



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**SÍNTESIS MEDIANTE LA TÉCNICA DE ROCÍO  
PIROLÍTICO ULTRASÓNICO Y  
CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS  
LUMINISCENTES DE Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ACTIVADAS CON  
Tb Y Eu.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FÍSICA**

**P R E S E N T A:**

**DIANA MARICELA GARCÍA LUNA**



**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO  
2015**

Ciudad Universitaria, D. F.



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.

# Índice general

<b>Introducción.</b>	<b>4</b>
0.1. Objetivo. . . . .	6
<b>1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasonico.</b>	<b>7</b>
1.1. Descripción del Rocío Pirolítico Ultrasonico. . . . .	8
1.2. Generación del Ultrasonido. . . . .	9
1.3. Proceso de Reacción Durante el Depósito. . . . .	9
1.4. Cinética de Crecimiento de Películas. . . . .	10
<b>2. Técnicas de Caracterización.</b>	<b>11</b>
2.1. Difracción de Rayos-X (DRX). . . . .	11
2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). . . . .	13
2.3. Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS). . . . .	16
<b>3. Luminiscencia.</b>	<b>18</b>
3.1. Transiciones Electrónicas Permitidas y Reglas de Selección. . . . .	20
3.2. Diagrama de Coordinada Configuracional. . . . .	22
3.3. Materiales Luminiscentes. . . . .	26
3.4. Centros Luminiscentes. . . . .	27
3.5. Iones de Tierras Raras. . . . .	27
3.6. $Eu^{3+}$ y $Tb^{3+}$ . . . . .	28
3.7. Inhibición de la Luminiscencia debido a la Concentración. . . . .	29
3.8. Fotoluminiscencia. . . . .	30
3.9. Catodoluminiscencia. . . . .	31
<b>4. Condiciones Experimentales.</b>	<b>33</b>
4.1. Preparación y Limpieza de Substratos. . . . .	33
4.2. Preparación de las Soluciones Precursoras. . . . .	34
4.3. Condiciones de Depósito. . . . .	34
<b>5. Análisis de Resultados.</b>	<b>36</b>
5.1. Estructura Cristalina: Difracción de Rayos X. . . . .	36
5.2. Morfología: Microscopía Electrónica de Barrido. . . . .	39
5.3. Composición Química. . . . .	41

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	3
5.4. Fotoluminiscencia y Catodoluminiscencia. . . . .	43
<b>6. Conclusiones.</b>	<b>56</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>58</b>

# Introducción.

Los materiales han formado parte de la humanidad desde tiempos inmemorial y su desarrollo está íntimamente relacionado con la evolución y la historia del hombre. Dicho desarrollo ha permitido la fabricación de materiales con propiedades fisicoquímicas adecuadas y mejoradas para las diferentes aplicaciones de interés en la industria. Hoy en día es posible obtener materiales en forma de película con propiedades bien definidas para aplicaciones específicas.

La búsqueda de una mayor eficiencia luminosa en las fuentes de luz artificial dio origen a las “fuentes luminosas frías”. Las lámparas fluorescentes consisten en un tubo de vidrio en cuyo interior hay una mezcla de vapor de mercurio y argón, la cual se excita por medio de una descarga eléctrica creándose la emisión de luz ultravioleta que a su vez excita al material luminiscente que recubre las paredes internas del tubo, obteniendo luz blanca que liberan poca energía calorífica [1].

Los materiales luminiscentes pueden encontrarse en una amplia cantidad de formas; entre las más comunes para aplicaciones tecnológicas, están los polvos y las películas; las cuales, en comparación con los polvos, ofrecen ventajas importantes como buena estabilidad térmica, buena adherencia al sustrato, tener un espesor uniforme y baja densidad de imperfecciones. Es por esto, que actualmente, las películas luminiscentes tienen un amplio campo de aplicación, desde pantallas de plasma, dispositivos electroluminiscentes, tubos de rayos catódicos, displays, etc [12]. Los materiales luminiscentes están formados por una matriz que aloja iones activos, esta matriz puede ser un óxido metálico, sulfuros, seleniuros, etc. que frecuentemente muestra una gran estabilidad química, una brecha prohibida amplia y puede ser dopada con metales de transición o iones de tierras raras [3].

Las tierras raras son elementos metálicos pesados que deben su nombre a su escasa abundancia, pero que cada vez son menos raras y más fáciles de encontrar en nuestras casas. Por ejemplo, el itrio (Y), el neodimio (Nd), el samario (Sm) el europio (Eu), o el gadolinio (Gd) son tierras raras. El vanadato de itrio ( $YVO_4$ ) y más recientemente el óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ) dopados con una pequeña cantidad de europio se usan como pigmentos fosforescentes rojos en nuestros televisores. El color verde corre generalmente a cargo de un silicato de cinc ( $Zn_2SiO_4$ ) dopado con manganeso (Mn) y del color azul se suele encargar el sulfuro de cinc

(ZnS) dopado con plata [2]. Las tierras raras trivalentes ( $TR^{3+}$  o  $RE^{3+}$ ), son los más importantes activadores de la luminiscencia porque presentan estrechas bandas de emisión y de absorción, en el intervalo del UV-visible al infrarrojo cercano, debido a las transiciones intraconfiguracionales de tipo  $4f \rightarrow 4f$  las cuales son débilmente influenciadas por el campo cristalino de la red [3] y en consecuencia estos iones proporcionan buenas características luminiscentes como alta pureza de color emitido.

El óxido de Itrio ( $Y_2O_3$ ) es un material cristalino cúbico con alta temperatura de fusión (2410 °C), gran transmitancia (de 280 nm a 8 micras), alta estabilidad cristalina, una brecha prohibida (5.5 eV), alta resistencia a los rayos catódicos y un alto índice de refracción ( $n \simeq 2$ ) [4]. Estas características lo hacen un muy buen candidato en la tecnología de películas para la obtención de materiales de alta constante eléctrica. Éste puede ser un posible sustituto de óxido de Silicio  $SiO_2$  para aplicaciones en microelectrónica. El  $Y_2O_3$  en forma de película presenta una constante dieléctrica de 12-18 [5] y tiene una estabilidad muy marcada comparada con el  $SiO_2$ , en otras palabras, es mucho más espontánea la reacción de formación del  $Y_2O_3$  debido a que el itrio es un metal muy activo y se oxida con relativa facilidad en el aire [6].

Es importante mencionar que el  $Y_2O_3$  es un material que tiene posibles aplicaciones en recubrimientos antirreflejantes y de protección, y también para espejos de interferencia. Esto es debido a que presenta valores altos de resistencia eléctrica ( $10^{11} - 10^{12} \Omega m$ ) y de campo eléctrico ( $108 - 109 V m^{-1}$ ), también muestra pérdidas dieléctricas bajas (0.01 - 0.03) y buena transparencia con poca difusión de luz en un amplio rango espectral [7]. Este material también tiene otras aplicaciones tal como aislante dieléctrico en equipos electroluminiscentes y como guía de ondas [8]. Tiene además habilidad para ser un material matriz para átomos de tierras raras (lantánidos), tales como el europio ó tulio, por lo que funciona como un material luminiscente. Se ha probado que el  $Y_2O_3$ , en estructuras de capacitores MIM (Metal-Aislante-Metal), presenta un buen valor de constante dieléctrica, estas estructuras MIM serán requeridas para la siguiente generación de chips de radiofrecuencia [9].

Por todas las propiedades antes mencionadas, el  $Y_2O_3$  es uno de los candidatos más prometedores para estudiarlo.

El interés cada vez mayor en los materiales en forma de películas ha llevado a la diversificación de los procesos de depósito, relacionando las aplicaciones científicas previstas de los materiales. Cada proceso tiene sus ventajas y desventajas en términos de complejidad de implementación y calidad del depósito [10].

Existe una gran variedad de técnicas que se han utilizado en la preparación de materiales en forma de película, éstas incluyen técnicas de depósito por evaporación por bombardeo electrónico (electron beam evaporation), sol-gel, depósito de capas atómicas (atomic layer deposition), erosión catódica (sputtering), etc. En este trabajo se propone utilizar la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico ya

que reportes anteriores [11],[4] indican que esta técnica nos proporciona películas con buena adherencia, homogéneas, con buenas características ópticas y estructurales, es una técnica de bajo costo (no necesita sistemas de vacío), sencilla operación, control y seguridad, además de que permite realizar un alto índice de depósito y sobre grandes áreas (escalable a nivel industrial), razones por las que se decidió aplicar esta técnica para llevar a cabo la síntesis de películas de  $Y_2O_3 : Eu$  y  $Y_2O_3 : Tb$ .

## 0.1. Objetivo.

El objetivo principal de este trabajo es la preparación de películas de óxido de itrio activadas con europio y terbio mediante la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico, con el propósito de obtener un material con buenas propiedades luminiscentes.

Para lograr este objetivo se deben cumplir lo siguiente:

- Desarrollar la metodología para la síntesis por Rocío Pirolítico Ultrasónico de películas luminiscentes de óxido de itrio activadas con europio y terbio, sobre sustratos de vidrio, con variaciones en la temperatura del sustrato y las concentraciones de los iones activadores.
- Caracterizar las películas en su morfología, composición química y estructura cristalina por las técnicas de microscopía electrónica de barrido, espectroscopía por dispersión de energía y difracción de rayos X.
- Evaluar el comportamiento del material en sus propiedades luminiscentes por medio de fotoluminiscencia y catodoluminiscencia.

# Capítulo 1

## Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasonico.

La técnica de Rocío Pirolítico Ultrasonico (RPU) consiste en formar, mediante ultrasonido, un aerosol a partir de una solución precursora y transportarlo mediante un gas hasta un sustrato previamente calentado hasta una determinada temperatura donde se efectúa una reacción pirolítica lo cual produce una película que puede ser cristalina o amorfa. Las películas producidas por esta técnica pueden depositarse sobre sustratos de diversa naturaleza (ej. vidrio, silicio, cuarzo, aluminio, grafito, zafiro, metales y aleaciones). El sustrato suministra la energía para que ocurra la descomposición y la recombinación para la sintetización y cristalización del material.

Si el rocío se genera con un nebulizador neumático, el método de depositar películas se conoce como Rocío Pirolítico Neumático, si el rocío se produce con un generador ultrasonico, se llama Rocío Pirolítico Ultrasonico.

En la técnica de Rocío Pirolítico Neumático se une el gas con la solución antes de ser expulsada por la boquilla y la mezcla es depositada en el sustrato caliente. La atomización de la solución produce un chorro de finas gotas. En el caso del RPU, también llamado proceso piroso, la solución precursora se atomiza por medio de un pizeoeléctrico que genera ondas ultrasonicas, éstas entran en resonancia con la solución precursora, produciendo el aerosol.

En principio el proceso de RPU consiste en dirigir una señal de alta frecuencia (el rango de 100 kHz-10 MHz) directamente sobre la solución precursora. Esta señal ultrasonica genera un géiser en la superficie del líquido, cuya altura es proporcional a la intensidad acústica. Esta formación va acompañada por la generación de un rocío, resultado de las vibraciones en la superficie del líquido y cavitaciones en la interfaz gas-líquido. La cantidad de rocío por este método es también una función de la intensidad acústica y las propiedades físicas del



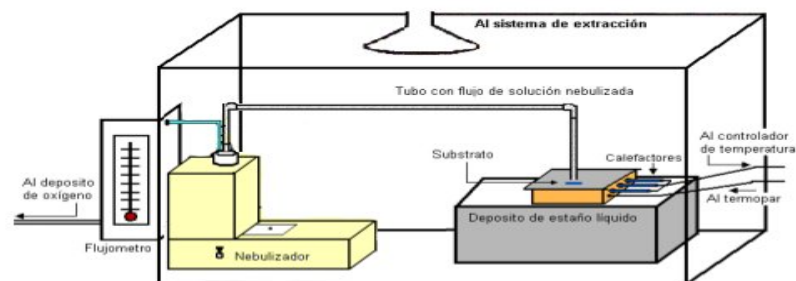
líquido (presión de vapor, viscosidad y tensión superficial.)

En el proceso de RPU el choque térmico que sufre la solución al entrar en contacto con el sustrato es un factor que presenta ventajas y desventajas. Un sustrato sujeto a alta temperatura puede romperse por el impacto frío de la solución e incluso la solución puede evaporarse antes de tocar la superficie, lo que produciría un depósito en forma de polvo con muy mala adherencia al sustrato.

Una ventaja del proceso de RPU es que pueden depositarse los precursores del compuesto que se busca mezclando las soluciones de cada uno de ellos, teniendo en cuenta los factores de concentración y temperatura de descomposición del precursor. La técnica no demanda altos costos de producción, en teoría puede depositarse cualquier compuesto soluble en una atmósfera fácilmente controlada y las películas que se producen pueden tratarse térmicamente una vez hecho el proceso.

## **1.1. Descripción del Rocío Pirolítico Ultrasónico.**

Se tiene el líquido precursor para el depósito y la atomización es producida por un nebulizador o generador ultrasónico, el cual contiene un generador de voltaje de alta frecuencia (1.7 MHz), éste tiene como objetivo romper las moléculas de la solución para transformarlas en rocío o aerosol, una vez generado el aerosol, éste es arrastrado con gas (aire, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno) a través de los conductos (manguera de plástico) y dirigirlo hacia la superficie del sustrato caliente por medio de una boquilla de vidrio con diámetro suficiente para que el aerosol no condense en su interior, su función es trasladar su rocío a la zona de pirólisis, el sustrato que se encuentra sobre una placa pequeña de acero inoxidable esta encima de un baño de estaño fundido con control de temperatura por medio de un termopar, en las cercanías del sustrato se lleva a cabo la reacción pirolítica, la cual toma lugar gracias a que el sustrato se mantiene a cierta temperatura fija elevada. El sistema de calentamiento del sustrato es un parámetro importante, ya que determina críticamente la homogeneidad de la temperatura de la superficie del sustrato. Al entrar en contacto el aerosol con el sustrato caliente, la mayoría de los solventes son evaporados y los precipitados son depositados en el sustrato los materiales resultantes son depositados sobre el sustrato, la cinética de la reacción depende de la naturaleza de los componentes de la solución y de la temperatura superficial del sustrato, todos estos componentes van dentro de una cámara de extracción la cual tiene como función sacar los gases generados durante el proceso, ya que algunos pueden ser tóxicos y para que la película no sea contaminada.



*Figura 1.1: Montaje experimental del Sistema Rocío Pirolítico Ultrasonico.*

## 1.2. Generación del Ultrasonido.

Cuando se aplica un voltaje a un material pizoeléctrico, éste altera su forma y convierte energía eléctrica en mecánica. Una señal eléctrica oscilatoria produce cambios geométricos en un material pizoeléctrico y hace vibrar su superficie con la frecuencia de la señal aplicada, generando ondas de presión en el medio con el que está en contacto.

El transductor piezoeléctrico es una cerámica generalmente de titanato de bario o circonato de plomo que opera en un modo de vibración transversal, teniendo una frecuencia constante del orden de 1500 Hz-m con la cual, para un espesor de 2 mm, definen una frecuencia de resonancia de 750 - 800 kHz.

## 1.3. Proceso de Reacción Durante el Depósito.

**Temperatura del sustrato:** este parámetro rige muchos procesos en el depósito. El primero de ellos radica en calentar uniformemente el sustrato. Si esta temperatura es muy alta, puede ocurrir la evaporación de la solución antes de tocar el sustrato, esto produciría capas mal adheridas, que se desprenden con la menor fricción ya que se depositan como polvo. La segunda y más importante es que en el caso de soluciones de varios compuestos, la temperatura a la cual se encuentra el sustrato determina la tasa de descomposición de los reactivos; los reactivos pueden cambiar su estado químico a determinada temperatura. Si la temperatura del sustrato es menor que la temperatura de descomposición de todos los compuestos de la solución, éstos se depositarán de manera preferente en el estado líquido en el cual se encontraban en la solución y posteriormente, con un recocido se logra la transformación en el compuesto deseado. Si por el contrario la temperatura está por encima de la temperatura de descomposición de algunos de los compuestos de la solución y por debajo del resto, se producirá la reacción de descomposición en los primeros, dando como resultado una relación entre la cantidad de los compuestos en el sustrato diferente a la relación de estos compuestos en la solución.

## 1.4. Cinética de Crecimiento de Películas.

El crecimiento de una capa delgada ocurre por la acumulación de átomos sobre la superficie de un sustrato. Las características físicas del sustrato así como las condiciones en las que se encuentra afectan la manera en la que los átomos se acumulan en la superficie.

Una vez que la partícula se ha condensado de la fase gas a vapor, puede inmediatamente re-evaporarse o difundirse sobre la superficie. Los procesos de difusión pueden conducir a la adsorción, particularmente en sitios especiales como orillas y otros defectos.

En todos estos procesos, las energías de activación características tienen que ser superadas. Las energías de activación para la adsorción y difusión dependen de los detalles atómicos del proceso particular, además la nucleación de más de una partícula adsorbida puede ocurrir. En equilibrio termodinámico todos los procesos ocurren o proceden en dos direcciones opuestas a iguales rapidez. Como por ejemplo los procesos de condensación y re-evaporación. Por lo tanto, en el equilibrio, no hay un crecimiento neto de una partícula y por lo tanto, el crecimiento del cristal debe ser un proceso cinético de no-equilibrio. Desde un enfoque fenomenológico, tres modos marcadamente diferentes del crecimiento de películas pueden ser distinguidos [13]:

- Modo de crecimiento capa-por-capas: en donde la interacción entre el sustrato y los átomos de las capas es más fuerte que entre los mismos átomos de las capas.
- Modo de crecimiento por islas: es el caso opuesto, en el que la interacción entre los átomos que conforman las películas es mucho más fuerte.
- Modo de crecimiento capa-más-islas: corresponde a un caso intermedio, después de la formación de una o de muchas monocapas completas, ocurre la formación de islas; el crecimiento de islas 3D se efectúa sobre la primera o sobre la última monocapa.

## Capítulo 2

# Técnicas de Caracterización.

En el avance de los materiales las técnicas de caracterización son de gran importancia tanto en el campo de la investigación fundamental como en la investigación aplicada.

En esta sección se describirán brevemente las diferentes técnicas de caracterización óptica y estructural.

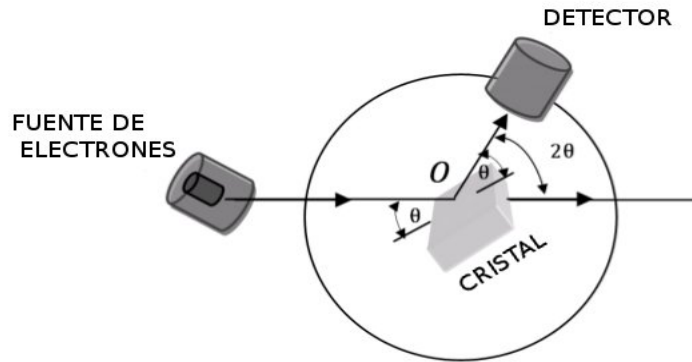
### 2.1. Difracción de Rayos-X (DRX).

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva, aplicada para analizar aspectos relacionados con la estructura cristalina de los materiales que van desde la constante de red, estructura cristalina, geometría, identificación de fase y orientación cristalográficas de sólidos.

Los rayos X, son generados a partir de hacer colisionar un haz de electrones acelerados a altas energías con un blanco metálico, lo que origina transiciones electrónicas en las capas internas produciendo fotones con valores discretos de energía propias para cada tipo de átomo, conocido como rayos X característicos, además, de los generados por el frenado del haz de electrones, dando origen a los rayos X de frenado. Un tubo de rayos X tiene como elementos básicos: una fuente de electrones, un voltaje acelerador y un blanco metálico. Todos los tubos de rayos X contienen dos electrodos, uno llamado ánodo (blanco metálico) que normalmente está aterrizado y el otro llamado cátodo, que representa un potencial negativo entre valores típicos de 30 a 50 kV.

Los componentes principales del Difractómetro de Rayos X se muestran en la figura 2.1. Estos son: fuente de electrones, muestra y el detector, todo montado sobre un goniómetro. La relación existente entre el haz incidente y el detector que registrara los rayos X difractados es de un ángulo  $2\theta$ , el cual está relacionado

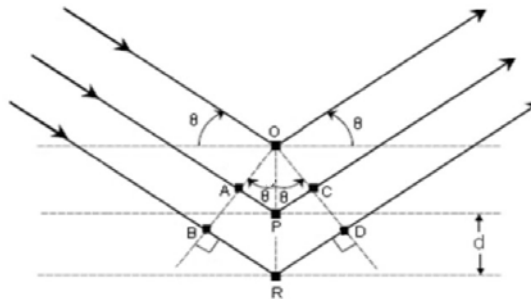
con la interacción constructiva de los haces dispersados, como puede observarse en la figura.



**Figura 2.1:** Componentes principales de un difractor de rayos X.

Una de las propiedades de los rayos X es la difracción, la cual se origina cuando una radiación de rayos X interacciona con los electrones de los átomos de un material, dando como resultado la dispersión de los rayos X. Esta difracción puede resultar de interferencias constructivas o destructivas dependiendo de la estructura cristalina del material. Cuando el orden de magnitud de la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica es semejante, puede darse la difracción de los rayos X.

La figura 2.2 muestra la forma en que se produce la difracción de rayos X como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos en las posiciones O, P y R. Ahora si la distancia  $AP + PC$  es igual a  $n\lambda$ , donde  $n$  es un número entero conocido como orden de difracción y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente; la radiación difractada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Con base en la anterior es posible deducir la siguiente ecuación.



**Figura 2.2:** Gráfico de difracción de rayos X para derivar la ley de Bragg.

$$AP = PC = d \operatorname{sen} \theta \quad (2.1)$$

Donde  $d$  es la distancia interplanar del cristal. La condición para interferencia constructiva del haz de rayos X con un ángulo  $\theta$  es la ecuación 2.1, conocida como ley de Bragg. W. L. Bragg estudió la dispersión de rayos X para cristales y derivó la ecuación 2.1, la cual es hoy en día, es una herramienta indispensable para el estudio de las propiedades de la estructura cristalina de la gran mayoría de los materiales [14].

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (2.2)$$

Donde  $n$  es el orden de la difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X,  $d$  es la distancia interplanar de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y los planos de dispersión.

El parámetro  $d$  se relaciona con los índices de Miller ( $hkl$ ) y las dimensiones de la celda unitaria del cristal por la ecuación:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(nh)^2}{a^2} + \frac{(nk)^2}{b^2} + \frac{(nl)^2}{c^2} \quad (2.3)$$

Donde  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los parámetros de la celda unitaria.

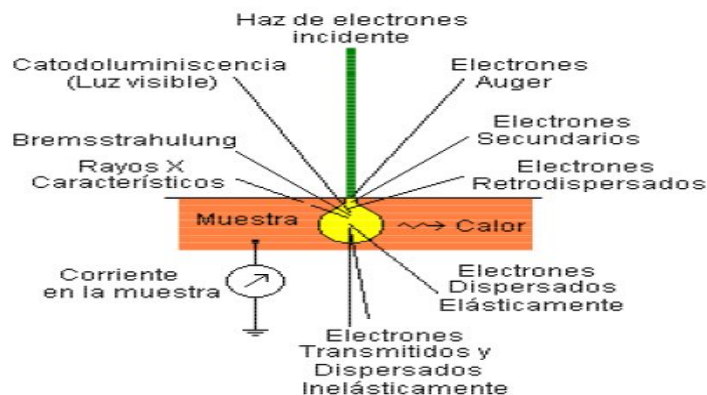
La difracción puede ocurrir siempre que se cumpla con la ley de Bragg. Una forma de satisfacer la ley de Bragg es variando  $\theta$  ó  $\lambda$  durante la caracterización.

La difracción de rayos X en películas se realiza con el método de polvos en la condición de ángulo rasante, la cual consiste en mantener fijos la muestra y el haz incidente, pero haciendo incidir el haz a un ángulo muy pequeño (aproximadamente 10 grados) respecto al plano de la superficie, para impedir que el haz interactúe con el material del sustrato y se evite obtener información ajena al material analizado. El detector es el que se mueve, haciendo que el análisis a ángulo rasante sea más sensible a la superficie de la muestra y así se llega a mayor intensidad del haz difractado.

## 2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La Microscopia de barrido es una técnica de caracterización que nos permite estudiar la superficie de los sólidos.

Las imágenes son formadas punto a punto igual que lo hace un tubo de rayos catódicos. Un haz de electrones de alta energía (de entre 10 hasta 300 keV), choca con la superficie de la muestra generando un gran número de efectos, como se muestra en la figura 2.3



**Figura 2.3:** Interacción del haz de electrones con la muestra.

Cuando el haz electrónico llega a la muestra, su energía se disipa dando lugar a varias emisiones secundarias. Cada emisión es el resultado de alguna interacción particular y provee la diferente información como la composición química de la muestra, la morfología, información cristalográfica. La dispersión de electrones, se da en dos formas: de tipo elástico (no se pierde la energía) y de tipo inelástico (se pierde la energía).

En la elástica se afecta la trayectoria del electrón si alterar su energía cinética, el electrón es dispersado por interacciones coulombianas debido a la carga del núcleo de los átomos de la muestra. La dispersión inelástica se genera por eventos en que resulta una transferencia de energía de los electrones a la muestra [15].

Como lo hemos mencionado arriba la radiaciones derivadas de la dispersión de electrones se dividen en dos: elástica e inelástica. A continuación daremos las emisiones secundarias:

Inelástica.

- **Electrones Secundarios:** Son electrones arrancados de la superficie de un sólido en un proceso de ionización producido por la interacción con otro tipo de radiación llamada radiación primaria. La radiación primaria puede consistir en iones, electrones, o fotones, cuya energía debe ser mayor que el potencial de ionización. Estos electrones se emplean normalmente para obtener una imagen de la muestra, son definidos energéticamente como aquellos electrones con energías inferiores a 50 eV, permiten generar imágenes de la morfología de la superficie de la muestra.
- **Electrones Auger:** Vienen de una región de 0.5 - 5 nm de la superficie de la muestra. Proporcionan información sobre la composición química de capas superficiales.
- **Rayos X característicos:** El electrón incidente interactúa con las capas internas los átomos de la muestra, que son excitados y emiten en un espectro

característico de rayos X, cada uno es comparado con las intensidades de una muestra patrón para identificar a que elemento corresponde.

- **Bremsstrahlung:** La radiación de rayos X de frenado, es la responsables de la parte continua de un difractograma, cuando el electrón pierde toda o parte de su energía en el frenado.

Elásticas.

**Electrones Retrodispersados:** Son electrones que vienen del haz electrónico principal que incide sobre la muestra y que posteriormente emergen de ella. La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor número atómico se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. Esta es la aplicación principal de la señal de retrodispersados.

Un espectro de dispersión de energías se presenta usualmente como un histograma en donde el eje horizontal son unidades de energía, en keV y el eje vertical número de cuentas o intensidad la altura total de la escala, que se va autoajustando a medida que crece el número de cuentas de la energía del pico más alto.

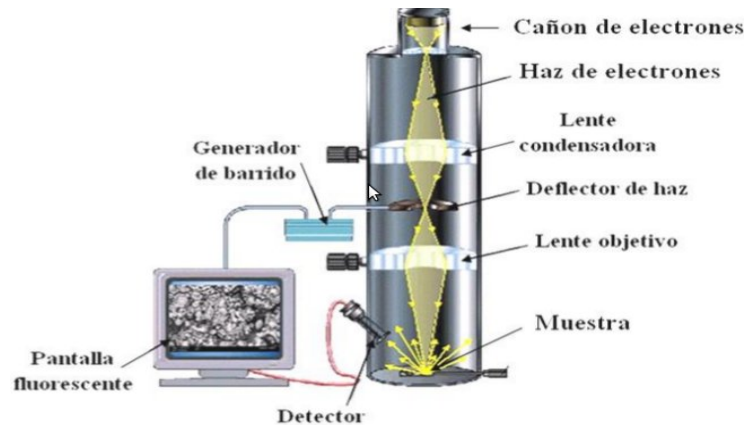
El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés “scanning electron microscopy”), se muestra en la figura 2.4 . Los componentes básicos de un SEM son esencialmente:

- **Cañón de electrones:** Es un filamento metálico comúnmente de Tungsteno, el cual produce un haz estrecho de electrones acelerados mediante una diferencia de potencial. Un valor práctico puede ser 50 kV.
- **Juego de lentes condensadoras:** Lentes magnéticas usadas para enfocar el haz de electrones tan finamente como sea posible.
- **Juego de lentes objetivo:** Lentes magnéticas que sirven para barrer el haz de electrones sobre el patrón geométrico en la muestra.
- **Sistema sujetador:** Mecanismo para sujetar, inclinar y rotar la base donde se coloca la muestra.
- **Circuitos electrónicos:** Sirven para capturar y amplificar las señales provenientes de la muestra, además suministra el voltaje acelerador del haz de electrones, la corriente al juego de lentes condensadoras y objetivo principalmente.
- **Tubo de rayos catódicos:** Usado para desplegar la imagen.



- Sistema de vacío: Mantiene a cierta presión de operación al SEM. Además permite una rápida evacuación después de cambiar la muestra. Un valor típico de presión es de  $10^{-5}$  Torr.

En la figura 2.4 se muestra un esquema general de los componentes de un SEM.



*Figura 2.4: Esquema con los componentes de un SEM.*

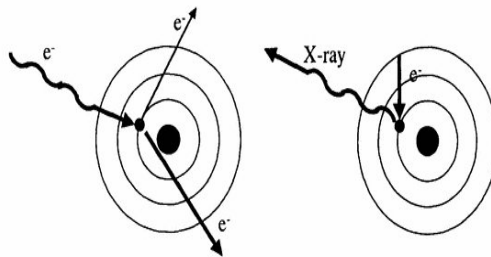
La preparación de muestras es, en general, sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir son ausencia de líquidos, es decir, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se la recubre de una capa de algún material conductor tal como el carbón o el oro. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés.

### 2.3. Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS).

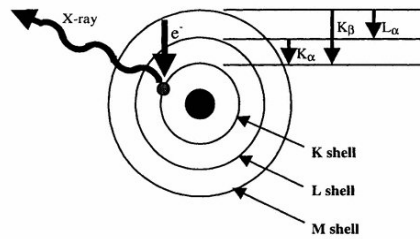
La técnica de caracterización EDS utiliza los rayos X característicos provenientes de una muestra para identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en ella. Consiste en bombardear al objeto con electrones primarios los cuales si tienen la energía apropiada generan la emisión de rayos X característicos provenientes de la muestra bajo análisis. Cuando el haz de electrones de alta energía interactúa con la muestra, expulsa electrones de las capas internas dejando vacancias. Con esto se tiene un átomo ionizado o excitado el cual regresa a su estado fundamental emitiendo fotones de rayos X característicos. Estas transiciones electrónicas en forma de fotones de rayos X corresponden a transiciones entre capas externas y la capa K. Esta espectroscopía se realiza habitualmente en un microscopio electrónico. El componente principal de un

espectrómetro EDS es un detector de estado sólido el cual produce por cada fotón incidente un pulso de voltaje proporcional a su energía. Cada vez que un fotón de rayos X incide sobre el detector se crea una pequeña corriente producto de la remoción de un electrón del detector hecho generalmente de silicio.

La nomenclatura para varios rayos X generado es como sigue. La nomenclatura inicial se da por la capa electrónica de la vacante inicial creado por el electrón, utilizando K, L, M y N como el nombre de la capa. Una letra griega es usada para designar el número de la capa anterior de la vacante desde la cual el electrón sustituto cae.



**Figura 2.5:** Generación de rayos X se produce en dos fases, la generación de vacantes capa interior (izquierda), seguido por el llenado de la vacante de una capa con mayor generación de rayos X (derecha).



**Figura 2.6:** Se muestra una transición  $k_{\beta}$  en el diagrama.

## Capítulo 3

# Luminiscencia.

El termino de “luminiscencia” lo introdujo por primera vez el físico e historiador científico alemán Eilhard Wiedmann (1852-1928) en el año 1888.

La luminiscencia se define como la des-excitación de un átomo o molécula por emisión de fotones. Así según el tipo de esta energía, se distinguen diferentes clase de luminiscencia: **fotoluminiscencia** se refiere al caso particular en el que la excitación tenga lugar a la absorción de fotones. Cuando la energía de excitación es de otro tipo, se originan otras modalidades de luminiscencia; así la **quimio-luminiscencia** es el fenómeno análogo a la fluorescencia excepto en el hecho de que la energía de excitación provienen de una reacción química. Cuando la quimio-luminiscencia tiene lugar un ser vivo, como por ejemplo, en la luciérnaga, recibe el nombre de **bio-luminiscencia**.

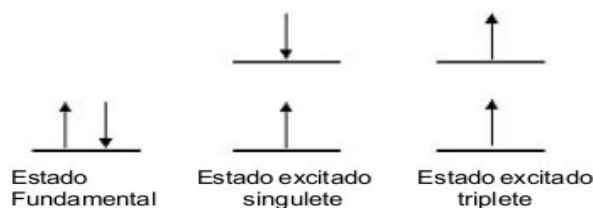
La **fotoluminiscencia** puede clasificarse, en principio, en **fluorescencia** y **fosforescencia** según el mecanismo mediante el cual la sustancia vuelve al estado fundamental si bien, una distinción desde el punto de vista práctico se basa en el tiempo transcurrido entre la absorción y la emisión.

<b>Nombre</b>	<b>Mecanismo de excitación</b>
<i>Fotoluminiscencia</i>	<i>fotones</i>
<i>Catodoluminiscencia</i>	<i>Electrones</i>
<i>Radioluminiscencia</i>	<i>rayos X, <math>\alpha</math>, <math>\beta</math> o rayos <math>\gamma</math></i>
<i>Termoluminiscencia</i>	<i>Calor</i>
<i>Electroluminiscencia</i>	<i>Campo eléctrico</i>
<i>Triboluminiscencia</i>	<i>Energía mecánica</i>
<i>Sonoluminiscencia</i>	<i>Ondas sonoras en líquidos</i>
<i>Quimioluminiscencia y Bioluminiscencia</i>	<i>Reacciones químicas</i>

**Tabla 3.1:** Tipos de luminiscencia.

El proceso luminiscente se denomina fluorescencia cuando el tiempo de vida media de la fluorescencia ( $\tau$ ) decae exponencialmente en un factor  $1/e$  es del orden de  $10^{-8}$  seg. o menor. Cuando este tiempo es de segundos, o aún de horas, entonces el fenómeno luminiscente se denomina fosforescencia. Este fenómeno se puede explicar de la siguiente manera; cuando una molécula es excitada, los electrones pueden acceder a orbitales moleculares desocupados de más alta energía, y de acuerdo a las diferentes configuraciones posibles, se pueden formar diversos estados excitados.

Si los electrones toman la misma orientación del spin como en el estado fundamental, el spin resultante es cero y el estado excitado es llamado singulete. Si el spin tiene un valor total igual a uno, el estado excitado se denomina triplete. Para cada estado singulete excitado (E1, E2, E3, etc.), existe un estado triplete correspondiente (T1, T2, T3, etc.). Por lo general los estados tripletes ocasionan fosforescencia porque tardan más en llegar a su estado fundamental, y los singuletes ocasionan fluorescencia.



**Figura 3.1:** Singulete: Todos los electrones en la molécula están apareados. Triplete: Un par de electrones están desapareados.

La luminiscencia vista desde la teoría de bandas es un fenómeno que ocurre cuando un electrón es llevado de la banda de valencia a la banda de conducción, éste deja un hueco. En una red perfecta, el electrón regresaría a la banda de valencia, si la red tuviera alguna impureza, ésta insertaría niveles de energía en la región prohibida, de este modo, un electrón en un nivel energético bajo de la impureza, llenaría el hueco de la banda de valencia, mientras que el electrón de la banda de conducción, caería en uno de los niveles de la impureza de energía alta. Por ultimo, el electrón podría pasar de un nivel de alta energía de la impureza a uno vacío de baja energía, emitiendo radiación con una longitud de onda mayor que la radiación incidente. Algunas veces, el electrón de la banda de conducción, puede pasar a un nivel de energía llamado trampa, desde el cual, la transición radiativa al nivel de energía fundamental de la impureza, está prohibida. En este caso, el electrón se encontrará en un estado similar al de un átomo o molécula en un estado metaestable; es decir, el electrón atrapado tendría que esperar hasta que por algún mecanismo, pudiera regresar a la banda de conducción. Este retardo genera un proceso denominado fosforescencia.

### 3.1. Transiciones Electrónicas Permitidas y Reglas de Selección.

En los materiales macroscópicos la gran cantidad de niveles energéticos crean una densidad de estados energéticos tal que se forman bandas continuas. Las bandas de energía, denominadas bandas permitidas, se encuentran separadas unas de otras por brechas, llamadas bandas prohibidas, que no albergan ningún estado energético. El ancho de estas bandas dependerá en primera instancia del material y en segunda instancia de la densidad de estados, que solo es significativo para los materiales de baja dimensionalidad y muy en particular con los semiconductores. Las bandas se designan por las letras s, p, d, etc. de acuerdo al valor del momento angular orbital del nivel energético al cual están asociadas. Si la banda está parcialmente desocupada es factible la dispersión de electrones a estados desocupados, entonces existe un flujo de electrones en el material, que determina el comportamiento del material. Si la banda está llena los electrones pasan a través del material, si existen estados desocupados en bandas de energía más altas sólo accesibles por excitación térmica por lo que el material se considera aislante. Un semiconductor es un material que se comporta como conductor o como aislante dependiendo del campo eléctrico en el que se encuentra. La configuración de las ultimas bandas de energía son las de mayor interés. Si la banda más externa no está completamente llena, se le denomina banda de conducción, pero si está llena se llama banda de valencia y la banda vacía inmediata a esta ultima recibirá el nombre de banda de conducción. La diferencia de energía que existe entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se llama “brecha prohibida” ( $E_g$ ).

La teoría de bandas de energía clasifica a los materiales en función del valor de la brecha prohibida, un material semiconductor tiene una brecha prohibida pequeña menor de 4 eV, mientras que un aislante el valor de la brecha prohibida debe superar los 4 eV y en un material conductor no hay brecha prohibida ya que hay un solapamiento de la banda de conducción y la banda de valencia. Esta teoría permite explicar las diferencias entre metales, semiconductores y aislantes. En los primeros, todos los fenómenos ocurren en una banda parcialmente ocupada por electrones, en los semiconductores y aislantes, los fenómenos físicos de interés se deben a transiciones electrónicas que se producen entre las bandas de valencia y de conducción.

Dado que en los metales existe un solapamiento de las bandas de valencia y conducción, en estos materiales no se existe el fenómeno de luminiscencia. Por otra parte en los semiconductores y aislantes la luminiscencia ocurre cuando radiación incidente excita electrones de la banda de valencia para pasar a través de la brecha prohibida y llegar finalmente a la banda de conducción. Al decaer los electrones excitados a la banda de valencia se emitirá un fotón. Si la longitud de onda de estos fotones está dentro del espectro visible, aparecerá la luminiscencia.

Estas transiciones, las cuales son inducidas por interacciones entre el elemento de dipolo eléctrico y el campo eléctrico de la radiación incidente, son

### 3.1. TRANSICIONES ELECTRÓNICAS PERMITIDAS Y REGLAS DE SELECCIÓN.21

llamadas transiciones dipolares eléctricas. Las transiciones dipolares eléctricas son permitidas cuando el estado inicial  $i$  y final  $f$  tienen paridad opuesta, pero son prohibidas cuando los estados tienen la misma paridad, la cual está dada por  $(-1)^l$ , donde  $l$  es el número cuántico orbital.

Sin embargo, los centros ópticos en algunos cristales no obedecen esta ley. Aún cuando una transición esté prohibida por un proceso dipolar eléctrico pueden observarse bandas de emisión o absorción inducidas por transiciones dipolares magnéticas ya que es una función con paridad par, lo que permite las transiciones dipolares magnéticas entre dos estados con la misma paridad, y las prohíbe entre estados con paridad diferente.

Para que ocurra una transición se debe cumplir ciertas reglas de selección en los estados fundamentales y excitados, si se obedece una regla de selección se dice, que la transición está permitida; pero si se viola la regla de selección entonces la transición está prohibida.

Las transiciones electrónicas cumplen con las siguientes reglas de selección:

- Regla de selección de spin:  $\Delta S = 0$ . Las transiciones pueden ocurrir desde estado singulete a singulete o triplete a triplete, pero un cambio en la multiplicidad de spin está prohibido.
- Regla de selección de Laporte: Debe haber un cambio de paridad:  $\Delta l = \pm 1$ . Las transiciones permitidas son  $s \rightarrow p$ ,  $p \rightarrow d$ ,  $d \rightarrow f$ ; transiciones prohibidas son  $s \rightarrow s$ ,  $p \rightarrow p$ ,  $d \rightarrow d$ ,  $f \rightarrow f$ ,  $s \rightarrow d$ ,  $p \rightarrow f$ , etc.

Una transición prohibida por spin se convierte en permitida sí, por ejemplo un estado singulete se mezcla en alguna medida con un estado triplete. Esto es posible por acoplamiento spin-órbita.

Las transiciones intraconfiguracionales  $4f^n$  ( $f \rightarrow f$ ) están prohibidas por las reglas de selección o de paridad. Sin embargo, la mayoría de estas transiciones son parcialmente permitidas por el carácter dipolar eléctrico resultante de la combinación de estos orbitales  $4f$  con algunos orbitales de diferente paridad ( $5d$ ) lo cual es posible debido a las componentes desiguales del campo cristalino presentes cuando un ión de tierra rara ocupa un sitio cristalográfico sin simetría de inversión. La red cristalina huésped puede ocasionar que gran número de transiciones sean transiciones dipolares eléctricas [16].

Las transiciones  $4f \rightarrow 5d$  de tipo interconfiguracional, son permitidas, y pueden ser:

- Transiciones de transferencia de carga:  $4f^n \rightarrow 4f^{n+1}L^{-1}$ , donde  $L$ =ligando
- Transiciones  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$

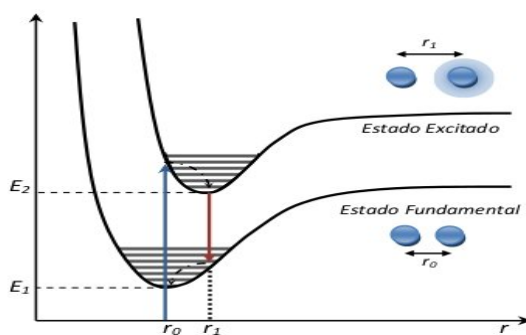
A partir del análisis de datos espectroscópicos y suponiendo un acoplamiento de Russell- Saunders, el planteamiento de las reglas de Hund es:

- El término con la multiplicidad de spin más alta (mayor valor de  $S$ ) es el más estable (menor energía).
- Si dos o más términos tienen el mismo valor de  $S$ , el término que tiene el valor más elevado de  $L$  es el más estable.

Para todos los términos que tienen los mismos valores de  $S$  y  $L$ , el nivel con el valor más bajo de  $J$  es el más estable si la subcapa está menos que semillena y el nivel con el valor más alto de  $J$  es el más estable si la subcapa está más que semillena (si la subcapa está semillena y  $S$  tiene el mayor valor posible,  $L = 0$  y  $J = S$ ).

### 3.2. Diagrama de Coordenada Configuracional.

El modelo de coordenada configuracional (CC) fue propuesto por Von Hippel en 1936, este permite describir cualitativamente los aspectos de la absorción y emisión del proceso luminiscente mediante un diagrama en el cual se representan las curvas de energía potencial para el estado base y excitado del centro luminiscente en función de una coordenada configuracional que frecuentemente es la distancia internuclear, que describe los modos de vibración del centro luminiscente involucrado como se observa en la siguiente figura 3.2.



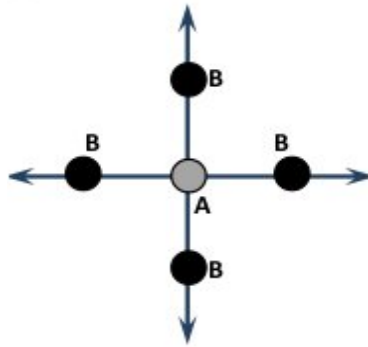
**Figura 3.2:** Diagrama de Coordenada Configuracional.

Este modelo está basado en dos importantes aproximaciones, la primera, de Born y Oppenheimer, llamada aproximación adiabática; se considera que el ion se mueve muy lentamente en comparación con los electrones de valencia, con lo que las transiciones electrónicas tiene lugar cuando el núcleo tiene una posición prácticamente fija, es decir, el electrón se mueve sin percibir cambio alguno en la posición del núcleo. Esto se asume debido a que el núcleo es mucho más pesado que los electrones, y por lo tanto, se mueve a una escala de tiempo mucho menor [19].

La segunda aproximación toma en cuenta un solo modo vibracional, con lo cual se simplifica considerablemente el problema.

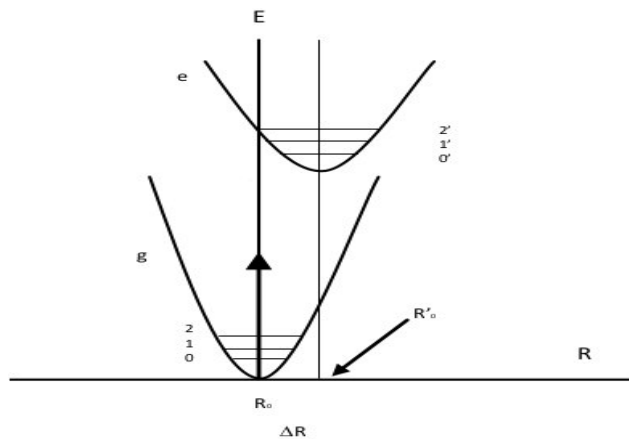
La construcción del modo consiste que el ion A está acoplado a la red vibracional; es decir, sus vecinos los iones B pueden vibrar alrededor de una posición promedio, lo que afecta los estados electrónicos del ion A.

Entonces, si consideramos que el ion central está en reposo, y se encuentra rodeado de iones que se mueven en fase acercándose y alejándose de A, entonces tendríamos un estiramiento simétrico mostrado en la figura 3.3.



*Figura 3.3: Estiramiento Simétrico.*

El diagrama de coordenadas configuracionales para este modelo, se reduce a una gráfica de la energía  $E$ , contra la distancia de ligadura  $R$ , ya que  $R$  es el parámetro estructural que se modifica durante las vibraciones.



*Figura 3.4: Diagrama de Coordenadas Configuracionales.*



Este tipo de diagramas se supone que las fuerzas que une el centro luminiscente con los iones de su alrededor en el sólido obedecen la ley de Hooke. De esta forma la energía es una función cuadrática del desplazamiento de la posición de equilibrio y de ahí la forma parabólica de las curvas.

El modelo de coordenada configuracional representa los cambios de las coordenadas nucleares de todos los iones de la red que constituyen el centro luminiscente. Si se compara el movimiento de los electrones con el núcleo se puede ver que éstos se mueven  $10^3$  veces más rápido. Por lo que se considera que un electrón siempre ocupa un estado de energía estacionario correspondiente con cada posición del núcleo y éste vibra con el potencial determinado por el electrón.

El modo local de vibración de la red que influye más en la energía electrónica es aquel en el cual los iones que rodean al ion activador en el centro vibra, manteniendo la simetría total tomando en cuenta sólo este modo de vibración, el CC puede aproximarse a unidimensional.

Las vibraciones entre el centro luminiscente y los átomos vecinos (ligandos) son representados mediante parábolas que se relacionan con la ley de Hooke donde la fuerza restauradora es proporcional al desplazamiento según la ecuación :

$$F = -k(r - r_0)$$

La energía potencial dependiente de la distancia  $r$  entre el centro luminiscente y los ligandos es:

$$E = \frac{1}{2}K(r - r_0)^2$$

donde  $r_0$  es la distancia de equilibrio (mínima distancia) entre el centro luminiscente y los ligandos. Cuánticamente la energía potencial es expresada:

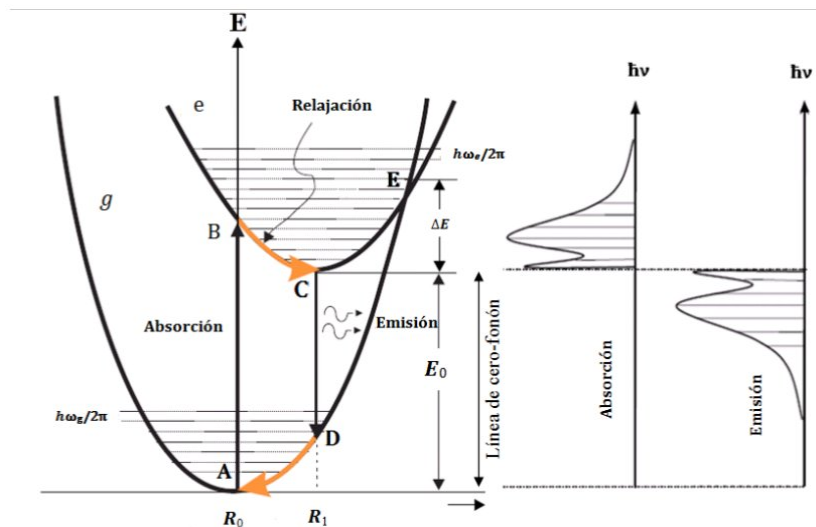
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

Donde  $n$  es el número cuántico principal y  $\nu$  es la frecuencia del oscilador armónico cuántico.

La separación  $r_0$  es la distancia entre núcleos en el estado fundamental,  $r_1$  es la distancia entre los núcleos en el estado excitado (figura 3.4). El modelo puede ser empleado para explicar las transiciones electrónicas de las impurezas en la red cristalina.

El proceso de luminiscencia interpretado por el modelo de la coordenada configuracional, es el siguiente. La transición  $A \rightarrow B$  (absorción de energía) es vertical debido a que esta se lleva a cabo en un tiempo menor que el necesario para que el núcleo del centro luminiscente se mueva apreciablemente en la red (lo que es conocido como principio de Franck-Condon). Posteriormente el sistema presentara una relajación de  $B$  a  $C$  hacia la posición de equilibrio del estado excitado cediendo en el proceso el exceso de energía en forma vibracional a la red. Una vez que el centro ha alcanzado la posición de equilibrio en el estado excitado, éste regresa a su estado fundamental por medio de una transición  $C$

→ D vertical en la cual se emite un fotón. Finalmente el centro se relaja hacia la posición de equilibrio del estado fundamental cediendo nuevamente el exceso de energía en forma fonónica.



**Figura 3.5:** Proceso de luminiscencia analizado con el modelo de Coordenada Configuracional.

El diagrama coordenada configuracional nos explica porque existe una diferencia de energía, y por tanto de longitud de onda  $\lambda$  entre la radiación absorbida y la radiación emitida, debido a pérdidas por relajación que se transforman en vibraciones fonónica. La diferencia de energía se conoce como corrimiento de Stokes y puede proporcionar información sobre la interacción entre el ión activador y los iones vecinos.

Las transiciones de absorción y emisión se muestran como flechas verticales en la figura 3.5, el punto mínimo de energía del estado excitado  $R_1$  se corre hacia afuera debido a que las funciones de onda de los estados excitados son más extendidas que las de los estados base. El estado final de la transición de absorción se encuentra en un punto de mayor energía que el mínimo en el estado excitado.

El proceso de luminiscencia según el diagrama de coordenada configuracional es el siguiente:

- Excitación: El centro luminiscente (activador) absorbe parte de la radiación de excitación y pasa al nivel energético del estado fundamental al nivel mas energético de estado excitado.

- **Relajación del estado excitado:** En el estado excitado, el activador pasa del nivel más energético al menos energético entregando la energía a sus alrededores en forma de vibraciones de red. No ocurre emisión de fotones. Se presentan bandas de absorción y emisión, el ancho de las bandas se debe a los acoplamientos de los estados electrónicos con los diferentes modos vibracionales de la red.
  
- **Emisión:** Del estado excitado de menor energía el activador pasa al nivel más energético del estado fundamental presentando una emisión espontánea, conocida como retorno radiactivo, que da origen al proceso luminiscente.
  
- **Relajación del estado fundamental:** En el estado fundamental, el activador pasa del nivel más energético al menos energético del estado fundamental.

### 3.3. Materiales Luminiscentes.

Todos los materiales luminiscentes consisten en un material huésped o matriz inerte, la cual puede ser un óxido aislante o semiconductor, además de un dopante incorporado en pequeñas cantidades llamado activador que suele ser iones de metal de transición o iones de tierras raras.

Estos materiales son elegidos por su eficiencia para transformar la radiación ultravioleta en luz visible, principalmente además de tener una aceptable estabilidad química y térmica [17].

Algunas veces el material luminiscente es dopado con un segundo tipo de impureza que actúa como sensibilizador, esta impureza se encarga de absorber la radiación incidente y transfiere esta energía absorbida al activador. Ejemplos típicos de átomos de impurezas (activadores) son Mn y Cu. Otras impurezas que conducen a la reducción del fenómeno se denomina “aniquiladores” Co, Fe, y Ni por ejemplo, son bien conocidos en los materiales luminiscentes.

La incorporación de los átomos de impurezas se lleva a cabo mediante la adición de dopantes ya sea en una forma de suspensión o por molienda (seco o húmedo). Si la adición se lleva a cabo mediante la suspensión o la molienda en húmedo, la mezcla tiene que ser secado completamente antes de la cocción a temperaturas elevadas para ayudar a la difusión de los dopantes en un material huésped. Elementos del grupo IB o VB (activadores) se suelen incorporar con grupo IIIB o grupo impurezas VIIB (co-activadores).

Las propiedades físicas de los materiales, tales como el área superficial, la cristalinidad, la pureza de las fases y la distribución del activador en la matriz, determinan en gran medida las características luminiscentes.

### 3.4. Centros Luminiscentes.

Las pequeñas cantidades de impurezas incorporadas a una matriz huésped y que se les llama activadores éstos actúan como centros luminiscentes, al ser excitados, experimentaran un proceso de luminiscencia, el cual consiste en excitar a los electrones de las impurezas, seguida de la emisión de un fotón, cuando los electrones regresan a su estado fundamental. El proceso también se presenta cuando la absorción ocurre en un sensibilizador y la emisión ocurre después de la transferencia de energía al activador, el sensibilizador puede ser la misma matriz, y esta transferirle la energía al activador.



*Figura 3.6: Proceso de luminiscencia en una matriz huésped.*

### 3.5. Iones de Tierras Raras.

La finalidad principal de los centros ópticos es la de introducir nuevos niveles de energía en la banda prohibida del cristal para que las transiciones entre estos niveles produzcan nuevas bandas ópticas.

No todos los elementos de la tabla periódica pueden ser incorporados en su forma iónica para dar lugar a niveles de energía en la banda prohibida separados por energías ópticas. Solo un número de elementos han sido utilizados como centros ópticos en cristales entre los cuales se presentan los iones formados por los metales de transición y las tierras raras.

Las tierras raras están constituidas por un grupo de 17 elementos del grupo 3 de la tabla periódica: escandio, itrio, lantano y los lantánidos. La serie de los metales lantánidos está formada en el bloque f por 14 elementos (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) considerados conjuntamente con los actínidos como metales de transición interna. El lantano es un metal del grupo 3, pero su similitud química con los elementos Ce-Lu, hace que sea clasificado normalmente con los lantánidos.

Usualmente estos átomos son incorporados en los cristales en forma de cationes divalentes y trivalentes.

Las propiedades de las tierras raras están íntimamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas, que son orbitales con gran poder de penetración que se encuentran apantallados por los orbitales más externos  $5s^2$  y  $5p^6$  y como consecuencia de ello presentan el efecto del campo del cristal, resultante de la interacción con los iones vecinos, sumamente bajo [18], que justifica las propiedades magnéticas y ópticas características que presentan estos elementos y los compuestos de los que forman parte. Los átomos de los lantánidos pueden ser ionizados removiendo electrones sucesivamente; en la primera etapa se remueve un electrón de la capa  $6s^2$ . En la segunda etapa de ionización es removido el último electrón de la capa  $6s^2$  y en su forma trivalente uno de los electrones de la capa 4f es adicionalmente removido [19].

Si se observa el espectro óptico, ya sea de absorción o de emisión, de un ion lantánido cuando es incorporado a distintas matrices sólidas, nos encontramos inmediatamente con un gran número de líneas o bandas, en la región UV-VIS-IR del espectro electromagnético. Dichas bandas corresponden a las transiciones intraconfiguracionales características de ese ion. Las bandas son estrechas y sus posiciones son poco sensibles a la red que los contiene; las vidas medias son largas y la alta densidad de niveles de energía que poseen hacen que presenten absorciones y excitaciones en un amplio rango del espectro electromagnético. Sus intensidades relativas de emisión varían fuertemente; indicando ciertas reglas de selección.

### 3.6. $Eu^{3+}$ y $Tb^{3+}$

#### $Eu^{3+}$

Los cationes  $Eu^{2+}$  y  $Eu^{3+}$ , como tales, presentan una luminiscencia débil. Una forma de activarlos es mediante la inserción en compuestos inorgánicos o por la formación de compuestos con ligandos orgánicos que permitan una transferencia de energía hacia el metal y un ruptura de la simetría, favoreciendo así, el aumento del poder de emisión [22]. Este fenómeno de transferencia se caracteriza por una banda de absorción de los sistemas moleculares dentro del intervalo comprendido entre 350 y 405 nm en el espectro UV. En esta longitud de onda de excitación, el sistema absorbe energía que se transfiere de los ligandos o de la matriz hacia el átomo de europio que emitirá 448 nm (azul) o a 612 nm (rojo), según su estado de oxidación.

La transferencia de energía del europio (III) tiene lugar desde los estados triplete  $T_n$  del ligando hacia los niveles de energía  $^5D_n$  del átomo de europio. Una condición necesaria para este fenómeno es que la energía de los  $T_n$  sea superior a la de los niveles  $^5D_n$ . La des-excitación radiativa se produce desde el nivel  $^5D_0$  hacia los niveles  $^7F_n$ . La transición más intensa comúnmente observada es la  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  con una longitud de onda de 612 nm [23]. El rendimiento cuántico de los complejos de europio (III) dependen esencialmente de dos factores, la proporción de conversión a los estados tripletes del ligando y la diferencia

### 3.7. INHIBICIÓN DE LA LUMINISCENCIA DEBIDO A LA CONCENTRACIÓN.29

de energía entre los estados tripletes del ligando y los niveles  ${}^5D_n$  del europio. Para obtener una transición eficiente se necesita un brecha prohibida de  $3000\text{ cm}^{-1}$  (33 nm, 0.37 eV). La particularidad de la emisión de los compuestos de europio es la pequeña anchura de las bandas obtenidas de 10 a 15 nm solamente, mientras que las bandas de las moléculas orgánicas cubre zonas que comprenden anchuras de 200 a 250 nm.

*Tb*<sup>3+</sup>

La emisión de este ión se da gracias a las transiciones  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ , la cual es principalmente verde. Frecuentemente, hay contribución considerable a la emisión de los niveles más altos,  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ , lo que genera una emisión esencialmente azul.

Por supuesto que los valores de J involucrados en las transiciones son altos, el campo cristalino desdobra los niveles en muchos subniveles, los cuales dan al espectro una apariencia complicada.

Es un elemento de brillo metálico, reacciona con el agua y es soluble en ácidos diluidos, se separa de los óxidos de itrio y terbio mediante resinas cambiadoras de iones, y una vez obtenido el fluoruro, por reducción con calcio se obtiene el metal. Se emplea como activador de fósforos, en rayos láser y como contaminante de dispositivos semiconductores.

## 3.7. Inhibición de la Luminiscencia debido a la Concentración.

“Quenching” desactivación del estado excitado de una molécula por el choque o colisión con otra del mismo (auto-quenching) o distinto tipo (quenching por impureza). El resultado puede ser la molécula en el estado fundamental o en cualquier otro estado excitado de menor energía.

En principio un aumento en la concentración de un centro luminiscente en un material dado debe ir acompañado por un aumento correspondiente en la eficiencia de absorción. Sin embargo, este comportamiento sólo se produce hasta cierta concentración crítica de los centros luminiscentes. Por encima de esta concentración la intensidad de luminiscencia comienza a disminuir.

En general, el origen de la inhibición de la luminiscencia debido a la concentración se encuentra en una transferencia de energía muy eficiente entre los centros luminiscentes. La inhibición de la luminiscencia debida a la concentración comienza a ocurrir a una cierta concentración, para los que existe una reducción en la distancia media entre estos centros luminiscentes para favorecer la transferencia de energía.

Dos mecanismos se involucran en general para explicar la inhibición de la

luminiscencia debido a la concentración.

- i)* Debido a la transferencia de energía muy eficiente, la energía de excitación puede migrar sobre un gran número de centros antes de ser emitida. Sin embargo, para los cristales más puros, siempre hay una cierta concentración de defectos o iones que pueden actuar como aceptores, de modo que la energía de excitación, finalmente puede ser transferida a ellos. Estos centros pueden relajarse a su estado fundamental por emisión multifonónica o mediante la emisión infraroja. Por lo tanto actúan como un disipador de energía dentro de la cadena de transferencia y así se convierte en inhibición de la luminiscencia debido a la concentración. Estos tipos de centros se denominan aniquiladores.
- ii)* La inhibición de la luminiscencia debido a la concentración también puede ser producida sin migración real de la energía de excitación entre los centros luminiscentes. Esto ocurre cuando la energía de excitación se pierde desde el estado que emite a través de un mecanismo de relajación se produce por transferencia de energía de resonancia entre dos centros adyacentes idénticas, debido a la estructura de niveles de energía particular de éstos.

Como resultado de la inhibición de la luminiscencia debido a la concentración el procesos de transferencia de energía, el tiempo de decaimiento de los iones emisores se reduce cuando se produce la inhibición de la luminiscencia. Esta reducción de decaimiento es mucho más fácil de medir que la reducción de la eficiencia cuántica. La manera más fácil de detectar la inhibición de la luminiscencia debido a la concentración es analizar el tiempo de vida de los centros excitados como una función de la concentración. La concentración crítica es cuando el tiempo de vida comienza a reducirse.

### 3.8. Fotoluminiscencia.

La fotoluminiscencia, es la emisión espontánea de luz visible generada en un material luminiscente cuando éste es excitado con una señal óptica [24]. La fotoluminiscencia ocurre cuando el material absorbe un fotón, generalmente de energía correspondiente al UV-Vis excitando los electrones hasta los niveles energéticos singuletes correspondientes a los de mínima energía, pudiendo resultar que estos electrones regresen a su estado base mediante tres caminos [11]:

- Desactivación vibracional dentro del mismo nivel excitado, seguido de conversión interna y posterior relajación vibracional (emitiendo energía mediante calor).
- Desactivación vibracional y caída al estado base, emitiendo energía electromagnética en forma de luz (fluorescencia).

- Después de la relajación vibracional pasa mediante una transferencia interna a la forma triplete donde ocurre una nueva relajación vibracional y finalmente la emisión de energía electromagnética (fosforescencia).

Un espectrofluorímetro es el instrumento utilizado para realizar la caracterización de la fotoluminiscencia de un material. El espectrofluorímetro consiste de una fuente de luz de excitación que puede ser una lámpara de UV o láser, un juego de lentes para dirigir la luz hasta el monocromador de excitación, quien selecciona la longitud de onda que incidirá en la muestra. Una vez que la señal ha interactuado con la muestra, la radiación emitida llega al monocromador de emisión y posteriormente es capturada por un detector que la procesa y envía a una computadora, donde un Software especial gráfica el espectro de excitación o emisión correspondiente.

La gráfica obtenida que puede ser un espectro de excitación o de emisión, es la representación de la intensidad contra la longitud de onda de la radiación emitida. El espectro de excitación, se obtiene fijando la longitud de onda de emisión en el monocromador de emisión y se hace un barrido en un intervalo de longitudes de onda para encontrar el valor óptimo que servirá para excitar la muestra.

El en caso del espectro de emisión, se fija la longitud de onda en el monocromador de excitación y se hace un barrido en un intervalo de longitudes de onda para determinar los picos característicos de emisión del material. La ubicación de los picos tanto en el espectro de excitación como de emisión, definen las transiciones electrónicas involucradas en el material.

### 3.9. Catodoluminiscencia.

Al chocar un haz de electrones en un material, parte de ellos golpean la superficie como electrones dispersados y otros penetran. Estos últimos se atenúan y van perdiendo energía debido a las colisiones elásticas con los iones y electrones de la red, generando diferentes tipos de señales como rayos X, electrones Auger, fotones, electrones secundarios, retrodispersados y pares electrón-hueco principalmente. La profundidad de penetración de los electrones del haz incidente dependerá de su energía.

Los mecanismos en que se fundamenta la emisión de luz de un sólido son similares para las diferentes energías de excitación. En el caso particular de la catodoluminiscencia, el fenómeno se presenta cuando un haz de electrones interactúa con un material que tiene propiedades luminiscentes, generando una emisión en el rango de la luz visible [25]. Al igual que en los procesos ópticos, los electrones que inciden en el material puede ser reflejados, dispersados o absorbidos por el sólido. La probabilidad de que un fotón sea emitido, dependerá de la naturaleza del material, los defectos e impurezas presentes.



El arreglo experimental para esta caracterización consiste de un cañon de electrones que genera el haz que choca con la muestra ubicada en una pequeña cámara de vacío, la radiación emitida es transportada a través de una fibra óptica hacia un monocromador y al detector de un espectrofluorímetro para finalmente ser analizada y procesada por una computadora. La gráfica obtenida es la representación de la intensidad contra la longitud de onda de la radiación emitida [26].

## Capítulo 4

# Condiciones Experimentales.

En la primera etapa de esta investigación se realizaron películas delgadas intrínsecas de  $Y_2O_3$  al 0.05M a partir de  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  con un peso molecular de 303.26 gr/mol de la marca Aldrich con un grado de pureza del 99.9%.

La segunda etapa se realizaron películas impurificadas con europio y terbio los compuestos fueron  $EuCl_3 \cdot 6H_2O$  con un peso molecular de 366.41 gr/mol de la marca Aldrich con un grado de pureza del 99.9% y  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  con un peso molecular igual a 373.38 gr/mol de la marca Aldrich con un grado de pureza del 99.9%. *En todos los casos el solvente utilizado fue agua desionizada.*

### 4.1. Preparación y Limpieza de Substratos.

Se empleó vidrio Corning como sustrato, cortado en trozos de 1.0 x 1.5 cm. Estos sustratos fueron sometidos a un procedimiento de limpieza con el fin de remover cualquier tipo de contaminación iónica, metálica u orgánica remanente que pudiera afectar las propiedades y calidad de los depósitos.

El procedimiento de limpieza consistió en lavar con detergente los sustratos, después fueron cuidadosamente enjuagados 3 veces con agua desionizada. En seguida se someten a ultrasonido por 5 minutos con etanol; después con acetona 5 minutos más y por último 5 minutos nuevamente con etanol.

Finalmente los sustratos fueron guardados en un vaso de precipitados sumergidos en etanol y cubiertos con papel aluminio para mantenerlos fuera de la contaminación ambiental hasta ser utilizados.

## 4.2. Preparación de las Soluciones Precursoras.

Se preparo la solución 0.05 M de  $YCl_3 \cdot 6H_2O$ , disolviendo 7.58 gr de reactivo precursor de Itrio en agua desionizada, midiendo 500 mililitros en un matraz aforado de esa capacidad, mezclando con un agitador magnético por 5 minutos.

Las películas impurificadas, se depositaron a diferentes concentraciones de acuerdo con las siguientes tablas:

% impureza	Cantidad de solución de $Y_2O_3$	Cantidad de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$
2.5	100 ml	0.046 gr
5	100 ml	0.093 gr
10	100 ml	0.18 gr
20	100 ml	0.37 gr
40	100 ml	0.74 gr

*Tabla 4.1: Concentraciones para películas de  $Y_2O_3$  : Tb.*

% impureza	Cantidad de solución de $Y_2O_3$	Cantidad de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$
2.5	100 ml	0.045 gr
5	100 ml	0.091 gr
10	100 ml	0.18 gr
20	100 ml	0.36 gr

*Tabla 4.2: Concentraciones para películas de  $Y_2O_3$  : Eu.*

## 4.3. Condiciones de Depósito.

A continuación describiremos los valores de los parámetros que se mantuvieron fijos y variables:

- La temperatura de depósito de las películas estuvieron en un rango de entre 400 - 550°C con incrementos de 50°C.
- El tiempo de depósito fue de 8 minutos.
- Se determinó experimentalmente que 60 mililitros es el volumen óptimo que debe mantenerse constante en el contenedor de la solución con los reactivos precursores a atomizar.
- Frecuencia ultrasónica es de 1.7 MHz.
- La distancia entre la boquilla y el substrato es de 2 cm.

- Flujo de arrastre es de 10 lt/min.

Procedimiento experimental:

1. Se determinó la temperatura de depósito en el controlador de temperatura.
2. Una vez que se fundió el estaño se retiró el óxido.
3. Se colocó la solución precursora en el contenedor y se fijo sobre el pizoeléctrico.
4. Se conectaron las mangueras del gas de arrastre y de transporte del aerosol del dispositivo, también se conectó la boquilla a la manguera de transporte de aerosol.
5. Se seleccionó la potencia de producción del vapor en el generador ultrasónico y se estableció el flujo de aire verificando que fueran los adecuados.
6. Se colocó el sustrato limpio sobre la placa de acero.
7. Se fijó la distancia entre la boquilla y el sustrato (2 cm).
8. Se cerró la ventana de la cámara de extracción.
9. Se conectó y se encendió el humidificador.
10. Se abrió el flujo de aire, y se reguló a 10 lt/min.
11. Se verificó que el aerosol saliera de la boquilla.
12. Se inició el depósito de películas y se llevó a cabo durante 8 minutos.
13. Una vez que se concluyó el tiempo de depósito se alejó la boquilla del sustrato, se apagó el humidificador y se cerró el gas de arrastre.
14. Se retiró el sustrato con la película depositada, se sacó de la cámara y se guardó etiquetándolo con la información propia del depósito.
15. Se ajustaron todos los parámetros para el siguiente depósito.

## Capítulo 5

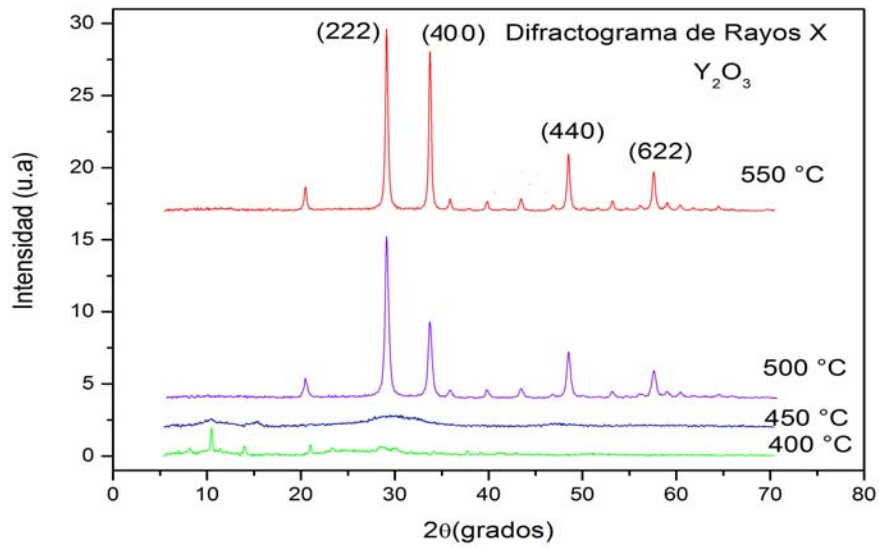
# Análisis de Resultados.

### 5.1. Estructura Cristalina: Difracción de Rayos X.

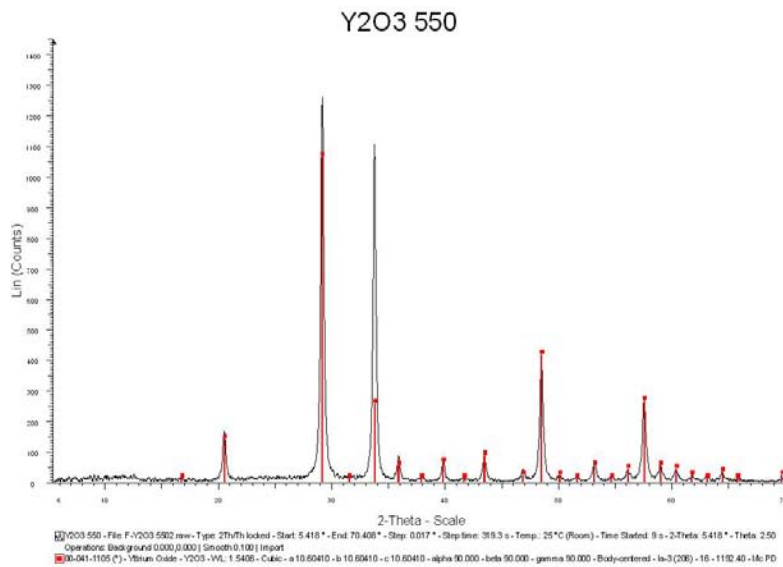
La figura 5.1 muestra los difractogramas efectuados sobre las películas sin dopar de  $Y_2O_3$  y depositadas a temperaturas de sustrato de 400, 450, 500 y 550 °C. Se aprecia la ausencia de picos bien definidos en las películas sintetizadas a 400 y 450 °C, poseen una cristalinidad pobre de forma que se pueden considerar amorfas o nanocristalinas.

Los difractogramas tomados a las películas depositadas a mayor temperatura, presentan picos bien definidos, indicando que las películas han pasado de ser amorfas a ser policristalinas con fase cúbica. La disminución en la anchura de los picos conforme aumenta la temperatura, nos indica un incremento en el tamaño de los cristales constituyentes de las películas.

Este patrón exhibe claramente las líneas (222) (400) y (440) del  $Y_2O_3$  cristalinas consistentes con la tarjeta de identificación. En este caso la reflexión (222) es más dominante que los otros, indicando una orientación preferencial de crecimiento de la película.

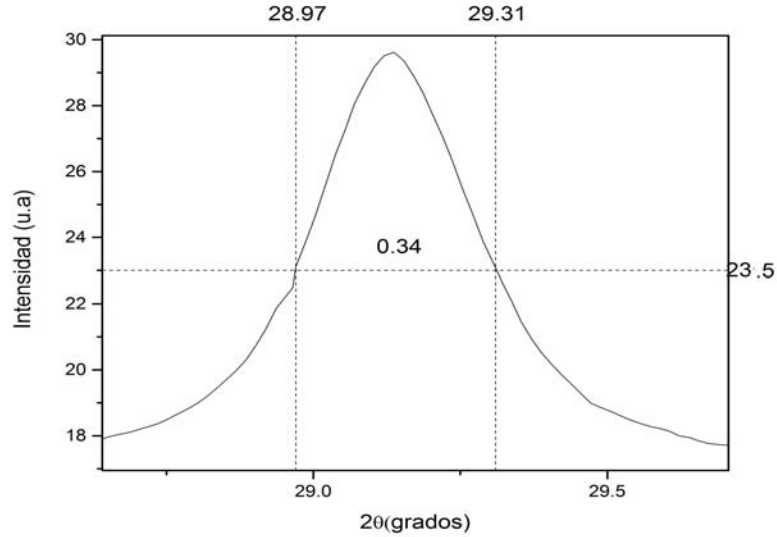


**Figura 5.1:** Difractogramas de las películas intrínsecas de  $Y_2O_3$  a diferentes temperaturas de depósito.



**Figura 5.2:** Difractograma de película intrínseca de  $Y_2O_3$  depositada a 550 °C.

Se determinaron los picos de máxima intensidad centrados en  $2\theta \sim 29.1^\circ$ ,  $2\theta \sim 33.8^\circ$  que corresponden a la orientación (222) y (440) respectivamente, estos están asociados a la fase cúbica del  $Y_2O_3$ . El tamaño de los cristales presentes en la película de  $Y_2O_3$  sintetizada a  $550^\circ C$ , se determinó mediante la fórmula de Scherrer, para la cual se ocupó el pico de mayor intensidad con dirección (222), indicado en la figura 5.3. El tamaño de los cristales resulta ser de 26.61 nm.



**Figura 5.3:** Pico de máxima intensidad con dirección (222). Para calcular el parámetro  $\beta$  en la fórmula de Scherrer.

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

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.1)$$

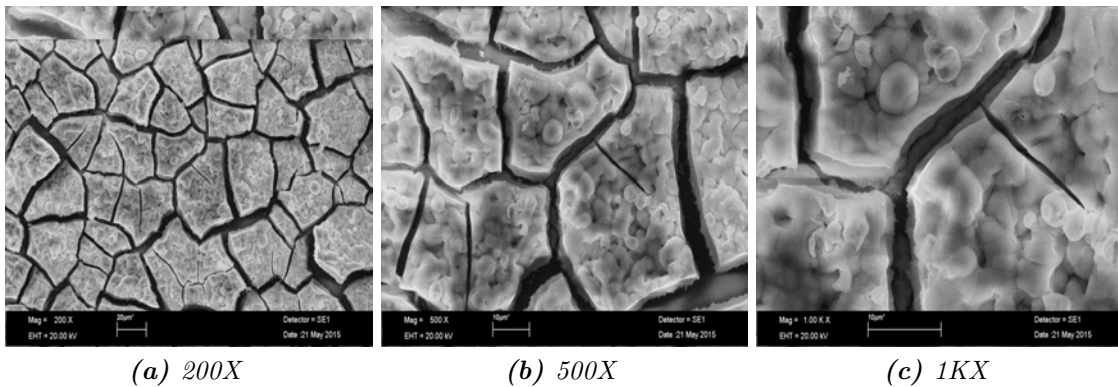
Donde  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación empleada (0.154nm),  $k$  es el factor de forma, en nuestro caso fue de 1 y  $\beta$  es el ancho del pico en el punto medio FWHM (Full Width at Half Max) (en grados).

$$D = \frac{0,154nm}{[(0,34) \frac{\pi}{180}] \cos(\frac{29,1}{2})} = 26,61nm \quad (5.2)$$

## 5.2. Morfología: Microscopia Electrónica de Barrido.

En las siguientes figuras se muestran las micrografías de la morfología superficial de las películas de  $Y_2O_3$  obtenidas por MEB se presentan imágenes de las muestras depositadas a 400, 450, 500 y 550 °C en términos generales se observa que la morfología depende de las temperaturas del sustrato.

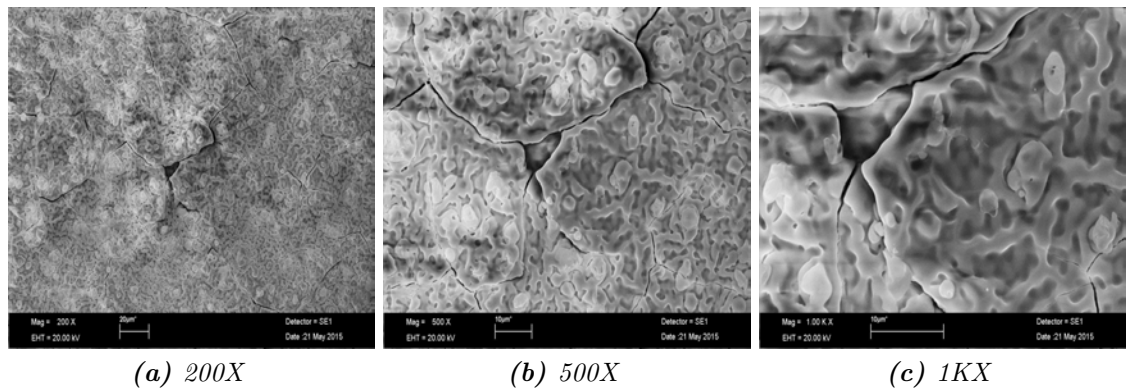
Las películas depositadas a 400 °C presentan superficies rugosas, se observa una distribución no homogénea y con la presencia de grietas en este caso, la energía térmica del sustrato no es suficiente para procesar completamente el material, de acuerdo con los resultados de DRX el material depositado es amorfo.



**Figura 5.4:** Micrografías de la morfología superficial de las películas de  $Y_2O_3$  a temperatura de depósito de 400 °C a distintas ampliaciones.

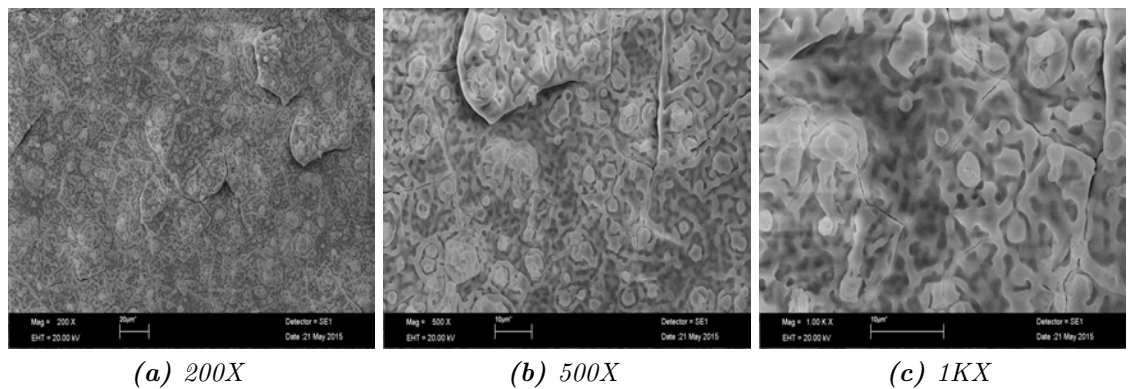
Las películas depositadas a 450 °C presentan superficies porosas y superficialmente más compactas con algunas grietas.





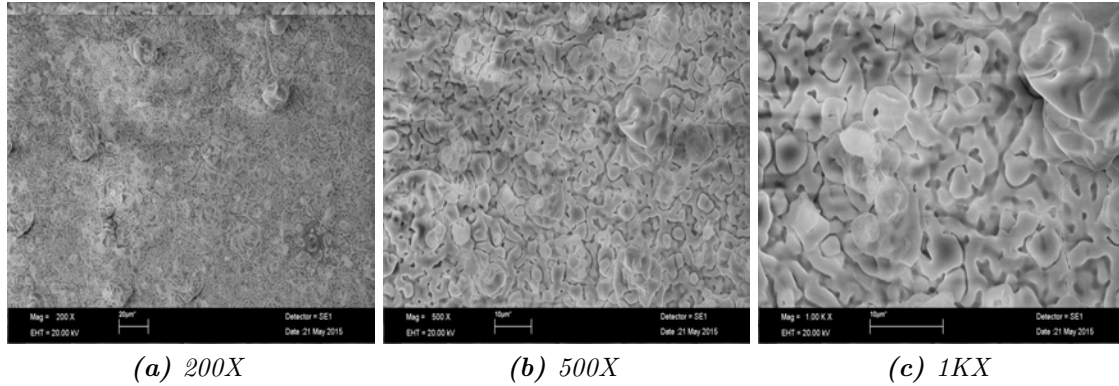
**Figura 5.5:** Micrografías de la morfología superficial de las películas de  $Y_2O_3$  a temperatura de depósito de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  a distintas ampliaciones.

A medida que se va aumentando la temperatura de depósito se observan superficies más cerradas, con partículas esféricas. A temperatura de depósito de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , los reactivos precursores al aproximarse al sustrato tienen mayor energía cinética superficial que ayuda a una reacción pirolítica completa y una mayor cristalización del material.



**Figura 5.6:** Micrografías de la morfología superficial de las películas de  $Y_2O_3$  a temperatura de depósito de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  a distintas ampliaciones.

Las superficies de las muestras depositadas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  presentan una morfología superficial formada por partículas esféricas que se comienzan a crear en racimos y tiene buena adherencia al sustrato.



**Figura 5.7:** Micrografías de la morfología superficial de las películas de  $Y_2O_3$  a temperatura de depósito de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  a distintas ampliaciones.

### 5.3. Composición Química.

Se determinó la composición química de las películas mediante Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDS). Esta medida se llevó a cabo dentro del Microscopio Electrónico de Barrido. Se determinó la estimación relativa de la composición química de todas las películas depositadas bajo las condiciones experimentales ya mencionadas. En las siguientes tablas se muestra la composición química de las películas, variando la concentración del activador y la temperatura de depósito.

$C_{Tb}$ (% at)	Oxígeno	Itrio	Terbio	Cloro
0	58.96	40.31	0.00	0.73
2.5	58.79	39.26	0.61	1.34
5	59.04	37.20	1.84	1.92
10	58.42	36.61	2.61	2.36
20	57.53	36.19	3.18	3.10
40	57.47	34.26	4.05	4.22

**Tabla 5.1:** Se muestran los porcentajes atómicos de Oxígeno, Itrio, Terbio y Cloro en películas de  $Y_2O_3 : Tb$  depositadas con diferentes concentraciones de  $TbCl_3(C_{Tb})$  en las soluciones de partida. La temperatura de sustrato fue de  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

Temperatura de depósito °C	Oxígeno	Itrio	Terbio	Cloro
400	55.30	33.65	4.82	6.23
450	55.48	34.63	4.11	5.78
500	57.13	35.11	3.71	4.05
550	57.53	36.19	3.18	3.10

**Tabla 5.2:** Se muestran los porcentajes atómicos de Oxígeno, Itrio, Terbio y Cloro en películas de  $Y_2O_3 : Tb$  depositadas con diferentes temperaturas de sustrato. La concentración de  $TbCl_3(C_{Tb})$  en las soluciones de partida fue de 20 % at.

En las siguientes tablas se muestran los porcentajes atómicos relativos de Oxígeno, Itrio, Europio y Cloro que fueron los elementos presentes en las películas impurificadas  $Y_2O_3 : Eu$  en función de la concentración del activador y de la temperatura de depósito.

$C_{Eu}$ (% at)	Oxígeno	Itrio	Europio	Cloro
0	59.38	39.76	0.00	0.86
2.5	58.86	39.11	0.58	1.45
5	58.44	38.29	1.32	1.95
10	57.99	37.42	2.25	2.34
20	57.32	36.03	3.12	3.53

**Tabla 5.3:** Se muestran los porcentajes atómicos de Oxígeno, Itrio, Europio y Cloro en películas de  $Y_2O_3 : Eu$  depositadas con diferentes concentraciones de  $EuCl_3(C_{Eu})$  en las soluciones de partida. La temperatura de sustrato fue de 550 °C.

Temperatura de depósito °C	Oxígeno	Itrio	Europio	Cloro
400	54.09	35.03	5.08	5.80
450	54.81	35.98	4.23	4.98
500	56.47	36.10	3.57	3.86
550	57.99	37.42	2.25	2.34

**Tabla 5.4:** Se muestran los porcentajes atómicos de Oxígeno, Itrio, Europio y Cloro en películas de  $Y_2O_3 : Eu$  depositadas con diferentes temperaturas de sustrato. La concentración de  $EuCl_3(C_{Eu})$  en las soluciones de partida fue de 10 % at.

La estequiometría ideal de las películas de  $Y_2O_3$  es de tres átomos de oxígeno por dos átomos de itrio: Razón O/Y =  $3/2 = 1.5$ .

Los resultados de las mediciones por EDS para determinar la composición elemental de las películas de  $Y_2O_3 : Tb$  y  $Y_2O_3 : Eu$  obtenidos, muestran que

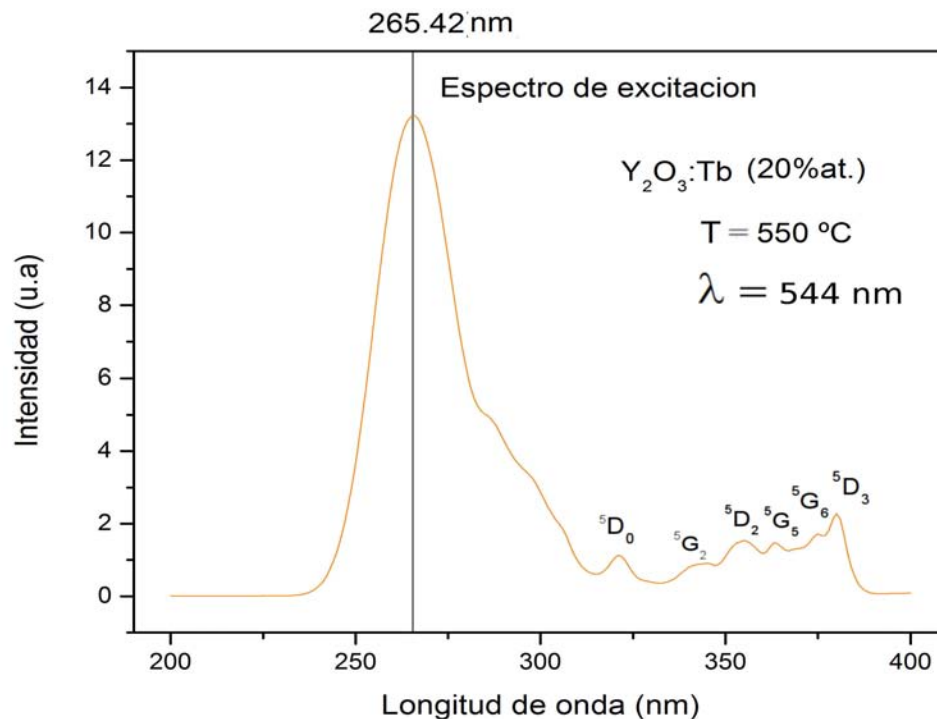
la mayoría de las películas cumplen con la relación oxígeno-iterio (O/Y) estequiométrica esperada de 1.5.

Se puede apreciar en estos resultados la presencia de cloro en todas las películas. En todos los casos la cantidad de cloro en las películas disminuye con el incremento de la temperatura, tendiendo a un valor límite de 3.0 % atómico.

Al aumentar la concentración del activador, podemos ver que el porcentaje del terbio o europio presente en la película aumenta. También se observa que a temperaturas bajas el terbio y el europio se incorporan en mayor cantidad en las películas.

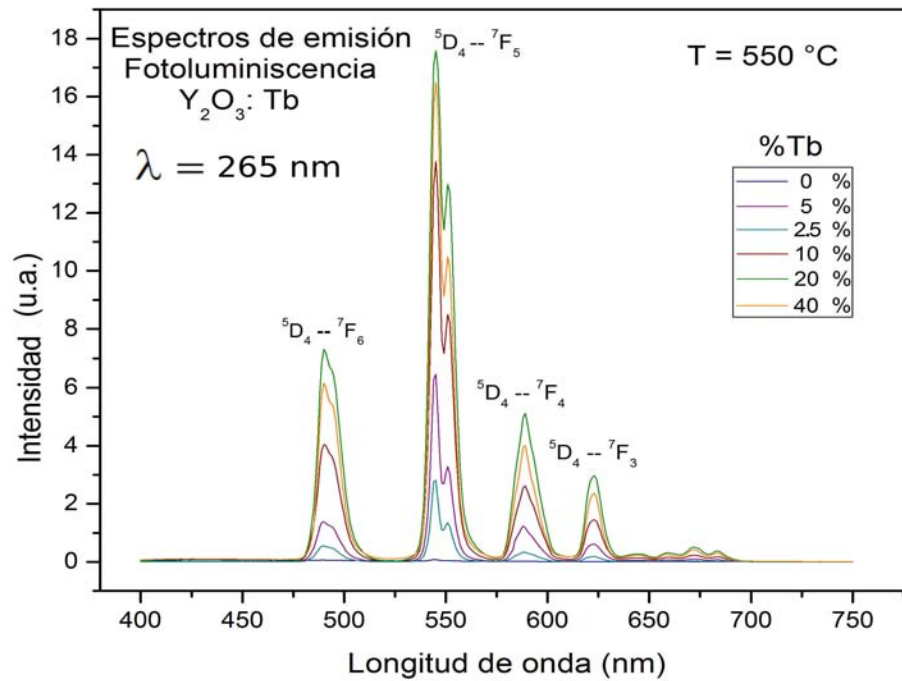
## 5.4. Fotoluminiscencia y Catodoluminiscencia.

La figura 5.8 muestra el espectro de excitación  $Y_2O_3 : Tb^{3+}$  con una concentración del 20 at % de Cloruro de terbio. Este espectro muestra una banda relativamente estrecha en el rango de longitud de onda de 236 a 315 nm y centrada en 265 nm, esta banda se presenta por la transferencia de carga que se debe principalmente a las interacciones entre el oxígeno y el terbio. En la región de longitud de onda más larga, las transiciones f - f dentro de la configuración  $Tb^{3+} 4f^8$  pueden ser detectados con intensidad débil con respecto a las transiciones de transferencia de carga, que se asignan como las transiciones desde el estado fundamental  ${}^7F_6$  a los diferentes estados excitados de  $Tb^{3+}$ , es decir, 318 nm ( ${}^5D_0$ ), 340 nm ( ${}^5G_2$ ), 354 nm ( ${}^5D_2$ ), 360 nm ( ${}^5G_5$ ), 370 nm ( ${}^5G_6$ ), 379 nm ( ${}^5D_3$ ) y 486 nm ( ${}^5D_4$ ) [33], [34].



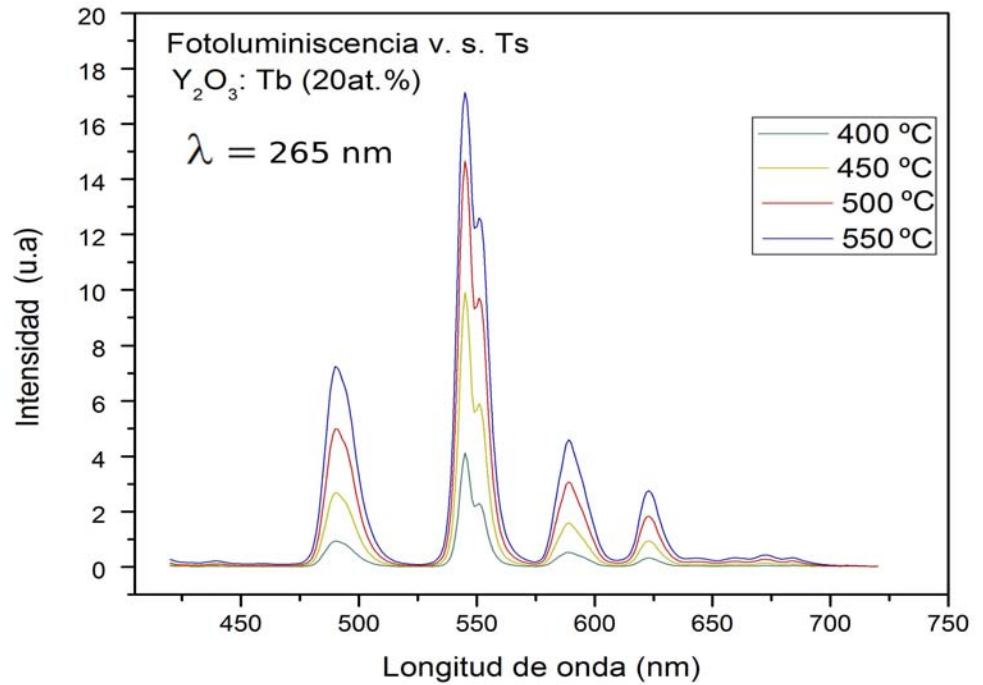
**Figura 5.8:** Espectro de excitación obtenido para películas  $Y_2O_3 : Tb^{3+}$  (20 at %) sintetizadas a  $550\text{ }^\circ C$ , longitud de onda de emisión de  $544\text{ nm}$ .

La figura 5.9 muestra el espectro de emisión fotoluminiscente para películas de  $Y_2O_3 : Tb^{3+}$  depositadas a  $550\text{ }^\circ C$  para diferentes concentraciones de dopaje en la solución precursora. Cuatro bandas son distinguidas las cuales están asociadas a las transiciones electrónicas  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 6, 5, 4, 3$ ). La banda de emisión más intensa se encuentra a  $544.94\text{ nm}$  ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ) que muestra una emisión de luz verde dominante característica de Tb. La intensidad de emisión más alta se obtuvo para 20 at% de Tb en la solución precursora, mientras que para concentraciones superiores a 20 at% se observó una inhibición de la luminiscencia debido a la concentración.



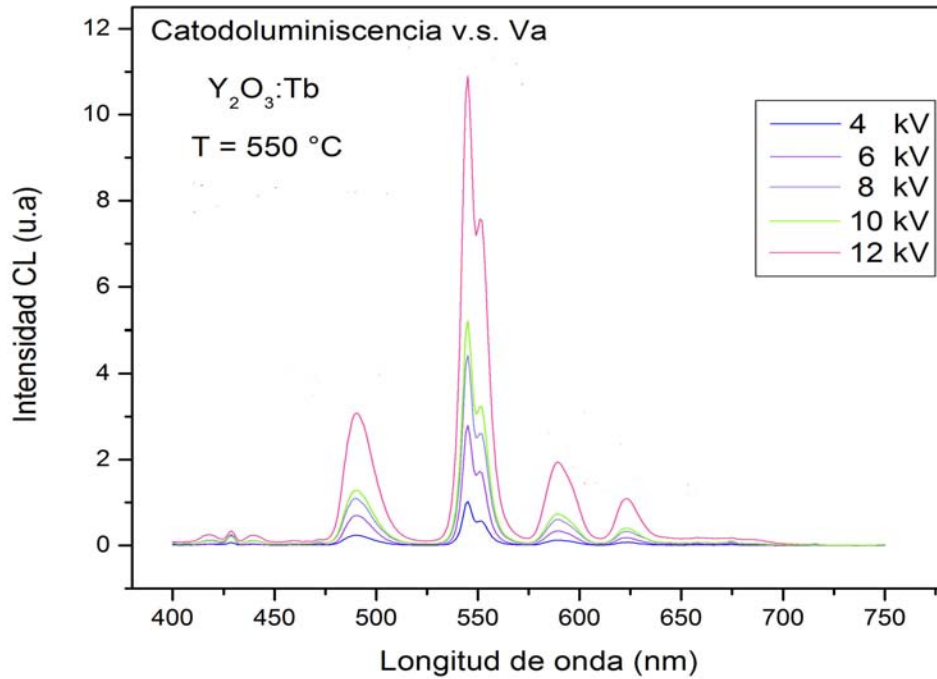
**Figura 5.9:** Espectros de emisión PL de películas de  $Y_2O_3 : Tb^{3+}$  con variaciones en la concentración de dopaje, la temperatura de depósito  $550\text{ }^\circ\text{C}$  y obtenidas con una longitud de onda de  $265\text{ nm}$ .

La figura 5.10 muestra el espectro de emisión fotoluminiscente para películas (20 at %)  $Y_2O_3 : Tb^{3+}$  depositadas a temperaturas de  $400$  a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , excitado con una longitud de onda de  $265\text{ nm}$ . Las muestras depositadas a  $400$  y  $450\text{ }^\circ\text{C}$  presentan una débil PL. Sin embargo la intensidad de emisión PL se incrementa en las películas depositadas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y la intensidad máxima de emisión corresponde a la película sintetizada a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.10:** Espectros de emisión PL de películas impurificadas con 20 at % de terbio a distintas temperaturas de depósito y excitadas con una longitud de onda de 265 nm

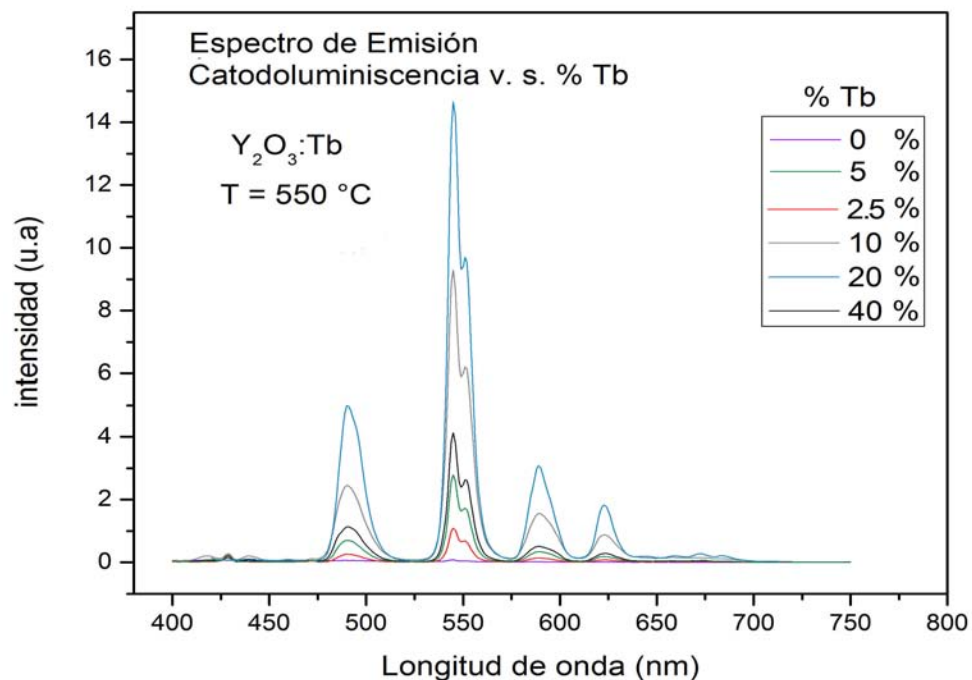
La figura 5.11 muestra las mediciones de catodoluminiscencia que se realizaron en películas de  $Y_2O_3 : Tb^{3+}$  depositadas con 20 at % de terbio y una temperatura del sustrato de 550 °C usando un voltaje de aceleración de electrones en el rango de 4 a 12 kV para encontrar el voltaje óptimo para la máxima emisión. En estos espectros se observa que la intensidad más alta correspondió al espectro de emisión con el voltaje máxima de aceleración de 12 kV y, en general, la intensidad global fue proporcional a la voltaje de aceleración utilizado.



**Figura 5.11:** Espectro de emisión CL de películas impurificadas con 20 at % de terbio, variando el voltaje acelerador de electrones escitantes y una temperatura de depósito  $550\text{ }^\circ C$ .

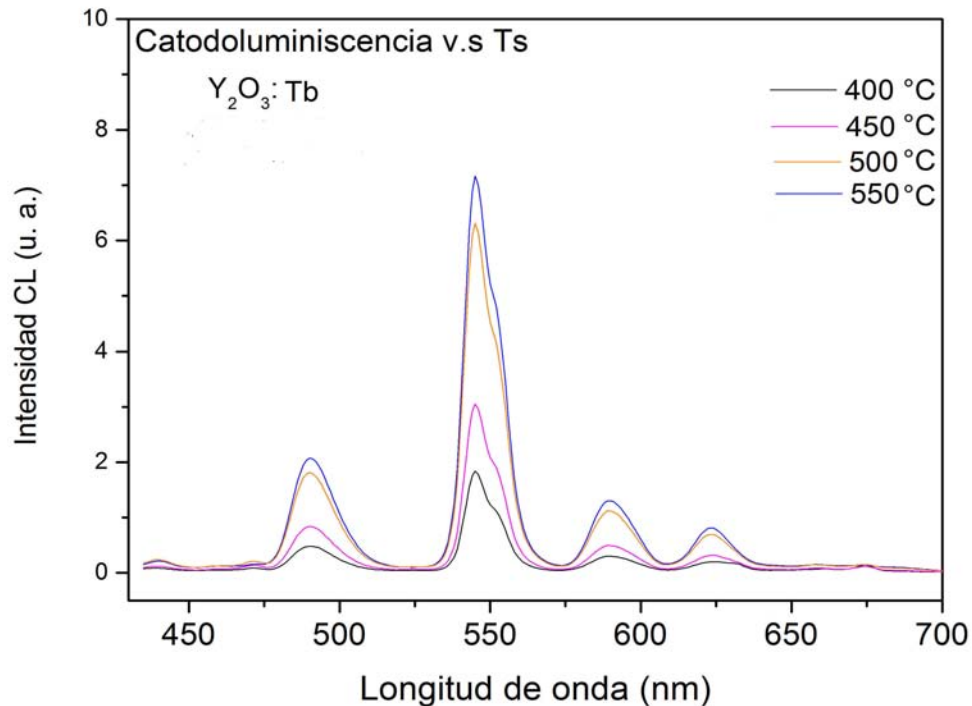
La figura 5.12 muestra los espectros de catodoluminiscencia para películas de  $Y_2O_3 : Tb^{3+}$  variando la concentración de dopaje en el intervalo de 0 a 40 at %. Estas películas se depositaron a una temperatura de  $550\text{ }^\circ C$ , usando un voltaje de aceleración de electrones de 12 kV. Las bandas de emisión de CL son similares a las bandas de emisión de PL; también se observaron las cuatro bandas  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ).





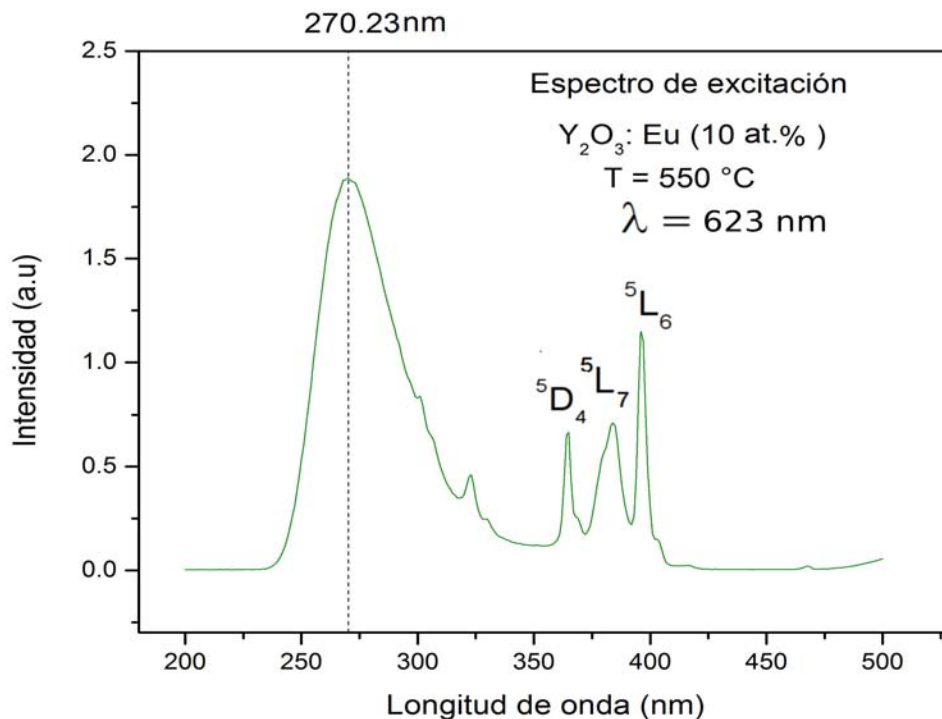
**Figura 5.12:** Espectros de emisión CL para películas de  $Y_2O_3 : Tb^{3+}$  variando la concentración de dopaje y una temperatura de depósito de  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

El espectro de Catodoluminiscencia figura 5.13 muestra que a medida que aumenta la temperatura del sustrato, la intensidad de emisión CL también se incrementa. Como se ha mencionado para los resultados de fotoluminiscencia, este resultado sugiere que a temperaturas de  $400$  y  $450\text{ }^\circ\text{C}$  la débil emisión se podría deber a la naturaleza amorfa de estas películas como los resultados de DRX indican. Las características policristalinas de las películas obtenidas a temperaturas de  $500$  y  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , por otro lado, tienen una gran influencia sobre las características de luminiscencia de estas películas como revelan los resultados tanto de PL y CL.



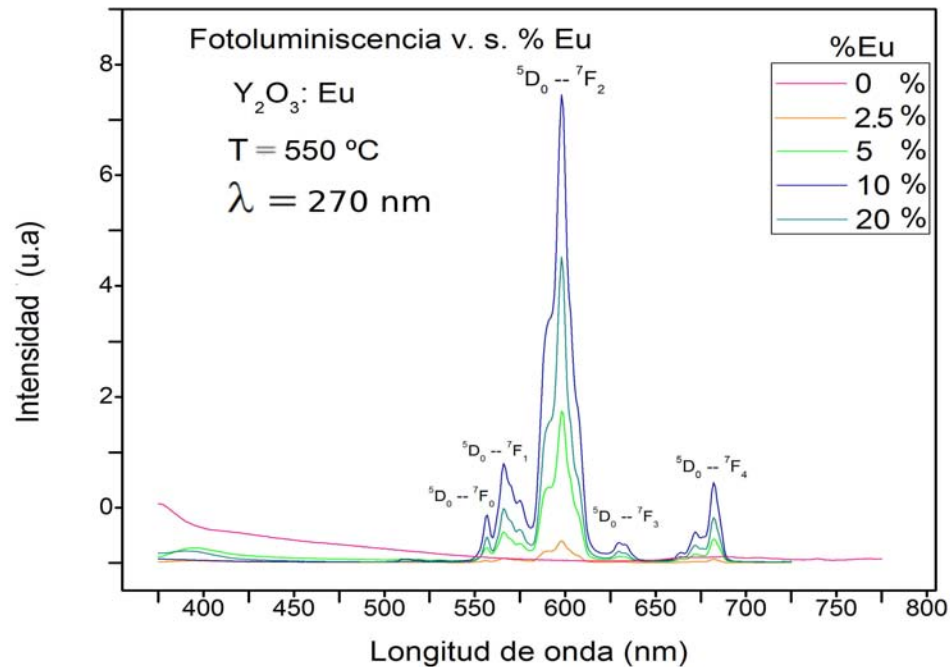
**Figura 5.13:** Espectros de emisión CL de películas impurificadas con 20 at% de terbio a diferentes temperaturas de depósito y voltaje acelerador de electrones excitantes de 12 kV

En la figura 5.14 se muestra el espectro de excitación de películas de  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  con una concentración del 10 at% de europio depositadas a una temperatura de 550 °C. Este espectro se midió fijando la longitud de onda de emisión en 623 nm que corresponde a la banda de máxima intensidad (emisión roja) en el espectro de emisión. El espectro de excitación es la huella digital de las características de absorción que corresponden a las transiciones  $4F^n \rightarrow 4F^n$  de los iones de europio [32]. En este caso, se observan tres bandas centradas en 364, 383 y 395 nm, estas bandas corresponden a las transiciones electrónicas de absorción  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$  y  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  de los iones de  $Eu^{3+}$  respectivamente. La banda ancha en el rango de longitud de onda de 240 a 310 nm con intensidad máxima en 270 nm podría estar asociada con algún tipo de absorción de la matriz o anfitrión  $Y_2O_3$ . Esta energía de excitación deberá ser necesariamente liberada mediante transiciones radiativas, las cuales no se observan en los espectros de emisión.



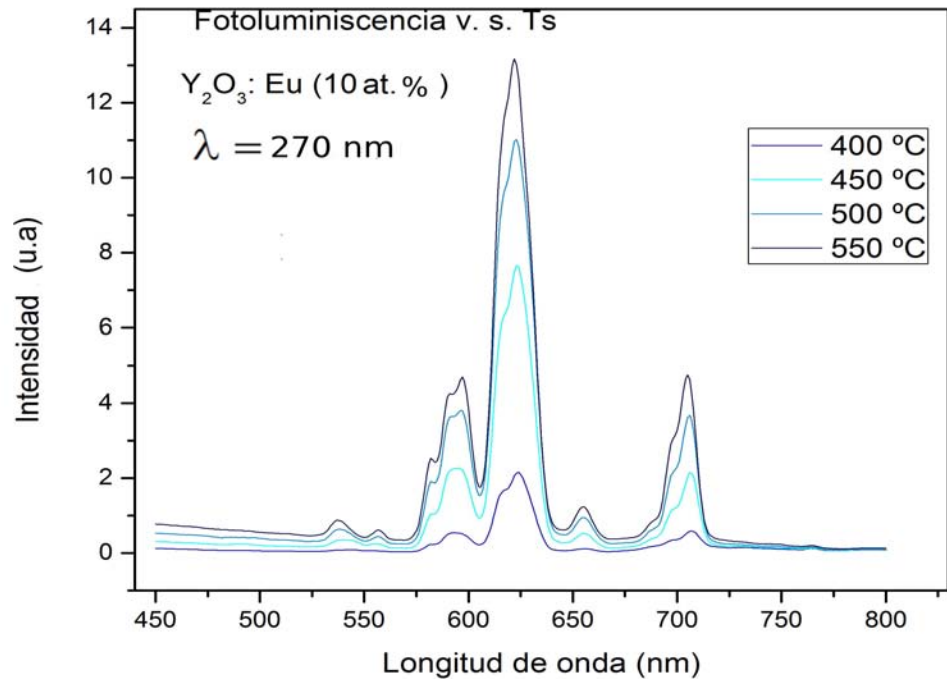
**Figura 5.14:** Espectro de excitación obtenido para  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (10 at %) para películas sintetizadas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . La longitud de onda de emisión fue de  $623\text{ nm}$ .

En la figura 5.15 se presenta el espectro de emisión para películas de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  depositadas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  para diferentes concentraciones en la solución precursora. Este espectro fue tomado con una longitud de onda de excitación de  $270\text{ nm}$  que corresponde a la banda con máxima intensidad en el espectro de excitación. En este caso, se observan cinco bandas que corresponden a las transiciones electrónicas  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ). La banda de emisión más intensa se encuentra centrada en  $623\text{ nm}$  ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) que muestra una emisión de luz roja dominante, esta banda de emisión se obtuvo para el 10 at % de  $EuCl_3$  en la solución precursora. Puede observarse que a medida que se incrementa la concentración del ion activador la intensidad PL también lo hace hasta alcanzar un valor óptimo, 10 at % de  $EuCl_3$  en la solución inicial, a partir de este punto se observa una inhibición de la intensidad de la PL debido a un exceso de los activadores de la luminiscencia ( $Eu^{3+}$ ), este efecto es conocido como inhibición de la luminiscencia debido a la concentración.



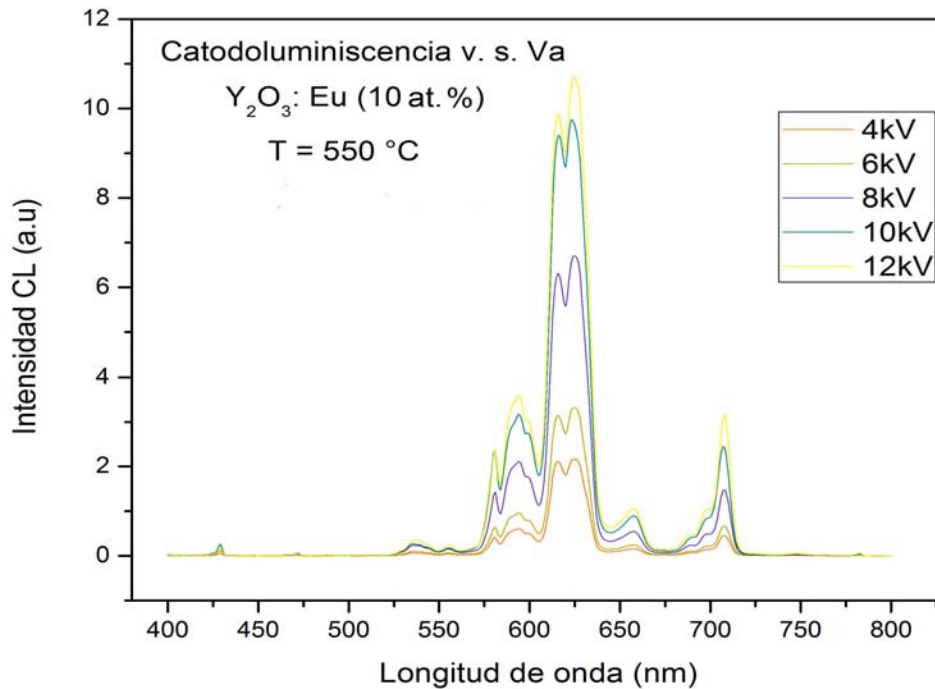
**Figura 5.15:** Espectros de emisión PL de películas de  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  variando la concentración de dopaje, la temperatura de depósito fue  $550\text{ }^\circ C$  y excitado una longitud de onda de  $270\text{ nm}$ .

La figura 5.16 muestra los espectros de emisión de fotoluminiscencia para películas de (10 at %)  $Y_2O_3 : Tb^{3+}$  depositadas a temperaturas de  $400$  a  $550\text{ }^\circ C$  excitado con una longitud de onda de  $270\text{ nm}$ . Aquí se observa que la intensidad de la emisión PL se incrementa a medida que lo hace la temperatura de substratos. Como se observó, a partir de los resultados de DRX, a medida que aumenta la temperatura de substratos se logra una mejor cristalización del material depositado y con esto una mejor distribución de los iones de  $Eu^{3+}$  que logran incorporarse a la red de la matriz, de forma tal que están suficientemente separados para impedir la transferencia de energía de excitación y por ende la disminución de la intensidad PL.



**Figura 5.16:** Espectros de emisión PL para películas impurificadas con 10 at % de europio en función de la longitud de onda a diferentes temperaturas de depósito y excitando con una longitud de onda de 270 nm

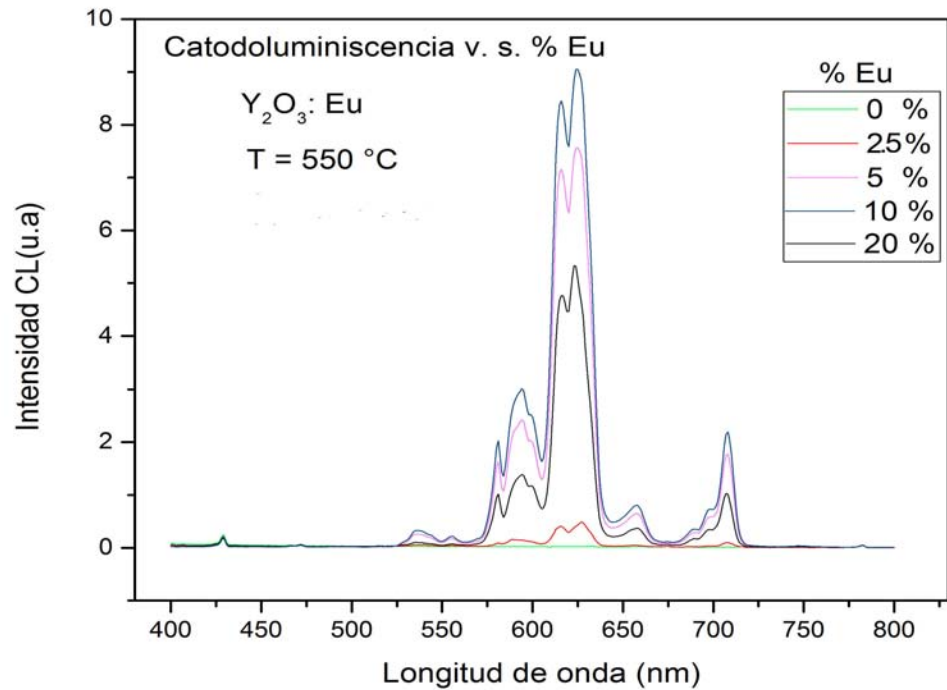
La figura 5.17 muestra los espectros de emisión catodoluminiscente de películas de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ , excitando con el haz de electrones con voltajes de aceleración de 4 a 12 kV. La muestra analizada, en este caso, fue la depositada a 550 °C y la concentración del dopante en la solución de partida fue de 10 at%. Se observa que a medida que aumenta el voltaje de aceleración de los electrones excitantes también lo hace la intensidad de la emisión CL. En estos espectros se observa que la intensidad más alta correspondió al espectro de emisión con el voltaje máximo de aceleración de 12 kV. A medida que aumenta el voltaje de aceleración de los electrones estos tienen una mayor penetración dentro de la película con lo que se excita un mayor volumen del material y en consecuencia también un mayor número de centros luminiscentes lo que provoca una mayor intensidad de la emisión CL.



**Figura 5.17:** Espectros de emisión CL de películas de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  con variaciones en el voltaje acelerador de los electrones excitantes (incidentes), temperatura de depósito 550 °C y la concentración de los iones activadores de la luminiscencia fue de 10 at. %.

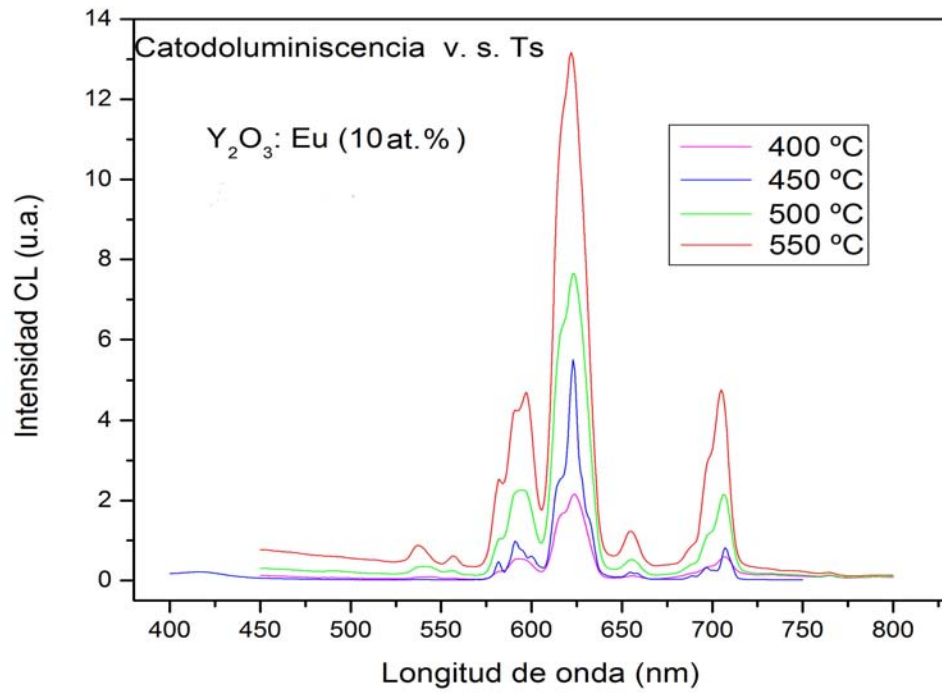
En la figura 5.18 se presentan los espectros de emisión de catodoluminiscencia de películas de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  con variaciones en la concentración del ion activador de la luminiscencia (Eu). La muestra, en este caso, es depositada con una temperatura de 550 °C y activada con un voltaje acelerador de los electrones incidentes de 12 kV. Aquí también se observan las bandas típicas del ion de  $Eu^{3+}$  trivalente. Como es evidente la mayor intensidad de la emisión CL se logra cuando la concentración del activador es de 10 at.% en la solución inicial. Para valores mayores de la concentración del activador se observa una inhibición de la intensidad luminiscente por efecto de una concentración excesiva de los activadores. Al incorporarse, en la red de  $Y_2O_3$ , una cierta cantidad de iones de  $Eu^{3+}$ , se observa una determinada intensidad de la emisión, a medida que se incrementa el número de activadores, la intensidad de la emisión crece. Pero existe un límite para la incorporación activa de dichos activadores ya que cuando se supera el valor óptimo sus posiciones son tan cercanas unas de otras

que se efectúa una transferencia múltiple de la energía de excitación, la cual en conjunto puede perderse en un sumidero de energía y ya no excitar mas centros.



**Figura 5.18:** Espectros de emisión CL de películas de  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  a diferentes concentración de europio con una temperatura de depósito de  $550^\circ C$  y voltaje acelerador de electrones excitantes de 12 KV.

La figura 5.19 se muestran los espectros de catodoluminiscencia de películas de  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  con variaciones en los valores de las temperaturas de substratos. En este caso, la concentración del activador de la luminiscencia fue de 10 at% de  $EuCl_3$  en la solución de partida y activadas con un voltaje de aceleración de los electrones excitantes de 12 kV. Nuevamente los espectros de CL presentan cinco picos centrados en 580, 591, 623, 653 y 706 nm, los cuales corresponden a la emisiones típicas del ion  $Eu^{3+}$ . Como puede verse, la intensidad de la emisión CL se incrementa a medida que lo hace la temperatura de substratos.



**Figura 5.19:** Espectros de emisión CL de películas impurificadas con 10 at % de europio a diferentes temperaturas de depósito y un voltaje acelerador de los electrones excitantes de 12 KV.



## Capítulo 6

# Conclusiones.

El objetivo principal del trabajo fue cumplido ya que se logró la síntesis de películas de  $Y_2O_3$  activadas con terbio y europio mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, esta técnica resultó ser un método factible para el depósito de las películas de  $Y_2O_3$ , tanto impurificadas como intrínsecas, ya que obtuvimos películas uniformes, con buena adherencia al sustrato y tiempos de depósito cortos, asimismo es una técnica de bajo costo, fácil de implementar y de manejo sencillo.

La caracterización de la morfología superficial de las películas se determinó por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB), se obtuvieron micrografías de las películas activadas con terbio y europio observándose que las muestras presentaban una superficie rugosa, característica importante para materiales con aplicaciones luminiscentes; estas películas presentaban grietas y no eran homogéneas para los depósitos a bajas temperaturas, que se transformaban en pequeños cúmulos formados por esferas cuando la temperatura de depósito aumentaba.

La composición elemental se determinó mediante espectroscopia por dispersión de energía (EDS). Los espectros obtenidos, muestran la presencia de cloro en las películas, éste va disminuyendo con el aumento de la temperatura. Se obtuvo una relación promedio de  $O/Y = 1.5$  para las películas depositadas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

La estructura cristalina fue determinada por difracción de rayos X. Las películas sintetizadas a  $400$  y  $450\text{ }^\circ\text{C}$  poseen una cristalinidad pobre de forma que se pueden considerar amorfas o nanocristalinas, con el aumento de la temperatura de depósito se incrementa la cristalinidad. Los difractogramas obtenidos de las películas depositadas a mayor temperatura presentan picos bien definidos, se determinó que la fase presente es la cúbica con un orientación preferencial de los planos de (222).

Las propiedades luminiscentes se evaluaron por medio de espectros de emisión fotoluminiscentes (PL) y Catodoluminiscente (CL) observándose que la mayor intensidad de emisión PL se presenta en las películas depositadas a 550 °C debido al aumento de cristalinidad y a la mejor incorporación del terbio y el europio a la red huésped a dicha temperatura. A la concentración de dopante del 10 % at en el caso del terbio y del 20 % at para el europio en la solución precursora, la intensidad de emisión PL es máxima, presentándose picos de emisión PL centrados en 490, 544, 589 y 622 nm que corresponden a las transiciones  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ ,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ ,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ . Para el europio, las emisiones se observaron en líneas centradas en 580, 591, 623, 653 y 706 nm que pertenecen a las transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  respectivamente. En ambos casos, las emisiones fueron más intensas para las películas depositadas a temperaturas altas.

# Bibliografía

- [1] M. García-Hipólito. *Preparación mediante la técnica de rocío pirolítico y caracterización estructural, morfológica, de composición elemental y luminiscente de óxido de circonio con impurezas de tierras raras (Tb, Eu) y elementos de transición (Mn)*. Tesis de doctorado.
- [2] <http://www.paginadigital.com.ar/articulo/2008/2008prim/tecnologia1/materiales-invisibles-140108.asp>.
- [3] A.J. Dekker. *Solid state Physics*. Macmillan & Co. LDT. 1970.
- [4] G. Alarcón-Flores, M. García-Hipólito, M. Aguilar-Frutis, S. Carmona-Téllez, R. Martínez-Martínez, M. P. Campos-Arias, M. Jiménez-Estrada, and C. Falcony. *Luminescent and Structural Characteristics of  $Y_2O_3 : Tb^{3+}$  Thin Films as a Function of Substrate*. Temperature ECS Journal of Solid State Science and Technology, 3 (10) R189-R194 (2014).
- [5] J.J. Araiza, M.A. Aguilar-Frutis, C. Falcony, (2001), J. Vac. Sci. Technol. B 19(6), 2206.
- [6] Ma Guadalupe Osuna (2003) Química General Alfaomega México, DF 141.
- [7] R. Ivanic, V. Rehacek, I. Novotny, V. Breternitz, L. Spiess, Ch. Knedlik, V. Tvarozek, (2001) Vacuum 6 229-230.
- [8] Takayuki Hirai, Yusuke Kawamura and Isao Komasaawa. (2004) Journal of Colloid and Interface Science 275 508.
- [9] G. Alarcon-Flores, *Obtención de películas delgadas de óxido de Itrio mediante la técnica de rocío pirolítico y su caracterización óptica y eléctrica*. Tesis de Maestría, 2006 CICATA-INP.
- [10] O. G. Miranda Romagnoli, M. García, A. Ortiz. J.S. Helman y C. Falcony *Fotoluminiscencia en películas de  $Al_2O_3$  impurificado con Ce*. Superficies y Vacío 3, 20-23 (1991), Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío.
- [11] A. Peláez-Rodríguez, *Síntesis y caracterización de películas Luminiscentes de óxido de Hafnio impurificado con disprosio ( $HfO_2 : Dy^{3+}$ )*. Tesis de Maestría CICATA-INP.

- [12] M. García-Hipólito, R. Martínez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, C. Falcony, *Journal of Luminescence* 93 (2001).
- [13] Henrich, V.E. & P. A. Cox (1996), *The surface Science of Metal Oxide*, Cambridge University Press, Chapter 1,2.
- [14] Cullity B D, Stock S R 2001 *Elements of X-Ray Diffraction* Third Edition 167-171.
- [15] Goldstein J I, Newbury D E 2004 *SEM & X-ray Microanalysis*. Plenum Press.
- [16] G. Blasse, B. C. Grabmaier. *Luminescents Materials*. Springer-Verlag, (1994).
- [17] J. C. Anderson, K. D. Leaver, et. al. *Ciencia de los Materiales*. Limusa Noriega editores, México(1998) 702 p.
- [18] R. Sáez Puche, C. Cascales, P. Porcher y P. Maestro. *Tierras raras: materiales avanzados*. Anales de la Real Sociedad Española de Química, (2000).
- [19] K. V. Shalimova, *Física de los semiconductores*, Ed. Moscú (1976).
- [20] B.R.Judd, *Phys. Rev.*,127,750 (1962).
- [21] G.S.Ofelt, *J. Chem Phys.*, 37,511 (1962).
- [22] K. Juing, A. K. Y. Jon, D. Huang, G. D. Pelón, T. M. Londergon, L. R. Dalton, *Synthetic Metals*, 2002, 125, 331-336.
- [23] Y. Zheng, Y. Zhou, J. Yu, Y. Yu, H. Zhang, W. P. Gillin, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2004, 37, 531-534.
- [24] García S J, Bausa L E, Jaque D 2005 *An Introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons, Ltd.
- [25] Yacobi B G, Holt D B 1990 *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*. Plenum Press.
- [26] E. Zaleta-Alejandre. *Estudio de las propiedades estructurales y luminiscentes de películas de TiO impurificadas con Eu<sup>3+</sup> sintetizadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico*. Tesis de doctorado.
- [27] Solé, García, J. et al. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. Gran Bretaña, John Wiley & Sons, Ltd. 2005.
- [28] Kittel, Charles. *Introduction to solid state*. Estados Unidos de América, John Wiley & Sons, Inc. 199.
- [29] R. Carbajal-Valdez, J. Guzmán-Mendoza, M. García-Hipólito, O. Alvarez-Fragoso, M. A. Alvarez-Pérez y C. Falcony. *Catodoluminiscencia en películas de óxido de hafnio activadas con europio y terbio, depositadas por la técnica de RPU*. *Revista Mexicana de Física* 59 (2013) 343-351.

- [30] A. Ramos-Guerra. *Películas luminiscentes de óxido de circonio intrínsecas e impurificadas con europio y terbio mediante la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico*. Tesis de Maestría.
- [31] L. Martínez-Pérez. *Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas transparentes de óxido de estaño, circonio y zinc*. Tesis doctoral.
- [32] R. Chora-Corella, M. García-Hipólito, O. Alvarez-Fragoso, M.A. Alvarez-Pérez y C. Falcony. *Caracterización de películas luminiscentes de óxido de hafnio activadas con  $\text{Eu}^{3+}$  depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico*. *Revista Mexicana de Física* 55 (3) 226-231.
- [33] Jinsheng Liao, Bao Qiu, Huasheng Lai. *Synthesis and luminescence properties of  $\text{Tb}^{3+}:\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  novel green phosphors*. *Journal of Luminescence* 129 (2009) 668-671.
- [34] K.S. Thomas, S. Singh, G.H. Dieke, *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 2180.