



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES LUMINISCENTES EN PELÍCULAS DE HfO_2 : Eu
DEPOSITADAS POR ROCÍO PIROLÍTICO.”**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
I.Q. EDUARDO CANALES VELASCO

TUTOR
DR. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO, D. F. JULIO DE 2014



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.

DEDICATORIA

A mis padres:

Alejandro Canales Rodríguez, por apoyarme y orientarme a lo largo de la vida, poniendo siempre el tiempo necesario para escuchar mis metas y anhelos, por inculcarme el respeto por los demás, por la familia y recordarme donde nací y demostrarme que los valores adquiridos en la familia más que una herencia son una carta de presentación en mi vida profesional y personal que me abren oportunidades.

Gabriela Velasco Jiménez, por ser mi mentora, maestra, ejemplo de amor a la familia, en pocas palabras mi madre, quien siempre se ocupa de mis hermanos y sin excepción de mí. A quien debo además de la vida, sus noches de sueño, sus disculpas a causa de mis travesuras y ocurrencias, el cansancio del día y por supuesto su amor único que me acompaña y hace más ameno mi camino por esta formación profesional y personal.

“Gracias padres por ser el pilar y cimiento de mi familia que amo, por sus enormes sacrificios pero sobre todo por impulsarme a seguir preparándome en el ámbito académico y profesional, sabiendo que la mejor herencia que me dejan es el estudio, los valores y el amor por el prójimo, los amo.”

A mis hermanos:

Alejandro Canales Velasco, que a pesar de la distancia que nos separa, tenemos muchas ideas en común, compartimos la misma sangre, los mismos padres y hermanos. Eres mi hermano quien dedicó parte de su vida en construir ideas que despertaron en mí la inquietud por la ciencia y la tecnología, con ejemplos sencillos e ingeniosos que aún admiro de ti, por esa creatividad que al paso de los años seguimos disfrutando en familia.

Moisés Canales Velasco, por hacerme sentir que aún eres el hermano que me cuida y me saca de líos a pesar de la diferencia de edad que ahora tengo, por consentirme y enseñarme cosas de la vida que a veces doy por hechas, por ser solidario, humilde y noble, detalles que me hacen mantener los pies de la tierra.

Samantha Canales Velasco, por demostrarme que aún cuando se cree que todo plan de vida se apaga, son las acciones y las actitudes las que hacen que la vida se impulse con mayor fuerza, por ser cariñosa, testaruda pero generosa, caritativa, respetuosa y admiradora del amor senil.

Josué Canales Velasco, por ser mi pequeño maestro, quién me inyecta de juventud, de palabras altisonantes. Por su peculiar manera de ver las cosas de forma mas sencilla, haciéndome ver que lo genuino no necesariamente debe ser lo mas delicado, apropiado y fabricado sino la espontaneidad que brota de la palabra.

“A todos ustedes, mis hermanos por ser la casa que yace en los pilares de nuestra familia, gracias por todas sus muestras de amor y confianza, los amo.”

A mis sobrinos:

Naomi, Brandon y Moisés, por ser la luz y la alegría de mi vida y de la familia, por hacerme recordar mi infancia llena de travesuras que hoy se han convertido en trabajo, ideas y plenitud. Por ser su fragilidad y sus sonrisas las que no permiten que mi corazón se endurezca, ¡los amo!

Ante todo doy gracias a Dios por ser intercesor de mis obras, logros y por tenderme la mano en los momentos difíciles, y enseñarme día a día que la fe y la esperanza son mis fortalezas.

A mis tíos, primos y sobrinos quienes siempre comparten tanto momentos difíciles como hermosos, por recibirme con amor, en especial quiero dedicar también este trabajo a mi tía Guadalupe Canales quien se adelantó en el camino de la vida, un gran ejemplo de solidaridad, amor, alegría, una mujer llena de simpatía que celebraba mis pequeños logros, te recuerdo siempre con amor.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por abrirme sus aulas, espacios y darme la oportunidad de enriquecerme de la cultura de nuestro país traída desde cada rincón del país y de América Latina.

Al posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por permitirme formarme, al cuerpo de profesores e investigadores por su profesionalismo en formar investigadores de calidad.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por acogerme en sus instalaciones a los largo de mi paso por la maestría.

Al Dr. Manuel García Hipólito, por dirigir mi tesis, ser además de mi tutor, una gran persona, dispuesto siempre a atender mis dudas e inquietudes con profesionalismo y humildad.

Al Dr. José Manuel Hernández Alcántara y al Dr. Octavio Álvarez Fragoso, por ser miembros de mi comité tutor.

Al Dr. Francisco Ramos Brito por su colaboración en los estudios de luminiscencia, transmitancia y la síntesis del material.

Al Dr. Francisco Ramos por brindarme su amistad, su confianza y facilitarme medios académicos y económicos, por alentarme en los momentos duros de la vida académica, compartir el valor de la solidaridad académica.

A los doctores miembros del jurado: Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez, Dr. Manuel García Hipólito, Dr. Juan Carlos Cheang Wong, Dr. Sebastián López Romero y Dr. José Guzmán Mendoza.

Al Dr. José Manuel Hernández Alcántara, por su colaboración en las mediciones de espectroscopia fotoluminiscente y transmitancia.

Al Dr. Héctor O. Murrieta Sánchez, por permitirme realizar las mediciones de espectroscopia fotoluminiscente y transmitancia en el laboratorio de luminiscencia del que está a cargo.

A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz, por su colaboración en las mediciones de difracción de rayos-X.

Al IQ. Miguel Ángel Canseco Martínez, por su colaboración en las mediciones de transmitancia.

Al Dr. Octavio Álvarez Fragoso por permitirme hacer uso de las instalaciones del laboratorio de materiales nanoestructurados.

Al Dr. Ciro Falcony Guajardo por permitirme realizar las mediciones de cátodoluminiscencia en el laboratorio del cual está a cargo.

A Adrián Alonso Espinoza Sigala por su colaboración en la síntesis de las muestras.

Al Ing. Carlos Flores Morales, por su colaboración en las mediciones de microscopia de fuerza atómica.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, Instituto de Física-UNAM, departamento de Física de CINVESTAV-IPN, por el apoyo en cuanto a instalaciones para la caracterización en este trabajo.

A la M. en C. Nuri Amelia Sánchez Bustillos, por su apoyo incondicional, su constante entusiasmo a lo largo de 10 años, más que una profesora, una nueva familia, ¡mil gracias!

A las familias Sánchez Bustillos y Valdés Sánchez por su amistad y motivación.

A mi amiga Araceli Alvarado Pérez, por ser una gran amiga, por ponerse la camiseta y compartir tanto tropiezos como aciertos, por estar al pendiente de mí, ¡te quiero mucho!

A mis amigos Selene López Olivas, Elva Rivera Ruiz, Krisnar Corrales López, Marcos González Llanes, por continuar siendo grandes amigos universitarios.

A la Asociación de Estudiantes Sudcalifornianos en México, a mis amigos, Alan, Jonathan, Diego, Carlos, Pamela, Miguel Ángel, Rodolfo, Alberto, Guillermo, Vicente, Daniel, Edith Roberto, Agnán, gracias por su apoyo y hospitalidad.

A mis amigos Abril, Eder, Rafael, Rodolfo, Karen, Raziell, Gloria, Roxana, Mayra, Adriana, Itzel, Gabriel, Denisse, Israel, gracias por los buenos momentos, y apoyo durante mi estadía en la maestría.

A mis amigos del CELE (Alemania) Karla Santoyo, Alberto Gonsen, Efrén Lugo, Roberto Mora, Rafael López, quienes siguen compartiendo con gusto tanto el idioma alemán, como los dialectos que cada uno trae consigo, ¡muchas gracias!

Índice General

Índice de Tablas.....	iii
Índice de Figuras.....	iv
RESUMEN.....	1
Resumen.....	2
I. INTRODUCCIÓN.....	4
1.1 Introducción.....	5
II. REVISIÓN DE LITERATURA.....	7
2.1 Antecedentes del óxido de hafnio (HfO ₂).....	8
2.2 Antecedentes del óxido de hafnio dopado con europio trivalente (Eu ³⁺).....	10
III. JUSTIFICACIÓN.....	12
3.1 Justificación.....	13
VI. HIPÓTESIS.....	15
4.1 Hipótesis.....	16
V. OBJETIVOS.....	17
5.1 Objetivos.....	18
5.1.1 Objetivo General.....	18
5.1.2 Objetivos Específicos.....	18
VI. MATERIALES Y MÉTODOS.....	19
6.1 Técnicas de caracterización empleadas.....	20
6.1.1 Difracción de rayos-X.....	20
6.1.1.1 Difracción de ondas electromagnéticas.....	20
6.1.1.2 Técnica de difracción de rayos-X (XRD).....	28
6.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	33
6.1.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	40
6.1.4 Propiedades ópticas.....	44
6.1.4.1 Transmitancia y reflectancia.....	45
6.1.4.2 Luminiscencia.....	50
6.1.4.3 Aspectos importantes de Foto y Cátodoluminiscencia.....	79
6.1.3.3.1 Espectroscopia Fotoluminiscente.....	80
6.1.3.3.2 Espectroscopia Cátodoluminiscente.....	83
6.2 Síntesis de películas delgadas.....	89
6.2.1 Técnica para la síntesis de las películas delgadas.....	89
6.2.1.1 Rocío Piroclítico Ultrasónico.....	89
6.2.2 Limpieza de los sustratos a utilizar en el depósito de películas.....	95
6.2.3 Preparación de las soluciones precursoras.....	95
6.2.4 Parámetros de síntesis de películas de HfO ₂ y de películas de HfO ₂ :Eu ³⁺	97
6.2.5 Sistema de RPU utilizado en la síntesis de las películas de HfO ₂ y de películas de HfO ₂ :Eu ³⁺	97

6.3 Equipos y valores específicos de los parámetros de las diferentes técnicas de caracterización empleados.....	101
VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	102
7.1 Resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización.....	103
7.1.1 Microscopía electrónica de barrido, SEM (Morfología superficial).....	103
7.1.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	104
7.1.3 Estudios de difracción de rayos-X (Estructura cristalina).....	113
7.1.4 Estudios de Cátodoluminiscencia	121
7.1.5 Estudios de Fotoluminiscencia	126
7.1.6 Estudios de Transmitancia.....	132
VIII. CONCLUSIONES.....	135
8.1 Conclusiones generales	136
IX. BIBLIOGRAFÍA.....	139
9.1 Bibliografía.....	140
X. APÉNDICES.....	144
APÉNDICE 10.1 DISTANCIAS INTERPLANARES PARA LAS DIFERENTES REDES DE BRAVAIS.....	145
APÉNDICE 10.2 COMPONENTES Y PRINCIPIOS DE UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO.....	148

Índice de Tablas

Tabla 6.1	Parámetros de los sistemas cristalográficos y redes de Bravais.....	24
Tabla 6.2	Número de electrones (n) en iones de tierras raras trivalentes.....	70
Tabla 6.3	Denominación de orbitales atómicos y estados atómicos.....	73
Tabla 6.4	Descripción de los mecanismos propuestos por Viguié y Spitz en el depósito de películas.....	93
Tabla 7.1	Tamaño de grano de las películas de HfO_2 y $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$	117
Tabla 7.2	Fracción de fases en las películas de HfO_2 depositadas a 400 °C.....	118
Tabla 7.3	Fracción de fases en las películas de HfO_2 depositadas a 450 °C.....	118
Tabla 7.4	Fracción de fases en las películas de HfO_2 depositadas a 500 °C.....	118
Tabla 7.5	Fracción de fases en las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas al 1.25 % V de Eu^{3+}	119
Tabla 7.6	Fracción de fases en las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas al 2.5 % V de Eu^{3+}	119
Tabla 7.7	Fracción de fases en las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas al 5 % V de Eu^{3+}	119
Tabla 7.8	Fracción de fases en las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas al 10 % V de Eu^{3+}	119
Tabla 7.9	R/O del espectro catodoluminiscente de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$	130
Tabla 7.10	R/O del espectro fotoluminiscente de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$	130

Índice de Figuras

Figura 6.1	Diagrama esquemático que muestra la diferencia de fases entre dos haces idénticos de rayos-X.....	20
Figura 6.2	Direcciones representadas entre corchetes, correspondientes a las magnitudes de los vectores a, b y c en una celda unidad.....	21
Figura 6.3	Dirección de un conjunto de planos paralelos y equidistantes se hace a partir del origen.....	22
Figura 6.4	Representación geométrica de las redes de Bravais.....	25
Figura 6.5	Haz de rayos-X incidiendo en un plano de difracción.....	27
Figura 6.6	Esquema de un difractómetro de rayos-X.....	28
Figura 6.7	Difractograma de ITO a) depositado en forma de película delgada, b) nanopartículas.....	30
Figura 6.8	Difractograma, a) real y b) ideal de una estructura cristalina.....	31
Figura 6.9	Comparación de una lente clásica a) y una magnética b).....	34
Figura 6.10	Profundidad de campo y de foco en una lente de electrones.....	37
Figura 6.11	Micrografías de SEM de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$	38
Figura 6.12	Comparación de escalas entre microscopios.....	40
Figura 6.13	Esquema de los componentes básicos de un Microscopio de Fuerza Atómica.....	41
Figura 6.14	Diagrama de bloques de la operación de un AFM.....	42
Figura 6.15	Modos de operación de las técnicas de microscopía de sonda de barrido (SPM)...	43
Figura 6.16	Reflexión, propagación y transmisión de un haz de luz incidente en un medio óptico.....	45
Figura 6.17	Fenómeno que puede ocurrir cuando se propaga un haz de luz a través de un medio óptico.....	46

Figura 6.18	Arreglo óptico para estudios de transmitancia y reflectancia especular. 1 Lámpara. 2 Chopper modulador de señal. 3 Monocromador. 4 Muestra. 5 Detectores. 6 Amplificador tipo Lock in. 7. Computadora. Ei Espejos. R1, R2 ranuras.....	49
Figura 6.19	Esquema de nivel de energía de un ión luminiscente A, donde el asterisco (*) denota el estado excitado, R el regreso radiativo y NR el regreso no radiativo al estado base.....	50
Figura 6.20	Esquema de nivel de energía de un ión luminiscente A, que es asistido por un ión sensibilizador (S) por transferencia de energía (E. T), en donde la transición del ión A_1^* se da de forma no radiativa al estado A_2^* el cual da una emisión radiativa.....	51
Figura 6.21	Esquema del modo simétrico de extensión vibracional de un ión metálico central, representado por el círculo relleno en negro, enlazado a sus vecinos (ligandos), representados por los círculos sin relleno.....	53
Figura 6.22	Diagrama de coordinada configuracional. Donde g representa el estado base, e representa el estado excitado y R_0 la distancia de equilibrio.....	54
Figura 6.23	Diagrama de las funciones de onda vibracionales para los niveles mas bajos ($\nu = 0$) y mas altos ($\nu = n$).....	55
Figura 6.24	Esquema del proceso de absorción y emisión de fotones, según el principio de Franck-Condon.....	55
Figura 6.25	Diagrama de transición óptica desde el punto de vista del diagrama de coordinada configuracional.....	56
Figura 6.26	Diagrama de coordinada configuracional y la forma de las bandas asociadas de los espectros de absorción y emisión.....	59
Figura 6.27	Proceso de relajación en el diagrama de coordinada configuracional.....	60
Figura 6.28	Bandas de absorción y emisión de un centro luminiscente.....	60
Figura 6.29	Espectro de excitación (absorción) y emisión y el desplazamiento de Stokes.....	61
Figura 6.30	Espectros de absorción de Nd en matrices de BGO y LiNbO_3	62
Figura 6.31	Esquema de una estructura octaédrica de un centro óptico A en una matriz B, de la forma AB_6	63

Figura 6.32	Diagrama de Dieke, niveles de energía para los iones de tierras raras.....	71
Figura 6.33	Estado excitado, desdoblamiento de los subniveles de energía y su relación con las bandas en el espectro de absorción-emisión.....	72
Figura 6.34	Esquema de un centro de color en un cristal por ejemplo para la estructura del cloruro de sodio, NaCl.....	77
Figura 6.35	Arreglo óptico empleado para hacer espectroscopia fotoluminiscente. 1. Fuente de excitación. 2.Monocromador de excitación. 3. Porta muestras. 4 Monocromador de emisión. 5. Detector. 6. Amplificador tipo Lock-in. 7 Computadora. E1 Choper modulador de señal. E1, E2 y E3 espejos. R1, R2, R3 y R4 ranuras (slits).....	81
Figura 6.36	a) Transición de brecha de energía directa, b) transición de brecha de energía indirecta, entre estados de energía inicial E_i y final E_f . para transiciones indirectas se requiere de la participación de un fonón (E_{ph}).....	83
Figura 6.37	Diagrama energético para la luminiscencia. La absorción de energía provoca la excitación de electrones en un activador hacia niveles energéticos mayores y al cesar la excitación ocurre la emisión de luz.....	84
Figura 6.38	Equipo de cátodoluminiscencia. (1) Guía de onda, (2) Lente de vacío, (3) Soporte que permite su movimiento bidimensional X, Y, (4) Monocromador, (5) Compuerta de la cámara, (6) Cámara, (7) Fuente de poder.....	87
Figura 6.39	Esquema de un sistema que emplea la técnica de rocío pirolítico.....	89
Figura 6.40	Esquema del proceso de rocío pirolítico.....	90
Figura 6.41	Descripción esquemática de los procesos de deposición con el incremento en la temperatura del sustrato.....	92
Figura 6.42	Sistema de RPU y descripción de las partes que lo conforman.....	97
Figura 7.1	Micrografías de SEM de una película de HfO ₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 400(a), 450(b) y 500(c) °C a 40.000 kX.....	103
Figura 7.2	Micrografías de AFM de una película de HfO ₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 400 °C a diferentes ampliaciones.....	105
Figura 7.3	Micrografías de AFM de una película de HfO ₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 450 °C a diferentes ampliaciones.....	106

Figura 7.4	Micrografías de AFM de una película de HfO ₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 500 °C, a diferentes ampliificaciones.....	107
Figura 7.5	Micrografía de AFM que muestra el perfil de una película de HfO ₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 400 °C.....	108
Figura 7.6	Micrografía de AFM que muestra el perfil de una película de HfO ₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 450 °C.....	108
Figura 7.7	Micrografía de AFM que muestra el perfil de una película de HfO ₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 500 °C.....	109
Figura 7.8	Perfil tomado por AFM de una película de HfO ₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 400 °C.....	110
Figura 7.9	Perfil tomado por AFM de una película de HfO ₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 450 °C.....	110
Figura 7.10	Perfil tomado por AFM de una película de HfO ₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 500 °C.....	111
Figura 7.11	Rugosidad promedio tomado por AFM de una película de HfO ₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 400 °C.....	111
Figura 7.12	Rugosidad promedio tomado por AFM de una película de HfO ₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 450 °C.....	112
Figura 7.13	Rugosidad promedio tomado por AFM de una película de HfO ₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 500 °C.....	112
Figura 7.14	Patrón de difracción de rayos-X de una película de HfO ₂ depositada a 350 °C, no presenta cristalinidad.....	114
Figura 7.15	Patrón de difracción de rayos-X de una película de HfO ₂ depositada a 400 °C, presenta cristalinidad.....	114
Figura 7.16	Patrón de difracción de rayos-X de una película de HfO ₂ depositada a 450 °C, presenta cristalinidad.....	115
Figura 7.17	Patrón de difracción de rayos-X de una película de HfO ₂ depositada a 500 °C, presenta cristalinidad.....	115

Figura 7.18	Patrón de difracción de rayos-X de películas de HfO ₂ depositadas a 350, 400, 450 y 500 °C, y sus direcciones.....	116
Figura 7.19	Patrón de difracción de rayos-X de películas de HfO ₂ :Eu ³⁺ depositadas a 400 °C, al 1.25(a), 2.5(b), 5(c) y 10(d) % V de Eu ³⁺	117
Figura 7.20	Espectro de emisión cátodoluminiscente de una película de HfO ₂ :Eu ³⁺ como función del voltaje de aceleración.....	122
Figura 7.21	Espectro de emisión cátodoluminiscente de películas de HfO ₂ :Eu ³⁺ como función de la concentración del ión dopante (DcEu ³⁺).....	123
Figura 7.22	Espectro de emisión cátodoluminiscente de películas de HfO ₂ :Eu ³⁺ como función de la concentración del ión dopante (DcEu ³⁺).....	125
Figura 7.23	Espectro de emisión cátodoluminiscente de una película de HfO ₂ :Eu ³⁺ como función de la densidad de carga (corriente, I).....	125
Figura 7.24	Espectro de excitación de una película de HfO ₂ :Eu ³⁺ depositada al 2.5 % V de Eu ³⁺ y 400 °C.....	126
Figura 7.25	Espectro de emisión de una película de HfO ₂ :Eu ³⁺ depositada al 2.5 % V de Eu ³⁺ y 400 °C.....	127
Figura 7.26	Espectro fotoluminiscente de dos películas de HfO ₂ :Eu ³⁺ depositadas en sustratos de vidrio y silicio.....	128
Figura 7.27	Espectro fotoluminiscente de una película de HfO ₂ depositada en vidrio y espectro fotoluminiscente del vidrio con λ _{exc} = 210 y 264.....	128
Figura 7.28	Espectro fotoluminiscente de películas de HfO ₂ :Eu ³⁺ como función de la concentración del ión dopante (DcEu ³⁺), con λ _{exc} = 264.....	129
Figura 7.29	Transiciones electrónicas de un espectro cátodoluminiscente de una película de HfO ₂ :Eu ³⁺ al 2.5 % V de Eu ³⁺	131
Figura 7.30	Transiciones electrónicas de un espectro fotoluminiscente de dos películas de HfO ₂ :Eu ³⁺ al 2.5 % V de Eu ³⁺ con λ _{exc} = 264.....	131
Figura 7.31	Espectro de transmitancia de películas de HfO ₂ como función de la temperatura de síntesis.....	132

Figura 7.32	Espectro de transmitancia de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ como función de la concentración de Eu a $T_r = 400\text{ }^\circ\text{C}$	133
Figura 7.33	Espectro de transmitancia de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ como función de la concentración de Eu a $T_r = 450\text{ }^\circ\text{C}$	133
Figura 7.34	Espectro de transmitancia de películas de HfO_2 depositadas en sustratos de cuarzo como función de la temperatura.....	134

RESUMEN

Resumen

En el presente trabajo se reporta la síntesis de películas delgadas de óxido de hafnio (HfO_2) como función de la temperatura de reacción (T_r) de 350, 400, 450 y 500 °C. También se realizó la síntesis de películas delgadas de óxido de hafnio activado ópticamente con europio trivalente (Eu^{3+}). La técnica de síntesis en ambos casos fue Roció Pirofítico Ultrasónico.

El espesor promedio de las muestras medidas por la técnica de elipsometría fue de 300 nm. Los estudios de difracción de rayos-X mostraron una estabilización de la fase monoclinica en la T_r entre 400 y 450 °C, mientras que a temperaturas mayores entre 450-500°C se estabilizó la fase cúbica-tetragonal para las películas de óxido de hafnio. Por otra parte, a manera de ver la evolución de las películas dopadas con europio ($\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$), se varió la concentración del ión dopante (Eu^{3+}). Estas muestras también mostraron la estabilización de la fase monoclinica en concentraciones menores de 5 % del ión dopante respecto al hafnio (Hf) con $T_r = 400$ °C.

El tamaño de grano calculado mediante la ecuación de Debye Scherrer en los estudios de rayos-X fue de aproximadamente 6-9 nm para las películas de óxido de hafnio (con $T_r = 400$ -450 °C) mientras que para las películas ópticamente activas ($\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$) fue de 11-14 nm (con % V- $\text{Eu}^{3+} = 2.5$ -10 %) para la fase monoclinica.

Los estudios fotoluminiscentes revelaron la incorporación de Eu^{3+} en la red cristalina del HfO_2 , y lo mismo se observó en los estudios de rayos-X. Asimismo, los estudios fotoluminiscentes concuerdan con los estudios catodoluminiscentes donde los valores Red/ Orange (R/ O), obtenidos de la razón entre las intensidades de los picos asociados a las transiciones electrónicas dipolar (~612 nm) y magnética (~590 nm) de los iones Eu^{3+} , indican la buena calidad óptica de las películas y su potencial aplicación como material emisor de luz roja (luminóforo o fósforo rojo) en LEDs de luz blanca.

El espectro catodoluminiscente no mostró la presencia de la emisión intrínseca de la hafnia, la cual es asociada a defectos en su estructura cristalina, y sin embargo en los estudios fotoluminiscentes ésta si aparece.

Las películas presentaron una transmitancia promedio $\geq 80\%$. Los estudios foto y cátodoluminiscentes se hicieron variando los parámetros de Tr y concentración de Eu.

Los estudios de microscopía de fuerza atómica (AFM) mostraron superficies muy planas con un promedio de rugosidad de 0.4-0.8 nm, los cuales son realmente muy bajos.

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

Una vez descubierta la tecnología de los transistores basados en el uso del silicio, se ha tenido un crecimiento en el desarrollo de muchos sistemas y dispositivos de almacenamiento y transferencia de datos con cualidades de gran utilidad. Sin embargo el silicio puede ser remplazado por nuevos materiales que se basan en la tecnología del silicio. La fabricación de materiales de alta permitividad eléctrica, son capaces de remplazar al SiO₂ para memorias de giga y terabits, (Wilk, 2001).

Existen estudios sobre diversos óxidos metálicos que son potencialmente atractivos como puertos aislantes en transistores de silicio. Entre los óxidos metálicos figuran el TiO₂, Ta₂O₅, ZrO₂, HfO₂, y Pr₂O₃. Particularmente el interés de las capas de HfO₂, es debido a que posee alta constante dieléctrica ($\epsilon = 25$) y amplio gap ($E_g = 5.68$ eV), alta barrera de inyección y alta estabilidad termodinámica en la interfaz con el silicio, (Lee, 2000).

Los esfuerzos en las investigaciones se concentran en la síntesis de capas de alta permitividad, pero no son comercialmente viables o en ocasiones no son reproducibles. En el depósito de las capas de HfO₂ se emplean un amplio rango de precursores: cloruros, nitratos, alcóxidos, β -diquetonatos y amino complejos, (Avila-García, 2008). El inconveniente de usar precursores de cloruros de hafnio es la incorporación de los átomos de cloro en el crecimiento de las películas debido a que uno de los productos de la reacción es el ácido clorhídrico.

Tanto alcóxidos como cloruros de hafnio son susceptibles a hidrolizar y tener presión de vapor baja. Otros precursores atractivos son los derivados de alquilamida y ciclopentadienilo de Hf⁴⁺ y complejos acetatos de hafnio los cuales ofrecen alta presión de vapor de saturación. Los acetatos de hafnio son más estables y no requieren condiciones de almacenamiento especiales. Estos compuestos son relativamente poco estudiados. En este trabajo las películas de hafnio se depositaron por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico usando dimetilformamida como solvente en la solución precursora.

El espectro de emisión característico del ión Eu^{3+} cuando se incorpora en películas de óxidos metálicos sintetizados por la técnica de rocío pirolítico, muestra un pico centrado en 610 nm con picos en ambos lados en la región de 580-650 nm con mas baja pero considerable intensidad relativa. Los picos se asocian a transiciones electrónicas inter nivel del Eu^{3+} , en particular a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2$), siendo la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ la del pico mayormente intenso (610 nm). Con frecuencia los materiales luminiscentes basados en Eu^{3+} muestran defectos en sus superficies los cuales son asociados a la ruta de síntesis empleada. Los defectos generan nuevas rutas de des-excitación en los pares electrón-hueco de forma no radiativa, lo cual reduce la intensidad de la emisión. En ese sentido para minimizar este efecto en décadas pasadas se emplearon óxidos de: Y_2O_3 , SiO_2 y Al_2O_3 para recubrir defectos estructurales en películas de HfO_2 .

Los óxidos de aluminio y silicio tienen amplio gap de ~ 8.7 y ~ 9.2 eV respectivamente. Esto provoca la pobre o nula absorción de luz de longitud de onda en un rango de 200 a 500 nm, donde las dos bandas principales de mayor excitación de hafnia dopada con Eu^{3+} se encuentran. Una de esas bandas es asociada a la transición del estado $2p$ del ión oxígeno a la banda de conducción del ión hafnio y el otro a la excitación del estado base $4f$ de Eu^{3+} al estado de transferencia de carga Eu-O (banda CT). El espectro de excitación típico del $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ muestra también la transición electrónica inter banda $f-f$ del ión Eu^{3+} ; la forma de la línea $^7\text{F}_0-^5\text{L}_6$ (Eu^{3+}) en 393 nm y la forma de la línea $^7\text{F}_0-^5\text{D}_2$ (Eu^{3+}) en 463 nm, que a veces, depende de la ruta de síntesis.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 Antecedentes del óxido de hafnio (HfO₂)

El óxido de hafnio o hafnia (HfO₂) es un óxido que hasta hace dos décadas no había sido tan estudiado, mientras que ahora es uno de los candidatos a remplazar al óxido de silicio como puerta en dispositivos microelectrónicos como transistores y capacitores debido a las propiedades físicas y químicas que presenta, (Chacón-Roa, 2008), así como en otras aplicaciones al formar compósitos con otros óxidos. Sus propiedades tales como alta constante dieléctrica (~25), amplio gap (5.68 eV) y compatibilidad con el Si en dichos dispositivos, han hecho que la necesidad por emplear a la hafnia como aislante (dieléctrico) aumente; en otros casos se emplea como pasivador o como red huésped con iones ópticamente activos, (Hoshino, 2002); (Lee, 2000); (Wilk, 2001); (Tian, 2010). El hafnio tiene una valencia de 4+ al igual que el silicio, sin embargo el hafnio posee un radio atómico mayor, la tecnología del silicio se basa en la generación de huecos y electrones por lo que la hafnia también es usada como red huésped para un material luminiscente (su emisión intrínseca se encuentra en la banda centrada en 321 nm del espectro electromagnético), ya sea como activador o sensibilizador dependiendo del ión. Por otro lado, hablando de sus propiedades luminiscentes este óxido exhibe una alta transparencia en amplio rango de la región visible por lo que es un candidato potencial en la fabricación de celdas solares y diodos emisores de luz. Por lo que respecta a las propiedades eléctricas de la hafnia, ésta podría remplazar al óxido de silicio; también se ha probado con óxidos de aluminio, de zirconio, zinc, entre otros, debido a que se requiere una delgada película no mayor 5 nm que el óxido de silicio ofrece (<5 nm), pero con una constante dieléctrica mayor a la del óxido de silicio (>3.5), (Sun, 2009); (Cheynet, 2007).

El óxido de hafnio presenta tres estructuras cristalinas, que dependen en gran medida de la temperatura y la técnica de síntesis, mostrando la formación primeramente de la fase monoclinica, después tetragonal y finalmente la fase cúbica, en orden de menor a mayor temperatura de síntesis. Claramente existen técnicas que no requieren de elevada temperatura como lo son las técnicas físicas, sin embargo algunas requieren de un tratamiento de recocido posterior, sean éstos polvos o películas delgadas. (Afify, 2009); (Ho, 2003). En este sentido las técnicas son numerosas, (Tian, 2010); (Bharathi, 2010);

(Afify, 2009); (Martínez-Martínez, 2011); (Rastorguev, 2007), físicas y químicas como las mencionadas en la sección 2.3, en las que se han obtenido buenos resultados sin embargo algunas de ellas representan aún, alto costo de operación o requieren un alto grado de pureza de los reactivos. Los reactivos empleados por las diferentes técnicas en ocasiones son semejantes, se han usado, alcóxidos, cloruros, nitratos, acetilacetatos, etc., (Avila-García, 2008), debido a que son relativamente baratos comparados con la mayoría de las técnicas por métodos físicos, además no requieren de la aplicación de vacío durante el proceso.

En los casos de las películas sintetizadas mediante reactivos tales como sales inorgánicas y alcóxidos por lo general son rugosas y opacas, sus propiedades ópticas y morfología se ven afectadas, haciendo que la reflexión de la luz en el caso de querer un material luminiscente, sea de forma difusa y no especular. Esta rugosidad se produce debido a la forma en la que se lleva a cabo la evaporación de agua y de los ácidos formados durante la reacción química, generando espacios que en ciertos casos dan un aspecto de porosidad y grietas en las películas, (García-Hipólito, 2004). Además las películas que a la fecha se han depositado mediante estos reactivos de partida por métodos químicos obtienen tamaños de partícula del orden de micras, lo que limita su aplicación para dispositivos en microelectrónica como materiales sustitutos del óxido de silicio donde el tamaño de partícula requerido es del orden de nanómetros, (Martínez-Martínez, 2011).

El uso de reactivos organometálicos sólo ha sido explotado en técnicas como sol-gel, mientras que por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico estos reactivos no han sido tan utilizados, en rocío pirolítico se pueden obtener nanoestructuras. También se considera que tanto el costo de operación y los reactivos de las soluciones precursoras son baratos y que la técnica es escalable a nivel industrial, por lo tanto la obtención de películas delgadas de HfO_2 mediante compuestos organometálicos por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico son atractivas.

2.2 Antecedentes del óxido de hafnio dopado con europio trivalente (Eu^{3+})

Los elementos de tierras raras tienen la propiedad de emitir luz cuando se encuentran dentro de una red cristalina; a los materiales con esta propiedad se les llama luminóforos o fósforos; emiten luz debido principalmente a que poseen niveles de emisión de energía dentro del rango de luz visible en el espectro electromagnético, incluso en los límites con la región ultravioleta (mayor energía) y lejano infrarrojo (menor energía), emitiendo en los tres colores básicos, rojo (610 nm), verde (546 nm) y azul (450 nm). La pureza del color depende en gran medida del ión de tierra rara empleado y su intensidad dependerá de la red huésped en la cual se encuentre. Los iones de tierras raras trivalentes se caracterizan por presentar desdoblamiento de niveles de energía, que se ven influenciados por la red huésped que los contiene, y no es que manifiesten desdoblamiento de niveles de energía debido al efecto de campo cristalino sino que lo hacen mediante la interacción de espín-órbita, sino al paramagnetismo de las tierras raras; según las reglas de selección no permiten transiciones entre mismos niveles, pero hay una pequeña contribución de las capas que rodean las capas $4f^n$ en donde los electrones de esta capa se ven apantallados (transiciones, $4f^n \rightarrow 4f^n$, impulsadas por el traslape de los orbitales y transiciones $4f^n \rightarrow 5d^n$). El uso de las tierras raras tiene toda una historia y sus aplicaciones son muy variadas, principalmente como luminóforo (emisor de luz) en lámparas; otra de las aplicaciones es la de disminuir el uso del filamento de óxido de tungsteno en las placas de rayos-X, debido a que se requieren prolongados tiempos de exposición del paciente con esta radiación para obtener una placa y los luminóforos ayudan a que el revelado de las placas se obtenga en menor tiempo. Por otra parte también las tierras raras son empleadas en la fabricación de láseres, en la que destaca el YAG de neodimio (Nd) debido a la gran cantidad de líneas espectrales que posee, utilizado para bombear luz ya que es una radiación monocromática de alta intensidad, coherencia y direccionalidad. Las propiedades químicas como radio atómico, configuración electrónica, número atómico, estados de oxidación, energía de ionización, afinidad electrónica etc., así como los términos espectroscópicos de sus estados base y estado excitado se explican con detalle en la referencia (Sastri, 2003). El ión europio se ha empleado como luminóforo en

diferentes redes huésped, entre ellas en la circona y en la hafnia y su tan preciado color rojo (610 nm) y naranja (590 nm) lo hace especial para emplear en dispositivos luminiscentes debido a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2$), (Das, 2013); (Lange S. K., 2006); (Chen, 2004). En los trabajos publicados donde se busca emplear el óxido de hafnio activado ópticamente con europio 3+ como luminóforo y/o centelleador, se ha encontrado que la eficiencia cuántica se ve reducida, y esto puede deberse a los defectos generados cuando es sustituido un átomo de Hf por uno de Eu, mismo que induce un descontrol por compensación de carga, generando el movimiento de electrones y como respuesta la generación de defectos. Es por ello que algunos trabajos reportan un co-dopaje de la hafnia-europio con otro ión de tierra rara para tener un control sobre este fenómeno, (Wiatrowska, 2012); (Lange S. K., 2007). La síntesis de películas delgadas por medio de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico no es muy explorada. A pesar de que existen algunos trabajos, éstos en su mayoría han sido partiendo de sales inorgánicas y alcóxidos, obteniendo películas rugosas y opacas, (Chora-Corella, 2009); (Carbajal-Valdez, 2013); (Martínez-Martínez, 2011). Existen otros trabajos en los cuales se han obtenido polvos por métodos químicos como de sol-gel, (Villanueva-Ibáñez, 2003); (LeLuyer, 2008); (Lange S. K., 2006), combustión, (Ji, 2007), pechini, (Wiatrowska, 2012), y algunas películas por métodos físicos como epitaxia de haces moleculares, erosión catódica y depósito de capas atómicas, (Lange S. K., 2007), donde estos últimos en ocasiones requieren de altas temperaturas o un proceso de recocido adicional. Las películas obtenidas por rocío pirolítico ultrasónico haciendo uso de precursores metalorgánicos como acetilacetonatos son atractivos, debido a que los subproductos de las reacciones son volátiles a temperaturas moderadas. Además los compuestos orgánicos tienen una característica que los compuestos inorgánicos no poseen y es la de direccionar gracias a enlaces parciales que forman debido a los enlaces del carbono. Existen algunos resultados en los que hacen uso de estos precursores orgánicos, sin embargo lo hacen mediante otras técnicas y además emplean alcoholes, acetona y agua como disolventes, por lo que la solubilidad en éstos es baja, (Rastorguev, 2007); (LeLuyer, 2008). En este trabajo se emplean acetilacetonatos como precursores disueltos en dimetilformamida.

III. JUSTIFICACIÓN

3.1 Justificación

En la actualidad la sociedad requiere de un sin fin de dispositivos opto-electrónicos que facilitan la vida de las personas. Muchos de estos dispositivos se elaboran con base en las propiedades tan bien conocidas y estudiadas del silicio, mismo que se volvió tan importante en la industria microelectrónica, por lo que el precio de los dispositivos es elevado a causa de que la mayoría de los dispositivos opto-electrónicos se elaboran con silicio.

El silicio tiene un gap de ~ 1.12 eV, por ello su uso en celdas solares, sensores de gas, pantallas planas, transistores, diodos emisores de luz, etc. Estas mismas aplicaciones se buscan encontrar en otros materiales que exhiban propiedades semejantes al silicio, pero a un costo menor tanto en adquisición como en la fabricación de los dispositivos.

El óxido de hafnio (HfO_2) durante años ha sido estudiado, así como otros materiales tales como ZrO_2 , ZnO , TiO_2 , por mencionar algunos como posibles candidatos a sustituir al óxido de silicio. El HfO_2 tiene un número importante de propiedades: alto punto de fusión, estabilidad química, alto índice de refracción, y relativamente alta constante dieléctrica por mencionar algunas. A pesar de que ha sido estudiado como dieléctrico, aún no se ha explorado lo suficiente para emplearse como red huésped de iones de tierras raras en la obtención de materiales luminiscentes y es por ello que resulta sumamente atractivo para este trabajo.

Una tierra rara que a menudo se emplea en la síntesis de materiales luminiscentes es el europio trivalente (Eu^{3+}) muy conocido por su emisión roja. En este trabajo se pretende incorporar este ión a la red cristalina del HfO_2 debido a que difícilmente se pueden obtener películas delgadas, con una emisión roja pura, y depositadas por la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico, técnica amigable, de bajo costo y escalable industrialmente.

También por esta técnica se han obtenido estas películas que han sido en su mayoría películas opacas y por ende rugosas, que a pesar de tener un gap (brecha de energía prohibida) cercano a lo reportado para el HfO_2 , el hecho de ser rugosas provoca que la eficiencia en una celda solar por ejemplo se reduzca de forma no favorable, por la dispersión difusa que se tiene en la película. Las películas rugosas generalmente se obtienen por emplear cloruros como reactivos de partida en las soluciones precursoras. En este trabajo se propone hacer uso de acetilacetatos como reactivos en la preparación de las soluciones precursoras, lo que da como resultado, superficies más lisas y transparentes.

IV. HIPÓTESIS

4.1 Hipótesis

El comportamiento fotoluminiscente de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas mediante Rocío Pirolítico Ultrasónico, muestra una fuerte emisión roja que varía a medida que lo hacen los parámetros de depósito involucrados.

El uso de los reactivos de partida (compuestos metalorgánicos) mejoran las propiedades ópticas de las películas comparadas con las obtenidas mediante los reactivos convencionales (cloruros y alcóxidos).

V. OBJETIVOS

5.1 Objetivos

5.1.1 Objetivo General

Depositar películas de HfO_2 activadas ópticamente con Eu^{3+} mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico y estudiar sus propiedades luminiscentes.

5.1.2 Objetivos Específicos

1. Obtener películas de HfO_2 dopadas con Eu^{3+} depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.
2. Medir la emisión cátodo y fotoluminiscente de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$.
3. Obtener la morfología de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica.
4. Determinar la estructura cristalina de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ mediante difracción de rayos-X.
5. Correlacionar todas las técnicas de caracterización en función de los parámetros de síntesis de las películas obtenidas.

VI. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 Técnicas de caracterización empleadas

6.1.1 Difracción de rayos-X

6.1.1.1 Difracción de ondas electromagnéticas

Cuando una onda electromagnética interacciona con un material, la condición necesaria y suficiente para que se presente el fenómeno de difracción es que las ondas dispersadas por el material, producto de la interacción, deben interferir entre ellas de manera constructiva, esto es, estar en fase. Al presentarse el fenómeno de difracción, éste ocurre en cierta dirección, por ello es que para observar el fenómeno de difracción, el observador debe situarse en la dirección en que se presenta. La onda electromagnética incidente, la normal al plano en el que incide y la onda electromagnética dispersada se encuentran siempre en el mismo plano geométrico. Un ejemplo típico del fenómeno de difracción es el efecto de arcoiris que presenta un disco compacto al ser iluminado con una lámpara de luz “blanca”.

El fenómeno de difracción electromagnética está fundamentado en la superposición de dos o más ondas electromagnéticas con las mismas características (amplitud y frecuencia) y cuyos caminos ópticos recorridos difieren en un número entero de longitudes de onda, λ . Al superponerse éstas dan origen a una onda que preserva las características de sus predecesoras pero que tiene una amplitud mayor. En la figura 6.1 se aprecia la división de una onda electromagnética en dos ondas con las mismas características, posteriormente a una de ellas se le hace recorrer un camino óptico mayor y por último se superponen para formar una nueva onda. En la figura 6.1 se observan las ondas que se obtienen cuando la diferencia entre los caminos ópticos recorridos por ambas es de $(2n + 1)\frac{1}{4}\lambda$, $(2n+1)\frac{1}{2}\lambda$ y $n\lambda$ con $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$. Aquí se ilustra que el único caso en que se presenta interferencia constructiva es cuando la diferencia de camino óptico recorrido es de $n\lambda$. Para dispersar un haz de luz, independientemente de su longitud de onda, se requiere que los centros dispersores y la distancia entre los mismos sean del mismo orden que la longitud de onda del haz. Con esto, la diferencia en el camino óptico recorrido por los rayos de luz que

proviene de los diferentes centros dispersores, será del orden de la distancia entre los centros, lo cual hará notorio el fenómeno de difracción. Los rayos-X son ondas electromagnéticas con $\lambda \in (10 \text{ a } 0.01 \text{ nm})$, y para difractarlos se requieren centros dispersores y distancias entre los mismos de ese orden.

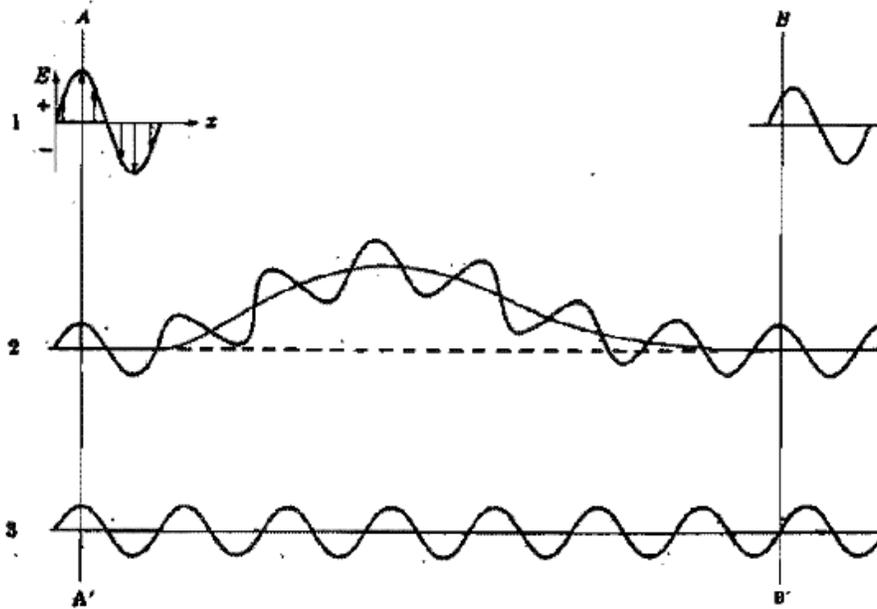


Figura 6.1 Diagrama esquemático que muestra la diferencia de fases entre dos haces idénticos de rayos-X.

Este orden de magnitud coincide con el tamaño de los átomos, así como con la distancia que éstos asumen cuando constituyen materiales sólidos. Por lo anterior es que al hacer incidir rayos-X sobre un material sólido, ya sea mono o policristalino, se observará difracción de rayos-X gracias al arreglo periódico de los átomos en el material (Cullity, 2001).

Un material cristalino se puede representar mediante una retícula de puntos que pueden representar átomos o moléculas. A la unidad mínima de esta retícula con la cual se podría representar todo el espacio se le llama comúnmente celda unidad. Una celda unidad es el volumen mínimo de repetición y se representa por un paralelepípedo definido sobre sus tres ejes cristalográficos, y es representativa de la composición química y de la estructura macroscópica del cristal (Pico, 2008). Una retícula puede tener más de una celda unidad, y

En la figura las direcciones están representadas por una triada de números entre corchetes. Estos números corresponden a los coeficientes k_1 , k_2 y k_3 de la ecuación:

$$\mathbf{r} = k_1\mathbf{a} + k_2\mathbf{b} + k_3\mathbf{c} \quad k_i \in \text{números enteros}$$

En el análisis de las estructuras cristalinas es importante hacer una designación de planos para facilitar su estudio. Para esto se emplea el sistema cristalográfico descrito por el inglés Miller (Cullity, 2001), el cual nos permite representar simbólicamente la orientación de planos de una red. La representación más común es la que se muestra en la figura 6.3.

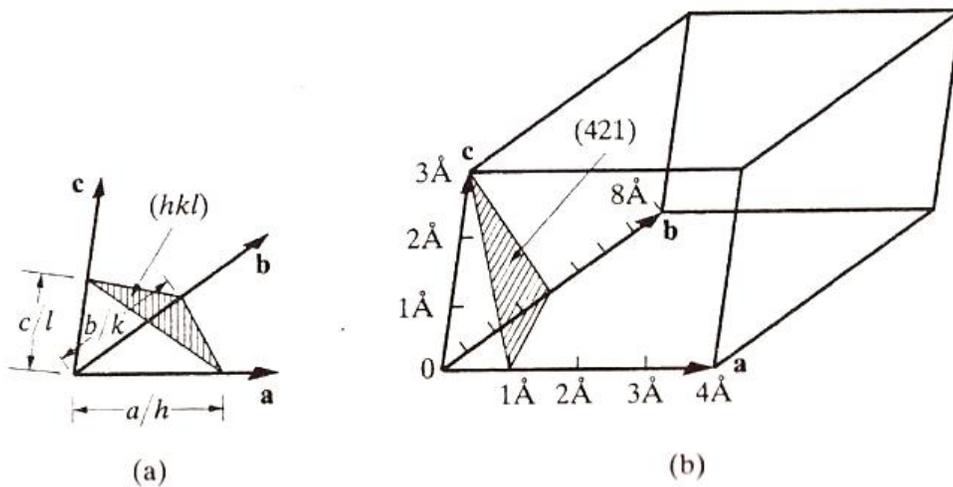


Figura 6.3 Dirección de un conjunto de planos paralelos y equidistantes se hace a partir del origen (Cullity, 2001).

En la figura 6.3 se puede apreciar el origen, la terna de vectores linealmente independientes, así como el paralelepípedo que define la celda unidad. La designación de la dirección de un conjunto de planos paralelos y equidistantes se hace a partir del origen y la terna definidos. En la figura 6.3 la familia de planos está representada por el plano más cercano al origen, el cual se muestra sombreado. Allí se observa que el plano intercepta los tres ejes de coordenadas. Los índices de Miller representados en paréntesis, (hkl) , se refieren a ese plano del conjunto, el cual es el más cercano al origen y son el recíproco de las intersecciones fraccionales que el plano hace con los ejes cristalográficos \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , es decir, $1/h$, $1/k$ y $1/l$ son las intersecciones fraccionales y a/h , b/k , c/l es la

distancia donde el plano intercepta a los ejes **a**, **b** y **c**, *respectivamente*, siendo a, b y c las longitudes axiales, como se estableció en el párrafo anterior. En la figura 6.3b se observa un ejemplo en el cual se designan los índices de Miller para el plano (421). Es importante hacer notar que todos los planos equidistantes y paralelos a este plano están representados por los mismos índices.

La determinación de los índices de Miller se puede simplificar en los siguientes pasos.

Longitud axial (<i>a</i> , <i>b</i> y <i>c</i>)	4 Å	8Å	3Å
Longitud del intercepto	1Å	4Å	3Å
Intercepto fraccional	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1
Índices de Miller	4	2	1

Existen 14 diferentes estructuras cristalinas propias de los materiales asociadas a los siete diferentes sistemas cristalográficos. A estas estructuras cristalinas se les conoce como redes de Bravais, sus características y su representación geométrica se muestran de manera resumida en la tabla 6.1 y en la figura 6.4, respectivamente.

En el estudio de la estructura cristalina de materiales sólidos en forma de películas delgadas, polvos y bulto, comúnmente se emplea la técnica de difracción de rayos-X. Esta técnica hace uso del fenómeno de difracción para saber si existe un arreglo periódico, el tipo de arreglo y su tamaño, además, con la técnica se puede determinar la distancia entre planos que conforman los átomos, a los que comúnmente se les llama planos atómicos.

Tabla 6.1 Parámetros de los sistemas cristalográficos y redes de Bravais.

Sistema	Parámetros	Red Bravais	Símbolo de red
Cúbica	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Centrada en el cuerpo	I
		Centrada en las caras	F
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Centrada en el cuerpo	I
Ortorrómbica	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Centrada en el cuerpo	I
		Centrada en la base	C
		Centrada en las caras	F
Romboédrica *	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple	R
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ (\gamma = 120^\circ)$	Simple	P
Monoclínica	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simple	P
		Centrada en la base	C
Triclínica	$a \neq b \neq c, (\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ)$	Simple	P

* También llamada trigonal

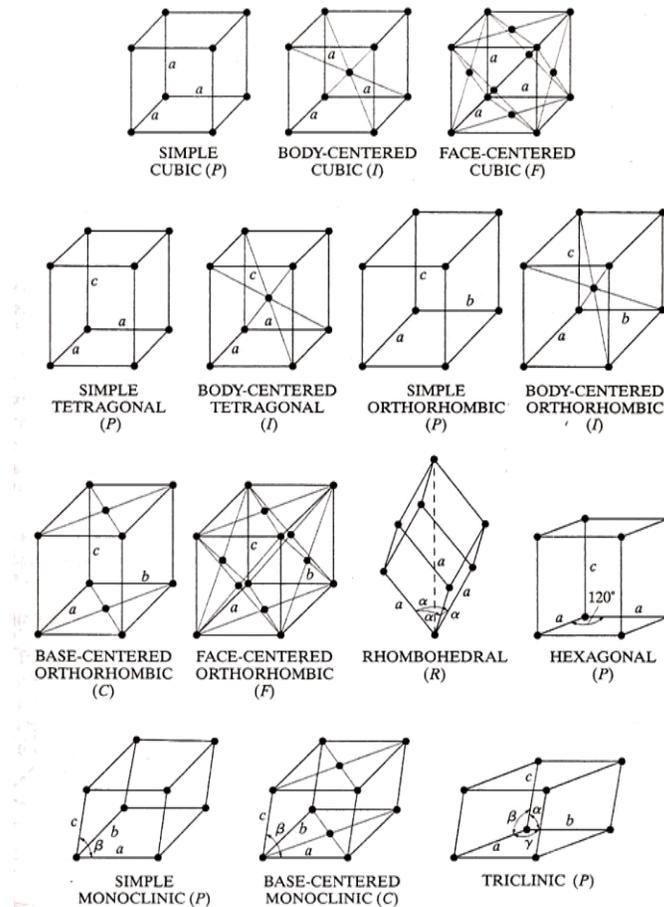


Figura 6.4 Representación geométrica de las redes de Bravais (Cullity, 2001).

Básicamente el principio se puede explicar haciendo uso de la figura 6.5. En la figura se muestra cómo un haz de rayos-X, representado por los rayos 1, 1a, 2, 3, 2a, incide en un material cuyos átomos tienen un arreglo periódico, representado en este caso por los planos atómicos A, B y C.

Se puede ver cómo los rayos al incidir en los átomos son dispersados en la dirección en la cual se refuerzan entre sí, condición necesaria y suficiente para que se presente la difracción. En la figura sólo se presenta la dirección en la cual existe interferencia netamente constructiva, sin embargo, la dispersión de los rayos ocurre en todas direcciones. En la figura se muestra que el ángulo θ formado por el haz dispersado y cualquiera de los planos atómicos es igual al ángulo de incidencia θ formado por el haz

incidente y los planos atómicos. Si tomamos los rayos 1 y 2 que interactúan y son dispersados por los átomos K y L, respectivamente, se encuentra que la diferencia en la trayectoria (camino óptico recorrido) de estos rayos 1K1' y 2L2' es:

$$ML + LN = d' \operatorname{sen} \theta + d' \operatorname{sen} \theta \quad (6.1)$$

Esta diferencia de trayectoria también se presenta en la superposición de los rayos dispersados por S y P, ya que no hay diferencia en la dirección de la trayectoria entre los rayos dispersados por S y L o P y K. Por lo tanto, el que los rayos dispersados 1' y 2' estén en fase, implica que la diferencia de camino óptico establecida por la ecuación 6.1 es igual a un número entero n de longitudes de onda, y se puede expresar como:

$$n\lambda = 2d' \operatorname{sen} \theta \quad (6.2)$$

Ésta relación se conoce como ley de Bragg en honor a W. L. Bragg quién la formuló por primera vez. n es la cantidad de longitudes de onda en que difieren las trayectorias entre los rayos dispersados por los planos atómicos adyacentes (planos de dispersión). A n se le conoce como el orden de difracción y puede tomar cualquier valor entero consistente con $\operatorname{sen} \theta$, quien no excede la unidad. Debido a esto es que para valores fijos de λ y d' , que sería el caso de una fuente de rayos-X monocromática y un material determinado, se pueden tener diferentes valores para el ángulo de incidencia $\theta = \theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ en los que se puede presentar la difracción, que corresponderían a $n = 1, 2, 3, \dots$, respectivamente, siempre y cuando se cumpla que $\operatorname{sen} \theta_{(n+1)} = 2\operatorname{sen} \theta_n < 1$. Si esto es así, podemos decir que al comparar los rayos dispersados 1' y 2' de la figura antes mostrada, la longitud de sus caminos ópticos recorridos difieren por una longitud de onda, los rayos 1' y 3' por dos longitudes de onda, mientras que 1' y 4' en tres longitudes de onda y así sucesivamente a lo largo de todo el cristal.

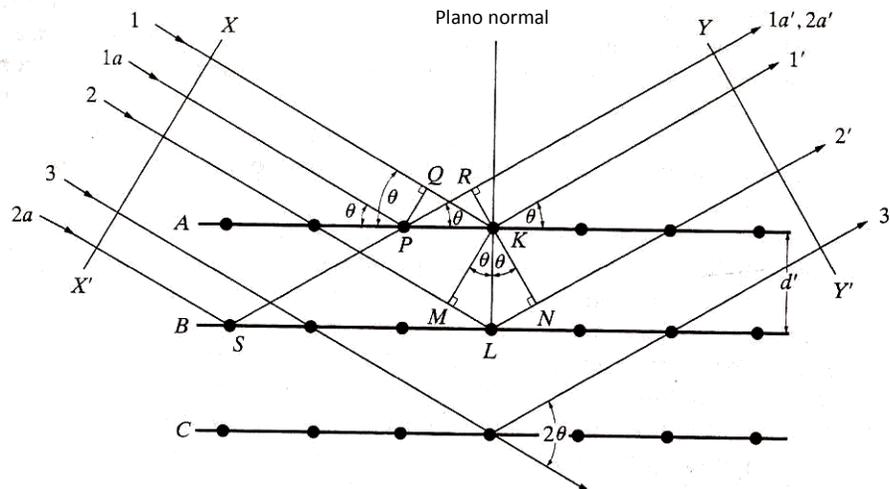


Figura 6.5 Haz de rayos-X incidiendo en un plano de difracción (Cullity, 2001).

La difracción de rayos-X se puede asemejar a la reflexión de la luz visible ya que en ambos fenómenos el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión y los planos de los átomos se pueden considerar como pequeños espejos que reflejan los rayos-X. Entre estos dos fenómenos existen diferencias que consisten fundamentalmente en: 1) el haz difractado se construye a partir de los rayos dispersados por los átomos del cristal que se encuentran en la trayectoria del haz incidente y en el caso de la reflexión de la luz visible el haz dispersado solo se da en una delgada capa superficial; 2) la difracción de rayos de luz monocromáticos se observa en aquellos ángulos de incidencia que satisfacen la ley de Bragg y la reflexión de la luz visible se observa en cualquier ángulo de incidencia; 3) en el fenómeno de reflexión la intensidad del haz reflejado es prácticamente igual al del haz incidente, mientras que en la difracción solo se difracta una pequeña cantidad de la intensidad del haz incidente (Cullity, 2001).

6.1.1.2 Técnica de difracción de rayos-X (XRD)

La técnica de difracción de rayos-X (XRD) basa su funcionamiento en la ley de Bragg. Esta consiste en encontrar los ángulos de incidencia, θ_B 's, para los cuales ocurre la difracción de un haz de rayos-X monocromático por una muestra de material determinado. La técnica se encarga de registrar la intensidad del haz de rayos-X difractado como función del ángulo 2θ que se forma entre la trayectoria del haz incidente y el vector posición del

detector (ver figura 6.6). El haz de rayos-X comúnmente empleado es de una longitud de onda de 1.54 angstroms y proviene de la transición K_{α} del cobre. En la figura 6.6 podemos identificar los elementos de un difractómetro de rayos-X, entre los más importantes se encuentran: un tubo que emana rayos-X (fuente) T, una muestra cristalina C y un detector D. En T se produce el haz de rayos-X (se sugiere que sea monocromático) que se hace incidir en C, durante la emisión de esta radiación C se mantiene fija y sólo T y D se moverán simultáneamente en forma circular, y lo hacen preservando el ángulo $2\theta_B$ entre ellos alrededor del centro de giro señalado con O hasta encontrarse paralelamente entre sí y perpendicular a C, es decir en el ángulo $2\theta_B = 45^\circ$, ya que se debe cumplir la ley de Bragg, D medirá la intensidad de los fotones dispersados. Al registro de la intensidad del haz difractado como función del ángulo 2θ se le conoce comúnmente como difractograma de rayos-X. Cada material poli o monocristalino tendrá su difractograma característico.

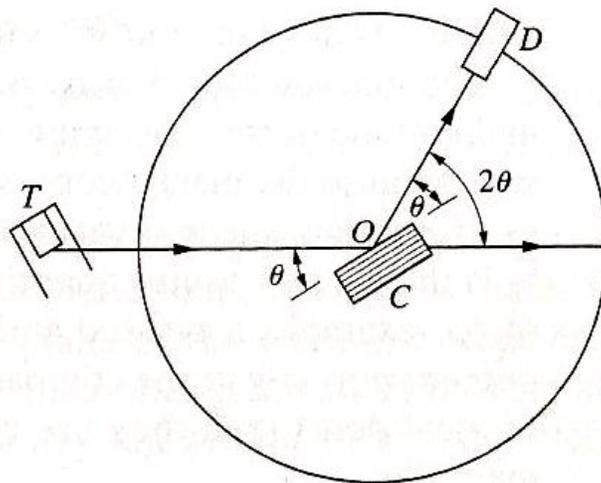


Figura 6.6 Esquema de un difractómetro de rayos-X.

El difractograma estará compuesto por cierta cantidad de picos denominados picos de difracción que corresponden a los tipos de planos cristalográficos del material en estudio. Existen bancos de datos establecidos de manera internacional que se van actualizando con los diferentes difractogramas obtenidos de la gran cantidad y variedad de materiales

que se sintetizan con el paso del tiempo. Estos bancos de datos sirven como referencia para asignar el tipo de arreglo atómico (estructura cristalina) a nuevos materiales en estudio. Cualquier diferencia que presenten el difractograma de referencia y el del material en estudio se asocia de manera directa a las diferencias entre sus estructuras cristalinas, que pueden resultar de las diferentes formas en que se sintetizaron ambos materiales o las posibles modificaciones planeadas de antemano para el nuevo material.

En la figura 6.7a (Saleh, 1998) se muestra un difractograma de ITO depositado en forma de película delgada mediante la técnica de evaporación térmica, mientras que en la figura 6.7b (Kar S. C., 2006) se muestra un difractograma de nanopartículas de ITO. En ambas figuras se observa la orientación preferencial de ITO en los picos (222) y (440) que no depende de la técnica empleada, esta orientación es propia de la formación de ITO en el sustrato, en ambas figuras se muestra una banda ancha en el intervalo (20° - 40°) de valores 2θ, esto puede deberse a varios factores: a) la contribución del sustrato amorfo en el análisis de difracción, b) la naturaleza amorfa del material en estudio que no cristalizó debido a las condiciones de preparación y c) el equipo empleado en la caracterización. Para este último factor, la mayoría de los equipos tienen la opción de restar su contribución mediante software. También existen casos donde el sustrato o el soporte, al igual que el material sintetizado sobre el mismo, son policristalinos, en estos casos el espectro de difracción mostrará picos asociados tanto al material sintetizado como al sustrato. El difractograma de un material es de suma utilidad para determinar el tamaño de grano cristalino (dominio cristalino), así como dilucidar el crecimiento cristalino preferencial del material, entre otras características cristalinas. La determinación del tamaño de grano se puede hacer haciendo uso de la ecuación propuesta por Scherrer, (ver apéndice 10.1).

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (6.3)$$

La cual permite conocer, el tamaño de grano cristalino tomando en cuenta la contribución que tiene cierto tipo de plano cristalino, asociado al pico del difractograma en cuestión.

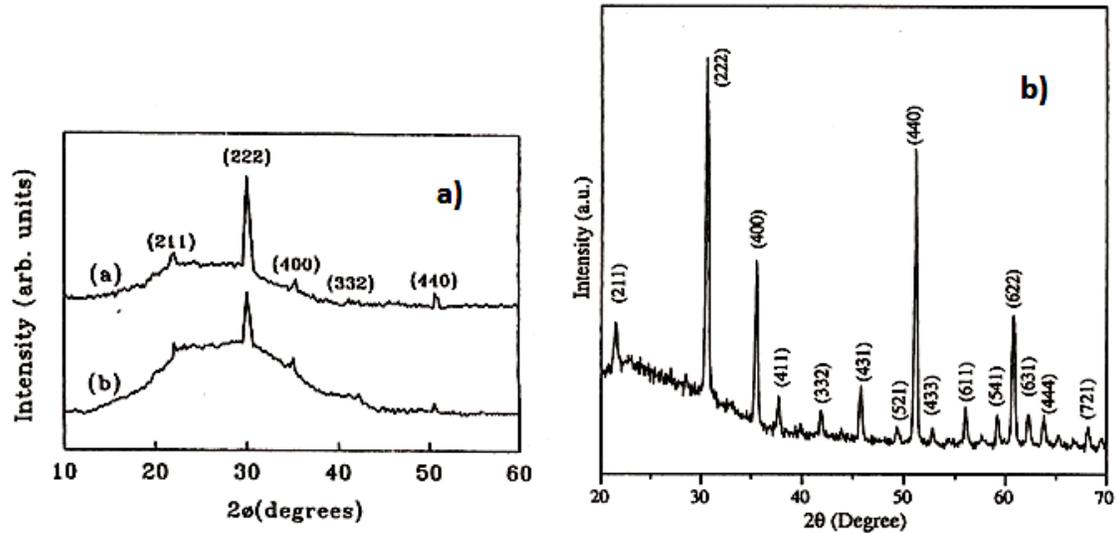


Figura 6.7 Difractograma de ITO a) depositado en forma de película delgada, b) nanopartículas.

El tamaño promedio de grano cristalino resulta de promediar los diferentes valores de tamaño de grano que se obtienen de los diferentes picos para valores $2\theta < 45^\circ$. En la ecuación 6.3, λ representa la longitud de onda del haz monocromático de rayos-X que se hace incidir en la muestra, B representa la anchura que tiene el pico en cuestión a la mitad de su altura FWHM (Full Width at Half Maximum) y θ_B el ángulo que satisface la ley de Bragg.

En un difractograma, la anchura de los picos, B 's es una manifestación de la distribución del tamaño de grano y sus alturas están ligadas a la cantidad de granos en el material. Para determinar la anchura de un pico en el espectro de difracción se señalan tres ángulos, uno en el centro y dos en las extremidades donde se forma la curva ó pico de mayor intensidad, ver figura 6.8a. Los ángulos $2\theta_1$ y $2\theta_2$ se conocen como ángulos límites y es donde la intensidad del pico tiende a cero. El ángulo $2\theta_B$ es el valor para el cual se alcanza la mayor intensidad ya que satisface exactamente la ley de Bragg. En la figura 6.8b se muestra una curva idealizada con $B = 0$ La cual representa el caso ideal en el que la muestra sea un monocristal sin imperfecciones y de tamaño infinito lo cual es prácticamente imposible. Por ello es que siempre veremos curvas como las de la figura 6.8a. Incluso, aún cuando se tenga un monocristal sin imperfecciones y de tamaño "infinito", otra razón por la cual veríamos picos de difracción con cierta anchura es el

hecho de que el haz de rayos-X que se emplea no es estrictamente monocromático. En un difractograma cada pico está asociado a una familia de planos cristalográficos que se indexan con los índices de Miller correspondientes, ver figura 6.7 (Saleh, 1998), (Kar S. C., 2006). El análisis del difractograma permite obtener el espacio entre planos cristalográficos de la misma familia, d , (apéndice 10.1) así como el tamaño promedio de grano cristalino, t (Cullity, 2001).

En la figura 6.8a observamos que la curva presenta un anchura o amplitud B que comúnmente se mide en radianes y se localiza a la mitad de la intensidad máxima, B es angular con el ángulo 2θ como se muestra y para conocer su magnitud podemos llegar a la expresión,

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (6.4)$$

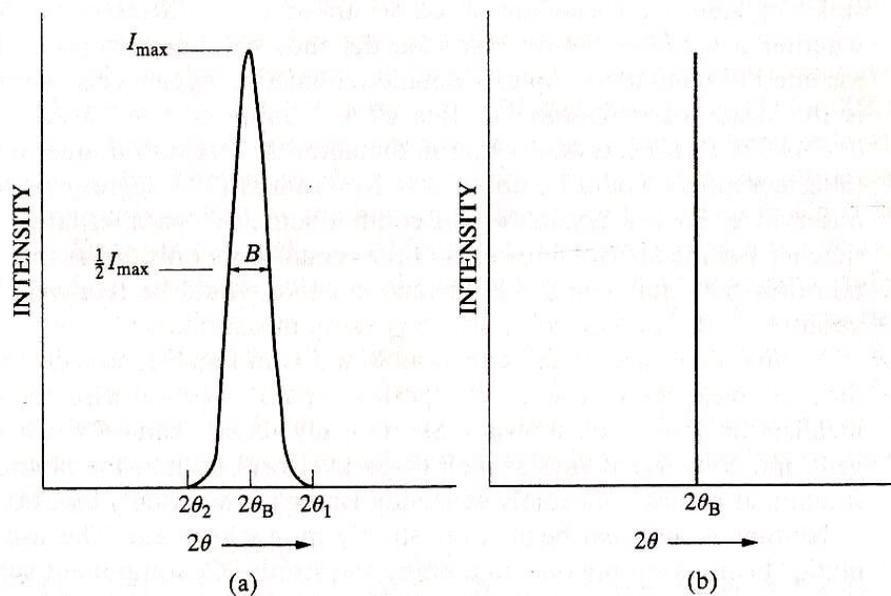


Figura 6.8 Difractograma, a) real y b) ideal de una estructura cristalina.

Ésta diferencia de ángulos se asemeja a la mostrada en la ecuación de la ley de Bragg ecuación 6.1, pero como

$$t = md \quad (6.5)$$

Donde, t es el espesor del cristal entonces (del apéndice, ver figura A10.1.2),

$$2t \sin \theta_1 = (m + 1)\lambda \quad (6.6)$$

$$2t \sin \theta_2 = (m - 1)\lambda \quad (6.7)$$

Por substracción,

$$t (\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda \quad (6.8)$$

$$2t \cos \left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) \sin \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) = \lambda \quad (6.9)$$

$$\theta_1 + \theta_2 \approx 2\theta_B \quad (6.10)$$

Y

$$\sin \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) \approx \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) \quad (6.11)$$

∴

$$2t \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) \cos \theta_B = \lambda \quad (6.12)$$

$$t = \frac{\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (6.13)$$

Una forma más aproximada es la ecuación de Scherrer,

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (6.14)$$

6.1.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica se ha convertido en una fuente inagotable de información y desarrollo, no solo por la resolución alcanzada, sino también por las capacidades de análisis de las técnicas asociadas a un microscopio electrónico moderno. Su capacidad de proporcionar información de tipo morfológica, topográfica, química, cristalina, eléctrica y magnética de los materiales, la han convertido en herramienta indispensable en el dominio de la física del estado sólido, ciencia de materiales, electrónica, polímeros, metales, textiles, biología, medicina, etc.

Un parámetro útil para evaluar el comportamiento de un sistema formador de imágenes es el contraste. El término contraste se refiere a la diferencia en intensidad que hace que una parte de la imagen sea distinguible de la intensidad de fondo. Las regiones que se aprecien más claras, o brillantes, de un objeto que esté siendo irradiado con luz natural, simplemente reflejan el hecho de que, desde esa posición, el observador está apreciando mayor cantidad de fotones dispersados en esas regiones. En cambio en aquellas zonas del objeto que no se aprecien o que se vean francamente oscuras, reflejan el hecho de que la luz que llega a esas regiones se dispersa en otras direcciones o es absorbida por el objeto.

El uso de una lente o sistema de lentes han sido y siguen siendo utilizados para coleccionar y cambiar la forma de un frente de ondas, generalmente con la intención de analizar información difundida a través de alguna región del espacio. Sin embargo una lente puede resultar un instrumento defectuoso en el proceso de formación de imágenes, lo cual perjudicaría el poder de resolución. Los defectos en las lentes se conocen como aberraciones.

Los electrones en movimiento poseen el atributo de comportarse como partículas cargadas y como ondas o paquetes de ondas viajando en la misma dirección que las partículas cuyas trayectorias están descritas por la amplitud de la probabilidad de sus ondas asociadas. Es decir, éstos también poseen el carácter dual onda-partícula que tiene la luz natural. Una partícula o un haz de partículas cargadas moviéndose en un campo eléctrico o magnético cambian su trayectoria, dependiendo de la dirección de la velocidad y de la dirección del vector de campo electromagnético al cual estén sujetas las cargas. Aprovechando esta característica es posible diseñar dispositivos, eléctricos o magnéticos, que desempeñen la función de una lente, como se muestra en la figura 6.9. Una lente clásica tiene un índice de refracción constante en todo el espacio que ocupa. En el nuevo tipo de lente, el índice de refracción dependerá de la magnitud instantánea del campo en cada punto.

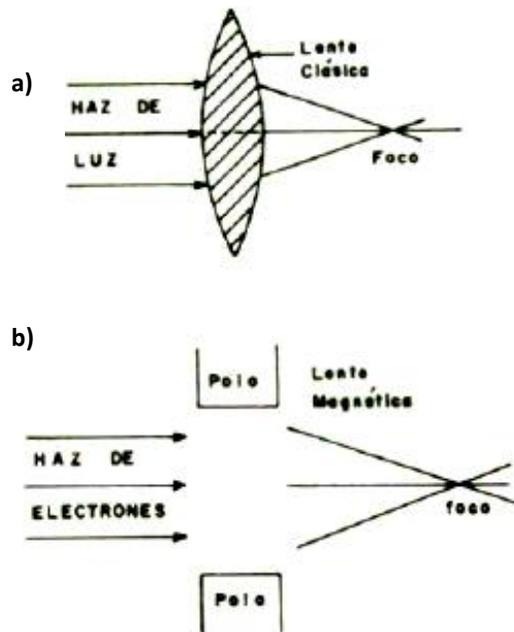


Figura 6.9 Comparación de una lente clásica a) y una magnética b).

En el esquema de la óptica de electrones, el problema del diseño de lentes, por medio de campos eléctricos o magnéticos, es crear contribuciones de campo tales que un haz de electrones pueda ser guiado hacia un punto específico del espacio. Al igual que lo hacen las lentes clásicas, las lentes por medio de campos eléctricos o magnéticos, también forma patrones de difracción de Fraunhofer de un objeto a una distancia finita de la lente. También pueden formar una imagen del objeto, en una relación uno a uno, entre los puntos que formarán el objeto y los de la imagen.

La diferencia de potencial que usan los microscopios electrónicos modernos para acelerar electrones, y convertirlos en haces de partículas moviéndose a velocidades del orden de la mitad de la velocidad de la luz, es muy variada pero siempre está en el orden de kilo electronvolts (keV). Una clasificación a grosso modo sería la siguiente: de 0 a 1000 electronvolts (eV) para electrones de baja energía, de 1 a 20 keV para electrones de energía media y de 20 keV a 2 MeV para electrones de alta energía.

Mientras que un microscopio óptico funciona con sus lentes inmersas en atmósfera normal, un microscopio electrónico requiere que el espacio en que van a mover los haces de electrones esté libre de partículas que pudieran interactuar con los electrones. Esto se logra creando regiones confinadas, con alto vacío ($\sim 10^{-7}$ torr), para la trayectoria de los electrones.

La tecnología actual ofrece dos grandes vertientes en cuanto a microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de barrido (SEM) y el microscopio electrónico de transmisión (TEM) ambos por sus siglas en inglés. La diferencia entre uno y otro radica en el tipo de muestra susceptible a ser estudiada. En un SEM se incide un haz de electrones sobre una pequeña porción del sólido en estudio, en dicha región se hace un barrido de la superficie para determinar el número de electrones retrodispersados en una dirección dada. Los electrones retrodispersados son colectados con un detector (centellador) que se encuentra dentro del microscopio. El número de electrones detectados varía con la topografía del sólido, la topografía depende la orientación o no-orientación de los planos cristalinos existentes en el sólido lo que se verá manifestado en el número de electrones detectados, siendo mayor en los planos orientados que en los no-orientados. La imagen se construye asignando un valor de intensidad de electrones detectados en cada punto de la superficie del sólido. La energía del haz de electrones es normalmente de miles de electrón-voltios. En un TEM el haz de electrones acelerados incide en una superficie de una muestra y sale por la cara opuesta de ella. El poder de penetración que un haz de electrones puede tener no alcanza los 0.05 mm. En realidad, una muestra para este microscopio que garantice la transmisión de electrones debe tener un espesor menor de 1000 Å. Por esto es que en ocasiones se recurre a técnicas de bombardeo iónico, por ataque químico o electroquímico para el adelgazamiento de la muestra. En cambio, una muestra para un microscopio de barrido puede ser relativamente grande, desde unos milímetros hasta varios centímetros.

Una de las características importantes en el microscopio electrónico de transmisión es la gran profundidad de campo (P_c) y de foco (P_f) que tiene este microscopio, ver figura 6.10. P_c se refiere a la distancia, a lo largo del eje de la lente, en el plano del objeto, en la cual se pueden enfocar una imagen sin pérdida de claridad. Ésta es una magnitud ligada a longitud de onda (λ) y a la apertura numérica (AN) por la ecuación: $P_c = \lambda / (AN)^2$. En un TEM esta distancia es más grande que el espesor de la muestra que se observa. Por otro lado la profundidad de foco (P_f) es la distancia, a lo largo del eje de la lente en el plano de la imagen, en la cual la imagen puede enfocarse sin pérdida de claridad. P_f está relacionada con la amplificación (A), con el poder de resolución (PR) y es inversamente proporcional a la AN es decir, $P_f = A^2(PR)/AN$. El poder de resolución en un TEM no depende solo de la calidad y buen estado del instrumento sino también, y fuertemente, de la preparación de las muestras que se observan en él. Cosslett enunció una regla en relación con la resolución: ésta no puede ser mayor que un décimo del espesor de la muestra. Cuando un haz de electrones incide en un material éstos interactúan tanto elástica como inelásticamente con los átomos del material. En el proceso de dispersión elástica los electrones interactúan principalmente con los campos de potencial electrostático de los núcleos de los átomos que constituyen el material. Este potencial es, en cualquier caso, inferior a 100 eV. La energía de los electrones incidentes no cambia apreciablemente en este caso. El momento de los electrones sí se modifica, produciendo una distribución angular de dispersión del haz incidente de electrones.

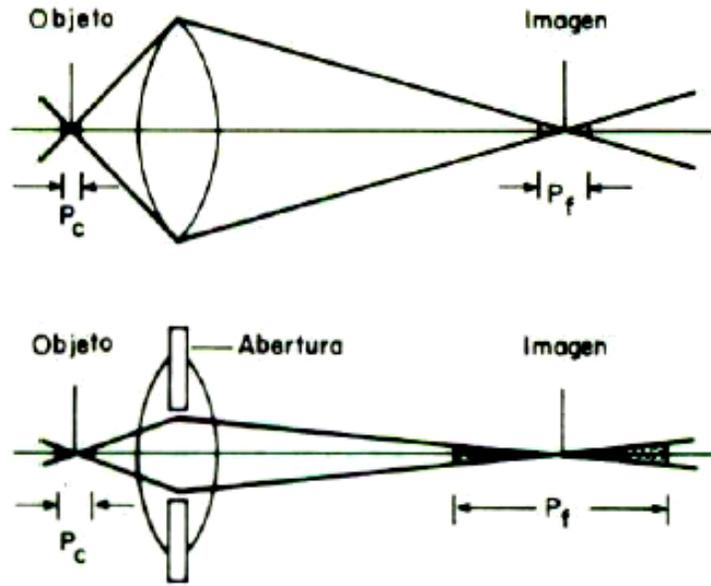


Figura 6.10 Profundidad de campo y de foco en una lente de electrones.

Esta distribución angular es característica de cada material dispersor y sería de esperar que se manifieste en la distribución espacial de intensidad luminosa emergente. La dispersión elástica proporciona uno de los mecanismos de interacción que contribuyen al contraste de una imagen de TEM. Cuando un material delgado es bombardeado por electrones, los electrones que salen continuarán su viaje, con una distribución de valores de fase, relativos a la fase de la onda incidente. La distribución de valores de fase dependerá de los valores del campo de potencial (o sus variaciones) a través del cual pasó cada electrón, esta radiación dispersada podrá formar, probablemente un patrón muy complejo de campo de radiación, pero la forma de este campo deberá ser, necesariamente, una función bien definida del arreglo interno de las partículas que forman el sólido. Podemos imaginar que el microscopio de transmisión transforma puntos, o regiones microscópicas del interior de una muestra, en regiones amplificadas en la imagen, mediante una combinación de contribuciones de la dispersión proveniente de muchísimos centros dispersores de la muestra. Dependiendo de cómo interactúen las fases de las ondas que salen de la muestra, será el tipo de contraste que se observará finalmente en la imagen. En el caso de microscopía de alta resolución se dice que el

contraste es positivo si los átomos aparecen oscuros en fondo claro y será negativo si aquellos aparecen brillantes en fondo oscuro (Huanosta-Tera, 1999).

La Microscopía electrónica por emisión de campo es uno de los avances que permiten obtener imágenes de mayor resolución debido a que la fuente de electrones se debe al fenómeno de emisión de campo y por ello es que la sección transversal del haz de electrones es menor que cuando se obtiene por efecto termiónico. Por lo anterior es que los colimadores de haz (sistema de lentes de los microscopios electrónicos) reducen en mayor medida el diámetro del haz y con ello la imagen resultante es barrida más finamente que para el caso del SEM y una mejor formación y distribución definida de puntos para el TEM. El futuro de esta técnica es muy prometedor debido a su desarrollo tecnológico en la última década del siglo XX, alcanzando un poder de resolución de hasta 0.1 nm en un TEM y 1.5 nm en un SEM, éste último con la posibilidad de trabajar a presión controlada, útil en la observación de muestras húmedas (Arenas, 2005).

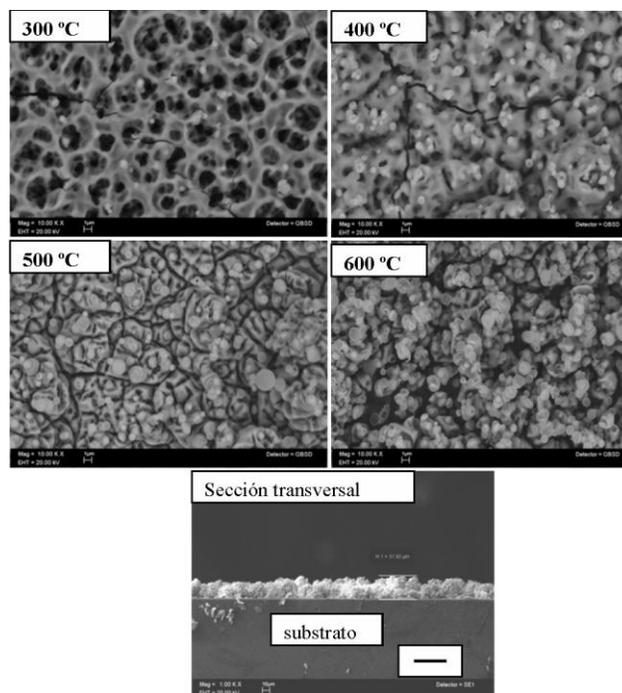


Figura 6.11 Micrografías de SEM de películas de HfO₂:Eu³⁺.

En la figura 6.11 se muestran unas micrografías obtenidas por SEM, sobre la morfología superficial de películas de HfO_2 : Eu (10 at %) depositadas a temperaturas de substratos de 300, 400, 500 y 600 °C. Además, se presenta una micrografía de la sección transversal de la película depositada a 600 °C, (Chora-Corella, 2009).

6.1.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Los microscopios han sido de suma importancia durante años, tanto así que cada vez más se han logrado aparatos más sofisticados que permiten obtener información de las muestras analizadas. Después de los microscopios ópticos y electrónicos, el microscopio de fuerza atómica es uno de los más empleados en la ciencia. El microscopio de fuerza atómica a diferencia de los microscopios antes mencionados tiene una peculiaridad que lo hace único. Podemos decir que este microscopio no requiere de condiciones como el vacío en la cámara donde se encuentra la muestra, la muestra no necesita una preparación rigurosa y se puede tener una imagen en tiempo real de la muestra, pero sobre todo este microscopio tiene una interacción física o directa con la muestra, ya que esta no emplea electrones o luz para producir una imagen, e integra un movimiento en tres dimensiones, x , y y z . El microscopio de fuerza atómica que fue en la década de los 80's su invención es en otras palabras la evolución del microscopio de tunelaje de barrido y una combinación con un perfilómetro; aunque debido a las limitaciones que se tenían de éstos dos, el microscopio de fuerza atómica tuvo lugar, empleándose así en un sin fin de muestras, sean estas sólidas, líquidas, poliméricas o biológicas. La resolución obtenida y la precisión con la cual se obtienen los datos es una de las ventajas de este microscopio, de tal forma que se pueden tener imágenes de un tamaño de 5 nm, mostrando entre 40-50 átomos hasta tamaños de 100 micras, ver figura 6.12, (Eaton, 2010).

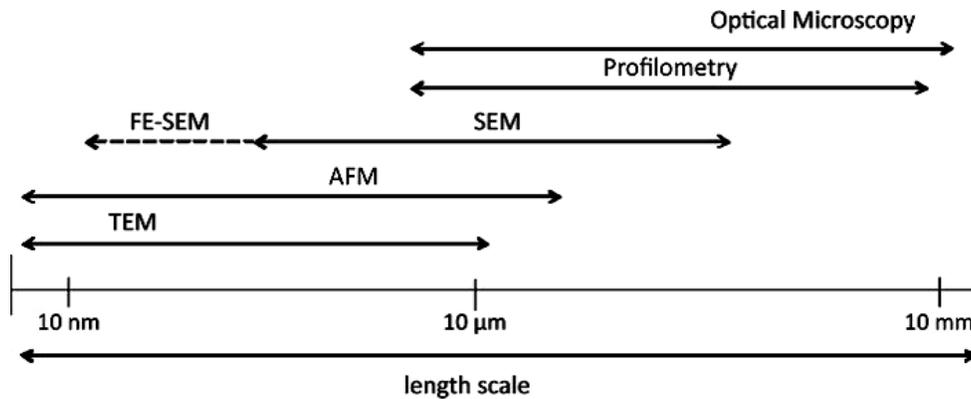


Figura 6.12 Comparación de escalas entre microscopios, (Eaton, 2010).

Este microscopio hace uso de muchas señales que en electrónica son muy usadas, esta idea se fundamenta en que para poder tener un registro de los datos, las señales obtenidas son parte fundamental para el funcionamiento y operación del mismo, ya que este microscopio se rige de algoritmos en los que en tiempo real se está retroalimentando una señal para realizar un barrido sobre la superficie de la muestra. Hablando de los elementos físicos que están en contacto directo con la muestra, podría decirse que gracias a éstos es que se tiene un microscopio que permite la resolución, precisión y mediciones que hace de él, poseer ventajas sobre los demás. Esta parte del microscopio está compuesto de una sonda (punta) sujeta a un cantiléver, este último tiene forma V ó rectangular, mientras que el primero tiene una geometría de pirámide cuadrada ó cónica, están fabricadas en su mayoría de nitruro de silicio Si_3N_4 o silicio (Si), la sonda está recubierta de oro (Au) o aluminio (Al). El cantiléver está sujeto a un chip quien adquiere las señales provenientes de la muestra (Bowen, 2009). Al mismo tiempo un haz de luz ó un láser ilumina el cantiléver y a un ángulo específico se tiene que este haz cambia con la deflexión del cantiléver, mientras que un fotodetector monitorea este cambio de trayectoria del haz de luz como se muestra en la figura 6.13.

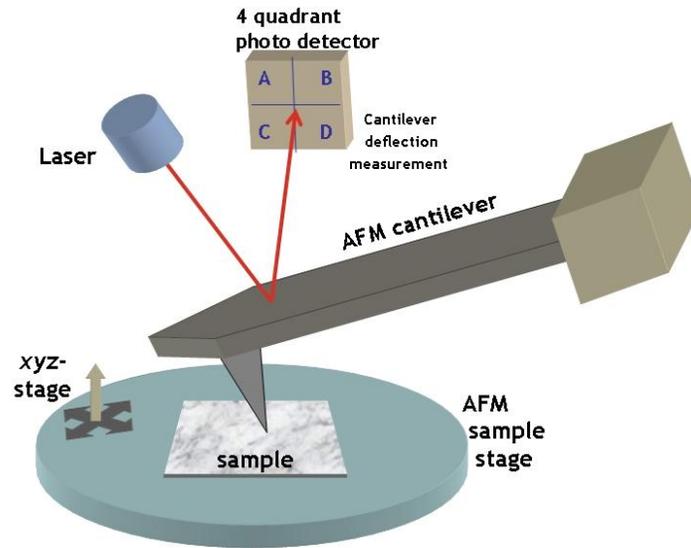


Figura 6.13 Esquema de los componentes básicos de un Microscopio de Fuerza Atómica, (14Ma1).

Una manera sencilla de reconocer el funcionamiento y los elementos que conforman el microscopio de fuerza atómica es decir que éste está compuesto por transductores piezoeléctricos (escáneres piezoeléctricos), transductores de fuerza (sensores de fuerza) y control de retroalimentación. Los transductores piezoeléctricos mueven la punta sobre la superficie de la muestra, la fuerza transductora siente la fuerza entre la punta y la superficie y el control de retroalimentación alimenta la señal de la fuerza transductora de regreso en el piezoeléctrico, para mantener una fuerza fija o constante entre la punta y la muestra. Cabe señalar que la placa fotodetectora es una de las formas, existen otras que constan de piezoeléctricos en forma de cilindros huecos que cambian sus dimensiones dependiendo de la corriente eléctrica aplicada (Eaton, 2010).

Algunas de las mediciones que se realizan mediante este microscopio son para obtener propiedades mecánicas de materiales, y otras físicas como viscosidad en líquidos, adhesión debida a fuerzas de van der Waals y fuerzas electrostáticas de doble capa (fuerzas de atracción y repulsión). Esto se puede obtener directamente de los datos donde se grafica la fuerza registrada por el piezoeléctrico y el sensor de fuerza que varían conforme el cantiléver se desplaza sobre la superficie de la muestra haciendo un barrido y se relaciona con la ley de Hooke y el módulo de Young.

Por otro lado la microscopia de fuerza atómica es empleada para conocer la morfología tanto en forma de imagen debido a que ofrece micrografías en tres dimensiones y permite obtener espesores y tamaños promedio de los mismos. El diseño de un AFM se muestra en la figura 6.14. El transductor de fuerza mide la fuerza entre la prueba y la superficie, el controlador de retroalimentación mantiene la fuerza constante controlando la expansión del transductor piezoeléctrico z. Manteniendo la fuerza entre al punta y la muestra en un conjunto de valores también se mantiene la distancia fija entre ellos. Entonces ahora se pueden usar los elementos piezoeléctricos x, y para hacer el barrido con la prueba a través de la superficie. La cantidad de movimientos piezoeléctricos z se mueve de arriba abajo para mantener la distancia entre la punta y la muestra y asegurar que sea constante en toda la topografía de la muestra. Es entonces cuando se monitorea el voltaje aplicado al piezoeléctrico z cuando se forma un mapa de la superficie medida. Cabe señalar que los piezoeléctricos convierten señales mecánicas en señales eléctricas o viceversa por lo que al ir tocando la superficie donde se tenga una superficie más hundida o más sobresaliente (valles o crestas, respectivamente) el controlador mandará cierto voltaje para que la punta toque suavemente la superficie y son estos cambios en la señales eléctricas lo que se va registrando.

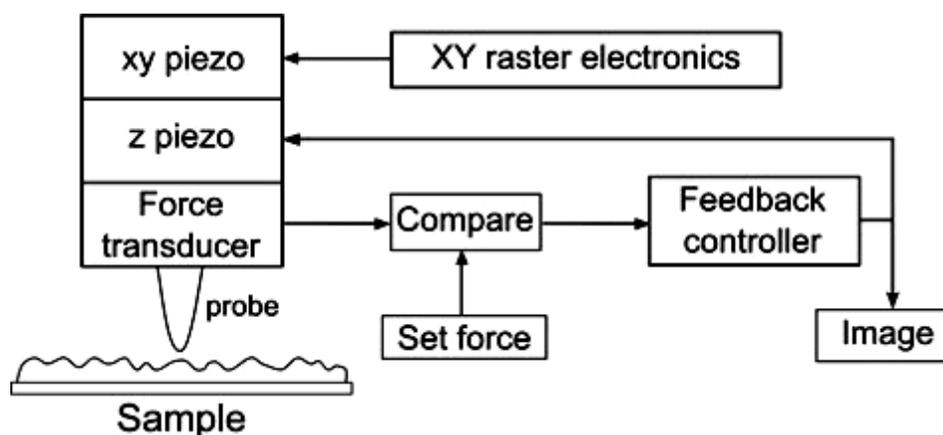


Figura 6.14 Diagrama de bloques de la operación de un AFM, (Eaton, 2010).

En la figura 6.15 se presentan varias de los modos según la información que se quiera obtener con el AFM y de las que convencionalmente se realizan con las técnicas de microscopia de sonda de barrido (SPM). En un principio solo se utilizaba el modo de contacto y esto limitaba el número de tipos de muestras a analizar, sin embargo la necesidad de analizar otros tipos de muestras han provocado que existan alrededor de cincuenta modos, (Eaton, 2010).

AFM	SNOM
Contact mode	Aperture (ASNOM)
Non-contact mode (NC-AFM, close contact mode, FM-AFM)	Non-aperture SNOM (NA-SNOM) Evanescent field SNOM (EF-SNOM)
Intermittent Contact mode (IC-AFM, AM-AFM, Tapping)	Transmission SNOM (T-SNOM) Collection SNOM (C-SNOM)
Chemical Force Microscopy (CFM)	STM
Lateral Force (LFM, FFM)	Scanning Tunnelling Spectroscopy (STS)
Electric Force (EFM)	Topography (STM)
Force Spectroscopy	Alternating Current STM (AC-STM)
Nanoindentation	Ballistic electron emission microscopy (BEEM)
Magnetic Force (MFM)	Scanning Tunnelling Optical Microscopy (STOM)
Kelvin Probe (KPM, SKPM)	
Scanning Thermal Microscopy (SThM)	
Nano oxidation Lithography	
Dip-pen Nanolithography (DPN)	

Figura 6.15 Modos de operación de las técnicas de microscopia de sonda de barrido (SPM), (Eaton, 2010).

6.1.4 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de un material, tales como transmitancia, reflectancia, fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia dependen generalmente de los defectos cristalinos e impurezas en el mismo, los cuales resultan del proceso mediante el cual se haya sintetizado. Por esto es que resulta de interés estudiar dichas propiedades respecto a los parámetros de la técnica que se hayan considerado de interés. Los estudios ópticos aportan información sobre el material que no pueden ser mostradas por estudios de morfología y composición química. El color que observamos en muchos materiales, simple y llanamente cuando vemos el vaso de leche que vamos a merendar, ¿por qué es blanca?, ¿por qué podemos ver a través de un vidrio, y por qué deja pasar la luz a través de él? Es

tan común en nuestra vida cotidiana ver estos fenómenos que no tiene importancia pensar en ello, la realidad es que ocurren ciertos fenómenos ópticos, asimismo en los materiales de estado sólido, a tal grado que se emplean técnicas ópticas para conocer propiedades estructurales que predicen y describen un material en función de los parámetros de síntesis de dicho material. En las siguientes sub secciones se describen los fenómenos ópticos que ocurren un material cuando éste está expuesto a una fuente de radiación, principalmente electromagnética.

6.1.4.1 Transmitancia y reflectancia

En los materiales de estado sólido existen fenómenos ópticos, tales como reflexión, propagación, y transmisión. Todos los anteriores se deben a la absorción de energía del material, que depende de sus propiedades intrínsecas. Al hacer incidir un haz de luz en un medio óptico una porción de luz es reflejada por el material y otra porción es absorbida por el material. Esta última interactúa con la materia y se propaga en él provocando que parte de esta luz que había sido absorbida por el material sea reflejada y otra salga de la muestra sin ser reflejada, a ésta se le llama transmisión. La cantidad de luz transmitida se relaciona con la reflectividad en la parte frontal y trasera de las superficies y como la luz se propaga a través del medio, se puede considerar teóricamente la figura 6.16, (Fox, 2001), en la que se puede facilitar la explicación de cómo ocurre este fenómeno. Es justo aclarar que esto en realidad no ocurre así, ya que el medio simula ser una muestra o pieza de forma rectangular, que se encuentra de forma perpendicular al haz incidente y que el haz siempre se mantiene en una misma dirección.

La *refracción* ocasiona que las ondas de luz a través de un medio se propaguen con una velocidad menor a la de un espacio libre. Esta reducción en la velocidad se debe al doblamiento (flexión) del rayo de luz en interfaces, descrito por la Ley de Refracción de Snell.

El coeficiente de transmisión o transmisibilidad T , se define como la tasa de energía transmitida por energía incidente. Si no hay absorción o dispersión, por conservación de la energía se tiene: $R + T = 1$. La propagación del haz a través del medio se describe como

el índice de refracción n , donde n se define como la tasa de la velocidad de la luz en el espacio libre c entre la velocidad de la luz en el medio v : $n = \frac{c}{v}$; n depende de la frecuencia del haz de luz y este efecto se llama dispersión.

La *absorción* ocurre durante la propagación, si la frecuencia de la luz está en resonancia con la frecuencia de transición de los átomos en el medio. En este caso el haz será atenuado durante su interacción con el medio. La absorción se da por la interacción de los fotones provenientes del haz de luz con los átomos y solo la luz que no sea absorbida se transmitirá al medio. En algunos casos la absorción va acompañada de la luminiscencia.

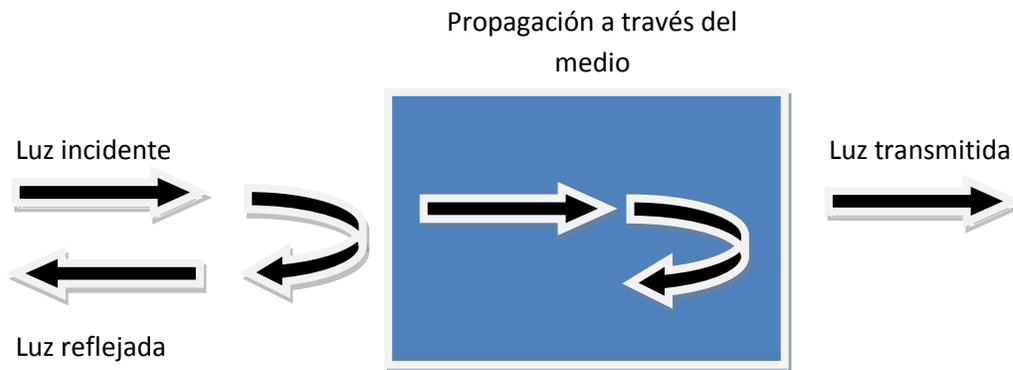


Figura 6.16. Reflexión, propagación y transmisión de un haz de luz incidente en un medio óptico.

La absorción de luz por un medio óptico es cuantificada por el coeficiente de absorción α . Se define como la fracción de la energía absorbida en una unidad de longitud del medio. Si el haz se propaga en la dirección z y la intensidad (energía por unidad de área óptica) en la posición z es $I(z)$, entonces la disminución de la intensidad en un incremento de porción de espesor dz está dado por:

$$dz = -\alpha dz \times I(z), \quad (6.15)$$

integrando se obtiene la ley de Beer:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (6.16)$$

Donde I_0 es la intensidad óptica en $z = 0$. El coeficiente de absorción es una función de la frecuencia. Y la absorbancia o densidad óptica, se puede escribir como

$$O.D. = -\log_{10} \left(\frac{I(l)}{I_0} \right) \quad (6.17)$$

Donde l es la longitud del medio absorbente, y esta ecuación puede relacionarse a la ecuación 6.16,

$$O.D. = \frac{\alpha l}{\log_e(10)} = 0.34\alpha l \quad (6.18)$$

El fenómeno de *dispersión* es el cambio de dirección del haz incidente, al igual que la absorción el haz se atenúa, el haz viaja en todas direcciones en todo el medio, el número de fotones no cambia, la dispersión se dice que es elástica si su frecuencia no cambia e inelástica cuando hubo un cambio en su frecuencia (ver figura 6.17).

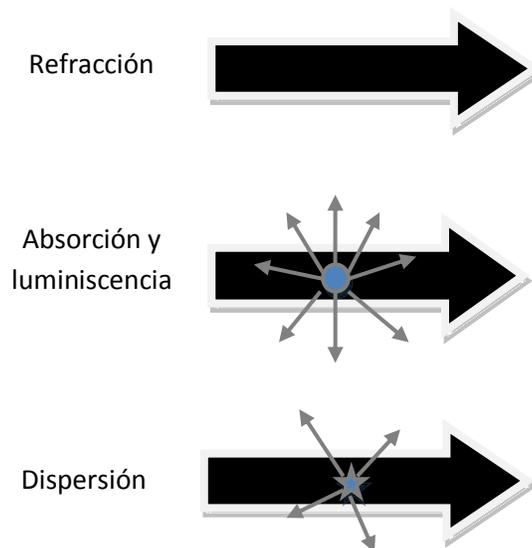


Figura 6.17. Fenómeno que puede ocurrir cuando se propaga un haz de luz a través de un medio óptico.

Los estudios de transmitancia y reflectancia especular usualmente se hacen con un arreglo óptico como el que se muestra en la figura 6.18 (Fox, 2001). En medidas de transmitancia y/o reflectancia, debido a que el material por lo regular emplea un substrato o sustancia como soporte, es necesario restar la señal que propicia el mismo o misma, así como las posibles fluctuaciones térmicas y de intensidad de la lámpara que se pudieran presentar, por ello es que el sistema emplea dos canales de detección.

En este caso, el sistema de la figura 6.18 es empleado para la medida de transmitancia, de acuerdo a la configuración de los dispositivos que allí se muestran. En caso de medidas de reflectancia, la parte de detección se enfocaría a la luz que refleja la muestra, y no aquella que pasa a través de la misma, por ello los dispositivos empleados así como la configuración de los mismos, en la parte del sistema empleado para la detección, es análoga. En ambos casos se observa que la luz proveniente del monocromador se hace pasar a través de un espejo semi-plateado, el cual tiene la función de reflejar el 50 % y dejar pasar el 50 % del 100 % de la luz que en el incide. Lo anterior con el fin de dividir el haz en dos haces "idénticos", lo cual rara vez ocurre, ya que es casi imposible fabricar un espejo con esas características para luz cuya longitud de onda oscile dentro del intervalo de operación, por ejemplo de 200 a 900 nm.

La transmitancia de un material básicamente se registra como se describe a continuación: inicialmente se toma la respuesta espectral del sistema, originada por los instrumentos así como el propio espejo divisor de haz. Esto se hace registrando la luz que llega a ambos detectores cuando los lugares para la muestra y referencia se encuentran vacíos y haciendo una comparación entre las mismas $R(\lambda) = U_m(\lambda)/U_r(\lambda)$, donde $U_m(\lambda)$ es la intensidad registrada en el canal de la muestra y $U_r(\lambda)$ la intensidad en el canal de la referencia. La respuesta espectral obtenida, $R(\lambda)$, se emplea posteriormente para corregir, en el análisis de datos, las diferencias de detección entre el canal de referencia y el de muestra.

Una vez que se tiene la respuesta espectral del sistema, a la cual comúnmente se le denomina línea base, se procede a obtener la transmitancia de un material, para ello se coloca la muestra en el canal de muestra como se indica en el diagrama, así mismo la referencia, en el lugar indicado para la misma. El material por emplear como referencia dependerá de las características de la muestra, esto es, si la muestra es un material en forma de recubrimiento y éste emplea como substrato una lámina de cierto material, “transparente” a luz de longitud de onda dentro del intervalo que se desee medir, entonces la referencia debe ser una lámina del mismo material y de dimensiones semejantes. Esto con el fin de que al momento de registrar la medida se reste la contribución por parte del substrato.

La transmitancia se registra haciendo pasar luz proveniente de la lámpara a través del monocromador, el cual se encarga de seleccionar la luz que se hará incidir en el material y en la referencia, esto dentro del intervalo de longitudes de onda indicado previamente por el operario. La luz que pasa a través de la muestra, $U_m(\lambda)$, es comparada con la que pasa a través de la referencia $U_r(\lambda)$ de tal forma que lo que se tiene como resultado es la razón $S(\lambda) = U_m(\lambda)/U_r(\lambda)$ y con ello la transmitancia $T(\lambda)$ definida como $T(\lambda) = S(\lambda)/R(\lambda)$. El resultado de los cálculos se presenta al operario como un gráfico, donde la abscisa (x) representa el intervalo de longitudes de onda consideradas por él y la ordenada (y) la transmitancia $T(\lambda)$ en unidades porcentuales.

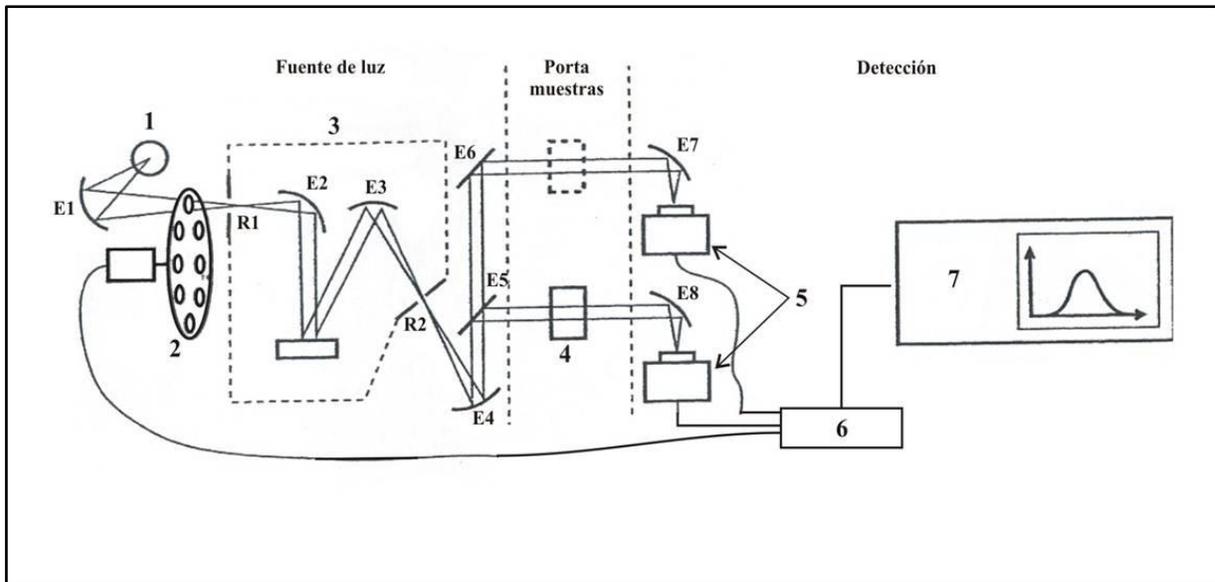


Figura 6.18. Arreglo óptico para estudios de transmitancia y reflectancia especular. 1 Lámpara. 2 Chopper modulador de señal. 3 Monocromador. 4 Muestra. 5 Detectores. 6 Amplificador tipo Lock in. 7. Computadora. Ei Espejos. R1, R2 ranuras.

6.1.4.2 Luminiscencia

La luminiscencia es el nombre general dado al proceso de emisión espontánea de luz por átomos excitados en un material de estado sólido, (Fox, 2001). Un material luminiscente, también llamado fósforo, es un sólido que convierte ciertos tipos de energía en radiación electromagnética sobre y encima de la radiación térmica. Cuando se calienta un sólido a una temperatura en exceso de alrededor de 600°C , emite radiación infrarroja. Esta es radiación térmica (y no luminiscente). La radiación electromagnética emitida por un material luminiscente es normalmente en la región del visible, pero puede ser también en otras regiones espectrales, tales como el ultravioleta y el infrarrojo.

La luminiscencia puede ser excitada por varios tipos de energía. La fotoluminiscencia es excitada por radiación electromagnética (frecuentemente con ultravioleta), cátodoluminiscencia por un haz de electrones energético, electroluminiscencia por un campo eléctrico, triboluminiscencia por energía mecánica (por ejemplo, fricción y molienda), radioluminiscencia rayos-X o rayos- γ , quimiluminiscencia por la energía de una reacción química, etcétera. (Nota: la termoluminiscencia no hace referencia a excitación

térmica, pero para estimulación de luminiscencia la cual fue excitada de manera diferente) (Blasse, 1994).

Antes de hablar del mecanismo por el cual se da la luminiscencia en los materiales, es necesario mencionar que se hace una distinción entre los elementos que conforman el material, es decir, se puede hablar de subunidades que conforman representativamente al material (unidad), como una celda unidad en un cristal. Una de las subunidades es la red huésped y otra sería un ión o activador. Por ejemplo en este trabajo la red huésped es el óxido de hafnio (HfO_2) y el ión activador es el europio (Eu^{3+}).

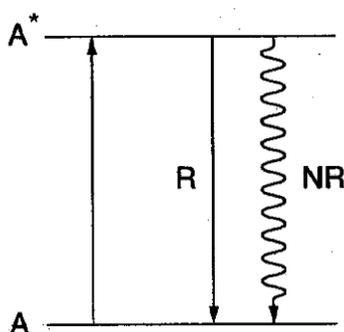


Figura 6.19 Esquema de nivel de energía de un ión luminiscente A, donde el asterisco (*) denota el estado excitado, R el regreso radiativo y NR el regreso no radiativo al estado base (Blasse, 1994).

Los procesos luminiscentes se pueden describir así; primero la radiación excitante es absorbida por el activador hasta subir al estado excitado. De este estado regresa al estado base por emisión de radiación. Esto sugiere que cada ión y cada material muestren luminiscencia. Esto no es el caso. La razón para esto es que los procesos de emisión radiativa tiene un competidor, es decir, el regreso no radiativo al estado base. En ese proceso la energía del estado excitado es usada para excitar las vibraciones de la red huésped, por mencionar alguno, para calentar la red huésped. Para crear materiales luminiscentes eficientes es necesario suprimir este proceso no radiativo, en este proceso la energía del estado excitado se transfiere a la red cristalina en donde se disipa como vibraciones fonónicas y por tanto suprime la emisión de luz, como se muestra en la figura 6.19 (Blasse, 1994).

Las características a ser medidas en este sistema son la distribución de energía espectral (espectro de emisión), y de excitación (el espectro de excitación; que en este simple caso es frecuentemente igual al espectro de absorción), y la razón de las tasas radiativa y no radiativa de regreso al estado base. Lo anterior determina la eficiencia de conversión de nuestro material luminiscente.

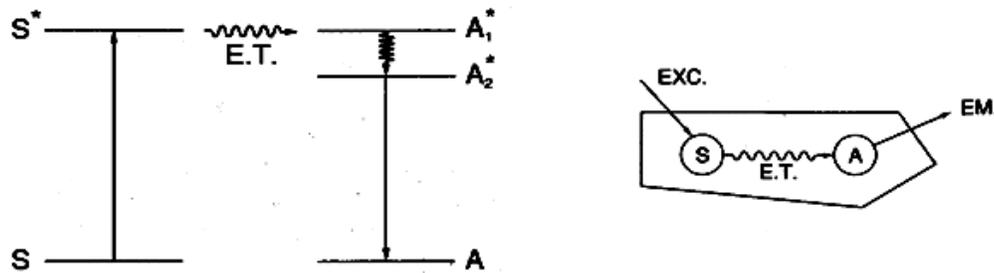
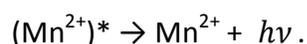
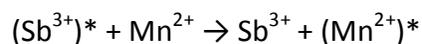
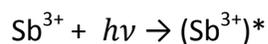


Figura 6.20 Esquema de nivel de energía de un ión luminiscente A, que es asistido por un ión sensibilizador (S) por transferencia de energía (E. T), en donde la transición del ión A_1^* se da de forma no radiativa al estado A_2^* el cual da una emisión radiativa (Blasse, 1994).

En muchos materiales luminiscentes la situación es más complicada como la representada en la figura 6.20, porque la radiación de excitación no es absorbida por el activador. Por ejemplo podemos introducir otro ión en la red huésped. Este ión puede absorber la radiación de excitación y subsecuentemente transferirla al ión activador. En este caso el ión absorbente es llamado sensibilizador. Un ejemplo de este caso se da en la lámpara de fósforo $Ca_5(PO_4)_3F : Sb^{3+}, Mn^{2+}$. La radiación ultravioleta no es absorbida por Mn^{2+} , solamente por el Sb^{3+} . Bajo la irradiación ultravioleta, la emisión consiste en parte de la emisión azul del Sb^{3+} , y en parte de la emisión amarilla del Mn^{2+} . Ya que el ión Mn^{2+} no se excitó directamente, la energía de excitación fue transferida del Sb^{3+} al Mn^{2+} , figura 6.20. Los procesos luminiscentes se pueden escribir como sigue, donde $h\nu$ indica radiación con frecuencia ν y el asterisco el estado excitado:



Esas ecuaciones indican absorción, transferencia de energía y emisión, respectivamente (Blasse, 1994).

La luminiscencia, manifiesta procesos de:

- Absorción (excitación), que en algunos casos toma lugar en el mismo activador, en algún otro ión (sensibilizador) ó en la red huésped.
- Emisión del activador.
- No radiativos al estado base, procesos en los cuales se reduce la eficiencia de la luminiscencia del material, (generalmente disipan calor).
- Transferencia de energía entre centros luminiscentes.

Como se habló antes, la energía proveniente de la fuente de excitación, genera varios procesos tomando en cuenta la manera en la que se da la emisión, pero antes de todo ello ocurre un proceso de absorción de energía por los iones activadores del material y/o sensibilizadores. Para ello es importante enfocarnos en el proceso de absorción y los espectros de absorción. Para obtener el espectro de absorción, es necesario excitar la muestra, normalmente se hace con una fuente de energía de radiación ultravioleta, ó de menor longitud de onda dentro del espectro electromagnético, es decir en un rango de $\lambda < 250$ nm, como H. A. Klasens, pionero en materiales luminiscentes solía decir: “la excitación ultravioleta se compara a golpear una tecla del piano, la excitación con rayos catódicos ó rayos-X se comparan a lanzar el piano a las escaleras”. Los espectros de absorción pueden entenderse usando el diagrama de coordenada configuracional. Este diagrama muestra las curvas de energía potencial de los centros absorbentes como función de la coordenada configuracional. Esta coordenada describe uno de los modos de vibración del centro involucrado. En este modelo se considera un ión metálico como centro en reposo y rodeado de ligantes que se mueven en fase respecto al ión metálico, a este se le llama modo simétrico de extensión ó respiración (symmetrical stretching mode or breathing), una forma de explicar esto se muestra en la figura 6.21 (Blasse, 1994).

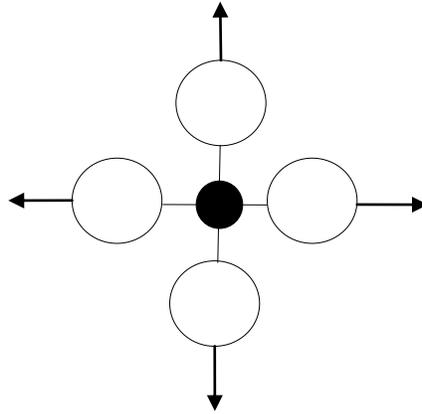


Figura 6.21 Esquema del modo simétrico de extensión vibracional de un ión metálico central, representado por el círculo relleno en negro, enlazado a sus vecinos (ligandos), representados por los círculos sin relleno.

El diagrama de coordenada configuracional grafica la energía E versus la distancia R , ya que R varía durante la vibración. La energía es proporcional a la Ley de Hooke dando como resultado una curva parabólica debido a que se considera que el movimiento vibracional se asume armónico, $F = -k(R - R_0)$, y esta fuerza corresponde a una energía potencial, $E = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2$. Como se muestra en la figura 6.22, donde el mínimo R_0 corresponde al radio de equilibrio del estado base. Este es un problema común en mecánica cuántica que ya está resuelto, $E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu$, donde $v = 0, 1, 2, \dots$ y ν es la frecuencia del oscilador (Blasse, 1994).

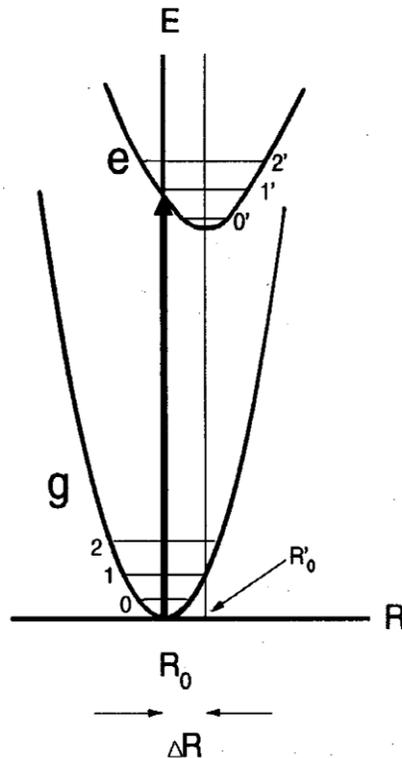


Figura 6.22 Diagrama de coordenada configuracional. Donde g representa el estado base, e representa el estado excitado y R_0 la distancia de equilibrio (Blasse, 1994).

En la figura 6.23, podemos ver que la probabilidad de encontrar el sistema en R_0 es la mayor, debido a que en ese punto $\nu = 0$, es el nivel vibracional más bajo ¿Pero que pasa con los huecos?, pasa exactamente lo mismo pero con diferentes valores de distancia de equilibrio (R_0') y constante de fuerza (k'). Las diferencias se deben a que los estados excitados del enlace químico es diferente a los del estado base (con frecuencia más débiles), con $\Delta R = R_0 - R_0'$. Regresando nuevamente a la absorción óptica con el modelo de coordenada configuracional, consideramos la interacción entre el ión metálico absorbente y las vibraciones de sus alrededores. Y las transiciones electrónicas son sencillamente las transiciones entre las dos parábolas, como las mostradas en la figura 6.22. Y este modelo nos permite considerar la interacción entre los electrones y las vibraciones del centro óptico. Actualmente el valor de $\Delta R = R_0 - R_0'$ es una medida cualitativa de esta interacción (Blasse, 1994).

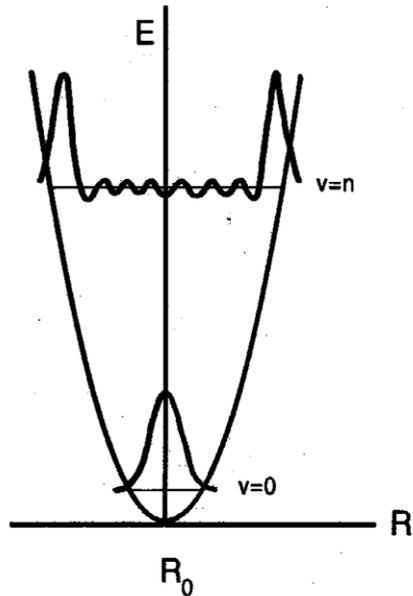
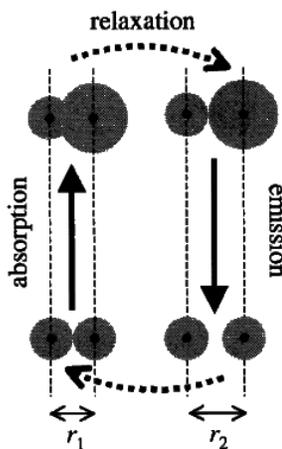


Figura 6.23 Diagrama de las funciones de onda vibracionales para los niveles más bajos ($v = 0$) y más altos ($v = n$) (Blasse, 1994).

En la absorción óptica el centro es promovido de su estado base a un estado excitado. Las transiciones verticales son importantes y la razón es debido a que las transiciones verticales son transiciones electrónicas mientras que los desplazamientos horizontales en este diagrama son nucleares, la distancia R es una distancia internuclear, y como los electrones se mueven mucho más rápido que el núcleo, el núcleo se considera estático con los alrededores, tal como se considera en la aproximación *Born-Oppenheimer*.



Las transiciones entre los niveles acoplados vibracional-electrónico de una molécula se pueden entender mediante el principio *Franck-Condon* (figura 6.24). Este principio establece que las transiciones electrónicas son tan rápidas que el núcleo no se mueve significativamente durante la transición, y este principio se dedujo a partir de la aproximación *Born-Oppenheimer*.

Figura 6.24 Esquema del proceso de absorción y emisión de fotones, según el principio de Franck-Condon (Fox, 2001).

Las transiciones de absorción óptica inician del estado de nivel vibracional más bajo, $\nu = 0$. Por lo tanto la transición más probable ocurre en R_0 donde la función de onda vibracional tiene su valor máximo. La transición terminará en el borde de la parábola del estado excitado ya que es en ese nivel vibracional de estado excitado donde alcanza su amplitud más alta. Esta transición corresponde al máximo de la banda de absorción, ver figura 6.25. Esto también es posible, aunque menos probable, iniciando en valores de R mayores o menores que R_0 . Esto lleva a la banda de absorción porque para $R > R_0$ la diferencia de energía de la transición será menor que para $R = R_0$, y para $R < R_0$ será mayor (Blasse, 1994).

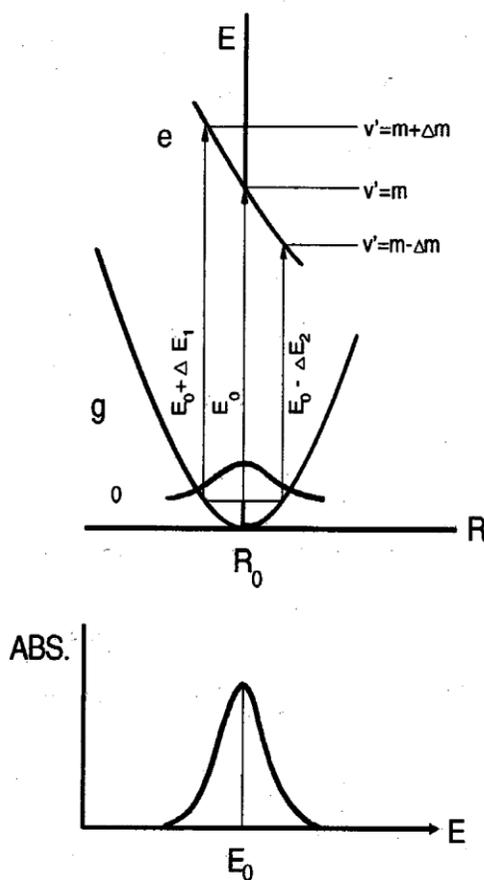


Figura 6.25 Diagrama de transición óptica desde el punto de vista del diagrama de coordenada configuracional (Blasse, 1994).

Si $\Delta R = 0$, las dos parábolas quedan exactamente encima una de otra y la anchura de la banda de transición óptica desvanece: la banda de absorción llega a ser una línea estrecha. Esto muestra que la probabilidad para una transición óptica entre el nivel vibracional $\nu = 0$ del estado base y el nivel vibracional excitado $\nu = \nu'$ es proporcional a

$$\langle e|r|g\rangle\langle\chi_{\nu'}|\chi_0\rangle \quad (6.19)$$

Las funciones e y g representan las funciones de onda electrónicas del estado excitado y el estado base, respectivamente; r es el operador dipolo-eléctrico que conduce o impulsa la transición.; y χ son las funciones de onda vibracional. Para considerar la banda de absorción completa, se hace la suma sobre ν' .

La primera parte de la ec. (6.19) es la matriz electrónica elemental y es independiente de las vibraciones. La segunda parte es el traslape vibracional. El primero da la intensidad de la transición, la última determina la forma de la banda de absorción. Cuando $\Delta R = 0$, el traslape vibracional será máximo para niveles $\nu = 0$ y $\nu' = 0$, ya que las funciones de onda vibracional tienen su máximo en el mismo valor de R , R_0 .

El espectro de absorción consiste de una línea, correspondiente a la transición de $\nu = 0$ a $\nu' = 0$, esta transición se llama transición vibracional-cero o cero-fonón, ya que no son vibracionales.

Entonces si $\Delta R \neq 0$, el nivel $\nu = 0$ tendrá el máximo traslape vibracional con varios niveles $\nu' > 0$, y se observará una banda de absorción ancha. Una banda de absorción más ancha, un valor de ΔR mas grande. La anchura de una banda de absorción nos informa de inmediato qué tan grande es el valor de ΔR (por tanto mayor la diferencia del enlace químico) entre el estado excitado y el estado base. Se suele hacer una distinción para tres situaciones: en $\Delta R = 0$, esquema acoplamiento débil; en $\Delta R > 0$, esquema de acoplamiento intermedio; en $\Delta R \gg 0$, esquema de acoplamiento fuerte. La palabra acoplamiento se refiere al acoplamiento entre los electrones y las vibraciones de los centros considerados. El valor de ΔR mide la fuerza de esta interacción. A más altas

temperaturas, el estado inicial puede ser también con $\nu > 0$, esto da una banda más ancha. No siempre es posible que ocurra una transición óptica entre los estados e y g ya que estos son gobernados por las reglas de selección. A continuación se mencionan dos importantes reglas de selección:

- ☞ Regla de selección de espín, permite transiciones electrónicas entre niveles con estados de espín diferentes ($\Delta S \neq 0$).
- ☞ Regla de selección de paridad, permite transiciones electrónicas (dipolo-eléctrico) entre niveles con la misma paridad; por ejemplo transiciones electrónicas de la capa d , con la capa f y entre las capas d y las capas s .

En sólidos las reglas de selección rara vez se consideran como reglas absolutas. La relajación de las reglas de selección se conecta a funciones de onda aditivas en la original, funciones de onda sin perturbar. Esto puede ser debido a varios fenómenos físicos: acoplamiento espín-órbita, acoplamiento electrón-vibración, términos impar del campo cristalino.

Uno de los fenómenos que ocurren cuando hay una absorción es la excitación del material, como ya se explicó, después de ello se dan otros fenómenos que se deben a un proceso radiativo o no radiativo. Aquí solo se hablará del regreso radiativo al estado base, que se deben a una absorción y emisión del material que ocurren en el centro luminiscente. Una manera de poder entender qué es la emisión, es considerar que es una des-absorción de energía del material, como se muestra en la figura 6.26 en la que solo difieren en su trayectoria, esto se cumple cuando el regreso es radiativo; es decir la absorción-excitación va acompañada de una emisión (Blasse, 1994).

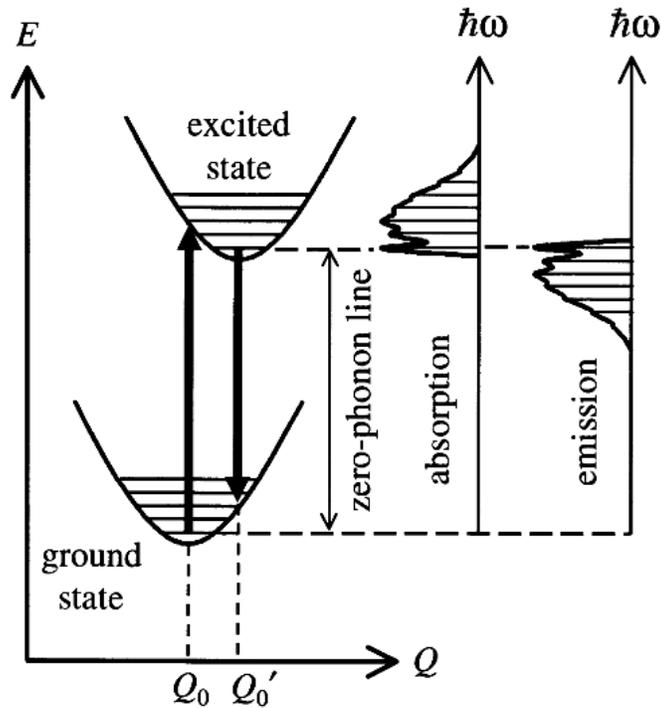


Figura 6.26 Diagrama de coordenada configuracional y la forma de las bandas asociadas de los espectros de absorción y emisión (Fox, 2001).

La absorción de energía lleva a un nivel vibracional alto (estado excitado), el exceso de energía del estado base debido a la absorción de energía (estado excitado), tiende a localizarse en su estado base y es por ello que busca regresar disipando energía a los alrededores. Para describir este proceso, basta con considerar que el núcleo se ajusta a una nueva posición (estado excitado), de tal forma que las distancias interatómicas sean iguales a las distancias en equilibrio, a este proceso se le llama relajación como se muestra en la figura 6.27. Durante la relajación normalmente no hay emisión. Del nivel vibracional más bajo del estado excitado el sistema puede regresar al estado base espontáneamente mediante emisión de radiación. Las reglas para este proceso son las mismas que las descritas para absorción. La diferencia es que la emisión ocurre espontáneamente (en ausencia de un campo de radiación), mientras que la absorción sólo puede ocurrir cuando el campo de radiación está presente. El proceso inverso/reverso de la absorción es la emisión estimulada y no la emisión espontánea (Blasse, 1994).

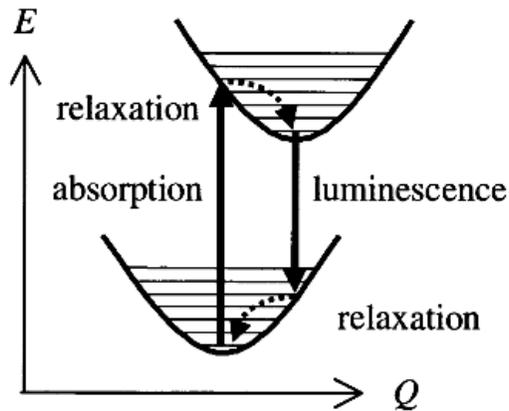


Figura 6.27 Proceso de relajación en el diagrama de coordenada configuracional (Fox, 2001).

La emisión ocurre a un nivel más bajo que el nivel adquirido durante la absorción debido a que una vez que se encuentra en el estado excitado, éste se relaja. En la figuras 6.28 y 6.29 se muestran los espectros de absorción-emisión y excitación-emisión, respectivamente.

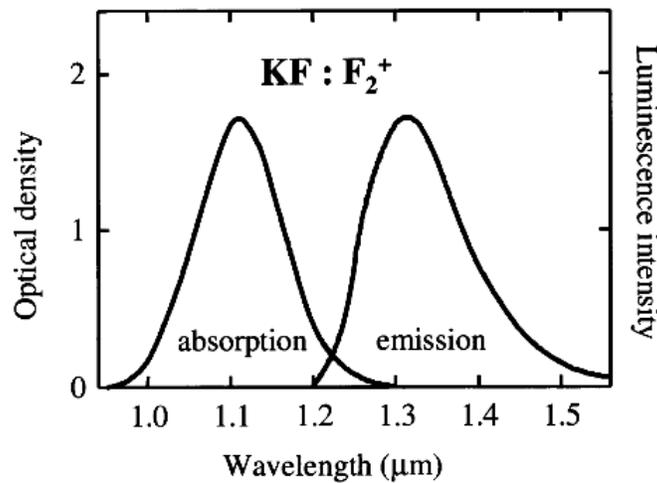


Figura 6.28 Bandas de absorción y emisión de un centro luminescente (Fox, 2001).

La estructura de las bandas son parecidas y es que la absorción y la excitación pueden considerarse ser iguales. La diferencia de energía entre el máximo de la banda de excitación (la más angosta) y el máximo de la banda de emisión se le conoce como

desplazamiento de Stokes. De lo anterior puede deducirse que cuanto mayor sea ΔR el desplazamiento de Stokes también lo será.

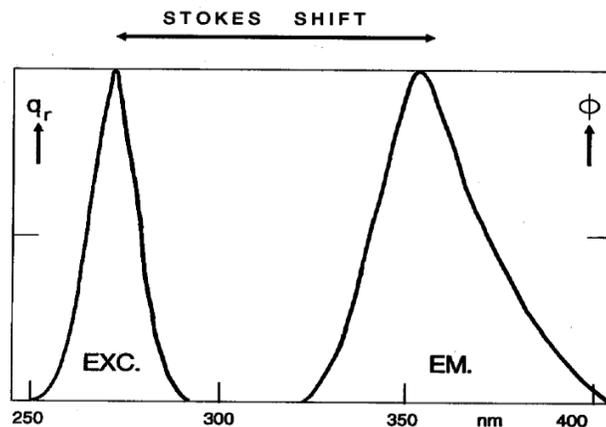


Figura 6.29 Espectro de excitación (absorción) y emisión y el desplazamiento de Stokes (Blasse, 1994).

Si dos parábolas tienen igual constante de fuerza (misma forma), la cantidad de energía perdida en el proceso de relajación es $S h \nu$, donde $h \nu$ es el espacio entre dos niveles vibracionales y S un entero, contante y es llamada contante de acoplamiento Huang-Rhys. El desplazamiento de Stokes aumenta en $2 S h \nu$ (Blasse, 1994).

Los espectros de absorción y emisión, varían de acuerdo al material en estudio y en los materiales que poseen un ión dopante en la red huésped son las bandas de éstos los que exhiben las bandas debido a transiciones electrónicas. Como se explicó al principio de esta sección, en algunos casos el ión dopante es un activador y en su defecto llega a tenerse el caso en el cual también se agrega otro ión que funge como sensibilizador, ya sea para activar o pasivar parcialmente al activador de interés. La red huésped juega un papel importante en los procesos de absorción-excitación y emisión, y esto se ve plasmado en los espectros obtenidos experimentalmente. Por ejemplo, podemos considerar dos redes huésped que contienen el ión Nd como activador: sean BGO y LiNbO₃ las redes huésped como se muestra en la figura 6.30. A pesar de que el ión activador es el mismo en ambos espectros y las transiciones electrónicas son prácticamente las mismas, hay bandas que desvanecen en una y se intensifican en otras y viceversa, esto se debe a la matriz o red huésped en la cual están incorporados los iones Nd.

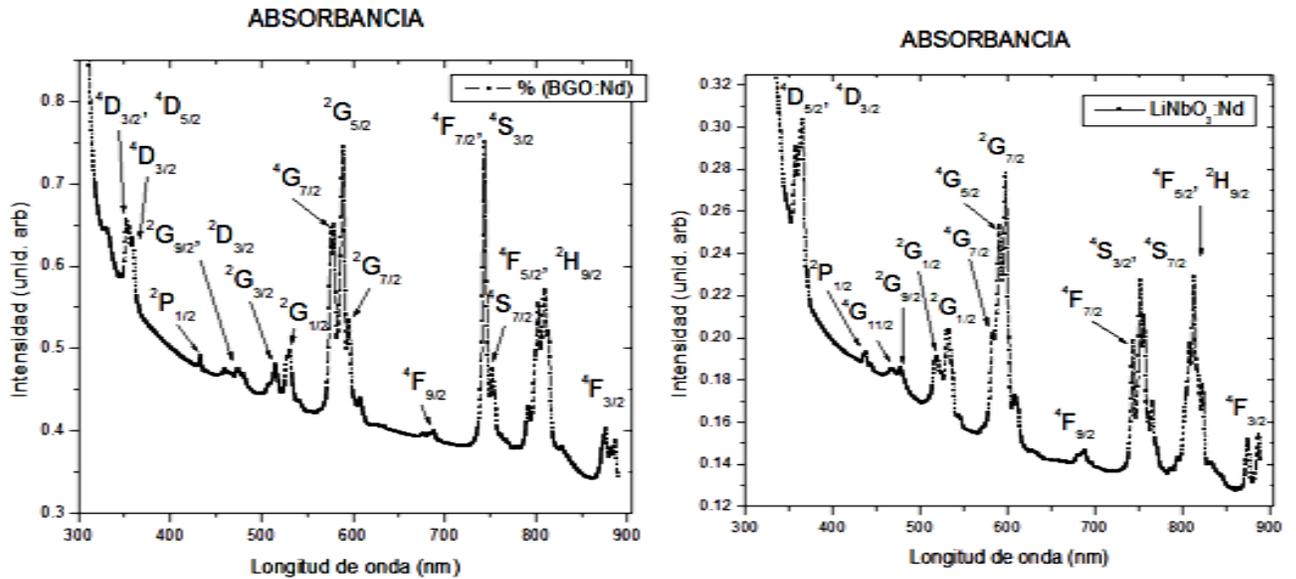


Figura 6.30 Espectros de absorción de Nd en matrices de BGO y LiNbO_3 .

Existen algunas generalidades acerca de posibles factores que propician cambios para diferentes redes huésped:

- ☞ El primer factor es la **covalencia**. El incremento de la covalencia provoca que la interacción entre los electrones se reduzca, ya que ellos se extienden sobre orbitales más amplios. Las transiciones electrónicas entre niveles de energía con una diferencia de energía, la cual se determina por desplazamiento del electrón de interacción a energías más bajas por incremento de la covalencia, esto conocido como efecto nefeleuxética (Blasse, 1994), (14Ma); es decir a valores de covalencia mayores, se tiene que la diferencia de electronegatividad disminuye entre los iones constituyentes y que las transiciones de transferencia de carga entre los iones se desplazan a energías más bajas.
- ☞ El segundo factor responsable por la red huésped en las propiedades ópticas de un ión es el **efecto de campo cristalino**. Es el campo eléctrico en el sitio del ión bajo consideración debido a sus alrededores. La posición espectral de ciertas transiciones ópticas se determinan por la fuerza del campo cristalino, y los iones de metales de transición son los más claros y conocidos ejemplos de ello. El campo cristalino es el responsable de desdoblamiento en ciertas transiciones ópticas,

puede simplificarse de la siguiente manera: diferente red huésped → diferente campo cristalino → diferentes desdoblamientos. Y los centros ópticos pueden servir de prueba al interactuar con los alrededores, debido a los desdoblamientos que se presentan y la simetría del sitio. En vidrio no se dan homogeneidades, ya que todos los centros ópticos difieren de sitio en sitio debido a la ausencia de simetría traslacional. Las bandas de absorción en vidrio son siempre más anchas que la de los cristales sólidos (Blasse, 1994).

El ión al introducirse a la red huésped es el que genera estados electrónicos que no existen en la red huésped, es decir no son intrínsecas de la matriz. Al ión se le conoce también como centro ópticamente activo, debido al desdoblamiento de bandas correspondientes a transiciones electrónicas. Se considera una molécula AB_6 , en la que A es el centro ópticamente activo y se encuentra enlazado a otros seis iones como se muestra en la figura 6.31. Para poder hacer un cálculo, se considera que no hay vibraciones en la red y por tanto la distancia a permanece constante y/o los átomos permanecen en la misma posición en un tiempo promedio de vibración.

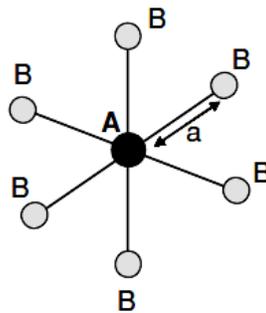


Figura 6.31 Esquema de una estructura octaédrica de un centro óptico A en una matriz B, de la forma AB_6 (García, 2005).

El ión A, experimentará un desdoblamiento de sus niveles de energía debido a la presencia de los iones B produciendo un campo eléctrico; a este campo eléctrico estático se le conoce como efecto del campo cristalino, tal como se describió antes. Ahora bien, para poder calcular los niveles de energía se resuelve la ecuación de Schrödinger.

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad (6.20)$$

donde H representa un Hamiltoniano que incluye las diferentes interacciones de los electrones de valencia en el centro AB_6 y ψ_i las eigenfunciones del centro. Hay dos maneras de resolver la ecuación, que depende en particular del tipo de centro: *teoría del campo cristalino* y *teoría del orbital molecular* (García, 2005).

Teoría del campo cristalino

En la teoría de campo cristalino (campo electrostático), se tiene que son los electrones de valencia los que rodean al ión A y que la carga de los iones B no penetran en la región ocupada por los electrones de valencia y el Hamiltoniano se puede escribir como:

$$H = H_{FI} + H_{CF} \quad (6.21)$$

donde H_{FI} es el *Hamiltoniano* relacionado a *ión libre* A (situación ideal en la que los iones A están aislados como en gas) y H_{CF} es el *Hamiltoniano del campo cristalino*, el cual es una cantidad de interacción de los electrones de valencia de A con el campo cristalino electrostático creado por los iones B, por tanto puede escribirse como:

$$H_{CF} = \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (6.22)$$

donde $eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ es la energía potencial creada por los seis iones B en la posición $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ en coordenadas esféricas del i ésimo ión A. la suma se extiende sobre todos los electrones de valencia (N).

Aplicando la teoría de perturbaciones de mecánica cuántica el término del electrón libre se escribe:

$$H_{FI} = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \quad (6.23)$$

donde H_0 es el Hamiltoniano de campo central (un término que refleja el campo eléctrico actuando sobre los electrones de valencia debido a los núcleos y los electrones de capas internas y externas), H_{ee} es un término que refleja la perturbación debido a las interacciones Coulombianas entre los electrones externos (electrones de valencia), y H_{SO} representa la interacción espín órbita sumada sobre esos electrones.

Una vez que se tienen estas ecuaciones, se procede a tomar condiciones iniciales para poder resolver el Hamiltoniano, y esto parte de tres situaciones que dependen de la comparación del efecto del campo cristalino sobre los tres términos del Hamiltoniano del ión libre, como se muestra a continuación:

- ☞ Campo cristalino débil: $H_{CF} \ll H_{SO}, H_{ee}, H_0$. En este caso los niveles de energía del ión libre A son ligeramente perturbados por el campo cristalino. Las funciones de onda del ión libre se usan como funciones base para aplicar la teoría de perturbaciones, siendo H_{CF} el Hamiltoniano de perturbación sobre los estados $^{2S+1}L_J$ donde S y L son el espín y el momento angular, respectivamente ($J = L + S$). Esto generalmente se aplica para describir los niveles de energía de los iones de tierras raras trivalentes, ya que esos iones de electrones 4f son apantallados por los electrones externos $5s^2 5p^6$. Esos electrones parcialmente blindan el campo cristalino creado por los iones B.
- ☞ Campo cristalino intermedio: $H_{SO} \ll H_{CF} < H_{ee}$. En este caso, el campo cristalino es más fuerte que la interacción espín-órbita, pero es aún menos importante que la interacción entre los electrones de valencia. Aquí el campo cristalino se considera una perturbación en el término $^{2S+1}L_J$. Esta propiedad se aplica en centros de iones de metales de transición en algunos cristales.
- ☞ Campo cristalino fuerte: $H_{SO} < H_{ee} < H_{CF}$. El campo cristalino domina tanto en la interacción espín-órbita como en la interacción electrón-electrón. Este se aplica para iones de metales de transición en algunos entornos cristalinos (García, 2005).

La probabilidad de absorción

El coeficiente de absorción en cada longitud de onda es proporcional a la probabilidad de de transición de la transición en cuestión. La probabilidad P_{if} de inducir una transición óptica de un estado i a un estado f es proporcional a $|\langle \psi_i | H | \psi_f \rangle|^2$ donde ψ_i y ψ_f son las eigenfunciones del estado base y el estado excitado, respectivamente, y H es el Hamiltoniano de interacción entre la luz de incidente ó entrante y el sistema (por

ejemplo, los electrones de valencia y el centro). Se puede asumir que H es una función sinusoidal de tiempo con una frecuencia ω igual a la onda incidente, entonces,

$$H = H^0 \sin \omega t \quad (6.24)$$

La próxima etapa consiste en aplicar la teoría de perturbación dependiente del tiempo básica a nuestro centro simple de dos niveles que está sujeto a esta interacción de variación del tiempo. Después de resolver este problema se llega a la probabilidad de transición P_{if} ,

$$P_{if} = \frac{2\pi}{2\hbar^2} |H_{if}^0|^2 \delta(\Delta\omega) \quad (6.25)$$

donde $H_{if}^0 = \langle \psi_f | H^0 | \psi_i \rangle$ y $\delta(\Delta\omega) = \delta(\omega - \omega_0)$ indica que la transición sólo es posible por una radiación monocromática incidente de frecuencia apropiada $\omega = \omega_0$. Esta función de Dirac δ es físicamente inaceptable, como las bandas ópticas muestran formas definidas. Por tanto debe ser remplazada por la correspondiente función de línea-forma $g(\omega)$, que tiene que ver con el principio de incertidumbre de Heisenberg, acerca del tiempo de vida del estado excitado, y la interacción del fotón-sistema que define un perfil en la banda de absorción y emisión y dicho perfil fue resuelto por Svelto en 1986 con una Lorentziana:

$$g(\nu) = \frac{\Delta\nu/2\pi}{(\nu-\nu_0)^2 + (\Delta\nu/2)^2} \quad (6.26)$$

Si transición es de naturaleza dipolo eléctrico, el Hamiltoniano se puede escribir como $H = p \cdot E$, donde p es el momento de dipolo eléctrico y E es el campo eléctrico de la radiación. El momento dipolo eléctrico está dado por $p = \sum_i e r_i$ donde r_i es la posición el i ésimo electrón de valencia (medido del núcleo de nuestro centro) y la suma es sobre todos los electrones de valencia. Comúnmente solo un electrón cambia de estado considerado en la transición óptica, dado que $r_i = r$ y $E = E(r, t)$.

Ahora asumimos que la longitud de onda de la onda electromagnética es mayor a las dimensiones atómicas. Por lo tanto el rango óptico válido de la longitud de onda más corta es de aproximadamente 200 nm, mientras que las dimensiones atómicas son de alrededor de 0.1 nm. En este caso el campo eléctrico no varía dentro del volumen atómico y por tanto $E \cong E(0, t) = E_0 \sin \omega t$. Entonces tenemos:

$$H_{if}^0 = E_0 \cdot \mu_{if} \quad (6.27)$$

donde E_0 es el valor en el núcleo y

$$\mu_{if} = \langle \psi_f | er | \psi_i \rangle = e \int \psi_f^* r \psi_i dV \quad (6.28)$$

es llamada matriz elemental de momento dipolo eléctrico. Si θ es el ángulo entre E_0 y μ_{if} , el elemento de matriz cuadrado de la ecuación 6.27 es,

$$|H_{if}^0|^2 = E_0^2 |\mu_{if}|^2 \cos^2 \theta \quad (6.29)$$

Y entonces la probabilidad de absorción puede escribirse como,

$$P_{if} = \frac{\pi}{3n\varepsilon_0 c_0 \hbar^2} I |\mu_{if}|^2 \delta(\Delta\omega) \quad (6.30)$$

donde $I = \frac{1}{2} n\varepsilon_0 c_0 E^2$ es la intensidad de la radiación incidente (considerando que es una onda plana incidente), c_0 es la velocidad de la luz en el vacío, n el índice de refracción del medio absorbente y ε_0 la permitividad en el vacío (García, 2005).

De la ecuación 6.28 podemos ver que $\mu_{if} = 0$ siempre y cuando las funciones de onda ψ_i y ψ_f tengan la misma paridad, como consecuencia se tienen contribuciones iguales pero con signos opuestos. Por tanto las transiciones dipolares eléctricas son permitidas cuando $\mu_{if} \neq 0$, esto es, cuando las funciones de onda ψ_i y ψ_f son de paridad opuesta. Esto es conocido como *regla de selección de Laporte*, y la paridad de un estado está dada por $(-1)^l$, siendo l el número cuántico orbital (Blasse, 1994).

Durante este apartado sólo se ha hablado de transiciones debido a un dipolo eléctrico, sin embargo sabemos que en su mayoría un dipolo eléctrico induce un dipolo magnético o viceversa, aunque las transiciones dipolo magnéticas sean más débiles que las transiciones dipolo eléctricas. Cuando una transición radiativa está prohibida por un proceso dipolo eléctrico, se puede deber a un proceso dipolo magnético. Los procesos de transición dipolo magnética siempre son permitidas entre estados con la misma paridad y prohibidos entre paridad distinta, ya que el momento dipolo magnético es siempre par.

Podemos hacer un resumen de las reglas de selección para otros órdenes de interacción, tales como electrón-electrón y espín-orbita:

- ☞ Para términos ^{2S+1}L (estados donde el espín total S y el momento angular orbital L son buenos números cuánticos), las transiciones permitidas son $\Delta S = 0$ y $\Delta L \neq 0$.
- ☞ Para estados $^{2S+1}L_J$ (estados donde $J = L + S$ es un buen número cuántico), la regla de selección es $\Delta J = \pm 1, 0$ pero $J = 0 \rightarrow J = 0$ está prohibido (García, 2005).

Iones de tierras raras

Las tierras raras son estudiadas y aplicadas en materiales luminiscentes, debido a esta propiedad de que tienen emisión luminiscente en la toda región del visible. Un cristal perfecto por sí solo no tiene propiedades luminiscentes fuertes sólo el hecho de poseer defectos en su estructura o un ión dopante y ópticamente activo es el que genera estados localizados que inyectan niveles de energía en el gap de la red huésped (cristal). Los RE_2O_3 (óxidos de tierras raras, RE por sus iniciales en inglés) tienen niveles de energía en toda esa región del visible, aproximándose al blanco. Existen algunos conocidos como colores oscuros por ejemplo los óxidos de praseodimio y terbio, esto debido a que son una mezcla de óxidos de estos iones en sus estados de oxidaciones trivalentes y tetravalentes, (Blasse, 1994).

Estos niveles de energía que dan la propiedad de emitir luz como comúnmente llamamos a la radiación electromagnética de la región visible se debe a que las tierras raras poseen su capa $4f$ semillena y además esta capa se encuentra rodeada por capas $5s^2$ y $5p^6$ llenas que apantallan la capa $4f$; estos iones son llamados en ocasiones paramagnéticos. Entre los iones de tierras raras se tienen iones divalentes, trivalentes y tetravalentes que poseen algunas pequeñas diferencias en el llenado de sus niveles como por ejemplo el $Ce^{3, 4+}$ y Gd^{3+} (cerio y gadolinio, respectivamente) quienes incorporan una subcapa $5d$ antes de seguir el llenado de la capa $4f$, (Blasse, 1994).

Iones de tierras raras trivalentes

Los iones de tierras raras son un grupo de elementos bastante estudiados que incluso existe un diagrama que representa esquemáticamente una aproximación de los niveles de energía de las transiciones electrónicas de los iones que van de niveles altamente energéticos a su estado base. Este diagrama es conocido como Diagrama de Dieke y solo se aplica para iones de tierras raras trivalentes donde los electrones de valencia son los responsables de las transiciones ópticas debido a su capa semillena $4f^n$ que varía de 1 a 13 ya que si $n = 0$ o $n = 14$ la capa estaría llena y por tanto no se tendrían posibilidades de que

ocurran transiciones. En la tabla 6.2 se muestran 13 iones de tierras raras trivalentes y n que representa el número de electrones en la capa $4f^n$.

Tabla 6.2 Número de electrones (n) en iones de tierras raras trivalentes.

Ión	n
Ce ³⁺	1
Pr ³⁺	2
Nd ³⁺	3
Pm ³⁺	4
Sm ³⁺	5
Eu ³⁺	6
Gd ³⁺	7
Tb ³⁺	8
Dy ³⁺	9
Ho ³⁺	10
Er ³⁺	11
Tm ³⁺	12
Yb ³⁺	13

Los electrones de la capa $4f^n$ son blindados por el efecto de apantallamiento de las capas $5s$ y $5p$, esto estrictamente relacionado con el efecto de campo cristalino débil que se describió anteriormente ya que al estar llenas estas capas la interacción con el cristal es débil o poco probable. Mientras que hablando de la capa $4f^n$ se caracterizan estos elementos por ser paramagnéticos lo que indica que tienen una influencia de la interacción espín-órbita, por tanto el campo cristalino tendrá una influencia menor en los niveles de energía de los iones que provocarán un desdoblamiento de energía menor que las transiciones del estado excitado al estado base. Esto puede verse en el diagrama de Dieke en la figura 6.32.

El espectro de los iones de tierras raras es aproximadamente igual a los del ión libre además entre las mismas tierras raras hay similitudes debido a que los espectros se toman bajo las mismas condiciones, la elaboración del diagrama de Dieke se basó en tomar el espectro de absorción de los iones de tierras raras trivalentes en una solución de LaCl_3 . En el diagrama de Dieke se muestra la energía de los estados para los iones de tierras raras en la solución de LaCl_3 , donde la amplitud de las barras representa la energía debido al efecto de campo cristalino y las barras representan el nivel de energía del estado excitado y el desdoblamiento de subniveles de energía para regresar al estado base. Sin embargo las transiciones entre niveles $f \rightarrow f$ son de paridad prohibida, por tanto no

debería darse las transiciones, a pesar de ello se dan debido a que se traslapan estos orbitales con otros orbitales, por lo general con orbitales 5d donde estos se caracterizan por transiciones de transferencia de carga, algunos espectroscopistas dicen que las transiciones permitidas $4f \rightarrow 5d$ (permitidas) ayudan e intensifican las transiciones $4f \rightarrow 4f$ (prohibidas).

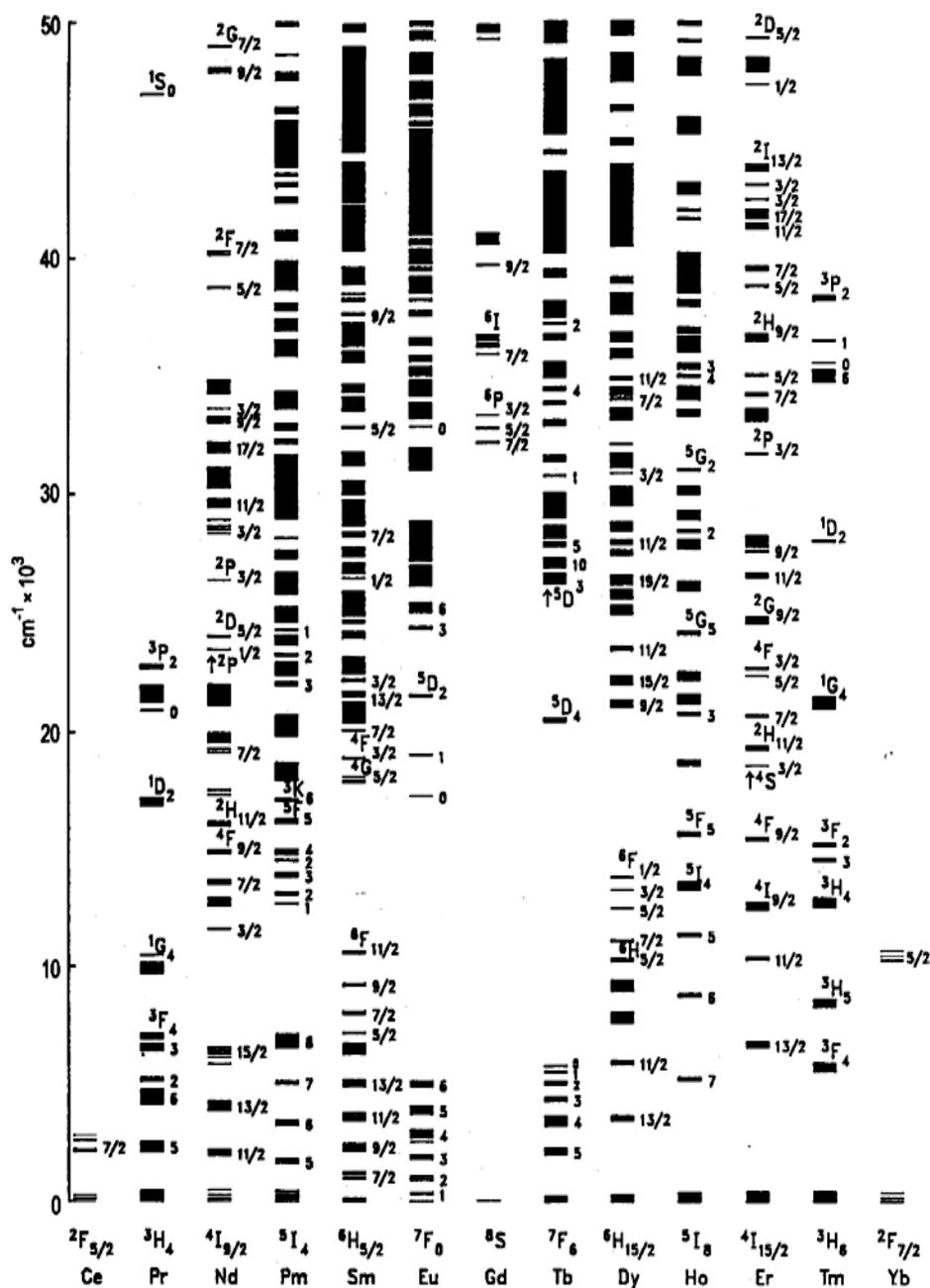


Figura 6.32 Diagrama de Dieke, niveles de energía para los iones de tierras raras, (Blasse, 1994).

Para poder visualizar mejor el uso del diagrama de Dieke basta con ver la figura 6.33 en donde se tiene un espectro de emisión de iones Eu^{3+} en una matriz de LiNbO_3 y los estados responsables de las bandas haciendo uso del diagrama de Dieke. Las bandas se encuentran ubicadas en cierta longitud de onda que son inversamente proporcionales a la energía, ahora bien se busca la energía correspondiente en el diagrama de Dieke para ver el estado excitado y los desdoblamiento de los subniveles al estado base, responsables de la emisión en las bandas en el espectro de emisión.

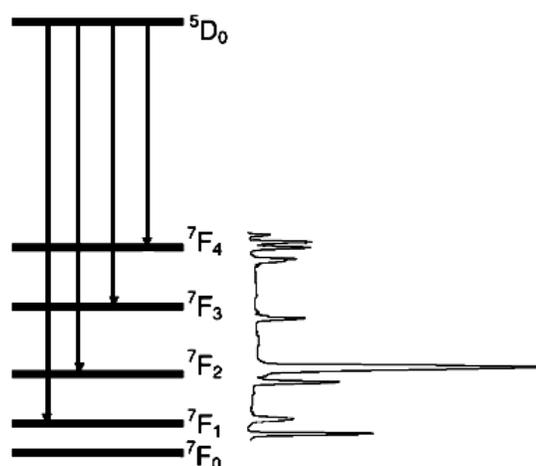


Figura 6.33 Estado excitado, desdoblamiento de los subniveles de energía y su relación con las bandas en el espectro de absorción-emisión, (García, 2005).

Como podrá notarse tanto la figura 6.32 como la figura 6.33 utilizan siempre una notación (por ejemplo, 7F_0) que los espectroscopistas llaman “término”, son términos espectroscópicos que indican el estado electrónico de los electrones en un átomo. Esta nomenclatura data desde que se descubrieron los números cuánticos. Fue Pauli con el principio de exclusión quien finalmente completó la cuarta etiqueta para un átomo multielectrónico. Los términos o símbolos son una abreviatura de los números cuánticos que describen un átomo, antes de especificar como se trabaja con la simbología, es necesario recordar algunos conceptos que describen al átomo en la configuración electrónica como es llamada por lo químicos. Esta configuración es como el nombre, apellido y dirección de un átomo y describe brevemente a continuación:

$n \rightarrow$ número cuántico principal

$l \rightarrow$ número cuántico de momento angular orbital (azimutal)

$m_l \rightarrow$ número cuántico de momento angular magnético

$m_s \rightarrow$ número cuántico de momento angular del espín

Estos conceptos aunque parecen sencillos ahora, fueron el resultado de varios trabajos acerca del átomo de hidrógeno, desde la cuantización de la energía, posteriormente el trabajo sobre el desdoblamiento de niveles de energía desarrollado por Zeeman, después el físico estadounidense Kronig ya había concebido la idea de un momento de espín sin embargo Pauli la consideraba “una idea ridícula”, que años más tarde los estudiantes Goudsmit y Uhlenbeck demostraron cuando llegaron a la conclusión de que el momento angular intrínseco solo podía deberse al espín. Posteriormente Pauli resolvió el problema (Beiser, 2003). Los conceptos descritos antes se emplean para orbitales atómicos, en cambio cuando se hace referencia en espectroscopia sobre átomos multielectrónicos, se optó por utilizar mayúsculas para referirse a estados. *Sharp* ($S \rightarrow P$) indica forma, *principal* ($P \rightarrow D$) indica principal, *diffuse* ($D \rightarrow F$) indica difuso y *fundamental* ($F \rightarrow D$) indica fundamental. Después de la letra “F” se sigue todo el abecedario excepto “J”. Para poder ver de una forma más sencilla veamos la tabla 6.3.

Tabla 6.3 Denominación de orbitales atómicos y estados atómicos.

Nombre del orbital	s, p, d, f, g, h, i, ...
<i>l</i> momento angular orbital	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6
Estado	S, P, D, F, G, H, I, ...
<i>L</i> momento angular orbital	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6

El estado L se considera un número cuántico que indica el estado que tiene una relación con el estado atómico l . Y

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2 \dots, |l_1 - l_2|$$

El momento angular orbital a lo largo de un eje dado puede escribirse como

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, 0, \dots, -L$$

Por lo tanto de lo anterior podemos ver que tenemos $2L + 1$ valores de M_L y entonces podemos escribirlo en términos del estado atómico, como:

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + \dots + m_{l_n}$$

En el caso del número cuántico del espín total, éste es la suma de los espines atómicos

$$S = \sum_i s$$

Y al igual que el momento angular orbital se puede escribir la suma del momento angular del espín, como:

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} + \dots + m_{s_n}$$

De aquí también tenemos que hay $2S + 1$ valores de M_S

El momento angular total considera la interacción del momento angular orbital y el momento angular del espín y ambos son vectores, el vector resultante es el momento angular total denominado como j :

$j = l + s$ y se puede escribir también,

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$$

El número de valores disponibles J cuando $L > S$ será igual a $2S + 1$, lo cual es llamado la multiplicidad del estado, en cambio cuando se tiene $L < S$ la ecuación anterior se trunca. Todo tiene un significado físico y un enfoque químico, el hecho de toda esta simbología de términos esté bien establecida indica el trabajo que se hizo durante años y puede profundizarse más, por lo tanto para los alcances de este trabajo sólo se enfocará en poder utilizar esta simbología de términos espectroscópicos para poder entender mejor el

uso del diagrama de Dieke. En el ejemplo que se tenga una transición de un orbital 1s del hidrogeno a un orbital 2p la transición se representa como sigue:

$${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$$

$${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$$

Debido a que $s = \pm \frac{1}{2}$, y tenemos que para un átomo de hidrógeno en su estado base $L = 0 = S$, $J = L + S = 1/2$ y $2S + 1 = 2$ sustituyendo en el término general ${}^{2S+1}L_J$ se tienen los términos de la izquierda de las flechas, mientras que los términos a la derecha de las flechas son las transiciones permitidas por las reglas de selección del estado $L = 1 = P$, cuando se tiene $2S + 1 = 1, 2, 3, \dots, n$ se les conoce como singulete, duplete, triplete, etc., y se debe a la multiplicidad y se rige por la segunda regla de Hund (Huheey, 1993).

Centros de color

Como ya se ha mencionado antes, algunos materiales se dopan con la finalidad de obtener propiedades que la matriz por sí misma no posee. Después de hablar de espectros de emisión y absorción ya puede hablarse de los centros de color que puede decirse que son entre otros los sitios ópticamente activos y/o sensibilizadores. A manera de estudiar los comportamientos luminiscentes de estos sitios es que se realizan los espectros de absorción y emisión de la red huésped y del ión dopante con la finalidad de conocer su emisión intrínseca y posteriormente ver como el ión modifica o no esta emisión (García, 2005).

En una gran cantidad de trabajos se reporta luminiscencia en materiales debido a tierras raras donde hacen uso del diagrama de Dieke, en dicho diagrama se grafica los distintas tierras raras lantánidas trivalentes como función de la energía y sus transiciones, que en este apartado no sé hablará de ello. Este diagrama es una estimación de las transiciones de estas tierras raras en una solución acuosa.

Pero ¿qué son los centros de color? Una forma rápida y fácil de entender este concepto o idea es considerar una matriz o red huésped que posee defectos de red como vacancias o defectos intersticiales algunos debido a la incorporación de un ión o iones dopantes o por defectos de la red durante su crecimiento. Comúnmente los centros de color se explican con una estructura de compuestos iónicos como los halogenuros alcalinos por ejemplo el cloruro de sodio como se muestra en la figura 6.34 donde se alterna la carga positiva y negativa del catión y anión, respectivamente. F representa el centro de color (F, viene de Farbe que en alemán significa color), (García, 2005).

Como se muestra en la figura 6.34 se presentan 4 casos, en estos se tiene un electrón atrapado en la red por un campo eléctrico debido al efecto de campo cristalino como ya se habló antes, en el caso de F solo hay un electrón atrapado; mientras que en F_A , el círculo rojo señala que además del electrón se tiene un catión distinto a los demás cationes que conforman la red; en F_2 se tienen dos electrones atrapados como segundo vecino y así como ese se pueden tener 3, 4 etc., en F_2^+ se muestra que un de los electrones de F_2 fue removido y dejó un hueco, señalado con el círculo en color azul. Estos son algunos de los posibles arreglos que se pueden presentar en un cristal, ahora bien este arreglo dará diferentes bandas en los espectros de absorción y emisión.

Los espectros obtenidos dependen en gran medida también de la concentración de ión dopante y su método de incorporación del ión mismo, en ocasiones se mencionan dos métodos llamados: coloración aditiva e irradiación, el primero se obtiene por calentamiento del cristal en una atmósfera rica en vapor alcalino por lo que se tendrá un exceso de metal alcalino (cationes) y por tanto para mantener la neutralidad se generarán vacancias de aniones al enfriar, éstas vacancias actúan como huecos que atraen electrones. El segundo método se da por esas mismas vacancias aniónicas pero en este caso la fuente es por irradiación de rayos ultravioleta, rayos-X, rayos- γ o por electrones, (García, 2005).

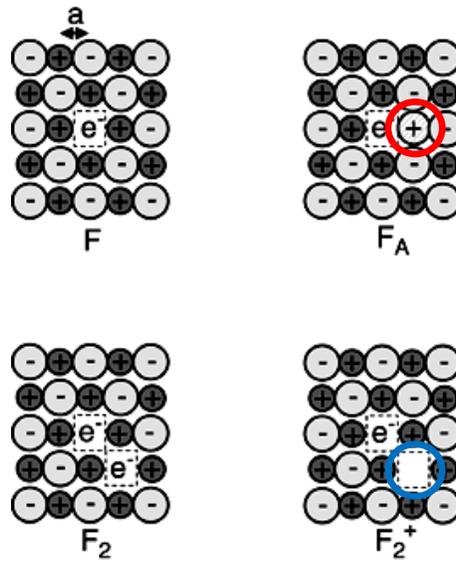


Figura 6.34 Esquema de un centro de color en un cristal por ejemplo para la estructura del cloruro de sodio, NaCl, (García, 2005).

Una aproximación para la estimación de los niveles de energía es la de considerar el electrón en una caja, solución muy conocida en mecánica cuántica.

6.1.4.3 Aspectos importantes de Foto y Cátodoluminiscencia

El fenómeno luminiscente en un material se manifiesta cuando al suministrar energía a dicho material éste libera parte de la energía absorbida en forma de radiación electromagnética. Comúnmente se considera la radiación electromagnética liberada dentro del intervalo del cercano ultravioleta al cercano infrarrojo del espectro electromagnético. Cuando el proceso luminiscente ocurre gracias a que el material ha sido excitado con luz, comúnmente de alta energía, se denomina *foto-luminiscencia* y *cátodo-luminiscencia* cuando se emplean electrones altamente energéticos.

Un *semiconductor* es un sólido con la capacidad de comportarse como conductor y dieléctrico, la movilidad de los electrones de valencia de un semiconductor es muy sensible a cambios de temperatura. Con el aumento de la temperatura los electrones de valencia incrementan su energía cinética logrando incluso “vencer” la atracción de sus núcleos y escapar, convirtiéndose en electrones de conducción. Para lograr que los electrones de valencia se conviertan en electrones de conducción se requiere de energía la cual puede darse en forma de calor (térmica), luz (electromagnética), o haciendo incidir partículas en forma acelerada. Cuando un electrón de la capa de valencia gana energía permitiéndole emigrar, el núcleo queda cargado positivamente por la ausencia del electrón, a la ausencia de electrón(es) se le llama hueco(s) o vacancia electrónica. Al par electrón libre-hueco se le conoce como excitón. Un electrón de valencia (de carga negativa) que se convierte en un electrón libre al escapar de su orbital atómico “siente” una fuerza atractiva de su hueco (de carga positiva), que le impide migrar como un electrón de conducción, obligándolo a regresar a su órbita original, con lo cual pierde la energía cinética ganada, emitiéndola al espacio en forma de radiación electromagnética (luminiscencia). La energía de la luz emitida es igual a la energía que pierde el electrón de valencia durante la recombinación con un hueco. En la mayoría de los semiconductores esta energía corresponde a luz en la región visible del espectro, y muchas veces puede observarse a simple vista debido a que en un semiconductor llegan a ocurrir miles de millones de procesos de recombinación de electrones y huecos (Herrera, 2008).

En un semiconductor la energía requerida para que un electrón de valencia pase a ser un electrón de conducción se conoce como brecha de energía y esta se explica con la estructura de bandas. En la estructura de bandas, la banda de valencia corresponde a los valores de energía de los electrones de valencia y la banda de conducción a los valores de energía de los electrones libres. La brecha de energía se representa como una distancia (región prohibida, vacía) entre la banda de valencia y la de conducción. Esta región prohibida surge del ordenamiento geométrico de los átomos y los electrones de valencia. Un semiconductor puede presentar valores de energía en la región prohibida que se deben a defectos cristalinos e impurezas. Los defectos cristalinos y las impurezas de los semiconductores actúan como verdaderas trampas en el movimiento de los electrones. La luminiscencia de tipo banda a banda (gap directo) en un semiconductor se observa solamente en materiales de alta pureza, ya que cuando el material tiene impurezas con niveles de energía dentro de la brecha de energías prohibidas del material (gap indirecto), estos atrapan los electrones y/o huecos, y la recombinación de estos se da vía sus niveles de energía, pudiendo ser de manera radiativa (fotones) o no radiativa (fonones). Para las impurezas, el valor de su sección transversal para captura de portadores de carga depende si es una impureza eléctricamente neutra o cargada positiva o negativamente. A grosso modo se puede asumir que el valor está dado por su sección transversal atómica, el cual es de casi dos órdenes de magnitud mayor que la sección eficaz de recombinación radiativa en un semiconductor de gap directo, por lo que la recombinación electrón-hueco es más probable vía los niveles de la impureza que mediante la transición banda a banda.

6.1.4.3.1 Espectroscopia Fotoluminiscente

La propiedad fotoluminiscente de las películas se estudiaron a través de dos tipos de medidas a las que se les denominan, comúnmente, espectro de absorción (excitación) y espectro de emisión del material.

El sistema para realizar fotoluminiscencia se muestra en la figura 6.35, éste opera según sea la medida que se desee realizar. Para el espectro de excitación se fija el monocromador de emisión a una determinada longitud de onda y se hace variar el

monocromador de excitación dentro de un intervalo de longitudes de onda previamente establecido, esto con el fin de irradiar la muestra con luz de diferentes longitudes de onda y ver con que eficiencia cada una de ellas propicia que ésta emita luz de longitud de onda igual a la considerada para el monocromador de emisión. Como resultado se tiene un gráfico donde la abscisa (x) representa el intervalo de longitudes de onda consideradas para el monocromador de excitación y la ordenada (y) la intensidad relativa en unidades arbitrarias para cada una de las longitudes de onda. Para obtener el espectro de emisión se fija el monocromador de excitación a una determinada longitud de onda y se hace variar el monocromador de emisión dentro de un intervalo de longitudes de onda previamente establecido, esto con el fin de ver el tipo de luz, de las diferentes longitudes de onda consideradas, que compone la emisión del material cuando a éste se le irradia con luz de una longitud de onda fija. En este caso, como resultado se tiene un gráfico donde la abscisa (x) representa el intervalo de longitudes de onda consideradas para el monocromador de emisión y la ordenada (y) la intensidad relativa en unidades arbitrarias para cada una de las longitudes de onda.

La fuente de excitación puede variar, por lo regular se emplea una lámpara de Xenón de alta potencia que permite excitar la muestra con luz de longitudes de onda mayores a 260 nm y una lámpara de deuterio para longitudes de onda menores.

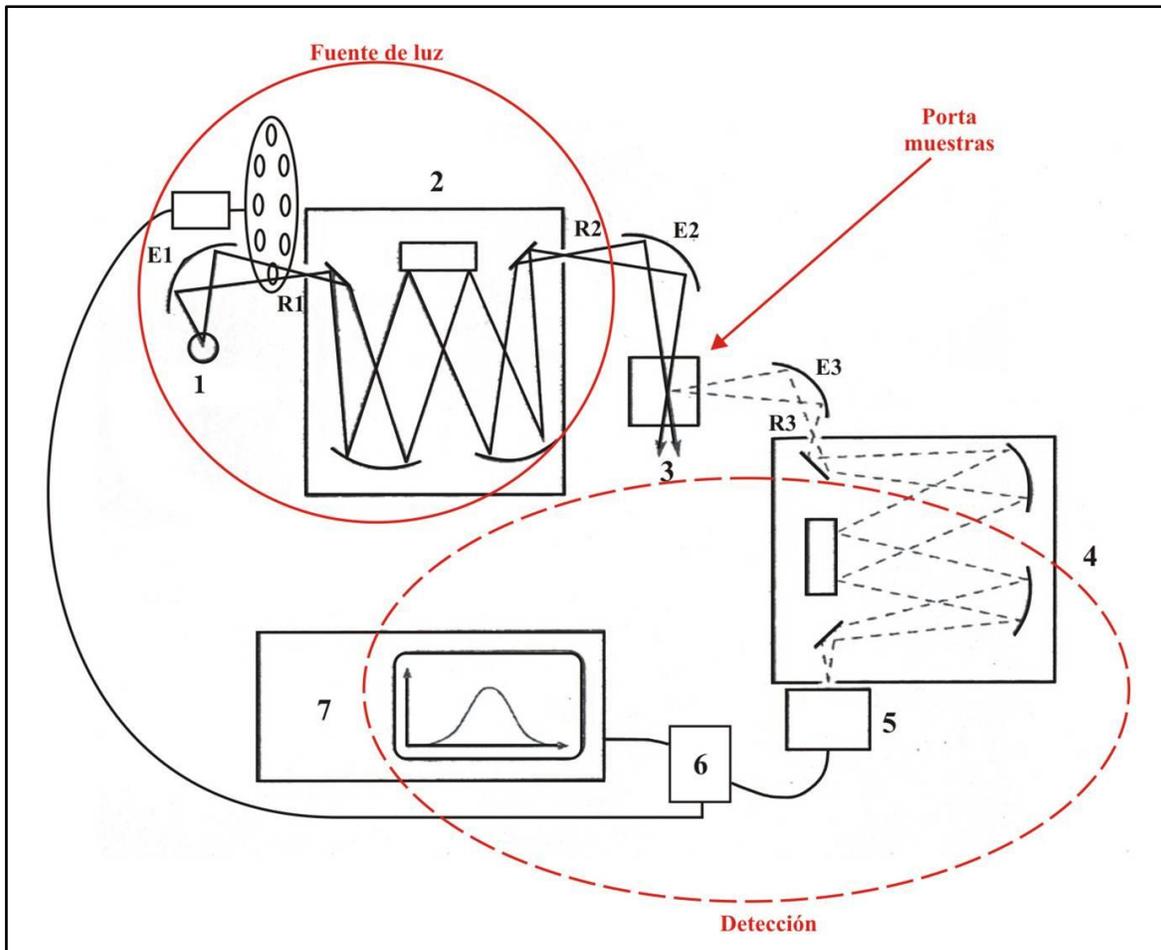


Figura 6.35 Arreglo óptico empleado para hacer espectroscopia fotoluminiscente. 1. Fuente de excitación. 2. Monocromador de excitación. 3. Porta muestras. 4. Monocromador de emisión. 5. Detector. 6. Amplificador tipo Lock-in. 7. Computadora. E1 Choper modulator de señal. E1, E2 y E3 espejos. R1, R2, R3 y R4 ranuras (slits).

Aunque cada vez es más frecuente, dependiendo de la infraestructura que se tenga a disposición, obtener el espectro de emisión empleando una de las líneas de algún tipo de láser como fuente de excitación, si ese es el caso, entonces no se requiere de un monocromador de excitación y, en la mayoría de los casos, la modulación de la señal se hace con una señal proveniente del láser, obviando en ese caso el uso del chopper. Además, para enfocar el haz del láser sobre la muestra se emplea una lente.

6.1.4.3.2 Espectroscopia cátodoluminiscente

La luminiscencia en los semiconductores se puede describir generalmente en términos de recombinación de pares de electrón-hueco. Esto puede involucrar transiciones entre los estados en la banda de conducción o de valencia y en la brecha de banda debido a donadores y aceptores. En sólidos la luz es emitida como resultado de estados de transiciones electrónicas de mecánica cuántica diferentes en energía, menores de 1 eV a varios eV. El espectro de emisión luminiscente se puede dividir en 1) intrínseca, fundamental o emisión de borde y 2) extrínseca, activada, o emisión característica. La luminiscencia intrínseca se manifiesta a temperatura ambiente como una banda de energía Gaussiana con picos de intensidad de energía de fotón $h\nu_p \cong E_g$, debida a la recombinación de electrones y huecos a través de la brecha de energía fundamental que también es una propiedad intrínseca del material. Esta banda de emisión de borde, se deriva esencialmente de la transición de la banda de conducción a la banda de valencia, producida por el inverso del mecanismo responsable de la absorción fundamental de borde. La recombinación de pares electrón-hueco (excitón) se ve acompañada de emisiones de un fotón y un fonón. Las transiciones pueden ser directas e indirectas. Las transiciones directas ocurren cuando el mínimo de la banda de conducción coincide con el máximo de la banda de valencia con la misma dirección del vector de onda \mathbf{k} como se muestra en la figura 6.36a; las energías obtenidas en esta brecha son mínimas. Cuando el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia no coinciden con la dirección del vector de onda \mathbf{k} se dice que es una transición indirecta (ver figura 6.36b; las energías en la brecha son mayores debido a que se genera la luminiscencia tipo excitón.

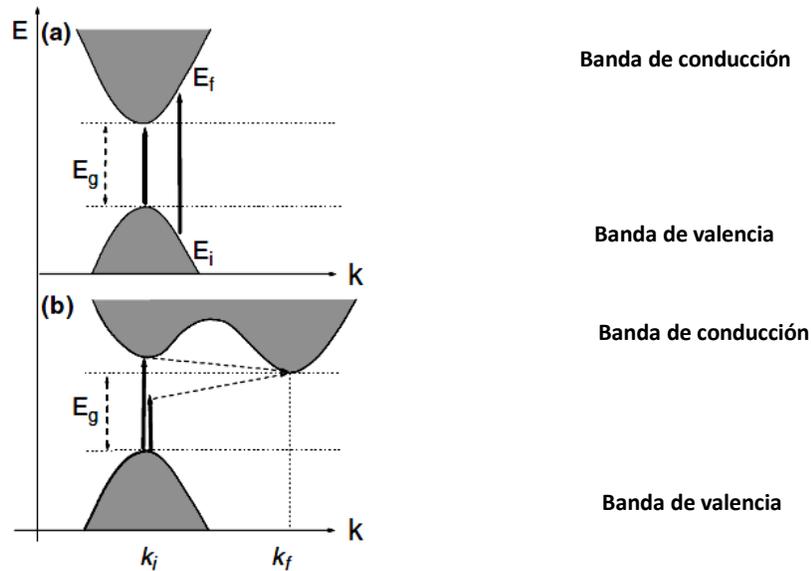


Figura 6.36 a) Transición de brecha de energía directa, b) transición de brecha de energía indirecta, entre estados de energía inicial E_i y final E_f , para transiciones indirectas se requiere de la participación de un fonón (E_{ph}). (García, 2005).

En el fenómeno de luminiscencia cuando se emplea una fuente de electrones para excitar un material, la energía del haz incidente de electrones juega un papel fundamental. De esta energía depende que la excitación de los electrones de valencia puedan alejarse del núcleo atómico y pasar a la banda de conducción, pasar a ser electrones libres y generar el par electrón hueco. Es claro que cuando el haz de electrones incide en el material los electrones que se encuentran en la superficie del material podrían ser desprendidos dejando un hueco cuando la energía del haz sea grande. En el caso en el que la energía no sea suficiente para desprender el electrón se transfiere energía a otros átomos y se manifieste en forma de fotones. Existen niveles de energía en la brecha de banda, la brecha de banda de energía es propia de los materiales, cuando un material tiene alta pureza comúnmente se observa que hay solo un nivel de energía, este nivel corresponde a la distancia entre la banda de conducción a la banda de valencia. En la actualidad se juega con esta propiedad utilizando coactivadores para generar estados de energía dentro de la banda de conducción y la banda de valencia, obligando a los electrones a generar los pares electrón-hueco. Cuando un electrón se mueve de la banda de valencia hacia la

banda de conducción deja un hueco, que es un espacio cargado positivamente por la ausencia del electrón. El electrón al no contar con la libertad total que la banda de conducción ofrece se ve atraído por el hueco; durante esta permanente interacción se generan los fotones ya que son caídas instantáneamente por la interacción electrón-hueco, figura 6.37. Los coactivadores son impurezas en los materiales que por lo general son iones metálicos que debido a su poca estequiometría permite la inyección de huecos. Otro tipo de coactivador son los defectos de la estructura cristalina, ya sea por vacancias, átomos sustitucionales, dislocaciones, intersticios (Yacobi, 1990).

Como se mencionó en el apartado de propiedades ópticas, existe la dispersión elástica e inelástica de una radiación electromagnética al interactuar con un material. La dispersión elástica de electrones por el núcleo de los átomos, los cuales son parcialmente apantallados para desacelerar a los electrones, esto se puede analizar con el modelo de Rutherford.

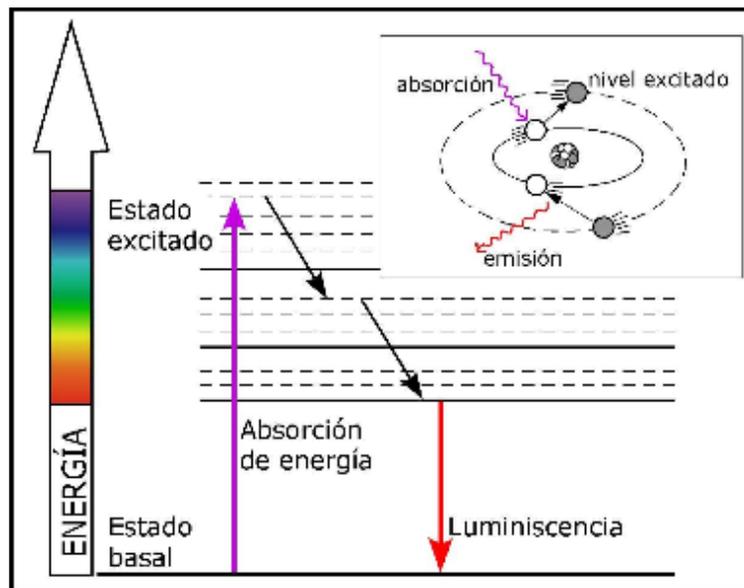


Figura 6.37 Diagrama energético para la luminiscencia. La absorción de energía provoca la excitación de un activador hacia niveles energéticos mayores y con esto ocurre la emisión de luz.

La dispersión total relativística de Rutherford en una sección transversal está dada por:

$$\sigma = (5.21 \times 10^{-21}) \left(\frac{Z}{E}\right) \frac{4\pi}{\delta(\delta+1)} \left(\frac{E+m_0c^2}{E+2m_0c^2}\right)^2 \quad (6.31)$$

donde Z es el número atómico del átomo dispersor, E la energía de los electrones en keV, δ parámetro de apantallamiento,

$$\delta = (3.4 \times 10^{-3}) \left(\frac{Z^{0.67}}{E}\right) \quad (6.32)$$

La corrección relativística se puede ignorar para energías menores de 50 keV. A mayores energías, la corrección es significativa y por tanto debe ser aplicada. El modelo de Rutherford es mayormente preciso para energía de electrones de 20-50 keV, para sólidos de bajo número atómico e intermedios. El modelo de Mott es una alternativa adecuada cuando se trabaja con energías >20 keV y número atómico mayor en sólidos. En la dispersión inelástica se puede describir por la expresión de Bethe como la razón de pérdida de energía por segmento de distancia S en el sólido recorrida en el sólido:

$$\frac{dE}{dS} = -2\pi e^4 N_A \left(\frac{\rho Z}{EA}\right) \ln\left(\frac{1.66E}{J}\right) \quad (6.33)$$

Donde e es la carga electrónica, N_A el número de Avogadro, ρ densidad, A peso atómico, E energía del electrón, J potencial de ionización. El promedio de energía por interacción está dado por

$$J = (9.76Z + 58.5Z^{-0.19}) 10^{-3} \text{ keV} \quad (6.34)$$

Los procesos de interacción inelástica resulta en una amplia variedad de señales de usos en un instrumento de electrón de prueba: emisión de electrones secundarios, generación de pares electrón-hueco, cátodoluminiscencia, rayos-X característicos, electrones Auger, efectos térmicos, incluyendo señales electroacústicas (ondas térmicas). El electrón incidente se somete una serie de eventos de dispersión elástica e inelástica en el

material. Como resultado de la dispersión en el material, la trayectoria original de los electrones es aleatoria. El rango (Gruen) de penetración de electrones es una función de la energía del haz de electrones E_b ,

$$R_e = \left(\frac{k}{\rho}\right) E_b^\alpha \quad (6.35)$$

donde ρ es la densidad del material, k depende del número atómico del material y es también una función de energía, α depende del número atómico y de E_b .

Una diferencia fundamental entre CL y PL (cátodoluminiscencia y fotoluminiscencia, respectivamente) es que, mientras un fotón genera solo un par electrón-hueco, un electrón de 20 keV puede generar miles de pares electrón-hueco en el volumen de excitación, el cual normalmente es de varias micras de diámetro. El factor de generación (número de pares electrón-hueco generados por el haz de electrones incidentes) está dado por:

$$G = E_b \frac{(1-\gamma)}{E_i} \quad (6.36)$$

donde E_b es la energía del haz de electrones, E_i es la energía de ionización (energía requerida para la formación de un par electrón-hueco) y γ representa la pérdida fraccional de energía de un haz de electrones debido a los electrones retrodispersados. La energía de ionización E_i está relacionado al gap del material, $E_i = 2.8E_g + M$ donde, $0 < M < 1$ eV dependiendo del material, y es independiente de la energía del haz de electrones (Yacobi, 1990).

La espectroscopia cátodoluminiscente es semejante a la fotoluminiscente, en ambos casos el sistema de detección es el mismo, sólo que en el caso de cátodoluminiscencia, la excitación se hará con electrones altamente energéticos. Para ésto se emplea una cámara de vacío la cual tiene acoplada un cañón de electrones, ver figura 6.38.

La excitación de la muestra se realiza de la siguiente manera ref: (12Ju1): se abre la compuerta de la cámara (5), la muestra de interés se coloca dentro de la cámara (6), se enciende la fuente de poder del haz de electrones (7), se realiza el vacío en la cámara mediante una bomba de vacío acoplada al conducto de vacío (2), se incrementa el voltaje del tubo de electrones y una vez que se evidencie la presencia del haz de electrones, éste

se enfoca sobre la muestra por medio del soporte que permite su movimiento bidimensional (3), posteriormente se colima con la lente magnética, monocromador (4) y finalmente se varia el voltaje de aceleración y la corriente del haz de electrones con la fuente de poder (7), según se requiera.

La emisión por parte de la muestra se recoge mediante un arreglo óptico o haciendo uso de una fibra óptica de cuarzo, para ser llevada a la zona de detección para ser analizada y obtener el espectro de emisión correspondiente.

La emisión cátodoluminiscente de una muestra también es usual que se colecte en dentro del microscopio electrónico (a una presión menor o igual a 10^{-5} Torr) mediante un arreglo óptico de lentes, o mediante una fibra óptica de cuarzo. La señal óptica se transporta a un detector de luz, que suele ser un foto-diodo o un tubo foto-multiplicador, para ser cuantificada.

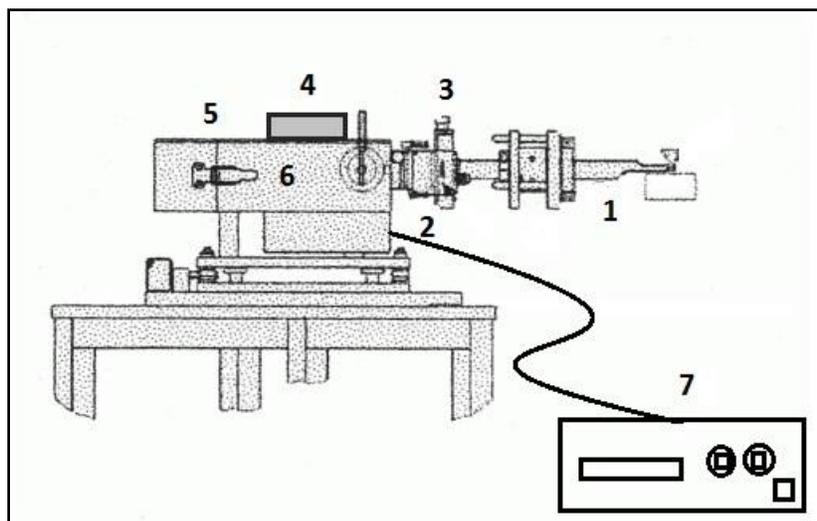


Figura 6.38 Equipo de cátodoluminiscencia. (1) Guía de onda, (2) Lente de vacío, (3) Soporte que permite su movimiento bidimensional X, Y, (4) Monocromador, (5) Compuerta de la cámara, (6) Cámara, (7) Fuente de poder.

6.2 Síntesis de películas delgadas.

6.2.1 Técnica para la síntesis de las películas delgadas

Existen una gran variedad de métodos de síntesis de películas delgadas, de acuerdo al tipo de material a depositar y de la utilidad para la que se desean fabricar. Una propiedad que siempre se busca en la obtención de películas delgadas al igual que en los materiales en forma de polvo es la de minimizar los costos de producción. Lo anterior lleva a la búsqueda de técnicas o métodos alternativos para obtener este tipo de películas a menor costo. De acuerdo a la literatura se encuentra la evaporación asistida por un haz de electrones (Yamaguchi, 2004), depósito térmico reactivo (Thilakan, 1997), depósito por vapor químico (Gaskell, 2011), (Maruyama, 1991), sol gel (Kim, 1999), y rocío pirolítico, (El Hichou, 2004). Con las cuales se han obtenido resultados razonablemente buenos, comparados con los obtenidos por la técnica convencional de erosión catódica, (Cho, 2002) y epitaxia de haces moleculares, (Perednis, 2005).

Los métodos de depósito de películas delgadas se clasifican como físicos y químicos. Los métodos físicos a menudo se les conoce como técnicas frías y por dar ejemplo de ellas, tenemos a: depósito por vapor físico (PVD), ablación láser, epitaxia de haces moleculares (MBE) y erosión catódica; mientras que los métodos químicos comprenden: depósito por vapor químico (CVD), epitaxia de capas atómicas (ALE), rocío pirolítico, sol-gel, donde los cuatro últimos emplean una solución precursora (Perednis, 2005).

6.2.1.1 Rocío Pirolítico Ultrasónico

El proceso de rocío pirolítico se considera una técnica de depósito de películas delgadas y gruesas, de polvos y en general recubrimientos cerámicos. Los costos de proceso son relativamente bajos debido a que no emplea sistemas de vacío. Durante años se ha utilizado esta técnica en la industria del vidrio y en la producción de celdas solares. El proceso de rocío pirolítico consiste de un atomizador, una solución precursora, un sustrato caliente, y controlador de temperatura. Hay comúnmente dos tipos de atomizadores: 1) chorro de aire (el líquido se expone a una corriente de aire), 2)

ultrasónico (el líquido es expuesto a frecuencias ultrasónicas que producen longitudes de onda cortas), en ambos casos se puede aplicar un campo eléctrico si se desea, ver figura 6.39.

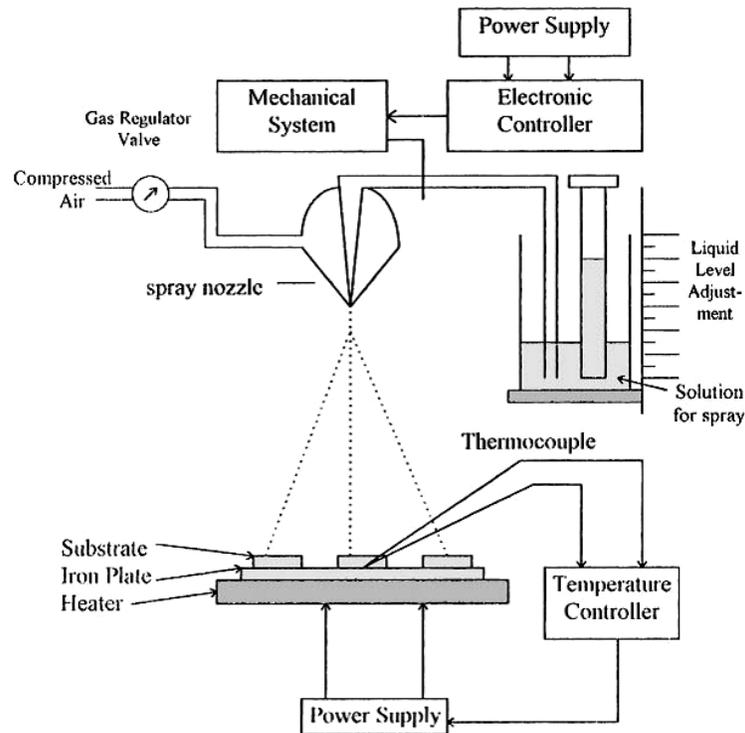


Figura 6.39 Esquema de un sistema que emplea la técnica de rocío pirolítico (Patil, 1999).

Existen algunos parámetros en el depósito que influyen en las propiedades de las películas. Por ejemplo, cuando el rocío de una solución de una sal metálica en la superficie del sustrato cae en forma de gota, se distribuye en el sustrato caliente en forma de disco, y esta distribución depende del momento y volumen de la gota así como de la temperatura del sustrato. La película se va conformando de discos sobrepuestos hasta llegar a un espesor en particular, ver figura 6.40 (Perednis, 2005).

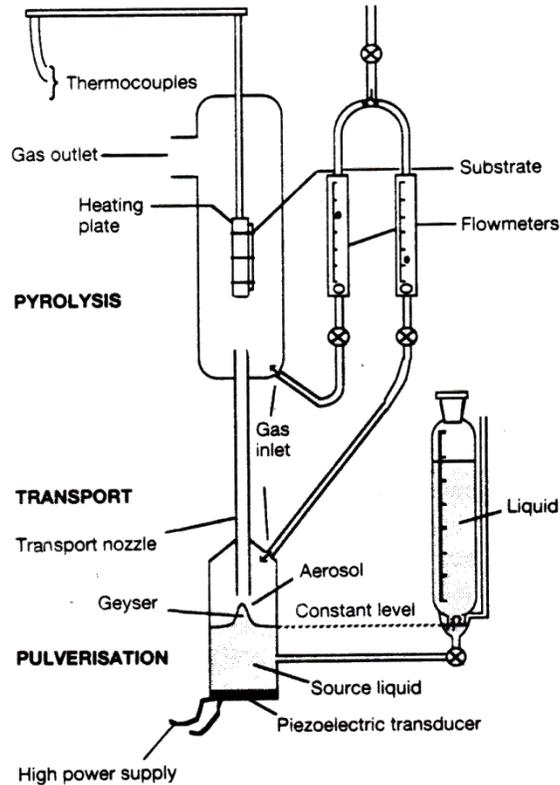


Figura 6.40 Esquema del proceso de rocío pirolítico ultrasónico.

Efecto de la temperatura

La temperatura es un parámetro de suma importancia en el depósito de las películas, ya que éste está presente en la generación del aerosol, el transporte del aerosol al substrato y en el mismo substrato, en este último sobre todo. La temperatura de depósito no se ve afectada por la temperatura de generación del aerosol. La temperatura influye en la formación de la estructura cristalina y en la orientación preferencial de la misma, en algunos casos ésta también influye en la superficie y/o morfología de la película, manifestando grietas o microporos.

Efecto de la naturaleza solución precursora

La solución precursora es otra variable importante, ya que en ella se tiene la sal (solute), solvente y la concentración de ambas, incluso en algunos casos se agrega un ácido que ayuda a la disociación en iones o la unión entre ellos que favorece la reacción pirolítica. La

morfología de las películas y la adherencia dependen de la solución precursora, es decir de los reactivos empleados. El pH de esta también influye en la tasa de crecimiento de las películas. La solubilidad del soluto en el solvente es otro factor que debe tenerse en cuenta durante la preparación de la solución precursora.

Procesos de depósito del precursor

Como se habló en unas líneas atrás, comúnmente hay tres tipos de atomización y esta se elige de acuerdo al material a depositar, el tamaño de la gota y tasa de generación de ellas es lo que dará el éxito del depósito.

Transporte del aerosol

La influencia de las fuerzas en el aerosol determina la trayectoria y evaporación de las gotas. Algunas de las fuerzas implicadas son gravitacional, eléctrica, termoforética y de Stokes. En algunos casos estas fuerzas pueden provocar que el aerosol precipite antes de llegar al sustrato y no permita una adherencia en el mismo o se formen compuestos no deseados. Es importante también hacer una buena selección del gas de arrastre del aerosol hacia el sustrato, si este es inerte o participa en la reacción, del flujo de éste y la posible humedad que porte. En los casos en los que se emplea aire, se corre el riesgo de que contenga una fracción de agua; también otro factor es la razón de los átomos que componen el gas de arrastre, por ejemplo en el mismo aire, cuando se trata de aire filtrado extraseco, no se tiene un control del oxígeno implicado en la reacción.

Depósito del precursor

Durante esta etapa, ocurren muchos procesos, tales como evaporación de solventes, generación de gases residuales, producto de la reacción pirolítica, distribución de las gotas, etc. Existe un mecanismo propuesto por Viguie y Spitz que describe cuatro posibles procesos que pueden ocurrir, en la figura 6.41 (Perednis, 2005) se muestra esquemáticamente y se explica en la tabla 6.4 (Peláez, 2010).

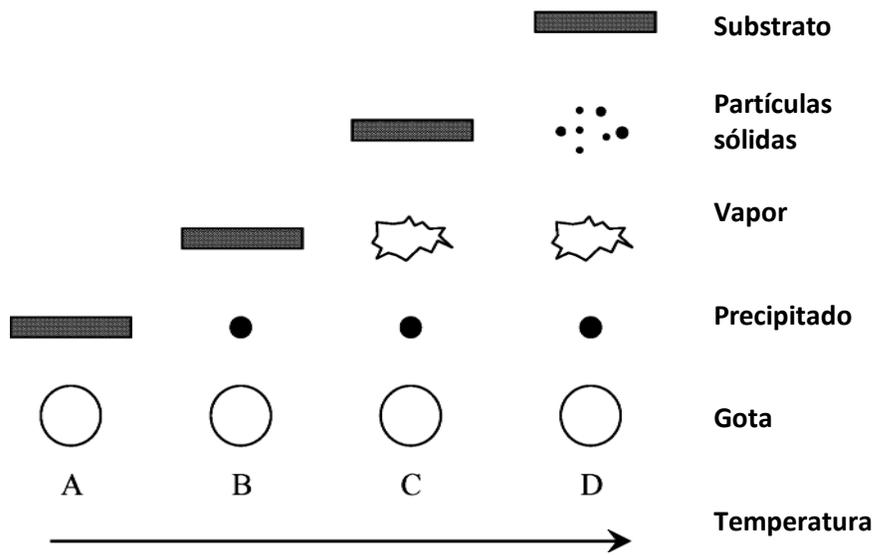


Figura 6.41 Descripción esquemática de los procesos de depósito con el incremento en la temperatura del sustrato.

Tabla 6.4 Descripción de los mecanismos propuestos por Viguie y Spitz en el depósito de películas.

Descripción	Mecanismo			
	A	B	C	D
Proceso	La temperatura del substrato es baja por lo que las gotas del aerosol llegan a la superficie del substrato aún en forma líquida, el solvente se evapora dejando un precipitado seco finamente dividido.	Al aumentar la temperatura del substrato, el solvente se evapora antes de que la gota alcance la superficie, el precipitado cae en la superficie donde ocurre su depósito.	La temperatura es lo suficientemente alta para que ocurran una serie de eventos, en primer lugar el solvente de las gotas se evapora a medida que se acerca al substrato, enseguida el precipitado se sublima difundándose hacia la superficie del substrato donde ocurre una reacción química en fase heterogénea gas-sólido dando el producto final.	La temperatura es muy alta por lo que el vapor precipita, debido a que reacciona antes de llegar al substrato, produciéndose un polvo fino que se deposita en la superficie del substrato.
Tamaño de gota	Se tiene una amplia región del tamaño de gotas que produce el rompimiento de las gotas grandes sobre el sustrato		Se tiene una región estrecha de tamaños de gotas. Las gotas de tamaño reaccionan bajo las mismas condiciones de temperatura.	Gotas muy finas que reaccionan química-mente antes de llegar al substrato.
Características del proceso	La adherencia es muy mala, podría mejorarse al someter las películas a tratamientos térmicos pero las propiedades ópticas se verían afectadas.		Excelente adherencia y alta calidad óptica sin necesidad de aplicar tratamientos térmicos posteriores.	La adherencia es muy mala.

6.2.2 Limpieza de los sustratos a utilizar en el depósito de películas.

Las películas fueron preparadas sobre sustratos previamente desengrasados en solución de detergente (Branson GP) en una lavadora ultrasónica (Branson 1510), enjuagados varias veces con agua de-ionizada (18 M Ω) en ultrasonido, alcohol etílico y finalmente se contenían en un recipiente sumergidos en alcohol etílico y cuidadosamente cerrados para evitar contaminación.

Se utilizaron tres tipos de sustratos con características acordes a los análisis de caracterización a realizar. Se emplearon sustratos de vidrio porta objetos Corning 7059 de 25 mm x 75 mm y (0.8 - 1.1) mm de espesor, cortados en trozos de (1 X 1.5) cm². También se emplearon sustratos de obleas de silicio y cuarzo con las mismas dimensiones de área.

6.2.3 Preparación de las soluciones precursoras

Red huésped – HfO₂

El reactivo precursor utilizado para el óxido de hafnio (HfO₂) fue acetilacetonato de hafnio Hf(CH₃COCHCOCH₃)₄ ó (C₂₀H₂₈O₈Hf) en polvo, con peso molecular (P. M.) = 574.93 g/mol y grado de pureza 97 %, marca Alfa Aesar.

Se utilizaron dos solventes de forma separada, primeramente se utilizó alcohol etílico (CH₃CH₂OH) con P. M. = 46.07 g/mol, pureza de 99.7 %, marca Fermont y posteriormente dimetilformamida HCON(CH₃)₂, con P. M. = 73.10 g/mol y grado de pureza 99.9% de la marca J. T. Baker. Finalmente se optó por sólo utilizar dimetilformamida para preparar las soluciones precursoras y depositar las películas.

1. Se preparó una mezcla con 4 grs. de acetilacetonato de hafnio (0.006958 moles de acetilacetonato de hafnio) y 200 ml de etanol en un matraz Erlenmeyer mezclándose continuamente con un agitador magnético.
2. Se preparó una solución (0.006958 moles de acetilacetonato de hafnio), disolviendo 4 grs. de acetilacetonato de hafnio en 200 ml de dimetilformamida en un matraz Erlenmeyer mezclándose continuamente en un agitador magnético.

Red huésped ópticamente activa – HfO₂:Eu³⁺

Los reactivos precursores utilizados para el óxido de hafnio ópticamente activo con Europio (HfO₂:Eu³⁺) fueron acetilacetonato de Hafnio (C₂₀H₂₈O₈Hf) en polvo, con las características descritas en la preparación de la red huésped, y acetilacetonato de europio Eu(CH₃COCHCOCH₃)₃XH₂O en polvo, con P. M. = 449.29 g/mol y grado de pureza 99.9%, marca Alfa Aesar.

Se utilizó como solvente dimetilformamida HCON(CH₃)₂, con P. M. = 73.10 y grado de pureza 99.9 % de la marca J. T. Baker.

Se prepararon soluciones al 1.25%, 2.5%, 5%, y 10 % en volumen de acetilacetonato de europio en relación al acetilacetonato de hafnio.

1. Para preparar la solución al 10 % en volumen de Eu respecto al Hf, se disolvieron 4 g. de acetilacetonato de hafnio en 200 ml de dimetilformamida en un matraz Erlenmeyer y una vez disuelta a esta solución se agregó 0.003474 g. de acetilacetonato de europio, hasta disolver mediante agitación magnética.
2. Para preparar la solución al 5 %, en otro matraz se tomaron 100 ml de la solución al 10 % y a esta solución se agregó 100 ml de dimetilformamida y 2 g. de acetilacetonato de hafnio para obtener una solución al 5 %, en total se tienen 200 ml de la solución al 5 %.
3. Para preparar la solución al 2.5 %, se tomaron 100 ml de la solución al 5 % en otro matraz y a éste se le agregó 100 ml de dimetilformamida y se agregaron 2 g. de acetilacetonato de hafnio.
4. Para preparar la solución al 1.25 %, se tomaron 100 ml de los 200 ml de la solución al 2.5 % en otro matraz y se agregó 100 ml de dimetilformamida y se agregaron 2 g. de acetilacetonato de hafnio.
5. De forma individual se preparó una solución al 7.5 %, disolviendo 4 g. de acetilacetonato de hafnio en 200 ml de dimetilformamida en un matraz Erlenmeyer y agregando 0.002605 g. de acetilacetonato de europio.

6.2.4 Parámetros de síntesis de películas de HfO₂ y de películas de HfO₂:Eu³⁺

- ✓ Temperatura: Como se describió en la sección anterior, uno de los parámetros que se varió durante el depósito de las películas fue la temperatura de reacción (Tr) que fue de 350, 400, 450 y 500 °C para las películas de HfO₂ a manera de ver la evolución como función de la temperatura. Las películas de HfO₂:Eu³⁺ sólo se depositaron a 400 y 450 °C, debido a que en estas películas se buscó ver el efecto en las propiedades ópticas morfológicas y estructura cristalina como función de la concentración de europio.
- ✓ Concentración: Se depositaron películas con la solución de acetilacetonato de Hf al 0.03479 M, así como también las películas con las soluciones preparadas de 1.25%, 2.5%, 5%, y 10 % en volumen de Eu respecto al Hf.
- ✓ Tiempo de depósito: en las películas de HfO₂ el tiempo de depósito fue de 8 minutos y en las películas de HfO₂:Eu³⁺ éste fue de 16 minutos.
- ✓ Flujo de gas de arrastre: éste fue de 6 litros por minuto para ambas películas.

6.2.5 Sistema de RPU utilizado en la síntesis de las películas de HfO₂ y de películas de HfO₂:Eu³⁺

El sistema de aparatos usados para implementar el proceso de pirólisis es relativamente sencillo y bastante barato. Esencialmente este consiste en dos zonas independientes (ver figura 6.42), conectadas por una manguera de transporte-boquilla (4): humidificador (1) y el reactor pirolítico ó cama de estaño (2). El rocío generado en la primera zona, es arrastrado por un gas (3) a través de la boquilla (4) a la segunda zona, donde se lleva una reacción pirolítica en un substrato caliente (8). El producto de la reacción pirolítica es un material en forma de película o polvo, cuya composición, adherencia y morfología dependen de las condiciones experimentales del depósito. Ambas zonas se pueden desmontar por completo para propósitos de limpieza. Una de las ventajas que hace el proceso tan simple, es el hecho de que la técnica de Rocío Pirolítico no hace uso de sistemas de vacío.

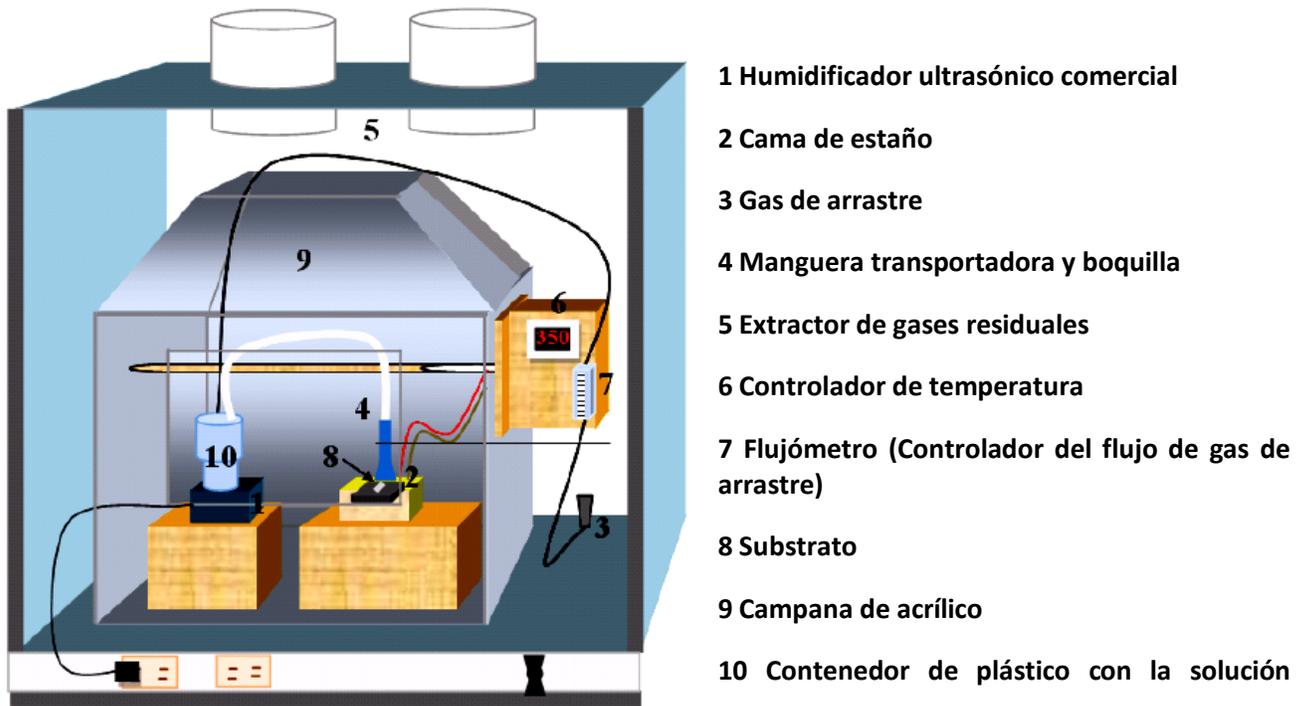


Figura 6.42 Sistema de RPU y descripción de las partes que lo conforman (Peláez, 2010).

Como se puede ver en la figura 6.42, el sistema se encuentra aislado del medio ambiente mediante una campana de acrílico (9), a la cual se encuentra conectado un extractor de gases residuales (5).

La solución de las especies a ser depositadas, comúnmente llamada “solución precursora”, se encuentra en un contenedor de plástico, dicho contenedor se encuentra dentro de un Nebulizador Ultrasónico (Yue-Hua, tipo hospitalario WH-802). Al variar el voltaje con la frecuencia se fija en un valor cercano a la frecuencia de resonancia del plástico, la intensidad del géiser que aparece en la superficie del líquido varía, esto debido a que ahí se enfocan las ondas acústicas. La atomización del líquido ocurre cuando la amplitud de las vibraciones acústicas excede de cierto valor, al que se le considera valor crítico. Para valores apenas encima de este valor crítico se produce la niebla de manera intermitente, que corresponde a la desintegración irregular del géiser. Para valores mucho más altos

que el valor crítico, la producción de niebla es continua y de manera regular, que es lo que interesa prácticamente.

El transporte de las gotas se lleva a cabo mediante la inyección de un gas en el humidificador (1), al gas se le llama comúnmente gas de arrastre (3), empleándose aire, este dispersa las gotas y las acarrea a través de la boquilla hasta hacerlas llegar a la superficie del sustrato. La razón de flujo del gas de transporte es uno de los parámetros a fijar, su valor depende de la temperatura del sustrato. Por lo general para estas muestras, este no excede de 15 ml/min. Durante la atomización (1), debido a la concentración de las ondas acústicas en la parte superior del géiser, el líquido se nebuliza. Como consecuencia, una pequeña parte del líquido atomizado puede pasar a la fase vapor, lo cual es dañino a la homogeneidad del rocío. Para evitar este problema, la boquilla de transporte que une la cámara de atomización con el reactor pirolítico, debe diseñarse lo suficientemente estrecha y larga, de tal forma que permita que los vapores se recondensen en gotas durante el viaje. Por lo tanto, no puede ser demasiado larga para permitir que las colisiones entre las gotas durante el viaje pueda originar un cambio considerable en el radio promedio de éstas, a través del proceso de coalescencia. Los sistemas de rocío pirolítico ultrasónico por lo general están equipados con una manguera de entre 50 y 100 cm de longitud y una boquilla de 25 mm de diámetro.

La reacción pirolítica determina la cinética de depósito, ésta se da cuando el rocío se aproxima a la superficie del sustrato caliente. El sistema de calentamiento consiste de un recipiente con estaño (2), que en su fondo tiene acoplado varias resistencias y en su superficie, ambas cosas permiten un incremento controlado de la temperatura (6), generando así una cama de estaño (2) caliente, que es líquida o sólida dependiendo de si la temperatura a la que se tiene, es mayor o menor al punto de fusión del estaño $\approx 235\text{ }^{\circ}\text{C}$. La cama de estaño asegura un contacto térmico perfecto en el sustrato, provee homogeneidad de calentamiento sobre áreas grandes en un intervalo de temperaturas relativamente extenso, por encima del punto de fusión del estaño, además de tener una presión de vapor baja y buena conductividad térmica.

La medida de la temperatura que reporta el termopar, algunos grados Celsius diferente a la temperatura efectiva del depósito (temperatura de la superficie del sustrato), debido al gradiente de temperaturas entre el estaño y la superficie del sustrato, generado por la conductividad térmica del sustrato. Medidas específicas de la temperatura en la superficie del sustrato pueden hacer mediante pirometría infrarroja, o por termopares de película delgada localizados en la superficie, o monitoreando el cambio de color de una pintura sensible al calor.

Es importante tomar en cuenta los principios físicos que gobiernan una técnica de preparación, ya que éstos se encuentran directamente involucrados con la formación del material. A continuación se presenta de manera resumida los principios que gobiernan el proceso de la técnica de rocío pirolítico.

El sustrato (8) previamente seco (se utilizó una secadora de uso personal para eliminar la humedad del sustrato) es calentado por la parte inferior en la cama de estaño a diferentes temperaturas (350 a 500°C).

Enseguida se orienta la boquilla en el sustrato y se hace pasar la solución precursora en forma de nebulizado, abriendo la válvula de gas de arrastre y manteniendo el flujo, temperatura y tiempo constante. Inmediatamente se toma la boquilla y se hace pasar por el sustrato con movimientos circulares de adentro hacia afuera a una distancia boquilla-sustrato de 5 mm. Después de haber hecho el depósito en el tiempo establecido para cada muestra se extrae la misma y se deja enfriar a temperatura ambiente, para finalmente etiquetar y guardar las muestras para posteriores mediciones.

6.3 Equipos y valores específicos de los parámetros de las diferentes técnicas de caracterización empleados

Se empleó un microscopio de barrido de sonda SPM marca JEOL para realizar los estudios de microscopía de fuerza atómica (AFM) para obtener la morfología de las películas de óxido de hafnio. Se analizó la estructura cristalina de las muestras mediante la técnica de difracción de rayos-X empleando un difractómetro de rayos-X marca SIEMENS D-5000. La longitud de onda de los rayos-X fue de 1.5406 Å. Se obtuvieron los espectros de transmitancia para las muestras de HfO₂ (depositadas en sustrato de cuarzo) empleando un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz UV 300 de UNICAM y para las muestras de HfO₂:Eu³⁺ (depositadas en sustrato de vidrio) se tomaron los espectros de transmitancia y absorbancia haciendo uso de un equipo Cary 5000 de Varian Co.

Se tomaron espectros de emisión y excitación fotoluminiscentes mediante un espectrómetro fluorescente LS 55 de PerkinElmer haciendo uso de un sistema como el descrito en la sección de propiedades ópticas de la sección 6.1.4.3.1. Se realizó espectroscopia cátodoluminiscente de las muestras haciendo uso del mismo equipo que el utilizado para espectroscopia fotoluminiscente, sólo que en este caso se empleó un haz de electrones altamente energéticos como fuente de excitación. La energía del haz se varió dentro del intervalo de 11 a 17 keV. Para la excitación de las muestras, éstas se situaron dentro de una cámara de vacío que tiene acoplado un cañón de electrones y una ventana de cuarzo, esta cámara fue descrita previamente en la sección de propiedades ópticas del capítulo uno.

VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización

7.1.1 Microscopía electrónica de barrido, SEM (Morfología superficial)

Los estudios de microscopía electrónica de barrido no presentan suficiente información, como se muestra en la figura 7.1. No muestran particularidades, ni detalles, por ello fue necesario realizar los estudios de microscopía de fuerza atómica, debido también al espesor de la película y su poca rugosidad, tal como se presenta en la sección de AFM.

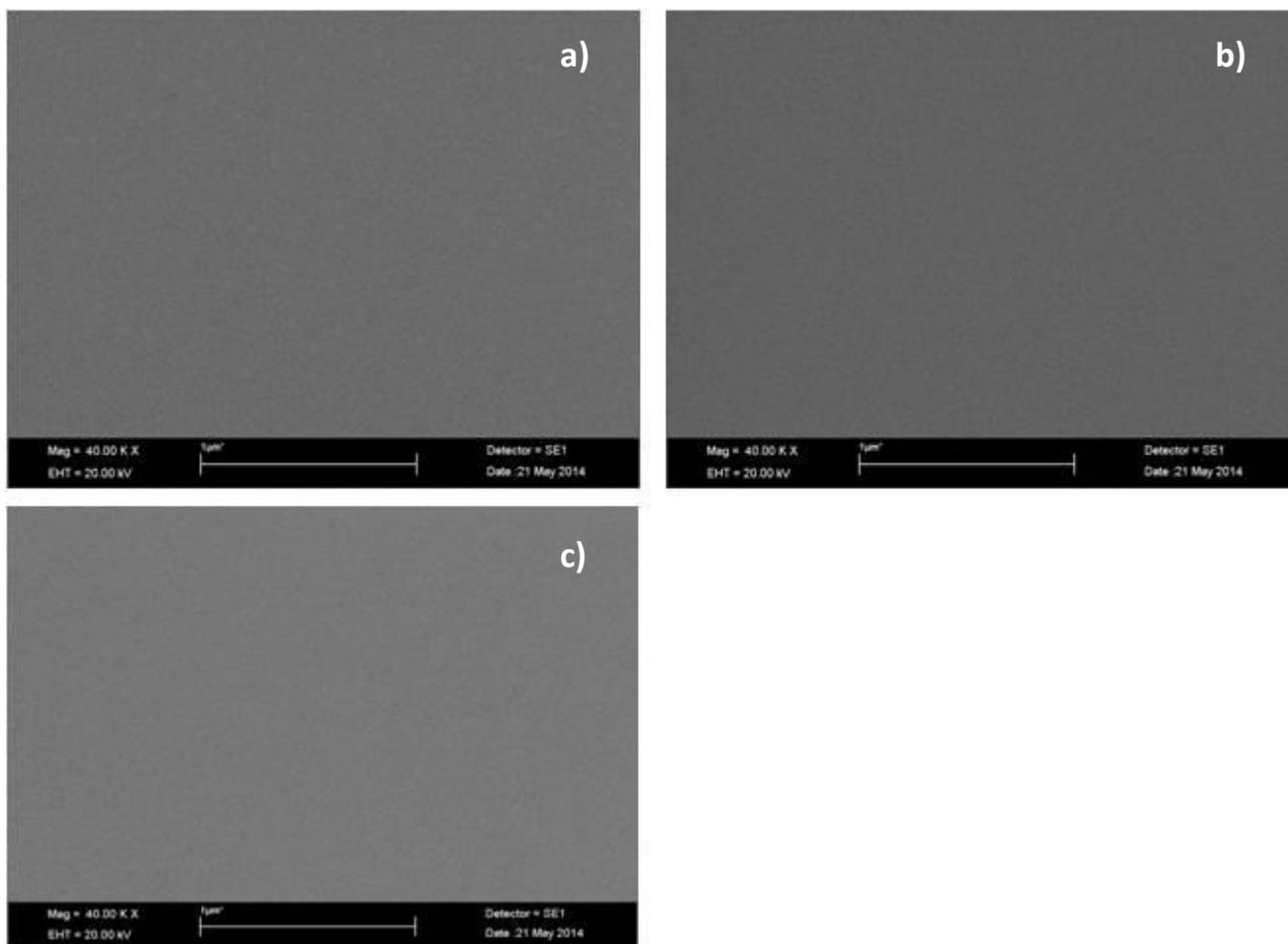


Figura 7.1 Micrografías de SEM de una película de HfO_2 depositada sobre silicio cristalino a $T_r = 400$ (a), 450 (b) y 500 (c) °C a 40.000 kX.

7.1.2 Microscopía de fuerza atómica, AFM (Morfología superficial)

Se realizaron los estudios de microscopía de fuerza atómica para conocer la morfología y rugosidad de las películas. En las figuras 7.2, 7.3 y 7.4 se tienen las micrografías de las películas de óxido de hafnio depositadas sobre silicio cristalino (Si), depositadas a 400, 450 y 500 °C respectivamente a diferentes aumentos. En estas figuras se observa que las películas se conforman de partículas a medida que se tiene una amplificación menor de 1 μm . En las figuras 7.2 y 7.3 a 100 nm se observa que las partículas son esféricas y del orden de 10 nm en promedio, mientras que en la figura 7.4 a la escala de 200 nm se observa que hay partículas mayores de 100 nm¹. Las películas muestran homogeneidad y aparentemente lisas. En las figuras 7.5, 7.6 y 7.7 se muestran los perfiles de las películas a 400, 450 y 500 °C, respectivamente, en 3D con la finalidad de observar la distribución y rugosidad de las películas de forma cualitativa. En las figuras 7.5 y 7.6 al igual que en la 7.2 y 7.3 las morfologías son semejantes entre sí, mientras que la figura 7.7, muestra una tendencia a formar partículas del orden de 65 nm de diámetro, por lo que puede surgir la idea de que a mayor temperatura (500 °C) las partículas pequeñas observadas a 400 (fig. 7.5) y 450 °C (fig. 7.6) tienen mayor energía para comenzar un proceso de sinterizado, que genera cristalitas.

¹ La imagen que aparece en la parte inferior derecha (100 nm) en las figuras 7.2, 7.3 y 7.4 corresponde al modo de fase, en este modo no se tiene detalle; mientras que las demás imágenes que conforman las figuras antes mencionadas están en el modo topografía, que muestran detalle. Los modos fase y topografía se obtienen por fuerzas eléctricas y deflexión del cantiléver, respectivamente.

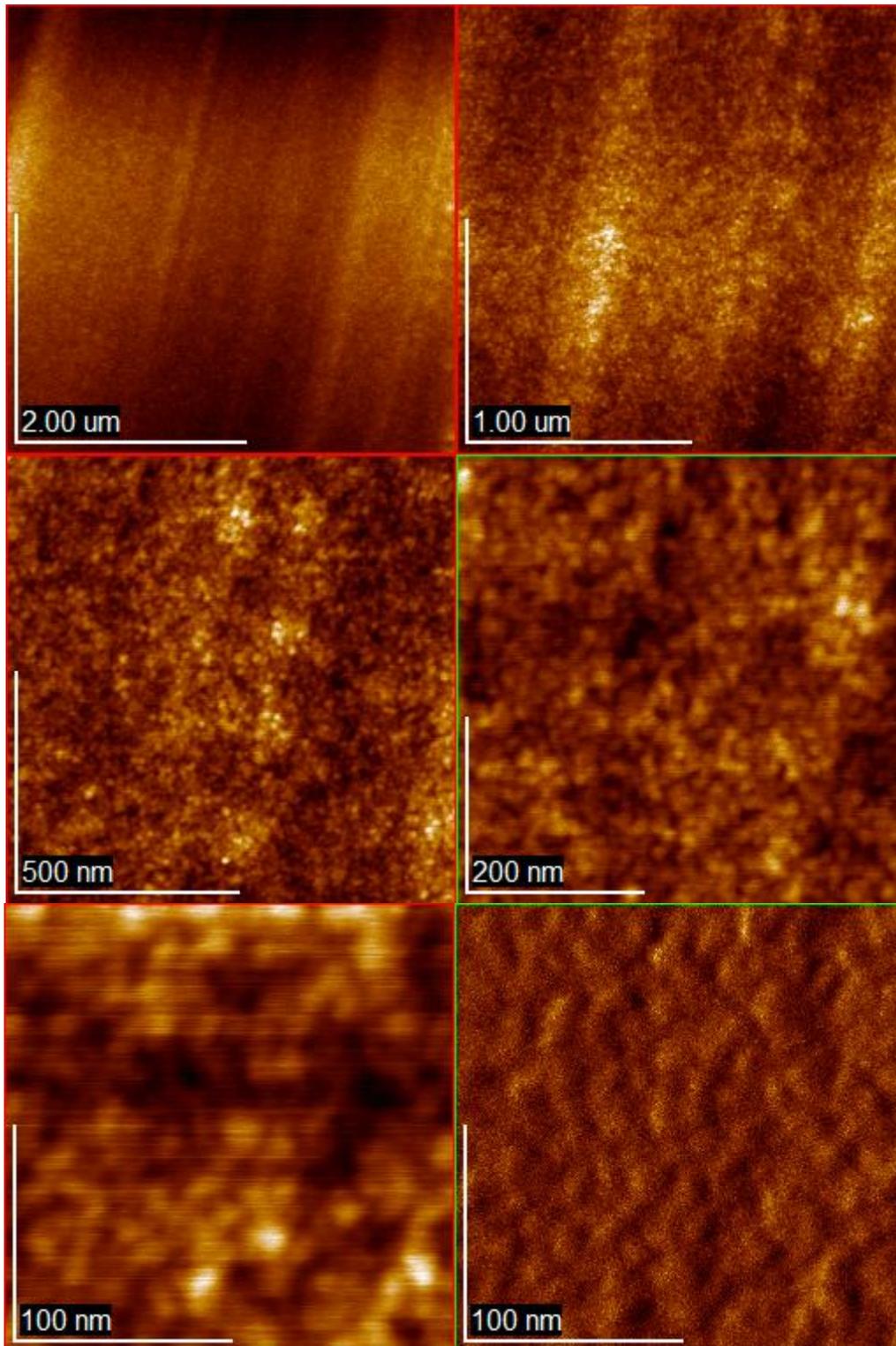


Figura 7.2 Micrográficas de AFM de una película de HfO_2 depositada sobre silicio cristalino a $T_r = 400\text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes ampliaciones.

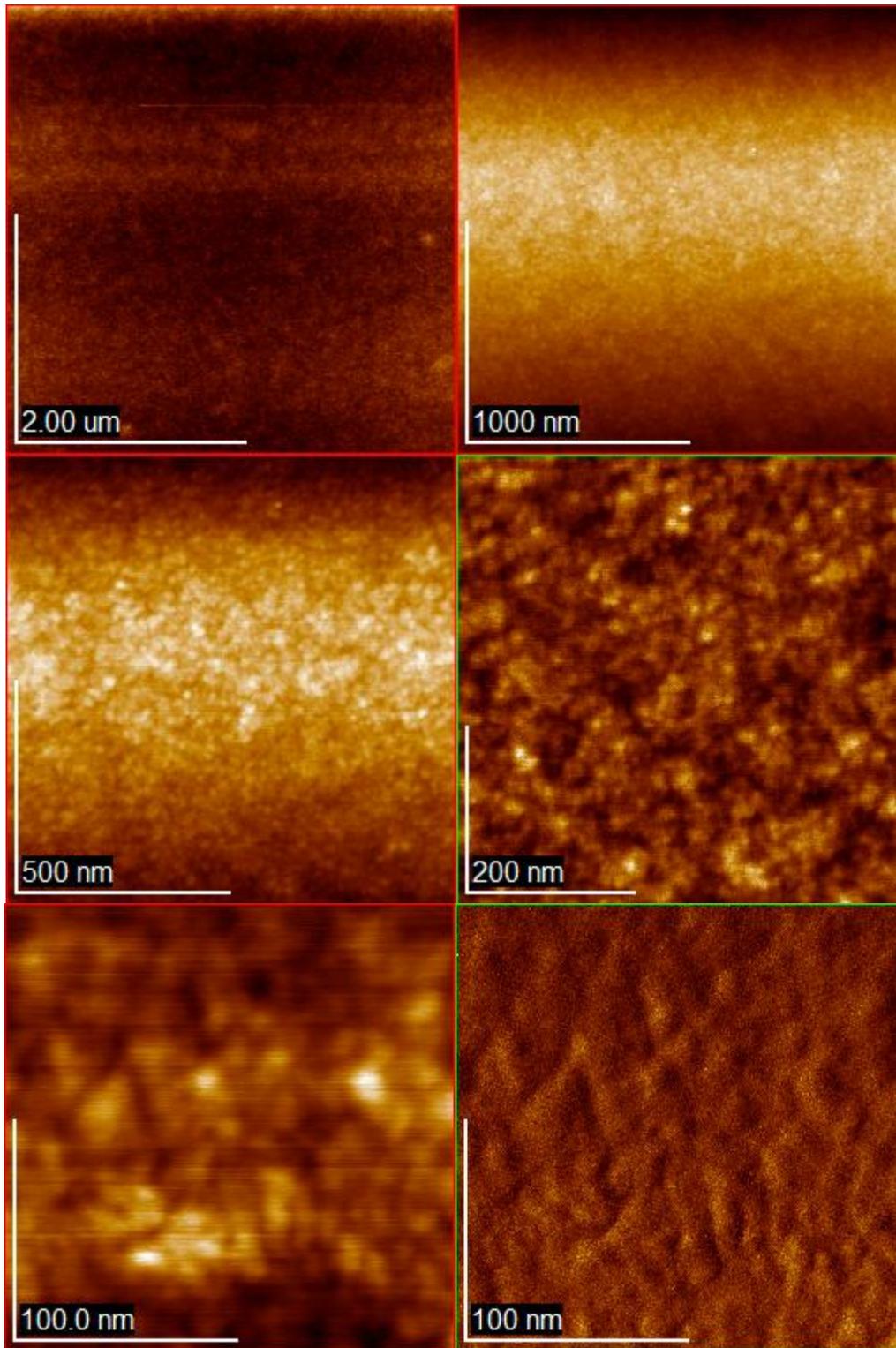


Figura 7.3 Micrografías de AFM de una película de HfO₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 450 °C a diferentes ampliaciones.

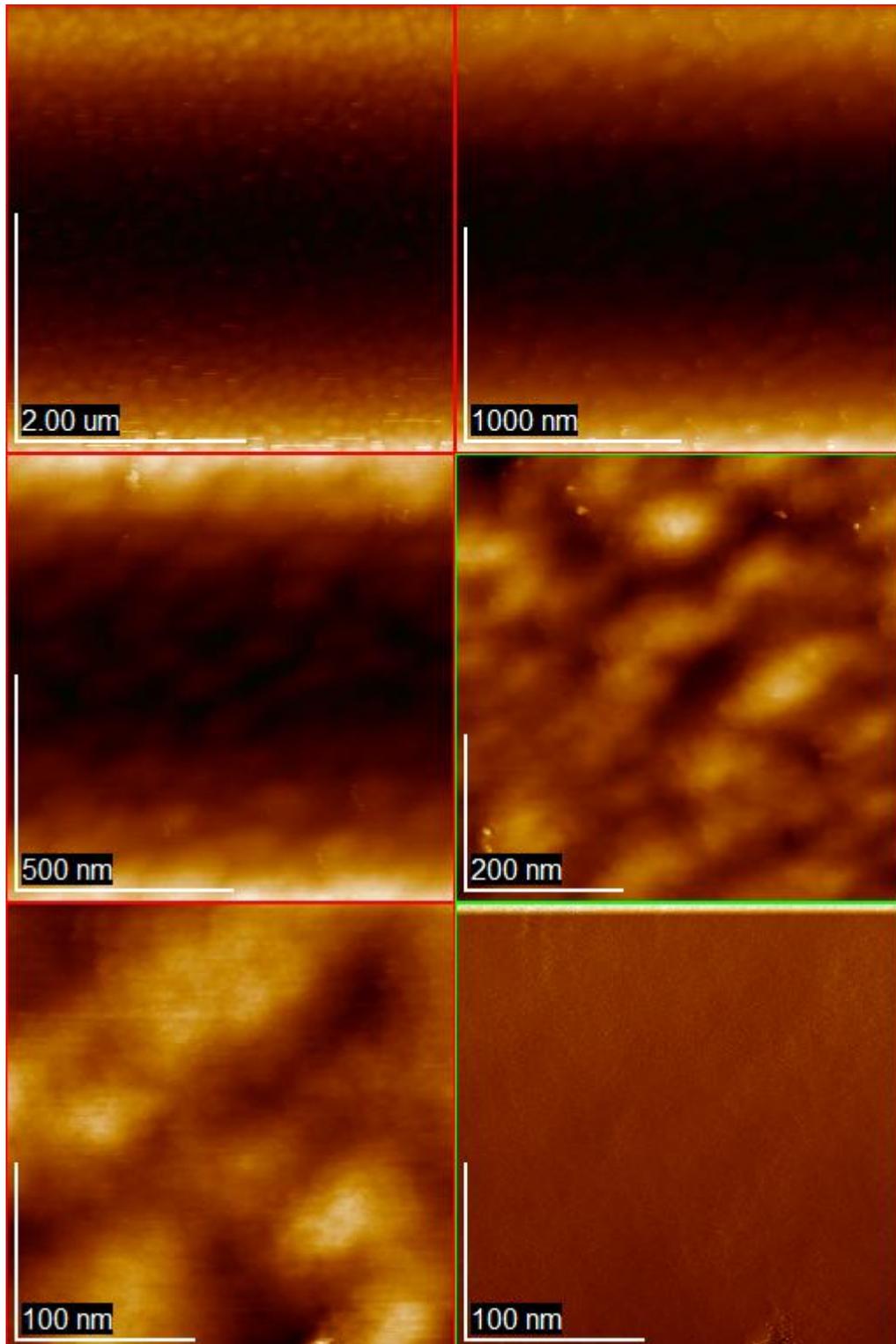


Figura 7.4 Micrografías de AFM de una película de HfO_2 depositada sobre silicio cristalino a $T_r = 500\text{ }^\circ\text{C}$, a diferentes ampliaciones.

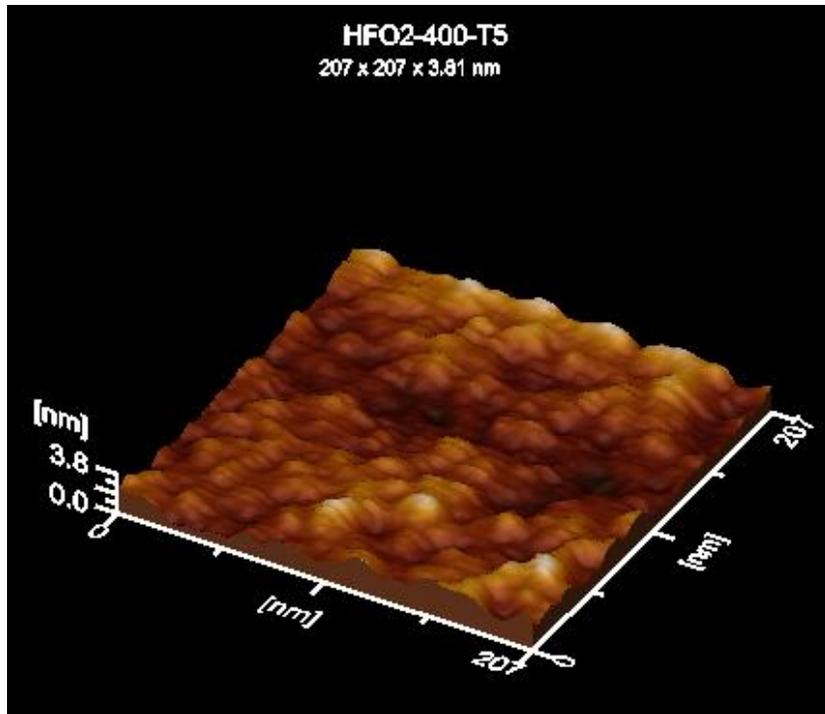


Figura 7.5 Micrografía de AFM que muestra el perfil de una película de HfO₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 400 °C.

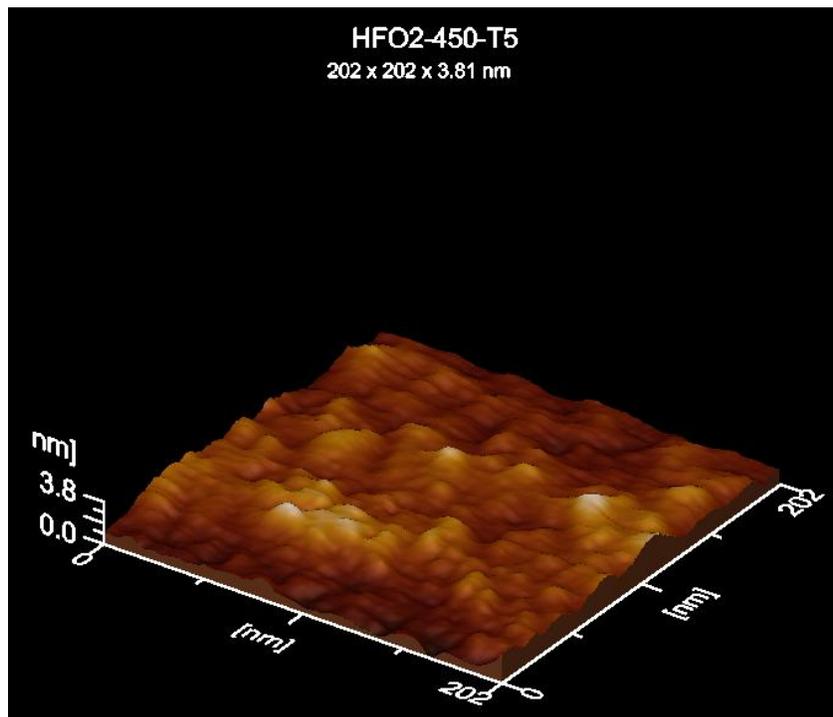


Figura 7.6 Micrografía de AFM que muestra el perfil de una película de HfO₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 450 °C.

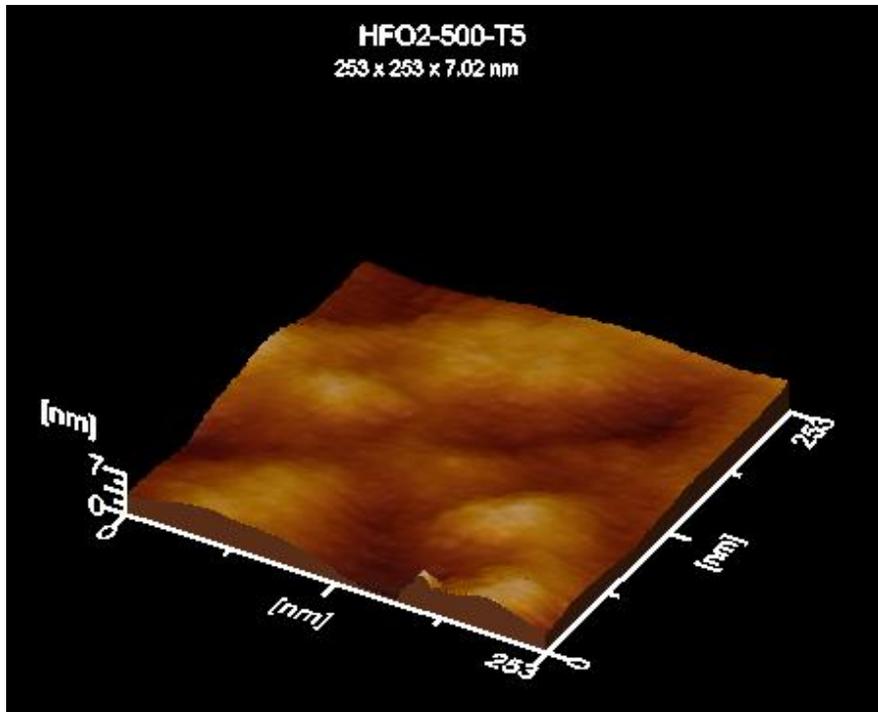


Figura 7.7 Micrografía de AFM que muestra el perfil de una película de HfO₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 500 °C.

En las figuras 7.8, 7.9 y 7.10 se tienen los perfiles del tamaño promedio relativo entre las partículas, nótese que entre la figura 7.8 y 7.9 los tamaños presentan una distribución muy parecida, mientras que la figura 7.10 tiene una distribución más homogénea entre sí, y los tamaños de los conglomerados son mayores.

Por otro lado la rugosidad promedio de las muestras y el área de las mismas se presentan en las figuras 7.11, 7.12 y 7.13. La rugosidad promedio (Ra) es de 0.514, 0.451 y 0.853 nm para las películas de HfO₂ depositadas a 400, 450 y 500 °C, respectivamente.

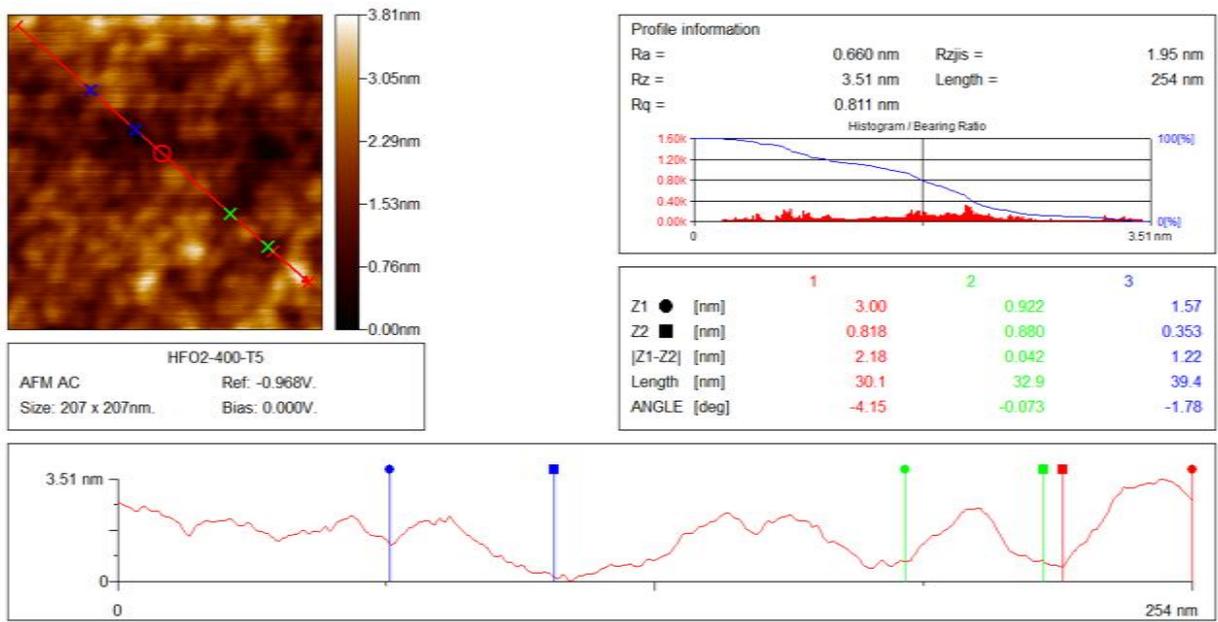


Figura 7.8 Perfil tomado por AFM de una película de HfO₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 400 °C.

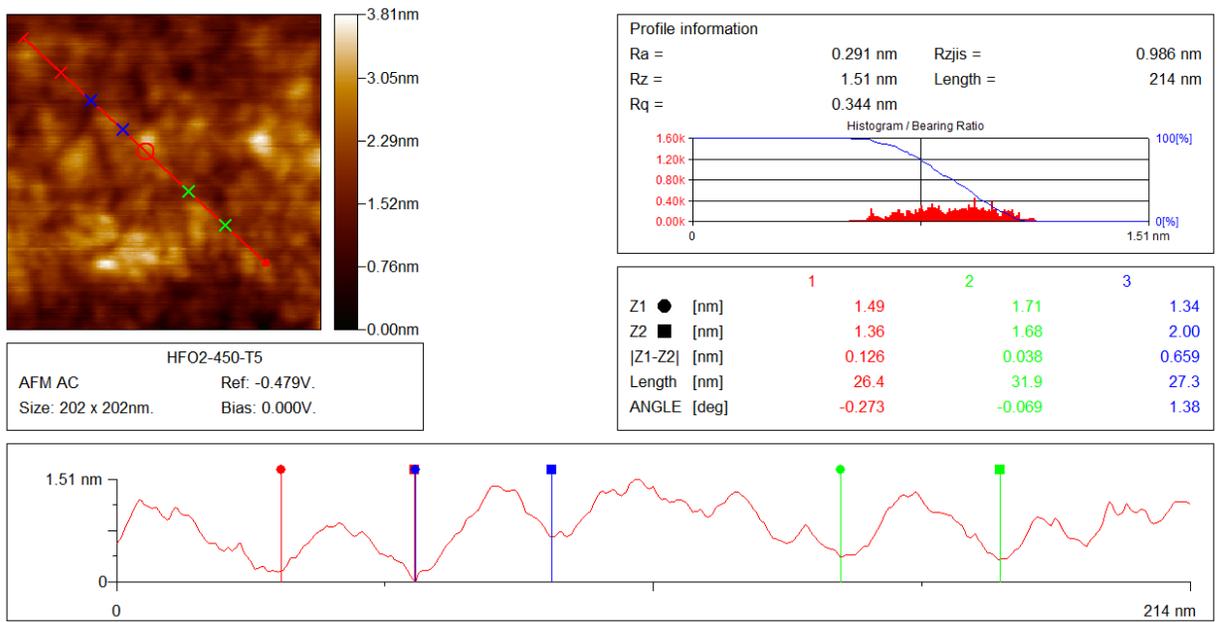


Figura 7.9 Perfil tomado por AFM de una película de HfO₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 450 °C.

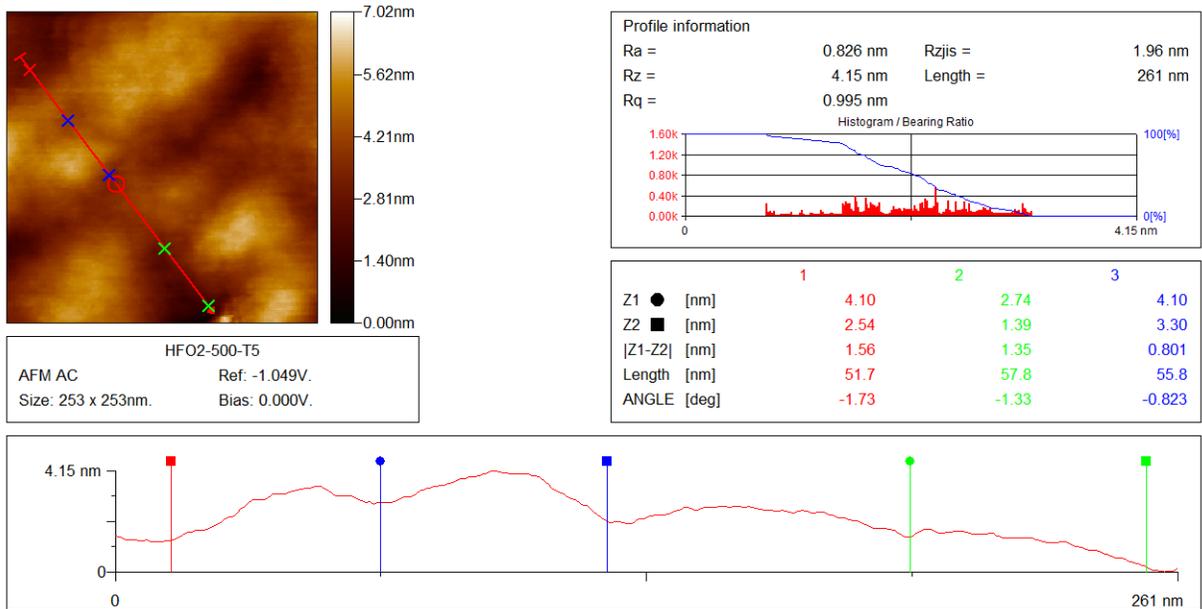


Figura 7.10 Perfil tomado por AFM de una película de HfO₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 500 °C.

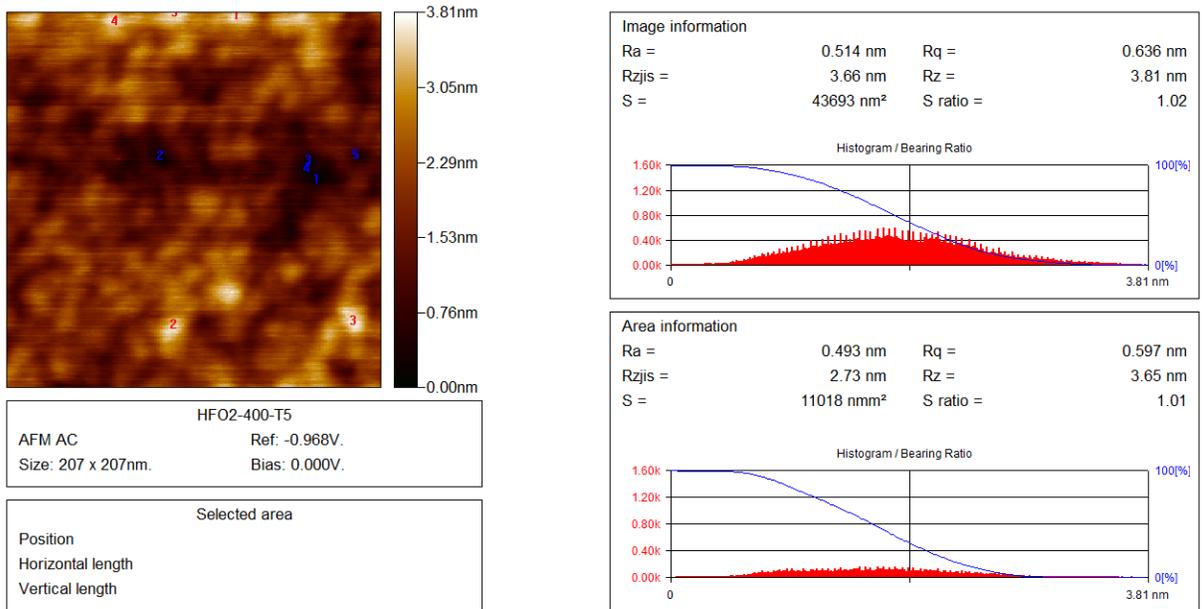
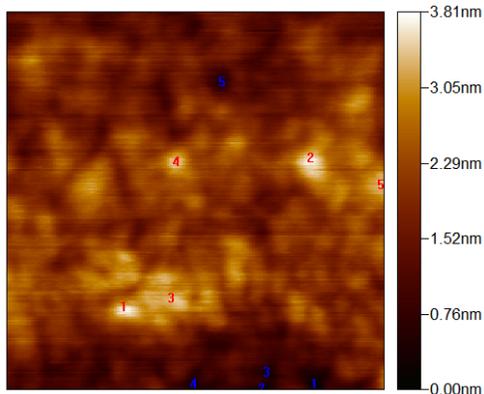


Figura 7.11 Rugosidad promedio tomado por AFM de una película de HfO₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 400 °C.



HFO2-450-T5
 AFM AC Ref: -0.479V.
 Size: 202 x 202nm. Bias: 0.000V.

Selected area
 Position
 Horizontal length
 Vertical length

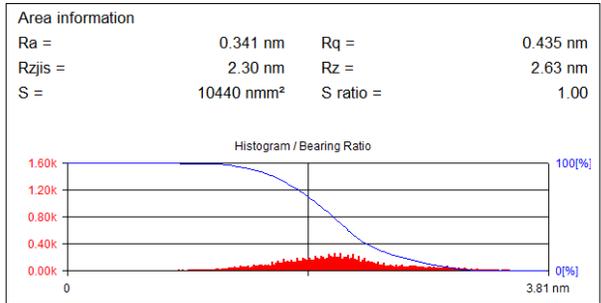
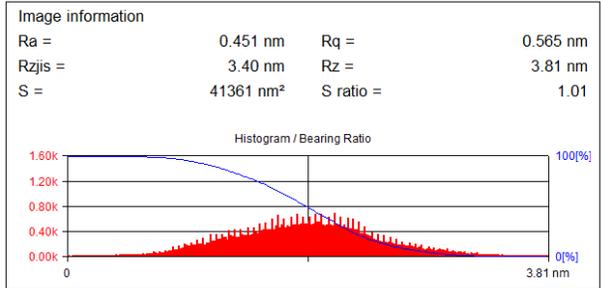
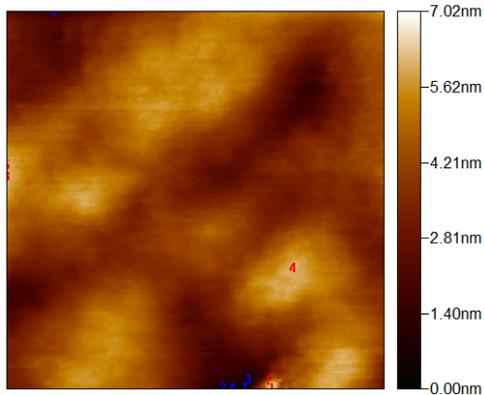


Figura 7.12 Rugosidad promedio tomado por AFM de una película de HfO₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 450 °C.



HFO2-500-T5
 AFM AC Ref: -1.049V.
 Size: 253 x 253nm. Bias: 0.000V.

Selected area
 Position
 Horizontal length
 Vertical length

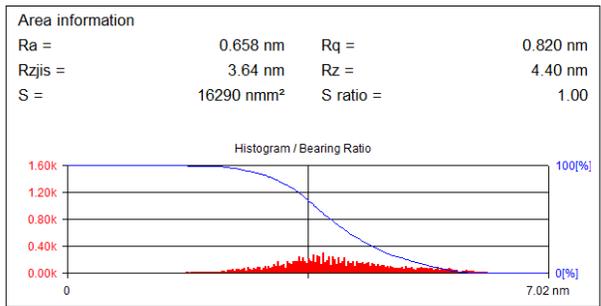
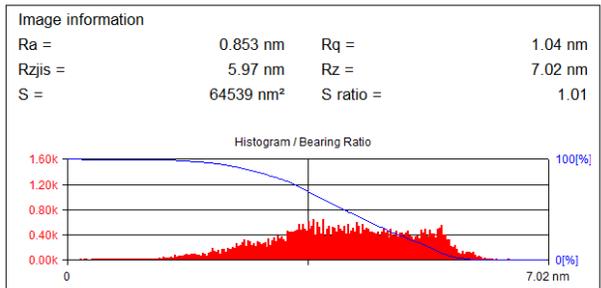


Figura 7.13 Rugosidad promedio tomado por AFM de una película de HfO₂ depositada sobre silicio cristalino a Tr = 500 °C.

7.1.3 Estudios de difracción de rayos-X (Estructura cristalina)

Una de las finalidades del estudio del presente trabajo es conocer la estructura cristalina de las películas delgadas empleando la difracción de rayos-X, como se describe la técnica en el capítulo de fundamentos teóricos y experimentales. Los resultados obtenidos mediante esta técnica se realizaron a las películas delgadas depositadas primeramente con óxido de hafnio (HfO_2) para corroborar la formación de fases como función de la temperatura de depósito. En la figura 7.14, 7.15, 7.16, y 7.17 se muestran los patrones de difracción de rayos-X para las películas depositadas a 350, 400, 450 y 500°C, respectivamente.

La película depositada a 350°C no presenta cristalinidad (figura 7.14), y esto en la mayoría de los casos se debe a que no hay la energía suficiente para que se lleve a cabo la reacción química en la superficie del sustrato. En cambio, cuando la temperatura de depósito es de 400°C, el patrón de difracción presenta estructura cristalina que corresponde a la fase monoclinica (figura 7.15), y esta fase se manifiesta también a la temperatura de 450°C. En la figura 7.16 se tiene un patrón de difracción más definido, se reduce el ensanchamiento de los picos, se tiene mayor cristalinidad en las películas. Finalmente en la figura 7.17 se muestra que se intensifica la fase monoclinica en $2\theta = 28.261^\circ$ y se reduce la intensidad relativa en la orientación centrada en $2\theta = 34.267^\circ$, además aparece una nueva fase en $2\theta = 30.236^\circ$ conocida como la ortorrómbica/cúbica/tetragonal. Al incrementar la temperatura se favorece el crecimiento de otra fase, y las orientaciones preferenciales de la fase monoclinica no desaparecen, solamente se intensifica una respecto a la otra, ver figura 7.18.

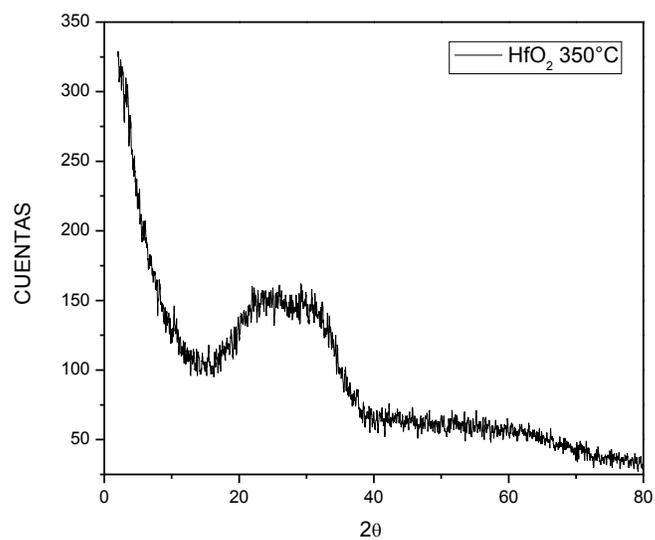


Figura 7.14 Patrón de difracción de rayos-X de una película de HfO₂ depositada a 350 °C, no presenta cristalinidad.

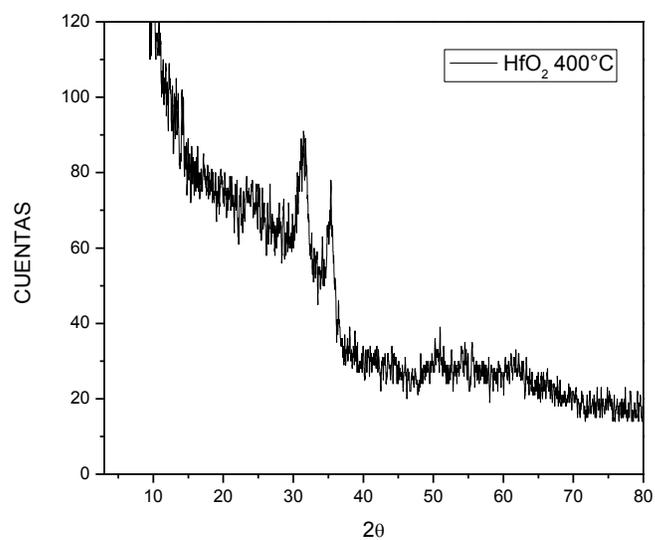


Figura 7.15 Patrón de difracción de rayos-X de una película de HfO₂ depositada a 400 °C, presenta cristalinidad.

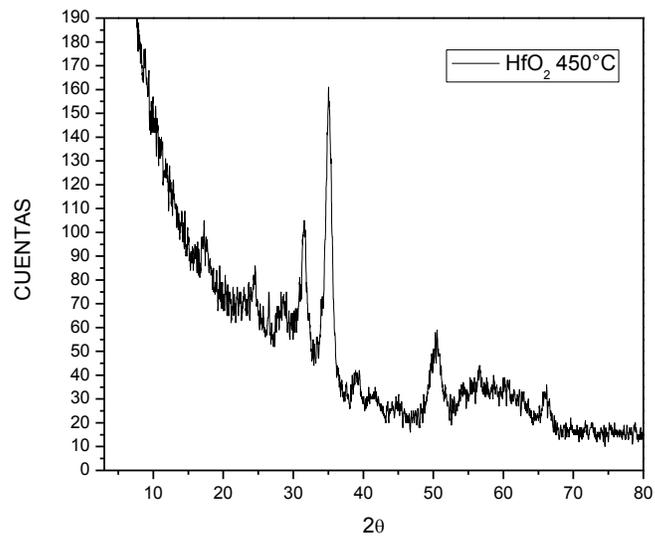


Figura 7.16 Patrón de difracción de rayos-X de una película de HfO_2 depositada a 450 °C, presenta cristalinidad.

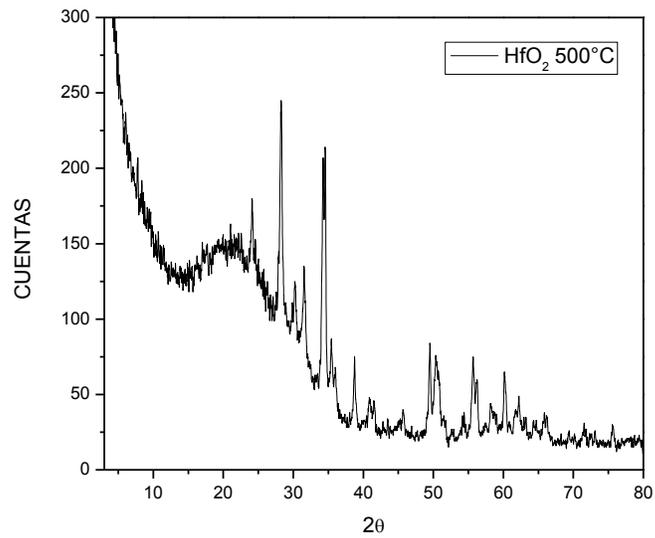


Figura 7.17 Patrón de difracción de rayos-X de una película de HfO_2 depositada a 500 °C, presenta cristalinidad.

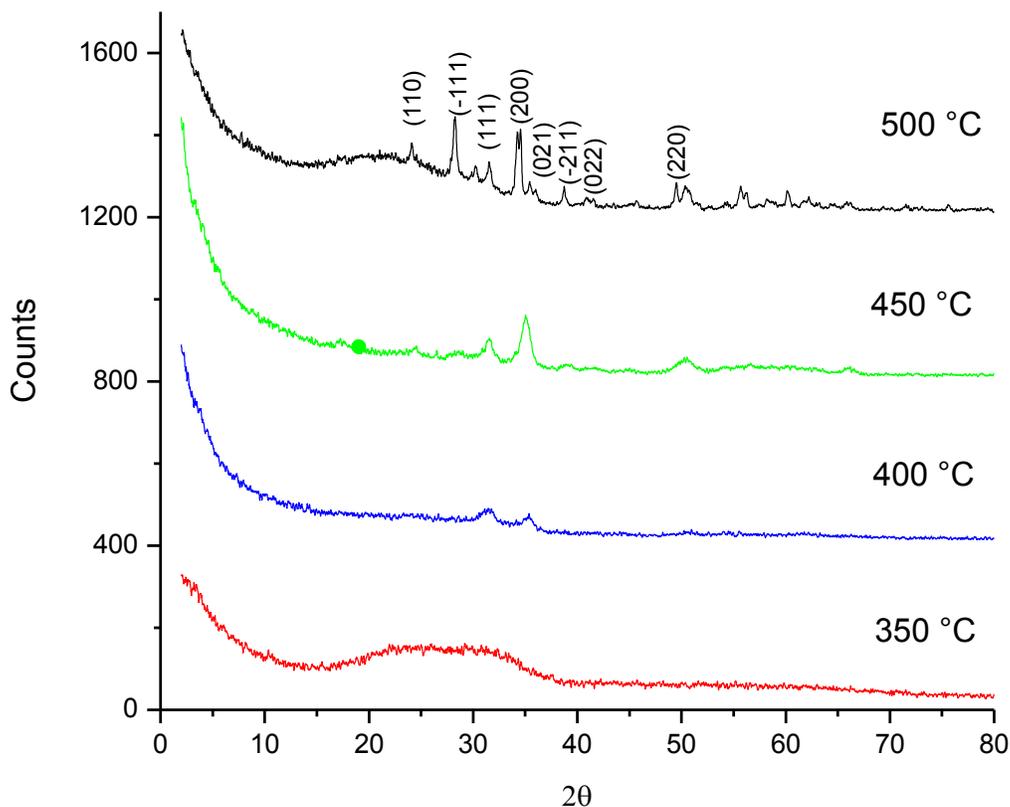


Figura 7.18 Patrón de difracción de rayos-X de películas de HfO₂ depositadas a 350, 400, 450 y 500 °C, y sus direcciones.

El estudio de estructura cristalina también se hizo a las películas de óxido de hafnio dopadas con europio trivalente. En ellas se eligió la temperatura de 400°C para realizar el depósito de las películas dopadas, debido a que el interés para este trabajo es la síntesis en la fase monoclinica. Ésta temperatura es flexible para observar el efecto que tiene la incorporación de los iones de europio sin modificar drásticamente la estructura cristalina.

En la figura 7.19 se muestran los patrones de difracción de rayos-X para las muestras a diferentes concentraciones, 1.25, 2.5, 5 y 10 % del ión europio, respectivamente. En la figura 7.19a se muestra una cristalinidad pobre y la formación de la fase ortorrómbica/cúbica/tetragonal, pero a medida que aumenta la concentración del ión dopante, el ensanchamiento de los picos se reduce y se tienen picos más definidos (figura 7.19b).

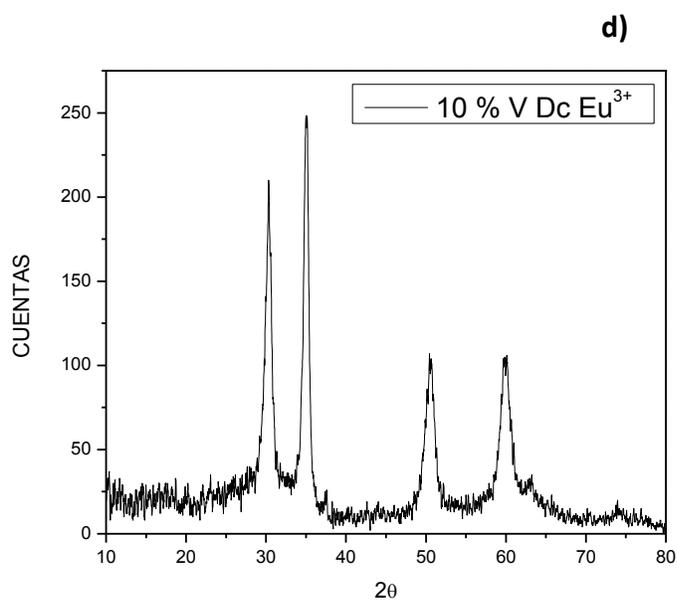
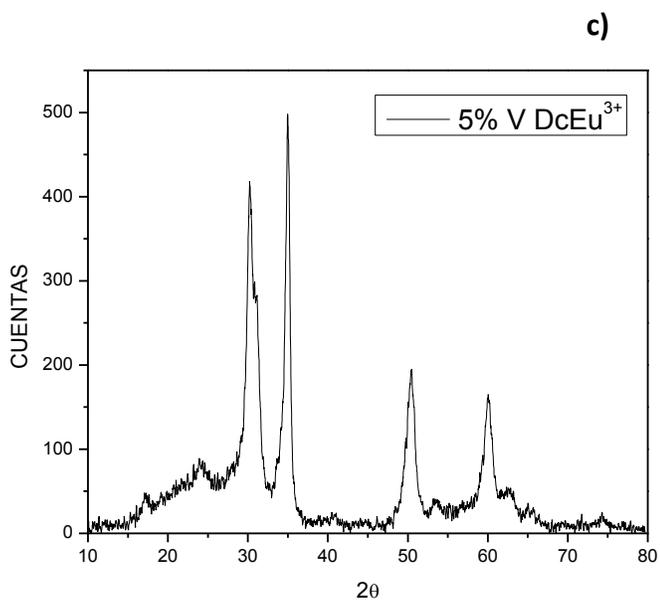
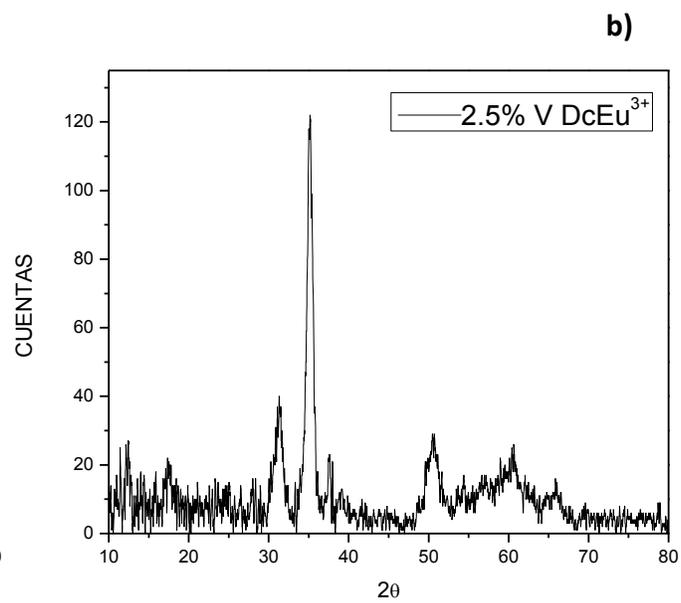
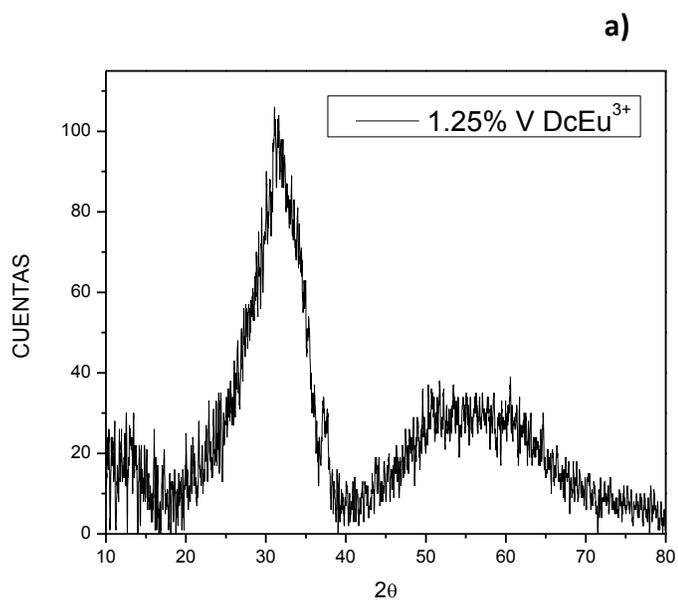


Figura 7.19 Patrón de difracción de rayos-X de películas de $\text{HfO}_2\text{:Eu}^{3+}$ depositadas a 400 °C, al 1.25(a), 2.5(b), 5(c) y 10(d) % V de Eu^{3+} .

La fase ortorrómbica/cúbica/tetragonal que aparece en la figura 7.19a no está bien definida, debido a que apenas se está formando la fase monoclinica y como puede apreciarse en la figura 7.19b, hay una separación de la fase monoclinica pero en dos orientaciones preferenciales distintas, como las mostradas en la figura 7.16. Por tanto se puede considerar que la concentración del ión europio contribuye en la estructura cristalina de las películas, esto puede verse claramente en la figura 7.19c, en donde la concentración de europio en la hafnia favorece el crecimiento de la fase ortorrómbica/cúbica/tetragonal en los picos centrados en $2\theta = 30.255^\circ$ y 30.857° .

Mientras tanto, en la figura 7.19d se confirma el efecto que tiene la concentración del ión en la estructura cristalina de las películas de óxido de hafnio. Comparando la figura 7.17 y 7.19d, podemos apreciar que aún cuando la temperatura de depósito es de 400°C (figura 7.19d), aparecen las fases presentadas en las películas depositadas a 500°C (figura 7.17).

El tamaño de grano se calculó mediante la ecuación de Debye Scherrer para las películas de óxido de hafnio como función de la temperatura y para las películas de óxido de hafnio dopadas con europio como función de la concentración relativa de europio. Los resultados se presentan a continuación en la tabla 7.1.

Tabla 7.1 Tamaño de grano de las películas de HfO_2 y $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$.

HfO₂	
Temperatura	t (nm)
500°C	23.6367843
450°C	9.49369191
400°C	6.64296935
HfO₂:Eu³⁺	
Concentración Eu³⁺	t (nm)
1.25 % V	1.638352833
2.50 % V	11.80611671
5.00 % V	14.64869336
10.0 % V	13.61007236

Como puede verse en la tabla 7.1 el tamaño de grano cristalino en las películas se ve afectado tanto con la variación en la temperatura como con la concentración de europio. A mayor temperatura un tamaño de grano mayor y a mayor concentración de europio mayor tamaño de grano cristalino. El tamaño de grano a la máxima concentración empleada (10 %) es casi el doble de las películas sin dopar ($T_r=400^\circ\text{C}$), lo cual es congruente, debido a que el radio atómico del europio es mayor que el de hafnio.

Se hizo el pesado de fases para conocer la fracción y/o porcentaje de fases presentes en cada proceso y se muestra a continuación en las tablas 7.2, 7.3, y 7.4 para el HfO₂ a 400, 450 y 500°C.

Tabla 7.2 Fracción de fases en las películas de HfO₂ depositadas a 400 °C.

FASE	AREA	%
Monoclínica	71.9396354	1
Orto-Cubi-Tetra		0
Total	71.9396354	100

En la tabla 7.2 y 7.3 se observa lo que se dijo en los patrones de difracción para las películas a 400 y 450°C, en ellas sólo se tiene la fase monoclínica. Mientras que en la tabla 7.4 se tiene que aparecen otras fases, siendo la fase monoclínica la predominante.

Tabla 7.3 Fracción de fases en las películas de HfO₂ depositadas a 450 °C.

FASE	AREA	%
Monoclínica	193.825819	1
Orto-Cubi-Tetra		0
Total	193.825819	100

Tabla 7.4 Fracción de fases en las películas de HfO₂ depositadas a 500 °C.

FASE	AREA	%
Monoclínica	78.0943649	0.87560058
Orto-Cubi-Tetra	11.0951197	0.12439942
Total	89.1894846	100

En las tablas 7.5, 7.6, 7.7 y 7.8 se muestran las fracciones relativas de las fases presentes en las películas depositadas con el ión dopante en las concentraciones de 1.25, 2.50, 5.0 y 10.0 % V, respectivamente.

Tabla 7.5 Fracción de fases en las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas al 1.25 % V de Eu^{3+} .

FASE	AREA	%
Monoclínica	506.1736758	1
Orto-Cubi-Tetra		0
Total	506.1736758	100

Tabla 7.6 Fracción de fases en las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas al 2.5 % V de Eu^{3+} .

FASE	AREA	%
Monoclínica	130.0435747	1
Orto-Cubi-Tetra		
Total	130.0435747	100

Tabla 7.7 Fracción de fases en las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas al 5 % V de Eu^{3+} .

FASE	AREA	%
Monoclínica	395.7964346	0.56622604
Orto-Cubi-Tetra	303.2113944	0.43377396
Total	699.007829	100

Tabla 7.8 Fracción de fases en las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas al 10 % V de Eu^{3+} .

FASE	AREA	%
Monoclínica	164.3262973	0.54494928
Orto-Cubi-Tetra	137.2179064	0.45505072
Total	301.5442036	100

A manera de ver la evolución de fases con el aumento en la concentración del ión dopante, en las tablas 7.5 y 7.6 se puede ver que sólo existe la fase monoclínica, ya que la concentración relativa de europio es de 1.25 y 2.5 % respectivamente. Las tablas 7.7 y 7.8 muestran un aumento de las fases ortorrómbica/ cúbica/tetragonal, casi con la misma distribución. Hay que destacar que la temperatura de depósito de las películas fue de 400°C, en cambio es interesante observar que las películas de HfO_2 depositadas a 500°C (tabla 7.4) muestran menor fracción de la fase ortorrómbica/cúbica/tetragonal que las películas dopadas con 5 y 10 % de europio a 400°C (tabla 7.7 y 7.8, respectivamente).

7.1.4 Estudios de Cátodoluminiscencia

Los estudios de espectroscopia cátodoluminiscente se hicieron a las películas de óxido de hafnio dopadas con el ión europio como función del voltaje de aceleración, la concentración del ión dopante y la corriente. En la figura 7.20, se muestra el espectro cátodoluminiscente del óxido de hafnio dopado manteniendo constante la concentración 2.5 % del ión dopante y la corriente. En los tres valores de voltaje de aceleración aplicados se observan diez bandas que corresponden a 539, 555, 592, 598, 614, 627, 633, 656, 698 y 712 nm. Las intensidades relativas entre éstas son distintas, la que muestra mayor intensidad es la que corresponde al voltaje de aceleración de 14 kV seguida de 11 kV y finalmente 17 kV.

A pesar de que los espectros muestran una diferencia lineal entre sus intensidades relativas con respecto a sus voltajes de aceleración, es notable que siendo 17 kV mayor que 14 kV, era de esperarse que su intensidad fuera mayor y no es así, a pesar de ello no resulta sorprendente observar esto. El hecho de que se aplique un mayor voltaje de aceleración puede indicar que el haz de electrones esté atravesando la película y se esté perdiendo el flujo eléctrico dentro del substrato, ya que se tiene una película delgada de alrededor de 300 nm. Lo anterior puede dar una idea posible del porqué es que la intensidad sea menor a voltaje de aceleración mayor. Otra posibilidad es que a esos valores de voltaje se esté creando un daño físico a la película deteriorando sus propiedades luminiscentes.

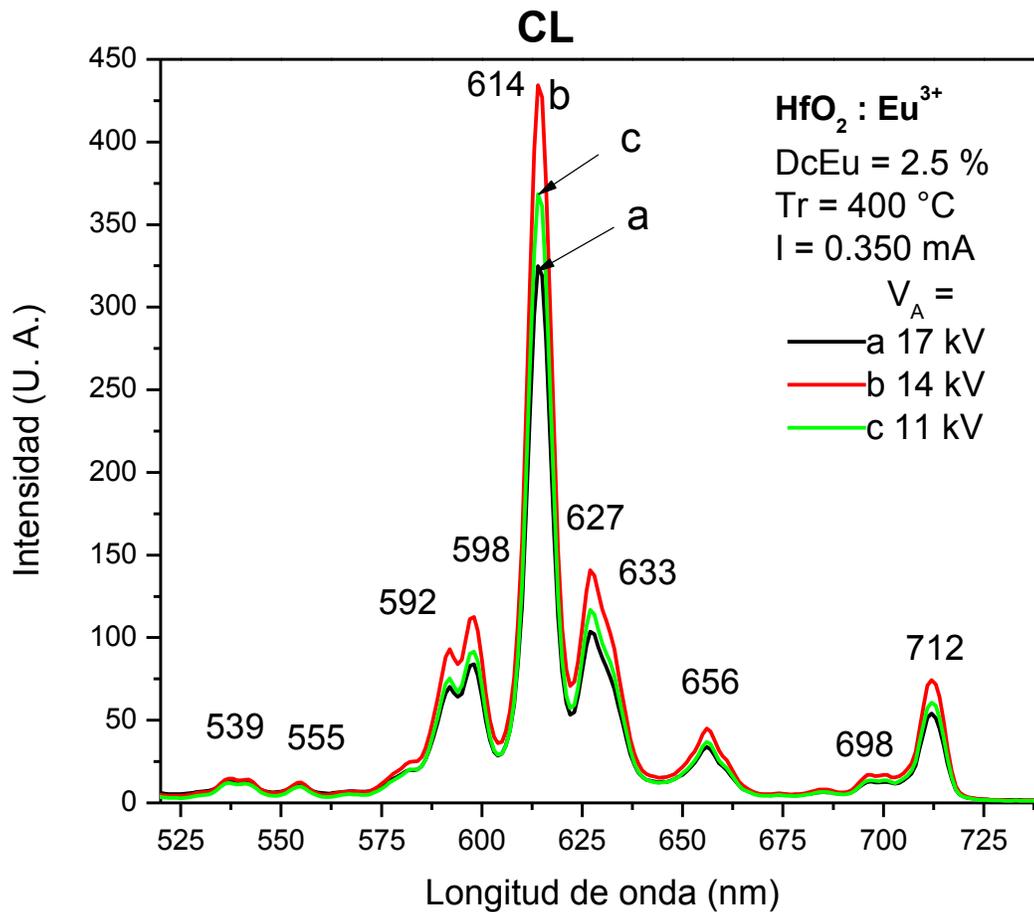


Figura 7.20 Espectro de emisión cátodoluminiscente de una película de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ como función del voltaje de aceleración.

Otro aspecto importante es ver el efecto de la concentración del ión dopante en la estructura de las bandas espectroscópicas, en la figura 7.21 se muestra un espectro cátodoluminiscente de las películas de óxido de hafnio dopadas con europio como función de la concentración del ión dopante y se mantuvo fija la corriente (0.350mA) y voltaje de aceleración de 8 kV. Las bandas que se muestran en la figura 7.21 son semejantes a las presentadas en la figura 7.20, la diferencia radica en las bandas ubicadas de 575 a 650 nm. La figura 7.22 es una ampliación de la figura 7.21.

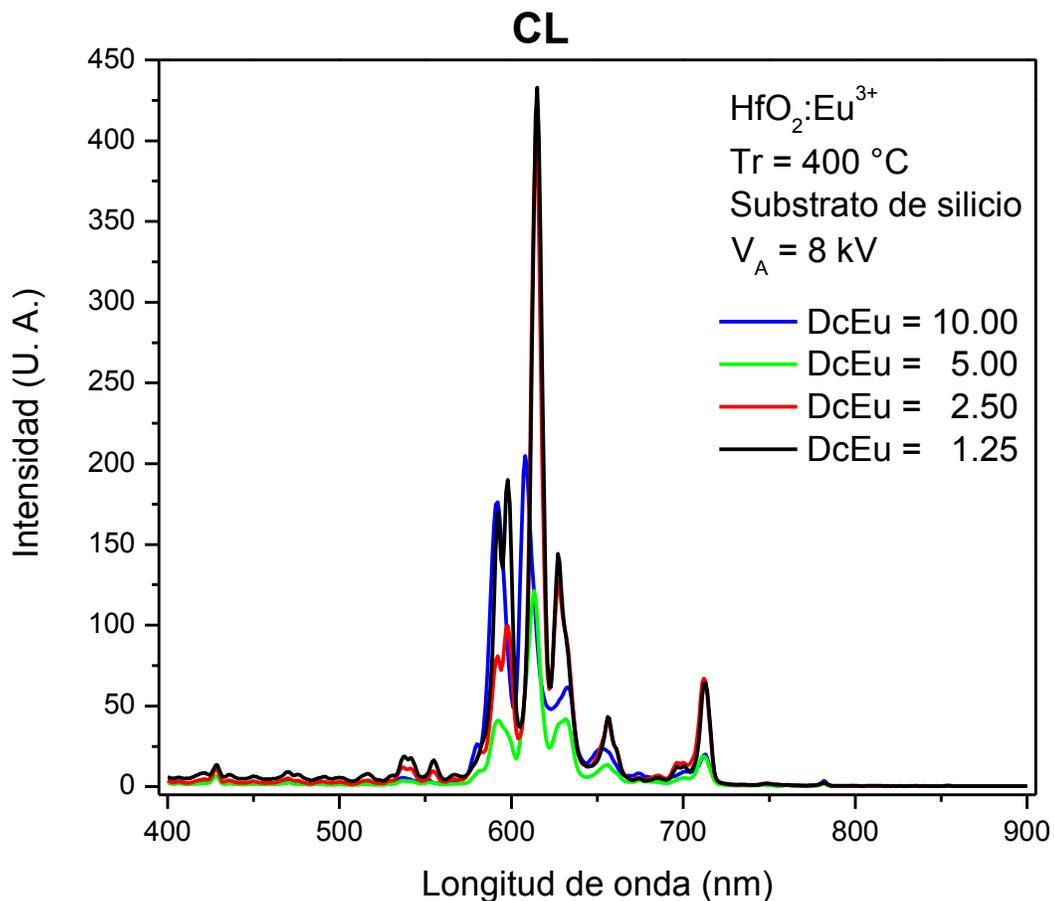


Figura 7.21 Espectro de emisión cátodoluminiscente de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ como función de la concentración del ión dopante (DcEu^{3+}).

En la figura 7.22 se muestran las bandas 592, 598, 614, 627, 633 de manera más visible para poder analizarlas. Se puede notar que en las concentraciones de 1.25 % y 2.5 % aún conserva la misma estructura en las bandas, mientras que, cuando hay un incremento en la concentración, se observa la separación y corrimientos de las bandas. Fijando la atención en las bandas correspondientes a la concentración del 10 %, se puede apreciar, cómo las bandas 592 y 598 se vuelven una sola; la banda centrada en 614 se corre a 608 y las bandas 633 y 627 no hay distinción entre ellas. Lo anterior resulta de comparar la figura 7.22 con la figura 7.20. Estas observaciones pueden dar una idea de la evolución con la incorporación del ión europeo en la estructura y su relación con estudios de difracción de rayos-X. No obstante el estudio que en esta sección se realiza es mostrar la

tasa R/O (Red/Orange), así como estudiar el efecto empleando diferentes concentraciones. Por otro lado la concentración de 5 % en comparación con las demás concentraciones presenta una intensidad menor.

De acuerdo a estas figuras vemos que hay un cambio con el aumento en la concentración, donde se tienen estructuras más simétricas, por lo que mayor será el efecto de campo cristalino. La concentración de 2.5 % se eligió como una buena candidata para realizar las mediciones cátodoluminiscentes en las que la concentración y el voltaje de aceleración permanecen constantes y se varía la corriente para estudiar el efecto que presenta el material cuando se varía la densidad de carga, como se muestra en la figura 7.23.

Tenemos que a 2.5 % del ión europio existe un R/O mayor que en las demás concentraciones. En la figura 7.23 se presenta el espectro cátodoluminiscente haciendo variar la corriente, la cual exhibe las mismas bandas presentadas en la figura 7.20. Incluso presenta un comportamiento similar en las intensidades relativas como de efecto de capas de cebolla, a diferencia que en la figura 7.23 este no se dá de forma lineal, sino que se observa como se acercan por grupos de bandas; en otras palabras las bandas en 590 y 613, por ejemplo, empiezan a separarse en dos bandas, resultando 4 bandas en la región 590-613 y presentan diferencias entre las intensidades relativas de estas bandas agrupadas, haciendo que la razón R/O sea igual a 1.

Si se tiene en cuenta que la corriente es una densidad de electrones por unidad de área y no de velocidad y/o penetración de electrones como lo es el voltaje de aceleración (figura 7.20), cuesta más trabajo penetrar la película y por ende mayor energía para que se vea reflejado en la diferencia entre las bandas. Y con este espectro CL podemos constatar que la diferencia en la razón R/O se debe a la concentración del ión dopante y no a la corriente del haz incidente en la muestra. Lo anterior, debido a que la estructura de las bandas presentadas en la figura 7.20 y 7.23 son las mismas y la razón R/O se mantiene constante, mientras que, si observamos las figuras 7.20 y 7.21, la estructura de las bandas y la razón R/O en la figura 7.21 varía con el aumento en la concentración de europio.

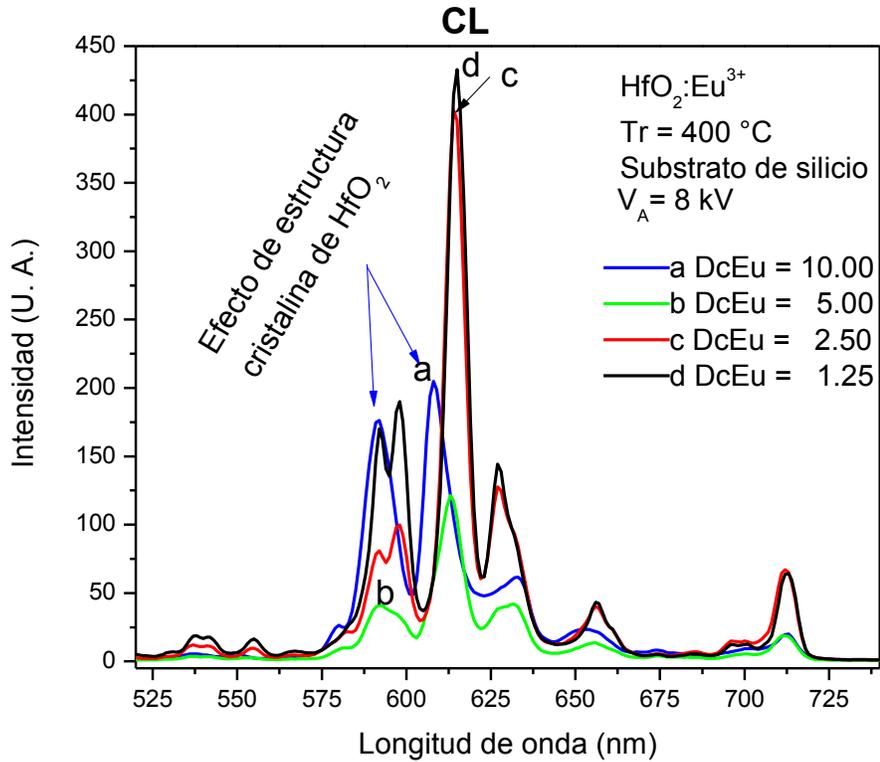


Figura 7.22 Espectro de emisión cátodoluminiscente de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ como función de la concentración del ión dopante (DcEu^{3+}).

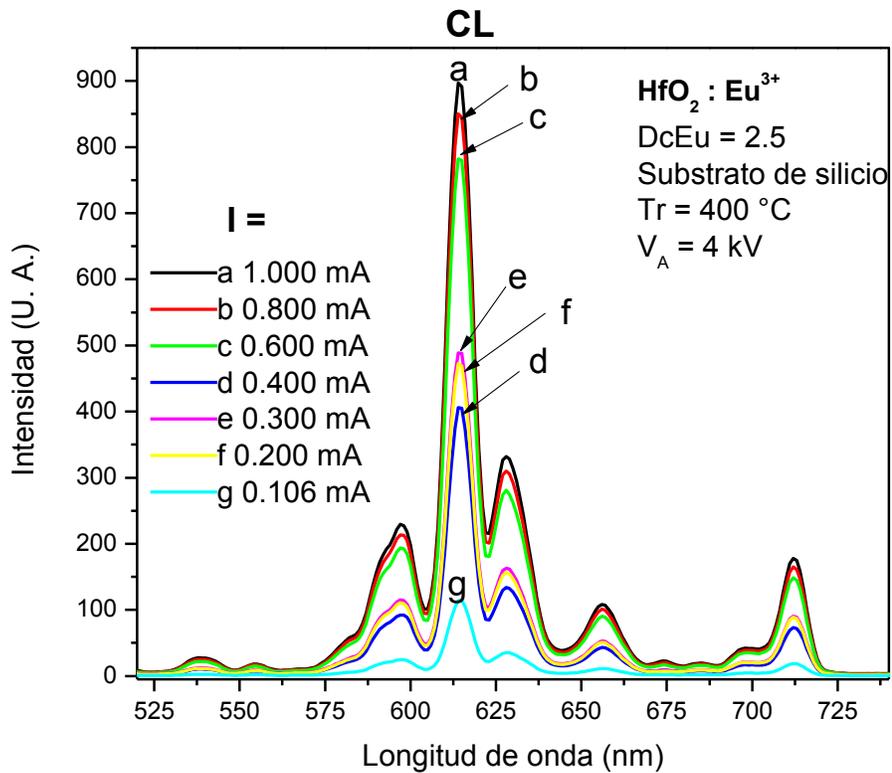


Figura 7.23 Espectro de emisión cátodoluminiscente de una película de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ como función de la densidad de carga (corriente, I).

7.1.5 Estudios de Fotoluminiscencia

Los estudios de espectroscopia fotoluminiscente se presentan a continuación en la figuras 7.24, 7.25, 7.26, 7.27, y 7.28. En la figura 7.24 se muestra un espectro de excitación con la finalidad de observar las bandas de excitación con una λ de emisión de 613 nm y 592 que corresponden a los colores rojo y naranja, respectivamente y se encontraron bandas centradas en 264, 330, 380, 397, 421 y 468 nm, siendo la centrada en 264 nm la que presentó mayor intensidad. También se observa que las dos bandas son semejantes y en un punto éstas se interceptan, lo que es congruente debido a que en esa longitud de onda (408-410 nm) una banda se intensifica y la otra desvanece. En la figura 7.25 se hizo un barrido con las longitudes de onda de 264, 330, 380, 397, 421 y 468 nm para encontrar el espectro de emisión mayormente intenso y escoger una o más longitudes de onda para realizar la medición del espectro fotoluminiscente. La banda centrada en 264 nm es la que mostró mayor intensidad y presenta poca saturación en el espectro. Es importante notar que este espectro muestra indicios de las 5 bandas centradas a lo largo del espectro, así como las encontradas en el espectro cátodoluminiscente.

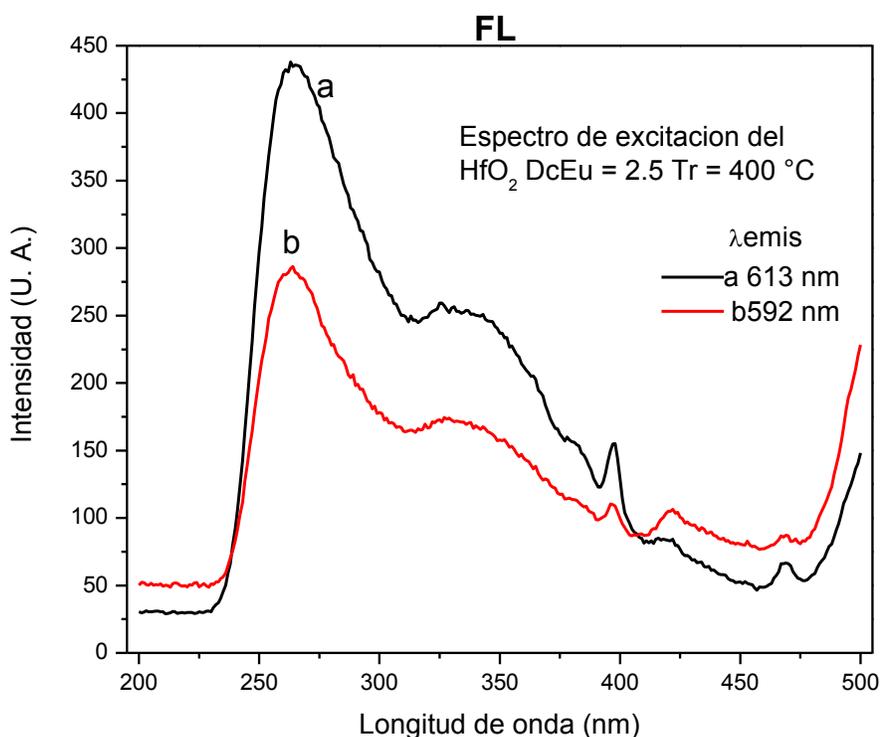


Figura 7.24 Espectro de excitación de una película de HfO_2 :Eu³⁺ depositada al 2.5 % V de Eu³⁺ y 400 °C.

La banda centrada en 264 nm no corresponde a la emisión intrínseca del Eu^{3+} ; esta banda está asociada a la emisión por transferencia de carga (CT), que se encuentra en la región de 250-280 nm, (Blasse, 1994).

En la figura 7.26 se muestra el espectro fotoluminiscente de dos muestras del óxido de hafnio dopadas con iones de europio a la concentración de 2.5 % y longitud de onda de excitación de 264 nm en substratos de vidrio y silicio. Las bandas se intensificaron en la película depositada en vidrio, mientras que las películas depositadas en silicio dejaron ver que la contribución de la banda de 469 nm se inhibe. Esto se debe a la emisión intrínseca del óxido de hafnio y del substrato de vidrio como se muestra en la figura 7.27. En dicha figura se muestran las emisiones de las contribuciones de la mezcla de HfO_2 y el vidrio con dos longitudes de onda de excitación, con 210 y 264 nm, mismas que no presentan discrepancias estructurales.

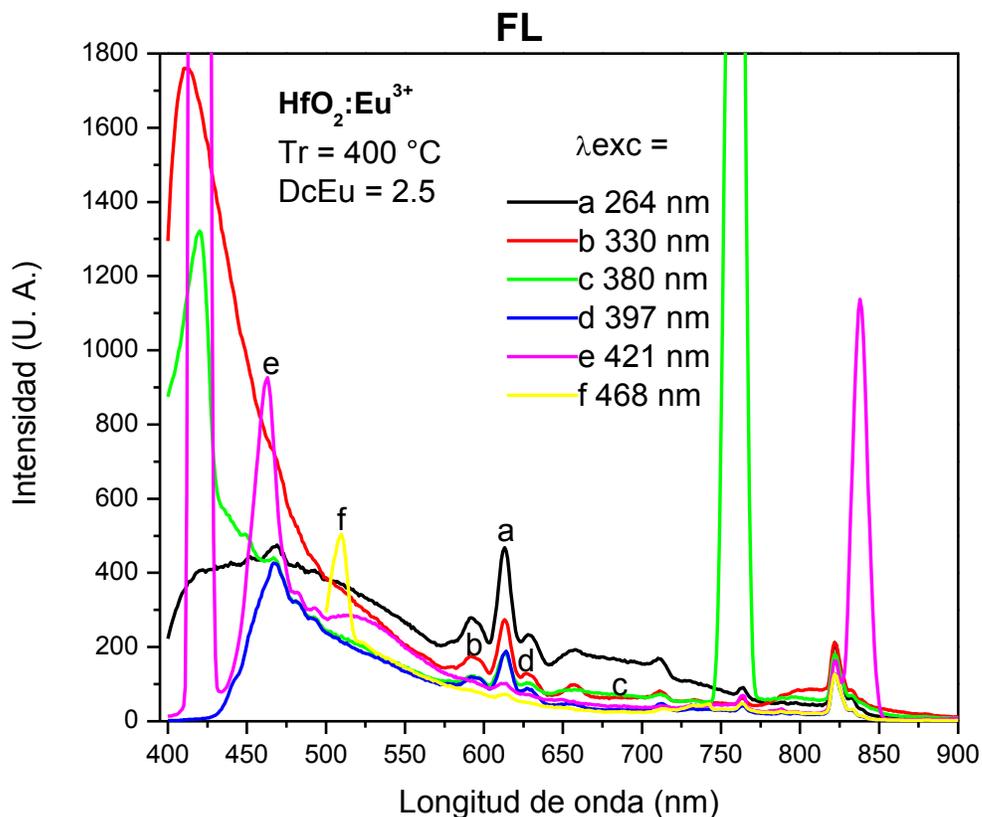


Figura 7.25 Espectro de emisión de una película de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositada al 2.5 % V de Eu^{3+} y 400 °C.

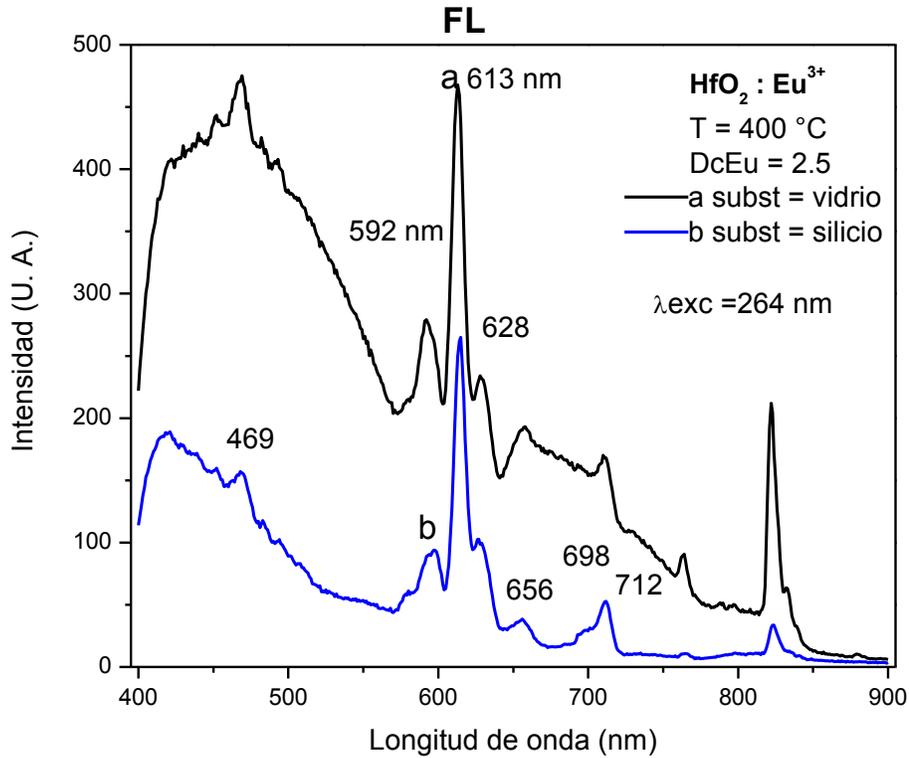


Figura 7.26 Espectro fotoluminiscente de dos películas de HfO₂:Eu³⁺ depositadas en sustratos de vidrio y silicio.

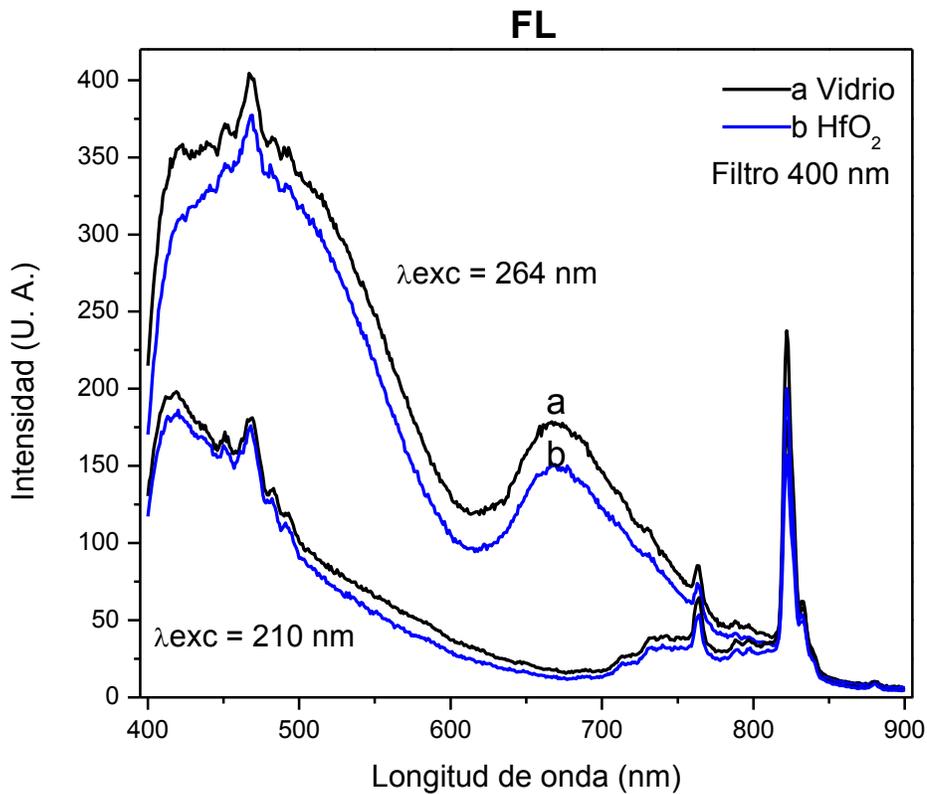


Figura 7.27 Espectro fotoluminiscente de una película de HfO₂ depositada en vidrio y espectro fotoluminiscente del vidrio con λ_{exc} = 210 y 264.

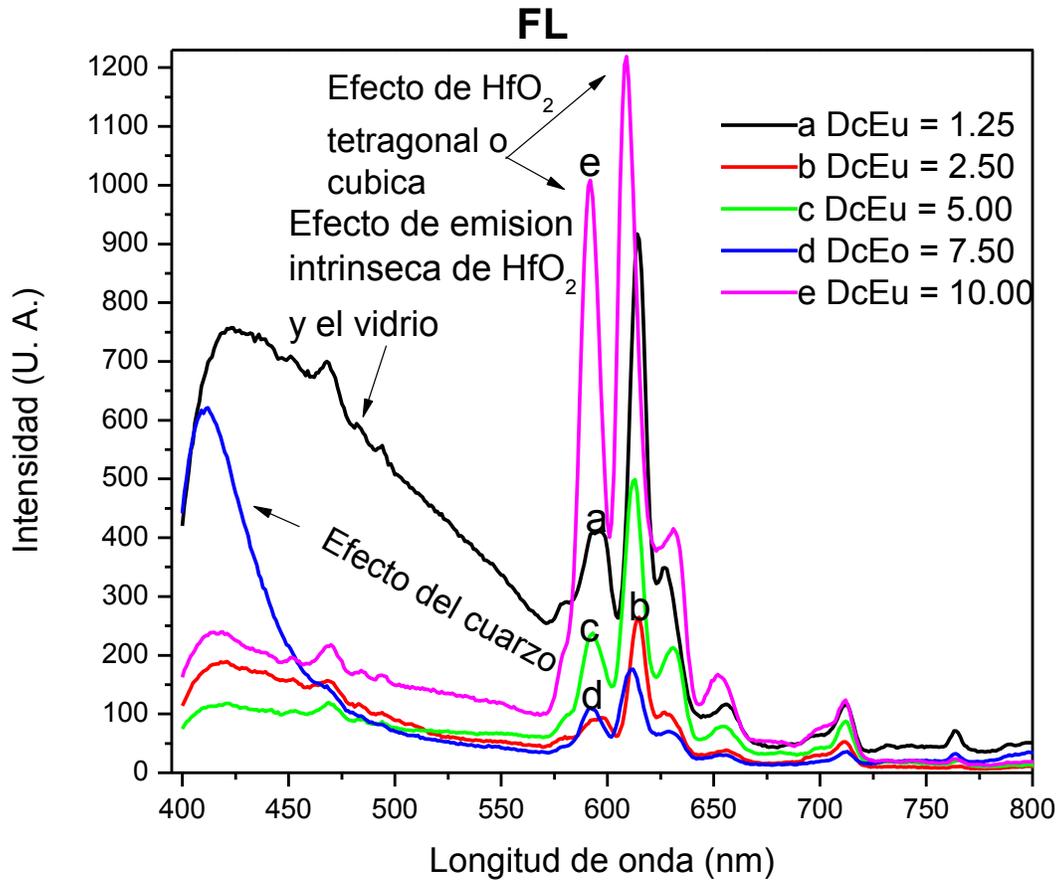


Figura 7.28 Espectro fotoluminiscente de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ como función de la concentración del ión dopante (DcEu^{3+}), con $\lambda_{\text{exc}} = 264$.

En la figura 7.28 se tiene un espectro fotoluminiscente como función de la concentración; se muestran las mismas bandas que se presentaron en la figura 7.25 y 7.26, el interés de mostrar este espectro de emisión fotoluminiscente es ver el efecto que tiene la concentración en la estructura de las bandas. A medida que aumenta la concentración del ión dopante la intensidad relativa también aumenta y hay un ligero corrimiento de las bandas de 592, 613 y 628, sólo en el caso donde se tiene la mínima concentración es decir la de 1.25 %, no sigue éste comportamiento lineal que se venía presentando de mayor a menor concentración, ya que la intensidad debería disminuir y no es así, la intensidad aumenta. También en el caso donde se tiene la concentración de 7.5 %, la intensidad relativa entre las bandas, es la más baja.

La tasa R/O para la concentración de 1.25 y 2.5 % se mantienen aproximadamente igual, mientras que la concentración con 5 y 7.5 % está razón disminuye hasta ver que la concentración de 10 % del ión dopante, la razón R/O se acerca más a 1, (ver tabla 7.9 y 7.10). En la concentración de 1.25 % de europio se tiene una banda ancha alrededor de 469 nm, misma que se presenta por efecto del óxido de hafnio discutido en la figura 7.27. A la concentración de 7.5 % también se muestra una banda aproximadamente en 410 nm que es debido al cuarzo empleado como substrato solo para esta muestra. Ahora, analizando la razón R/O de la concentración de 10 %, ésta se debe a un cambio en la estructura cristalina como se discutió en la figura 7.22, y es constatado en los estudios de difracción de rayos-X. Resulta interesante hacer un comparativo entre la figura 7.22 y la figura 7.28 de los espectros de emisión CL y PL, respectivamente, ya que en ambos casos la banda centrada aproximadamente en 598 nm a la concentración de 10 % se suma a la banda 592, formando una sola banda y reduciendo la razón R/O, lo que presenta consistencia con los estudios de difracción de rayos-X, en donde aparece la fase ortorrómbica/cúbica/tetragonal.

Tabla 7.9 R/O del espectro cátodoluminiscente de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$

$\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ Dc % V	R/O
1.25	2.427784329
2.5	5.162122973
5	4.708216757
10	1.153459851

Tabla 7.10 R/O del espectro fotoluminiscente de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$

$\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ Dc % V	R/O
1.25	4.08577456
2.5	5.405244796
5	5.034373327
7.5	3.236731763
10	1.441301169

El corrimiento en las bandas a medida que aumenta el porcentaje de concentración de europio es evidente en la figura 7.22 y 7.28, lo que puede sugerir que la interacción entre la fuente de excitación y la estructura, y composición de la muestra no son tan distintas. A manera de ver las transiciones empleando para ello el diagrama de Dieke, en las figuras 7.29 y 7.30 se presentan las transiciones electrónicas de los espectros cátodo y fotoluminiscentes, respectivamente, de las películas de hafnia dopadas al 2.5 % V. En ambas figuras es notable que la forma y transiciones sean semejantes y características del Eu^{3+} .

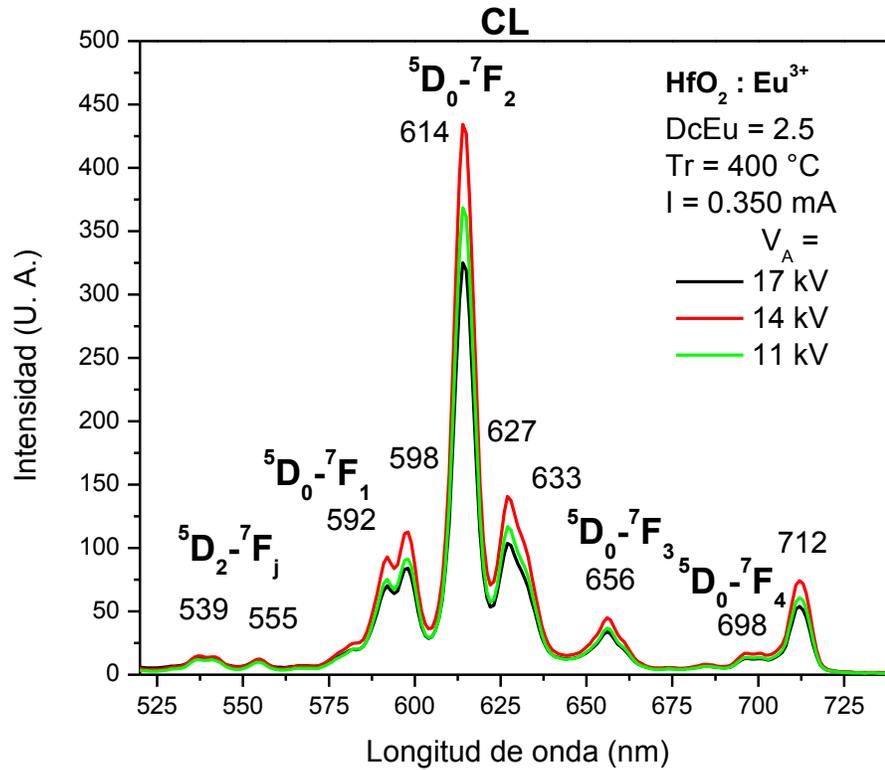


Figura 7.29 Transiciones electrónicas de un espectro cátodoluminiscente de una película de HfO₂:Eu³⁺ al 2.5 % V de Eu³⁺.

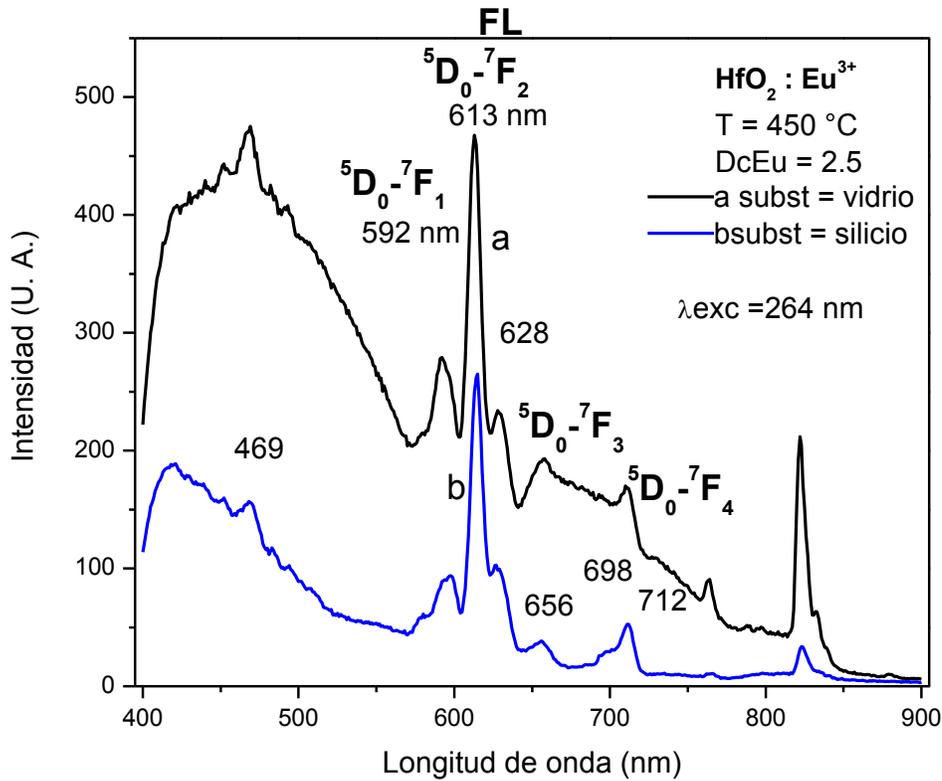


Figura 7.30 Transiciones electrónicas de un espectro fotoluminiscente de dos películas de HfO₂:Eu³⁺ al 2.5 % V de Eu³⁺ con λ_{exc} = 264.

7.1.6 Estudios de Transmitancia

En las figuras 7.31, 7.32 y 7.33 se muestran los espectros de transmitancia de las películas de HfO_2 y $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$. El estudio para el HfO_2 se hizo como función de la Tr a manera de ver la transparencia de éstas y los estudios de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ se hicieron como función de la concentración de europio trivalente (DcEu^{3+}). En la figura 7.31 se observa que las películas depositadas a 400°C presentan transmitancia promedio del 95 % y las películas depositadas a 450°C tienen una transmitancia promedio mayor del 80 % y menor del 90%.

En la figura 7.32 se muestran las películas depositadas a 400°C como función de la concentración de Eu, todas ellas muestran una transmitancia menor al 80 % en la región del visible comprendida para longitudes de onda $< 500\text{ nm}$ (absorción intensa).

De la figura 7.33 podemos observar que solo a $\text{DcEu} = 2.5$ y 5 % se tiene la mejor transmitancia en la región del visible de alrededor de 80 %, películas depositadas a 450°C .

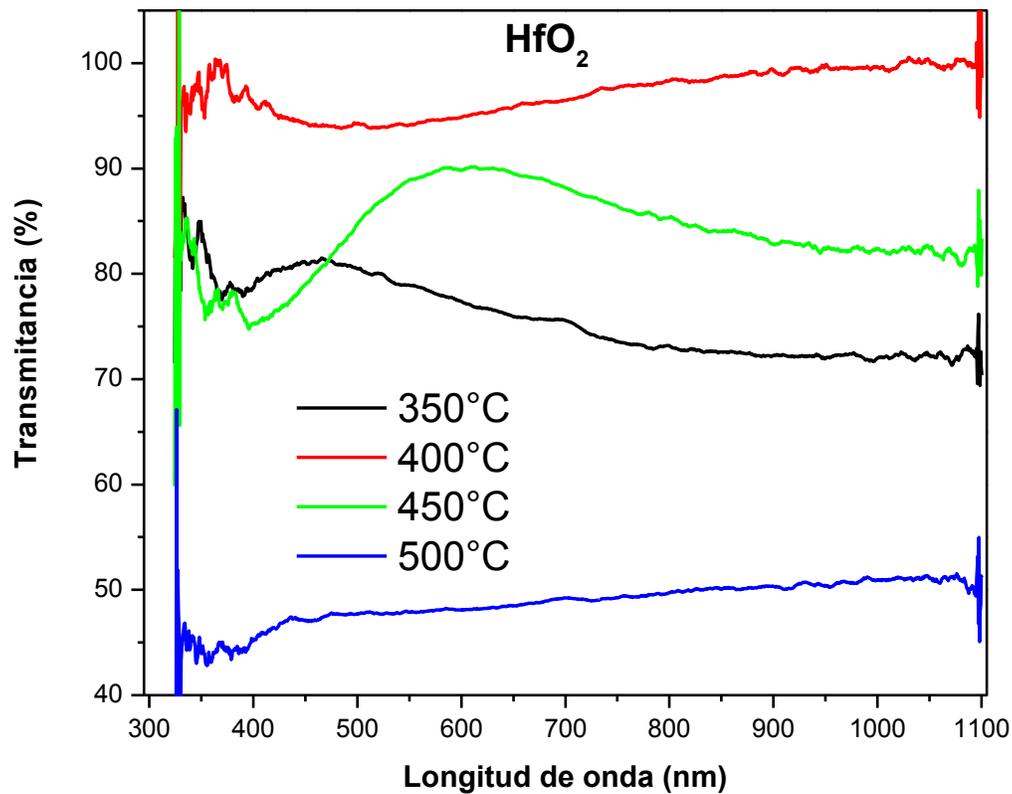


Figura 7.31 Espectro de transmitancia de películas de HfO_2 depositadas en sustrato de vidrio como función de la temperatura de síntesis.

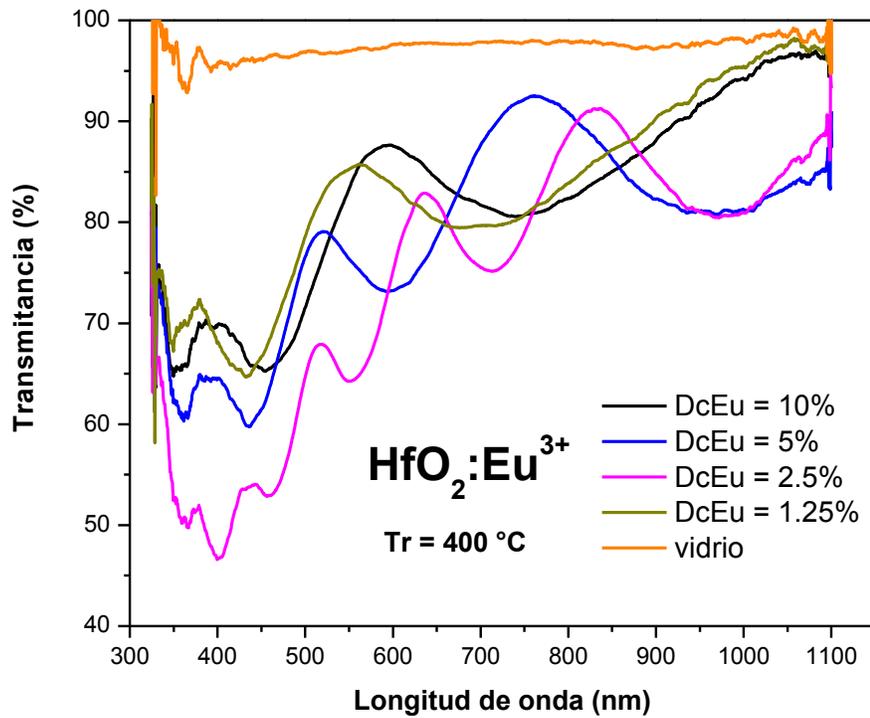


Figura 7.32 Espectro de transmitancia de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ como función de la concentración de Eu a $\text{Tr} = 400\text{ }^\circ\text{C}$.

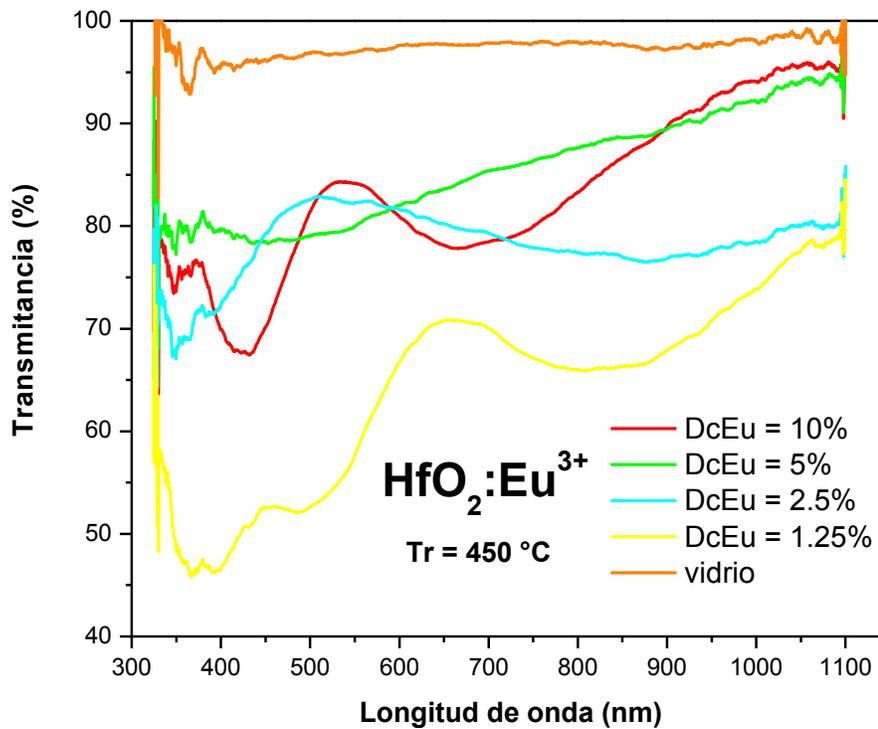


Figura 7.33 Espectro de transmitancia de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ como función de la concentración de Eu a $\text{Tr} = 450\text{ }^\circ\text{C}$.

De forma adicional se hicieron las mediciones de transmitancia a las películas delgadas de HfO_2 como función de la Tr a 400, 450 y 500 °C depositadas en sustratos de cuarzo a manera de observar el efecto debido al sustrato empleado como se muestra en la figura 7.34. Las películas presentan una transmitancia promedio en la región del visible (~400-700 nm) del 85 %, siendo de alrededor del 95 % en las películas depositadas en 450 y 500 °C, esto puede deberse a que a éstas dos temperaturas el material cristaliza mejor que a temperaturas menores, esto contrasta un poco con las películas depositadas en sustratos de vidrio, donde ocurre un efecto contrario. Solo a la temperatura de 450 °C la transmitancia relativa entre las películas depositadas tanto en sustrato de vidrio como en sustrato de cuarzo se asemejan más. El ruido que se muestra en las imágenes está centrado en 321 nm y se debe al cambio de lámpara del espectrofotómetro.

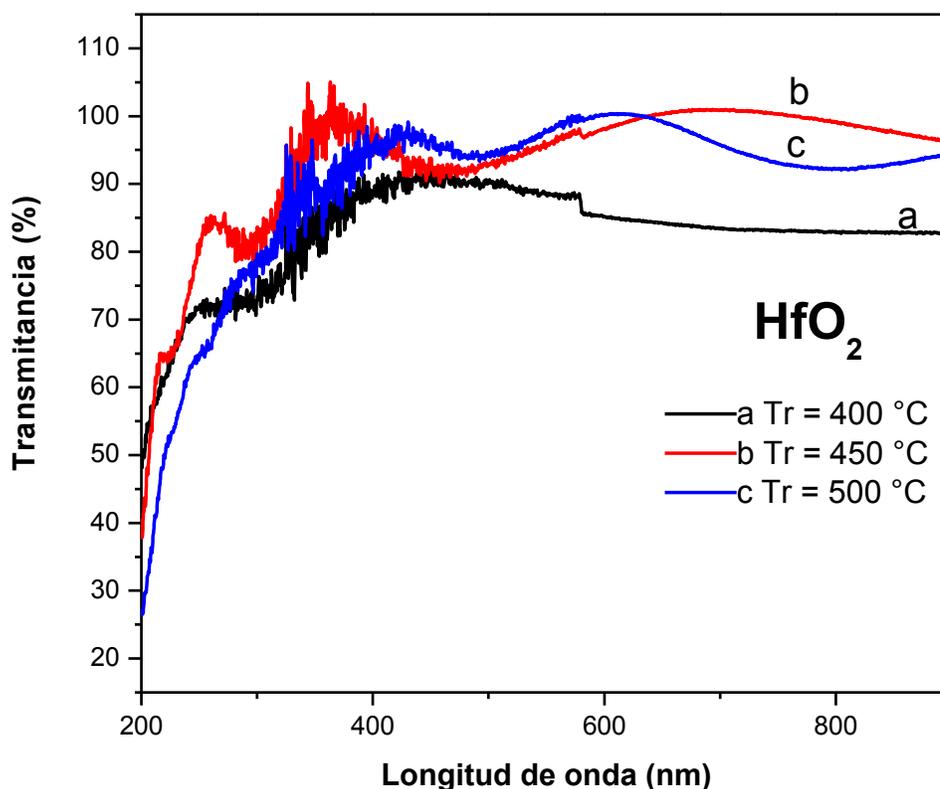


Figura 7.34 Espectro de transmitancia de películas de HfO_2 depositadas en sustratos de cuarzo como función de la temperatura.

VIII. CONCLUSIONES

8.1 Conclusiones generales

Se lograron depositar películas delgadas (300 nm) de HfO_2 y $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico a partir de precursores organometálicos (acetilacetonatos). Dichas películas son altamente transparentes en la región visible del espectro electromagnético y presentan morfologías superficiales con muy baja rugosidad, además de presentar notables características luminiscentes (es posible ver la emisión de la luz a simple vista cuando se excita con una lámpara de UV en presencia de luz ambiental, lo cual es una prueba, si no cuantitativa, si cualitativa de la alta intensidad de las emisiones).

Los estudios de difracción de rayos-X mostraron las características de la estructura cristalina de las películas sintetizadas. Dichas películas depositadas de 350 a 500 °C con intervalos de 50 °C mostraron la evolución de las fases cristalinas desde la monoclinica hasta la cúbica/tetragonal/ortorrómbica. Las películas por debajo de $T_r < 400$ °C no presentan cristalinidad. Mientras que a temperaturas por encima de $T_r > 400$ °C se favorece la aparición de la fase monoclinica y su evolución hacia la cúbica/tetragonal/ortorrómbica. Para el caso de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$, todo parece indicar que la presencia y el aumento de los iones de Eu fue el causante de la evolución de las fases desde la monoclinica hasta la cúbica/tetragonal/ortorrómbica. La fase monoclinica se ve favorecida a temperaturas entre 400 y 450 °C y con concentración de Eu^{3+} menor al 5 % respecto al Hf.

Los espectros foto y cátodoluminiscentes mostraron que las películas emiten luz roj-anaranja con las bandas características del ión Eu^{3+} comprendidas en la región de 580-650 nm debidas a las transiciones electrónicas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2$). Se observó la banda más intensa centrada entre 610-614 nm correspondiente a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. También se observó una variación en la tasa R/O. A medida que aumentaba la concentración del ión dopante ($\text{DcEu}^{3+} > 5$ %), la tasa R/O disminuía. Y esto se debe por un lado, que al aumentar la concentración del ión dopante se favorece el crecimiento de las fases cúbica/tetragonal/ortorrómbica, y se sabe que estas disminuyen la intensidad de la

emisión roja y favorecen la emisión naranja, mientras que la fase monoclinica favorece la emisión roja; por otro lado, el exceso de iones de Eu propicia también una inhibición de la intensidad luminiscente (“concentration quenching”) de ambas emisiones (roja y naranja).

Los espectros de transmitancia óptica indican que las películas de óxido de hafnio presentan una transparencia, en promedio en el intervalo visible, cercanos al 90 % a Tr entre 400 y 450 °C; mientras que a estas temperaturas las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ presentaron una transmitancia no mayor al 80 %. En conjunto puede decirse que tienen una alta transparencia en el rango visible. De las imágenes por microscopia de fuerza atómica se observan superficies muy planas con un promedio de rugosidad de 0.4-0.8 nm, los cuales son realmente muy bajos. Cualitativamente se observa a simple vista que las películas reflejan la luz a la manera de los espejos, lo que es un indicio de su alta planaridad. Lo anterior contrasta con el aspecto de las películas depositadas a partir de sales inorgánicas como reactivos de partida, las cuales lucen gruesas, opacas (de color blanco) y no transparentes.

Una vez más, se ha corroborado que la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico es capaz de generar materiales de alta calidad comparables con aquellos depositados con técnicas más complicadas y mucho más caras.

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos en esta investigación, puede concluirse que se cumplió con creces con los objetivos planteados al principio. Las características de las películas obtenidas las hacen candidatas para su aplicación en dispositivos como los despliegues visuales planos (los cuales son la base para la formación de imágenes en pantallas de diversos tipos), donde se requieren materiales con muy baja rugosidad superficial, altamente transparentes en el visible y con propiedades luminiscentes notables. Por ejemplo, las estructuras electroluminiscentes del tipo MISIM (Metal-Insulator-Semiconductor-Insulator-Metal) son dispositivos en multicapas que producen luz a partir de la excitación con campos eléctricos y que precisan de películas delgadas (3000 a 5000 Å), transparentes, muy lisas en su superficie y con buenas propiedades de emisión de luz. Es necesario que sean transparentes en el visible para que no absorban la luz que

ellas emiten; deben tener bajas rugosidades superficiales para que tengan un acoplamiento íntimo con las demás películas que conforman el dispositivo y así evitar rompimientos dieléctricos que disminuyen la vida útil de la estructura; y deben tener alta intensidad en sus emisiones luminiscentes ya que estas pantallas deben verse con claridad en presencia de la luz solar, por ejemplo en pantallas de estadios, calles, etc. Se considera que las películas descritas en este trabajo reúnen las exigencias para utilizarse como emisores de color rojo en el tipo de aplicación antes descrito.

IX. BIBLIOGRAFÍA

9.1 Bibliografía

13 de Julio de 2012, de

<http://www.tesisnred.net/bitstream/handle/10803/9062/7partexpe.pdf?sequence=11>

12 de Julio de 2013, de <http://patentados.com/img/2007/sistema-de-cátodoluminiscencia-para-microscopio-electrónico-de-barrido.png>

31 de Marzo de 2014, de

http://media.wix.com/ugd/416b14_90af34f36b76e4fad9eb879394886c27.ppt?dn=Tema11bPresent.ppt

5 de Mayo de 2014, de

<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5e/AFMsetup.jpg>

Afify, N. D. (2009). XRD and EXAFS studies on the structure of Er^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ glass-ceramic waveguides: Er^{3+} -activated HfO_2 nanocrystals. *Journal of Physics D: Applied Physics* (42).

Arenas, A. J. (2005). Contribuciones de la Física en la Historia de la Microscopía. *Revista Digital Universitaria, UNAM*, 6 (7).

Avila-García, A. et al. (2008). Characterization of gas sensing HfO_2 coatings synthesized by spray pyrolysis technique. *Sensors and Actuators B: Chemical* (133), 302–307.

Beiser, A. (2003). *Concepts of Modern Physics* (Sixth Edition ed.). New York: McGraw Hill.

Bharathi, K. K. (2010). Grain size and strain effects on the optical and electrical properties of hafnium oxide nanocrystalline thin films. *Journal of applied Physics* (108), 083529-1-083529-5.

Blasse, G. B. (1994). *Luminescent Materials*. Springer-Verlag.

Bowen, R. W. (2009). *Atomic force microscopy in process engineering*. Burlington, USA: Elsevier.

Carbajal-Valdez, et al. (2013). Cátodoluminiscencia en películas de óxido de hafnio activadas con europio y terbio, depositadas por la técnica de RPU. *Revista Mexicana de Física* (59), 343–351.

- Chacón-Roa, C. et al. (2008). Characterization of luminescent samarium doped HfO₂ coatings synthesized by spray pyrolysis technique. *Journal of Physics D: Applied Physics* (41), 1-7.
- Chen, L. L. (2004). Preparation and characterization of ZrO₂:Eu³⁺ phosphors. *Journal of Alloys and Compounds* (381), 266–271.
- Cheyne, M. C.-L. (2007). Crystal structure and band gap determination of HfO₂ thin films. *Journal of applied Physics* (101), 1-8.
- Cho, Y. J. (2002). Spectroscopic ellipsometry characterization of high-k dielectric HfO₂ thin films and the high temperature. *Appl. Phys. Lett.* (80), 1249–1251.
- Chora-Corella, R. et al. (2009). Caracterización de películas luminiscentes de óxido de hafnio activadas con Eu³⁺ depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. *Revista Mexicana de Física* , 55 (3), 226–231.
- Cullity, B. D. (2001). *Elements of X- Ray Diffraction*. USA: Prentice Hall.
- Das, S. et al. (2013). Structural and Optical Properties of Tunable Warm-White Light-Emitting ZrO₂:Dy³⁺–Eu³⁺ Nanocrystals. *Journal of the American Ceramic Society* , 96 (5), 1602–1609.
- Eaton, P. W. (2010). *Atomic force microscopy*. New York: OXFORD UNIVERSITY PRESS.
- El Hichou, A. K. (2004). Effect of substrate temperature on electrical, structural, optical and cathodoluminescent properties of In₂O₃-Sn thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* , 458, 263-268.
- Fox, M. (2001). *Optical Properties of Solids*. New York: OXFORD UNIVERSITY PRESS.
- García, S. J. (2005). *An introduction to optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons, Ltd.
- García-Hipólito, M. et al. (2004). Characterization of HfO₂:Mn luminescent coatings deposited by spray pyrolysis. *phys. stat. sol.* , 201 (15), R127– R130.
- Gaskell, J. M. (2011). Deposition thin oxide and atmospheric chemical deposition. *Thin Solid Films* , 04, 191.
- Herrera, Z. M. (2008). Sólidos y nanoestructuras luminiscentes. *Mundo Nano* , 1 (1), 13-20.
- Ho, M. et al. (2003). Morphology and crystallization kinetics in HfO₂ thin films grown by atomic layer deposition. *Journal of applied Physics* , 93 (3), 1477-1481.

Hoshino, Y. K. (2002). Characterization and control of the HfO₂/Si(001) interfaces. *Applied Physics Letters*, 81 (14), 2650-2652.

Huanosta-Tera, A. (1999). El abc de la formación de imágenes en un microscopio electrónico. *Revista Mexicana de Física*, 46, 91-102.

Huheey, J. E. (1993). *Inorganic Chemistry* (Fourth Edition ed.). New York: Harper Collins College Publishers.

Ji, Y. J. (2007). Structure and luminescence of HfO₂-codoped Gd₂O₃:Eu phosphors. *Journal of Luminescence* (122–123), 984–986.

Kar, S. C. (2006). Morphology dependent field emission from In₂O₃. *Nanotechnology*, 17, 3058-3062.

Kim, S. et al. (1999). Transparent conductive ITO thin films through the sol- process using metal salts. *Thin Solid Films*, 347, 155-160.

Lange, S. K. (2006). Luminescence of RE-ions in HfO₂ thin films and some possible applications. *Optical Materials* (28), 1238–1242.

Lange, S. K. (2007). Luminescence of ZrO₂ and HfO₂ thin films implanted with Eu and Er ions. *phys. stat. sol.*, 4 (3), 938– 941.

Lee, B. et al. (2000). Thermal stability and electrical characteristics of ultrathin hafnium oxide gate dielectric reoxidized with rapid thermal annealing. *Applied Physics Letters*, 76 (14), 1926-1928.

LeLuyer, C. et al. (2008). HfO₂:X (X = Eu³⁺, Ce³⁺, Y³⁺) Sol Gel Powders for Ultradense Scintillating Materials. *J. Phys. Chem. A*, 112 (41), 10152–10155.

Martínez-Martínez, R. et al. (2011). Blue-yellow photoluminescence from Ce³⁺→Dy³⁺ energy transfer in HfO₂:Ce³⁺:Dy³⁺ films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Alloys and Compounds* (509), 3160–3165.

Maruyama, T. F. (1991). *Thin Solid Films*, 203, 297-302.

Patil, P. S. (1999). Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics* (59), 185-198.

Peláez, R. A. (2010). *Síntesis y caracterización de películas luminiscentes de óxido de hafnio impurificado con Disproseo (HfO₂:Dy³⁺)*. México, D. F.: IPN.

- Perednis, D. &. (2005). Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal Electroceramics* (14), 103-111.
- Rastorguev, A. A. (2007). Luminescence of intrinsic and extrinsic defects in hafnium oxide films. *PHYSICAL REVIEW* (B 76), 235315-1-235315-6.
- Rosenberg H. M. (1991). *El estado sólido*. Madrid, España: Alianza Editorial.
- Saleh, i. A. (1998). The effects of deposition rate and substrate temperature of the ITO thin films on electrical and optical properties. *Thin Solid Films* , 324, 214-218.
- Sastri, V. B.-C. (2003). *Modern aspects of rare earths and theirs complexes*. Elsevier.
- Sun, L. Y. et al. (2009). Defect structure and spectroscopic characteristics of codoped Hf: Er: LiNbO₃ crystals. *Crysl. Res. Technol.* , 44 (4), 433 – 439.
- Thilakan, P. K. (1997). *Thin Solid Films* , 292, 50.
- Tian, F. C. (2010). Physical and electrical characteristics of hafnium oxide films on AlGa_N/Ga_N heterostructure grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* (518), e121–e124.
- Villanueva-Ibáñez, M. et al. (2003). Structural and optical properties of Eu:HfO₂ nanothick Sol-Gel waveguiding films. *Rev.Adv.Mater.Sci* (5), 296-301.
- Wiatrowska, A. Z. (2012). Modeling Luminescent Properties of HfO₂:Eu Powders with Li, Ta, Nb, and V Codopants. *The Journal of Physical Chemistry C* (116), 6409–6419.
- Wilk, G. D. (2001). High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. *Journal of applied Physics* , 89 (10), 5243-5273.
- Yacobi, B. G. (1990). *Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids*. New York: Plenum Press.
- Yamaguchi, M. (2004). *Thin Solid Films* , 115.

X. APÉNDICES

APÉNDICE 10.1 DISTANCIAS INTERPLANARES PARA LAS DIFERENTES REDES DE BRAVAIS

La ecuación que se emplea para obtener el tamaño de grano cristalino de un material está dada por:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{A10.1.1})$$

Donde θ representa el ángulo incidente, λ representa la longitud de onda de la radiación K_α del cobre (rayos -X) y B es la anchura del pico a la mitad de la intensidad relativa del pico (figura A10.1.1).

Se llega a la conclusión de que t es el espesor del cristal medido en una dirección perpendicular a un conjunto particular de planos Bragg (figura A10.1.2). Siendo $(m + 1)$ planos en este conjunto. Se define el ángulo de Bragg θ como una variable y dejando θ_B como el ángulo que satisface exactamente la ley de Bragg para valores particulares de λ y d implicados, o

$$\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (\text{A10.1.2})$$

En la figura A10.1.2, los rayos A, D,..., M forman este ángulo θ_B con los planos de difracción. El rayo D', dispersado por los átomos del primer plano de red por debajo de la superficie está por lo tanto una longitud de onda fuera de fase con A'; y el rayo M', dispersado por el m th plano de átomos por debajo de la superficie, está m longitudes de onda fuera de fase con A'. Entonces en un ángulo de Difracción $2\theta_B$, los rayos A', D',..., M' están completamente en fase y unidos para formar un haz difractado de amplitud máxima, por lo tanto también un haz de intensidad máxima, ya que la intensidad es proporcional al cuadrado de la amplitud.

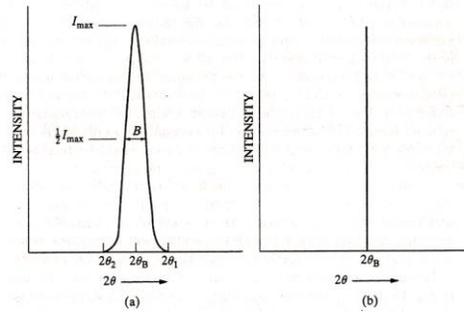


Figura A10.1.1

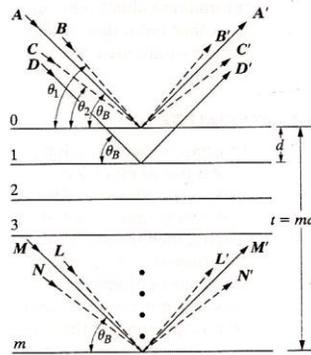


Figura A10.1.2

Los rayos-X incidentes que forman ángulos solo ligeramente diferentes de θ_B , producen interferencia destructiva incompleta. El rayo B, por ejemplo, forma ligeramente un ángulo más grande θ_1 , tal que el rayo L' del plano m th por debajo de la superficie está $(m + 1)$ longitudes de onda fuera de fase con B', el rayo del plano superficial. Esto significa que en medio camino del cristal hay un plano poblado por átomos dispersando rayos-X, los cuales están un medio (actualmente un entero más un medio) longitud de onda fuera de fase con el rayo B' de los átomos del plano superficial. Estos rayos cancelan algunos otros, y también lo hacen los otros rayos de pares similares de planos a lo largo del cristal, el efecto neto siendo que los rayos dispersados por la mitad superior del cristal anula esas dispersadas por la mitad inferior. La intensidad del haz difractado en un ángulo $2\theta_1$ es por lo tanto cero. Es también cero en un ángulo $2\theta_2$ donde θ_2 es tal que el rayo N' del plano m th por debajo de la superficie está $(m - 1)$ longitudes de onda fuera de fase con el rayo C' del plano superficial. Esto define por lo tanto los dos ángulos límites, $2\theta_1$ y $2\theta_2$, en los que la intensidad difractada debe caer a cero. Lo que permite que las intensidades

difracten en ángulos cercanos a $2\theta_B$, pero no mayores a $2\theta_1$ o menores a $2\theta_2$, no son cero pero tienen valores intermedios entre cero y la intensidad máxima del haz difractado en un ángulo $2\theta_B$.

Geometría de red

Espacio entre planos

Los valores de d , la distancia entre plano adyacentes en el conjunto (hkl) , se puede obtener de las siguientes ecuaciones.

$$\text{Cúbica: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$$

$$\text{Tetragonal: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{Hexagonal: } \frac{1}{d^2} = \frac{3}{4} \left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{Rombohedrica: } \frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)(\sin^2\alpha) + 2(hk+kl+hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1-3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$$

$$\text{Ortorrómbica: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{Monoclínica: } \frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc \cos\beta}{ac} \right)$$

$$\text{Triclínica: } \frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$$

Para cristales triclinicos,

$V = \text{volumen de la celda unidad}$

$$S_{11} = b^2c^2\sin^2\alpha,$$

$$S_{22} = a^2c^2\sin^2\beta,$$

$$S_{33} = a^2b^2\sin^2\beta,$$

$$S_{12} = abc^2(\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma),$$

$$S_{23} = a^2bc(\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha),$$

$$S_{13} = ab^2c(\cos\gamma \cos\alpha - \cos\beta).$$

APÉNDICE 10.2 COMPONENTES Y PRINCIPIOS DE UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO

Conocimientos básicos para el uso del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Desde que el microscopio electrónico de barrido SEM (por sus siglas en inglés) fue comercializado por primera vez hace 40 años, el SEM ha mostrado notable progreso. Ahora son usados muchos tipos de SEMs y su desempeño y funciones son muy diferentes entre ellos. Para utilizar estos diferentes SEMs, es esencial reconocer sus características, tan bien como entender las razones para el contraste de las imágenes del SEM.

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) es usado para la observación de superficies de muestras. Cuando la muestra es irradiada con un fino haz de electrones (llamado electrón de prueba), los electrones secundarios son emitidos de la superficie de la muestra. La topografía de la superficie puede ser observada por barrido de dos dimensiones del electrón de prueba por encima de la superficie y adquisición de una imagen de los electrones secundarios detectados.

Construcción de SEM

Construcción del instrumento

El SEM requiere un sistema optoelectrónico para producir un electrón de prueba, una platina para colocar la muestra, un detector de electrones secundarios para coleccionar los electrones secundarios, una unidad de visualización de la imagen y un sistema de operación para realizar varias operaciones. El sistema optoelectrónico consta de un cañón de electrones, un lente condensador y un lente objetivo para producir un electrón de prueba, una bobina de barrido para barrer el electrón de prueba y otros componentes.

El sistema optoelectrónico (dentro de la columna del microscopio) y un espacio que rodea la muestra se mantienen a vacío.

Cañón de electrones

El cañón de electrones produce un haz de electrones. Los termo-electrones son emitidos de un filamento (cátodo) hecho de un delgado alambre de tungsteno (alrededor de

2800K). Estos termo-electrones son reunidos con un haz de electrones que fluyen dentro de la placa metálica (ánodo) por la aplicación de un voltaje positivo al ánodo.

Otros cañones de electrones son el cañón de electrones de emisión de campo (FE) o el cañón de electrones de emisión de Schottky (SE).

Platina

En general la muestra se observa en gran aumento en un microscopio electrónico. Por lo tanto es necesaria una platina, la cual establece soporte a la muestra y se mueve sin problemas. La platina para un SEM puede realizar los siguientes movimientos: movimiento horizontal (X, Y), movimiento vertical (Z), inclinación de la muestra (T), y rotación (R). Los movimientos X y Y son usados para la selección de un campo de vista. Mientras el movimiento Z proporciona el cambio de resolución de la imagen y la profundidad de enfoque.

Detector del electrón secundario

El detector del electrón secundario es usado para detectar los electrones secundarios emitidos de las muestras. Un centellador (sustancia fluorescente) esta cubierto en la extremidad del detector y se le aplica un voltaje alto de alrededor de 10 kV. Los electrones secundarios de la muestra son atraídos a este voltaje alto y entonces generan luz cuando ellos golpean el centellador. Esta luz es dirigida a un tubo fotomultiplicador (PMT) a través de una guía orientador de luz. Entonces, la luz es convertida a electrones, y esos electrones son amplificados como una señal eléctrica. Un electrodo suplementario, llamado colector (acumulador), es puesto antes del centellador. En general, con la finalidad de ayudar al centellador a adquirir los electrones secundarios, se aplican unos cientos de voltios a este colector (acumulador). Para cambiar este voltaje, puedes controlar el número de electrones secundarios a ser colectados (acumulados). Este tipo de detector fue descubierto originalmente por Everhart y Thornley, este detector también puede ser llamado detector E-T. Muchos SEMs incorporan este detector en la cámara de la muestra, sin embargo, cuando un SEM es equipado con un lente objetivo fuertemente

excitado para mas alta resolución, un detector de electrón secundario es colocado por arriba del lente objetivo y los electrones secundarios son detectados usando los lentes de campo magnético. A este detector regularmente se le llama detector a través de lentes TTL, (Through The Lens, por sus siglas en inglés).

Visualización y registro de imagen

Las señales de salida del detector de electrón secundario son amplificadas y entonces las transfieren a la unidad de visualización. Desde el barrido la unidad de visualización es sincronizada con la exploración del electrón de prueba, la variación de luminosidad, la cual depende del número de electrones secundarios, aparece en la pantalla del monitor de la unidad de visualización, formándose de esta manera una imagen del SEM.

Para registrar una imagen del SEM, en el pasado, la imagen del SEM aparecía en el CRT era fotografiado con una cámara. Pero recientemente la imagen es registrada en un formato digital (archivo electrónico). Esto porque ahora es difícil obtener un CRT de alta resolución y hay muchas ventajas de los archivos electrónicos. Que es mas fácil procesar imágenes y cómodo para enviar o recibir información de la imagen.

Sistema de vacío

El interior del sistema optoelectrónico y la cámara de la muestra deben conservarse a alto vacío de 10^{-3} a 10^{-4} Pa. Entonces, esos componentes son evacuados generalmente por una bomba de difusión. Si el usuario desea un ambiente libre de aceite, se puede usar una bomba turbo molecular. Cuando un SEM incorpora un cañón FE, se utiliza una bomba de pulverización catódica de ión porque el cañón FE necesita un ultra alto vacío.

Para el intercambio de muestras, se aplica uno de los dos métodos. Uno ventila toda la cámara de la muestra en el tiempo de intercambio de la muestra. El otro usa una cámara pre-evacuación de la muestra (cámara exclusiva aire), mientras se conserva a alto vacío la cámara de la muestra.

Ampliación del SEM

Cuando la superficie de la muestra es barrida en dos dimensiones por el electrón de prueba, aparece una imagen del SEM en la pantalla del monitor de la unidad de visualización. En este tiempo, si la amplitud del electrón de prueba es cambiada, la ampliación de la imagen visualizada del SEM es cambiada también. Ya que el tamaño de la pantalla del monitor no cambia, disminuyendo la amplitud de exploración aumenta la ampliación, mientras que aumenta la amplitud de exploración disminuye la ampliación. Si una unidad de visualización tiene una pantalla de monitor más grande comparada con el tamaño estándar, el aumento de la imagen visualizada llega a ser más grande, en tal caso, la ampliación y tamaño de un objeto se calcula con una barra de escala que aparece en la pantalla como referencia.

Profundidad de enfoque del SEM

En la observación de una muestra con una profundidad sustancial, si el enfoque es ajustado a la parte superior, la parte inferior puede estar fuera de enfoque. En tal caso, si el rango entre la imagen borrosa (difuminada) superior e inferior es pequeña, se dice que “la profundidad de enfoque es grande.” Mientras que si el rango entre la imagen borrosa superior e inferior es pequeña, se dice que “la profundidad de enfoque es pequeña”. Cuando el electrón de prueba está considerablemente paralelo (apertura del ángulo pequeño), la imagen permanece en el enfoque incluso si el enfoque es cambiado por gran cantidad. Mientras que cuando el electrón de prueba es sustancialmente angular (apertura del ángulo grande), la imagen sale de enfoque aun si el enfoque es ligeramente cambiado. En el caso de un microscopio óptico (OM) donde el barrido de prueba no es usado para imágenes, cuando el ángulo subtendido por el lente objetivo de la muestra (apertura de ángulo) es pequeño, la profundidad de enfoque es grande. Mientras que cuando este ángulo es grande, la profundidad de enfoque es pequeña. Note que incluso cuando la imagen es borrosa, este no puede ser visto en un aumento bajo. Sin embargo, cuando el aumento es aumentado, la imagen borrosa se empieza aparecer. Que es, la profundidad de enfoque también cambia por el aumento. A pesar de que un microscopio

estereoscópico proporciona una imagen con una profundidad de enfoque relativamente grande entre OMs, usted puede obtener una profundidad de enfoque mucho más grande con el SEM. Esto se debe a la apertura del ángulo del electrón de prueba en el SEM es mucho mas pequeño que aquel de lente objetivo en el OM.

¿Por que las imágenes son visibles?

Interacciones de electrones con muestras

Cuando los electrones entran a la muestra, los electrones son dispersados dentro de la muestra y gradualmente pierden su energía, después son absorbidos en la muestra. El rango de dispersión de los electrones en el interior de la muestra es diferente dependiendo de la energía del electrón, el número atómico de los elementos que componen la muestra y la densidad de los átomos constituyentes. Como la energía es mayor, el rango de dispersión es más grande. De lo contrario, si el número atómico y la densidad son grandes, el rango de dispersión es más pequeño. La simulación Monte Carlo nos permite entender estos fenómenos. El SEM nos es un instrumento de observación morfológica simple, pero un instrumento versátil capaz de realizar análisis elemental y análisis de estado.

Electrones secundarios

Cuando el haz de electrones incidente entra a la muestra, los electrones secundarios se producen de la emisión de los electrones de valencia de los átomos constituyentes en la muestra. Ya que la energía de los electrones secundarios es muy pequeña, esos generados en una región profunda son rápidamente absorbidos por la muestra. Solo aquellos generados en la superficie superior de la muestra son emitidos fuera de la muestra. Esto significa que los electrones secundarios son muy sensibles a la superficie. Además comparado a cuando el haz de electrones incidente entra perpendicularmente a la muestra, la cantidad de emisión de electrones secundarios es mas grande que cuando el haz de electrones entra oblicuamente. La diferencia en la luminosidad de la superficie del cristal se debe a la diferencia de ángulo incidente de haz de electrones. Por lo tanto, el

electrón secundario se emplea para observar la topografía de la superficie de la muestra. Ya que el electrón secundario posee una pequeña energía, es influenciado por el potencial cercano a la muestra. Como resultado, surge un contraste anómalo cuando una muestra cargada eléctricamente; y el electrón secundario es frecuentemente usado para medir la operación de voltaje de un circuito de un dispositivo semiconductor.

Electrones retrodispersados

Los electrones retrodispersados son aquellos dispersados hacia atrás y emitidos fuera de la muestra, cuando los electrones incidentes son dispersados en la muestra. Algunas veces son llamados electrones reflejados. Ya que los electrones retrodispersados poseen mayor energía que los electrones secundarios, la información de una región relativamente profunda está contenida en los electrones retrodispersados. Los electrones retrodispersados son susceptibles a la composición de la muestra. Además si la superficie tiene irregularidades, la intensidad de los electrones retrodispersados llega a ser mayor en la dirección de reflexión especular. Estas características se pueden usar para observar la topografía de la superficie. Si un haz de electrones entra a una muestra cristalina con una composición uniforme, la intensidad de los electrones retrodispersados cambia dependiendo de la orientación del cristal. Utilizando este fenómeno le permite observar la diferencia en la orientación del cristal como una imagen.

Efecto borde (filo, margen, orilla, arista)

Si existen escalones irregulares o finos salientes en la superficie de la muestra, los bordes de los escalones o salientes aparecen brillar mientras las partes brillantes tienen una determinada anchura (teóricamente, los bordes deberían aparecer como líneas claras). Este fenómeno es conocido como el efecto borde. Incluso cuando el electrón de prueba irradia el área distante de un borde en un escalón irregular, los electrones secundarios generados por la difusión de electrones en la muestra son emitidos de una superficie de borde como electrones secundarios.

Influencia de aceleración de voltaje

Cuando la aceleración de voltaje es cambiada, la profundidad de penetración de los electrones incidentes cambia. Como la aceleración de voltaje es mayor, la profundidad de penetración es más grande. Si la aceleración de voltaje es incrementado, información del interior de la muestra da lugar al fondo, degradando el contraste en la superficie de la muestra. El electrón de prueba se amplía dentro de la muestra. Entonces, si existe un objeto estructural en el interior de la muestra, una mayor aceleración de voltaje causa una imagen poco clara que se superpone en la imagen de la superficie. A demás, como la aceleración de voltaje es mayor, el efecto de borde es más grande. En consecuencia, con la finalidad de observar con claridad las estructuras de la superficie, es mejor emplear un acelerador de voltaje bajo.

Características de tres tipos de cañones de electrones

El cañón FE es superior en términos del tamaño de fuente de electrones, luminosidad (cantidad que significa la densidad de corriente y el paralelismo del haz de electrones), el tiempo de vida y propagación de energía (amplitud de energía) de un haz de electrones. El cañón TE es superior en términos de la corriente de prueba y estabilidad de corriente. Considerando esas características, el cañón de FE es apto para la observación morfológica a alto aumento, y el cañón TE es apto por sus aplicaciones versátiles como un análisis que no requiere alto aumento. El disparador SE es apto entre esos dos disparadores de electrones y sus rangos de aplicaciones sus aplicaciones van desde observación a gran aumento para diversos análisis.

Tabla A10.2.1 Características de tres cañones de electrones.

	Cañón TE		Cañón FE	Cañón SE
	Tungsteno	LaB ₆		
Tamaño de fuente de electrón	15~20 μm	10 μm	5~10nm	15~20nm
Luminosidad (Acm⁻²rad⁻²)	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁸	10 ⁸
Dispersión de energía (ev)	3~4	2~3	0.3	0.7~1
Tiempo de vida	50 h	500 h	Varios años	1 a 2 años
Temperatura del cátodo (K)	2800	1900	300	1800
Fluctuación de corriente (por hora)	<1%	<2%	>10%	<1%

Note que la luminosidad se obtiene a 20 kV.

Carga y su influencia

Influencia de la carga en la imagen del SEM

Si la carga se produce, el electrón de prueba que explora sobre la muestra es desviado por la fuerza repulsiva de un potencial de carga, resultando una variación posicional del electrón de prueba. Esto causa una distorsión de la imagen. Además, si se presenta la descarga, el electrón de prueba regresa a su posición original por un momento. Como resultado aparece una imagen del SEM como si la imagen estuviera rota (fracturada). Si la carga es muy pequeña y la exploración del electrón de prueba no se afecta, ¿Qué ocurre? En tal caso, los electrones secundarios con una pequeña energía son influidos por una carga local. La influencia da lugar a una diferencia en la eficiencia de detección de electrones secundarios o disturbios de la trayectoria del electrón secundario. Como resultado, parte de la imagen aparece luminosa u oscura. La diferencia en la detección produce el llamado contraste de voltaje. Eso es, si la muestra esta cargada negativamente, la diferencia entre el detector del electrón secundario y la muestra llega a ser grande y por lo tanto, mas electrones secundarios entran al detector, causando área localmente cargada para observarse luminoso (alta eficiencia de detección). Mientras que, si el espécimen esta positivamente cargado, la eficiencia de detección llega a ser baja, destacándose el área localmente cargada a observarse oscuro. La carga local genera un alto campo eléctrico circundante al área localmente cargada. Este campo eléctrico es mayor al generado por el detector del electrón secundario. Por lo tanto, los electrones secundarios emitidos de la muestra son desviados por este alto campo eléctrico, dando lugar a disturbios en la trayectoria del electro secundario. Resultando que, los electrones secundarios no entran al detector y parte de la imagen aparece oscuro.

Conceptos básicos de análisis elemental

Generación de rayos-X

Cuando los electrones incidentes entran a una sustancia, diferentes electrones y ondas electromagnéticas son emitidas de la sustancia. Cuando los electrones en las capas internas son emitidos de los átomos constituyentes en la sustancia debido a la radiación

de los electrones incidentes, las órbitas vacantes son llenadas con electrones de la capa externa, y la sustancia emite rayos-X cuyas energías corresponden a la diferencia de energía entre los electrones de la capa externa y los electrones de la capa interna. Estos rayos-X son llamados “rayos-X característicos” porque sus energías (longitudes de onda) son característicos de elementos individuales. Por lo tanto, los rayos-X característicos son usados para análisis elemental. Los rayos-X característicos que son emitidos por la excitación de los electrones en las capas K son llamadas “líneas K”, mientras que aquellos emitidos por excitación de la capa L y M son llamados “líneas L” y “líneas M” respectivamente. Como el elemento constituyente es mas pesado, la energía de los rayos-X característicos es mayor; por lo tanto, a fin de excitar los rayos-X característicos de elementos pesados se requiere de alta energía de electrones incidentes. Por otro lado, cuando los electrones incidentes son desacelerados por los núcleos atómicos, se emiten diferentes rayos-X. Estos rayos-X son llamados “rayos-X continuos” o “rayos-X blancos” o rayos-X de fondo.”

Espectrómetro de rayos-X

- **Principio de análisis por EDS**

El Espectrómetro de Dispersión de Energía de rayos-X (EDS) es usado para analizar espectro de rayos-X característicos por medición de energías de los rayos-X. Cuando los rayos-X emitidos de la muestra entran al detector semiconductor, son generados los huecos de pares de electrones cuyas cantidades corresponden a la energía de los rayos-X. Midiendo estas cantidades (corriente eléctrica) permite obtener los valores de energía de rayos-X. El detector es enfriado con nitrógeno líquido, con la finalidad de reducir el ruido eléctrico. La ventaja del EDS es que los rayos-X de un amplio rango de elementos de B a U son analizados simultáneamente.

- **Principio de análisis por WDS**

El Espectrómetro de Dispersión de Longitud de Onda de rayos-X (WDS) es usado para analizar espectro de rayos-X característicos por medición de la longitud de onda de los

rayos-X. primero los rayos-X emitidos de la muestra golpea el cristal de análisis, enseguida este cristal difracta los rayos-X y finalmente los rayos-X entran al detector y son medidas sus longitudes de onda. El cristal de análisis y el detector pueden moverse sobre el llamado “círculo Rowland” con un radio constante. Con la finalidad de cubrir (medición) todas las longitudes de onda, se necesita un mecanismo de manejo para múltiples cristales de análisis, requiriendo mucho tiempo para adquirir todo el espectro de rayos-X correspondiente.

- **Diferencia entre EDS y WDS**

Las características de medición del EDS con una pequeña corriente de prueba, corto tiempo de adquisición de espectro, etc. Las características del WDS a alta resolución de energía (longitud de onda), detección de trazas de elementos. Muchos SEMs son equipados con un EDS, mientras que un WDS es usado generalmente como un Microanalizador de Electrón de Prueba (EPMA) que realiza análisis elemental principalmente.

Tabla A10.1.2 Características de EDS y WDS.

	EDS	WDS
Rango de medición del elemento	B~U	B~U
Método de medición	Método de dispersión de energía con un detector semiconductor Si (Li)	Método de dispersión de longitud de onda con un cristal de análisis
Resolución	E= 130~140 eV	E=20 eV conversión de energía
Velocidad de medición	Rápido	Lento
Medición simultánea multielemento	Posible	Imposible
Daño/contaminación de la muestra	Poco	Mucho
Limite de detección	1500~2000ppm	10~100ppm
Rayos-X detectables por corriente	Mucho	Poco

Historia

El descubrimiento de un SEM hace unos años antes de invención de un TEM por Ruska en 1931. Pero la comercialización del SEM requirió alrededor de 30 años.

En 1935, el prototipo original del SEM, el cual explora las muestras con un haz de electrones para obtener una imagen, fue hecho por Knoll (Alemania). Knoll también estuvo involucrado en el descubrimiento del primer TEM, y el descubrió este prototipo de SEM para estudiar el material para un tubo de una cámara de televisión. El ubicó un disparador de electrones en una muestra en un tubo de vidrio sellado a vacío. Después, la muestra fue irradiada con un haz de electrones de 100 μm de diámetro y se tomó una imagen de la corriente absorbida por la muestra.

Un SEM que incorpora a sistema demagnificador de lentes fue descubierto primero por Von Ardenne (Alemania) en 1938. La altura de la columna óptica de este instrumento fue del alrededor de 2 m, y un electrón de prueba con un diámetro de 4 nm fue producido por un sistema demagnificador de lentes compuesto de un lente electroestático de doble estado. Este instrumento fue dedicado al Microscopio Electrónico de Barrido de Transmisión (STEM) y fue usado para muestras de películas delgadas. Una imagen obtenida con este SEM fue grabada directamente a una película fotográfica colocada debajo de la muestra. La imagen no fue visible hasta el descubrimiento de la película fotográfica porque un CRT no fue equipado con este instrumento. El no observó las muestras a granel, pero el publicó un artículo sobre su idea de un detector de electrones secundarios que utiliza un amplificador electrónico.

En 1942, Zworykin, corporación RCA (EUA), descubrieron un SEM para observar muestras a granel. Este instrumento combinó un disparador FE y un sistema de lentes demagnificador de cuatro estados, y un centellador que fue usado para detectar los electrones secundarios. Para grabar la imagen se usó un telefax. La imagen del electrón secundario obtenida con este instrumento fue inferior a aquella sostenidas por el método de replica en el TEM, entonces, RCA detuvo el descubrimiento del SEM. Además el interés de muchos investigadores cambió por el descubrimiento de las televisiones y la

investigación del SEM se suspendió por alrededor de 10 años. El reinicio del descubrimiento del SEM se puso en marcha en el Laboratorio Oatley en la Universidad de Cambridge (Reino Unido), a principios de 1950.

En su laboratorio, se realizaron muchas investigaciones básicas sobre el SEM. En 1953, McMullan tuvo éxito en el descubrimiento de un SEM produciendo una resolución de 50 nm con aceleración de voltaje de 15 a 20 kV, y su laboratorio hizo cinco SEMs de este tipo hasta 1965. Durante este periodo, hicieron muchos descubrimientos y llegó ser la base de los presentes SEMS. Los logros incluyeron el detector E-T el cual ha sido un prototipo del detector de electrón secundario de los presentes SEMs, varias técnicas de observación y aplicación de tecnologías. También en 1961, un SEM hecho en el Laboratorio de Oatley se instaló en una compañía de pasta en Canadá.

En 1965, Instrumentos Científicos Cambridge (Reino Unido) y JEOL (Japón) comercializaron por primera vez un SEM. Durante las cuatro décadas después la primer comercialización del SEM, se han manufacturado alrededor de varias decenas de miles de SEMs. Ahora, el SEM ha realizado importantes avances en su rendimiento y funciones, y continúa para convertirse en un instrumento mas sofisticado.