



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**SÍNTESIS y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS LUMINISCENTES DE
ÓXIDO DE CIRCONIO ELABORADAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE
ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO Y ACTIVADAS ÓPTICAMENTE POR
IONES DE TIERRAS RARAS (Tb).**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A :

ROXANA MARISOL CALDERÓN OLVERA



DIRECTOR DE TESIS:

DR. OCTAVIO ÁLVAREZ FRAGOSO

2012



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

Quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México, por todo lo que me ha dado a lo largo de mi trayectoria como estudiante y haberme brindado una segunda casa.

De igual manera quiero agradecer a mi asesor, Dr. Octavio Álvarez Fragoso por su apoyo y colaboración al darme el material y un lugar de trabajo para la realización de esta tesis. Especialmente quiero agradecer al Dr. Manuel García Hipólito quien es una gran persona y por su gran apoyo para la realización y término de esta tesis.

Gracias a todas aquellas personas que estuvieron a mi lado en mi trayectoria académica como personal, a mi familia por su apoyo incondicional en especial a mi(s) madre(s), hermano, tías, tíos, primos y abuelos. A mis amigos que me han acompañado a lo largo de todos estos años: Lilian, Víctor, Monse, Cristel, Daniel, Benjamín, Yadira, Estrella, Fernando, Memo, Jonathan, Adrián, Ricardo, entre muchos más que no por no nombrarlos son menos importantes.

Pero en especial quiero agradecer a la persona que me ha acompañado en todo este proceso; Rafael, quien ha sido mi pilar para seguir adelante y no rendirme.

Gracias al Instituto de Investigaciones en Materiales por proporcionarme un lugar de trabajo para el desarrollo completo de este trabajo. Esta tesis fue apoyada por los proyectos PAPIIT UNAM: IN213912-3 y CONACYT 129780

ÍNDICE

OBJETIVO.....	3
INTRODUCCIÓN.....	4
CAPÍTULO 1. Método	
1.1 Descripción del proceso: Rocío Pirolítico Ultrasónico.....	6
1.2 Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico	7
1.3 Síntesis del material por medio del Proceso de Rocío Pirolítico Ultrasónico.....	10
1.4 Preparación de las muestras.....	13
CAPÍTULO 2. Técnicas de Caracterización	
2.1 Difracción de Rayos-X.....	15
2.2 Deducción de la Ley de Bragg.....	16
2.3 Microscopía Electrónica.....	17
2.4 Microscopio Electrónico de Barrido.....	19
2.5 Técnica de Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS).....	21
CAPÍTULO 3. Luminiscencia	
3.1 Física de la Luminiscencia.....	24
3.2 Diagrama Configuracional.....	25
3.3 Tierras Raras.....	28
3.4 Foto y catodoluminiscencia.....	28
3.5 Espectrofotómetro.....	29
3.6 Espectrofluorímetro.....	30
CAPÍTULO 4. Resultados y Discusión.....	31
CAPÍTULO 5. Conclusiones.....	43
Apéndice.....	45
Bibliografía.....	51

OBJETIVO

El objetivo de esta tesis es la elaboración de películas luminiscentes de óxido de circonio activadas ópticamente por tierras raras, como el terbio (Tb). Estas películas se depositaron por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Se pretende investigar qué tipo de estructura cristalina poseen las películas al variar la temperatura de depósito del sustrato. Una vez activadas las muestras con terbio, se analiza la presencia de la luminiscencia, que corresponde a los centros luminiscentes de los iones activadores, mediante fotoluminiscencia y catodoluminiscencia. Por último, se realiza una caracterización general de las películas depositadas: Difracción de rayos-X, composición química, morfología superficial, fotoluminiscencia y catodoluminiscencia.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las películas luminiscentes tienen una gran variedad de aplicaciones, tanto en el desarrollo científico, como en la industria y en la vida cotidiana. Por ejemplo, se cuenta con lámparas de iluminación, detectores de rayos ultravioleta, pantallas para osciloscopios, televisores, monitores para Pc's, señalizaciones luminosas, despliegues visuales [1]. También se puede encontrar tubos de rayos catódicos, dispositivos de centelleo, proyección de imágenes en radiografías. Para desarrollar estas aplicaciones, es necesario un buen depósito de los materiales con suficiente calidad, que puedan emitir en los colores primarios (verde, azul y rojo) y que su costo de depósito sea relativamente barato.

En dispositivos de estado sólido, una de las formas más eficaces de producir luz blanca es con el uso de diodos emisores de luz (LED's siglas en inglés), que emitan radiación ultravioleta en combinación con materiales luminiscentes. Esta tendencia proporciona un espectro blanco más balanceado que el tradicional conjunto de LED's azules, más un material luminiscente amarillo.

Hoy en día, existen diversas técnicas que nos ayudan a una mejor fabricación de películas luminiscentes. Entre estas técnicas se pueden mencionar: Erosión Catódica (Sputtering) [2], Depósito Químico en Fase de Vapor Asistido por un Plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)[3], Sol Gel [4], Depósito de Capas Atómicas (Atomic layer Deposition) [5], y de Rocío Piroclítico Ultrasónico [6]. Esta última técnica permite hacer el depósito en áreas grandes de películas luminiscentes, lo que facilita su aplicación en la industria, además de que tiene un bajo costo.

En los últimos años, se han venido estudiando las películas luminiscentes de óxido de circonio, ya que se ha observado que tienen una gran aplicación, gracias a su alto índice de refracción [7]; de igual manera se utiliza como capa protectora debido a su alta estabilidad térmica y mecánica. También es utilizada como un buen conductor iónico, gracias a su gran resistencia a la oxidación. El óxido de circonio tiene una constante dieléctrica grande, por lo que, es un candidato excelente para reemplazar al silicio [8].

Por otra parte, el estudio de tierras raras es importante ya que éstas producen el fenómeno de luminiscencia, debido a que su capa 4f (que necesita catorce electrones para llenarse) está incompleta. Su configuración electrónica de capa parcialmente llena activa ópticamente a estos iones. Los iones de tierras raras son más insensibles a la influencia de los alrededores debido a que la capa 4f está rodeada en su exterior por los

orbitales 5s y 5p que están completos, y de esta manera los electrones de la capa 4f están parcialmente protegidos del campo eléctrico de iones vecinos [9].

En el presente trabajo se tiene como objetivo sintetizar y caracterizar películas luminiscentes de óxido de circonio (ZrO_2), activadas con iones de tierras raras, en especial con terbio (Tb). El proceso de síntesis se lleva a cabo por medio de la técnica de Rocío Pirofítico Ultrasónico y la caracterización de las películas, por las técnicas de Difracción de Rayos-X (para conocer su estructura cristalina), la técnica de EDS y SEM (para la composición química y morfología superficial, respectivamente). Además se llevará a cabo la caracterización de la fotoluminiscencia y catodoluminiscencia, de la manera siguiente: se variará la temperatura del sustrato manteniendo una concentración dada de la impureza (Tb) y después se variará la concentración de la impureza a una temperatura fija.

Se espera encontrar una re cristalización de los cúmulos depositados a medida que la temperatura del sustrato aumenta. Con las técnicas EDS y SEM, se pretende encontrar qué tipo de composición química tiene la película de ZrO_2 , es decir, la concentración de Zr, O y otros elementos químicos presentes, a medida que aumenta la temperatura del sustrato, además el tipo de morfología.

Por lo tanto, el resultado de las caracterizaciones antes mencionadas dará información sobre las características físicas del material estudiado, y por consecuencia se generará conocimiento sobre dicho material y sus posibles aplicaciones a futuro.

Capítulo 1

MÉTODOS

1.1 Descripción del proceso de Rocío Pirolítico Ultrasónico

Esta técnica básicamente consiste en formar, por medio de ultrasonido (con una frecuencia de trabajo de 1.6 MHz), un aerosol a partir de una solución y trasladarlo mediante un gas de arrastre hasta un sustrato (previamente calentado a una cierta temperatura) donde se genera una reacción pirolítica.

Este proceso trae como resultado la formación de un material sólido en forma de película que puede ser cristalina o amorfa. Esta técnica fue desarrollada originalmente por un equipo de investigación en el Centro de Investigación Nuclear de Grenoble (Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, siglas en francés: CENG), quien lo patentó en 1971 bajo el nombre de Proceso Piroso, y ha funcionado desde entonces para una variedad de aplicaciones [10].

Las películas producidas por el proceso pirolítico pueden depositarse sobre sustratos de diversa naturaleza (por ejemplo: vidrio, cuarzo, sílice, aluminio, zafiro, granate, grafito, metales y aleaciones); además este proceso se puede aplicar a superficies inclinadas y de formas variadas. Es particularmente adecuado para el revestimiento interior o exterior de tubos con una pequeña sección transversal (de algunos milímetros o más), y algunas veces es considerado para longitudes grandes o de varios metros. La única restricción del proceso es el espesor relativamente bajo de las películas obtenidas, donde la tasa de crecimiento de algunas películas es de unos pocos micrómetros por hora [11]. Los materiales para los cuales es útil esta técnica, los podemos dividir en tres grandes grupos:

- A. Metales. El proceso Pirolítico es adecuado para el depósito de metales nobles y algunos metales de transición, sujetos a un estricto control de la atmósfera. Por ejemplo: el platino, el paladio, el rutenio y el cobre son depósitos de alta adherencia y gran resistencia al choque térmico. Estos materiales en forma de película delgada tienen un interés práctico como electrodos (condensadores multi-capas) o como catalizadores de superficie en los reactores de gas (por ejemplo: cámara catalítica).
- B. Sulfuros. Hay dos componentes precursores, el primero un metal portador (órgano-metálico), y el segundo un azufre portador, que son necesarios para el depósito de componentes sulfúricos en una atmósfera inerte. Tales depósitos pueden ser utilizados en la fabricación de celdas fotovoltaicas, para la conversión de energía solar o dispositivos electroluminiscentes o catodoluminiscentes.

- C. Óxidos. Estos materiales prometen mucho en general, ya que no requieren un control muy estricto para la atmósfera en que se depositan. Este proceso se presta para el depósito de óxidos simples (tierras raras o metales de transición), así como óxidos mixtos; la estequiometría del compuesto se controla por la dosificación apropiada de los compuestos precursores en la solución fuente.

Las películas depositadas entorno a óxidos cubren un amplio intervalo de aplicaciones. En primer lugar, está un óxido semiconductor transparente, el cual fue diseñado para la creciente demanda de dispositivos electrónicos, es decir, para pantallas o aplicaciones ópticas, reflectores infrarrojos o para la conversión de la energía solar. Como segundo lugar de aplicación de óxidos depositados por medio del proceso pirolítico, se encuentra el magnetismo, por ejemplo: grabaciones magnéticas y dispositivos magneto-ópticos.

Este proceso resulta ser una opción favorable, ya que es apta para depósitos sobre áreas grandes, lo que tiene como ventaja su uso en la industria, debido a su bajo costo y su proceso relativamente simple. Se han obtenido varios materiales en películas delgadas, con propiedades magnéticas, ópticas, superconductoras o semiconductoras.

Finalmente, debemos mencionar que la técnica de Rocío Pirolítico no está limitada a aplicaciones de películas delgadas. Simples modificaciones en esta técnica han llevado a varios grupos de investigación a realizar la producción de polvos ultra-finos para ser usados en la tecnología cerámica.

1.2 Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

En general esta técnica tiene dos zonas independientes: la primera zona consiste de una cámara atomizadora y la segunda de un reactor pirolítico, unidas por un tubo de transporte del aerosol, como se ilustra en la figura 1.1.

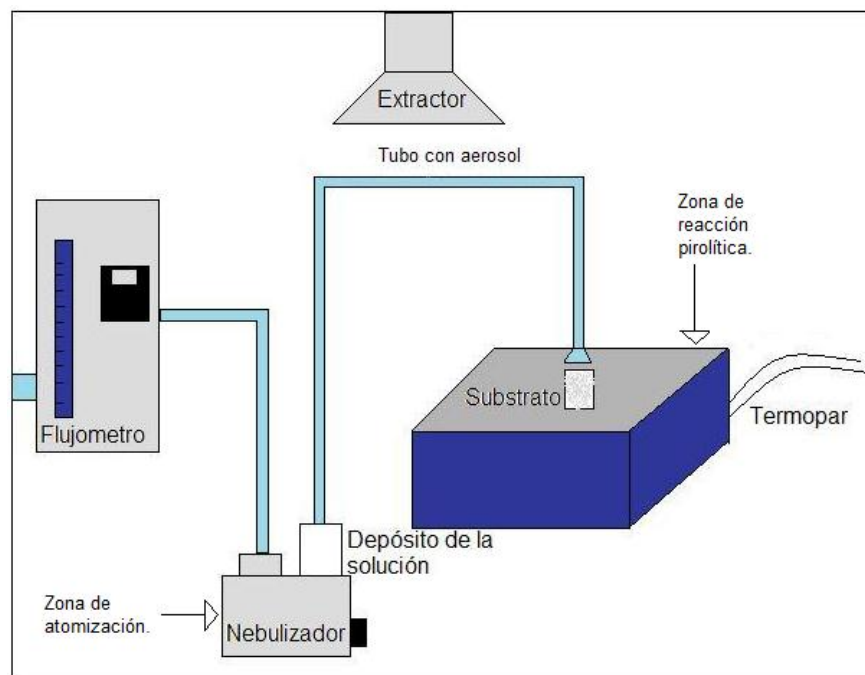


Figura 1.1. Diagrama experimental para el sistema de Rocío Piroclítico Ultrasónico.

En la zona de atomización se tiene el líquido precursor para el depósito, y la atomización es producida por un nebulizador o generador ultrasónico (piezoeléctrico), el cual contiene un generador de voltaje de alta frecuencia (1.6 MHz), que tiene como objetivo romper las moléculas de la solución para convertirla en un rocío o aerosol; esto se logra a través de las vibraciones de la superficie líquida y la cavitación de la interfaz gas-líquido. Debido a las vibraciones, se produce una fuente cuya intensidad es proporcional a la intensidad acústica del generador ultrasónico. Hay que señalar que la solución debe estar contenida en un recipiente que posea la capacidad de dejar pasar la señal ultrasónica al líquido, sin que este contenedor sufra estragos por la influencia de la fuente generadora y permita mejor el rompimiento de las moléculas de la solución.

i. Atomización

La parte correspondiente a la atomización tiene como origen al líquido precursor a ser depositado que está contenido en la cámara de atomización. Un piezoeléctrico enganchando a la base de la cámara está conectado a un generador de tensión de alta frecuencia, en algunos casos de 100 W de potencia máxima; al variar el voltaje, con una frecuencia fijada en un valor cercano a la frecuencia de resonancia de la cerámica, la

intensidad de la fuente que aparece en la superficie del líquido es activada por las ondas acústicas generando un geiser [11].

La atomización del líquido ocurre cuando la amplitud de las vibraciones acústicas excede un cierto valor, considerado como un umbral. Justamente arriba de este umbral ocurre la resonancia que produce una neblina que es intermitente y corresponde a la desintegración irregular de la fuente y el geiser. Las cantidades del aerosol producido por este método están también en función de la intensidad acústica y ciertamente de las propiedades físicas del líquido (presión de vapor, viscosidad y tensión superficial) [10].

ii. Transporte

Un gas de arrastre se inyecta en la parte superior de la cámara dispersando las gotas y llevándolas a través del tubo de transporte; este proceso permite que la vaporización del líquido sea controlada. Consecuentemente, una pequeña parte del líquido atomizado cambia a la fase de vapor cerca del sustrato, con lo cual, no se tiene una película homogénea. Para evitar este problema, la boquilla del tubo que transporta al aerosol, debe ser lo suficientemente estrecha y larga para permitir que el líquido atomizado cambie a vapor y lograr con esto un proceso denominado: Depósito en fase de vapor (CVD) [11].

iii. Pirólisis

El reactor pirolítico consiste en un sistema de calentamiento; en nuestro caso se utiliza estaño fundido que nos garantizará una temperatura uniforme en el sustrato. El sistema de calentamiento ajusta la temperatura deseada por medio de un termopar que se encuentra conectado a un controlador electrónico de temperatura [12]. El punto de fusión del estaño es de 230°C aproximadamente.

En general, podemos resumir los tres pasos anteriores como:

- A. *Atomización* de la solución inicial: la naturaleza de esta acción depende de la naturaleza de los componentes originales y de los solventes involucrados.[12]
- B. *Acarreo* de las especies hacia la superficie a ser cubierta y evacuación de los productos residuales de las reacciones efectuadas que comprenden la inter-

difusión en fase gaseosa de especies y productos de reacción; la cinética del proceso está esencialmente ligada a la dinámica del gas de transporte. [12]

- C. *Reacción de las especies precursoras en la superficie cubierta*: involucra una sucesiva descomposición de los componentes originales, difusión superficial de átomos y el arreglo estructural de ellos; la cinética de reacción permitirá determinar cuál de ellas es óptima en este tipo de proceso. [12]

En todo el desarrollo para la fabricación de la película delgada sobre en el sustrato, por el proceso de rocío pirolítico ultrasónico se generan algunos gases residuales, en este caso tóxicos, y es necesario que el proceso se realice dentro de una cubierta. Esto se obtiene por medio de una campana de acrílico y un extractor, el cual va a remover los gases acumulados, al realizar el depósito.

1.3 Síntesis del material por medio del Proceso de Rocío Pirolítico Ultrasónico

Dependiendo de la temperatura de la superficie del sustrato, podemos considerar varios tipos de depósito. Estos procesos pueden describirse en forma simplificada por medio de cuatro esquemas; la figura 2 muestra estos procesos principales.

1. Esquema A. Cuando hay una baja temperatura las gotas llegan al sustrato en estado líquido. El disolvente se evapora lentamente dejando un precipitado finamente dividido sobre el sustrato.
2. Esquema B. A mayores temperaturas, el disolvente tiene tiempo de evaporarse parcialmente antes de alcanzar el sustrato y por lo tanto el aerosol impacta el sustrato en estado semi-líquido.
3. Esquema C. Para una temperatura lo suficientemente alta y un aerosol lo suficientemente volátil, la evaporación del disolvente y la sublimación del precipitado ocurren en sucesión. Los vapores obtenidos reaccionan químicamente en la superficie del sustrato de forma heterogénea en la fase de gas-sólido para formar el compuesto final, éste en un caso típico de CVD.
4. Esquema D. A temperaturas excesivamente altas, la reacción química tiene lugar antes de que los vapores lleguen al sustrato. El producto de esta reacción química, cae sobre el sustrato en forma de un polvo fino.

En la figura 1.2 se representan los cuatro procesos descritos anteriormente.

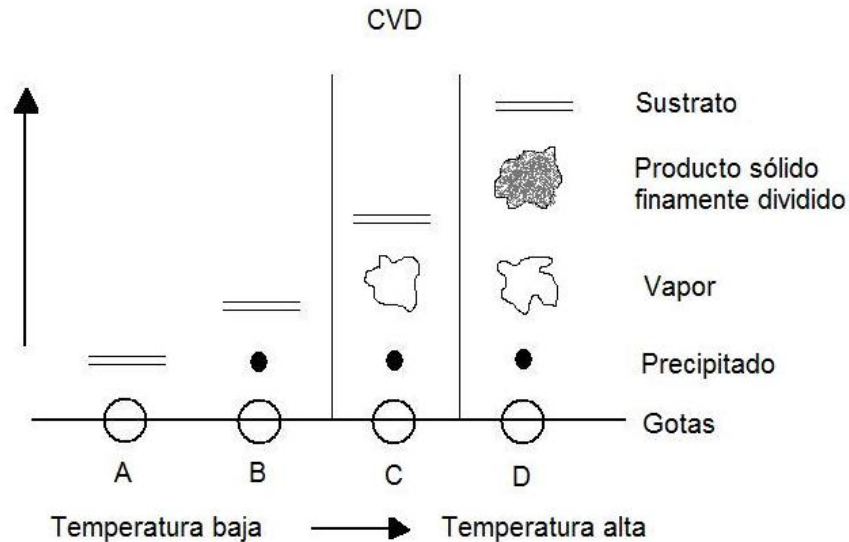


Figura 1.2. Diagrama esquemático, representando el proceso de depósito CVD.

Aunque es posible obtener una película en cada uno de los cuatro casos descritos anteriormente, la adherencia es muy pobre en los casos A, B y D, ya que la sublimación del precipitado no ocurre en el momento que toca la superficie del sustrato. Esta adherencia se puede mejorar con un recocido apropiado, aunque el recubrimiento resultante no tendrá una calidad óptica muy buena. Por otro lado, el esquema C, el cual está relacionado con el proceso de reacción en fase de vapor, tiene una excelente adherencia y una alta calidad óptica, sin la necesidad de algún recocido [11].

El sustrato también juega un papel muy importante en el depósito de la película, ya que debe de permanecer química y mecánicamente estable a temperaturas muy altas.

En el caso térmico, el sustrato debe tener un punto de fusión alto así como un coeficiente de expansión térmica comparable con el del material a depositar. De lo anterior se puede decir que la morfología y la microestructura de la película y las condiciones generales de depósito serán algunas veces gobernadas por la naturaleza del sustrato. Algunas veces en caso de que los sustratos sean superficies amorfas o policristalinas éstas dan origen a depósitos amorfos o policristalinos.

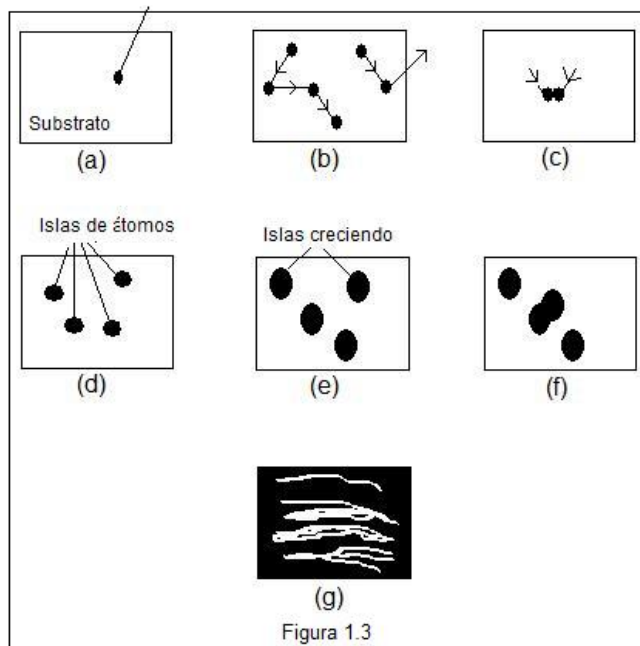
Las películas depositadas en dichos sustratos se componen de cúmulos poli y monocristalinos cuyo diámetro va desde cientos hasta miles de Angstroms [13].

De acuerdo a los cuatro esquemas descritos anteriormente (figura 1.2), los depósitos obtenidos en el esquema C se relacionan con los procesos de reacción de la fase de vapor, permitiendo una óptima adherencia de la solución precursora, una alta calidad óptica y una mejor cristalización.

Los sitios con mejor atrape de átomos serán los que tengan mayor energía de absorción debido a que son más estables. Pero no necesariamente los átomos atrapados serán estables, éstos pueden abandonar el lugar de captura, mediante reevaporación. Para que esto pueda ocurrir se necesita una energía mayor que la de captura, aunque no necesariamente es la única opción para que un átomo pueda brincar de un sitio a otro. También puede ocurrir que un sitio de absorción adyacente esté desocupado. Hay que tener en cuenta que la energía necesaria para que un átomo brinque de un sitio a uno adyacente debe ser menor que la necesaria para la reevaporación.

Ahora, si el átomo brinca de un sitio vacante a otro, puede ocurrir que una vacante esté ocupada por otro átomo, entonces la colisión de los dos átomos da origen a lo que se conoce como pares de átomos. Esta formación tiene dos posibles caminos y son que nuevamente se puedan separar en átomos simples o que lleguen a colisionar con otro átomo para formar un triplete, que son más difíciles de separar en átomos simples, [12] debido a que el enlace que se forma es más energético por la fuerza de ligadura involucrada.

Siguiendo este último camino la siguiente configuración sería el cuartete y así sucesivamente hasta llegar a tener un grupo numeroso de átomos que recibe el nombre de isla. Estas islas dan origen a los centros de aglomeración que por coalescencia permiten el crecimiento de cristales [12]. En la figura 1.3 se muestra un esquema del crecimiento de la película antes descrito.



En el inciso (a) se observa la llegada de los átomos, en (b) la re- evaporación y la migración de los átomos, (c) colisión y combinación de átomos simples, (d) nucleación o islas de átomos, (e) crecimiento de las islas, (f) coalescencia y (g) continuidad.

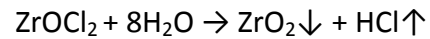
1.4 Preparación de las muestras

Por medio de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico la solución a depositar fue inicialmente sometida a un tratamiento ultrasónico, que tiene como objetivo romper las moléculas de la solución y transformarse en un aerosol para ser arrastradas con la ayuda del aire filtrado y colocadas sobre un sustrato previamente calentado.

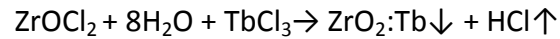
La solución que se utilizó para la realización de este trabajo fue de: 16 gramos de oxiclورو de circonio ($ZrOCl_2$) como soluto y de solvente 1000 ml de agua des-ionizada ($\rho=18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$), con una concentración de 0.05 moles de $ZrOCl_2$ y peso molecular de 322.25 gr/mol de $ZrOCl_2$ para la cantidad de solvente utilizado. Al agua des-ionizada se le agregaron los 16 gramos de oxiclورو de circonio en polvo, se agitó el frasco (aproximadamente 10 a 15 minutos) hasta que se obtuvo una solución homogénea, que se mantuvo en un recipiente dentro del nebulizador para la atomización.

La impureza que se agregó a la solución a rociar fue de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ con un peso molecular de 373.38 gr/mol, con porcentajes de 1%, 3%, 5%, 10%, 20% y 40% en relación al circonio contenido en la solución. Las temperaturas a las cuales se realizaron los depósitos fueron de 400°C a 600°C con variaciones de 50°C cada una; el flujo del gas de arrastre (aire

filtrado) fue de aproximadamente 10 lt/min, el sustrato en el cual se depositó la película fue de vidrio Corning 7059. Por lo tanto, para la primera parte se tiene:



Al agregarle la impureza se obtuvo:



Donde \downarrow significa que se le está agregando la solución precursora con el ion activador y \uparrow hay liberación en forma de vapor.

En conclusión, la primera solución que se obtuvo fue rociada sobre el sustrato para obtener una película variando las temperaturas (400°C a 600°C) y sin impureza, con un tiempo de aproximadamente 5 a 6 minutos de depósito. Para el segundo solución experimento, se varió la temperatura del sustrato y la concentración de Tb en la solución precursora para generar una segunda película. Por lo tanto, con el método de rocío pirolítico ultrasónico se depositó la solución precursora de ZrO_2 en el sustrato de vidrio formando la matriz de óxido de circonio con y sin impurezas de terbio.

Capítulo 2

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para poder caracterizar una muestra es necesario conocer las propiedades físicas y el tipo de estructura del material utilizado. Entre las propiedades físicas tenemos: eléctricas, magnéticas, ópticas, térmicas, etc. Las características estructurales tenemos: la estructura cristalina (arreglo de los átomos), la microestructura (tamaño y forma de grano). Estas características son muy importantes, ya que nos dan la información necesaria y suficiente para conocer a un material por completo, es decir, nos describen la estructura cristalina, la topografía superficial y su composición química. La técnica de difracción de rayos-X (XRD) nos permite conocer con precisión la estructura cristalina del material, la espectroscopia de dispersión de energía (EDS) nos ayuda a conocer la composición química y la microscopía electrónica de barrido (SEM) la topografía superficial.

2.1 Difracción de Rayos-X

El fenómeno de la difracción de rayos-X fue estudiado desde que Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) descubrió los rayos-X en 1895 cuando operaba un tubo Hittorf en una cavidad completamente negra, en un cuarto oscuro. A una cierta distancia del tubo colocó un papel como pantalla, tratado con cianuro-platino de bario. Con una sorpresa, observó una fluorescencia (emisión de luz). Encontrando esta fluorescencia, decidió mover la pantalla una cierta distancia, al igual que el tubo de cianuro de platino de bario, donde observó que permanecía la misma luz.

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética con alta energía y corta longitud de onda. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto [14]. La producción de Rayos-X se explicará con mayor cuidado en la sección 2.5 de este trabajo.

La Ley de Bragg es una relación muy importante para la difracción, donde nos da la condición para que pueda haber interferencia constructiva de la radiación incidente sobre la muestra (en la próxima sección se dará con detalle la demostración de la ley de Bragg).

2.2 Deducción de la Ley de Bragg

En la figura 2.2 se consideran dos planos paralelos de átomos, que tienen los mismos índices de Miller h, k y l , y están separados por una distancia interplanar d_{hkl} [14].

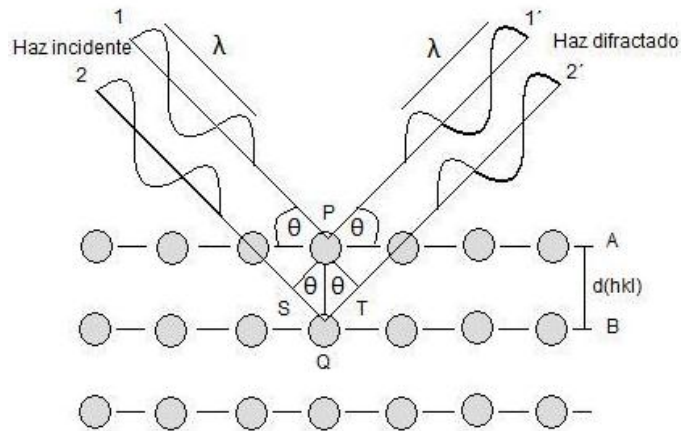


Figura 2.1 Diagrama de la Ley de Bragg.

Se hace incidir un haz de rayos-X monocromático y en fase con una longitud λ a un ángulo incidente θ . Si dos rayos de este haz (nombrados como 1 y 2 en la figura 2.1), inciden en los átomos P y Q y son dispersados por estos mismos átomos con un ángulo θ si ocurre una interferencia constructiva, los rayos dispersados 1' y 2' deben cumplir lo siguiente: las diferencias de los recorridos 1 P 1' y 2 Q 2' deben corresponder a un número entero n , de longitud de onda, es decir:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (a)$$

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (b)$$

La ecuación (b) es la conocida ley de Bragg, donde n es el orden de difracción y puede ser cualquier número entero (1, 2...n), λ la longitud de onda, θ el ángulo de incidencia y d_{hkl} la distancia interplanar entre los planos paralelos. Esta ley relaciona la longitud de onda de los rayos-X con la distancia interplanar y con el ángulo de incidencia θ . Si la ley de Bragg

no se cumple, entonces se trata de una interferencia no constructiva y el haz difractado tiene baja intensidad [14].

Para que la difracción de Bragg se lleve a cabo se necesitan dos condiciones: la longitud de onda incidente de los rayos-X debe ser del orden de la distancia entre los átomos y debe haber un ordenamiento de la estructura para que se pueda llevar a cabo dicho fenómeno. Por lo tanto, sólo depende de la estructura cristalina y el tamaño de la celda unidad del cristal [12]. En conclusión la ley de Bragg nos permite determinar la estructura cristalina y la distancia interplanar de los planos cuando hay una interferencia constructiva de la radiación incidente.

2.3 Microscopía electrónica

Desde el desarrollo del microscopio óptico en 1595 por un fabricante de anteojos holandés, llamado Zacharias Janssen de Middleburg (1588-1638). Se dice que el padre de Zacharias lo ayudo a desarrollar este instrumento, debido a su corta edad [15]. Se han ido desarrollando distintos tipos de microscopios, entre ellos se encuentra el ya mencionado microscopio óptico y el microscopio electrónico de barrido. Estos instrumentos están diseñados para poder estudiar diferentes aspectos de la materia.

El microscopio óptico consta de un sistema de lentes, uno de estos lentes se llama objetivo, por encontrarse cerca del objeto a analizar, y otro lente es llamado ocular por encontrarse cerca del ojo del observador. El objetivo formará una imagen real, invertida y aumentada del objeto y el ocular aumentará la imagen aún más. Por lo tanto, debido al sistema de lentes, el microscopio óptico tiene la capacidad de agrandar un objeto de menor tamaño.

Para el año 1878 Ernst Abbe (1840-1905) anunció que la resolución del microscopio óptico ya no se podía aumentar, creando la necesidad de desarrollar un microscopio diferente al óptico. Su inquietud lo llevó al desarrollo del microscopio electrónico [15].

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de radiaciones, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ella. Estas son: los electrones retro dispersados, electrones secundarios, electrones absorbidos, electrones Auger, electrones transmitidos y los rayos X característicos. La figura 2.2 muestra los diferentes tipos de radiaciones [15].

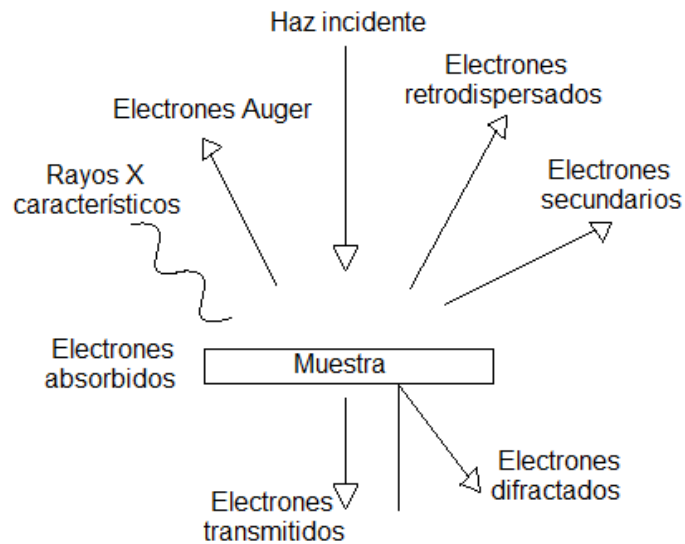


Figura 2.2 Tipos de radiaciones, producidas al incidir un haz de electrones de alta energía sobre una muestra.

Cada una de estas radiaciones nos proporciona información sobre la muestra, por ejemplo los electrones retro dispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos tener una imagen topográfica de la muestra. Los electrones absorbidos, con el detector adecuado nos dicen la resistividad de la muestra (la resistividad es una propiedad característica de cada material). Los electrones Auger y los rayos-X característicos nos dan información de la composición química de la muestra.

Los electrones que atraviesan la muestra se clasifican en dos tipos: los electrones transmitidos, que pasan por la muestra sin ser desviados de su dirección y los electrones difractados, los cuales si son desviados de su dirección de incidencia. Estos dos tipos de electrones, son los utilizados por la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en el microscopio electrónico de transmisión. Estos electrones pasan a través de la muestra, llevando información sobre las características estructurales. Si se enfoca el plano focal de la muestra, se observa un arreglo de puntos luminosos que son los haces difractados y transmitidos. Este arreglo de puntos recibe el nombre de patrón de difracción, y cuando se realiza un patrón de difracción, se está enfocando el plano focal de la imagen en vez de enfocar el plano imagen. Por lo tanto, el análisis de un patrón de difracción permite hacer el estudio de la estructura atómica de la muestra, dando como resultado que los patrones de difracción sean la huella digital de ésta.

Hay dos tipos de patrones de difracción: uno de ellos consta de un arreglo de puntos luminosos que son típicos de monocristales. El otro patrón de difracción que se forma son anillos concéntricos que representan una muestra policristalina.

Un patrón de difracción contiene dos tipos de información:

1. El arreglo de puntos luminosos, definidos en función de la simetría que presenta el patrón de difracción, de los valores de las distancias que existan entre los puntos de difracción y el punto central, y los ángulos que se forman entre las líneas que van del centro a cada uno de los puntos [15].
2. La cristalografía, a partir de un conjunto de patrones de difracción obtenido en diferentes orientaciones de la muestra y las intensidades de los puntos de éstos. Así, al hacer una comparación entre las intensidades de diferentes puntos difractados, y los diferentes patrones de difracción, es posible obtener el tipo de celda unitaria que presenta el cristal en estudio [15].

2.4 Microscopio de Barrido Electrónico

El microscopio electrónico de barrido (SEM, siglas en inglés), fue desarrollado en 1938 como contemporáneo del microscopio electrónico de transmisión por el físico alemán Manfred von Ardenne (1907-1997), pero no fue hasta 1965 cuando fue distribuido comercialmente por la compañía británica Cambridge Instruments. Este instrumento fue diseñado como un microscopio de alta resolución para analizar la superficie de los sólidos. Las características del microscopio electrónico de barrido son su profundidad y resolución de focos mejor diseñados que el microscopio electrónico de transmisión. Este tipo de microscopio es de gran ayuda debido a que es capaz de utilizar las radiaciones que provienen de la interacción de los electrones con la muestra o el sólido, ya mencionadas anteriormente. Esta es una gran ventaja comparada con el microscopio óptico, ya que debido a estas radiaciones podemos obtener información sobre la composición química del material.

Hay que mencionar que la profundidad de foco depende del microscopio que se tenga con respecto al ruido de la imagen; al igual que la preparación de la muestra influye en el ruido de la micrografía.

La profundidad de foco es mayor cuanto más cerca del sujeto está el objetivo y cuanto mayor es la longitud focal del equipo, y por lo tanto da una imagen con más tridimensionalidad de la muestra. Debido a esto puede ser extremadamente útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de las muestras. Un microscopio

electrónico de barrido convencional está constituido por un filamento, una lente condensadora, una lente objetiva y un detector (figura 2.3).

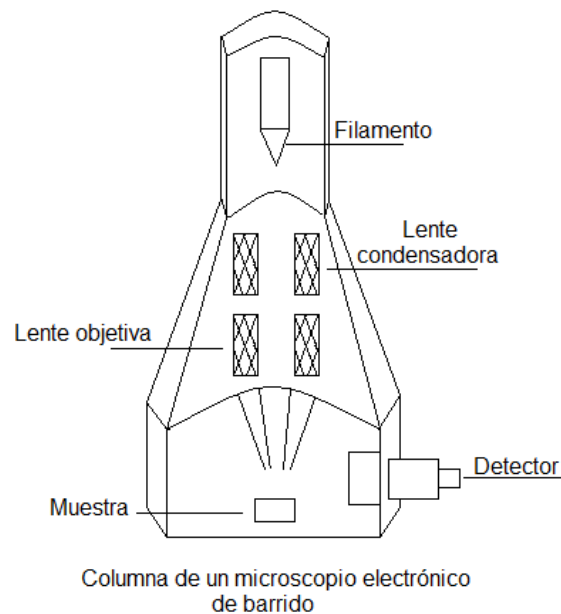


Figura 2.3. Microscopio Electrónico de Barrido.

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se basa en el hecho de recorrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen punto a punto de ella. Cuando se tiene una superficie que es bombardeada por electrones, estos electrones emitidos en un punto son recolectados mediante detectores apropiados y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos. De esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectados y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. Si se repite la operación varias veces y empezamos a barrer la muestra, esa imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie de ésta [15].

Las radiaciones provenientes de la interacción de los electrones con la muestra nos dan información de algunas características de la muestra. Las emisiones características de cada muestra serán muy distintas, debido a que los elementos que forman la muestra son diferentes.

Los electrones retro dispersados, por ejemplo, provienen de una región que se encuentra a $0.5\ \mu\text{m}$ por debajo de superficie. Por otro lado, los electrones secundarios provienen de una región $5\ \text{a}\ 10\ \text{nm}$ por debajo de la superficie de la muestra. La resolución que se logra con los electrones secundarios para formar imágenes de la superficie de la muestra es

mucho mayor. Por lo tanto, si queremos estudiar la superficie de la muestra, generalmente utilizaremos electrones secundarios para formar su imagen [15].

2.5 Técnica de Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS)

La técnica de espectroscopia de dispersión de energía sirve para conocer la composición química de la muestra. Este análisis químico es obtenido a partir de la emisión de rayos-X generados por la muestra que es bombardeada por un haz de electrones de muy alta energía. Estos rayos-X son generados cuando un electrón de una capa interna de un átomo es expulsado por el electrón proveniente del haz de electrones del microscopio, dejando una vacante en la capa interna, la cual puede ser llenada de dos formas: La primera es que un electrón de alguna de las capas superiores ocupe ese lugar emitiendo un fotón. Al emitir los fotones, se está generando un espectro característico de rayos-X. La segunda es la emisión de un electrón de los llamados electrones Auger.

Se dice que un átomo está en su “estado base” cuando su energía total es mínima. Cuando los electrones son movidos a niveles de energía superiores o sacados de átomo, dejando un hueco en un nivel inferior, se dice que el átomo estará “excitado”. Para excitar un átomo el haz electrónico debe tener una energía más alta que la energía crítica para sacar un electrón de un nivel dado [15].

Como ya se mencionó anteriormente, existen diferentes tipos de radiaciones producidas cuando se hace incidir un haz de electrones de alta energía sobre una muestra. Uno de estos tipos de radiaciones son los rayos-X característicos (figura 2.4). Cuando los electrones en orbitales interiores son expulsados de los átomos de la muestra debido a la irradiación de los electrones incidentes, las vacantes generadas en los orbitales son llenadas por electrones de orbitales exteriores, y la muestra emite rayos-X cuyas energías corresponden a la diferencia de energía entre el orbital exterior y el orbital interior de electrones. Estos rayos-X son llamados “rayos-X característicos”, debido a que sus energías (longitud de onda) son características de elementos químicos individuales de la muestra.

Los rayos-X característicos que son emitidos por la excitación de los electrones en los orbitales K son llamados “líneas K”, de la misma manera para los orbitales L y M. Mientras el elemento sea más pesado la energía de sus rayos-X característicos será más alta, así como la energía de los electrones necesaria para excitarlos.

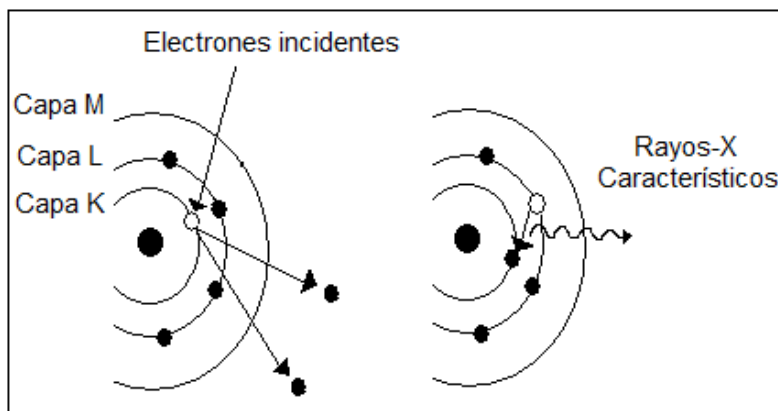


Figura 2.4 Generación de rayos-X característicos.

Como ya se mencionó anteriormente, el espectrómetro de dispersión de energía (EDS siglas en inglés) se usa para conocer la composición química de la muestra midiendo la energía de los rayos-X característicos. El funcionamiento del EDS se muestra en la figura 2.5; cuando los rayos-X emitidos por la muestra ingresan en el detector, los pares electrón-hueco son generados cuyas cantidades corresponden a la energía de los rayos-X.

Al medir estas cantidades (se está hablando de corriente eléctrica) se obtiene el valor de la energía de los rayos-X. El detector es enfriado por nitrógeno líquido para reducir el ruido eléctrico. Una de las ventajas del EDS es que los rayos-X da un ancho rango de elementos químicos, desde el boro hasta el uranio, donde son analizados simultáneamente.

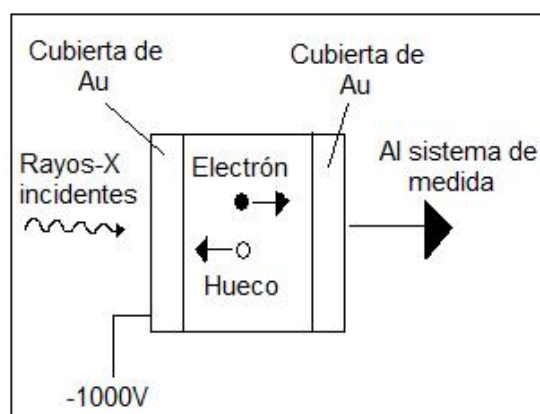


Figura 2.5 Detector de rayos-X para EDS.

Capítulo 3

LUMINISCENCIA

El fenómeno de luminiscencia en años recientes ha sido estudiado con mucho interés, debido a que se ha aplicado en la industria y a la tecnología, por ejemplo: pantallas plasmas a color, paneles electroluminiscentes, monitores para computadora, despliegues visuales. En el ámbito de la física, se han desarrollado los tubos de rayos catódicos, las pantallas para osciloscopios, detectores de rayos ultravioleta, entre muchos más.

Pero ¿qué es el fenómeno de luminiscencia? O en nuestro caso un ¿qué es un material luminiscente? Un material o sólido luminiscente es aquel que convierte cierto tipo de energía en radiación electromagnética visible. El espectro electromagnético está dividido en siete regiones, que son: ondas de radio, microondas, infrarrojo, el visible, ultravioleta, rayos-X y los rayos- γ . El fenómeno de luminiscencia se encuentra en la región visible del espectro electromagnético, aunque se puede encontrar en algunos casos en el infrarrojo y ultravioleta.

Las varias regiones del espectro electromagnético difieren en la longitud de onda y la frecuencia, que conducen a diferencias importantes en la generación, detección e interacción con la materia. Cuando se maneja radiación electromagnética monocromática es usualmente marcado por una frecuencia ν , una longitud de onda λ , la energía (E) del fotón y el número de onda $\bar{\nu}$. Todas estas magnitudes están relacionadas por la ecuación (c) que es la cuantización de la energía, mejor conocida como la ley de Planck:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \text{ donde } \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (c)$$

Como ya se había dicho, un material luminiscente es aquel que es capaz de convertir cierto tipo de energía en radiación electromagnética, generalmente en el visible. Es decir, cuando hay un proceso de des excitación de un sistema atómico, el cual fue excitado por una energía alta, este sistema atómico regresa a su estado base, emitiendo un fotón. En general, la luminiscencia es la emisión de luz de un sistema que es excitado por algún tipo de energía. Hay diferentes tipos de energía dependiendo del mecanismo de excitación que se esté empleando, estos tipos son: la fotoluminiscencia (que ocurre después de que los

electrones son excitadas por fotones), la catodoluminiscencia es un tipo de luminiscencia producida por un haz de electrones, la radioluminiscencia es por medio de la excitación de radiación electromagnética de alta energía, llamada a veces radiación de ionización, esta radiación electromagnética es producida por los rayos-X, rayos- α , rayos- β y rayos- γ . También se puede ver la emisión de luz por medio de la electroluminiscencia que se genera como resultado del paso de una corriente eléctrica a través de un material; la triboluminiscencia es la producción de luz por un disturbio mecánico o energía mecánica; la sonoluminiscencia es ocasionada por las ondas acústicas que pasan por un líquido; la quimioluminiscencia aparece como resultado de una reacción química; en este caso también es conveniente mencionar la bioluminiscencia que es por medio, de una reacción química en organismos vivos. En esta tesis, esencialmente, se trabajó con fotoluminiscencia y catodoluminiscencia.

Hay dos formas especiales del fenómeno de luminiscencia, conocidas como la fosforescencia y fluorescencia. La característica o diferencia principal de cada una de ellas, es que en la primera al hacer incidir una fuente que activa al material, éste emite luminiscencia; cuando es retirada la fuente los electrones regresan a su estado base de forma indirecta, obteniendo una luminosidad prolongada del material. Mientras que en la fluorescencia al retirar la fuente que está excitando, cesa inmediatamente la luminiscencia producida.

3.1 Física de la Luminiscencia

Como se ha dicho anteriormente, la luminiscencia se lleva a cabo cuando los átomos de un material son excitados por una fuente de energía, ya sean rayos-X, rayos- γ , radiación ultravioleta y electrones, entre otros más. Estas energías ayudan a llevar los electrones de niveles electrónicos inferiores a los superiores; cuando se da la des excitación se emite un fotón donde la energía de éste es del orden de la diferencia entre los dos niveles. La luminiscencia se puede describir por medio del diagrama configuracional. Antes de explicar con detenimiento este diagrama se hará una pequeña explicación de los centros ópticos.

Un centro óptico, también llamando centro óptico activador, consiste de un ion dopante que es intencionalmente introducido en el cristal durante el proceso de crecimiento. Las características ópticas de cualquier centro dependen del tipo de dopante que es incorporado dentro de la red del cristal, ya que al ser incorporado este ion dopante perturba la estructura electrónica del material [16].

Cuando se considera que la red cristalina está fija se tiene el problema de un solo cuerpo, con el ion dopante A dentro de la malla o red cristalina (el ion central) y alrededor de él seis iones regulares, llamados B, separados una distancia a del ion dopante A. Y se tiene un octaedro, como se muestra en la figura 3.1. Este octaedro constituye una pseudo-molécula (AB_6), que es conocida como centro óptico activador; este arreglo es común para un ion óptico en un sólido y para resolver cualquier otro tipo de molécula se utiliza un procedimiento similar al resolver este octaedro [16].

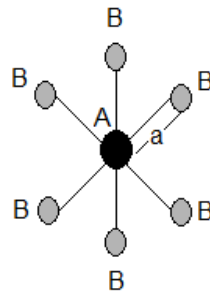


Figura 3.1. Octaedro que constituye una pseudo-molécula (AB_6).

3.2 Diagrama Configuracional

En el apartado anterior, se consideró una malla fija dentro de la estructura cristalina, es decir, los iones A y B están fijos en una posición de equilibrio. Ahora si se toma en cuenta una red cristalina con el ion central en reposo y los iones alrededor de él en movimiento y en fase (se está considerando un resorte unido a los iones centrales y a los iones vecinos en movimiento). Este movimiento es llamado modo de vibración que es representado por medio de la coordenada configuracional, en la mayoría de los diagramas el eje y representa a la energía potencial de absorción del ion como función de la coordenada configuracional [21].

La figura 3.2 es un esquema representativo del diagrama configuracional, donde se observa la energía potencial contra la distancia Q del ion ligado. La forma parabólica se debe a que se considera que el movimiento vibracional es armónico, es decir la fuerza restauradora es proporcional al desplazamiento:

$$F = -k(Q - Q_0) \quad (1)$$

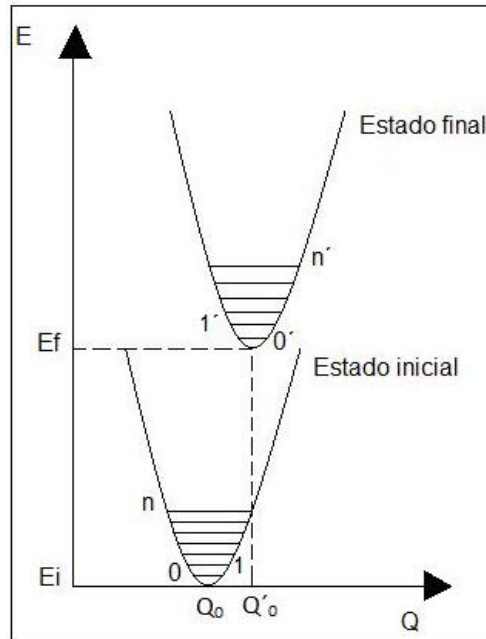


Figura 3.2. Este esquema muestra el diagrama configuracional para un centro oscilando del tipo AB_6 . Las parábolas muestran que su movimiento es un oscilador armónico.

Una fuerza de esta forma, corresponde a la energía potencial cuya dependencia en Q es parabólica:

$$E = \frac{1}{2}k(Q - Q_0)^2 \quad (2)$$

El mínimo Q_0 de la parábola corresponde a la distancia de equilibrio en el estado base. En la mecánica cuántica, la solución a este problema da los niveles de energía del oscilador armónico (apéndice A):

$$E = \hbar\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (3)$$

donde $n=1,2,3,\dots$, y ν la frecuencia de oscilación. Parte de estos niveles se muestran en la figura 3.2, en el estado inicial ($n=0$) se encuentra la probabilidad más alta de encontrar al sistema, que es en R_0 .

Como hay transferencia de energía por el centro luminiscente, la energía emitida es siempre menor a la energía absorbida. Por lo tanto en un proceso luminiscente la longitud de onda de la luz emitida por el material es mayor a la de la luz empleada como fuente de excitación, gracias a esto se puede convertir energía no visible en energía visible. A esta diferencia de energía se le conoce como corrimiento de Stokes, el cual nos proporciona información de la interacción del centro luminiscente y los vecinos.

De acuerdo al diagrama configuracional de la figura 3.2, la luminiscencia se explica como sigue: cuando el estado inicial absorbe energía (radiación electromagnética visible), pasa al estado final o excitado ($1'$) y cuando alcanza este estado, el centro luminiscente se relaja al nivel vibracional más bajo del estado final Q_0' liberando energía en forma de fonones, esta etapa es conocida como relajación. Después bajo la emisión de radiación el centro regresa a un nivel vibracional alto del estado inicial o estado base (1), estando en este nivel vibracional experimenta una etapa de relajación que lo lleva al nivel vibracional más bajo del estado inicial, liberando en este proceso luz visible.

Los espectros de absorción y emisión dan información de las transiciones electrónicas responsables de la emisión de luz. El espectro de absorción da la relación entre la intensidad con la que absorbe el material y la longitud de onda de la energía incidente. Las diferencias en las propiedades espectrales de absorción de cada material dependen del activador y de la matriz en la que este se encuentre; en general se puede decir que se deben a dos factores: Covalencia: la capacidad de formar un enlace entre dos átomos compartiendo electrones, la cual aumenta o disminuye dependiendo de la concentración de iones activadores y la interacción que se pueda dar entre sus electrones y la matriz. Campo cristalino: es el campo eléctrico que sienten los iones activadores debido a la interacción con la matriz en la que se encuentren. Así se puede conocer cuál es la parte del material, matriz o dopante que es responsable de la absorción energética de cierta longitud de onda y de las transiciones que se llevan a cabo. El espectro de emisión relaciona la intensidad de la luz emitida con su longitud de onda; esto da información del tipo de luz que está emitiendo el material cuando se excita con una energía de una sola longitud de onda.

3.3 Tierras Raras

Las tierras raras son los llamados lantánidos, que son los elementos que siguen al lantano en la tabla periódica. De igual modo son llamadas tierras raras debido a que fueron descubiertas junto con otros minerales raros (aunque no sean raros hoy en día) y por excesiva exposición con óxidos. Los lantánidos no son raros, ya que los podemos encontrar en rocas ígneas sobre la superficie y en muchos minerales más. Las tierras raras puras se caracterizan por ser metales plateados con altos puntos de ebullición y que pueden reaccionar lentamente con el aire. Este grupo de la tabla periódica se distingue por poseer transiciones electrónicas $f \rightarrow f$, propiedad que permite que se presente una alta densidad de niveles de energía y de absorciones y excitaciones en un amplio intervalo del espectro electromagnético en la región UV, visible e IR [17]. Además, los lantánidos presentan el efecto de contracción, el cual consiste en una disminución significativa y constante del tamaño de los átomos y de los iones a medida que aumenta el número atómico y la etapa de ionización. La contracción de las funciones de onda de los estados $4f$ provoca que estos orbitales se encuentren protegidos de las interacciones con fuerzas exteriores por los electrones de orbitales externos $5s^2$ y $5p^6$. Es por esta razón que las bandas de absorción y de emisión asociadas a dichas transiciones son muy estrechas y sus posiciones son poco sensibles a la red que los contiene y que sus vidas medias son relativamente largas. Los iones de Tierras Raras tienen la característica adicional de que poseen transiciones ópticas relativamente eficientes dentro del nivel $4f$, el cual es insensible a la influencia de los alrededores debido al efecto de blindaje mencionado arriba [17].

Las características principales del terbio (material utilizado en este trabajo) son: es un elemento de brillo metálico, puede reaccionar con el agua y es soluble en ácidos diluidos. Se puede separar del itrio y erbio mediante resinas cambiadoras de iones, y una vez obtenidos el fluoruro, por reducción de calcio se obtiene el metal. Es empleado como activador de fósforo (un fósforo es un elemento químico que presenta el efecto de luminiscencia y engloba a los materiales llamados fosforescentes y fluorescentes. La principal diferencia de ambos fenómenos es que en el primero: tiene la capacidad de emitir luz durante un tiempo prolongado, mientras en el segundo fenómeno la emisión de luz se lleva a cabo en un tiempo corto) [18].

3.4 Fotoluminiscencia y Catodoluminiscencia

La fotoluminiscencia ocurre después de la excitación con radiación ultravioleta, visible o infrarroja y aquí el tipo de radiación depende de la red aceptora, de la naturaleza de los

activadores, de la longitud de onda de excitación, de la concentración molar del activador en la red aceptora así como de la temperatura a la cual fue preparado el material [12]. La catodoluminiscencia es originada por el bombardeo de electrones a la muestra, para excitarla.

La espectroscopia fotoluminiscente y catodoluminiscente son técnicas que permiten caracterizar al material, es decir, ayudan a conocer la estructura electrónica de los centros ópticos. Por medio de estas técnicas se pueden conocer las transiciones electrónicas de la emisión de la muestra, analizando los espectros de absorción y emisión.

El análisis de cualquier material luminiscente se lleva a cabo en un espectrofotómetro, con el cual se puede obtener el espectro de absorción. Las bandas representan las transiciones electrónicas del estado base al excitado; estas transiciones se encuentran en tablas y se puede obtener un cálculo aproximado de las transiciones debidas a la energía absorbida por el material.

Después del uso del espectrofotómetro, se coloca la muestra en un espectrofluorímetro y se excita en las longitudes de ondas que absorbe el material, obteniendo para cada una de ellas el espectro de emisión donde cada banda representa las transiciones electrónicas de la des excitación.

3.5 Espectrofotómetro

El espectrofotómetro simple nos permite hacer la medición de la fotoluminiscencia. Básicamente se tienen los siguientes elementos: Una fuente de luz (en este caso una lámpara), un monocromador que es usado para seleccionar una longitud de onda, una muestra fija seguida de un detector de luz (usualmente se utiliza un fotomultiplicador) y por último una computadora para desplegar el espectro de absorción. La figura 3.3 nos muestra estos elementos.

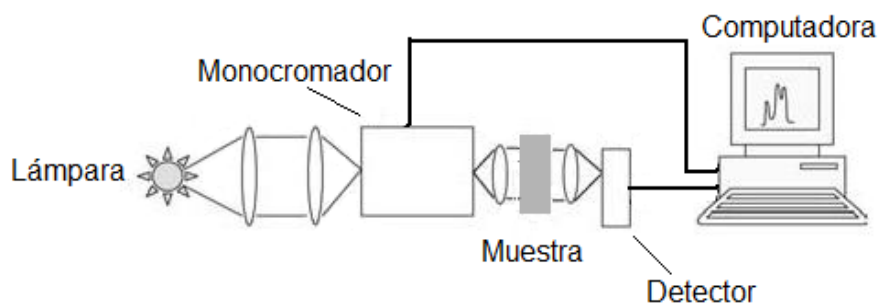


Figura 3.3. Diagrama de un Espectrofotómetro.

3.6 Espectrofluorímetro

La fotoluminiscencia es medida por un espectrofluorímetro, es este trabajo se utilizó un espectrofluorímetro FluroMax-P con una resolución de un nanómetro; ver figura 3.4.

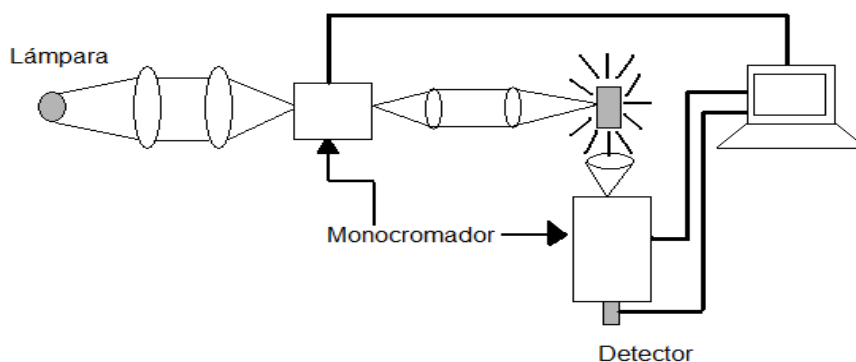


Figura 3.4. Diagrama de un espectrofluorímetro.

Básicamente consiste de los siguientes elementos: una fuente de luz (Xenón en nuestro caso), un monocromador que se usa para seleccionar una longitud de onda, seguido por un detector conectado a la computadora donde se registra la señal. En el espectro de emisión, la longitud de onda excitada es fija y la intensidad de la luz emitida es medida a diferentes longitudes de onda para escanearla en el monocromador emisor.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos por medio de la difracción de rayos-X para la estructura cristalina de una película de óxido de circonio (ZrO_2), depositadas en sustrato de vidrio por medio de la técnica de rocío pirolítico, se muestran en la en la figura 4.1.

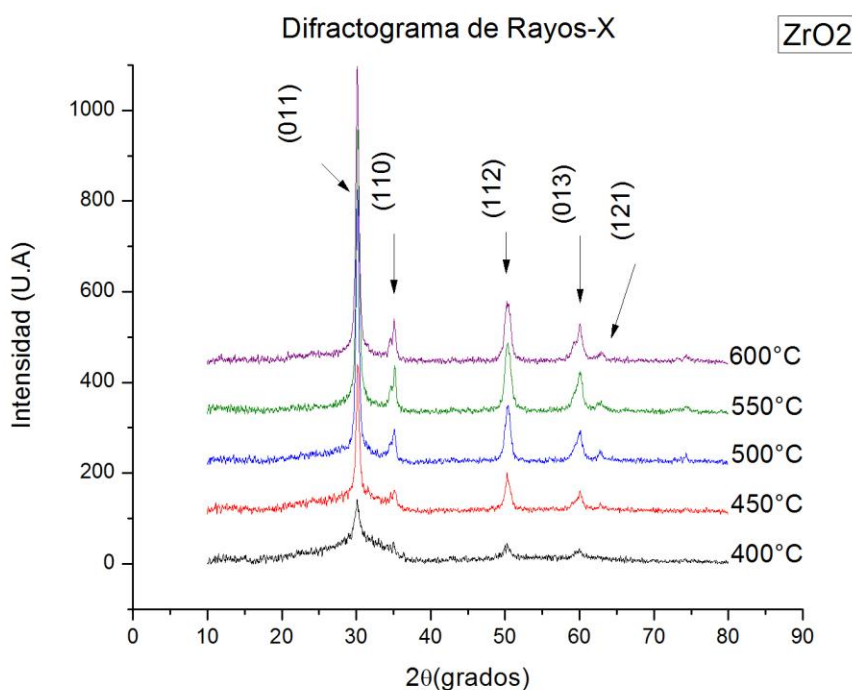


Figura 4.1. Difractograma de Rayos-X para películas de ZrO_2 , depositadas a temperaturas de 400°C, 450°C, 500°C, 550°C y 600°C.

En la figura 4.1 se puede observar el comportamiento que tiene la re cristalización del grano en la película de ZrO_2 a distintas temperaturas. La temperatura de 400°C muestra una banda ancha que es característica de una estructura amorfa, pero con indicios de estructura tetragonal; esto se infiere mediante los picos que se forman en el difractograma y cotejándolos con la base de datos. Para el caso donde el pico es más alto a 400°C se tiene una dirección de crecimiento de grano (0 1 1), que corresponden a los índices de Miller (h k l) respectivamente. Para la temperatura de 450°C, se nota que el grano comienza a crecer y a formarse más cristalino, con una dirección de crecimiento (1 1

0) para el siguiente pico del difractograma. Con respecto a las temperaturas de 500 a 600°C se observan los índices de Miller (0 1 1), (1 1 0), (1 1 2), (0 1 3) y (1 2 1) más definidos que a las temperaturas anteriores. De igual manera a partir de la temperatura de 500°C se puede ver que los picos son más finos, lo que sugiere un mejor reacomodo en los átomos de la estructura cristalina y por lo tanto una estructura tetragonal, lo que no se puede observar en las anteriores temperaturas. Por lo tanto, para las temperaturas de 500°C, 550°C y 600°C, se tiene la re cristalización del grano con una estructura tetragonal.

El tamaño de grano, se calcula mediante la fórmula de Scherrer (apéndice B). La tabla 4.1 muestra el crecimiento del grano, con respecto a las diferentes temperaturas a las que se hizo crecer la película de óxido de circonio.

Temperatura en °C	Ancho (2θ) Grados ±0.01	Ángulo (2θ) ±0.01	Tamaño de grano (nm) ±0.01
400	0.85	30.27	10.77
450	0.52	30.29	17.57
500	0.50	30.19	18.27
550	0.55	30.20	16.63
600	0.50	30.15	18.27

Tabla 4.1. Crecimiento del grano de ZrO₂ a diferentes temperaturas de depósito, la incertidumbre es la medida del ángulo instrumental.

En la tabla 4.1 se observa que el ancho de las bandas (que se muestran en la figura 4.1) va disminuyendo conforme aumenta la temperatura del sistema. Para la temperatura de 400°C el tamaño de grano dio un crecimiento de 10.77 nm, para la temperatura de 500°C se puede ver que el grano creció a 18.27 nm, pero en la temperatura de 550°C el crecimiento de cristalización disminuyó a 16.63 nm, esto puede deberse a varios factores que pueden influir en la re cristalización de la película. Uno de estos factores puede ser que la película que se depositó no alcanzó el CVD buscado; otro factor es que hubo un problema de resolución al calcular el ancho (2θ) en el instrumento. Cuando la temperatura del sistema fue de 600°C la cristalización aumentó nuevamente y se puede

observar que entre esta temperatura y la de 500°C no hay mucha diferencia en el crecimiento de la estructura cristalina.

Las siguientes imágenes muestran la re cristalización del grano, en cada una de las temperaturas; estas imágenes se realizaron mediante SEM.

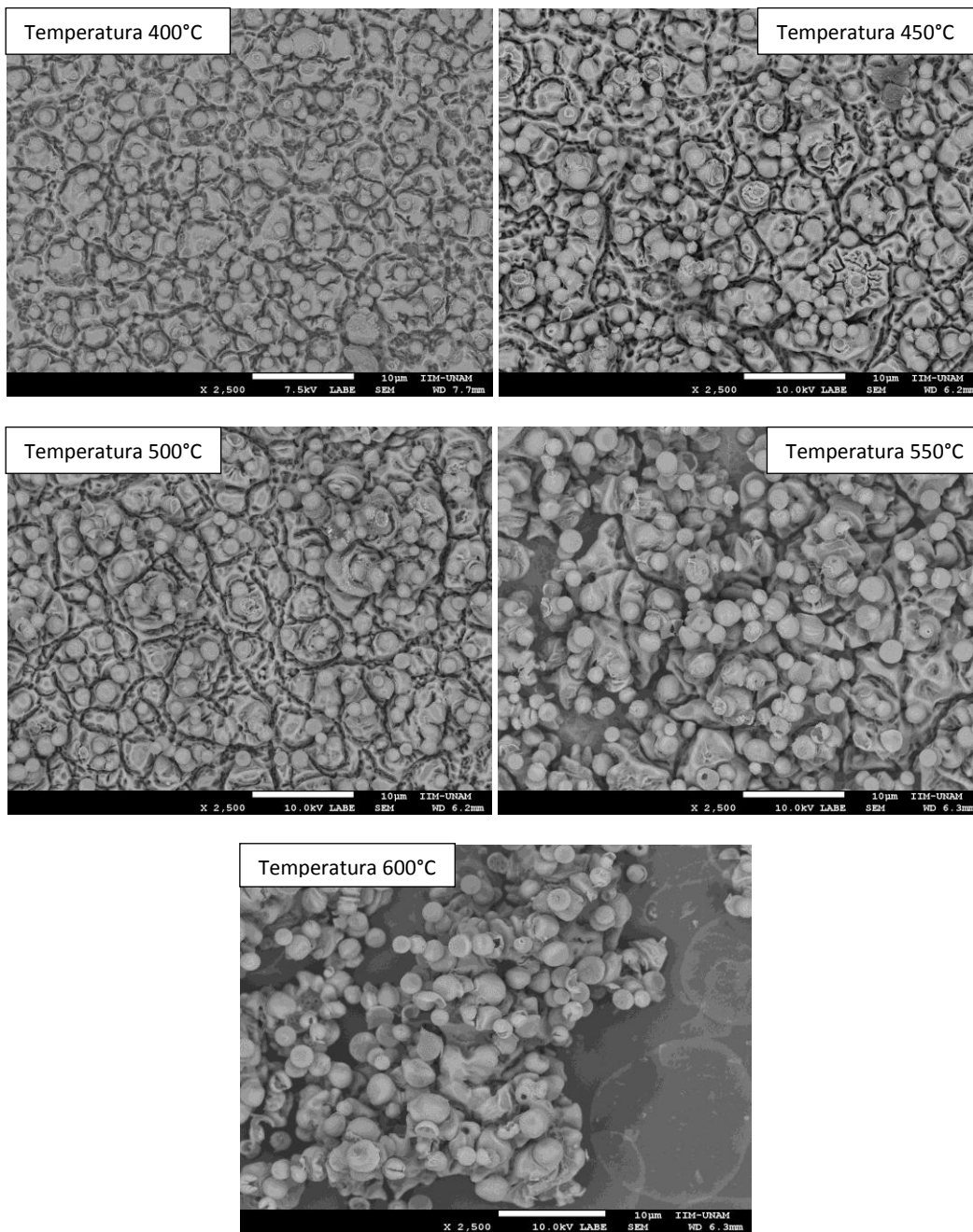


Figura 4.2: Micrografías que muestran la re-cristalización de los cúmulos de ZrO₂ con distintas morfologías y temperaturas.

La figura 4.2 muestra diferentes micrografías tomadas por SEM a las temperaturas de 400°C, 450°C, 500°C, 550°C y 600°C. En estas imágenes se puede observar que para las temperaturas de 400°C y 450°C hay fracturas entre los aglomerados y se advierte una distribución no homogénea. En la temperatura de 500°C se ve que los granos van formando cúmulos más compactos, lo que implica que el aumento de temperatura va logrando una mejor re cristalización de la película. Para la temperatura de 550°C se puede observar parte del sustrato de vidrio que se utilizó para el depósito de las películas lo que indica que el CVD no es el indicado para esta temperatura. En la temperatura de 600°C se puede ver una escasa adherencia al sustrato debido a que se distingue la parte del vidrio en la que se depositó la película, además de que la mayoría de los cúmulos no llegó a solidificar totalmente.

Las siguientes tablas muestran las distintas concentraciones de los elementos químicos de la película de ZrO_2 a temperaturas de 400°C a 550°C. Este análisis fue realizado con la técnica de EDS.

Temperatura 400°C				
Concentración de Tb (total)	Oxígeno (O)	Cloro (Cl)	Circonio (Zr)	Terbio (Tb)
1%	66.12	6.11	27.3	0.47
3%	64.18	2.74	32.38	0.7
5%	66.41	3.89	28.67	1.03
10%	66.38	5.34	26.62	1.66
20%	64.27	6.58	25.35	3.8
40%	65.75	7.3	23.8	3.15

Temperatura 450°C				
Concentración de Tb (total)	Oxígeno (O)	Cloro (Cl)	Circonio (Zr)	Terbio (Tb)
1%	66.89	4.43	28.11	0.58
3%	67.39	5.51	26.49	0.61
5%	66.54	2.6	29.18	1.68
10%	66.79	4.86	26.83	1.52
20%	65.46	5.86	24.4	4.28
40%	64.82	6.85	24.94	3.39
Temperatura 500°C				
Concentración de Tb (total)	Oxígeno (O)	Cloro (Cl)	Circonio (Zr)	Terbio (Tb)
1%	66.36	2	31.07	0.56
3%	66.44	5.69	26.9	0.97
5%	66.08	2.84	29.59	1.49

10%	66.74	3.78	27.77	1.71
20%	66.08	3.54	26.08	4.3
40%	66.16	5.41	24.46	3.97

Temperatura 550°C				
Concentración de Tb (total)	Oxígeno (O)	Cloro (Cl)	Circonio (Zr)	Terbio (Tb)
1%	66	1	32.74	0.26
3%	65.37	3.05	30.49	1.09
5%	65.06	1.37	31.94	1.63
10%	66	1.34	30.53	2.13
20%	64.38	1.75	29.28	4.59
40%	64.15	3.84	27.07	4.94

Tabla 4.2. Porcentaje elemental total de Oxígeno, Cloro, Circonio y Terbio a diferentes temperaturas, en la película de $ZrO_2:Tb$, análisis realizado por EDS.

Como ya se mencionó anteriormente, las primeras tablas muestran la composición química de las películas de óxido de circonio dopadas con terbio a distintas concentraciones; se tenían dos moléculas de oxígeno y una de circonio. En este caso se esperaba una cantidad total de 66.66 gr/mol para el oxígeno y para el circonio de un 33.34 gr/mol. El porcentaje de oxígeno para una concentración del 1% de Tb y temperatura de 500°C es de 66.36 gr/mol, para el cloro se tiene 2 gr/mol, para el circonio es de 31.07 gr/mol y para el terbio se cuenta con 0.56 gr/mol. En el caso del 10% a la misma temperatura de 500°C, se tiene una composición elemental promedio para el oxígeno de 66.74%, en el cloro se tiene 3.78%, circonio con 27.77% y el terbio cuenta con 1.71%. Esto se ve directamente de la tabla 4.2.

Las tablas siguientes muestran el porcentaje elemental puntual (análisis realizado en un área más pequeña de la película) para el óxido de circonio dopado con terbio.

Temperatura 400°C				
Concentración de Tb (total)	Oxígeno (O)	Cloro (Cl)	Circonio (Zr)	Terbio (Tb)
1%	64.27	4.58	30.83	0.32
3%	66	1.73	31.86	0.41
5%	63.2	2.15	33.86	0.79
10%	66.96	3.59	28.07	1.38
20%	63.34	5.31	27.46	3.89
40%	66.07	6.43	25.16	2.34

Temperatura 450°C				
Concentración de Tb (total)	Oxígeno (O)	Cloro (Cl)	Circonio (Zr)	Terbio (Tb)
1%	66.62	3.11	30	0.27
3%	66.5	4.84	28.56	0.46
5%	67.17	1.7	30.37	0.76
10%	66.01	3.14	29.59	1.26
20%	64.96	4.93	26.32	3.79
40%	63.29	6.52	27.2	2.99

Temperatura 500°C				
Concentración de Tb (total)	Oxígeno (O)	Cloro (Cl)	Circonio (Zr)	Terbio (Tb)
1%	64.18	2.74	32.37	0.7
3%	65.69	3.31	30.33	0.67
5%	66.62	2.12	30.34	0.92
10%	66.62	2.55	29.48	1.35
20%	66.6	2.18	27.82	3.4
40%	64.02	4.09	29.14	2.75

Temperatura 550°C				
Concentración de Tb (total)	Oxígeno (O)	Cloro (Cl)	Circonio (Zr)	Terbio (Tb)
1%	64.87	1.74	33.21	0.18
3%	63.98	2	31.84	1.18
5%	66.21	1.33	30.96	1.5
10%	64.2	1.47	33.3	1.03
20%	64.56	1	30.46	3.98
40%	63.82	2.62	30.49	3.07

Tabla 4.3. Porcentaje elemental puntual encontrado al realizar EDS a las películas de $ZrO_2:Tb$. Variando la temperatura y concentración química del activador (Tb).

En la tabla 4.3, en especial para la temperatura de 500°C y a una concentración de 1% de terbio, se observa una cantidad de oxígeno de 64.18%, para el cloro 2.74%, circonio 32.37% y el terbio con 0.7%; para una concentración del 10% de terbio se tiene un porcentaje de oxígeno de 66.62%, cloro 2.55%, circonio 29.48 y terbio de 1.35%. Comparando los datos de la tabla 4.3 con las concentraciones de la tabla 4.2 para la temperatura de 500°C, se puede observar que no hay una variación marcada entre los porcentajes del O, Cl, Zr y Tb, para las concentraciones de 1% y 10% de Tb. En este caso,

conviene tomar los datos de la tabla 4.2 ya que son los porcentajes elementales totales, es decir, promedio total de la película para el porcentaje de cada elemento.

La figura 4.3 muestra el espectro de excitación (el espectro de excitación es la “huella digital” de las características de absorción que corresponden a las transiciones $4F^n-4F^n$ de los iones) del $ZrO_2:Tb$, con una concentración de 10% y a una temperatura de $500^\circ C$. Este espectro fue tomado fijando la longitud de onda de emisión en 550 nm que corresponde a la banda con máxima intensidad en el espectro de emisión. Se puede observar una banda ancha centrada en 276nm, la cual es debida a la transferencia de carga que se debe principalmente a las interacciones entre el oxígeno y el terbio. La transferencia de carga es la energía de excitación absorbida, en nuestro caso ocurre entre 250-375nm.

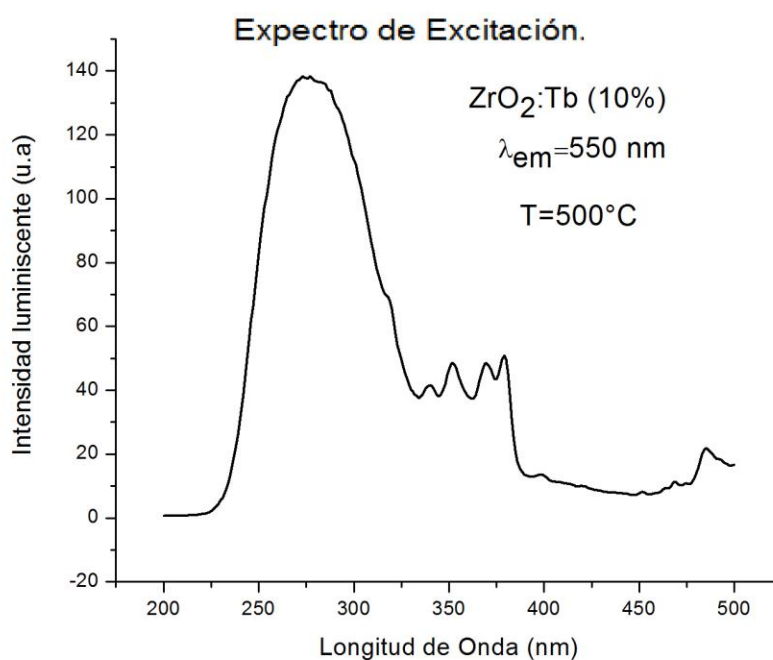


Figura 4.3. Espectro de excitación para una muestra, con una concentración de Tb al 10% y una temperatura de $500^\circ C$.

La figura 4.4 muestra el espectro fotoluminiscente de emisión para la película de ZrO_2 para una temperatura de $500^\circ C$ y un porcentaje atómico de 10% de Tb. Los picos que se muestran representan las transiciones de emisión más probables para el terbio (Tb); estos picos están centrados en las siguientes longitudes de onda: 487nm, 544nm, 586nm y 622nm. Cada uno de estos picos representa una transición entre los niveles: $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$

(verde), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (verde-amarillo), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (naranja) y ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (rojo) respectivamente [19].

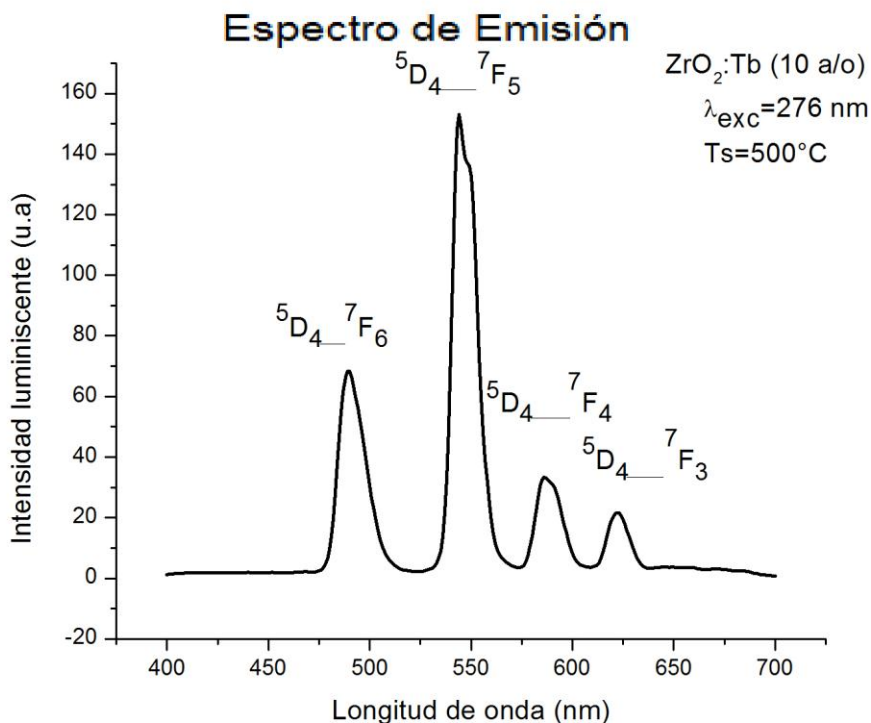


Figura 4.4. Espectro fotoluminiscente de emisión para el ZrO₂.

Se puede observar que la transición que corresponde a ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (apéndice C), es la banda más intensa y corresponde al color verde-amarillo, lo cual concuerda, con las transiciones más probables para el terbio [19].

En las figura 4.5 y 4.6 se presentan unas gráficas del espectro fotoluminiscente y catodoluminiscente de emisión, respectivamente, a diferentes concentraciones de Tb, para una temperatura de 500°C.

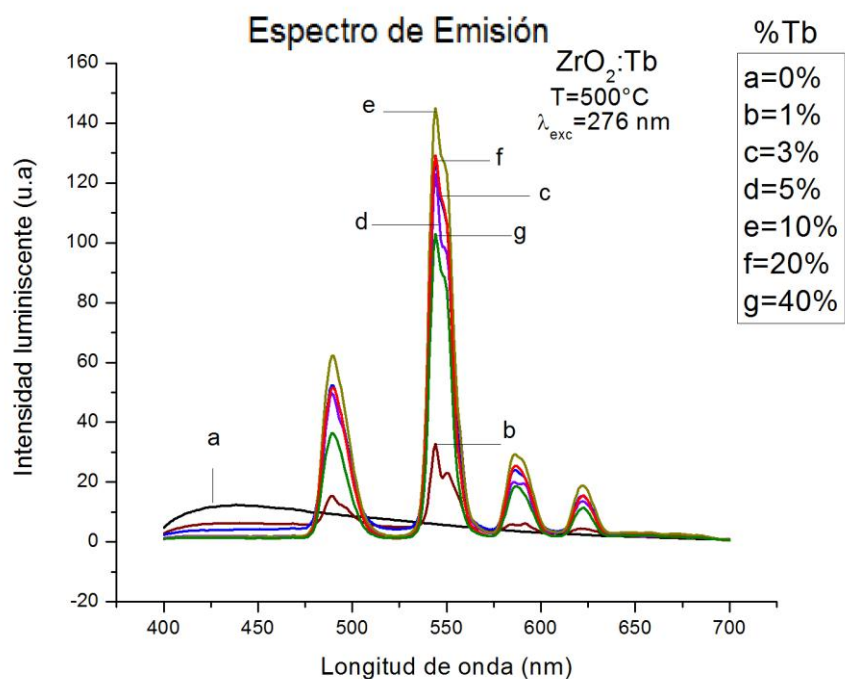


Figura 4.5. Gráfica que muestra el espectro fotoluminiscente de emisión a distintas concentraciones de Tb.

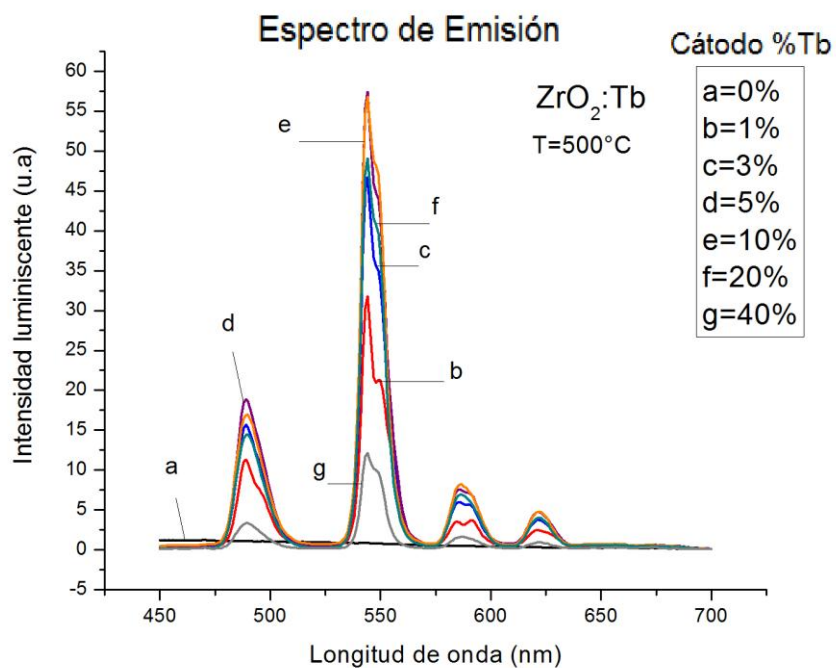


Figura 4.6. Espectro de emisión para Catodoluminiscencia.

Estos espectros de emisión se caracterizan por mostrar la banda de emisión del sustrato de vidrio, que se encuentra aproximadamente a 425 nm en ambos casos y que es la curva (a). De igual manera, se tiene que la intensidad mayor de la emisión es la que pertenece al 10% de Tb para la temperatura de 500°C, curva (e) en ambos casos.

Hay un fenómeno que se presenta para el espectro de emisión de las figuras 4.5 y 4.6, y que es el llamado concentración de activadores (concentration quenching). Este tipo de concentración se debe a una cantidad excesiva de iones activadores (terbio en la solución precursora), encontrando que este quenching es para el valor de 10% en adelante de Tb, tanto para la fotoluminiscencia como para la catodoluminiscencia. Este quenching, es la inhibición de la luminiscencia y es debida a que la energía de excitación puede transferirse de un centro luminiscente a otro, hasta que se alcanza un sumidero de energía donde se pierde en procesos no-radiativos (fonones). En cuanto se aumenta la concentración de Tb en la solución de ZrO_2 , se favorece una transferencia de energía de excitación (vibraciones en la red) entre los iones activadores, debido a su cercanía, contribuyendo a que la intensidad de la luz emitida disminuya [20]. Lo que no sucede a concentraciones bajas, ya que los iones están lo suficientemente separados para que no haya transferencia de energía. Después de haber obtenido la mayor concentración (10%), se lleva a cabo la variación de la temperatura a la cual crece la película, dejando la concentración fija. Los resultados de este procedimiento se muestran en las figuras 4.7 y 4.8.

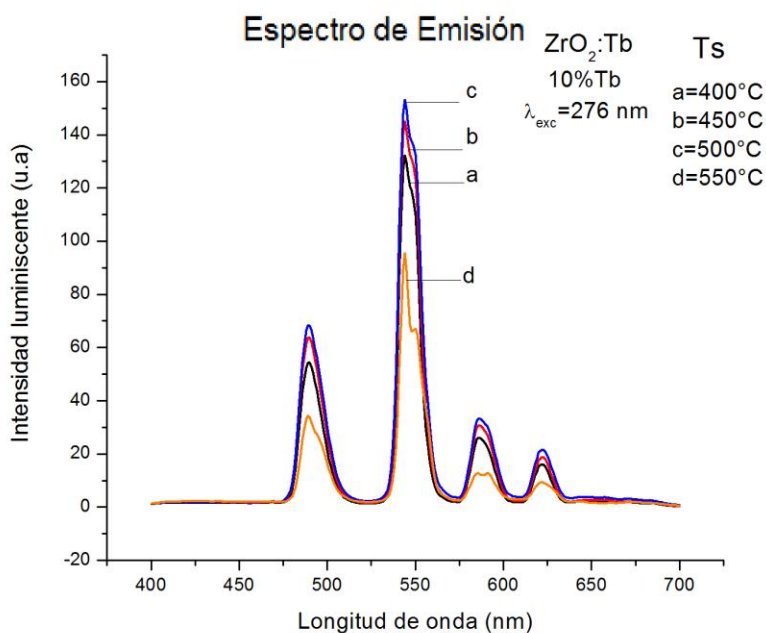


Figura 4.7. Espectro de emisión para fotoluminiscencia al 10% de Tb, variando la temperatura.

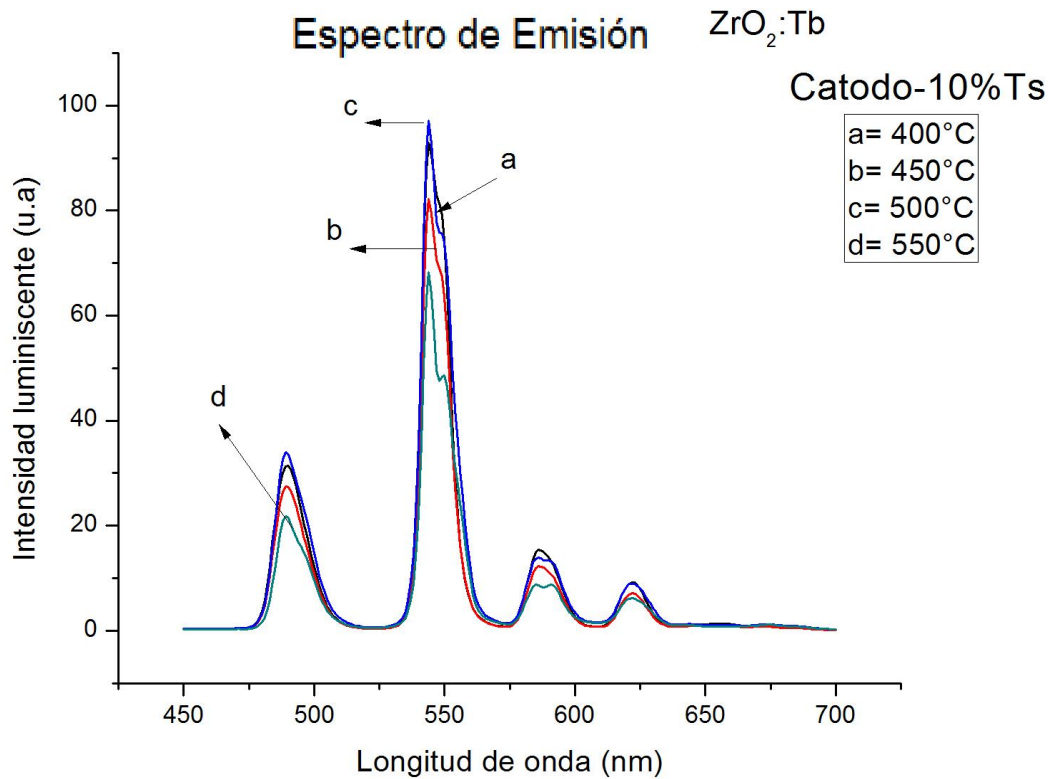


Figura 4.8. Espectro de emisión para la catodoluminiscencia.

En estos espectros de emisión (figura 4.7 y 4.8) podemos ver que la muestra de $ZrO_2:Tb$ emite luz con mayor intensidad es la que se preparó a 500°C con una concentración al 10% de Tb. De acuerdo a esto y a lo que se ha venido observando, las películas depositadas en el sustrato a temperaturas del orden de 500°C, tendrán una emisión más intensa que las que se depositen a una menor o mayor temperatura. Lo mismo sucede en el análisis del crecimiento del grano, a temperaturas de depósito alrededor de 450-500°C se tiene una mejor re cristalización de los cúmulos.

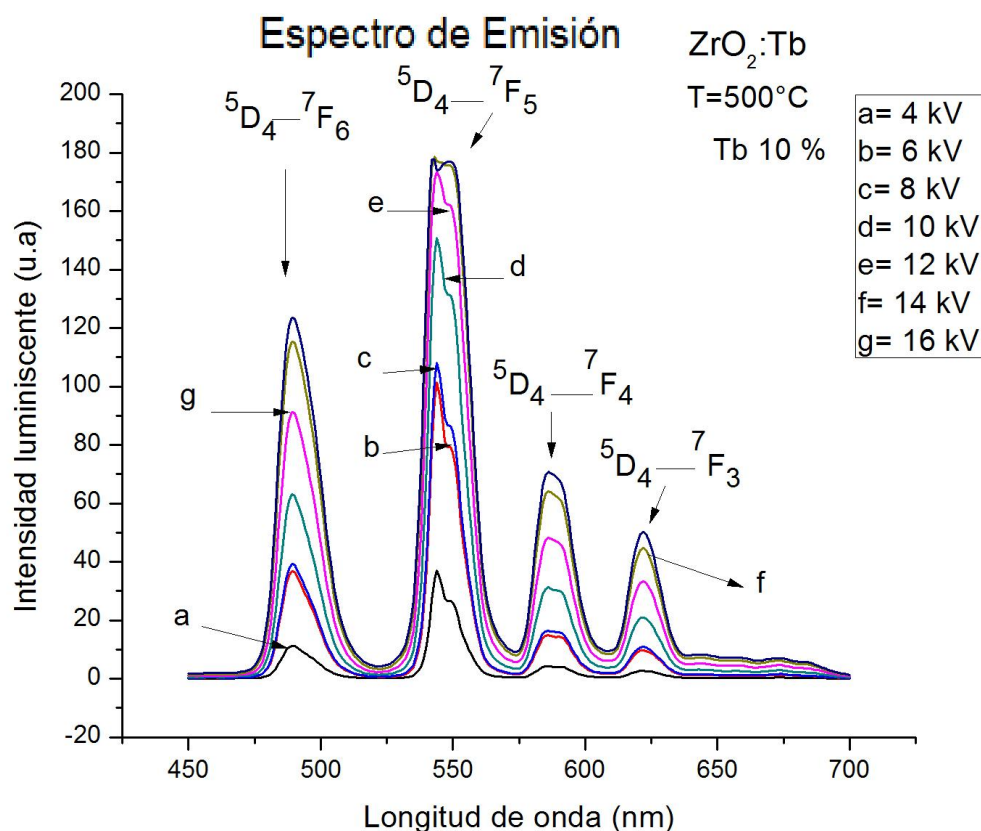


Figura 4.9. Espectro de emisión en función del voltaje aplicado en la película de 500°C.

En la figura 4.9 se observa un espectro de emisión, en el cual se hace una variación del voltaje de operación de 4 a 16 Kilovolts. La variación de voltaje, se hizo para tener una idea de las transiciones luminiscentes que tiene la película de óxido de circonio en función del voltaje aplicado. A la muestra se le hacen incidir electrones, por lo que se está excitando a los electrones de la muestra. Cuando estos electrones regresan a su estado fundamental emiten fotones, los cuales son los causantes de la luminiscencia y de las transiciones electrónicas. La transición electrónica de $^5D_4-^7F_6$ corresponde al verde, la transición electrónica de $^5D_4-^7F_5$ pertenece a un verde-amarillo, para $^5D_4-^7F_4$ es un naranja y para $^5D_4-^7F_3$ es un rojo. Por último se comprobó que al aplicar un voltaje de hasta 16 kilovolts, la película emitía sin mostrar signos de saturación ni de degradación luminiscente, por lo cual se puede aplicar esta película como pantalla de osciloscopios que funcionan a alto voltaje.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

Por medio de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, se depositaron películas de ZrO_2 en sustratos de vidrio a distintas temperaturas. A la solución se le agregó un ion activador, en nuestro caso terbio (Tb), para generar una película luminiscente, todo esto variando la concentración de nuestro activador para las diferentes temperaturas empleadas.

Los resultados obtenidos en esta tesis por medio de la difracción de Rayos-X, nos mostraron que el crecimiento de grano está completamente relacionado con el aumento de temperatura en el sustrato, hasta llegar al depósito en fase de vapor (CVD) buscado entonces mientras más alta era la temperatura las partículas de óxido de circonio crecían formando una mejor película. Además se observó una adherencia escasa al sobrepasar el CVD ideal. Dando como resultado del crecimiento del grano una estructura cristalina tetragonal en las temperaturas de $500^\circ C$, $550^\circ C$ y $600^\circ C$. Uno de los trabajos a futuro puede ser medir la adherencia que tiene la película depositada en el sustrato.

Por otra parte se observa que para las temperaturas de $500^\circ C$ y $600^\circ C$ el tamaño de grano es de 18.27 nm en ambos casos, esto se puede deber a varios factores como son: el tiempo de depósito, la temperatura del sustrato, el tipo de sustrato utilizado y la cantidad de dopante en la solución.

Por la técnica SEM se estudió acerca de la morfología superficial de las películas, y nos mostró que entre mayor es la temperatura mejor la re-cristalización de los cúmulos y la adherencia de los mismos, que se iban formando sobre el sustrato. Además se pudo observar por medio de las micrografías, cómo las partículas de ZrO_2 iban creciendo y acumulándose formando aglomerados con un mayor tamaño. De igual manera se observa las fronteras de grano que se van formando en el proceso de crecimiento sobre la matriz de vidrio.

Mediante la técnica de EDS se determinó la composición química de nuestra película de ZrO_2 . Mientras la temperatura variaba durante el depósito lo hacía también la composición de cada elemento que constituía al óxido de circonio con terbio.

Cuando a la sustancia precursora (ZrO_2) se le agregó terbio (Tb) como ion activador y se analizaron por las técnicas de fotoluminiscencia y cátodo luminiscencia (en ambos casos a la temperatura de $500^\circ C$ y a una concentración de 10 % de Tb) se obtuvo la mejor luminiscencia respecto a las otras muestras.

En consecuencia, se cumplieron con los objetivos que se tenían al comenzar con este trabajo: la elaboración de películas luminiscentes de ZrO_2 activadas con Tb por la técnica de Rocío Pirofórico Ultrasónico. Como un resultado de su caracterización se propone a este material como pantallas de osciloscopio, ya que responden adecuadamente y sin mostrar degradación al alto voltaje aplicado en catodoluminiscencia.

APÉNDICE A

En el oscilador armónico clásico se tiene una masa m atada a un resorte con una fuerza constante K donde lo rige la Ley de Hook:

$$F = -kx = m\ddot{x} \quad (1.a)$$

Si ignoramos la fricción que ocurre, la solución a este problema está dado por:

$$x(t) = A\sin(\omega t) + B\cos(\omega t) \quad (2.a)$$

donde:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.a)$$

Es la frecuencia angular de oscilación. Entonces la energía potencial es:

$$V(x) = -\int_0^x F(x)dx = \frac{1}{2}kx^2 \quad (4.a)$$

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

Para el problema del oscilador armónico cuántico, se tiene que tomar las siguientes modificaciones, debidas a la escala microscópica de esta descripción clásica.

- Habrá un espectro discreto de energías, es decir, tendrá solo ciertos valores.
- La energía más baja no será $E=0$, sino un valor definido, $E=E_0$

En el problema cuántico, la ecuación estacionaria de Schrödinger es:

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi \quad (5.a)$$

La ecuación anterior es para un potencial de la forma:

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (6.a)$$

Reescribiendo la ecuación (5.a) en términos de variables adimensionales para darle forma canónica, para esto escribimos:

$$x = \alpha_0 \xi \quad (7.a)$$

en donde α_0 es una constante por fijar con dimensiones de longitud y ξ es adimensional. Si la ecuación (7.a) la sustituimos en (5.a) y se multiplica por $2m\alpha_0^2/\hbar^2$, se obtiene.

$$-\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \frac{m^2\alpha_0^4 w^2}{\hbar^2} \xi^2 \psi = \frac{2m}{\hbar^2} \alpha_0^2 E \psi \quad (8.a)$$

Para simplificar esta ecuación se escoge a α_0 tal que el coeficiente de $\xi^2\psi$ sea la unidad;

$$\alpha_0^2 = \frac{\hbar}{mw} \quad (9.a)$$

Si se toma como variable adimensional de energía a:

$$\epsilon = \frac{2m}{\hbar^2} (\alpha_0^2 E) = \frac{2E}{\hbar w} \quad (10.a)$$

Con esta selección de parámetros la ecuación (5.a) se transforma en la siguiente ecuación de eigenvalores:

$$-\psi'' + \xi^2 \psi = \epsilon \psi \quad (11.a)$$

La ecuación (9.a) dice que el oscilador cuántico posee una escala natural de longitudes, que tiene a $(\hbar/mw)^{1/2}$ como unidad, mientras que la ecuación (10.a) muestra que la unidad natural de energía del oscilador es $\hbar w/2$. La aparición de tales escalas naturales da una idea inmediata del orden de magnitud de las propiedades dinámicas del sistema.

Para resolver la ecuación (11.a) se estudia primero el comportamiento de la solución en el infinito, cuando $\xi \rightarrow \infty$ podemos aproximar esta ecuación con:

$$\psi''_{\infty} - \xi^2 \psi_{\infty} = 0 \quad (12.a)$$

donde ψ_{∞} representa la solución asintótica en el infinito. La solución de esta ecuación la escribimos en la forma:

$$\psi_{\infty} = e^{a\xi^2} \quad (13.a)$$

Como

$$\psi''_{\infty} = 2a\psi_{\infty} + 4a^2\xi^2\psi_{\infty} \approx 4a^2\xi^2\psi_{\infty} \quad (\xi \rightarrow \infty) \quad (14.a)$$

Si ponemos a $4a^2=1$ el resultado coincide con la ecuación asintótica; luego debe ser $a=\pm 1/2$ y se tendrá como solución asintótica general:

$$\psi_{\infty} = Ae^{\xi^2/2} + Be^{-\xi^2/2} \quad (15.a)$$

Ahora si la condición es $\psi \rightarrow \infty$ cuando $|\xi| \rightarrow \infty$ esto demanda tomar $A=0$ en la expresión anterior. La solución físicamente aceptable de (11.a) es:

$$\psi = e^{-\frac{\xi^2}{2}} u(\xi) \quad (16.a)$$

en donde $u(\xi)$ debe ser un polinomio de ξ , ya que el comportamiento asintótico de ψ está dado por el factor exponencial. Al sustituir (16.a) en (11.a) y simplificando se obtiene la ecuación diferencial que determina la función u :

$$u'' - 2\xi u' + (\epsilon - 1)u = 0 \quad (17.a)$$

Se encuentra que existen soluciones polinomiales si y sólo si el parámetro $\epsilon - 1$ es entero par:

$$\epsilon - 1 = 2n, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (18.a)$$

En este caso la ecuación se reduce a la ecuación de Hermite:

$$H''_n - 2\xi H'_n + 2nH_n = 0 \quad (19.a)$$

cuyas soluciones son los polinomios de Hermite:

$$u = H_n(\xi) \quad (20.a)$$

Por lo tanto, las eigenfunciones del oscilador armónico son

$$\psi_n = C_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi) \quad (21.a)$$

en donde H_n es el polinomio de Hermite de orden n y C_n es la constante de normalización. Los eigenvalores de la energía se obtienen despejando ϵ de la ecuación (18.a) y usando (10.a) queda:

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (22.a)$$

Este resultado confirma que la energía del estado base ($n=0$) es la que corresponde a la del punto cero, es decir, a las fluctuaciones en el sistema. A partir de esta energía mínima, el espectro crece en pasos uniformes de valor $\hbar\omega$.

APÉNDICE B

La fórmula de Scherrer es usada en difracción de rayos-X y cristalografía, para obtener el tamaño de grano de partículas o cristales en un sólido. La ecuación de Scherrer es:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde θ es el ángulo de difracción, λ la longitud de onda de la radiación empleada (1.5418 Å=0.154 nm), k es una constante (cuyo valor varía entre 0.9 y 1) que depende del aparato y la muestra, para nuestro caso fue de 1, y β es el ensanchamiento de línea en la mitad de la intensidad máxima en radianes.

En la tabla 4.1 se muestra el tamaño de grano para distintas temperaturas calculado por medio de la fórmula de Scherrer, a continuación se muestran estos cálculos:

$$\tau_1 = \frac{0.154nm}{\left[0.85\left(\frac{\pi}{180}\right)\right] \cos\left(\frac{30.276}{2}\right)} = 10.779nm$$

$$\tau_2 = \frac{0.154nm}{\left[0.52\left(\frac{\pi}{180}\right)\right] \cos\left(\frac{30.296}{2}\right)} = 17.571nm$$

$$\tau_3 = \frac{0.154nm}{\left[0.50\left(\frac{\pi}{180}\right)\right] \cos\left(\frac{30.191}{2}\right)} = 18.271nm$$

$$\tau_4 = \frac{0.154nm}{\left[0.55\left(\frac{\pi}{180}\right)\right] \cos\left(\frac{30.208}{2}\right)} = 16.633nm$$

$$\tau_5 = \frac{0.154nm}{\left[0.50\left(\frac{\pi}{180}\right)\right] \cos\left(\frac{30.155}{2}\right)} = 18.270nm$$

APÉNDICE C

Notación espectroscópica y teoría cuántica

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

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

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

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

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

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

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

El momento angular total (J) de un átomo con varios electrones se obtiene sumando vectorialmente los momentos angulares individuales para dar el número cuántico total L (el cual debe ser entero) y luego sumando vectorialmente los espines electrónicos para dar un número cuántico S (el cual puede ser entero o semi-entero). Los valores L , S y J

pueden ser desarrollados de varias maneras posibles por electrones con diferentes valores individuales de l y el conjunto de estados los cuales dan todos los mismos valores de L , S y J es conocido como la multiplicidad del término y es numéricamente igual a $2J+1$. Cada uno de esos $2J+1$ modos tiene una diferente orientación del vector de momento total el cual puede dar diferentes energías en presencia de un campo externo.

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

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

Y el subíndice el valor J . Debería notarse que hay $2S+1$ posibles configuraciones diferentes de los espines del electrón. Si $2S+1=1$, el término es llamado singulete, si $2S+1=2$ el término es doblete, si $2S+1=3$ el término es llamado triplete, etc. El momento angular total del átomo es constante y la suma de los valores individuales de J , esto es llamado el *acoplamiento j-j*.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Woods, WideGap II-IV compounds for opto-electronic applications. Electronic material series 1. Chapman and Hall, London 1992 Edit by H.E. Ruda Cap XII.
- [2] E.E. Hoppe, R.S. Sorbello, and C.R. Aita, Journal of Applied Physics 101, (2007) 123534.
- [3] Materials Science and Technology, a Comprehensive Treatment, Processing of Metals and Alloys. Vol. 16, editor K.A. Jackson, 1996.
- [4] M. Zaharescu, V.S. Teodorescu, M. Gartner, M.G. Blanchin, A. Barau, M. Anastasescu, Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 409.
- [5] M.-Y. Ho and H. Gong, G.D. Wilk, B. W. Busch, and M. L. Green, P.M. Voyles, D.A. Muller, and M. Bude, W.H. Lin and A. See, M. E. Loomans and S. K. Lahiri, Journal of Applied Physics, Vol. 93, (2003) 1477.
- [6] M. García-Hipolito, A. Corona-Ocampo, O. Álvarez-Fragoso, E. Martínez, J. Guzmán-Mendoza, and C. Falcony. Characterization of ZnAl₂O₄:Tb luminescent films deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique, UNAM, 2003.
- [7] R.N. Tauber, A.C. Dumbri, R.E. Caffrey, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 747.
- [8] W.J. Qi, R. Nieh, B.H. Lee, L.G. Kang, Y. Jeon, J.C. Lee, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 3269.
- [9] G. H. Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, Interscience, New York, 1968.
- [10] M. Langlet and J.C. Joubert, in Chemistry of Advanced materials, edited by C.N.R. Rao, Blackwell Science, Oxford, England, 1993.
- [11] M. Langlet and J.C. Joubert, The Pyrosol Process or the Pyrolysis of an Ultrasonically Generated Aerosol, France.
- [12] C. D. Hernández-Pérez, Tesis Profesional, Elaboración Mediante la Técnica de Rocío Piroclítico y Caracterización de Películas Luminiscentes de Aluminato de Cinc Activadas con Europio, 2003, Facultad de Ciencias, UNAM.
- [13] Ramos Brito F. Tesis Profesional, Caracterización de Películas Delgadas Luminiscentes de Óxido de Aluminio con Impurezas de Europio trivalente, preparadas por la Técnica de Rocío Piroclítico con Generación Neumática. 1998, Facultad de Ciencias, UNAM.

- [14] William D. Callister, Jr. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, Department of Materials Science and Engineering, The University of Utah, Reverté (1998), S.A., 56.
- [15] M. J. Yacamán, J.R. Gasga, *Microscopía Electrónica, Una visión del Microcosmos*, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Fondo de Cultura Económica, 1995.
- [16] J. García-Solé, L.E. Bausá and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Universidad Autónoma de Madrid, John Wiley & Sons, Madrid, 2005.
- [17] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, *Recent Progress in Quantum Cutting Phosphors*, Article, *Progress in Materials Science*, (2009).
- [18] R. Sáez-Puche, P. Caro, *Rare Earths*, Editorial Complutense, S.A. Madrid (1998) Cap I.
- [19] E. W. Chase, R. T. Hepplewhite, *Electroluminescence of ZnS Lumocen Devices Containing Rare-Earth and Transition-Metal Fluorides*, Bell Telephone Laboratories, Incorporated, Murray Hill, New Jersey, 1968.
- [20] J.C. Guzmán Olguín, *Tesis Profesional. Síntesis, mediante la técnica de Rocío Pirofítico, y caracterización de películas luminiscentes de óxido de hafnio activadas ópticamente por iones de tierras raras (Tb y Eu)*, 2012, Facultad de Ciencias, UNAM.
- [21] Blasse, G., and Grabmanier, B.C., *Luminescent Materials*, Edit. Springer-Verlag 1994, Cap II.