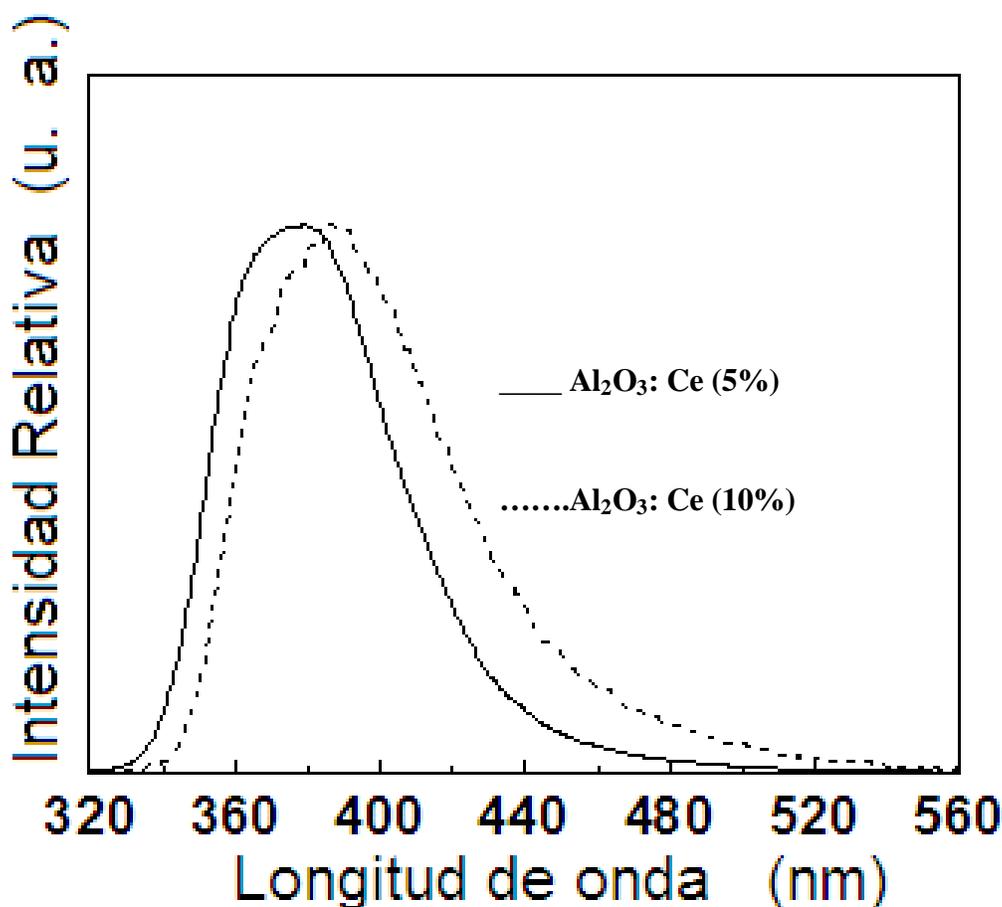


Figura (5.15). Espectro de emisión normalizado para películas de AOC5 ($\lambda_{em} = 380\text{nm}$) y AOC10 ($\lambda_{em} = 390\text{nm}$)

Este comportamiento de la emisión azul, en películas de óxido de aluminio impurificado con cerio, es similar a la emisión previamente reportada por Falcony y colaboradores [β]. En el reporte de Falcony, se establecen las condiciones de concentración del ión impurificante cerio, y encuentran que la banda de emisión esta compuesta por dos picos traslapados. La intensidad relativa de estos picos depende de la cantidad de cerio en las películas, de manera que la banda de menor energía empieza a ser dominante conforme se incrementa la concentración del ión impurificante (Ce). Por lo que la emisión puede ser atribuida a la desexcitación del ión de Ce desde el estado excitado $^2D_{3/2}$ al estado base desdoblado en sus componentes $^2F_{5/2}$ y $^2F_{7/2}$.

Por otra parte, además de la emisión azul del Ce, se puede obtener una emisión roja impurificando a las películas de Al_2O_3 con iones de manganeso. Por lo cual resulta un material doblemente impurificado en la matriz de óxido de aluminio. En figura 5.16 se muestran los espectros de excitación y emisión para las películas doblemente impurificadas con cerio y manganeso, en este caso se trata para el material etiquetado como AOC5M1. El espectro de emisión se obtiene con una excitación de 320 nm, y consiste de una emisión azul. Esta banda ancha de emisión es característica de los iones de cerio, la banda esta centrada en aproximadamente en 380 nm (3.26 eV), y la banda ancha asociada a la emisión roja, esta centrada en alrededor de 600 nm (2.06 eV). La forma de la banda asociada a la emisión azul es similar a la observada en las películas de óxido de aluminio impurificadas con cerio (AOC5); las cuales también fueron excitadas con la misma longitud de onda (320 nm). La banda relacionada con la emisión roja fue un espectro grabado 0.1 ms después del pulso de excitación, de manera que garantiza a que se resuelva completamente el espectro de emisión azul del cerio y solo se registre la emisión del Mn. Esta emisión roja fue obtenida después de que el material Al_2O_3 en forma de película fue doblemente impurificado con $MnCl_2$, por lo cual pueden ser asignadas al Mn^{2+} las transiciones $^4T_{1g}(G) \rightarrow ^6A_{1g}(S)$. Por otro lado, los espectros de excitación fueron obtenidos colocándose en 400 nm para registrar la emisión del cerio y en 600nm para explorar la emisión del manganeso. El espectro de excitación correspondiente a la excitación del Ce^{3+} esta compuesto

de dos bandas centradas en alrededor de 257 nm y 320 nm (curva sólida en la figura 5.16). Este espectro es análogo al obtenido en la película AOC5 el cual fue monitoreado con la misma longitud de onda ($\lambda_{em}= 400$ nm).

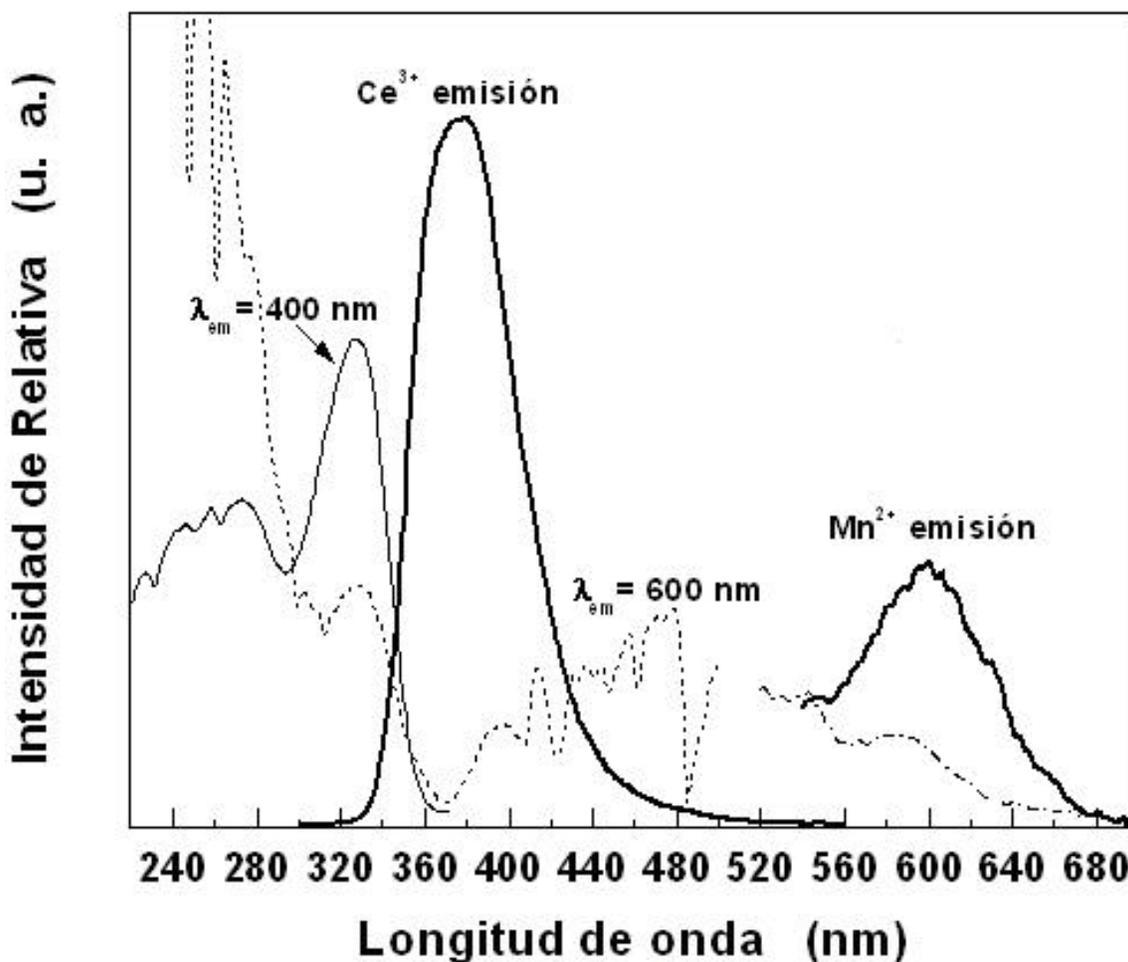


Figura (5.16). Se muestran los espectros de excitación y emisión para las películas AOC5M1 y AOM5 (línea punteada).

La banda de mayor energía de 257 nm es similar a la observada en polvos con los precursores de cloruro de cerio [9]; esta banda de excitación puede ser atribuida a los agregados de CeCl formados en la película. La banda de excitación encontrada en 320 nm es equivalente a la que previamente fue observada en películas de óxido de aluminio [8] películas preparadas con Rocío Piroclítico por

generación Neumática, de ahí que pueda asociarse con las transiciones del nivel de energía 4f al nivel de energía electrónico 5d del ión de Ce.

El espectro de excitación para la emisión roja, fue explorado con un delay (retraso de tiempo al obtener el espectro) de 0.1 ms, el cual está compuesto por las bandas de transición cuyas absorciones son: ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$, ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{2g}(G)$ y ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4A_{1g}(G)$, ${}^4E_g(G)$, además que coincide también la banda de absorción del Ce en 320 nm.

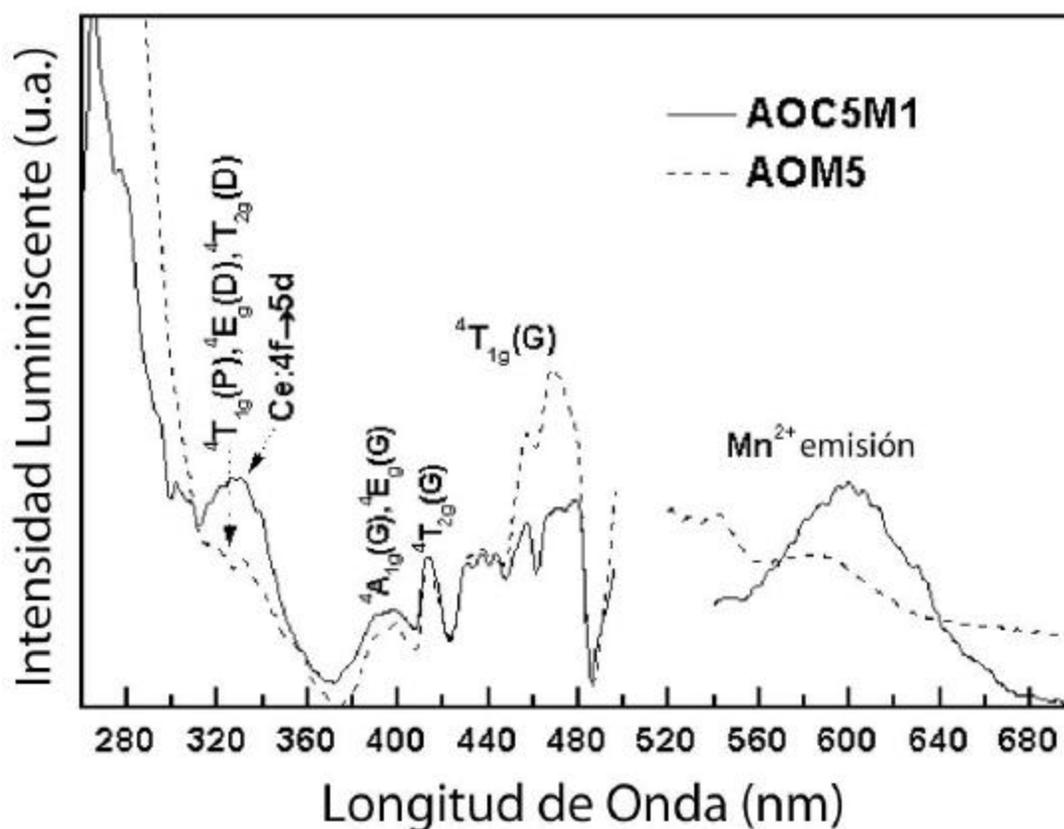


Figura 5.17. Se muestra el espectro de excitación para la emisión roja en 600 nm del ion del Mn²⁺ de las películas AOC5M1 y AOM5.

Para hacer una mejor comparación, en la figura 5.17 muestra el espectro de excitación colocado en la emisión roja de 600 nm. Esta emisión está resuelta para después de aplicar una excitación de 320 nm, esto fue registrado para las películas AOC5M1 y AOM5. En las películas doblemente impurificadas se revelan las bandas de excitación de 4f → 5d asociadas al Ce, junto con las bandas de

transición para la excitación del Mn: ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$, ${}^4E_g(D)$ y ${}^4T_{2g}(D)$, en donde se obtiene una ventaja con la emisión del Mn, a pesar de que es baja la concentración del Mn (0.18 %/at). Por otra parte, en la película AOM5 impurificada únicamente con Mn, la emisión es débil (línea punteada en el espectro de la figura 5.17). Todos los resultados fueron similares para la muestra AOC10M3.

5.8 Mediciones de tiempos de vida.

Las mediciones de tiempo de vida fueron realizadas sobre la emisión del Ce^{3+} que se obtienen en películas cuya emisión es en 400 nm después de excitarlas con luz láser pulsada de 355 nm. En la figura 5.18 (a), la curva de decaimiento corresponde al ion de Ce^{3+} y su ajuste para una función exponencial es el mostrado en recuadro interior para el caso de las películas AOC10 excitada con 355 nm. La curva (b), corresponde a la película AOC10M3 la cual es excitada con 355 nm. Ahora se observa el decaimiento del ion de Ce^{3+} ante la presencia del ion de Mn^{2+} , la curva asociada a este decaimiento es una doble exponencial, con sus valores ajustados.

El resultado que se obtiene en ausencia del ión Mn^{2+} es únicamente la emisión del Ce^{3+} , y se observa que decae exactamente en una exponencial simple, mientras que en presencia del ión de Mn^{2+} decae en forma no exponencial, de manera que se puede ajustar al decaimiento de una doble exponencial con una constante de decaimiento a lo largo de todo el periodo; este valor obtenido es fuera de la transferencia de energía.

Estos resultados se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Constantes de decaimiento para la emisión azul del Ce^{3+} y la emisión roja del Mn^{2+} .

Película	$\lambda_{exc}(nm)$	$\lambda_{emi}(nm)$	$\tau_{Ce} (\mu s)$	$\tau_{Mn} (ms)$
AOC5	355	400	2.4	
AOC10	355	400	2.6	
AOC5M1	320	600		1.7
	355	400	0.1 ^a	
AOC10M3			2.6	
	320	600		1.3
	355	400	0.4 ^a	
			2.9	

^a Indica decaimiento de doble exponencial.

Las mediciones de tiempo de vida para la emisión del manganeso fueron colocándose en 600 nm bajo la excitación de 320 nm, la cual fue evaluada en un decaimiento exponencial con un valor de 1.7 ± 0.3 ms y 1.3 ± 0.2 ms en las películas AOC5M1 y AOC10M3 respectivamente. Como se puede observar existe una gran diferencia en los tiempos de decaimiento del Ce^{3+} y Mn^{2+} por lo cual se propuso medir los tiempos de emisión decaimiento del Mn desde la emisión del Ce excitado en 320 nm usando tiempos espectroscópicos resueltos.

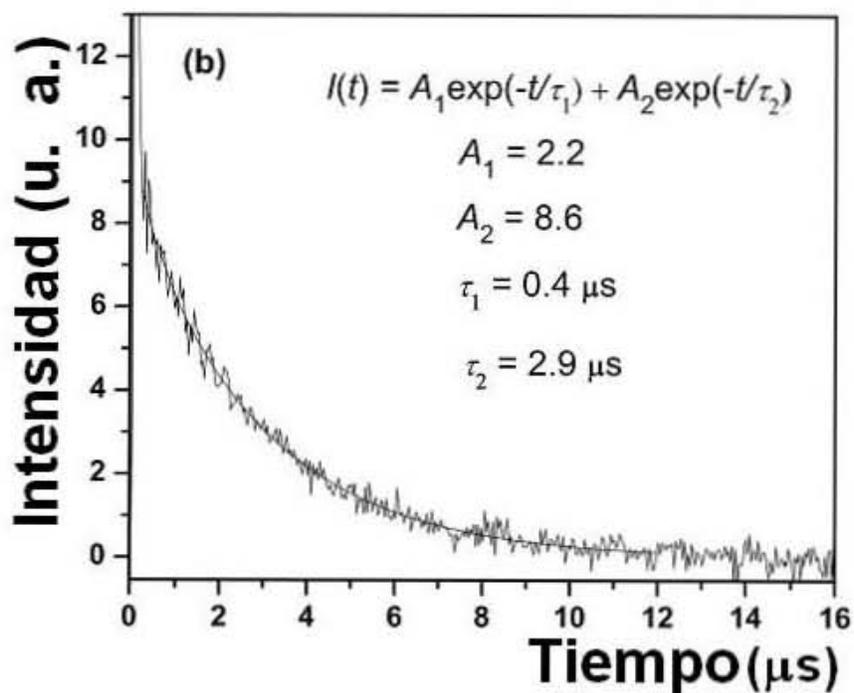
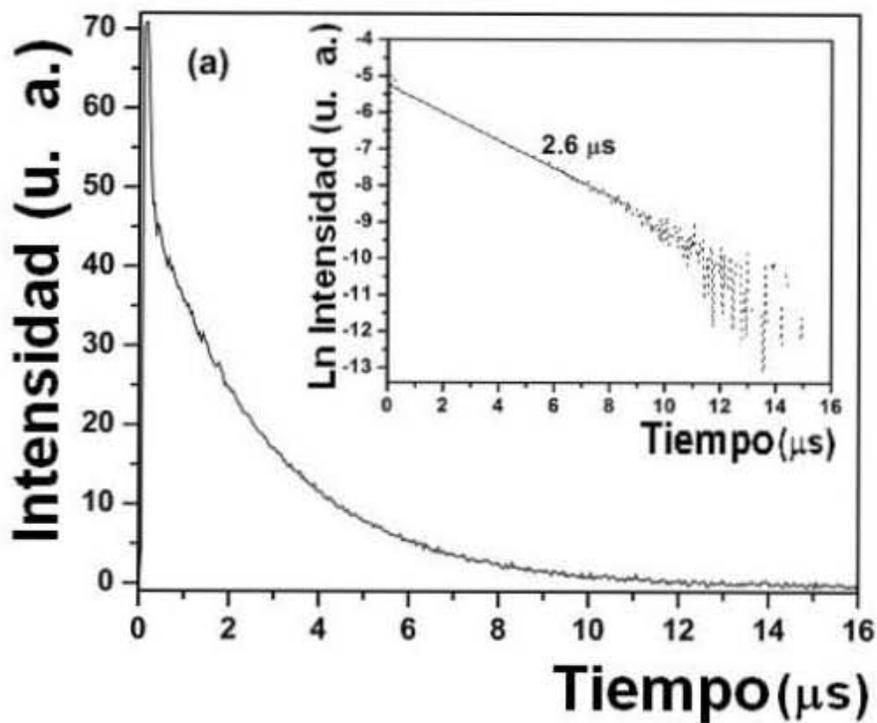


Figura (5.18). Decaimiento de la emisión del Ce^{3+} para las películas; (a) AOC10 y (b) AOC10M3 excitada en 355 nm y $\lambda_{\text{em}}=400\text{nm}$. Los ajustes para el caso de la exponencial simple y doble son presentados con una línea sólida.

Capítulo 6.

Análisis de Resultados.

*“...y seguimos trabajado en el apasionante
quehacer de obtener luz de la oscuridad”*

Hans J. Queisser.

6.1 Análisis de Resultados.

El comportamiento mostrado en el difractograma encontrado para las muestras AOC5, AOC10, AOC5M1, AOC10M3 y AOM5 preparadas por RPU, son esencialmente amorfas en su estructura cristalina. Independientemente del método de obtención se sabe que para encontrar alguna fase de cristalización del óxido de aluminio en bulto debe ser por encima de la temperatura de 1800°C. [88] Al menos de que se ocupe alguna metodología alterna de tratamientos térmicos programados para que se obtengan alguna fase alfa o gamma asociada al óxido de aluminio la temperatura de preparación puede ser menor [89]. Además se observa que las parejas (Ce^{3+} y Al^{3+}), (Mn^{2+} y Al^{3+}) en principio se estarían promoviendo en un sustancial arreglo por sustitución, en el entorno cercano a los iones de aluminio. Esto se ajusta al espacio necesario para incorporar el Ce^{3+} con un radio iónico de 1.03 Å y Mn^{2+} de radio iónico 0.80 Å los cuales son mayores al radio iónico del Al (0.51 Å) [90, 91]. Al mismo tiempo, el manganeso divalente podría realizar un papel de compensador de carga reforzado por los cloruros residuales incorporados a la película; generados en el ambiente o atmósfera de depósito de las películas. Ya que la solución de partida fue preparada con precursores de cloro, es decir; ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Aluminum Chloride hexahydrate, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Cerous Chloride Heptahydrate y $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Manganese Chloride Heptahydrate).

Se conocieron los resultados del análisis químico relativo a las películas AOC5, AOC10, AOC5M1, AOC10M3 y AOM5 mediante la técnica de EDS. Estos resultados son completamente consistentes por los obtenidos por RBS. Este análisis de composición química relativa va a permitir relacionar las concentraciones con la densidad del óxido de aluminio que es igual a 3.96gr/cm³. Estos datos son necesarios, dentro del modelo de transferencia de energía (Forster-Dexter) [92], para una estimación de la distancia al azar entre los iones de cerio y manganeso. Es conocido en la teoría de transferencia de energía, que esta no sería importante si del sensor al activador excede una separación, es decir una distancia crítica. Por el espectro simulado de RBS se tiene que los iones de

Ce, Mn y Cl están distribuidos uniformemente a través de toda la películas de óxido de aluminio. Los resultados de RBS revelan que existe una distribución homogénea de los sensores (Ce^{3+}) y una alta concentración de cloro. Esto se explica con base a los resultados por la técnica de XPS, que se encontró que una cantidad importante de Mn esta ligada a restos de cloro, lo cual resulta evidente, dado que los materiales de partida están preparados con cloro y, la técnica de RPU involucra reacciones (pirólisis) que conducen a una atmósfera rica en oxígeno y cloro. De la morfología superficial observada en la figura 5.8, para las diferentes películas preparadas, se desprende que las películas preparadas a una temperatura constante de 300°C , y con diferentes concentraciones de iones de cerio y manganeso desde la solución precursora, prácticamente no varía su morfología superficial. Y son películas que están fuertemente adheridas al sustrato, y no se desprenden a pesar que en las micrografías se observan fracturas.

Las mediciones de fotoluminiscencia fueron obtenidas todas a temperatura ambiente. La presencia de la banda de absorción del Ce^{3+} en 320 nm en el espectro de excitación para la emisión del Mn^{2+} , promueve un mejoramiento en la emisión del Mn^{2+} después de excitar con 320 nm a la muestra AOC5M1 con respecto a lo que se observa en la película de AOM5. Además por la naturaleza no exponencial del decaimiento de la emisión del Ce^{3+} en presencia de Mn^{2+} se está probando una clara evidencia de transferencia de energía desde el ión de Ce^{3+} al ión de Mn^{2+} y solo ocurre cuando el material de óxido de aluminio se encuentra doblemente impurificado. Este proceso es de esperarse, ya que puede ocurrir si se toma en cuenta el traslape de la emisión del ión de Ce^{3+} con las bandas de absorción (excitación) del ión del Mn^{2+} en ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$, ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$, ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}, {}^4\text{E}_g(\text{G})$, ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$, ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}_g(\text{D})$ y ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, estas bandas se observan en el espectro de la figura 6.1. En la figura 6.2, se puede apreciar que las bandas antes descritas, tienen diferencia con respecto a las bandas de la figura 6.1, las cuales no están normalizadas, en cambio en el espectro de la figura 6.2 se encuentra normalizado, de manera que el eje de las abscisas esta expresado en unidades (eV). También se aprecia el traslape

significativo que existe entre las películas AOC5M1, AOC10M3 con el espectro de excitación con sus correspondientes bandas antes citadas.

Una cualidad importante, es observar que el espectro de excitación para la emisión del ión de Ce^{3+} en AOC5M1 es el mismo que se obtiene para la película de AOC5; indicando que no existe un retroceso de la transferencia de energía (Back energy transfer).

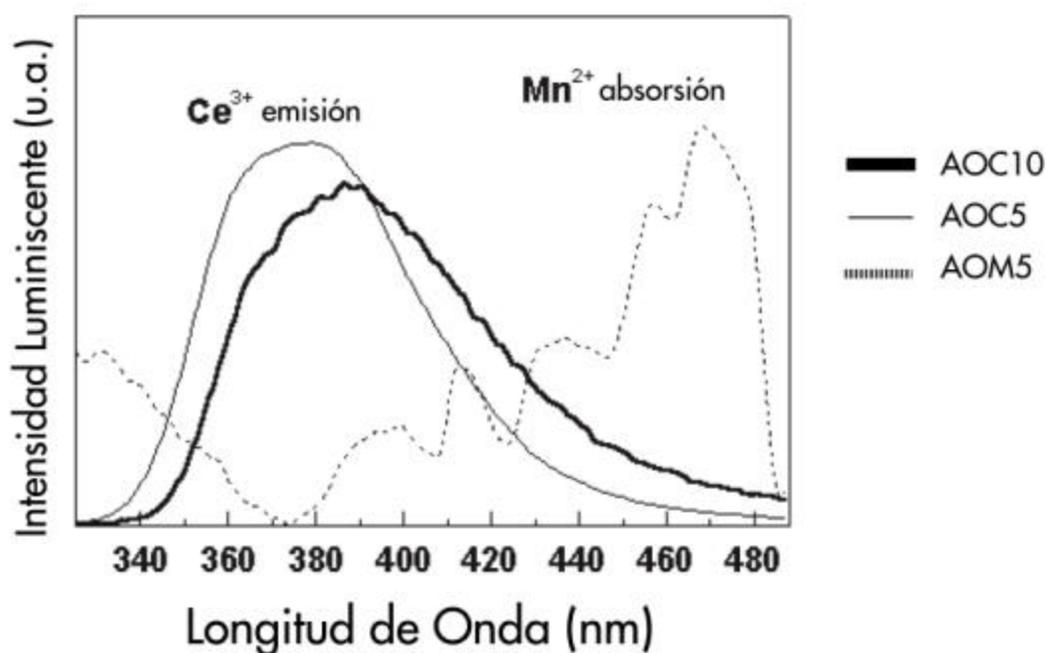


Figura 6.1. En este espectro se presenta el traslape entre la absorción del Mn^{2+} y la emisión del Ce^{3+} , para las películas AOC10 línea gruesa, AOC5 línea continua, AOM5 línea discontinúa.

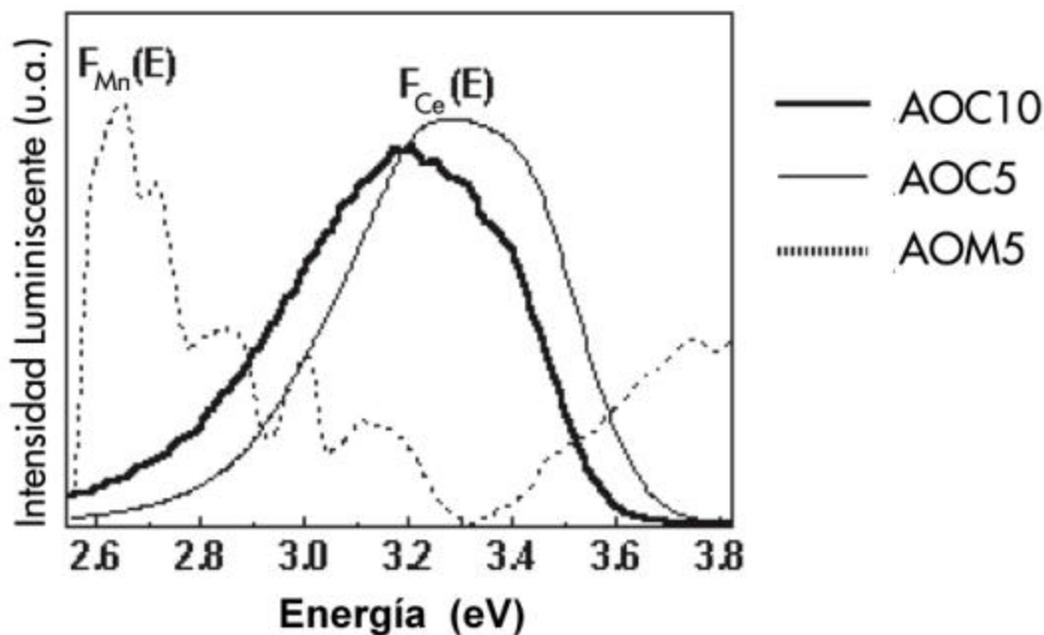


Figura 6.2. En este espectro normalizado se presenta el traslape entre la absorción del Mn^{2+} y la emisión del Ce^{3+} , para las películas AOC10 línea gruesa, AOC5 línea continua, AOM5 línea discontinúa.

Aunque no es posible conocer la naturaleza actual de la interacción entre los iones apareados de Ce^{3+} - Mn^{2+} para provocar la transferencia de energía desde el Ce^{3+} al ión de Mn^{2+} , se espera que el mecanismo de interacción que podría tomarse en cuenta; para que suceda la transferencia de energía es en un corto intervalo, entre los iones. Considerando también el espectro de RBS, se puede apreciar que los iones de cerio y manganeso están distribuidos homogéneamente dentro de las películas de AOC5, AOC10, AOC5M1, AOC10M3 y AOM5. Este hecho nos está dando una justificación a favor de evidenciarse el proceso de transferencia de energía.

Las mediciones del tiempo corto de decaimiento para la emisión del ión Ce^{3+} nos permite explorar la transición de absorción $4f \rightarrow 5d$, la cual es permitida por ser de carácter dipolo eléctrico. Dado que el efecto de los ligandos sobre el orbital $5d$ es mucho mayor que sobre el orbital $4f$, las transiciones $4f \rightarrow 5d$ son anchas y por

consiguiente, permiten un eficiente bombeo óptico del ión para que se pueda lograr una intensa luminiscencia del ión de Ce^{3+} .

Por otra parte, la vida media medida para la emisión del ión de Mn^{2+} revela la naturaleza prohibida de las transiciones $3d \rightarrow 3d$. Por lo tanto; se espera que la transferencia de energía entre los iones de $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ podría ocurrir vía un mecanismo de interacción eléctrica de dipolo – cuadrupolo.

La tasa de transferencia de energía (W_{sa}^{DQ}) para el mecanismo de interacción dipolo – cuadrupolo entre los iones sensor (Ce^{3+}) y el activador (Mn^{2+}) esta relacionado con la probabilidad de transferencia de energía por interacción dipolo – dipolo (W_{sa}^{DD}) a través de la siguiente ecuación [92]:

$$W_{sa}^{DQ} = \frac{f_q}{f_d} \left(\frac{I_{Ce}}{R_{sa}} \right)^2 W_{sa}^{DD} \quad (6.1)$$

en donde (I_{Ce}) es el valor que toma la emisión del ión cerio en función de su longitud de onda, (R_{sa}) es la distancia de interacción entre los iones de Ce^{3+} y Mn^{2+} involucrados con el proceso de transferencia de energía, f_q ($\sim 10^{-10}$) y f_d ($\sim 10^{-7}$) son los valores de la intensidad de oscilación del ión de Mn^{2+} en transiciones cuadrupolo y dipolo eléctrico respectivamente. Para la expresión que calcula la tasa de transferencia de energía en una interacción dipolo - dipolo (W_{sa}^{DD}) se tiene:

$$W_{sa}^{DD} = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi n^4 t_{Ce}^o} \left(\frac{1}{R_{sa}} \right)^6 Q_{Mn} \Omega \quad (2)$$

en donde n es el índice de refracción del material anfitrión, t_{Ce}^o es el tiempo de emisión intrínseco del ión Ce^{3+} con ausencia del ión de Mn^{2+} , Q_{Mn} representa la intensidad de oscilación para las transiciones de absorción del ión de Mn^{2+} , las cuales están en resonancia con las emisiones de ión de Ce^{3+} , y

$\Omega = \int [F_{Ce}(E)F_{Mn}(E)/E^4]dE$ es la integral de traslape entre los espectros normalizados cuyas funciones son las emisiones del Ce^{3+} ($F_{Ce}(E)$) y Mn^{2+} ($F_{Mn}(E)$); y E la transferencia de energía.

La banda de absorción del ión de Mn^{2+} fue detectable debido a la naturaleza prohibida en sus transiciones, al igual que por sus condiciones de alta resolución espectroscópicas y ópticas, la absorción integrada del manganeso fue estimada usando la relación $Q_{Mn} = 4.8 \times 10^{-20} \text{ eV m}^2 \cdot f_d$ derivada por Blasse [93]. La integral de traslape fue calculada usando las funciones $F_{Ce}(E)$ y $F_{Mn}(E)$ en la región de traslape, lo cual se muestra en el espectro de la figura 6.2. La función $F_{Mn}(E)$ fue obtenida desde el espectro de excitación colocándose en la emisión de manganeso de 600 nm, mostrado en la emisión por la película AOM5 en la (figura 6.2). De esta manera se encontró que Ω es igual a 4.3×10^{-3} y $6.4 \times 10^{-3} \text{ eV}^{-5}$ para AOC5M1 y AOC10M3, respectivamente. Por lo tanto, en la película AOC10M3 el traslape entre la función de emisión del ión de Ce^{3+} y la función de excitación del ión de Mn^{2+} es mucho mayor hacia el lado de menor energía del espectro electromagnético.

La tasa de transferencia de energía de W_{sa}^{DQ} y W_{sa}^{DD} se calculó con las ecuaciones (6.1) y (6.2) para las películas AOC5M1 y AOC10M3, en las cuales la distancia que existe de iteración R_{sa} es del orden 4.1 and 4.0 Å respectivamente, esto se presenta en la tabla 5.

Tabla no. 5.

Calculo de las tasas y eficiencias cuánticas de la transferencia entre $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ usando mecanismos de interacciones multipolares eléctricas (dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo) con el tiempo de vida media en películas con Ce^{3+} , aplicando $1/t_{Ce}^0$ en las muestras AOC5M1 y AOC10M3.

Película	$1/t_{Ce}^0$ (s^{-1})	W_{sa}^{DD} (s^{-1})	W_{sa}^{DQ} (s^{-1})	$\%^{DD}$	$\%^{DQ}$
AOC5M1	4.2×10^5	1.0×10^5	8.6×10^7	19.4	99.5
AOC10M3	3.8×10^5	1.6×10^5	1.5×10^8	29.4	99.7

La tasa de decaimiento intrínseco para el Ce^{3+} ($1/t_{Ce}^0$) para las películas AOC5M1 y AOC10M3 están incluidas en la tabla 5 para su comparación. La distancia de interacción R_{sa} fue burdamente calculada asumiendo que las cantidades de iones medidas por EDS en las películas están distribuidos uniformemente, además apoyado por los resultados de RBS. Así como se espera que el mecanismo de interacción eléctrica de dipolo – cuadrupolo sea completamente más probable que una interacción dipolo – dipolo. Un resultado importante que se observa en la tabla número 5, es que la tasa de transferencia de energía W_{sa}^{DD} es menor que la tasa de decaimiento intrínseco para el ión de Ce^{3+} . Esto también se observa para la película AOC10M3 en la cual la tasa de transferencia es mayor que en la película AOC5M1, como consecuencia de un mejor traslape entre el espectro de emisión del ión de Ce^{3+} y el espectro de absorción (excitación) del ión de Mn^{2+} . Una evidencia importante es la alta eficiencia observada en la transferencia no radiativa sensor \rightarrow activador, es debido a las bajas concentraciones de impurezas. La transferencia de energía no radiativa ocurre por un proceso resonante mecánico-cuántico, el cual depende fuertemente de la distancia de interacción entre el ión sensor y el activador [93].

Luego la distancia crítica de interacción R_{sa}^0 entre los iones de Ce^{3+} y Mn^{2+} para la transferencia de energía, es tal en que la distancia a la cual la tasa, de transferencia de energía es igual a la tasa de decaimiento intrínseco del ión de Ce^{3+} ($W_{sa}^{DQ}t_{Ce}^0 = 1$), esto fue considerando las ecuaciones (6.1) y (6.2) usando los valores encontrados para Ω (integral de traslape) y para Q_{Mn} (intensidad de oscilación). Las distancias encontradas son del orden de $\sim 8 \text{ \AA}$ (8.0 \AA para AOC5M1 y 8.4 \AA en AOC10M3). Por lo tanto, la distancia R_{sa} ($\sim 4 \text{ \AA}$) es menor que la distancia crítica R_{sa}^0 .

Todo esto expresado, junto con el hecho del traslape de los espectros normalizados entre la emisión del ión de Ce^{3+} y la absorción (excitación) del ión de Mn^{2+} es completamente similar a los análisis reportados en otros sistemas [95, 96], por lo que se puede esperar una eficiente transferencia de energía entre los iones de $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ [94,95].

La eficiencia cuántica de la transferencia de energía h desde el ión de Ce^{3+} al ión de Mn^{2+} puede proporcionarnos información sobre si el ión de Ce^{3+} es un buen sensor para activar al ión de Mn^{2+} . Tomando en cuenta que:

$$h = \frac{W_{sa}}{1/t_{Ce}} \quad (6.3)$$

$$W_{sa} = 1/t_{Ce} - 1/t_{Ce}^0 \quad (6.4)$$

de las ecuaciones (6.3) y (6.4) se tiene [96, 97]:

$$h = \frac{W_{sa} t_{ce}^0}{1 + W_{sa} t_{Ce}} \quad (6.5)$$

Así que la eficiencia cuántica para los mecanismos de transferencia de energía en una interacción dipolo – dipolo o dipolo – cuadrupolo pueden ser evaluado con la ecuación (5). Estos valores de eficiencia h están presentados en la tabla 5 para las películas de AOC5M1 y AOC10M3. La eficiencia cuántica cercana a 1 se

obtiene para la interacción eléctrica dipolo – cuadrupolo, lo cual indica que la emisión roja del ión de Mn^{2+} puede ser sensibilizada por el ión de Ce^{3+} con una eficiencia cercana al 100%. Esta es una eficiencia completamente alta, y es evidenciada por la fuerte reducción de la intensidad en emisión del ión de Ce^{3+} en presencia del ión de Mn^{2+} . En la figura 6.3 se muestran los espectros de las películas AOC10, AOC10M1 y AOC10M3 excitadas con 254 nm. En la figura 6.3, se puede apreciar el espectro de emisión de las películas doblemente impurificadas, excitadas con una longitud de onda igual a 254 nm con una lámpara (UV) de mercurio, en donde se muestra que la reducción de la intensidad del ión de Ce^{3+} es fuertemente dependiente de la concentración del ión de Mn^{2+} . Por lo tanto la emisión roja se observa cuando existe la presencia del manganeso, y la emisión del ión Ce^{3+} es parcialmente apagada (quenching) en las películas de AOC10M1 y AOC10M3 respectivamente.

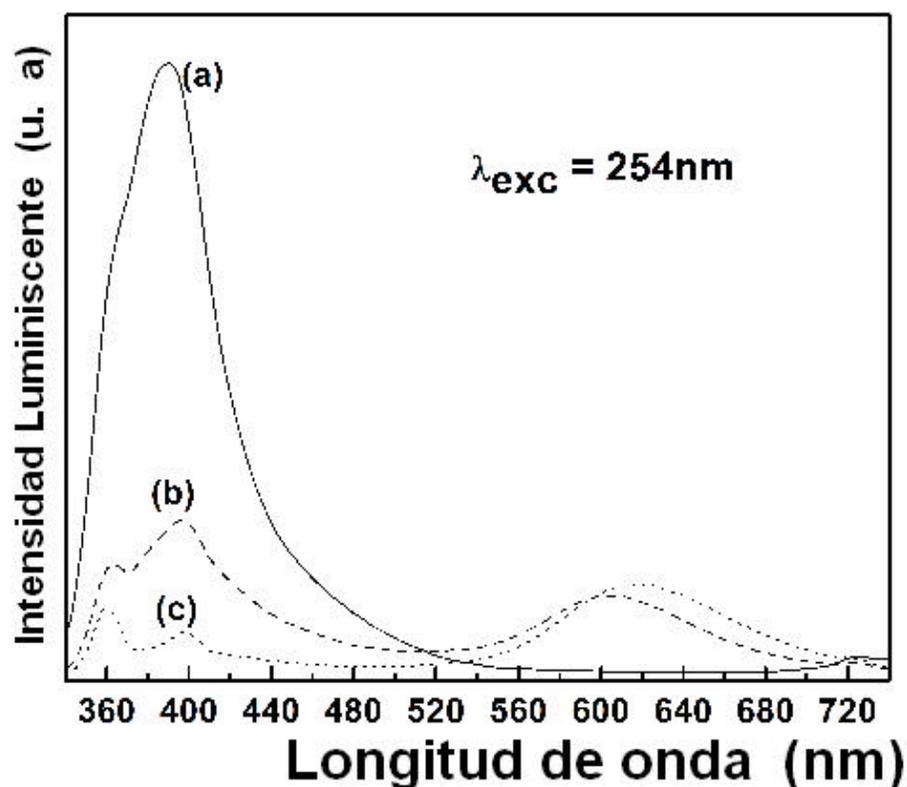


Figura 6.3. El espectro es para mostrar la emisión de las muestras (a) AOC10, (b) AOC10M1, (c) AOC10M3, cuales fueron excitadas con una lámpara de mercurio con una $\lambda_{ex}=254nm$.

Conclusiones

*“Los colores son la manifestación
y el sufrimiento de la luz”*

Goethe.

Conclusiones.

El fenómeno de transferencia de energía ha sido objeto de estudio en las últimas décadas por diversos grupos de investigación. Principalmente por su importancia en el desarrollo y aplicaciones de materiales fluorescentes. Este proyecto de tesis tiene ese propósito, dentro de la ciencia de los materiales. Por un lado haber realizado la síntesis del material, con una técnica de depósito que nunca antes había servido para este fin. Y por otro lado el análisis y una mejor visión del fenómeno de transferencia de energía entre los iones de cerio y manganeso, alojados en las películas de óxido de aluminio con base al modelo Forster-Dexter.

Las películas analizadas en esta investigación fueron preparadas por la técnica de Rocío Pirolítico generación Ultrasónica. Con materiales de partida de compuestos químicos formados principalmente por cloruros de Ce, Mn, y Al, y como solvente agua deionizada, sintetizados a una temperatura de 300°C sobre sustratos de vidrio corning, con un tiempo de depósito de 6 minutos. Esta es la primera vez que se preparan películas de óxido de aluminio impurificado con iones de cerio y manganeso, y que poseen la propiedad de manifestar el proceso de transferencia de energía. En la literatura internacional no aparecen reportes, en cuyo caso se haya empleado la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico para la manufactura de películas doblemente impurificadas y que presenten procesos transferencia de energía.

De los resultados obtenidos en este trabajo, es importante mencionar que con la temperatura de depósito todas las películas AOC5, AOC10, AOC5M1, AOC10M3 y AOM5 preparadas por RPU, son de características estructurales amorfas. En

todos los casos de depósito, la matriz de óxido de aluminio mostró ser eficaz para el alojamiento de los iones de cerio y manganeso. También se encontró que el ion de Ce^{3+} alojado en la matriz de óxido de aluminio lo convierte en un candidato idóneo, para ser usado como centro absorbedor en un proceso de transferencia de energía (excitado con luz ultravioleta), en donde se busque la conversión de luz no visible (ultravioleta) en visible (azul, verde, rojo) del espectro electromagnético. Mientras que con el ion de Mn^{2+} , se encontró que mejoró su emisión con la presencia del Ce^{3+} .

Por espectroscopia de energía dispersiva de rayos x, se obtuvieron resultados de composición química relativa de las películas AOC5, AOC10, AOC5M1, AOC10M3 y AOM5 preparadas por RPU. Por MEB, se lograron micrografías de la topografía superficial de todas las películas, en ellas se observa una buena adherencia al sustrato, aunque también se ven fracturas, debidas al diferente coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y la película depositada; y definitivamente el material obtenido es poroso.

La técnica de TGA, permitió conocer las reacciones térmicas que descomponen los materiales de partida, esto es para saber el comportamiento de los solventes en el momento de la pirolisis. Es decir, a partir de 300°C se pierde menos masa de cloruro de cerio y cloruro de aluminio comparado con la masa del cloruro de manganeso. Por espectroscopia RBS, se conoce que las películas preparadas tienen una distribución homogénea de los iones Ce y Mn. Este resultado favorece la interpretación a la hipótesis, en donde la distribución de las impurezas Ce-Mn deben estar apareadas o formando pequeños agregados.

Respecto al resultado por la técnica de XPS, se puede ultimar que una cantidad de Mn está ligado al Cl, mientras que en su mayor parte el Ce se encuentra en estado oxidado.

Las muestras analizadas en esta investigación son películas luminiscentes que podrían ser utilizados en dispositivos de conversión de radiación ultravioleta en luz visible. Las películas de óxido de aluminio impurificado con iones de cerio, etiquetado como AOC5 y AOC10 se puede obtener luz azul (380 nm y 390nm). Por lo que la emisión puede ser atribuida a la des-excitación del ión de Ce desde

el estado excitado $5d \rightarrow 4f$. La intensa emisión azul es una banda ancha que incluye dos transiciones desde el estado $5d$ al estado base desdoblado en sus componentes ${}^2F_{5/2}$ y ${}^2F_{7/2}$. La luminiscencia que presentan las películas AOC5 y AOC10, se les puede aprovechar para la tecnología de despliegues visuales, en los cuales se requiere de una emisión azul pura. Se observó una emisión débil roja, cuando las películas de óxido de aluminio están impurificadas con Mn, pero; esta emisión es mejorada cuando a estas mismas películas se les impurifica con Ce y Mn.

Las películas de óxido de aluminio doblemente impurificadas con iones de cerio y manganeso, etiquetadas como AOC5M1, AOC10M3 se obtiene principalmente, una emisión roja, en 600nm. Cuya vida media es del orden de 1.7 y 1.3 ms, respectivamente. Esta emisión roja es provocada por la des-excitación de los niveles $3d \rightarrow 3d$. Esta última característica es gracias al proceso de transferencia de energía que ocurre en estas películas entre el sensor y activador, es decir ($Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$). El ion de Mn ha probado ser un excelente aceptor de transferencia de energía. Por los datos espectroscópicos obtenidos se sugiere, que es muy probable que la transferencia de energía ocurra a través de un mecanismo de interacción de corto alcance entre los iones de Ce^{3+} y Mn^{2+} .

Al parecer el mecanismo de interacción más probable de entre los complejos de Ce^{3+} y Mn^{2+} es una interacción dipolo-cuadrupolo. La eficiencia cuántica de transferencia de energía fue estimada cercana al 100%, lo cual hace de las películas de $Al_2O_3: Ce^{3+} : Mn^{2+}$ interesantes materiales luminiscentes para el diseño de despliegues visuales en donde emitan simultáneamente en los dos colores básicos: azul y rojo.

Trabajo a Futuro.

Estudiar las películas de óxido de aluminio con impurezas de iones de cerio y manganeso depositadas con precursores de acetyl acetatos por la técnica de Rocío Pirofítico Ultrasónico, buscando mejor planaridad, es decir; menos rugosas.

Medir los espectros de emisión y excitación a bajas temperaturas en las condiciones de preparación para este trabajo y con las condiciones experimentales expuestas en el párrafo anterior, con el propósito de estudiar los sitios espectroscópicos con más detalle que dan lugar al proceso de transferencia de energía.

En la misma matriz de óxido de aluminio lograr la incorporación de otros iones de tierras raras para obtener una emisión blanca (compuesta por colores básicos: azul, verde y rojo).

Hacer estudios de caracterización Termoluminiscentes de este material para dosimetría con el fin de ocuparlos como sensores de radiación ultravioleta.

Trabajos presentados en Congresos Nacionales e Internacionales, así como publicaciones con arbitraje estricto en revistas científicas de carácter internacional.

Congresos.

1. Simposio "MATERIA 2001"

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM del 22 al 26 de octubre de 2001.

"Preparation and characterization of Al_2O_3 films doped with cerium and manganese ions"

R. Martínez-Martínez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, M. García-Hipólito and C. Falcony.

2. **R. Martínez-Martínez**, E. Martínez-Sánchez, M. García-Hipólito, F. Ramos-

Brito, O. Álvarez-Fregoso and C. Falcony. " Study on energy transference between Ce and Mn ions in films of Al_2O_3 .

" 12th International Conference on Thin Films, September 15-20, 2002, Bratislava, Slovakia.

3. **Martínez Martínez, Rafael**; Rickards, Jorge; García Hipólito, Manuel; Álvarez Fregoso, Octavio; Caldiño García, Ulises; Falcony Guajardo, Ciro. "Al₂O₃films doped with Ce, Mn and analysis RBS". XXIV Congreso Anual de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales SMCTSM A.C, 27-30 de septiembre, Riviera Maya, Quintana-Roo México 2004.

4. J. Rickards, **R. Martínez-Martínez**, M. García-Hipólito, R. Trejo-Luna, E. Martínez-Sánchez, O. Álvarez-Fregoso, F. Ramos-Brito, C. Falcony. "RBS characterization of Al₂O₃ films doped with Ce and Mn." 18th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry", Fort Worth Texas USA, October 10-15, 2004.

5. **Rafael Martínez Martínez**, Manuel García Hipólito, Ciro Falcony Guajardo, Lázaro Huerta Arcos, Octavio Álvarez Fragoso, Miguel Angel Canceco Martínez, José Guzmán, Enrique Sánchez Martínez.

“X Ray-Photoelectron Characterization of Ce-Mn-Cl-O Chloride Precursors in Photoluminescent Films”. Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología y Materiales XXVI, Puebla, Pue. 25-29 de septiembre 2006.

6. **R. Martínez-Martínez**, M. García-Hipólito, E Martínez, José Guzmán, O. Álvarez-Fragoso and C. Falcony C. Congreso XVIII Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES06), November 20-24, 2006. Puebla México.

“Comparison of the results photoluminescence and transfer energy between films of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{+3}:\text{Mn}^{+2}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{+3}:\text{Eu}^{3+}$ ”.

Publicaciones.

1. **R. Martínez-Martínez**, M. García-Hipólito, F. Ramos-Brito, J. L. Hernández-Pozos, U. Caldiño and C. Falcony. "Blue and red photoluminescence from Al_2O_3 :Ce:Mn films deposited by spray pyrolysis " **Journal of Physics: Condensed Matter**, (2005) 3647-3656.
2. **R. Martínez-Martínez**, J. Rickards, M. García-Hipólito, R. Trejo-Luna, E. Martínez-Sánchez, O. Álvarez-Fregoso, F. Ramos-Brito, C. Falcony. "RBS characterization of Al_2O_3 films doped with Ce and Mn" **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 241** (2005) 450-453.
3. **R. Martínez-Martínez**, M. García-Hipólito, L. Huerta, J. Rickards, U. Caldiño and C. Falcony. "Studies on blue and red photoluminescence from Al_2O_3 : Ce^{3+} : Mn^{2+} coating synthesized by spray pyrolysis technique" **Thin Solid Films** 515 (2006) 607-610.

Apéndice A.

Ventajas de las películas delgadas.

Es conveniente aclarar que cuando un material se presenta en forma de película, presenta ventajas respecto del mismo material preparado en volumen. Entre las principales se cuenta: ahorro del material, ahorro de espacio, ahorro de energía, para la activación de sus propiedades. Todo lo anterior se pone de manifiesto, principalmente, cuando se fabrican circuitos micro-electrónicos constituidos de resistores, capacitores, inductores, conductores, aislantes, transistores, así como otros dispositivos que utilizan contactos eléctricos transparentes, superconductores, o estructuras electroluminiscentes. En la actualidad, es evidente una tendencia hacia la miniaturización de los dispositivos y aparatos electrónicos, precisamente con el fin de lograr la optimización de la cantidad de materiales empleados, de el espacio físico ocupado (de su peso) y de las energías de operación.

Apéndice B.

Modelo de la coordenada configuracional.

Una forma cualitativa de describir los procesos luminiscentes fue propuesta por Von Hippel en 1936. A ésta se le conoce como diagrama configuracional, el cual consiste en un diagrama de coordenadas para el estado base y para el primer estado excitado de un centro luminiscente. La propuesta del diagrama configuracional sirve para explicar la anchura de las bandas (banda de excitación y banda de emisión) y la transición no radiativa. A este tipo de interacciones se reconocen como dinámicas. Dentro de este esquema, se consideran dos posibles iteraciones que puede tener el centro óptico con sus alrededores. La primera se le denomina acoplamiento débil, en donde su interacción electrónica entre ambos (centro óptico y red) son independientes entre sí. Su contribución espectral consiste en bandas débiles debidas a transiciones puramente electrónicas. El segundo caso el llamado acoplamiento fuerte, en donde los electrones del centro óptico; son fuertemente afectados por su entorno y desde luego, esta propiedad se manifiesta en su espectro.

Para hablar del modelo de coordenada configuracional, se establecen dos aproximaciones. La primera aproximación; la de Born y Oppenheimer, se llama aproximación adiabática, en donde los iones se mueven lentamente comparado con el movimiento de los electrones. La segunda aproximación, limita el movimiento del sistema ion-red a un modo, llamado de respiración. De manera que 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.

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. Estas curvas representan la energía potencial de interacción interiónica conocida como el potencial de Morse. La energía potencial de los estados electrónicos base y excitado de los centros luminiscentes puede ser graficado en función de la coordenada configuracional la cual a menudo es la distancia ínter nuclear. Esto se muestra esquemáticamente para el estado base en la figura 1. La curva muestra cualitativamente la energía potencial como una función de la distancia interatómica. Se cruza a través del valor mínimo aun cuando el enlace tiene su longitud de equilibrio, r_e . Dentro de este estado electrónico base es posible que existan diferentes estados vibracionales cuantizados del ión, lo cual se muestra con las líneas horizontales V_0, V_1 , etc.

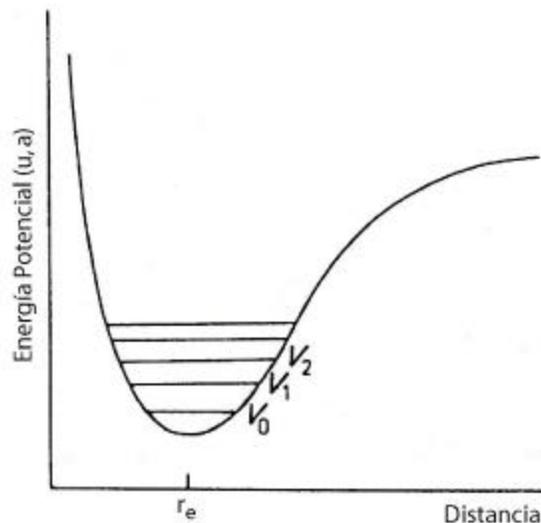


Figura 1. Diagrama Configuracional del estado base para un centro luminiscente.

Cada estado electrónico para un centro luminiscente, tiene a grosso modo una curva de energía potencial similar a la mostrada en la figura 2. En la figura 2 se muestran curvas típicas para el estado base y el excitado, usando este diagrama, muchas de las características de la luminiscencia pueden ser explicadas.

Primero, el proceso de excitación involucra el llevar a un centro activo de su estado base, nivel A, a un estado vibracional de mayor nivel correspondiente al estado excitado B. En el diagrama se representa la transición de $A \rightarrow B$ en la vertical, asumiendo el

Principio de Frank Condon, que supone que la excitación electrónica ocurre en un tiempo muy pequeño comparado con el tiempo necesario para que el núcleo del centro luminiscente se mueva apreciablemente en la red.

Segundo, después algo de la energía se disipa cuando el ion se relaja rápidamente a un estado vibracional de menor nivel, C, en el mismo estado excitado. Esta energía se pierde hacia la red huésped manifestándose como calor. Tercero, el centro activo regresa a su estado base, ya sea nivel vibracional D o A, dando como resultado una emisión de luz.

Ya que la energía para llevar al ion de A a B es mayor que la energía que el ion libera cuando pasa de C a B o de C a A, la radiación emitida es de una mayor longitud de onda que la radiación utilizada para excitar. A esto se le conoce como corrimiento Stokes.

También se puede explicar de la figura 2 un efecto conocido como apagamiento térmico, en el cual la eficiencia luminiscente decrece de manera drástica para un cierto valor de temperatura dado. Las curvas de energía para el estado base o excitado se cruzan el punto E.

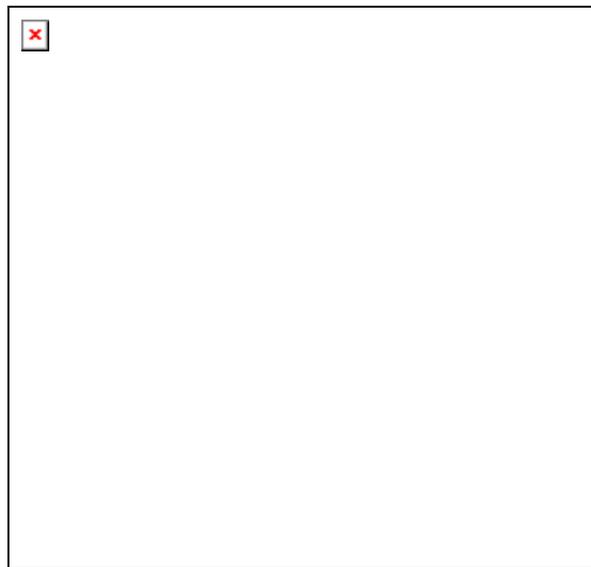


Figura 2. Diagrama de energía potencial para el estado base y excitado de un centro luminiscente.

Es precisamente en este punto que el ión en estado excitado puede regresar a su estado base sin emisión luminiscente alguna ya que este puede retornar a los estados vibracionales bajos del estado base por medio de una serie de transiciones vibracionales. De aquí el punto E representa una clase de punto de fuga. Por lo que obviamente la energía del punto E es crítica. En general esta se alcanza como una consecuencia del incremento de la temperatura. Los iones incrementan su energía térmica y tienen la libertad de moverse de manera progresiva a niveles vibracionales mayores.

El tipo de transición anteriormente descrito para explicar el apagamiento térmico, es un ejemplo de una transición no radiativa, en éste el ión excitado sede algo de su exceso de energía al impartir energía vibracional a la red huésped que tiene a su alrededor. De esta manera, el ión excitado es libre de retornar a un nivel de baja energía sin emitir radiación electromagnética [98].

Referencias.

- [1] J. Rubio Oca, *Rev. Ciencia* (1986) 37, 169-184.
- [2] B. Di Bartolo, *Energy Transfer Processes in Condensed Matter*, Plenum Press, New York, 1984.
- [3] R. C. Powell, *Physics of Solid-State Laser Materials*. AIP PRESS Springer-Verlag New York, Inc, 1998.
- [4] A. Ortiz, J. C. Alonso, V. Pankov, A. Huanosta, E. Andrade. *Thin solid Films* 368 (2000) 74-79.
- [5] Aguilar-Frutis. M. García. M. C. Falcony. *Applied Physics Letters*. Volume 72, Number 14. 6 April 1998.
- [6] Aboites Vicente (1986). Centro de Investigaciones en Óptica. A.C. Reporte Técnico “Láseres una introducción” p. 116-122.
- [7] G. Blasse and A. Brill. (1970). Vol. 31. Phillips Technical Review. The efficiency of phosphors excited in the activator, 314.
- [8] C. Falcony, A. Ortiz, J. M. Domínguez, M. H. Farias, L. Cota-Araiza and G. Soto. *J. Electrochem. Soc.* Vol. 139, No. 1, January (1992) 267.
- [9] C. Falcony, M. García, A. Ortiz, O. Miranda, I. Gradilla, G. Soto, L.Cota-Araiza, M. H. Farias and J.C. Alonso. *Electrochem. Soc.* Vol. 141, No. 10, October (1994) 267.
- [10] E. Martínez, M. García, F. Ramos Brito, O. Álvarez-Fregoso. *Modern Physics Letter B*, Vol. 15, Nos. 17, 18 & 19 (2001) 760-763.
- [11] E. Martínez, M. García, F. Ramos-Brito, O. Álvarez-Fregoso, S. López, S. Granados, J. Chávez-Ramírez, R. Martínez M. *Phys. Stat. Sol. (b)* 220, 677 (2000).
- [12] A. E. Esparza-García, M.García-Hipólito, M. A. Aguilar-Frutis and C. Falcony. *Phys. Stat. Sol. (a)* 193, No. 1, (2002) 117-124.
- [13] A. E. Esparza-García, M.García-Hipólito, M. A. Aguilar-Frutis and C. Falcony. *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (2) H53-H56 (2003).
- [14] R. Martínez, M. García-Hipólito, L Huerta, J. Rickards, U. Caldiño, C. Falcony. *Thin solid films*, 515 (2006) 607 – 610.
- [15] A.H. Kitai. *Solid State Luminescence. Theory, materials and devices*. Chapman & Hall.

- [16] Yoh Mita, Masahiro Togashi, J. Yamamoto. *J. of Luminescence* 87-89 (2000)1026-1028.
- [17] D. Khang. *Appl. Phys.Lett.* 13 (1968) 210.
- [18] I.S. Bykov, A.B. Dubovsky, L.I. Kazakova. *Radiation Measurements* 35 (2002) 1-2.
- [19] C. N. King. *Conference Record of the International Display Research, Conference, San Diego* (1985) 155.
- [20] M. Langlet and Joubert. *Chemistry of Advanced Materials*, Ed. C.N.R. Rao IU-PAC-Blackwell, Oxford 1992, 55-79.
- [21] José M. Cabrera, Fernando A. López. *Óptica Electromagnética Materiales y Aplicaciones*. Vol.II Addison Wesley. Universidad Autónoma de Madrid 2000.
- [22] J. M. Cabrera, F. Angulló López, F. J. López. *Materiales y Aplicaciones*. Addison Wesley/Univesidad Autónoma de Madrid 2000.
- [23] Jergel, *Supercond. Sci. Technol.* 8 (1995) 67-78.
- [24] T.T. Kodas and M.J. Hampden-Smith, “*Aerosol Processing of Materials*”, Willey, New York, 1999.
- [25] Alexander Malik, Módulo 1. *Transparent conducting metal semiconductor films: Technology, characterization, and Applications in Optoelectronic Devices*. Curso INAOE. Tonantzintla, Pue. Junio 2001.
- [26] M. Langlet and Joubert. *Chemistry of Advanced Materials*, Ed. C.N.R. Rao IU-PAC-Blackwell, Oxford 1992, 55-79.
- [27] Y.C. Kang D.J. Seo, S.B. Park and H.D. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 4083 (2001).
- [28] B. Xia, I.W. Lenggoro and K. Okuyama, *Adv. Mater.* 13, 1579 (2001).
- [29] Pramod S. Patil. *Review, “Materials Chemistry and Physics”* 59 (1999) 185-198.
- [30] K. Okuyama, I.W. Lenggoro, N.Tagami, S. Tamaki and Tohge, *J. Mater. Sci.* 32, 1229 (1997).
- [31] I.W. Lenggoro, T. Hata, F. Iskandar, M. M. Lunden and K. Okuyama. *J. Mater. Res.* 15, 743 (2000).
- [32] Dainius Perendnis and Ludwig, J Gauckler. *J. of Electroceramics*, 14, 103-111, 2005.
- [33] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. DiBattista and A. Vasiliev. *Sensors and Actuators B* 77 (2001) 244-252.

- [34] V. Luaña, V. M. García Fernández, E. Francisco y J. M. Recio, *Espectroscopia Molecular*, Universidad de Oviedo, 2002. Editado por el Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo.
- [35] Sydney Perkowitz. *Optical Characterization of Semiconductor: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy*. Academic Press, Inc. San Diego, CA. 1994.
- [36] A.N. Záidel, G.V. Ostróvskaya, Yu.I. Ostrovski. *Técnica y Práctica de Espectroscopia*. Traducción al español. Editorial Mir, 1979.
- [37] *Encyclopedia Britannica* 11 volume, in 15th Edition USA 1982. page 185.
- [38] Robert M Besancon. *The Encyclopedia of Physics Third Edition*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- [39] Anthony R. West. *Basic Solid State Chemistry*. Ed. John Wiley & Sons, 1998. New York.
- [40] J. A. Gonzalo, José de Frutos, J. García. *Solid State Spectroscopies, Basic Principles and Applications*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. London 2002.
- [41] Forster T. *Zwischenmolckulare energiewanderung und fluoreszenz (Intermolecula energy and fluorescente)*. *Annalen der Physik* 2:55-77, 1948.
- [42] G. Blasse, K.C. Bleijenberg and R.C. Powell. *Luminescence and Energy Transfer*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York 1980.
- [43] Dexter, David L. *A theory of sensitized luminescence in solids*. *Journal of Chemical Physics* 21:836-50, 1953.
- [44] Baldassare Di Bartolo, Alike Karipidou. *Energy Transfer Processes in Condensed Matter*. Plenum Press, 1984.
- [45] G. Blasse and A. Bril. *Characteristic Luminescence*. *Phillips Technical Review*, Volume 3i, 1970, No. 10.
- [46] G. Blasse. *Chemistry and Physics of R-Activated Phosphors*. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Edited by K.A. Gshneidner, Jr. and Eyring. North-Holland Publishing Company, 1979.
- [47] Requena, A. y Zúñiga J. *“Espectroscopia”*. Pearson Prentice Hall; Madrid 2004.
- [48] Ballhausen Carl. *“Introduction to Ligand field theory”*; Ed. Mc Graw-Hill (1962).
- [49] Lumb M.D. *Luminescence Spectroscopy*. Academic Press, New York 1978.

- [50] Gerhard Heinrich Dieke. "Spectra and Energy Levels of Rare earth Ions in Crystals". John Wiley & Sons, Inc, 1968.
- [51] Anthony R. West. "Solid State Chemistry and its Applications" Chapter 5 X-Ray Diffraction. Department of Chemistry, University of Aberdeen. John Wiley and Sons, New York, 2002.
- [52] Lohn D. Verhooven. Fundamentos de Metalurgia Física, Limusa 1987.
- [53] Donald E. Sands. Introducción a la Cristalografía. Editorial Reverté, S.A. 1993.
- [54] B.D. Cullity "Elements of X-ray diffraction". Addison-Wesley, Reading, Massachussets 1978.
- [55] R. Jenkins and J.L. de Vries. "An Intriduction to Xray Powder Diffractometry". Copyright N.V. Phillips Gloeilampenfabrieken – Eindhoven – Holland, 1990.
- [56] Sir Lawrence Bragg, "X-Ray Crystallography". Scientific American 1996.
- [57] D. E. Newbury, D.C. Joy, P. Echelin, C. E. Fiori and J. I. Goldstein. Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Plenium, New York, 1986.
- [58] Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin. Ed. Plenum Press (New York).
- [59] The Principles and Practice of Electron Microscopy. I. M. Watt. Ed. Cambridge University Press, 1997.
- [60] Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Methods and Applications. R. Wiesendanger. Cambridge University Press, 1994.
- [61] Yacamán M.J., Reyes Gasga J., Microscopía Electrónica. Fondo de Cultura Económica, México, 1998.
- [62] Joseph I. Goldstein et al, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Plenium Press, USA. 1994.
- [63] F. Maurice, L. Meny and R. Tixter, Microanalysis Scanning Electron Microscopy. Les Editions de Physique, France, 1980.
- [64] Pj Humpherys, Electron Microscopy and Analysis. Taylor and Francis Ltd, England.
- [65] R.E. Ferrell and Pauson, Energy Dispersive Analysis of X-Ray Spectra Generated in SEM, Ortec INC. 1973, USA.
- [66] Skoog/West. Análisis Instrumental. McGraw-Hill/Interamericana (2ª. Edición) 1994.

- [67] William F. Smith, *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales* (2ª. Edición). 1993.
- [68] Hobart H. Willard, Lynne L. Merritt Jr, John A. Dean, Frank A. Settle Jr. “Métodos Instrumentales de Análisis”. Grupo Editorial Iberomérica, 1991.
- [69] I. Salin and J.C. Seferis. Kinetic analysis of High Resolution TGA Variable Heating Rate Data. *Journal of Applied Polymer Science*, University of Washington Seattle, Washington 98195.
- [70] Bauerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2000.
- [71] T. Lippert, J.T. Dickinson, *Chem. Rev.* 103 (2003) 453–485.
- [72] Jorge Rickards Campell. “La Física de las Radiaciones en Materia”. Dirección General de Divulgación de la Ciencia, UNAM 2001.
- [73] Javier Miranda, “Técnicas Analíticas de Origen Nuclear”: Un Curso Introductorio. 2a. Edición, Instituto de Física UNAM, México 2000.
- [74] Chu W.K., Mayes and Nicolet M.A., *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, Nueva York, 1978.
- [75] Rump, L.R. Doolittle. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 9 (1985) 344.
- [76] Simnra, Matej Mayer, W. Eckstein and M. Mayer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 153 (1999) 337.
- [77] RBS, Endre Kótai. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 85 (1994) 588.
- [78] D. Brune, R. Hellborg, H.J. Whitlow, O. Hunderi. “Surface Characterization”. A user’s Sourcebook. WILEY-VCH, Scandinavian Science Publisher, 1997.
- [79] H. Hertz, *Ann. Physik* 31,983 (1887).
- [80] Graham C. Smith, Shell Research Ltd. Chester, England. “Surface Analysis By Electron Spectroscopy” Measurement and Interpretation. Plenum, New York and London, 1994.
- [81] Edited by H. Bubert and H. Jenett. “Surface and thin film Analysis” Principles, Instrumentation, Applications. Wiley-VCH 2003.
- [82] J. H. Scofield, "Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV", *J. Elect. Spect. and Related Phenom.*, 8, 129-137 (1976) [Lawrence Livermore Lab work with tabulated values].

- [83] Arthur W. Adamson, Alice P. Gous. "Physical Chemistry of Surfaces" Sixth Edition John Wiley and Sons. Inc. 1997
- [84] A. H. Kitai. "Solid State Luminescence, Theory, materials and devices". Chapman and Hall 1993.
- [85] Di Bartolo B. Optical Interactions in Solids. John Wiley 1968.
- [86] D.R. Vij. "Luminiscence of Solids". Plenum Press, New York, (1998).
- [87] Charles D. Wagner, Alexander V Naumking, Anna Kraut Vass, Juanita W Allis, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standar Reference Database 20, V. 3.4 (Web Version), <http://srdata.nist.gov/xps/>, Consulta Mayo 25, 2005.
- [88] A. Cross, D.A. Smith, k.N. Tu, and B.Z. Weiss. Appl. Phus. Letters 52 (1988) 1311.
- [89] Zhaorong Zhang, Randall W. Hicks, Thomas R. Pauly, and Thomas J. Pinnavaia. "J. Am. Chem. Soc. Vol. 124, No. 8, 2002.
- [90] Low W and Suss J T 1960 Phys. Rev. 119 132.
- [91] Kaplyanskii A A, Kulinkin A B, Kutsenko A B, Feofilov S P, Zakharchenya R I and Vasilevskaya T N 1998Phys. Solid State 40 1310.
- [92] Dexter D L 1953 J. Chem. Phys. 21 836.
- [93] Blasse G 1969 Philips Res. Rep. 24 131.
- [94] Caldiño U. G. 2003 J. Phys.: Condens. Matter 15 3821.
- [95] Caldiño U. G. 2003 J. Phys.: Condens. Matter 15 7127.
- [96] Kumar G A, Biju P R, Jose G and Unnikrishnan N V 1999 Mater. Chem. Phys. **60** 247.
- [97] Paulose P.I. Jose G, Thomas V. Unnikrishnan N.V. and Warriar M K R 2003 J. Phys. Chem. Solids 64 841.
- [98] J. Solé, L.E. Bausá and Jaque. "An introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids" John Wiley & Sons, Ltd. 2005.