



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Instituto de Investigaciones en Materiales

**Películas de Compuestos Cerámicos Luminiscentes
Ópticamente Activadas con Tierras Raras (Eu^{3+} , Tb^{3+})**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. en C e I. Roxana Marisol Calderón Olvera

TUTOR:

Dr. Octavio Álvarez Fragoso

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

COMITÉ TUTOR:

Dr. Manuel García Hipólito

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

Dr. José Manuel Hernández Alcántara

INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

CDMX, ENERO, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi compañero y familia: Rafael Mendoza Pérez, por su tiempo, apoyo y amor. A la familia Olvera-Martínez que me vieron crecer y formarme, en especial a mis padres, primos, primas, tías y tíos. A la familia Mendoza-Pérez por aceptarme como una de ustedes, de igual manera a la familia Calderón por abrirme las puertas y recibirme. A todos mis amigos que han estado a mi lado en los buenos y malos momentos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Octavio Álvarez Fragoso por abrirme las puertas del laboratorio, por sus enseñanzas durante todos los años que pase en el laboratorio de Materiales Nanoestructurados.

En especial al Dr. Manuel García Hipólito por su paciencia, sus horas de trabajo que me dedicaba, sus consejos, sus puntos de vista. Por enseñarme a manejar los instrumentos necesarios para mi formación. Gracias por ser la persona que es y por haberme enseñado lo que sé.

Al Dr. José Manuel Hernández Alcántara por sus consejos y por su tiempo que me dedico al realizar este trabajo.

Agradezco a los sinodales: Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez, Dr. Juan Carlos Cheang Wong, Dr. Jesús Román López y al Dr. Edgar Álvarez Zauco. Con sus comentarios, sugerencias y el tiempo que requirieron en revisar la tesis, ayudaron a enriquecer este trabajo.

Al Dr. Ciro Falcony Guajardo y al CINVESTAV, por abrirme las puertas de su laboratorio y por apoyarme en el uso de instrumentos necesarios para la elaboración de este trabajo.

Agradezco a los técnicos académicos: Adriana Tejeda Cruz, Lázaro Huerta Arcos, Omar Novelo Peralta, Josué Esaú Romero Ibarra, Carlos Flores Morales, Raúl Reyes Ortiz, Caín González Sánchez y Gabriel Ángel Lara Rodríguez, por su ayuda y apoyo técnico en todo lo que necesite durante mi estancia en el Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM-UNAM.

A las secretarías del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales: María Esther Carrillo Espinoza, Diana Arias Calzadilla, Isabel Gómez Romero y Ma. Luisa Resendiz Barrera. Gracias por todo su apoyo y su tiempo. Por otro lado, quiero agradecer a Alan Dierick Ortega Gutiérrez, por su apoyo durante la maestría y doctorado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM por haberme brindado un lugar en su casa, por todos los profesores que me dio desde la preparatoria hasta el doctorado. Por haberme dado una educación libre y gratuita. Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por permitirme crecer como estudiante y brindarme las instalaciones para su uso durante esta etapa.

Agradezco al CONACYT por la beca con No. 487111, que me otorgo para continuar con mis estudios. De igual manera, a los proyectos de DGAPA-UNAM, PAPIIT IT203618 e IN210815.

ÍNDICE

I.	Resumen	1
II.	Summary	3
III.	Introducción	5
IV.	Antecedentes y Justificación	7
V.	Objetivos	9
Capítulo I. Luminiscencia		
1.1	Espectro Electromagnético	11
1.2	Absorción	14
1.3	Espectrofotómetro	16
1.4	Luminiscencia	18
1.5	Fotoluminiscencia (PL)	21
1.6	Espectrofluorímetro (mediciones de la fotoluminiscencia)	23
1.7	Cátodoluminiscencia (CL)	24
1.8	Centros Ópticamente Activos	25
1.9	Diagrama de la Coordenada Configuracional	27
1.10	Tierras Raras	29
Capítulo II. Técnica de Depósito		
2.1	Técnica de Depósito	34
2.2	Rocío Piroclítico Ultrasónico	35
2.3	Atomización	36
2.4	Transporte de la Atomización	37
2.5	Pirólisis	38

2.6	Formación de las Películas	38
2.7	Substrato	40
2.8	Gas Portador	41
2.9	Temperatura del Substrato	42
2.10	Cinética del Crecimiento	42
Capítulo III. Técnicas de Caracterización		
3.1	Estructuras Cristalinas	44
3.2	Celda Unitaria	46
3.3	Índices de Miller	47
3.4	Difracción de Rayos X	48
3.5	Deducción de la Ley de Bragg	50
3.6	Microscopía Electrónica	51
3.7	Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	54
3.8	Interacción del Haz de Electrones con la Muestra	55
3.9	Técnica de XPS	56
Capítulo IV. Resultados y Discusión		60
Capítulo V. Conclusiones		97
Apéndice A. Propiedades del SrAl_2O_4		101
Apéndice B. Fórmula de Scherrer		103
Apéndice C. Notación Espectroscópica		106
Bibliografía		108

INDICE de FIGURAS

Figura 1.1. Espectro electromagnético, con su frecuencia en Hertz (Hz) y longitud de onda en metros (m).	12
Figura 1.2. Diagrama esquemático que representa a los procesos físicos: absorción (I_e), reflexión (I_R) y dispersión (I_s), que ocurren al hacer incidir un haz de luz a un sólido.	15
Figura 1.3a. Espectrofotómetro de haz simple.	16
Figura 1.3b. Espectrofotómetro de doble haz.	17
Figura 1.4. Diagrama esquemático de un espectrofluorímetro, mostrando la lámpara, dos monocromadores y el detector.	23
Figura 1.5. Equipo de cátodoluminiscencia acoplado a un microscopio electrónico de barrido.	24
Figura 1.6. Esquema de un centro óptico, del tipo AB_6 .	25
Figura 1.7. Diagrama de la coordenada configuracional de un centro óptico	28
Figura 1.8. Diagrama de Dieke, muestra los niveles de energía para las tierras raras trivalentes.	31
Figura 1.9. Espectro de absorción del Eu^{2+} . Mostrando una señal relativa al Eu^{3+} .	32
Figura 2.1. Esquema del dispositivo de la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico (RPU).	35
Figura 2.2. Esquema de los procesos de una reacción pirolítica.	39
Figura 2.3. Muestra la celda unitaria del cuarzo con sistema trigonal. Las moléculas naranjas son Si^{4+} y las rojas son los O^{2-} .	41
Figura 3.1. Las 14 Redes de Bravais, agrupados en los 7 sistemas cristalinos.	45

Figura 3.2. Representación de una celda unitaria, a) arreglo de un cristal bidimensional, b) superposición de una cuadrícula en el cristal y c) unidad de la cuadrícula en el arreglo cristalino, llamada: celda unitaria.	46
Figura 3.3. Planos cristalográficos con sus índices de Miller.	48
Figura 3.4. Generación de rayos-X a partir de las transiciones de la capa K del átomo, a partir de un tubo de rayos X.	49
Figura 3.5. Planos paralelos de átomos, mostrando la Ley de Bragg.	51
Figura 3.6. Componentes de un microscopio electrónico de barrido (SEM).	54
Figura 3.7. Señales generadas por electrones incidentes al interaccionar con una muestra. Las señales del STEM y TEM son para muestras menores a 100 nm de espesor.	55
Figura 4.1. Difractogramas de las películas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ y Tb^{3+} con las concentraciones de 6 y 8 at.% respectivamente. Además, se muestra la fase monoclinica formada después de un tratamiento térmico de 800°C y la fase amorfa después del depósito a 550°C .	60
Fig. 4.2. Micrografías SEM de las películas amorfas a distintas temperaturas de depósito: a) 450°C , b) 500°C , c) 550°C y d) 600°C .	62
Fig. 4.3. Micrografías SEM después de un tratamiento térmico de 800°C : a) SrAl_2O_4 , b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ (8 at.%) y c) $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (6 at.); d) sección transversal de la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$.	64
Figura 4.4. Espectros completos de XPS para la película de SrAl_2O_4 sin dopar y con dopantes de Eu^{3+} (6 at.%) y Tb^{3+} (8 at.).	66
Figura 4.5. Ampliación del espectro XPS de la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (6 at.%). Se observa el Eu^{2+} con un porcentaje de 36.5% y el Eu^{3+} con un porcentaje de 63.5%.	67
Figura 4.6. Espectro de excitación (PL) para la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ (8 at.%) obtenido por una longitud fija de emisión de 550 nm. Con un máximo en la longitud de excitación en $\lambda_{\text{exc}} = 260 \text{ nm}$.	69

Figura 4.7. Espectros de emisión para las muestras con distintas concentraciones de Tb^{3+} (2, 4, 6, 8 y 10 at.%) en la película de $SrAl_2O_4$, con $\lambda_{exc} = 260$ nm. Se obtiene la mayor emisión para la muestra con 8 at.% de Tb^{3+} . **69**

Figura 4.8. Espectros de cátodoluminiscencia para las muestras con distintas concentraciones del ion Tb^{3+} a un voltaje aplicado de 5 kV. La mejor emisión se obtiene, para la concentración de 8 at.% de Tb. **71**

Figura 4.9. Espectros de cátodoluminiscencia para distintos voltajes aplicados a la película con la mejor emisión, 8 at.% de Tb, hasta llegar a un voltaje de 12 kV. **72**

Figura 4.10. Espectro de excitación para la película de $SrAl_2O_4: Eu^{3+}$, con una $\lambda_{em} = 624$ nm, obteniendo un máximo en la longitud de excitación en $\lambda_{exc} = 272$. **73**

Figura 4.11. Espectros de emisión con $\lambda_{exc} = 272$ nm para las muestras con diferentes concentraciones del ion Eu^{3+} . **73**

Figura 4.12. Espectros de cátodoluminiscencia para las muestras dopadas a distintas concentraciones del ion Eu, expuestas a un voltaje de aceleración de 5 kV. **74**

Figura 4.13. Espectros de cátodoluminiscencia para la muestra dopada con una concentración 6 at.% de Eu, usando distintos voltajes de aceleración. **75**

Figura 4.14. Diagrama de cromaticidad CIE para películas $SrAl_2O_4: Eu$ (6 at. %). A) y B) electrones acelerados (cátodoluminiscencia-CL) y C) excitadas por fotones (PL). **76**

Figura 4.15. Diagrama de cromaticidad CIE para películas $SrAl_2O_4: Tb^{3+}$ (8 at.%). Punto A: electrones excitados por fotones (PL) y punto B excitados por electrones (CL). **76**

Figura 4.16. Espectros del tiempo de decaimiento para las películas a) $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ (8 at.%), b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (6 at.%), c) modelo de Kohlrausch para Tb^{3+} (8 at.%) y d) modelo de Kohlrausch para Eu^{3+} (6 at.%). **78**

Figura 4.17. Espectro de difracción de rayos-X de la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (2 at.%): Tb^{3+} (4 at.%), con fase monoclinica y grupo espacial P2_1 . **81**

Figura 4.18. Micrografías de las películas de SrAl_2O_4 con iones de europio (Eu^{3+}) y terbio (Tb^{3+}), **a)** para una concentración de europio de 3 at.% y terbio de 8 at.%, **b)** europio 2 at.% y terbio 4 at.%. **82**

Figura 4.19. Espectro de PL-excitación para la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ (8 at.%) : Eu^{3+} (6 at.%). Para distintas longitudes de emisión. **83**

Figura 4.20. Espectro de excitación-PL, para la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ (8 at.%) : Eu^{3+} (3 at.%). Para distintas longitudes de emisión. **84**

Figura 4.21. Espectro de emisión PL para la película de a) $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (3 at.%) y Tb^{3+} (8 at.%), con una longitud de excitación de 286 nm, b) Espectro de emisión para la matriz de SrAl_2O_4 con una excitación de 250 nm. **85**

Figura 4.22. Diagrama cromático de europio (3 at.%) y terbio (8 at.%) en la matriz de aluminato de estroncio. **86**

Figura 4.23. Espectro de excitación para PL, para una longitud de onda de emisión en 470 nm. **86**

Figura 4.24. Espectros de emisión PL, para las películas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tm}^{3+}$ a una concentración de 1 y 3 at.%. **87**

Figura 4.25. Diagrama cromático de las películas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tm}^{3+}$, con una concentración de 1 y 3 at.%. **88**

Figura 4.26. Espectros de cátodoluminiscencia con variación de voltaje, para la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tm}^{3+}$ a 3 at.%. **88**

Figura 4.27. Diagrama cromático de CL para la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tm}^{3+}$ al 3 at.%, con una variación de voltaje de 5 y 11 kV. **90**

Figura 4.28. Espectros de excitación (PL). Para una película de SrAl_2O_4 : Tm^{3+} : Tb^{3+} : Eu^{3+} .	90
Figura 4.29. Espectro de emisión de PL para la película de SrAl_2O_4 : Tm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} .	91
Figura 4.30. Diagrama cromático de la película de SrAl_2O_4 con los iones Eu^{3+} , Tb^{3+} y Tm^{3+} con las concentraciones 1, 8 y 3 at.%, respectivamente.	91
Figura 4.31. Tiempo de vida para la película de SrAl_2O_4 : Eu^{3+} (3 at.%), Tb^{3+} (8 at.%).	92
Figura 4.32. Tiempo de vida para la película de SrAl_2O_4 : Tm^{3+} (3 at.%).	93
Figura 4.33. Tiempo de vida para la película de SrAl_2O_4 : Eu^{3+} (1 at.%), Tb^{3+} (8 at.%), Tm^{3+} (3 at.%).	93
Figura 4.34. Fotografía tomada de las películas de SrAl_2O_4 : Eu^{3+} a distintas concentraciones (2, 4, 6, 8 y 10 at.%). Excitadas por luz ultravioleta con una longitud de onda en 250 nm.	94
Figura 4.35. Fotografía tomada a las películas de SrAl_2O_4 : Tb^{3+} con las concentraciones de 4, 6 y 8 at.%, respectivamente. Excitadas por luz ultravioleta con una longitud de onda en 250 nm.	94
Figura 4.36. Fotografía tomada a las películas de SrAl_2O_4 excitadas por CL, a) SrAl_2O_4 : Tm^{3+} (3 at.%), b) SrAl_2O_4 : Tb^{3+} (8 at.%) y c) SrAl_2O_4 : Eu^{3+} (6 at.%).	94
Figura 4.37. Fotografía de SrAl_2O_4 : Tm^{3+} (3 at.%), Tb^{3+} (8 at.%), Eu^{3+} (1 at.%). Excitada por CL.	95
Figura A.1. Estructura del aluminato de estroncio (SrAl_2O_4), (a) Estructura Hexagonal, (b) Estructura Monoclínica.	101
Figura A.2. Estructura electrónica del aluminato de estroncio (SrAl_2O_4).	102
Figura B.1. Ancho de banda e intensidad relativa.	103

Figura B.2. Muestra el ancho del pico de difracción, a) pico ideal, b) causas instrumentales, c) sobreposición de las micro-deformaciones y tamaño del cristal, d) combinaciones del inciso b) y c).

I. RESUMEN

En este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de películas de aluminato de estroncio (SrAl_2O_4), activadas ópticamente con iones de tierras raras: europio (Eu^{3+}) y terbio (Tb^{3+}). El depósito de las películas se llevó a cabo por la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU). La caracterización de las películas de SrAl_2O_4 dopadas con Eu^{3+} y Tb^{3+} se efectuó por las siguientes técnicas: difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS). Se estudió la luminiscencia por medio de fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia, se realizó la medición del tiempo de vida media para las películas de SrAl_2O_4 : Eu^{3+} ; Tb^{3+} . Por último, se incorporó el ion tulio (Tm^{3+}) a las películas que contienen europio y terbio al mismo tiempo, para obtener una banda mejor definida del color azul.

Para el depósito de las películas se utilizó una temperatura en el sustrato de 550°C , un flujo de aire de 0.1 atm con el generador ultrasónico comercial funcionando a una frecuencia de 1.7 MHz, (técnica de RPU). Posteriormente, para mejorar su cristalinidad se les dio un tratamiento térmico a 800°C .

La solución precursora fue preparada con sales inorgánicas (cloruros) a una concentración de 0.07 M. Para los iones de tierras raras se utilizaron cloruros de europio y terbio, a una concentración de 0.07 M, con una pureza de 99.99%. Todas las sales se disolvieron en agua desionizada. Se hicieron variaciones en la concentración de los iones de europio y terbio con los siguientes porcentajes: 2, 4, 6, 8 y 10 at.%. Para el ion tulio se utilizaron los porcentajes de 1 y 3 at.%.

En la caracterización por medio de rayos X se observó una estructura cristalina en fase monoclinica, con el grupo espacial P2_1 para la temperatura de 800°C . Antes de esa temperatura se obtuvo una película amorfa (temperatura de 550°C).

Los índices de Miller para los picos más intensos son: (-111), (220), (031), (-211) y (211). Se observó una morfología superficial en forma de racimos de uvas para las partículas. La fotoluminiscencia, cátodoluminiscencia y tiempo vida se midieron conforme a las concentraciones de los iones de terbio y europio.

Los resultados de fotoluminiscencia para las películas de SrAl_2O_4 con el ion Tb^{3+} , muestran que la mejor excitación óptica corresponde con una longitud de onda de $\lambda_{\text{exc}} = 260 \text{ nm}$ y una emisión en $\lambda_{\text{emi}} = 544 \text{ nm}$, con los picos centrados en 490 nm, 550 nm, 587 nm y 624 nm, los cuales son característicos del ion dopante. De estas longitudes de onda se obtienen las siguientes transiciones típicas del ion Tb^{3+} : $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ y $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, respectivamente.

Para el ion Eu^{3+} se encontró una excitación óptica con $\lambda_{\text{exc}} = 272 \text{ nm}$ y una emisión de $\lambda_{\text{emi}} = 624 \text{ nm}$, con los picos más intensos centrados en: 580 nm, 592 nm, 620 nm, 656 nm y 700 nm que corresponden a las transiciones electrónicas del ion Eu^{3+} : $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_j$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, respectivamente.

Al tener los dos iones en una misma película se logró obtener la combinación de las transiciones electrónicas antes mencionadas, en un mismo espectro de emisión, pero con una excitación de $\lambda_{\text{exc}} = 286 \text{ nm}$. Al agregar el ion tulio se obtuvo una excitación de $\lambda_{\text{exc}} = 252 \text{ nm}$.

En el caso de cátodoluminiscencia se observaron los espectros correspondientes a la película de SrAl_2O_4 : Eu^{3+} además de un pico centrado en la longitud de onda de 516 nm que es debido a la existencia de Eu^{2+} . Este es un resultado inesperado, que fue confirmado por la técnica de XPS donde se observó una concentración de 34.5% para Eu^{2+} y 65.5% para Eu^{3+} .

II. SUMMARY

In this work we presented the synthesis and characterization of strontium aluminate films (SrAl_2O_4), optically activated with rare earths: europium (Eu^{3+}) and terbium (Tb^{3+}). The deposition of the films was performed by using Ultrasonic Spray Pyrolytic technique (USP). The characterization of the SrAl_2O_4 films doped with Eu^{3+} and Tb^{3+} was performed by using the following techniques: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The luminescence was studied by means of photoluminescence and cathodoluminescence; the measurement of the half-life for the $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} films was made. Finally, the thulium ion (Tm^{3+}) was incorporated into the films containing europium and terbium at the same time, to obtain the blue color.

A temperature of 550°C was used for the film deposition with an air flow of 0.1 atm, and the commercial ultrasonic generator was operated at a frequency of 1.7 MHz. Subsequently, in order to improve their crystallinity, the films were thermally annealed at 800°C .

The precursor solution was prepared by using inorganic salts (chlorides), with a concentration of 0.07 M. For the rare earth ions, we used europium and terbium chlorides, also at a concentration of 0.07 M with a purity of 99.99%; all salts were dissolved in deionized water. Variations were made in the concentration at the percentages of: 2, 4, 6, 8 and 10 atomic %. For the thulium ion, percentages of 1 and 3 atomic % were used.

In the characterization by means of X-rays, a crystalline structure was observed with monoclinic phase and the space group $\text{P}2_1$ at a temperature of 800°C , before that temperature 550°C an amorphous film was obtained. The Miller indices for the most intense peaks were: (-111), (220), (031), (-211) and (211). A surface morphology in the form of bunches of grapes for the particles was observed. The optical part which corresponds to the photoluminescence, cathodoluminescence and life time were measured according to the ion concentrations (terbium and europium).

For the films of SrAl₂O₄ with the Tb³⁺ ion, they were excited with a wavelength of: $\lambda_{\text{exc}} = 260$ nm and an emission centered on $\lambda_{\text{emi}} = 544$ nm was observed, the emission peaks were centered at 490 nm, 550 nm, 587 nm and 624 nm, which are characteristic of the doping ion. The following transitions are those corresponding to the wavelengths: $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_4$ and $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_3$, respectively.

For the Eu³⁺ ion, it was found an excitation of $\lambda_{\text{exc}} = 272$ nm and an emission of $\lambda_{\text{emi}} = 624$ nm with the most intense peaks are centered on: 580 nm, 592 nm, 620 nm, 656 nm and 700 nm with electronic transitions in: $^5\text{D}_2\text{-}^7\text{F}_J$, $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_3$ and $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_4$, respectively.

By having the two ions in the same film it was possible to obtain the combination of the aforementioned electronic transitions, in the same emission spectrum, but with an excitation of $\lambda_{\text{exc}} = 286$ nm. With the thulium ion an excitation of $\lambda_{\text{exc}} = 252$ nm was obtained.

In the case of the cathodoluminescence, the spectra corresponding to the films of SrAl₂O₄: Eu³⁺ were observed in addition to a peak centered at 516 nm corresponding to Eu²⁺. This is an unexpected result, which was confirmed by the XPS technique where a concentration of 34.5% was determined for the Eu²⁺ and 65.5% for Eu³⁺.

III. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha estudiado de manera creciente a los materiales luminiscentes, ya sea en el ámbito de la investigación o en la industria, para aplicaciones que mejoren la calidad de vida del ser humano y sean amigables con el medio ambiente. Las aplicaciones más actuales que se pueden encontrar de este tipo de materiales son; dispositivos visuales, celdas solares, pantallas de televisión, computadoras, lámparas de mercurio, etcétera.

Los materiales luminiscentes tienen la capacidad de tomar energía externa (fotones, electrones, calor, fricción, etc.) y convertirla en luz visible para el ojo humano. Algunos de estos materiales son los aluminatos que combinados con los metales alcalinotérreos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra), forman materiales cerámicos, pero al mezclarlos con tierras raras (TR) como: europio (Eu), terbio (Tb), praseodimio (Pr), gadolinio (Gd), cerio (Ce), etc., adquieren propiedades ópticas adicionales, propiciadas por la presencia de los iones de tierras raras [1].

El material central de este trabajo de tesis es el aluminato de estroncio dopado con Eu^{3+} y Tb^{3+} . Este material al incorporar los elementos arriba mencionados tiene la capacidad de ser un buen material luminiscente, desde que en 1996 Matsuzawa et. al. [2], mostraron que el SrAl_2O_4 dopado con Eu^{2+} y Dy^{3+} contiene propiedades fosforescentes duraderas, mucho mejores que el sulfuro de zinc con cobre (ZnS: Cu) [3]. Otras de las propiedades del SrAl_2O_4 , es que es un buen material luminiscente con alto brillo y con una gran estabilidad química [4, 5], tiene un ancho de energía prohibida de 6,5 eV [6] que lo hace transparente en la región del espectro visible. Además, este material ha sido utilizado en infinidad de investigaciones en las últimas cuatro décadas y actualmente se está estudiando para posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos.

Algunas de las aplicaciones del SrAl_2O_4 que se han hecho hasta ahora incluyen: termoluminiscencia [7-10], fibra óptica [11-14], medicina

forense [15, 16], regeneración de tejidos [17] y para LED's [18, 19], entre muchos otros.

El aluminato de estroncio ha sido estudiado en forma de polvos, sintetizados por las siguientes técnicas: Sol-Gel [20-23], reacción de estado sólido [24-26], síntesis de combustión [27-28] y co-precipitación [29]. Sin embargo, hay relativamente pocas publicaciones sobre SrAl_2O_4 en forma de película y las técnicas de elaboración más utilizadas incluyen: pulverización catódica [30-31], evaporación por haz de iones [32] y depósito por láser pulsado (PLD) [33-36], que son costosas debido a que usan sistemas de vacío. La técnica de rocío pirolítico ultrasónico (RPU) es un proceso simple para la síntesis de polvos, películas gruesas y delgadas. Esta técnica es adecuada para aplicaciones industriales ya que no requiere sistemas de vacío costosos, lo cual genera un menor costo de los materiales producidos. Como consecuencia, el SrAl_2O_4 dopado con tierras raras, es un material ampliamente utilizado en nuevos materiales luminiscentes de larga duración (fosforescentes).

La principal contribución de esta investigación es el depósito exitoso de películas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}: \text{Tb}^{3+}$ y el Tm^{3+} por la técnica RPU que es simple y económica; además, el dopaje con terbio y europio ha generado la emisión de varios colores: verde, rojo, amarillo y naranja. De igual manera, este trabajo reporta varios estudios de morfología, composición química y propiedades ópticas como fotoluminiscencia (PL) y cátodoluminiscencia (CL). Hasta ahora, un estudio como éste no ha sido publicado en la literatura del tema.

IV. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN

En la actualidad los materiales luminiscentes han ido creciendo en popularidad, debido a los nuevos dispositivos optoelectrónicos, como son: fotodetectores, celdas fotovoltaicas, sensores de imagen, dispositivos generadores de luz (LED's), entre muchos más. Es por este motivo que los materiales que puedan emitir luz de manera menos costosa, que sean amigables con el ambiente y se apliquen fácilmente a la industria y en la vida cotidiana, han ido adquiriendo un papel importante en nuestra sociedad.

Para dichas aplicaciones es necesario tener una buena adherencia al substrato, una emisión de luz eficiente, una técnica que permita la aplicación de películas para áreas grandes y de buena calidad. También se busca que la emisión sea en los colores: rojo, verde y azul que son los colores primarios. Estos colores son buscados debido a que su combinación da el color blanco, tanpreciado para las investigaciones actuales.

Existen varias técnicas para el depósito de las películas, como son sputtering, depósito químico con base de vapor asistido por un plasma, evaporación térmica, rocío pirolítico ultrasónico, entre otras. La técnica de rocío pirolítico ultrasónico, se utiliza para el depósito de las películas en este trabajo debido a que es una técnica sencilla de manejar y no es costosa (ya que no maneja bombas de vacío como otras técnicas de depósito). Además, las películas depositadas pueden ser delgadas o gruesas, también se pueden obtener polvos de materiales cerámicos.

Hay una gran cantidad de materiales luminiscentes que puede generar una buena emisión de luz, como son el $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [37], $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$ [38], ZnAl_2O_4 [39]. Un material cerámico muy usado debido a su larga duración de emisión después de haber sido excitado por una fuente externa (radiación UV, fotones, electrones, etc.) es el aluminato de estroncio (SrAl_2O_4), que dopado con los iones de tierras raras adecuados (Eu^{2+} y Dy^{3+}) tiene una amplia emisión en el espectro visible [2], a este material se le llama fosforescente. Debido a esta propiedad, se utiliza en dispositivos visuales, instrumentos optoelectrónicos

y recientemente se le está dando aplicaciones en la medicina forense y en la industria de la pintura.

V. OBJETIVOS

Objetivo General

Sintetizar películas de SrAl_2O_4 sin dopar y dopadas con europio (Eu^{3+}) y terbio (Tb^{3+}) mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Se busca que las películas depositadas presenten estructura cristalina, una buena adherencia al sustrato, uniformidad en su espesor, y sean ópticamente activas con los iones y de alta calidad.

Objetivos Específicos

- Caracterizar las películas para conocer la estructura cristalina (difracción de rayos X), morfología superficial (SEM), composición elemental (por EDS) y propiedades ópticas como fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia.
- Encontrar cual es la mejor concentración de dopaje para la óptima emisión luminiscente, para los iones de terbio y europio en la matriz de SrAl_2O_4 , además de buscar la mejor temperatura de depósito para la película.
- Demostrar que al dopar las películas de SrAl_2O_4 con Eu^{3+} y Tb^{3+} , éstos son buenos activadores de la luminiscencia, con propiedades que se puede utilizar en un futuro para la industria.
- Como complemento, se sintetizarán películas de aluminato de estroncio dopadas con el ion tulio trivalente (Tm^{3+}).

CAPÍTULO I

LUMINISCENCIA



*“La oscuridad no existe,
la oscuridad es en realidad
ausencia de Luz”
Albert Einstein*

1.1 Espectro electromagnético

Desde que Maxwell unificara la electricidad y el magnetismo con sus cuatro leyes para dar origen al electromagnetismo, se dio un cambio muy importante para la comprensión y desarrollo de varias áreas de la física y una de ellas fue la unificación del espectro electromagnético.

El espectro electromagnético es un conjunto de ondas que se dividen en siete regiones de acuerdo a las características de energía del fotón, la frecuencia y la longitud de onda. Estas magnitudes están relacionadas entre sí por la ecuación de cuantización de la energía:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (1.1)$$

donde h es la constante de Planck, con valor de $6.62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ [40].

Hay que considerar que todas estas radiaciones tienen en común que se propagan a través del espacio con la velocidad de la luz, que tiene un valor de $c \cong 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ [40] en el vacío.

El espectro electromagnético se clasifica en siete regiones y depende de su longitud de onda: las ondas con menor energía son las de radio, seguido de las microondas, el infrarrojo y la luz visible. Mientras que las de mayor energía son los rayos ultravioleta, los rayos X y los rayos gamma (rayos γ), que son considerados los más energéticos y peligrosos para el ser humano. En la figura 1.1 se muestra las longitudes de onda (λ) del espectro electromagnético y su frecuencia (ν).

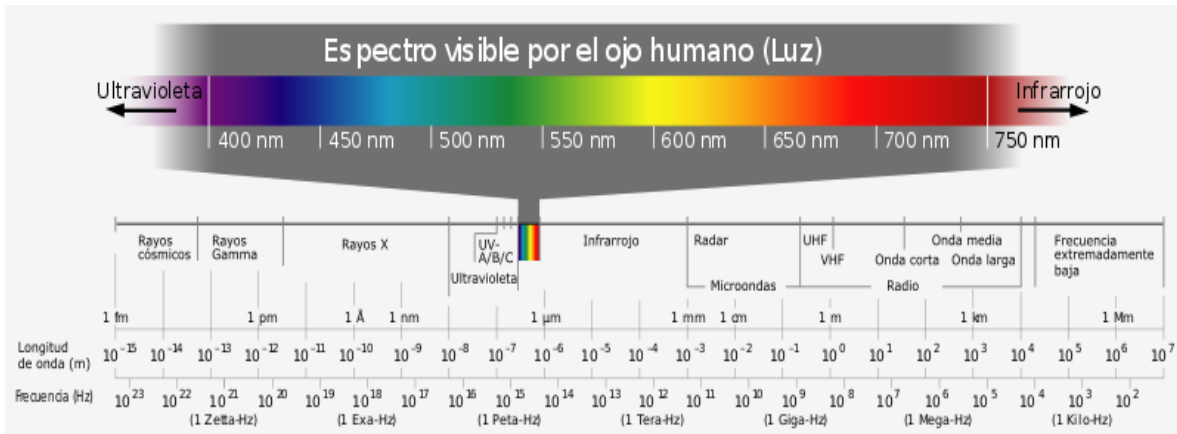


Figura 1.1. Espectro electromagnético, con su frecuencia en Hertz (Hz) y longitud de onda en metros (m).

Cada una de estas regiones del espectro electromagnético tiene una serie de aplicaciones bastante importantes para el desarrollo de nuevas tecnologías, ya sea para la industria, la vida diaria o la investigación científica. Las características principales de estas radiaciones son las siguientes:

- **Rayos γ .** Como se dijo anteriormente, esta radiación es la más energética del espectro electromagnético: con unidades de energía del orden de MeV's. La longitud de onda está en un rango de: 10^{-10} a 10^{-14} m, que es comparable con el tamaño de cualquier núcleo atómico. Mientras que su frecuencia se encuentra entre 3×10^{18} a 3×10^{22} Hz. Debido a sus propiedades se utiliza para tratar enfermedades de células o tejidos, ya que al tener el tamaño de un núcleo es capaz de producir cambios en su estructura. Para atenuar la interacción de esta radiación con la materia, es necesario contar con varios centímetros de plomo o tener varios metros de hormigón de alta densidad [38].
- **Rayos X.** Son considerados la segunda radiación más energética del espectro electromagnético, con energías del orden de keV's. Cuenta con una longitud de onda de 10^{-9} a 10^{-11} m, que es similar al tamaño de un átomo. Y su frecuencia ronda entre los 2.4×10^{16} a 5×10^{19} Hz. Las aplicaciones se pueden encontrar en la medicina, mediante las

radiografías y en algunos casos se usa como radioterapia para zonas enfermas (células cancerígenas) del cuerpo humano, debido a su alta energía para destruir a las células. Los rayos X también tienen aplicaciones en la estructura de la materia, ya que con la difracción de los rayos X podemos conocer la estructura cristalina de los materiales analizados

- **Ultravioleta.** Hay una gran cantidad de esta radiación proveniente del Sol y su energía es de aproximadamente un eV, con una longitud de onda de 3.8×10^{-7} a 6×10^{-10} m, y su frecuencia es del orden de entre 8×10^{14} y 3×10^{16} Hz. Si se hace una comparación del tamaño de las ondas el parecido sería a la dimensión de una molécula. Esta radiación se utiliza para esterilización de algunos instrumentos médicos, maquillajes y purificación del agua, esto debido a su alta capacidad de penetración en los tejidos biológicos. También es peligrosa para el ser humano [39].
- **Visible.** Esta radiación es la única que el ojo humano es capaz de observar. Cuenta con una energía de 1.6 a 3.2 eV y su longitud de onda se halla entre 7.8×10^{-7} a 3.8×10^{-7} m, el tamaño se puede comparar con organismos unicelulares microscópicos llamados protozoarios. La frecuencia está un rango aproximado de 3.8×10^{14} a 7.7×10^{14} Hz. En la tabla 1.1 se observan los distintos colores que contiene esta pequeña región del espectro electromagnético, debido a la diferencia de las longitudes de onda que presenta la luz visible.

Tabla 1.1. Espectro visible con frecuencias, longitudes de onda y energías para cada color.

Color	λ (nm)	ν (Hz) ($\times 10^{14}$)	E (eV)
Violeta	390-455	7.69-6.59	3.18-2.73
Azul	455-492	6.59-6.10	2.73-2.52
Verde	492-577	6.10-5.20	2.52-2.15
Amarillo	577-597	5.20-5.03	2.15-2.08
Naranja	597-622	5.03-4.82	2.08-1.99
Rojo	622-780	4.82-3.84	1.99-1.59

- **Infrarrojo.** La parte del espectro electromagnético que se presenta a continuación, tiene una longitud de onda entre 0.75 a 1000 μm y la frecuencia es de 3×10^{11} a 4×10^{14} Hz. El tamaño puede ser comparado entre una abeja y la punta de un alfiler. Este tipo de radiación se utiliza en dispositivos de visión nocturna [38].
- **Microondas.** Las microondas tienen una frecuencia y longitud de onda de 10^9 Hz a 3×10^{11} Hz y 30 cm a 1 mm, respectivamente. El tamaño de la longitud de onda puede ser comparado desde un gato hasta una mariposa. Su uso más común es en los hornos calentadores de comidas (hornos de microondas), también se utiliza en los radares y dispositivos de comunicación.
- **Radio frecuencia.** Esta es la última radiación electromagnética del espectro. Su energía se encuentra entre 1 peV a 1 neV, la frecuencia se aproxima a los 100 Hz. La longitud de onda se encuentra entre varios kilómetros a 0.3 metros, esta longitud de onda corresponde al tamaño de un edificio hasta el de un ser humano. Sus aplicaciones son muchas, entre ellas se encuentran las antenas de radio, que pueden transmitir las imágenes que vemos por la televisión, las estaciones de radio de AM y FM. Es utilizado también para generar imágenes como la resonancia magnética nuclear y dispositivos electrónicos, como circuitos eléctricos u oscilantes.

1.2 Absorción

Al incidir un haz de luz (I_0) en una muestra sólida se percibe en general que la intensidad del haz se atenúa una vez que cruzó la muestra. Esta disminución de intensidad se debe a tres factores principalmente, los cuales son:

1. **Absorción.** Si la frecuencia del haz que incide en el sólido, entra en resonancia con los átomos dentro de la muestra, entonces una fracción de intensidad es emitida -usualmente en frecuencias más bajas que el

incidente-. La otra fracción de intensidad se absorbe (I_e) y se pierde en procesos no radiativos, llamado calor [41].

2. **Reflexión.** Hay una parte del haz que incide sobre la muestra (I_0) que sufre una reflexión al interactuar con las superficies interna y externa del sólido. A esta reflexión se le da el nombre de I_R [41].
3. **Dispersión.** La intensidad que incide es dispersada en distintas direcciones, de forma elástica (la misma frecuencia que el rayo incidente) o inelásticamente (a frecuencias más bajas o más altas que la del haz incidente). A esta dispersión se le conoce como I_s [41].

La figura 1.2 muestra estos tres procesos físicos que se generan al hacer incidir un haz sobre una muestra sólida. Algunos experimentos muestran que la intensidad del haz puede variar, después de atravesar diferentes espesores.

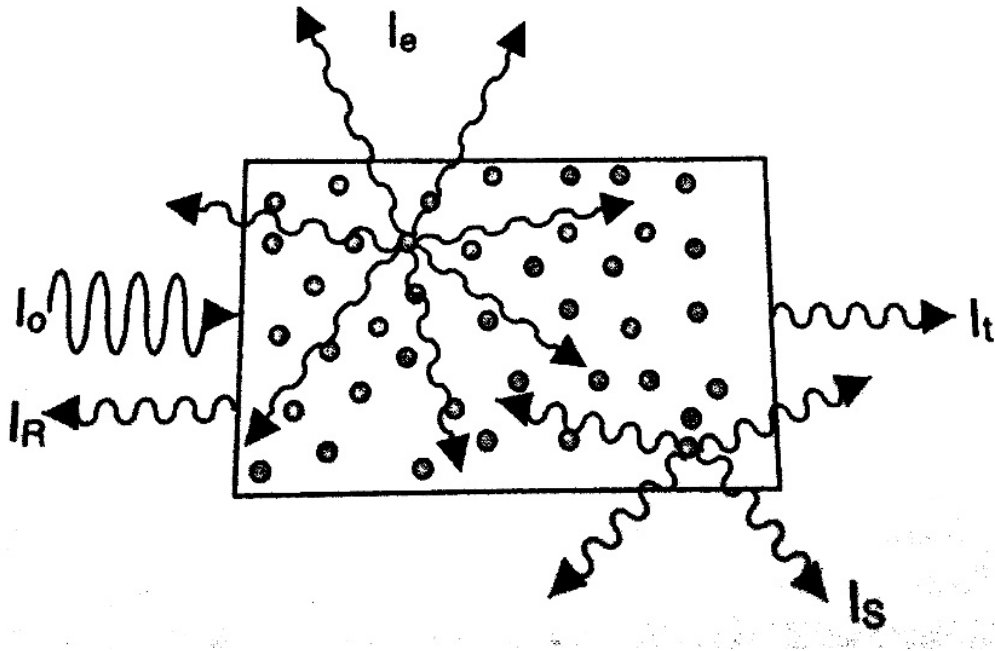


Figura 1.2. Diagrama esquemático que representa a los procesos físicos: absorción (I_e), reflexión (I_R) y dispersión (I_s), que ocurren al hacer incidir un haz de luz a un sólido.

A este cambio de intensidad, de acuerdo al espesor del material, se le llama *coeficiente de atenuación* y está dado por:

$$dI = -\alpha I dx \quad (1.2)$$

Donde I es la intensidad de la luz a una distancia x dentro del medio, α es el coeficiente de absorción del material y dI es la intensidad de atenuación del haz. Si se integra la ecuación 1.2 se obtiene:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.3)$$

Esta ecuación da una ley de atenuación en forma exponencial, que relaciona la intensidad de la luz entrante I_0 con el espesor x . A esta ley se le da el nombre de *Ley de Lambert-Beer* [41].

1.3 Espectrofotómetro

Al instrumento capaz de medir el proceso de absorción se le llama espectrofotómetro. A continuación, se muestran dos esquemas de este instrumento.

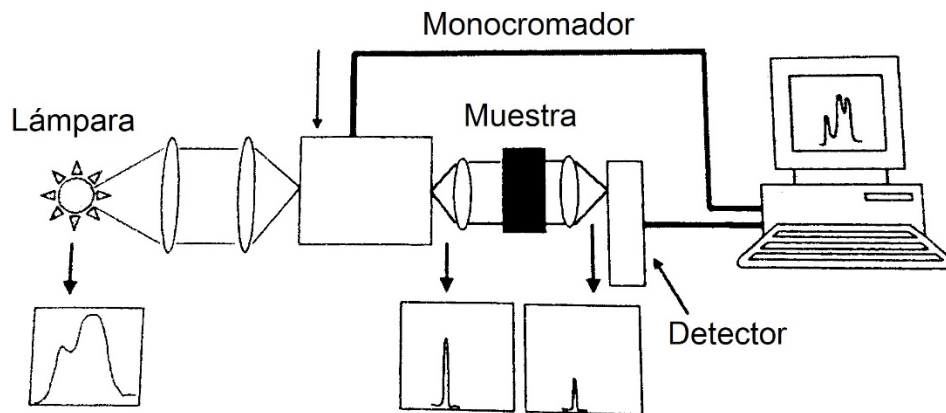


Figura 1.3a. Espectrofotómetro de haz simple.

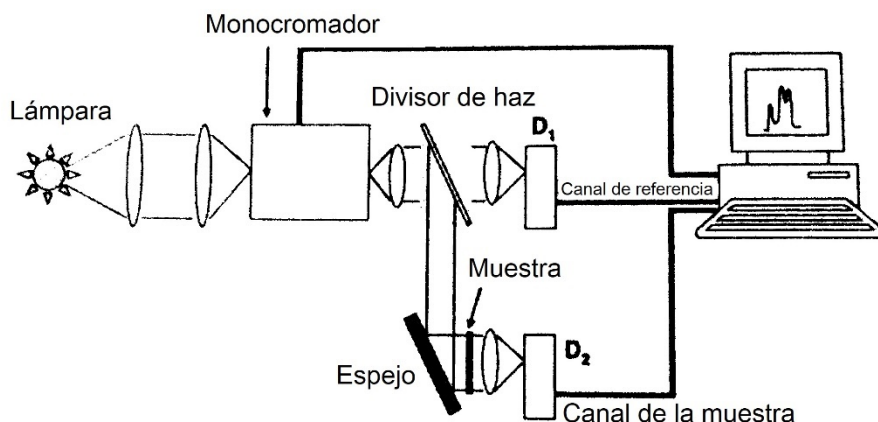


Figura 1.3b. Espectrofotómetro de doble haz.

Básicamente, consiste de los siguientes elementos para ambos espectrofotómetros:

- i. Una fuente de luz, comúnmente es una lámpara de deuterio para el rango del ultravioleta (UV). Y una lámpara de tungsteno para los rangos del infrarrojo (IR) y visible (VIS).
- ii. Un monocromador, usado para seleccionar una sola frecuencia o longitud de onda.
- iii. Un porta muestras.
- iv. Detector de luz, normalmente se utiliza un fotomultiplicador para los rangos de UV-VIS y una celda SPb para el rango IR.
- v. Por último, una computadora donde se registran todos los datos obtenidos [41].

Los espectrofotómetros trabajan en varios modos para cuantizar la densidad óptica, la transmitancia y la absorbancia. La densidad óptica es definida por $OD = \log(I_0/I)$ y si se considera la ecuación (1.3), entonces se obtiene:

$$\alpha = \frac{(OD)}{x \log e} = \frac{2.303(OD)}{x} \quad (1.4)$$

La ecuación (1.4) muestra que al medir la densidad óptica y el espesor de la muestra se puede calcular el coeficiente de absorción. La densidad óptica también se puede relacionar con las magnitudes ópticas -

transmitancia (T) y absorbancia (A)- que se pueden medir directamente del espectrofotómetro:

$$T = I/I_0 = 10^{-OD}$$

$$A = 1-I/I_0 = 1-10^{-OD} \quad (1.5)$$

La densidad óptica es importante debido a que es más sensible y proporciona un mayor contraste que la absorbancia y la transmitancia.

Un espectrofotómetro de haz simple (figura 1.3a) presenta varios problemas, uno de ellos es que el espectro es afectado por variaciones en la intensidad de iluminación. Estas variaciones están dadas por la combinación de efectos de la lámpara y el monocromador. Estos problemas se minimizan teniendo un espectrofotómetro de doble haz (figura 1.3b). En este caso se observa que el haz de la lámpara se divide en dos rayos de igual intensidad dirigidos a dos canales (un canal simple y un canal de la muestra). La intensidad de los haces corresponden a I_0 e I y que son analizados por dos detectores D1 y D2, respectivamente (figura 1.3b). Los efectos de las variaciones de la lámpara se minimizan al pasar por los dos detectores y el espectro de absorción final.

1.4 Luminiscencia

La luminiscencia se considera el proceso inverso a la absorción, es decir, cuando a la muestra se le irradia con un haz (fotones) y la frecuencia es adecuada, entonces se absorbe. Al absorber la energía el sistema se excita y al regresar a su estado original genera una emisión de luz espontánea (en la región del visible del espectro electromagnético). A este proceso de desexcitación se le llama *Luminiscencia*. En otras palabras, la luminiscencia es la emisión de luz de un sistema que es excitado por alguna forma de energía (UV, IR, etc.) [42].

Los materiales luminiscentes, también conocidos como fósforos, son en su mayoría materiales inorgánicos que al ser dopados con impurezas

(activadores) pueden emitir luz, una vez que el proceso de absorción y relajación se haya dado en el material.

El fósforo es conocido como un elemento químico de la tabla periódica de los elementos, su número atómico es el 15 y su símbolo es **P**. La palabra fósforo viene de griego: *fos* = Luz y *foros* = portador, uniendo ambas palabras sería: **Portador de Luz** [43]. Este elemento químico se puede encontrar en la naturaleza y en organismos vivos, es muy reactivo y se oxida espontáneamente al tener contacto con el oxígeno, emitiendo una luz en este proceso. En los materiales, el fósforo es un material inorgánico (como se mencionó anteriormente) y al ser un material está compuesto por: una red huésped y un activador. La red debe de tener la propiedad de ser transparente, mientras que el activador puede ser una tierra rara o un metal de transición y su función es precisamente activar ópticamente a la red para que emita luz visible.

Hay varios mecanismos de acuerdo a la fuente de excitación, por la cual se genera la luminiscencia, estos son: cátodoluminiscencia, fotoluminiscencia, radioluminiscencia, termoluminiscencia, triboluminiscencia, electroluminiscencia, sonoluminiscencia, quimioluminiscencia y bioluminiscencia. Las fuentes de excitación para cada fenómeno se muestran en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Mecanismos de excitación para los diferentes tipos de luminiscencia.

Tipo de luminiscencia	Mecanismo de excitación
Cátodoluminiscencia	Electrones acelerados
Fotoluminiscencia	Fotones
Radioluminiscencia	Rayos X, α , β y rayos γ
Termoluminiscencia	Calor
Triboluminiscencia	Fricción (energía mecánica)
Electroluminiscencia	Campo eléctrico o corriente
Sonoluminiscencia	Ondas sonoras en líquidos
Quimioluminiscencia y Bioluminiscencia	Reacciones químicas y bioquímicas

Estos mecanismos de emisión de luz tienen distintas aplicaciones en la vida diaria, por ejemplo: para la *cátodoluminiscencia* son muy comunes las aplicaciones en pantallas, osciloscopios y en microscopios de transmisión. Las aplicaciones para la *fotoluminiscencia* son las lámparas fluorescentes que se utilizan en algunos laboratorios y en la detección de billetes falsos, hay algunos detergentes para ropa que tienen la propiedad de ser fotoluminiscentes, debido a que utilizan tintes luminiscentes llamados abrillantadores ópticos, lo que origina que el tejido absorba la luz ultravioleta de onda corta y puede reflejar mejor la luz visible [41]. En la *radioluminiscencia* se encuentran los contadores de centelleo (contador Geiger), su funcionamiento de basa en que un cristal es excitado por una alta energía (radiación radioactiva), lo que genera una luminiscencia que es detectada por un fotomultiplicador [41]. La *termoluminiscencia* se utiliza en dosímetros termoluminiscentes, de igual manera es empleada en la datación de minerales y cerámicas antiguas [44,45]. Un ejemplo de la *triboluminiscencia* es cuando hay fricción al desprender cinta adhesiva, se produce luz visible [46]. En la *electroluminiscencia* las aplicaciones más comunes son en los LED's, pantallas electroluminiscentes y paneles nocturnos [47-49]. En la *sonoluminiscencia* un ejemplo característico son las ondas acústicas (sonido) pasando a través de algún líquido, produciendo luz visible [50,51]. La *quimioluminiscencia* es usada en la detección de algunos contaminantes atmosféricos, como el dióxido de nitrógeno (NO₂) y monóxido de nitrógeno (NO), de igual forma es utilizada en la medicina forense, para la detección de sangre en alguna escena de crimen (luminol) o identificación de espermas [52-54]. Finalmente, la *bioluminiscencia* son reacciones químicas (quimioluminiscencia), que se presentan en seres vivos, como: luciérnagas, peces, carne en descomposición, bacterias, etc. [55,56]

Por otra parte, existen otras clasificaciones de la luminiscencia y están relacionadas con el tiempo de emisión de la luz visible, las cuáles son:

- I. **Fluorescencia:** La emisión de luz visible cesa una vez que se retira la fuente de excitación. Este fenómeno se debe a la excitación de un electrón a un nivel de mayor energía (notación espectroscópica: singulete excitado), este estado tiene un tiempo de vida de aproximadamente 10^{-8} segundos, el tiempo suficiente para que el electrón regrese a su estado base (singulete) en forma de fluorescencia [38].
- II. **Fosforescencia:** La luminiscencia que se genera permanece más de 10^{-8} segundos, una vez que se retira la fuente de excitación. En este caso, el electrón (estado base) al ser excitado pasa a un nivel de mayor energía (tripleto excitado), estos dos estados tienen distinta multiplicidad. Y por mecánica cuántica, están prohibidas las transiciones de los estados tripleto a singulete, sólo pueden decaer los electrones que se encuentran en tripleto a estados de singulete excitado, por lo que el tiempo de vida en la luminiscencia es mayor [38]

1.5 Fotoluminiscencia (PL)

Es importante hacer énfasis en estos dos tipos de luminiscencias, debido a que es lo que se estudia en este trabajo. Como ya se mencionó anteriormente, la *fotoluminiscencia* se genera cuando los electrones son llevados del estado base al estado excitado del sólido por fotones, como el ultravioleta cercano. El tipo de radiación emitida depende de la red aceptora, de la naturaleza de los activadores, de la concentración molar del activador en la red, así como de la temperatura a la cual fue preparado el material [41].

La fotoluminiscencia se divide en dos vertientes, llamadas: intrínseca y extrínseca. La *intrínseca* se produce al momento de las recombinaciones que hay entre el electrón-hueco de las bandas del sólido. En función de la recombinación, se pueden generar varios tipos de fotoluminiscencia intrínseca:

- **Luminiscencia banda-banda:** Se recombina un electrón de la banda de conducción con un hueco de la banda de valencia, algunos ejemplos de esta luminiscencia serían algunos LED's y láseres [41].
- **Luminiscencia cruzada:** De nueva cuenta se recombina un electrón, pero ahora de la banda de valencia con un hueco de la banda más externa. Entre los ejemplos se pueden encontrar los haluros alcalinos y alcalinotérreos [41].
- **Luminiscencia por excitones:** En este caso se toma a una cuasi-partícula compuesta por un electrón y un hueco, interactuando entre sí. El excitón se mueve a través del cristal produciendo luminiscencia. Algunos ejemplos serían; semiconductores inorgánicos y cristales moleculares orgánicos y vanadatos [41].

La *fotoluminiscencia extrínseca* se presenta cuando la luminiscencia se da por impurezas agregadas al sólido. Cuando se habla de impurezas se refiere a los defectos de la red o a las impurezas metálicas. Los materiales que presentan este tipo de fotoluminiscencia son llamados fósforos. Existen dos clasificaciones:

- **Fotoluminiscencia extrínseca no localizada:** En la red huésped están los electrones y huecos que participan en el proceso de la luminiscencia, además del centro o impureza. Dentro de esta clasificación se puede encontrar dos divisiones: 1) transición de un portador libre hacia un portador de enlace y 2) transición par donador-aceptor [41].
- **Fotoluminiscencia extrínseca localizada:** Los procesos de emisión y excitación de la luminiscencia, se localizan confinados en el centro luminiscente o impureza. En este caso se presentan las transiciones prohibidas y las permitidas [41].

1.6 Espectrofluorímetro (mediciones de la fotoluminiscencia)

La fotoluminiscencia se mide por medio de un instrumento llamado: espectrofluorímetro (figura 1.4). El funcionamiento es muy parecido al espectrofotómetro de haz simple, éste contiene: una lámpara, dos monocromadores y un detector.

En este espectrofluorímetro se obtienen los espectros de emisión y de excitación de una muestra y para esto es necesario excitar la muestra por medio de la lámpara y el monocromador que selecciona la longitud de onda de excitación. Una vez que se excita la película, la luz emitida es colectada por unas lentes de enfoque y analizada después por un monocromador que selecciona la longitud de onda de la emisión en la muestra. Finalmente es llevado a un detector donde se muestran los dos tipos de espectros (excitación y emisión) [41].

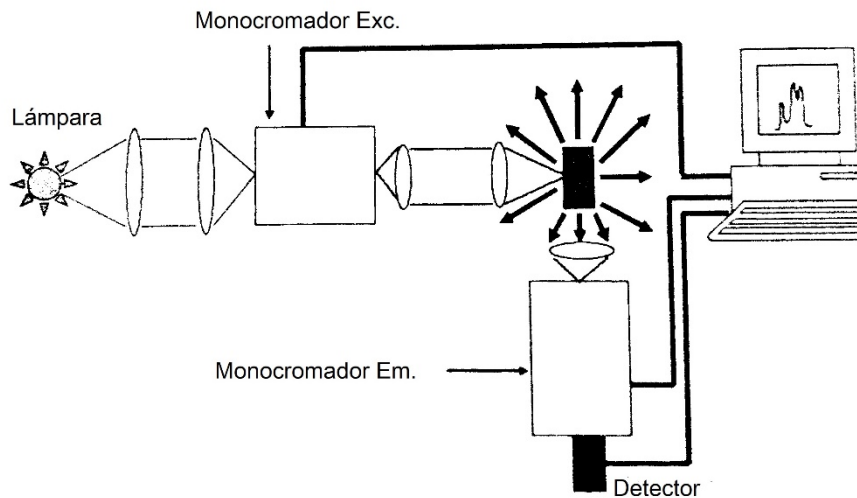


Figura 1.4. Diagrama esquemático de un espectrofluorímetro, mostrando la lámpara, dos monocromadores y el detector.

Para obtener el espectro de emisión es necesario dejar fija la longitud de onda de excitación, para registrar la intensidad de la luz emitida a diferentes longitudes de onda, esto se lleva a cabo por el monocromador. En el caso del espectro de excitación, la longitud de onda de emisión se mantiene fija en el

monocromador, mientras tanto, las longitudes de onda de excitación son escaneadas en un amplio rango del espectro [37].

1.7 Cátodoluminiscencia (CL)

La técnica de cátodoluminiscencia (CL) en general no es destructiva. La emisión luminiscente se obtiene haciendo incidir electrones acelerados a la muestra y la intensidad de la luminiscencia, depende de la cantidad de voltaje que se tiene. Cuando alcanza su nivel de saturación (una inhibición, en inglés: concentration quenching-CQ), la muestra deja de emitir.

En algunos casos, la cátodoluminiscencia se asocia a un microscopio electrónico de barrido (ver capítulo III), debido a que el microscopio tiene un haz de electrones que puede excitar la muestra y observar los centros de emisión (siguiente capítulo) [57]. En la figura 1.5 se observa un microscopio electrónico de barrido con un equipo de cátodoluminiscencia. Por otra parte, algunos minerales pueden ser luminiscentes cuando se les hace incidir electrones, por ejemplo: los minerales carbonaticos (roca carbonatada con más del 50%) [57].



Figura 1.5. Equipo de cátodoluminiscencia acoplado a un microscopio electrónico de barrido.

1.8 Centros Ópticamente Activos

Las propiedades ópticas de los materiales inorgánicos dependen de la presencia de los centros ópticamente activos. Estos centros consisten en introducir un ion dopante dentro del cristal, durante el proceso de crecimiento del mismo. Este ion dopante crea varios defectos (centros de color), los centros de color proporcionan niveles de energía dentro de la banda prohibida y estos nuevos niveles de energía crean transiciones ópticas con frecuencias más bajas [39].

Cada ion que se incorpora en alguna matriz puede generar emisiones en longitudes de onda distintas. Por ejemplo, el ion de Cr^{3+} en una matriz de Al_2O_3 genera transiciones de emisión de 694.3 nm y 692.8 nm, pero el mismo ion en una matriz de BeAl_2O_4 forma una emisión en la longitud de onda centrada en 700 nm. La figura 1.6, muestra una pseudo-molécula de un centro óptico compuesta por un ion A (ion dopante central) y seis iones B (iones ligantes), que están separados de A por una distancia a . Los iones B están ubicados en las esquinas de un octaedro y al conjunto de estos iones se le llama pseudo-molécula AB_6 o *centro luminiscente* [41].

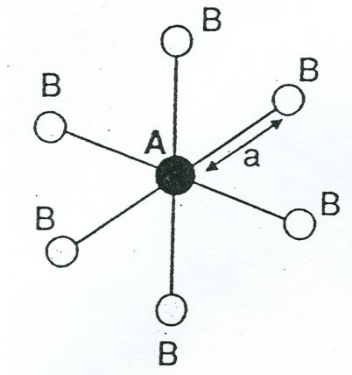


Figura 1.6. Esquema de un centro óptico, del tipo AB_6 .

Para determinar las bandas de absorción y emisión del centro AB_6 es necesario establecer los niveles de energía de E_i , por medio de la ecuación de Schrödinger:

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad (1.6)$$

Donde H es el hamiltoniano que incluye diferentes interacciones de los electrones de valencia en el centro AB_6 y ψ_i son las eigenfunciones del centro. Para resolver la ecuación 1.6 se utiliza la Teoría del Campo Cristalino.

En la teoría del campo cristalino, los electrones de valencia corresponden al ion A y el efecto de la red es por medio de los alrededores de los iones B en la posición A. Por lo tanto, se asume que los electrones de valencia están localizados en el ion A y la carga del ion B no penetra en la región ocupada por los electrones de valencia [39]. El hamiltoniano, entonces se puede escribir como:

$$H = H_{FI} + H_{CF} \quad (1.7)$$

Donde H_{FI} es el hamiltoniano relacionado por el ion libre y H_{CF} es el hamiltoniano del campo cristalino. El H_{CF} toma en cuenta la interacción entre los electrones de valencia de A con el campo cristalino electrostático creado por los iones de B. El hamiltoniano del campo cristalino se puede reescribir como:

$$H_{CF} = \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (1.8)$$

Donde $eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ es la energía potencial creada por los seis iones B en la posición r_i, θ_i, φ_i del i -ésimo electrón de valencia del ion A. La suma se extiende de 1 a N que es el número de valencia. El hamiltoniano (H_{FI}) se escribe:

$$H_{FI} = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \quad (1.9)$$

En este caso H_0 es el hamiltoniano de campo central, H_{ee} son todas las interacciones coulombianas entre los electrones, H_{SO} representa el hamiltoniano de la interacción spin-órbita de los electrones [39]. Se pueden considerar diferentes aproximaciones para resolver la ecuación de Schrödinger, las cuales son:

- **Campo Cristalino Débil.** En este caso ($H_{CF} \ll H_{SO}, H_{ee}, H_0$), los niveles de energía del ion A son ligeramente perturbados por el campo

cristalino. Esta aproximación se aplica para describir los niveles de energía de los iones de tierras raras trivalentes.

- **Campo Cristalino Intermedio.** Se tiene ($H_{SO} \ll H_{CF} < H_{ee}$), que el campo cristalino es tan intenso como la interacción spin-órbita, pero es menos intenso que la interacción entre los electrones de valencia. En este caso, el campo cristalino es considerado como una perturbación en el término $^{2S+1}L_J$ (apéndice C). Se aplica a los iones de los metales de transición para algunos cristales.
- **Campo Cristalino Fuerte.** En este caso ($H_{SO} < H_{ee} < H_{CF}$), el campo cristalino domina sobre la interacción spin-órbita y electrón-electrón. Se puede aplicar a los iones de metales de transición en algunos alrededores cristalinos.

1.9 Diagrama de la Coordenada Configuracional

El diagrama de coordenada configuracional es un arreglo que representa a los estados energéticos de los iones, ya que a veces puede ser difícil de describir su movimiento. Una manera de reducir este problema es aproximando el arreglo a una parábola de acuerdo con la aproximación del oscilador armónico.

La figura 1.7 muestra el diagrama de coordenada configuracional, se observa el eje vertical que es la energía potencial de un centro óptico, como función de la distancia promedio, R , entre dos átomos.

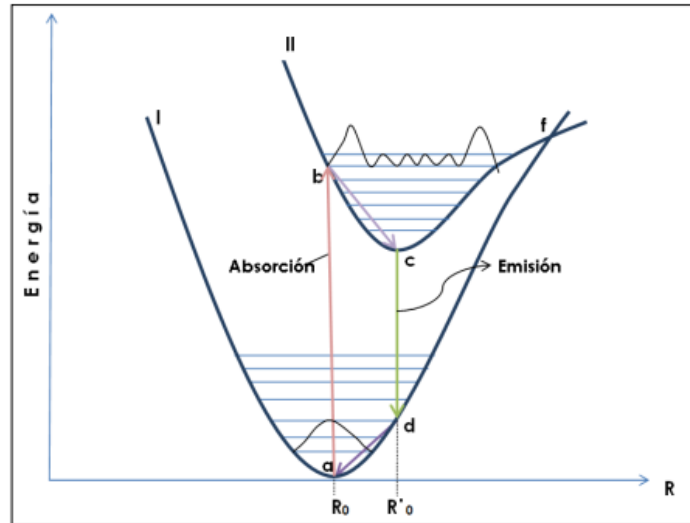


Figura 1.7. Diagrama de la coordenada configuracional de un centro óptico [38].

La curva I es el estado de menor energía (estado base), el mínimo de esta parábola es R_0 . El ajuste de la parábola es debido a que se considera que el movimiento vibracional se aproxima al modelo del oscilador armónico. Por lo que la fuerza F es proporcional a:

$$F = -k(R-R_0) \quad (1.10)$$

La fuerza de la ecuación (1.10) corresponde con una energía potencial, dada como:

$$E = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (1.11)$$

Donde R_0 es la distancia de equilibrio entre los átomos o moléculas en el estado base. Si se toma en cuenta la mecánica cuántica, la solución de este problema da como resultado niveles energéticos dados por:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \nu \quad (1.12)$$

En este caso, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, y ν es la frecuencia del oscilador. En el nivel vibracional con menor energía es $\nu = 0$, y la probabilidad más alta para encontrar al sistema es en R_0 . Mientras que para valores más altos de la frecuencia (ν) estarán al borde la curva.

La curva II (figura 1.7) describe los estados excitados, en este caso se tienen diferentes distancias de equilibrio (R'_0) y distinta constante de fuerza

(k'). La diferencia que se observa en ambos estados, es debido a que, en el estado excitado el enlace químico es diferente respecto al enlace del estado base [38], el estado excitado es por lo regular más débil.

La transición de absorción óptica comienza en el nivel vibracional más bajo $n = 0$, la transición más probable ocurre en R_0 donde la función de onda vibracional tiene su valor máximo. La transición tendrá fin en el borde de la parábola del estado excitado, debido a que ahí se encuentran los niveles de vibración del estado excitado en su máxima amplitud. La absorción óptica (luminiscencia) comienza en el nivel vibracional más bajo, estado base (**a**), donde la función de onda tiene su máximo valor, si el electrón es excitado entonces es elevado a un nivel de mayor energía, en este caso (**b**). En la curva II se observa el estado excitado (**b**) y se ve que los niveles vibracionales del estado excitado tienen su máxima amplitud. Al perder la energía que ganó (figura 1.7), cae al estado vibracional mínimo en (**c**), desde donde puede caer el electrón a su estado base (**d**), la energía que se libera al caer de un estado excitado al estado base, es en forma de fotón (luminiscencia) [38].

1.10 Tierras Raras

En la sección anterior se introdujo la interpretación física básica de los centros ópticos activos. La principal propiedad de estos centros activos es que introducen un nuevo nivel de energía dentro de la banda prohibida del cristal [41]. En principio, todos los elementos de la tabla periódica son usados para incorporar estos nuevos niveles de energía, las tierras raras y metales de transición tienen esta propiedad por lo cual son llamados centros activadores.

Las tierras raras son llamadas lantánidos, que son los elementos que siguen al lantano en la tabla periódica. Los lantánidos no son raros, ya que los podemos encontrar en rocas ígneas sobre la superficie y en muchos minerales más [58]. Las tierras raras puras se caracterizan por ser metales plateados con altos puntos de ebullición y que pueden reaccionar lentamente con el aire. Su configuración electrónica de los lantánidos (Ce, Pr, Nd, Pm, etc.) es: $5s^2 5p^6 5d^1 4f^n 6s^2$ donde n puede ir de 1 al 13 (tabla 1.3).

Tabla 1.3. Tierras raras trivalentes con su número de electrones (n).

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

Las tierras raras pueden ser incorporadas en el cristal de manera divalente o trivalente. Los iones trivalentes son llamados como: (RE)³⁺ y los iones divalentes contienen un electrón f de más.

Los lantánidos (Tabla 1.3) presentan una disminución significativa y constante del tamaño de los átomos y de los iones a medida que aumenta el número atómico y la etapa de ionización. La disminución de las funciones de onda de los estados 4f, provoca que estos orbitales se encuentren protegidos de las interacciones de fuerzas externas por los electrones de orbitales externos 5s² y 5p⁶. Es por esta razón que las bandas de absorción y de emisión asociadas a dichas transiciones son muy estrechas y sus posiciones son poco sensibles a la red que los contiene y que sus vidas medias son relativamente largas. Los iones de tierras raras tienen la característica adicional de que poseen transiciones ópticas relativamente eficientes dentro del nivel 4f, el cual es insensible a la influencia de los alrededores debido al efecto de blindaje mencionado arriba [41].

En la figura 1.8 se observa el diagrama de Dieke, donde se muestra la energía de ^{2S+1}L_J (apéndice C) de las tierras trivalentes, la elaboración de este diagrama de basó en tomar el espectro de absorción de los iones de las tierras raras trivalentes en una solución de LaCl₃. Las barras representan el nivel de energía del estado excitado y la amplitud de las barras representa la energía del efecto del campo cristalino [59].

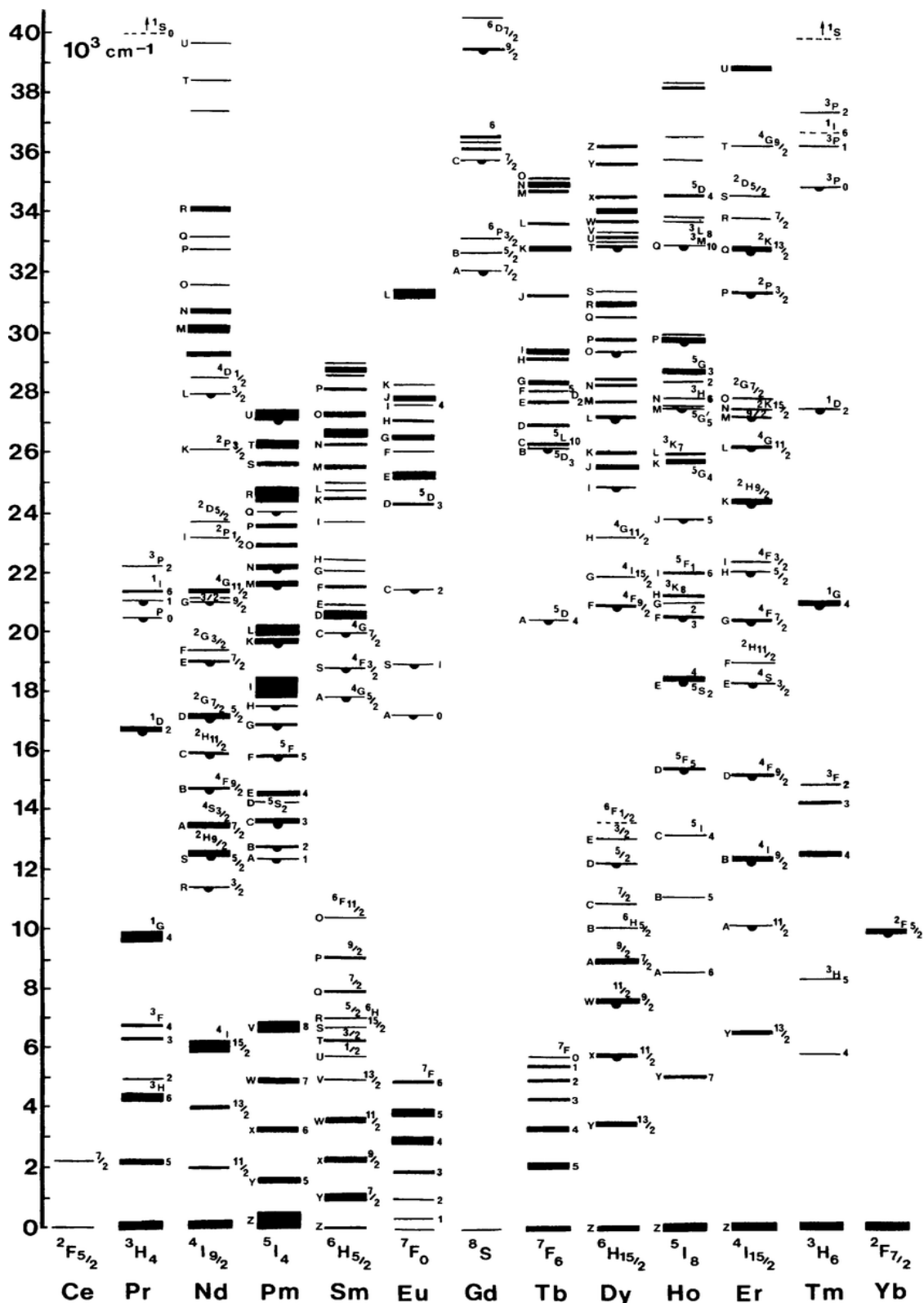


Figura 1.8. Diagrama de Dieke, muestra los niveles de energía para las tierras raras trivalentes.

Las transiciones entre los niveles $f-f$ son de paridad prohibida y por lo tanto no deberían de darse estas transiciones, pero se dan debido al traslape que hay entre los orbitales $5d$, que son característicos de transferencia de carga.

Las tierras raras divalentes también tienen configuración electrónica externa de $4f^{(n-1)}5d$. Un ejemplo de este tipo de tierras raras, se puede observar en el Eu^{2+} (figura 1.9). En este caso, el europio se encuentra en un cloruro de sodio (NaCl) y reemplaza a los iones del sodio (Na^+) en la red cristalina. El espectro de absorción óptica del ion de Eu^{2+} consta de dos bandas anchas centradas alrededor de 240 nm y 340 nm, que corresponden a las transiciones del estado fundamental ($^8S_{7/2}$) de la configuración electrónica $4f^7$ al estado excitado: $4f^65d$.

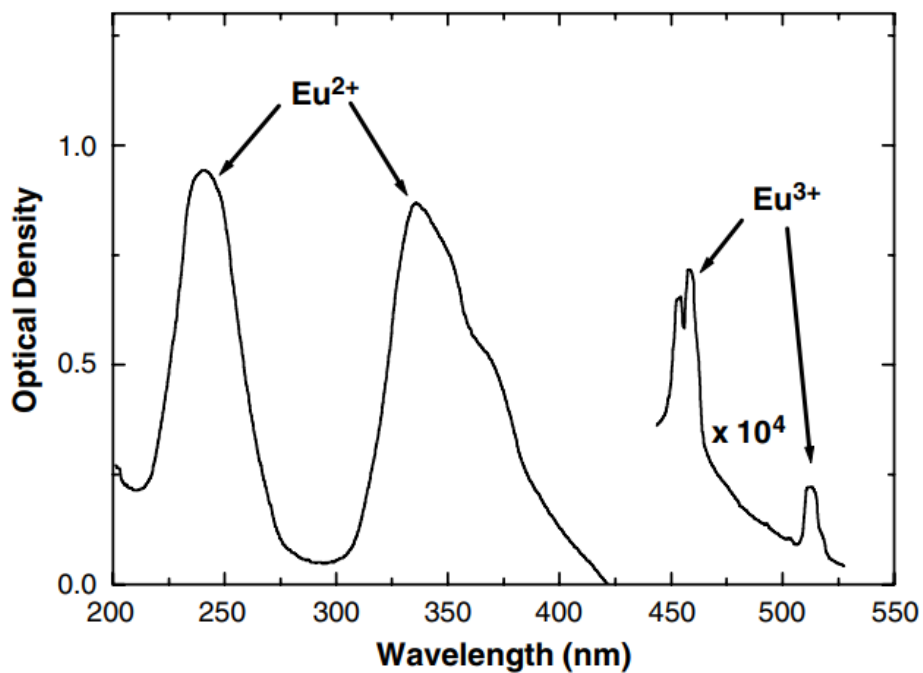


Figura 1.9. Espectro de absorción del Eu^{2+} . Mostrando una señal relativa al Eu^{3+} .

CAPÍTULO II

TÉCNICA DE DEPÓSITO

2.1 Capítulo II. Técnica de depósito

Desde hace tiempo las investigaciones sobre recubrimientos y películas delgadas y no delgadas, han generado un creciente interés en las técnicas de depósito para crear nuevos materiales, que permitan el fácil uso en la vida cotidiana. Por eso hay diferentes técnicas de depósito, tanto químicas como físicas para la preparación de películas. Las *técnicas químicas* se dividen en dos: 1) Fase de vapor -que contiene a su vez otros dos métodos, que son CVD y PECVD y 2) Solución que abarca: técnica Sol-gel, Baño químico y Rocío pirolítico [60]. Algunas de las *técnicas físicas* son: 1) Erosión catódica, 2) Epitaxia por haces moleculares y 3) Evaporación térmica [38]

Cada una de estas técnicas presenta ventajas y desventajas, dependiendo de la aplicación que queramos dar al material. Por ejemplo, la erosión catódica -también conocida como *sputtering*- es usada generalmente para depositar películas de metales puros y los compuestos que se pueden preparar son óxidos, nitruros, carburos [38]. La evaporación térmica consiste en el calentamiento del material hasta que se evapora y se condensa formando una lámina delgada sobre el substrato. La epitaxia por haces moleculares es usada para transistores, semiconductores, CMOS y MOSFET [38]. Mientras que sol-gel es utilizado para materiales nano-estructurados, membranas, catalizadores y encapsulamiento para liberación controlada de fármacos [61-63].

Se mencionó que estas técnicas se pueden clasificar como físicas y químicas. Las técnicas físicas son llamadas de esta manera porque en ellas hay procesos físicos que intervienen como son: erosión y evaporación. Además de que la mayoría de sus instrumentos funcionan al vacío, para evitar agentes contaminantes en las muestras. Las técnicas químicas en cambio utilizan reacciones químicas con un material precursor, el cual genera la síntesis de películas [38].

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico es una de las más económicas y fáciles de usar. No se necesitan equipos de vacío para realizar el depósito de

la película, lo que genera un costo menor para la producción de los depósitos. El depósito tiene una buena adherencia al sustrato, la superficie es homogénea, es de fácil uso y se puede escalar a grandes dimensiones en la industria. Además del crecimiento de las películas se pueden preparar muestras en polvos. Debido a todas las anteriores características se utiliza como técnica de síntesis principal en este trabajo.

2.2 Rocío Pirolítico Ultrasónico

La técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico (figura 2.1) fue desarrollada por un grupo de investigadores del Centro de Estudios Nucleares de Grenoble (CENG) en 1971 [60], con el nombre de pirosol. Es una buena técnica para producir películas delgadas, homogéneas y transparentes, como son: In_2O_3 , ZnS , LiFe_5O_8 , CoFe_2O_4 , los cuales pueden ser aplicados como semiconductores, aislantes eléctricos, celdas solares, materiales luminiscentes, entre otros usos. Los sustratos que se pueden utilizar en el rocío pirolítico ultrasónico son: vidrio, cuarzo, silicio cristalino, grafito, metales y aleaciones. Debido a lo anterior, es una técnica bastante utilizada en muchas partes del mundo [60].

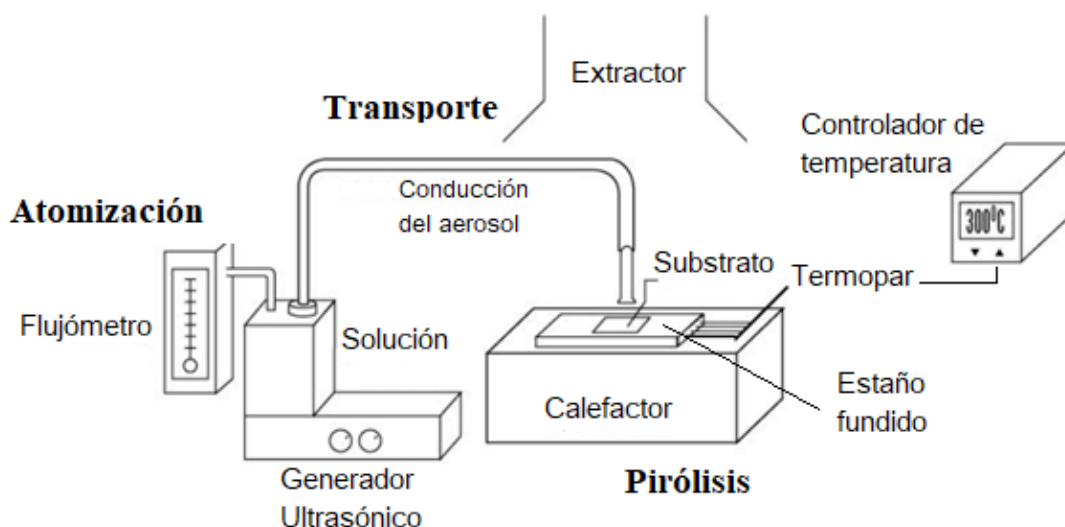


Figura 2.1. Esquema del dispositivo de la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU).

Como su nombre lo indica (RPU), se basa en pirólisis, la cual es un proceso de descomposición de un compuesto químico por medio del calor en un sustrato. Esta técnica se divide en tres etapas, las cuales son: atomización, transporte y pirólisis.

2.3 Atomización

El primer paso para la generación de películas en el sistema de rocío pirolítico ultrasónico, es la *atomización*. La palabra atomización viene de atomizar (átomo) y hace referencia a la acción de *dividir algo en partes sumamente pequeñas* [43]. La idea es generar gotas de una solución con las especies químicas que se desean depositar, para después proceder a su depósito en la superficie del sustrato.

En un sistema RPU la cámara de atomización está compuesta de un transductor piezoeléctrico cerámico, el cuál al aplicarle un voltaje al cerámico de alta frecuencia (~ 100 W), se observa un geiser líquido en la superficie. Cabe notar que el geiser se forma, debido a que hay un valor cercano a la frecuencia del cerámico y la intensidad del geiser se puede variar en función del voltaje aplicado, manteniendo la frecuencia fija. La atomización de las gotas por lo tanto se logra cuando la amplitud de las vibraciones acústicas excede un cierto valor umbral [39]. Cuando el geiser es intermitente e irregular en su desintegración, se tiene que el valor umbral está justo por arriba de su valor. Cuando el geiser se vuelve continuo y las emisiones del vapor generado son uniformes, se dice que el umbral (con una frecuencia de $\sim 750 - 800$ kHz) está muy por arriba de su valor.

Cada atomizador puede variar de acuerdo al tamaño de las gotas, la velocidad inicial de las gotas y la velocidad de atomización. Se ha demostrado que el tamaño de las gotas no tiene ninguna relación con alguna propiedad de los fluidos de la solución precursora, solamente depende del nivel de densidad de carga del fluido que se esté manejando, esto es [39]:

$$r^2 = \left(\frac{-\alpha'}{\beta'} \right) \frac{3\varepsilon_0}{q\rho_e} \quad (2.1)$$

donde ρ_e es el nivel de densidad, ϵ_0 es la permitividad, q es la carga y $-\alpha'/\beta'$ es una contante con valor de 1.0×10^{-17} J.

Por otra parte, el transductor piezoeléctrico opera de un modo transversal de vibración con una frecuencia constante del orden de 1500 Hz, con lo cual define frecuencias de resonancias de aproximadamente 750-800 Hz [39]. La cerámica tiene forma circular con un diámetro de 30 mm de diámetro y está sujeta entre dos electrodos y cubierta por una laca protectora. El material de la cerámica generalmente puede ser de circonato de plomo o de titanato de bario; estos materiales normalmente son usados debido a su capacidad de soportar un alto nivel de potencia [39].

Las propiedades del aerosol que se generan por el geiser dependen del tipo de solución, de la tensión superficial del líquido, de la intensidad del haz ultrasónico y la frecuencia utilizada. La ecuación que relaciona la longitud de onda de las vibraciones (λ) con la frecuencia de excitación f es la ecuación de Kelvin, que está dada por:

$$\lambda = \left(\frac{2\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (2.2)$$

donde σ es la tensión superficial y ρ es la densidad del líquido.

Por otro lado, la ecuación que relaciona el diámetro (d) de las gotas con la frecuencia (f) de nebulizador es la ecuación de Lang:

$$d = k \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (2.3)$$

donde k es una constante, σ es de nuevo la tensión superficial y ρ es la densidad del líquido.

De acuerdo a estas ecuaciones, se puede obtener el tamaño aproximado de las gotas generadas por la atomización de la solución precursora.

2.4 Transporte de la atomización

La manera de llevar a las gotas generadas por la atomización (rocío) es por medio de un gas de arrastre, que puede ser aire, nitrógeno, hidrógeno,

oxígeno, etc. Para los depósitos realizados en esta tesis se utiliza el aire como gas de arrastre. Una vez que el gas es suministrado en la cámara de atomización, el rocío se envía por medio de un tubo hasta la boquilla que está frente al sustrato (previamente calentado), en donde ocurre la reacción pirolítica y se genera la película. El gasto del gas portador no excede los 20 litros por minuto, las boquillas son en general en forma de cilindros y sus dimensiones varían entre 10 y 20 centímetros de largo y el diámetro está entre 0.5 a 2.5 cm [38]. En algunas boquillas existe una parte inicial donde se agrega una entrada para una segunda inyección de gas de arrastre, lo cual tiene dos ventajas:

- Permite el uso de gases de diferente naturaleza, ajustando su concentración mediante rotámetros o flujómetros [39].
- Permite efectuar un barrido más eficiente sobre el sustrato caliente sin alterar el gasto del gas portador inicial y por lo tanto la tasa de depósito [39].

2.5 Pirolisis

La reacción pirolítica se genera al entrar en contacto el rocío con el sustrato colocado en la cama de estaño a una cierta temperatura. Dentro del sistema (figura 2.1), hay un baño de estaño fundido, cuya temperatura puede ser medida por medio de un termopar. Dependiendo de las variaciones de la temperatura en la superficie del sustrato, pueden suceder varios procesos de depósito.

2.6 Formación de las películas

Los distintos procesos de depósito generan la formación de las películas y estos van de acuerdo a la temperatura que se maneje. Se dividen estos procesos en cuatro esquemas (figura 2.2), los cuales se describen en las siguientes secciones.

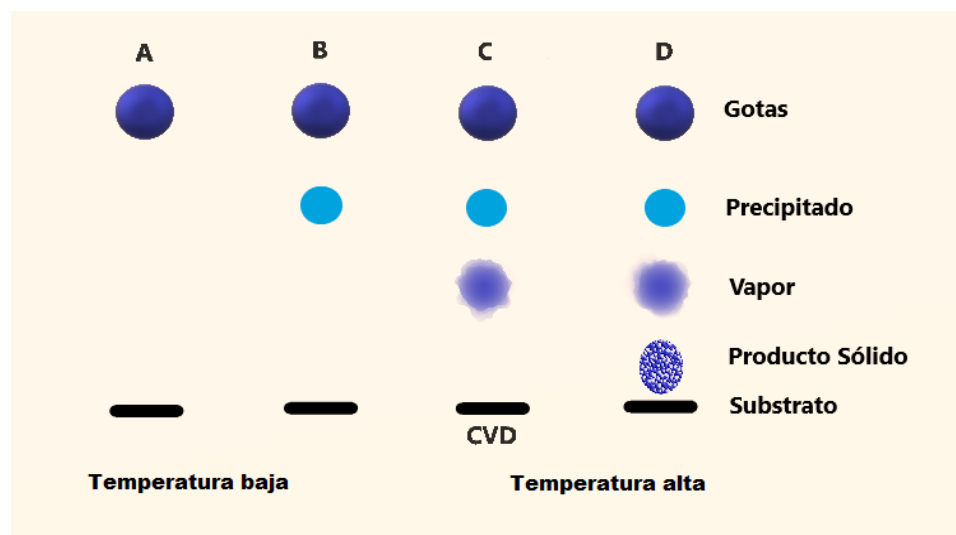


Figura 2.2. Esquema de los procesos de una reacción pirolítica.

- a) El esquema A representa una baja temperatura ($\sim 300^{\circ}\text{C}$), por lo que al caer las gotas en el substrato éstas llegan en estado líquido. El solvente se evapora lentamente dejando un precipitado dividido en el substrato.
- b) El esquema B corresponde a una temperatura mayor ($\sim 400^{\circ}\text{C}$), y el solvente puede evaporarse antes de alcanzar el substrato; el precipitado que se forma impacta sobre el substrato en estado sólido, en este caso la película es de mala calidad.
- c) En el esquema C se observa que el aumento de la temperatura ($500\text{-}550^{\circ}\text{C}$) ocasiona que el solvente se evapore y sucesivamente se sublima el precipitado. Al entrar en contacto con el substrato los vapores obtenidos reaccionan químicamente en forma heterogénea, en la fase de gas-sólido para formar cúmulos finos que forman la película del compuesto deseado. Este proceso es llamado Depósito Químico en Fase de Vapor (CVD siglas en inglés). En este caso, las películas formadas son las óptimas, debido a que es donde se genera la mejor reacción química en el substrato.
- d) En el esquema D las temperaturas son muy altas ($\sim 600^{\circ}\text{C}$ o más), lo que genera que la reacción química se lleve a cabo antes de llegar al substrato. Por lo que el producto que se deposita es en forma de un polvo fino, lo que no forma una película de buena calidad.

En los cuatro casos anteriores se puede depositar una película, pero de baja calidad en los casos A y B. La baja calidad está caracterizada por una mala adherencia al sustrato, poca cristalinidad en la película y una baja calidad óptica. En el caso del esquema C se obtiene una película de buena calidad, es decir, una alta adherencia y buena calidad óptica. En el depósito de las películas se busca siempre tener el esquema C y es por esto que la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico es considerada una técnica de CVD.

2.7 Substrato

Se ha comentado que el proceso de depósito de las películas se lleva a cabo en un sustrato dentro de la cama de estaño, es importante que el sustrato sea estable química y mecánicamente para las temperaturas de depósito manejadas en la técnica (250°C a 650°C). Debe de tener un alto punto de fusión, y coeficiente de expansión térmica compatible con el material que se le está depositando, debido a que la morfología superficial y microestructural también dependen del sustrato en el que se esté depositando, además de la naturaleza química de la solución y las condiciones a las que se lleve el depósito, en general.

El estado superficial de los sustratos amorfos o policristalinos inducen el crecimiento de materiales policristalinos debido a su gran cantidad de centros de nucleación para el crecimiento [38]. Cuando se crece una película cristalina en un sustrato monocristalino, es más lento el crecimiento que en un sustrato policristalino, debido a que en el sustrato monocristalino hay menos defectos en la superficie y por lo tanto tiene pocos sitios de nucleación para el crecimiento de la película.

El sustrato utilizado en este trabajo es el cuarzo (SiO_2), y debido a su alta capacidad térmica (punto de fusión 1713°C) es adecuado para el tratamiento térmico. En la figura 2.3 se representa una celda unitaria del cuarzo cristalino [64].

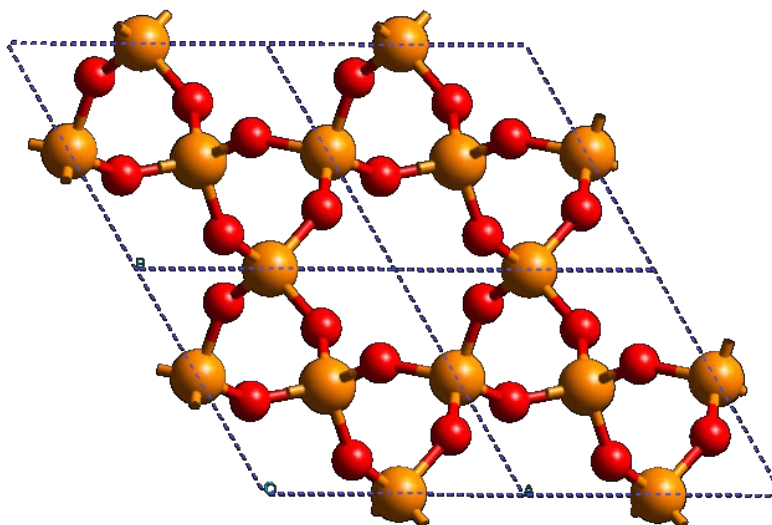


Figura 2.3. Muestra la celda unitaria del cuarzo con sistema triguécula. Las moléculas naranjas son Si^{4+} y las rojas son los O^{2-} .

El cuarzo es considerado un piezoeléctrico, cuando se le aplica un esfuerzo o una deformación mecánica produce una polarización eléctrica.

2.8 Gas portador

El gas portador se escoge por la compatibilidad que se tenga con la reacción química que se esté realizando. Por ejemplo, se utilizan gases que contengan oxígeno cuando se pretenda utilizar óxidos, mientras que, al utilizarse sulfuros, metales, seleniuros, etc., es recomendable que se haga uso de los gases inertes, como son: argón, xenón, helio, etc. Por lo tanto, dependiendo del tipo de solvente, la temperatura y la reacción química es el tipo de gas que se tiene que utilizar. El caso más común son los gases inertes, esto es para evitar alguna reacción violenta o explosión. Para un soluto del estilo de los organometálicos (acetatos, acetilacetatos, etc.) se necesitan solventes como: el isopropanol, butanol, metanol, propanol, etc., esto genera que las películas depositadas sean transparentes y lisas. Cuando se utiliza un soluto de compuestos inorgánicos (cloruros, nitratos, etc.), es conveniente que el solvente sea agua, lo que genera una película rugosa y opaca.

2.9 Temperatura del sustrato

Como ya se mencionó en las secciones anteriores, la temperatura juega un papel muy importante durante el proceso de depósito, en este caso la temperatura en el sustrato es generalmente controlada por tres factores:

- i.** Naturaleza del sustrato: la conductividad térmica del sustrato debido a que la magnitud del gradiente de temperatura que se genera en el sustrato depende del espesor del sustrato que se esté utilizando.
- ii.** Sistema de calentamiento: es sumamente importante ya que éste determina la homogeneidad de la temperatura del sustrato.
- iii.** Gas portador y rocío pirolítico: al aplicarle al sustrato el gas con el rocío que se genera después del ultrasonido, éste tiende a enfriarse considerablemente.

2.10 Cinética del crecimiento

El crecimiento de los núcleos que forman las películas, se describe por la teoría de Frenkel (1923). Esta dice que los átomos y moléculas que llegan al sustrato son rápidamente absorbidos por éste y comienzan un proceso de difusión e interacción que da lugar a la formación de núcleos [38]. Una vez que se forman los núcleos iniciales, los átomos que siguen llegando tienen suficiente espacio para acomodarse sobre la superficie y seguir integrándose sobre los núcleos primitivos. Uno de los parámetros significativos en el crecimiento es la temperatura de depósito, de esto depende obtener una película con las características estructurales y ópticas adecuadas. Otro factor importante es la cantidad del precursor transportado por unidad de tiempo, donde se debe de mantener constante el flujo al ser llevado a la reacción pirolítica.

CAPÍTULO III

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 Estructuras cristalinas

Para llevar a cabo una descripción de las propiedades de un material o sólido, es necesario conocer su morfología y estructura cristalina. Cuando se tiene cualquier material que exhibe un orden de corto alcance de átomos, se dice que el material es amorfo (no cristalino) [65]. En la mayoría de los materiales, se busca que tengan una periodicidad a largo alcance en sus átomos (estructura cristalina), ya que maximiza la estabilidad termodinámica del material. Los materiales amorfos ofrecen propiedades únicas que ayudan al desarrollo de la industria, por ejemplo, el vidrio es considerado un material amorfo, los plásticos también están dentro de esta categoría y con ellos se pueden fabricar botellas de refresco, platos, cucharas, etc. Este trabajo se centra en los materiales que presentan estructura cristalina. Como ya se dijo, una estructura cristalina tiene un orden a largo alcance -este orden es de aproximadamente de 10^{23} átomos/cm³- y para conocer más sobre la estructura cristalina es necesario manejar conceptos como: **red**, **base** y **celda unitaria**.

- **Red.** Una red es una colección de puntos llamados puntos de red, los cuales están arreglados en un patrón periódico de tal manera que los entornos de cada punto de red sean idénticos. Puede ser uni, bi o tridimensional [65].
- **Base.** Se le conoce como motivo o base a un grupo de átomos delimitados de una manera en particular, respecto uno de otro y relacionados con cada punto de red y debe de contener por lo menos un átomo [65].

Cuando se habla de una dimensión, sólo existe una manera de arreglar los puntos para que cada punto este separado por una distancia similar. Ahora, cuando se habla en dos dimensiones sólo hay cinco redes bidimensionales. Y para tres dimensiones hay catorce maneras de acomodar a los puntos, estos arreglos tridimensionales son llamados: *redes de Bravais*, nombradas por Auguste Bravais (cristalógrafo francés, 1811-1863). La figura 3.1 muestra las redes de Bravais.

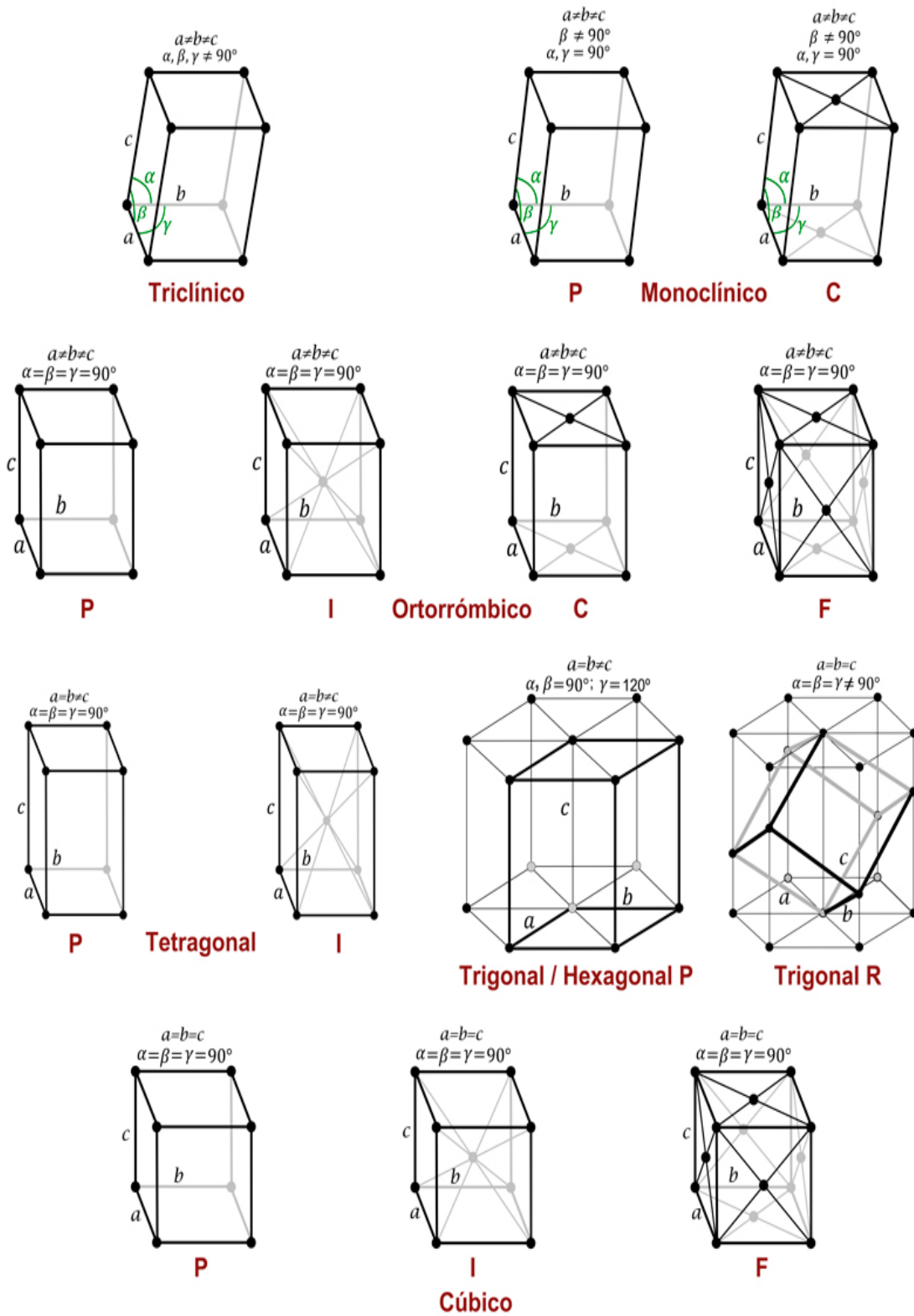


Figura 3.1. Las 14 Redes de Bravais, agrupados en los 7 sistemas cristalinos.

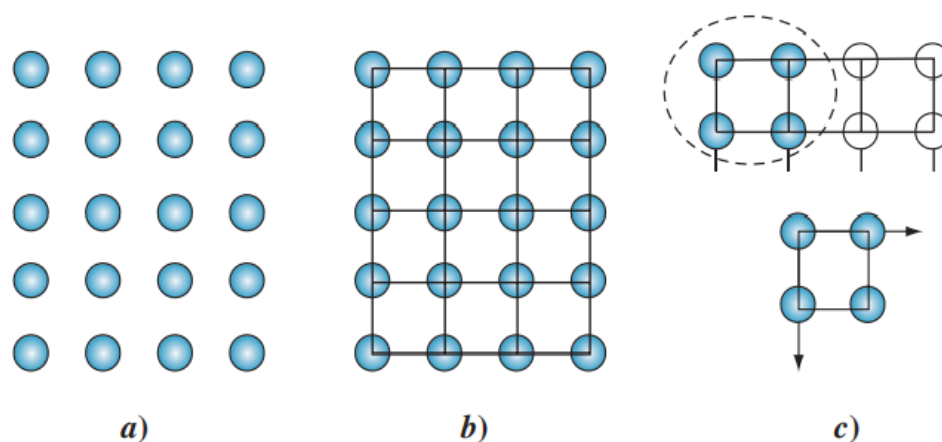


Figura 3.2. Representación de una celda unitaria, **a)** arreglo de un cristal bidimensional, **b)** superposición de una cuadrícula en el cristal y **c)** unidad de la cuadrícula en el arreglo cristalino, llamada: celda unitaria.

Estás 14 redes de Bravais se agrupan en siete sistemas cristalinos, llamados: cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, romboédrico, monoclinico y triclínico. Al hablar del sistema cúbico, se observa que se tienen las redes de Bravais cúbica sencilla (CS), cúbica centrada en las caras (FCC) y cúbica centra en el cuerpo (BCC). Para el sistema cristalino tetragonal, hay un tetragonal centrado en el cuerpo. En las redes ortorrómbicas se tiene la centrada en el cuerpo, centrada en las bases y centrada en las caras. En el sistema monoclinico, hay centrada en las bases y simple.

3.2 Celda unitaria

La celda unitaria complementa la definición de red y base, el concepto de celda es encontrar una unidad de repetición sencilla que reproduzca toda la estructura cristalina, cuando se duplique y se traslade de sitio. La figura 3.2 muestra el concepto de celda unitaria [65].

En la figura 3.2c), se muestra la representación de la celda unitaria de un cristal. Ésta es la unidad que al ser trasladada y duplicada por el espacio, recrea al cristal completo (figuras a) y b)). Las longitudes o dimensiones axiales de la celda unitaria, son llamados *parámetros de red* y se indican por

Tabla 3.1. Características de los siete sistemas cristalinos, con ángulo y ejes.

Estructura	Ejes	Ángulos entre los ejes
Cúbica	$a = b = c$	Todos los ángulos son de 90°
Tetragonal	$a = b \neq c$	Todos los ángulos son de 90°
Ortorrómica	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos son de 90°
Hexagonal	$a = b \neq c$	El ángulo entre a y b es de 120° .
Romboédrica o trigonal	$a = b = c$	Todos los ángulos son iguales y ninguno es de 90°
Monoclínica	$a \neq b \neq c$	Dos ángulos de 90° . Un ángulo (β) no es de 90°
Triclínica	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos son distintos y ninguno es de 90°

convención como a , b y c , mientras que los ángulos entre las longitudes axiales son α , β y γ , la relación entre ellas se muestra en la tabla 3.1.

3.3 Índices de Miller

Los índices de Miller se utilizan como notación, para conocer ciertas direcciones de la celda unitaria. Consta de tres números que permiten identificar los planos cristalográficos y se indican comúnmente con las letras: $(h\ k\ l)$. Los índices de Miller deben ser números enteros, primos entre sí y pueden ser negativos o positivos. Para la obtención de los índices en un plano, se necesitan conocer las intersecciones del plano con los ejes, una vez hecho esto, se determinan sus inversos y se multiplican por el mínimo común múltiplo (A). Se tiene:

$$h = \frac{A}{x}; k = \frac{A}{y}; l = \frac{A}{z} \quad (3.1)$$

Por lo tanto, si un plano es paralelo a uno de los ejes entonces lo corta al infinito y por consiguiente es cero, si lo corta por la parte negativa entonces el índice de Miller será negativo (se coloca el signo negativo sobre el número). A una familia de planos se le denotará como $\{h\ k\ l\}$, en la figura 3.3 se muestran algunos planos cristalográficos del sistema cúbico simple con sus respectivos índices de Miller.

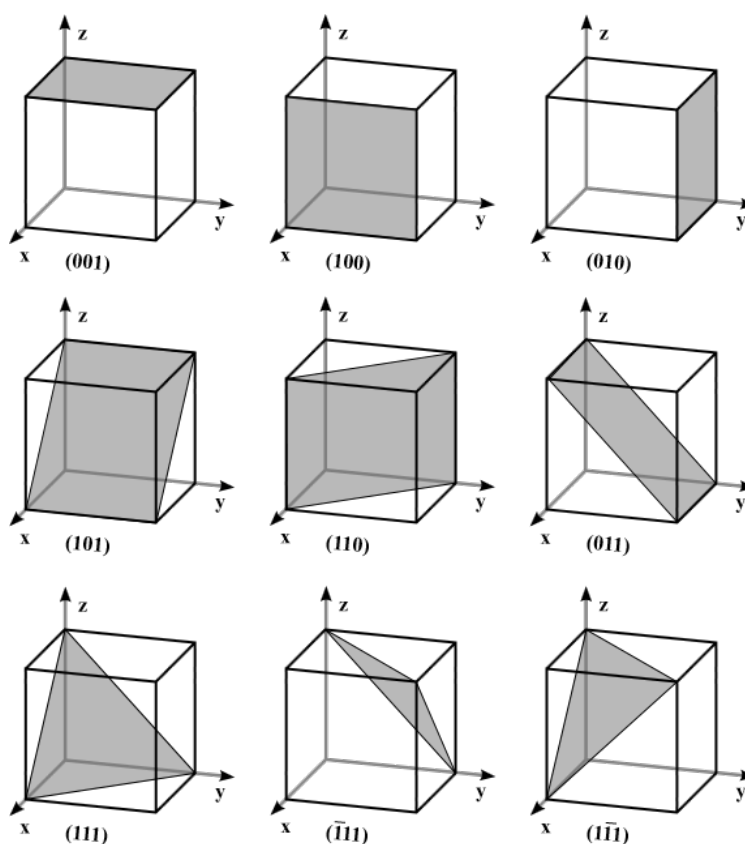


Figura 3.3. Planos cristalográficos con sus índices de Miller.

3.4 Difracción de Rayos X

La estructura cristalina de un material se estudia por medio de la difracción de rayos-X (XRD). En 1914, Max Von Laue recibió el Premio Nobel por el descubrimiento de la difracción de Rayos-X en un cristal y en 1915 recibieron el Premio Nobel William Henry Bragg y William Lawrence Bragg, por sus contribuciones a la XRD [66].

Como ya se mencionó en el capítulo I los rayos-X forman parte del espectro electromagnético y una de sus características principales, es el tamaño de la longitud de onda de aproximadamente 1.5 \AA , que es similar al espacio interplanar en los sólidos. La manera de generar los rayos-X es cuando una partícula que está cargada eléctricamente con suficiente energía, sufre una desaceleración brusca (rayos X de frenado).

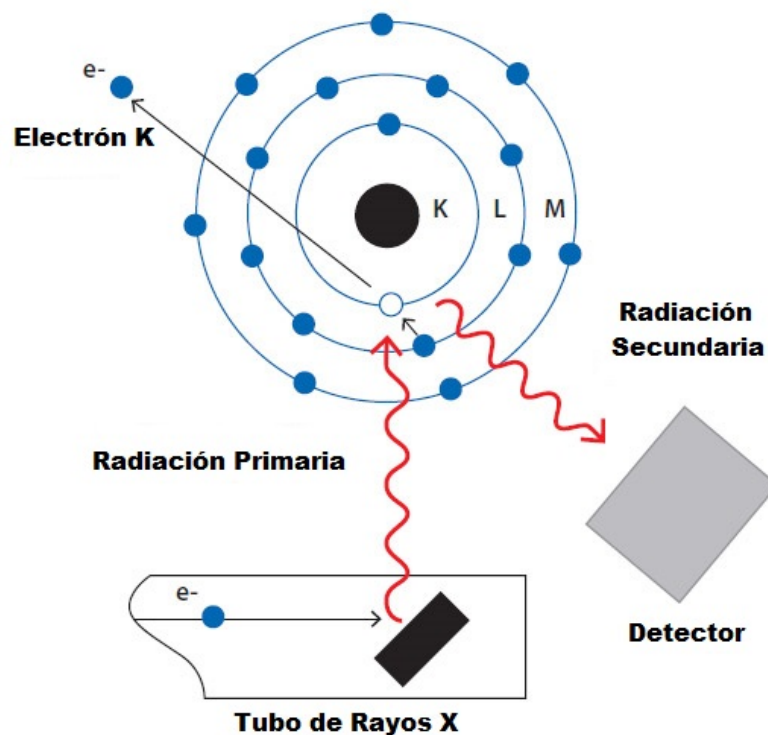


Figura 3.4. Generación de rayos-X a partir de las transiciones de la capa K del átomo, a partir de un tubo de rayos X.

Esto puede pasar en un tubo de rayos X, donde se emplean electrones acelerados mediante una diferencia de potencial que se dirigen contra un ánodo. Este ánodo puede ser de cobre, molibdeno o cobalto. El filamento (generalmente de tungsteno) se calienta mediante una corriente (3 a 6 Ampers), este calentamiento aumenta la energía cinética de los electrones y al chocar contra el ánodo generan los rayos X (figura 3.4) [66].

La energía que se desprendió del electrón (excitado) al regresar a su estado base es en forma de rayos X. De igual manera, la longitud de onda (λ) está relacionada con el voltaje de aceleración de los electrones (V), de la siguiente manera:

$$\lambda = \frac{1.2398 \times 10^3}{V} \text{ (nm)} \quad (3.2)$$

3.5 DEDUCCIÓN DE LA LEY DE BRAGG

Como ya se mencionó anteriormente, las direcciones de la difracción de los rayos X están determinadas por la ley de Bragg, figura 3.5. En la figura 3.5 se consideran dos planos paralelos de átomos, que tienen los mismos índices de Miller h , k y l , y están separados por una distancia interplanar d_{hkl} . Se hace incidir un haz a los planos con un ángulo incidente θ , este haz es monocromático y en fase con una longitud de onda λ de rayos X. Si dos rayos de este haz inciden en los átomos P y Q y son dispersados por estos mismos átomos con un ángulo θ , ocurre una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2'. Tomando en cuenta que las diferencias de los recorridos $1 P 1'$ y $2 Q 2'$ correspondan a un número entero n , de longitud de onda, es decir:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (3.3)$$

Entonces se tiene la relación:

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2 \sin \theta \quad (3.4)$$

La ecuación (3.4) es la conocida ley de Bragg, donde n es el orden de difracción y puede ser cualquier número entero (1, 2, 3, 4...), λ la longitud de onda del haz incidente, θ el ángulo de difracción y d_{hkl} la distancia interplanar entre los planos paralelos. Esta ley relaciona la longitud de onda de los rayos-X con la distancia interplanar y con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si la ley de Bragg no se cumple, entonces se está hablando de una interferencia no constructiva y el haz difractado tiene baja intensidad [67].

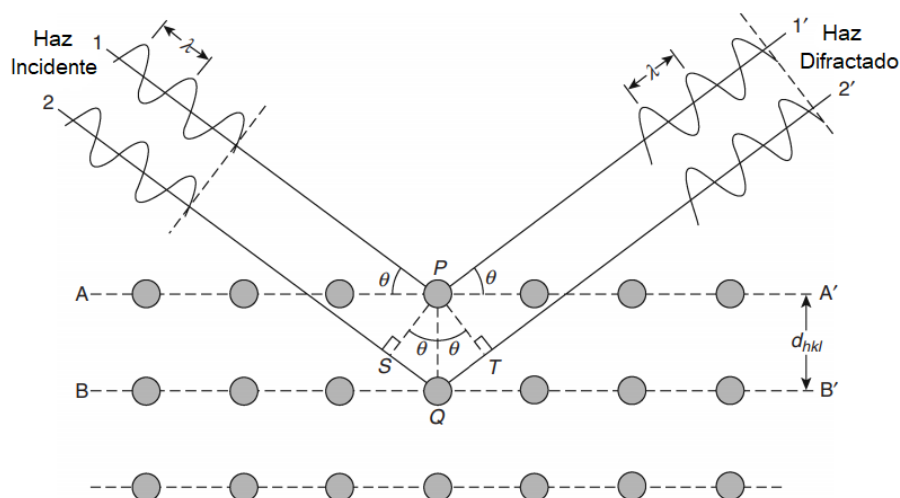


Figura 3.5. Planos paralelos de átomos, mostrando la Ley de Bragg.

Para que la difracción de Bragg se lleve a cabo se necesitan dos condiciones: la longitud de onda incidente debe ser del orden de la distancia entre los átomos y debe haber un ordenamiento de la estructura para que se pueda llevar a cabo dicho fenómeno. Por lo tanto, sólo depende de la estructura cristalina y el tamaño de la celda unidad del cristal.

En conclusión, la ley de Bragg nos permite determinar la estructura cristalina y la distancia interplanar de los planos cuando hay una interferencia constructiva de las ondas.

3.6 Microscopía Electrónica

La vista es uno de los sentidos más importantes que el ser humano tiene, a través de él podemos observar y conocer al mundo que nos rodea. En esta situación, el ojo juega un papel muy importante, ya que es la ventana al mundo. *“Si observamos un objeto con nuestros ojos, en forma directa o ayudados con algún instrumento, lo que realmente vemos no es el objeto en sí mismo, sino lo que percibimos, es decir, lo que nuestro cerebro registra es una imagen de ese objeto”* [68]. La limitación de nuestro ojo es la resolución que posee, que es de 0.1 a 0.2 mm, es decir que para ver dos objetos separados estos deben estar como mínimo a esa distancia. Debido a esta limitación, el humano ha desarrollado nuevos instrumentos, para poder

observar a una menor escala y así observar cosas más pequeñas que a simple viste no podríamos ver.

Desde la antigüedad se han desarrollado diversos instrumentos capaces de aumentar significativamente la resolución que tiene el ojo humano. Uno de los primeros instrumentos creados por el hombre fue el microscopio óptico, que desde el año 1660 ha perfeccionado la resolución con las mejoras de las lentes, y gracias a lo anterior se ha conocido el mundo microscópico en mejor medida [68]. Después de la aparición del microscopio óptico, se llegó a otra limitante, la cual fue la *longitud de onda de la luz*, pero una vez que De Broglie en 1924 publicó su teoría de la longitud de onda, se dio un gran avance al aplicar los nuevos conceptos para mejorar la resolución de los microscopios. Hasta la fecha, continúa la evolución de los microscopios que han seguido generando un aporte de nuevos conocimientos.

El microscopio electrónico de barrido (SEM, siglas en inglés), fue uno de los nuevos microscopios capaces de aumentar la imagen en medida de la cantidad de partículas dispersadas en cada posición de la muestra [68]. Las diferencias que tiene un microscopio electrónico contra uno óptico se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Diferencias entre microscopio óptico y electrónico.

	MICROSCOPIO ÓPTICO	MICROSCOPIO ELECTRONICO
Iluminación	Haz de luz	Haz de electrones
Longitud de onda	2000 Å - 7500 Å	0.037 Å - 0.086 Å
Lentes	Vidrio	Electromagnéticas
Medio	Atmósfera	Vacío
Resolución	2000 Å	1nm Auriga por ej
Magnificación	10 x - 2000 x	100 x - 1.000.000 x
Focalización	Mecánica	Eléctrica
Contraste	Absorción – Reflexión	Scattering

Como se observa hay muchas diferencias entre ambos microscopios, pero hay cuatro que son fundamentales: la primera diferencia es el tipo de iluminación para observar las imágenes, el microscopio óptico trabaja con un haz de luz mientras que el microscopio electrónico utiliza un haz de electrones para observar la imagen del objeto. Otro de los importantes cambios que hubo del microscopio óptico al electrónico fue el tipo de lentes que cada uno usa, pasando de las lentes de vidrio a lentes electromagnéticas [67]. Otro cambio más fue el medio en que se coloca la muestra, en el microscopio óptico se utiliza una atmósfera normal en cuanto el electrónico se necesita hacer un vacío para poder ver la imagen. El último cambio que es necesario mencionar, es la longitud de onda con que cada uno trabaja, el electrónico tiene un rango de 0.037 a 0.086 Å y el óptico es de 2000 a 7500 Å.

3.7 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El SEM es muy parecido al microscopio electrónico de transmisión (TEM siglas en inglés), ambos cuentan con cañón de electrones, lentes condensadoras, objetivo y sistema de vacío. La principal diferencia es en la formación y magnificación de las imágenes, es decir, mientras que el TEM posibilita la observación de muestras pequeñas y delgadas el SEM nos permite ver la estructura superficial o morfología de la muestra. La figura 3.6 muestra los componentes que contiene un SEM, entre ellos se encuentran: el filamento, las lentes electromagnéticas, las bobinas de barrido, los detectores de las señales y la bomba de vacío [67]. Básicamente, el haz electrónico atraviesa la columna y llega a la muestra, donde un generador de barrido es el responsable de que el haz electrónico analice la muestra, punto por punto. La señal finalmente llega a un detector donde la convierte en una imagen que es proyectada en la pantalla [67].

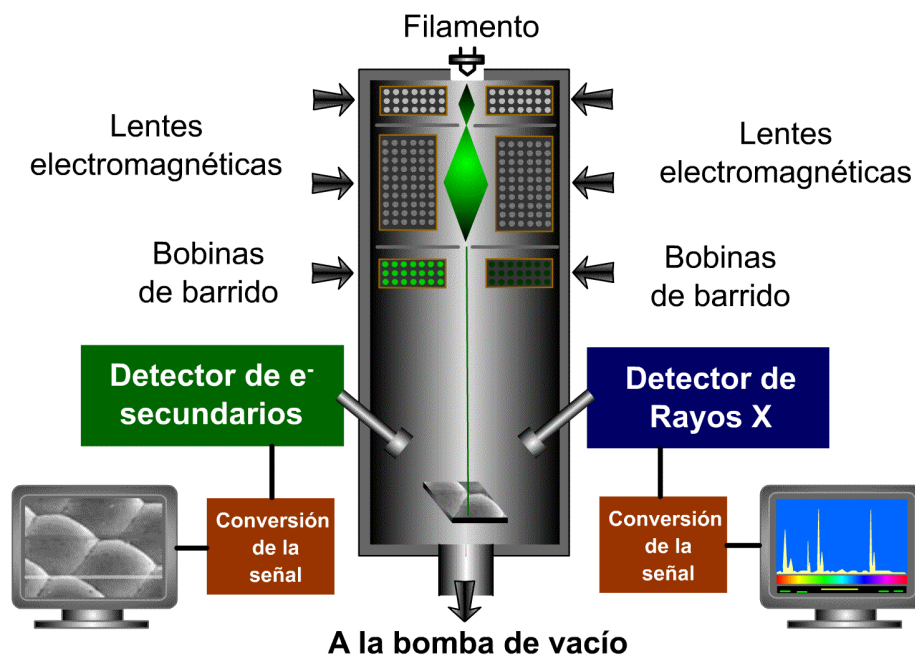


Figura 3.6. Componentes de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

3.8 Interacción del haz de electrones con la muestra.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se generan varias señales, las cuales son: rayos X, electrones secundarios, electrones retro-dispersados, electrones Auger, entre muchos más. Estas señales se usan, ya sea para generar una imagen de la morfología de la muestra o bien, su composición. La figura 3.7 muestra todas las señales generadas cuando los electrones incidentes interaccionan con la muestra [67].

De acuerdo al tipo de información que queremos obtener, seleccionamos los detectores y equipos adecuados para ello. Para el microscopio electrónico de barrido, se utilizan los electrones secundarios, los retro-dispersados y rayos X característicos, básicamente. Para el microscopio electrónico de transmisión son necesarios los difractados, los inelásticos y los elásticos. A continuación, se describen cada una de las señales utilizadas en este trabajo.

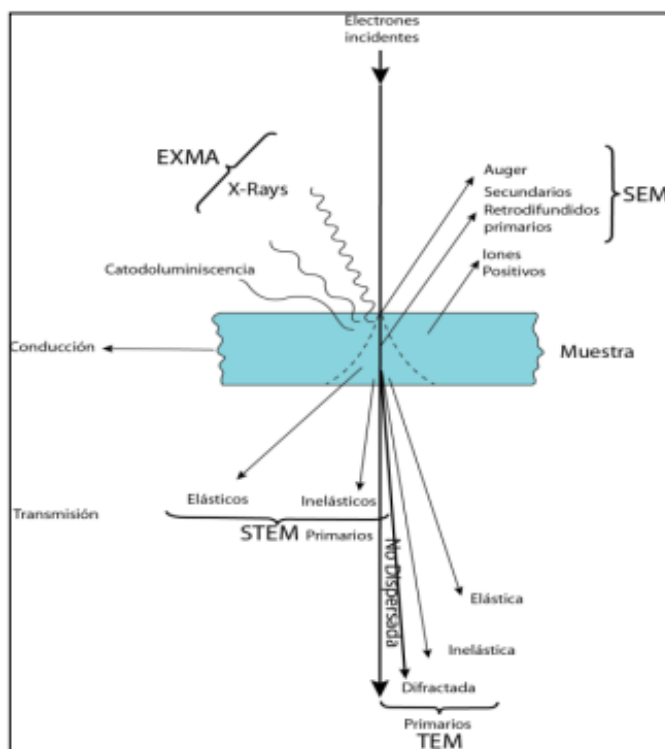


Figura 3.7. Señales generadas por electrones incidentes al interactuar con una muestra. Las señales del STEM y TEM son para muestras menores a 100 nm de espesor.

- a) **Electrones secundarios:** Son electrones que contienen una baja energía (<50 eV), y resultan de la emisión de los átomos más cercanos a la superficie de la muestra [67].
- b) **Electrones retro-dispersados:** Estos son el resultado de dispersiones elásticas múltiples teniendo una distribución de energía en un rango de 0.8-0.9 eV [67].
- c) **Rayos X característicos:** Estos permiten conocer la composición elemental de la muestra (EDX y WDX) y se generan durante la dispersión inelástica del haz de electrones con la muestra, básicamente son los rayos X emitidos por los átomos más pesados de la muestra [67].

El proceso de ionización de las capas internas: es una radiación ionizante que se genera cuando los electrones interactúan con la muestra, este tipo de

proceso se ilustra en la figura 3.4. Básicamente, se genera cuando un electrón de un orbital interno de un átomo es desalojado por un electrón del haz incidente, entonces la vacancia que se genera se llena con un electrón de un orbital más externo. El salto genera un exceso de energía que se libera en forma de radiación electromagnética (rayos X). Por lo tanto, la diferencia de energía entre orbitales es también una cantidad discreta y característica del átomo que se analiza [67].

3.9 Técnica de XPS

La espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS), fue desarrollada a mediados de 1960 por Kai Siegbahn y su grupo en la Universidad de Uppsala en Suecia [69] y en el año 1981 se le da el premio Nobel de física por su contribución con XPS. Hoy en día es una de las técnicas que más se utilizan para caracterizar una muestra, debido a su amplio espectro que permite analizar una gran variedad de muestras. La importancia de esta técnica deriva en que puede medir concentraciones elementales mayores al 0.1% y da información semicuantitativa de la composición química de la superficie, con un error por debajo del 8% [69]. De igual manera, da información del entorno molecular, estado de oxidación, átomos entrelazados y orbitales moleculares.

Esta técnica es catalogada dentro de las técnicas analíticas de espectroscopias electrónicas, debido a que miden electrones. El principio básico de su funcionamiento, es parecido al efecto fotoeléctrico y de fotoemisión, es decir, cuando un fotón se encuentra con un átomo pueden suceder tres cosas:

1. Que el fotón pueda atravesar al átomo sin interacción alguna.
2. Que sea dispersado por un electrón (de un orbital atómico) y ocurra una pérdida de energía. Este proceso se denomina efecto Compton o dispersión de Compton.
3. El fotón interaccione con el electrón de un orbital atómico, con una transferencia total de energía ocasionando la emisión del electrón.

Este último caso es el importante para la técnica de XPS. Cuando la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja, no habrá ningún

electrón emitido por el átomo, conforme aumente la energía del fotón se empezará a observar la fotoemisión de electrones del átomo y el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad del haz. Por otra parte, la energía cinética de los electrones emitidos es linealmente proporcional a la frecuencia de los fotones de excitación [70]. Si la energía de los fotones es mayor que la del umbral, entonces el exceso de energía es transmitido al electrón que se emite. Este proceso pasa demasiado rápido (10^{-16} s), y su energía está dada por: $E_B = h\nu - KE$, donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X y KE es la energía cinética del electrón detectado la cual es la medida que toma el espectrómetro del XPS [71-73].

La energía de enlace que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos. Por ejemplo, para los gases, la energía de enlace de un electrón es igual a su energía de ionización. En los sólidos existe una influencia por parte de la superficie, y una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma, esta energía extra es denominada función de trabajo. Cuando un sólido es irradiado por rayos X, también puede ocurrir la emisión de electrones Auger. Estos electrones se diferencian de los fotoelectrones, y se caracterizan porque su energía es independiente de la energía de irradiación [70].

El estado inicial de energía es el estado fundamental del átomo antes de someter al electrón a un proceso de fotoemisión. Y el cambio de energía de enlace es lo que se conoce como ajuste químico y será el mismo para todos los niveles electrónicos de un elemento. En todos los casos, el reordenamiento de electrones que ocurre durante el proceso de fotoemisión resulta en una disminución de E_B . La mayoría de las componentes de la relajación atómica se derivan del reordenamiento de los electrones de las capas más externas, los cuales poseen una E_B menor que el fotoelectrón emitido. La contribución de la relajación extra - atómica depende del material que se está examinando [70].

Otros tipos de efectos sobre el estado final de energía y que contribuyen a la E_B son el desdoblamiento en multipletes y la aparición de picos satélites. El primero se origina por la interacción del hueco electrónico con electrones desapareados de orbitales más externos, mientras que el segundo surge cuando el fotoelectrón emitido pierde parte de su energía cinética para excitar a un electrón de valencia hacia un orbital desocupado (transición $\pi^* \rightarrow \pi$) [70].

La técnica XPS es sensible a la superficie, esto se debe a que los electrones poseen menos habilidad para atravesar sólidos que los rayos X. Así, una radiación X de 1 keV puede penetrar más de 1 μm en un sólido, mientras que electrones de esta energía sólo penetran unos 20 nm. Por tanto, los electrones que son emitidos por los rayos X que han penetrado más allá de las primeras capas de la superficie, no pueden escapar de la muestra y alcanzar el detector. La fuente de rayos X más utilizadas son las que emplean ánodos de Al (1486.6 eV) o Mg (1253.6 eV). La radiación X se monocromatiza antes de llegar a la muestra mediante el uso de un cristal de cuarzo o un filtro de aluminio. Esto permite aprovechar el rango de energía en que la intensidad de la radiación X es máxima (normalmente un ancho de 1 – 2 eV), evitar los picos satélites de fluorescencia de rayos X, e impedir que electrones de alta energía provoquen radiación de calor a la muestra y la degraden. El área de muestra que puede ser irradiada por los rayos X varía entre zonas circulares de unos pocos centímetros de diámetro hasta unas 100 micras. Esta focalización depende de la geometría de la fuente y del tipo de cañón de electrones utilizado para estimular la emisión de rayos X.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Capítulo IV. Resultados y Discusión

Los resultados presentados a continuación, pertenecen a las muestras con terbio y europio procesadas por el método de RPU.

En la figura 4.1 se observan los difractogramas para las muestras de: a) SrAl_2O_4 , b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ con 8 at.% y c) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ al 6 at.%, con tratamiento térmico a 800°C sin atmósfera reductora. En la figura 4.1d se observa la película de SrAl_2O_4 sin iones dopantes a una temperatura de depósito de 550°C . Se nota que a esta temperatura no hay estructura cristalina presente, es decir: hay una estructura amorfa, por lo que fue necesario realizar un tratamiento térmico a 800°C por 16 horas para obtener la estructura cristalina presentada en las figuras 4.1a, 4.1b y 4.1c.

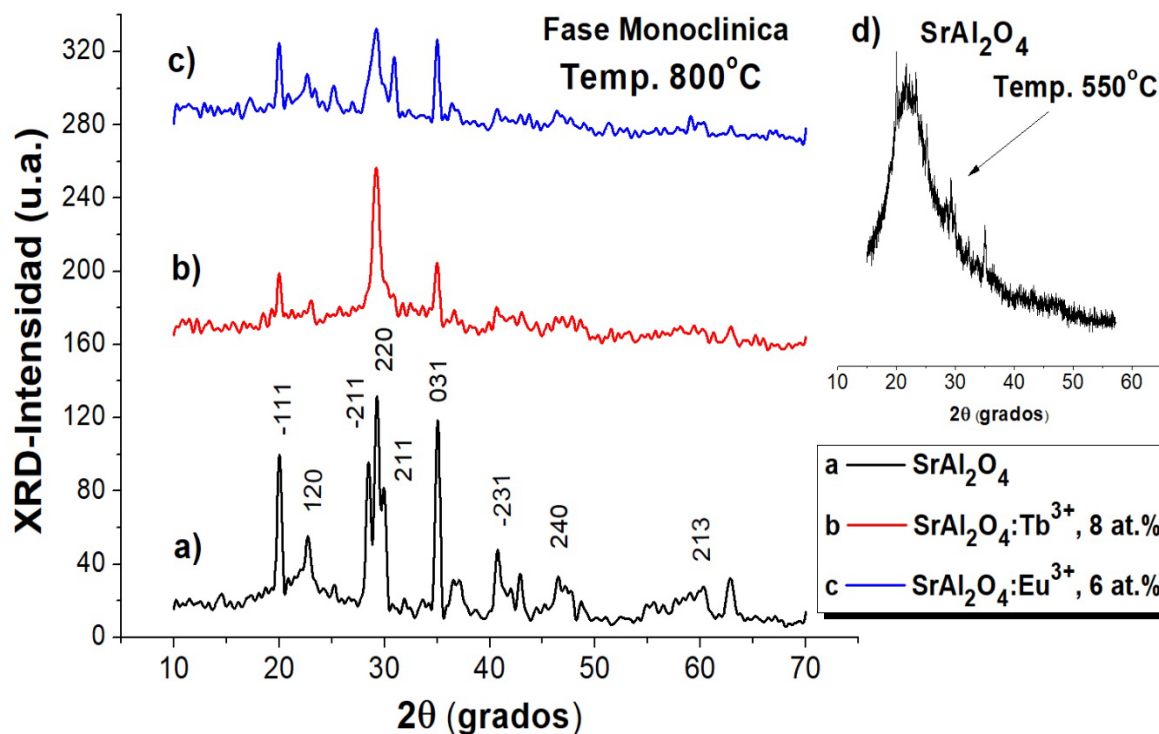


Figura 4.1. Difractogramas de las películas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ y Tb^{3+} con las concentraciones de 6 y 8 at.% respectivamente. Además, se muestra la fase monoclinica formada después de un tratamiento térmico de 800°C y la fase amorfa después del depósito a 550°C .

La estructura cristalina que presentan las películas de aluminato de estroncio es monoclinica, con grupo espacial $P2_1$, de acuerdo a la carta cristalográfica JCPDS no. 01-074-0794. Los parámetros de red para la fase monoclinica son los siguientes: $a = 8.447 \text{ \AA}$, $b = 8.816 \text{ \AA}$, $c = 5.163 \text{ \AA}$ y $\beta = 93.42^\circ$. Los índices de Miller para esta carta cristalográfica corresponden a $(\bar{1}11)$, (120) , $(\bar{2}11)$, (220) , (211) , (031) , $(\bar{2}31)$, (240) y (213) . Siendo los picos más intensos en $2\theta = 20.30^\circ$, 29.39° y 35.19° , seguidos de 28.53° y 30.0° , y sus índices de Miller en $(\bar{1}11)$, (220) , (031) , $(\bar{2}11)$ y (211) , respectivamente. El tamaño de cristal se calculó por medio de la fórmula de Scherrer (apéndice B), tomando los tres picos más intensos de la figura 4.1, obteniendo los valores promedio: 24.40 nm para SrAl_2O_4 , 26.39 nm para $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ y 27.82 nm para $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$. Por otra parte, se observa que en cuanto el terbio y el europio son incorporados a la matriz de aluminato de estroncio disminuye la intensidad de los picos. Esta incorporación de ambos iones provoca una distorsión de la red cristalina, causando una menor cristalinidad que se refleja en la disminución de la intensidad en los difractogramas.

En la figura 4.2 se observan las micrografías (SEM), que corresponden a las muestras amorfas a distintas temperaturas de depósito por RPU (450, 500, 550 y 600°C).

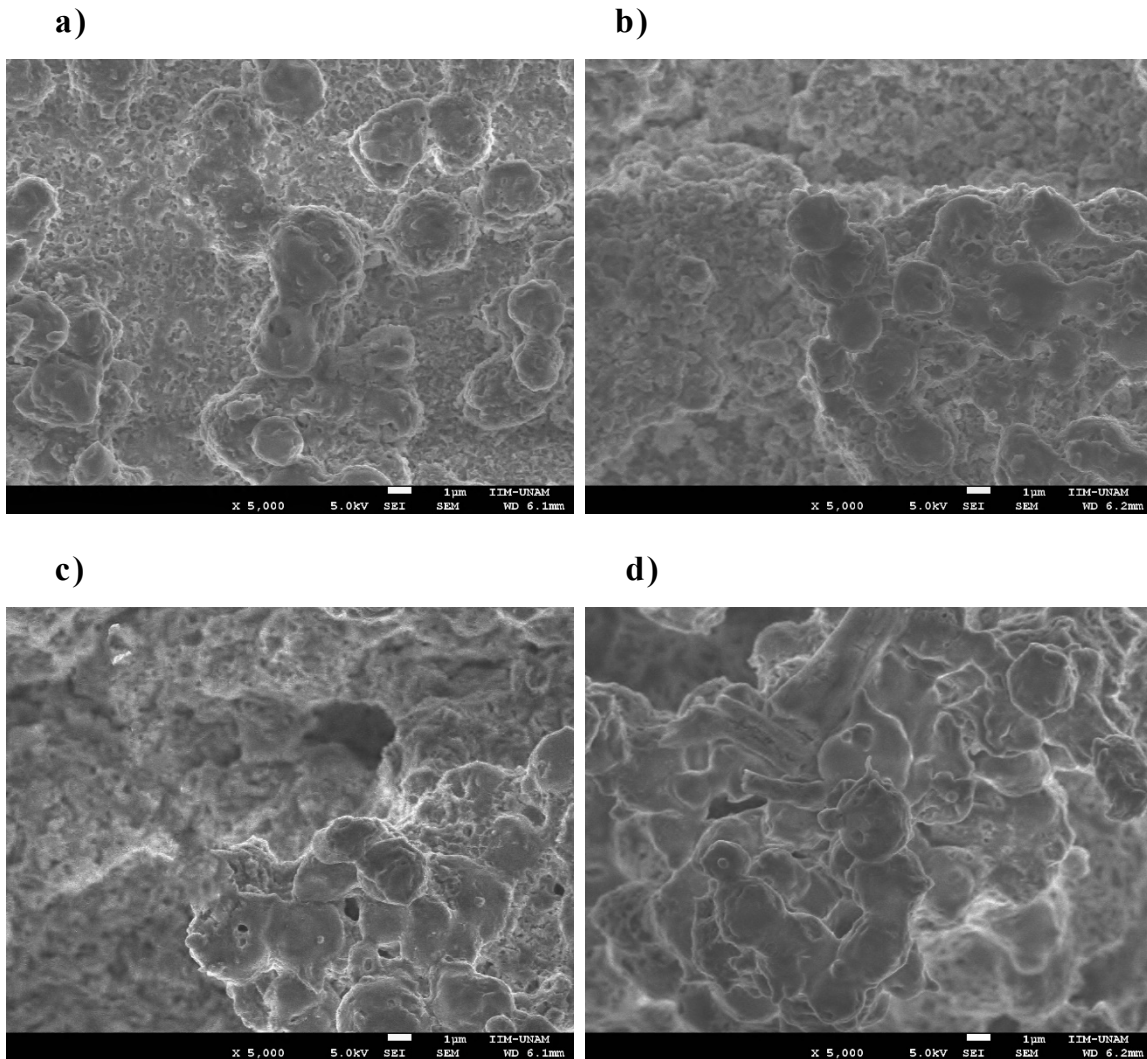


Fig. 4.2. Micrografías SEM de las películas amorfas a distintas temperaturas de depósito: **a)** 450°C, **b)** 500°C, **c)** 550°C y **d)** 600°C.

La figura 4.2a) muestra la micrografía para una temperatura de 450°C, se observa que hay pocos cúmulos bien formados en la superficie de la película y dispersos. Un incremento en la formación de los cúmulos ocurre a una temperatura de 500°C y además se ven con una configuración más homogénea. A la temperatura de 550°C, los cúmulos ya se observan completamente formados y con una mejor configuración (en forma de racimo de uvas) y menos dispersos.

Por último, a una temperatura de depósito de 600°C se observa una formación en cúmulos más homogénea, pero con algunos crecimientos en forma cilíndrica. Al tener contacto mecánico con esta muestra, la película formada sobre el substrato se desprende fácilmente. Finalmente, la película formada a la temperatura de 550°C fue la mejor candidata para el tratamiento térmico a 800°C.

La figura 4.3 exhibe las micrografías (SEM), para las películas de SrAl_2O_4 depositadas a una temperatura de 550°C con los iones, y con tratamiento térmico a 800°C. La figura 4.3a) muestra la película de SrAl_2O_4 , b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (8 at.%), c) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (6 at.%) y d) corresponde a la sección transversal de la película con terbio. Para la micrografía a) de la película de aluminato de estroncio, se observan cúmulos en forma esférica con un tamaño aproximado de 1 a 2 μm . En b) se puede ver que estos cúmulos aumentaron de tamaño, aproximadamente de 3 a 5 μm al dopar con terbio. En c) ilustra que el crecimiento de la película dopada con europio es en forma de cúmulos esféricos de 3 a 4 μm en diámetro y también se observa un crecimiento plano en la superficie. Por último, d) muestra el perfil de la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (8 at.%), se ve un crecimiento en forma de cúmulos esféricos con tamaños entre 3 y 5 μm .

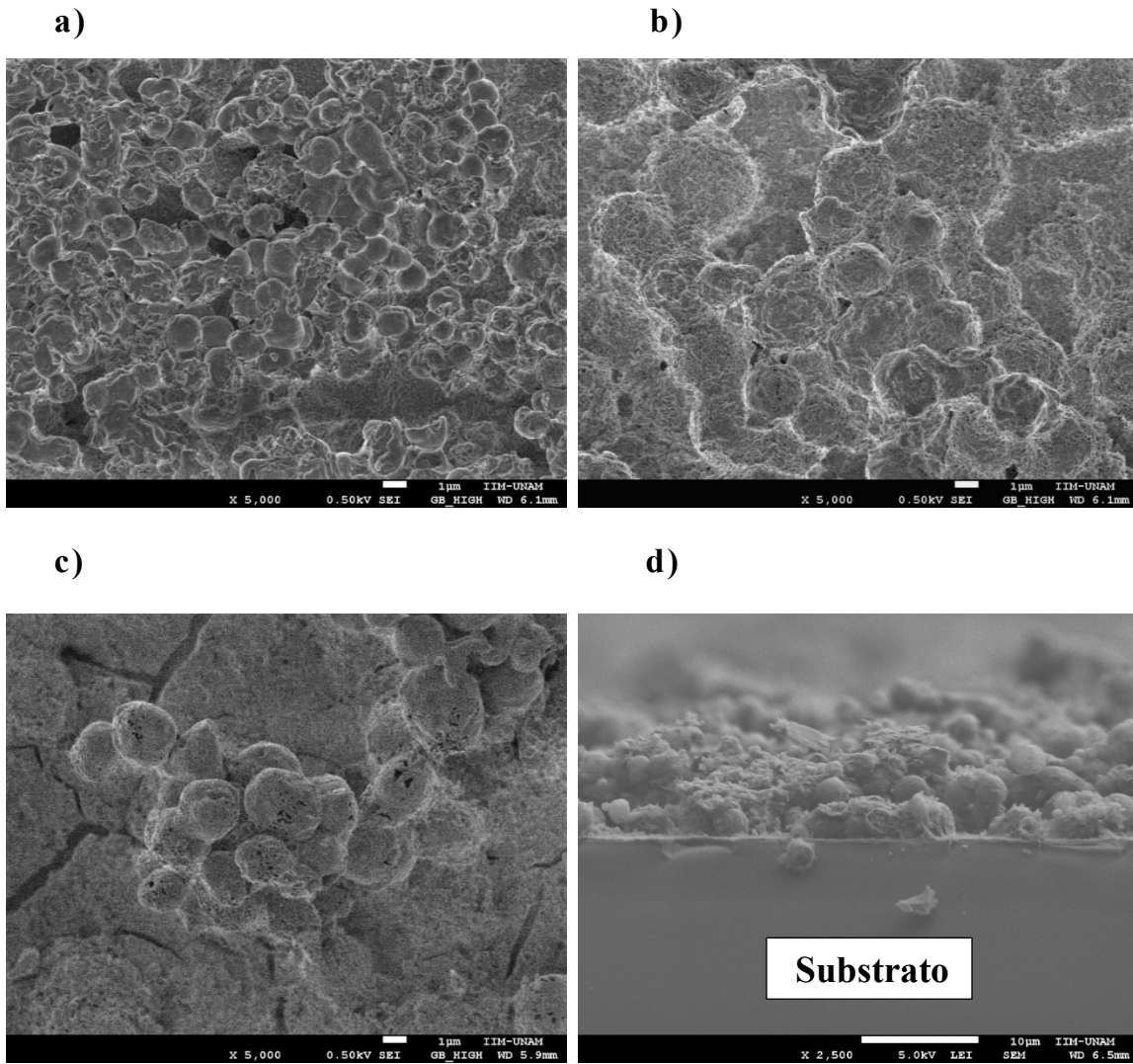


Fig. 4.3. Micrografías SEM después de un tratamiento térmico a 800°C: **a)** SrAl_2O_4 , **b)** $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ (8 at.%) y **c)** $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (6 at.%); **d)** sección transversal de la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$.

La tabla 4.1 muestra la composición de la película de SrAl_2O_4 en porcentajes atómicos, obtenida por SEM-EDS para los elementos: oxígeno (O), aluminio (Al) y estroncio (Sr). En la composición experimental se obtuvieron los siguientes valores: 56.3 (O), 31.0 (Al) y 12.7 at.% (Sr), muy parecidos a la composición teórica esperada: 57.1 (O), 28.6 (Al) y 14.3 at.% (Sr).

Tabla 4.1. Composición obtenida por EDS en porcentaje atómico para una película de SrAl₂O₄ sin dopar y recocida a una temperatura de 800°C.

Porcentaje atómico ±0.5%		
Elemento	Experimental	Teórico
O	56.3	57.1
Al	31.0	28.6
Sr	12.7	14.3

A partir de las medidas por EDS, la tabla 4.2 muestra la concentración en porcentaje atómico de la película de SrAl₂O₄ con el ion terbio como dopante. Para este caso, se varió la concentración de Tb³⁺ en la solución: 2, 4, 6, 8 y 10 at.% de Tb. La tabla 4.3 corresponde a la película de SrAl₂O₄: Eu³⁺, con variaciones del europio en la solución precursora del 2, 4, 6, 8 y 10 at.%.

Tabla 4.2. Composición obtenida por EDS en las películas de SrAl₂O₄ recocidas a una temperatura de 800°C y dopadas a diferentes concentraciones de Tb.

Porcentaje atómico ±0.5 %				
At.%	O	Al	Sr	Tb
Tb 0	56.0	31.0	13.0	0
Tb 2	64.0	21.0	14.0	1.0
Tb 4	59.0	25.0	15.0	1.0
Tb 6	59.0	23.0	16.0	2.0
Tb 8	57.0	24.0	16.0	3.0
Tb 10	55.0	27.0	15.0	3.0

Tabla 4.3. Composición obtenida por EDS en las películas de SrAl₂O₄ recocidas a una temperatura de 800°C y dopadas a diferentes concentraciones de Eu.

Porcentaje atómico ±0.5 %				
At.%	O	Al	Sr	Eu
Eu 0	56.0	31.0	13	0
Eu 2	58.0	29.0	12.7	0.3
Eu 4	56.0	27.0	15.0	2.0
Eu 6	56.0	28.0	13.5	2.5
Eu 8	56.0	26.0	14.0	4.0
Eu 10	56.0	27.0	13.0	4.0

En la figura 4.4 se presentan los espectros de XPS, que nos permiten asociar la energía de enlace de los elementos Al, Sr, O, Eu y Tb, para las películas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ (8 at.%) y para $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (6 at.%). Se observa que la energía de enlace para el Eu es 3d₃ y 3d₅, para terbio es 3d₃ y 3d₅, para Sr es 3s, 3p₁, 3p₃ y 3d, para Al se tiene una energía de enlace de 2p y 2s, para O es de 1s y para el Cl es de 3p.

La Fig. 4.5 corresponde a una ampliación del espectro XPS en la zona donde aparece la señal del Eu. Se puede observar claramente que la señal tiene contribuciones de Eu^{3+} y Eu^{2+} , en la proporción 65.5 % de Eu^{3+} y 34.5 % de Eu^{2+} en el caso de la muestra dopada con Eu al 6 at.%.

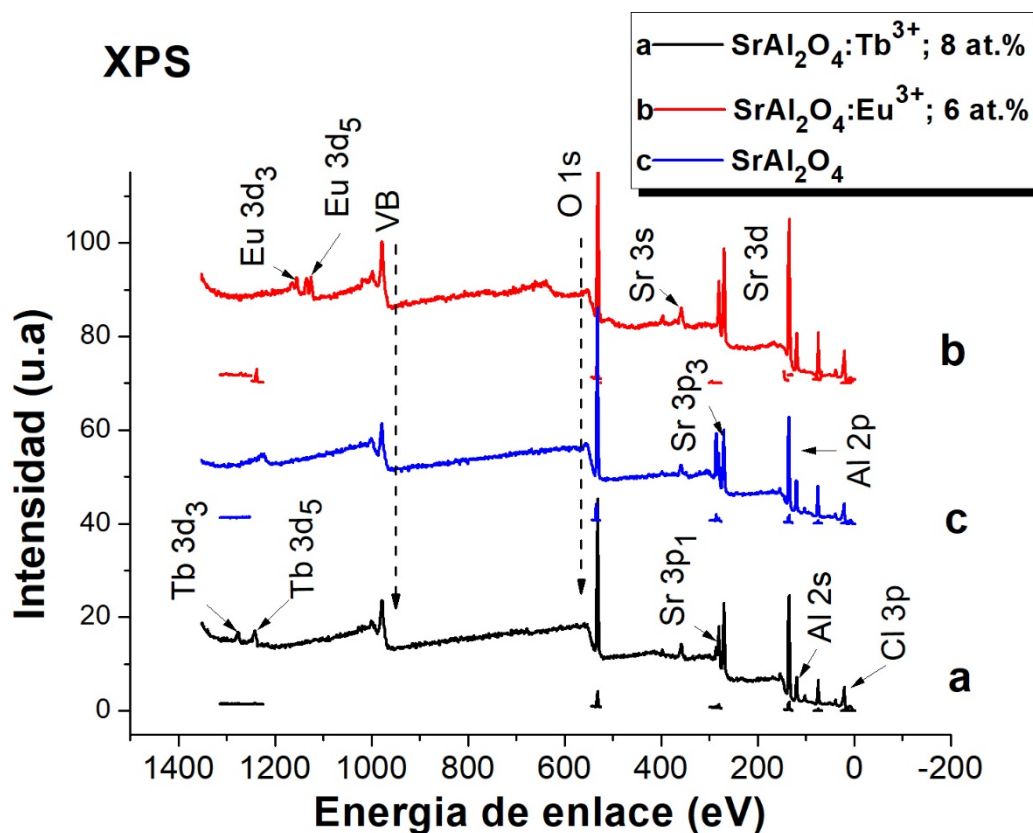


Figura 4.4. Espectros completos de XPS para la película de SrAl_2O_4 sin dopar y con dopantes de Eu^{3+} (6 at.%) y Tb^{3+} (8 at.%).

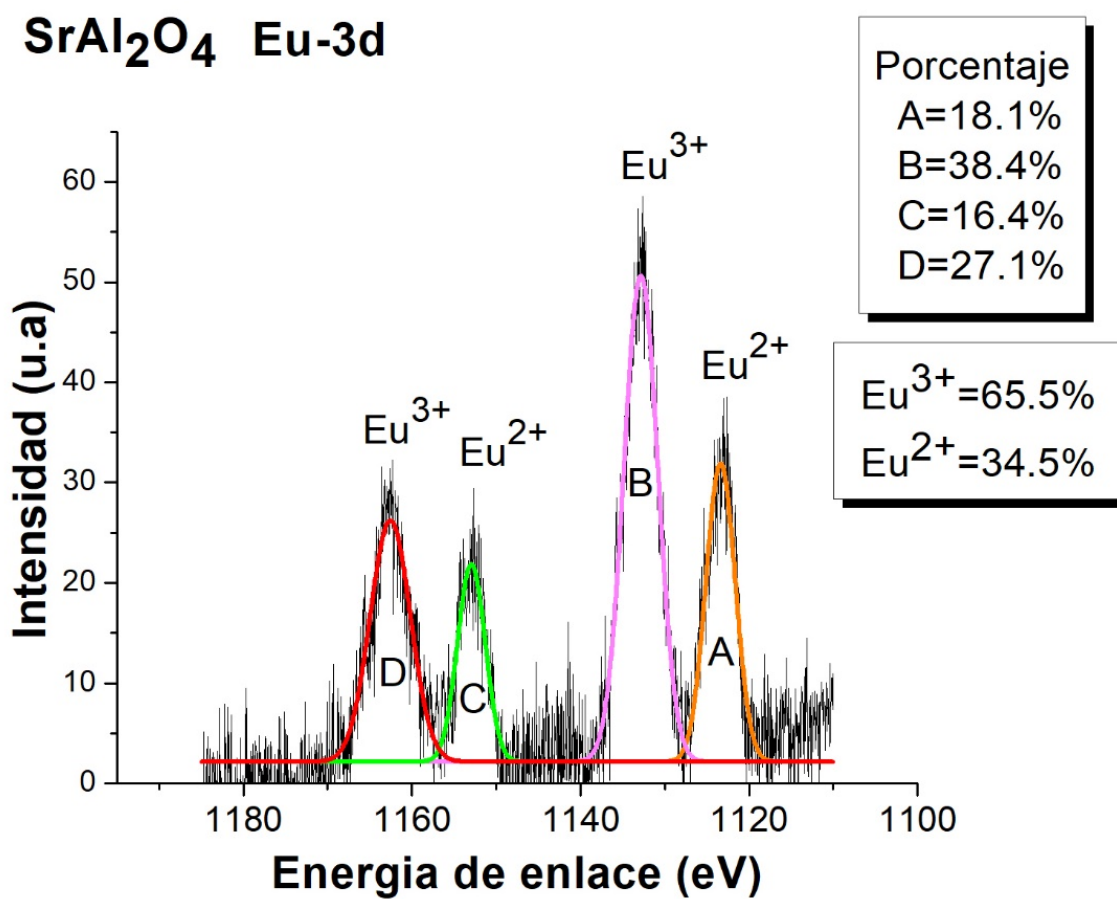


Figura 4.5. Ampliación del espectro XPS de la película de SrAl₂O₄: Eu³⁺ (6 at.%). Se observa el Eu²⁺ con un porcentaje de 34.5 % y el Eu³⁺ con un porcentaje de 65.5 %.

La tabla 4.4 muestra las proporciones por XPS de los estados de Eu³⁺ y Eu²⁺ para las distintas concentraciones del europio. Como ya se vio de la tabla 4.3, al aumentar la concentración de europio en la solución precursora, aumenta el contenido de Eu en las películas. Sin embargo, mientras que el Eu³⁺ aumenta con el dopaje el Eu²⁺ disminuye. Esto significa que el estado de Eu³⁺ es más predominante en todas las películas y la mayor concentración de Eu²⁺ corresponde a la muestra con el menor dopaje (2 at.%).

Tabla 4.4. Muestra el porcentaje total de Eu^{3+} y Eu^{2+} , para las distintas concentraciones de europio en la solución precursora, es decir para el 2, 4, 6, 8 y 10 at.%. Por la técnica de XPS.

	Porcentaje total ± 0.5 %	
	% Eu^{3+}	% Eu^{2+}
2 at. %	54.5	45.5
4 at. %	62.9	37.1
6 at. %	65.5	34.5
8 at. %	67.5	32.5
10 at. %	72.8	27.2

La figura 4.6 muestra la curva de excitación para la película de SrAl_2O_4 : Tb^{3+} con 8 at.%, donde se mantiene fija la longitud de emisión en 550 nm, arrojando una longitud de excitación máxima de 260 nm. En la figura 4.7 se muestran los espectros de emisión de PL para películas de SrAl_2O_4 : Tb^{3+} resultado de variaciones en la concentración del dopaje con terbio (2, 4, 6, 8 y 10 at.%). La longitud de onda de excitación escogida fue de 260 nm. En todas las curvas, se observan bandas centradas a 490, 550, 587 y 624 nm, que corresponden a las transiciones $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ y $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, respectivamente. Aquí es posible ver que la concentración óptima de terbio para la mejor intensidad de emisión del SrAl_2O_4 es de 8 at.%.

Las concentraciones más altas de terbio (> 8 at.%) producen una disminución en la intensidad de emisión; esto se debe a un efecto conocido como *inhibición* de la intensidad luminiscente, asociada a una alta concentración de iones. A medida que aumenta la concentración de iones de terbio, la distancia entre ellos disminuye, lo que genera una transferencia de la energía de excitación entre ellos. Esta energía acumulada puede disiparse en algún defecto de la red receptora (sumideros) y ya no contribuye a la emisión de fotones visibles, por lo tanto, disminuye la intensidad de la emisión PL.

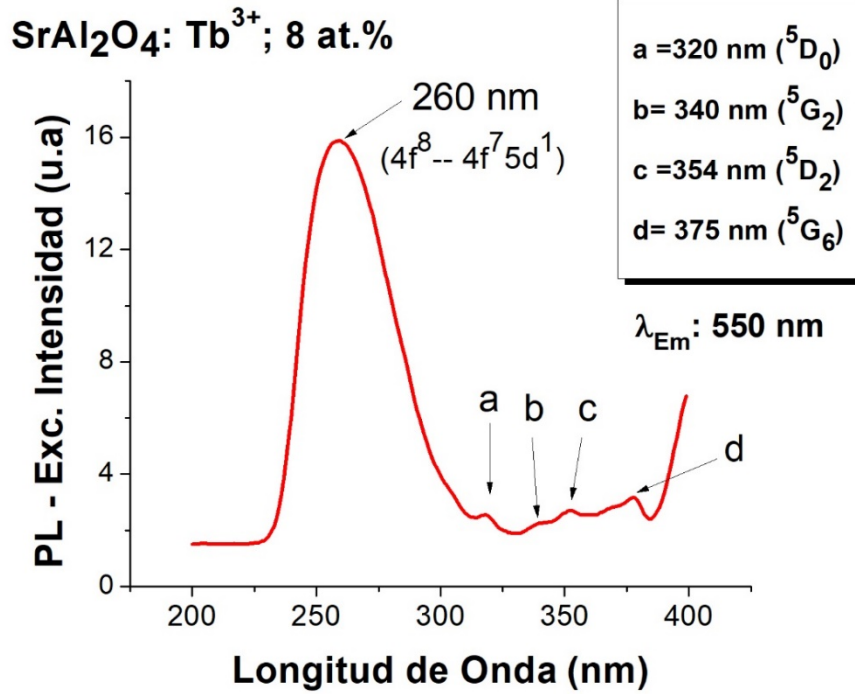


Figura 4.6. Espectro de excitación (PL) para la película de SrAl₂O₄: Tb³⁺ (8 at.%) obtenido por una longitud fija de emisión de 550 nm. Con un máximo en la longitud de excitación en $\lambda_{exc} = 260 \text{ nm}$.

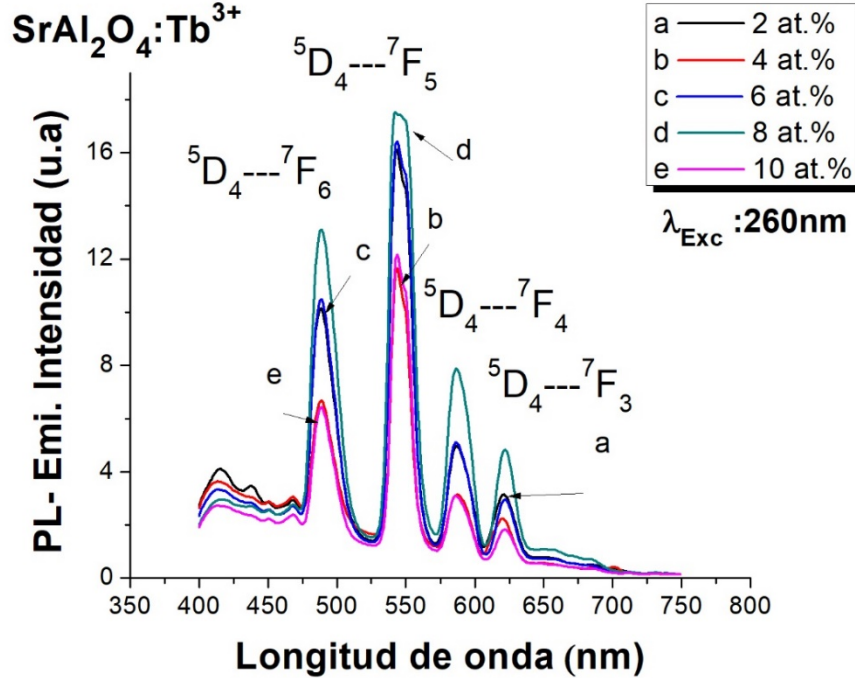


Figura 4.7. Espectros de emisión para las muestras con distintas concentraciones de Tb³⁺ (2, 4, 6, 8 y 10 at.%) en la película de SrAl₂O₄, con $\lambda_{exc} = 260 \text{ nm}$. Se obtiene la mayor emisión para la muestra con 8 at.% de Tb³⁺.

Se conoce que un aumento en la concentración de un ion activador dentro de una cierta red genera un aumento en la intensidad de radiación emitida; esto se debe a un aumento en la eficiencia de absorción. Pero esta conducta solo se aprecia con una cierta concentración crítica de los iones activadores; para concentraciones más altas, la intensidad luminiscente disminuye. La CQ (concentration quenching, disminución de la luminiscencia) depende de una transferencia de energía muy eficiente entre los iones activadores. La transferencia de energía se favorece cuando se acorta la distancia promedio entre los iones activadores. Bajo una transferencia de energía eficiente, la energía de excitación viaja a través de una gran cantidad de activadores antes de disiparse, en forma no radiativa.

Todas las redes tienen una cierta concentración de defectos que pueden actuar como aceptores de la energía de excitación. Estos aceptores pueden relajarse a su estado fundamental mediante emisión de múltiples fonones. En este sentido, actúan como un sumidero de energía o trampas de enfriamiento que promueve la luminiscencia CQ. Por otro lado, la inhibición de la luz también se puede generar sin una migración real de la energía de excitación entre los iones activadores. Esto ocurre cuando la energía de excitación se pierde desde el estado emisor por medio de un mecanismo de relajación cruzada; este mecanismo tiene lugar mediante una transferencia de energía resonante entre dos centros luminiscentes adyacentes idénticos, debido a la estructura específica del nivel de energía de estos centros.

Es importante revelar que, además de la posibilidad de transferencia de energía, una alta concentración de iones activadores puede generar nuevos tipos de centros luminiscentes, como agrupaciones de activadores individuales; esos nuevos centros pueden adquirir un esquema de nivel de energía diferente al de los activadores aislados, que origina nuevas bandas de absorción y emisión. Este es un mecanismo alternativo de CQ para la luminiscencia de los activadores aislados [41, 74].

En la figura 4.8 se muestran varios espectros, para el estudio por cátodoluminiscencia de la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ usando un voltaje de 5 kV, para las distintas concentraciones de dopaje con el ion Tb^{3+} . De igual manera, se puede ver que la mejor emisión es para un dopaje de 8 at.% de Tb^{3+} , y que el efecto CQ ocurre para la película de 10 at.% de Tb^{3+} . En la figura 4.9 se observan los espectros de cátodoluminiscencia para distintos voltajes (2, 4, 6, 8, 10 y 12 kV) para la película de Tb^{3+} al 8 at.%. Se nota que mientras el voltaje aumenta también lo hace la intensidad de emisión en la muestra.

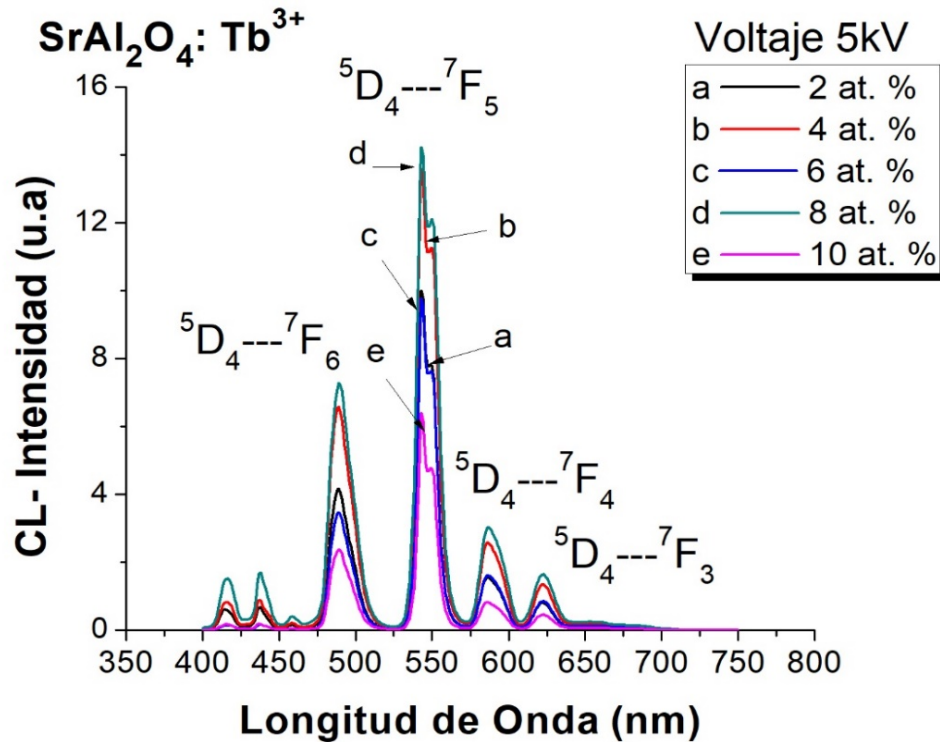


Figura 4.8. Espectros de cátodoluminiscencia para las muestras con distintas concentraciones del ion Tb^{3+} a un voltaje aplicado de 5 kV. La mejor emisión se obtiene, para la concentración de 8 at.% de Tb.

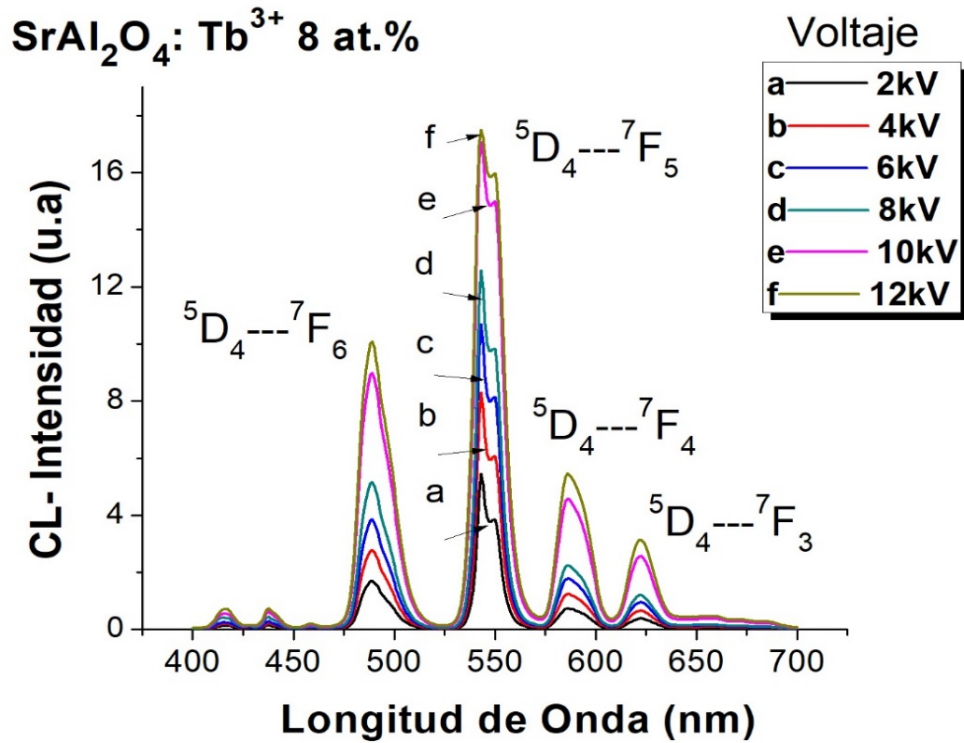


Figura 4.9. Espectros de cátodoluminiscencia para distintos voltajes aplicados a la película con la mejor emisión, 8 at.% de Tb, hasta llegar a un voltaje de 12 kV.

Las siguientes gráficas corresponden a las muestras que contienen Eu³⁺ a 6 at.% en la matriz de SrAl₂O₄ depositadas a 550°C y con un tratamiento térmico de 800°C. La figura 4.10 muestra el espectro de excitación (PL) para una longitud de emisión de 624 nm, que resulta un máximo en la longitud de excitación en 272 nm. La figura 4.11 ilustra el espectro de emisión para la película de SrAl₂O₄: Eu³⁺ a distintas concentraciones del ion europeo. Se observa que la mejor emisión se obtiene a 6 at.%. La concentración CQ ocurre para dopajes mayores a 6 at.%.

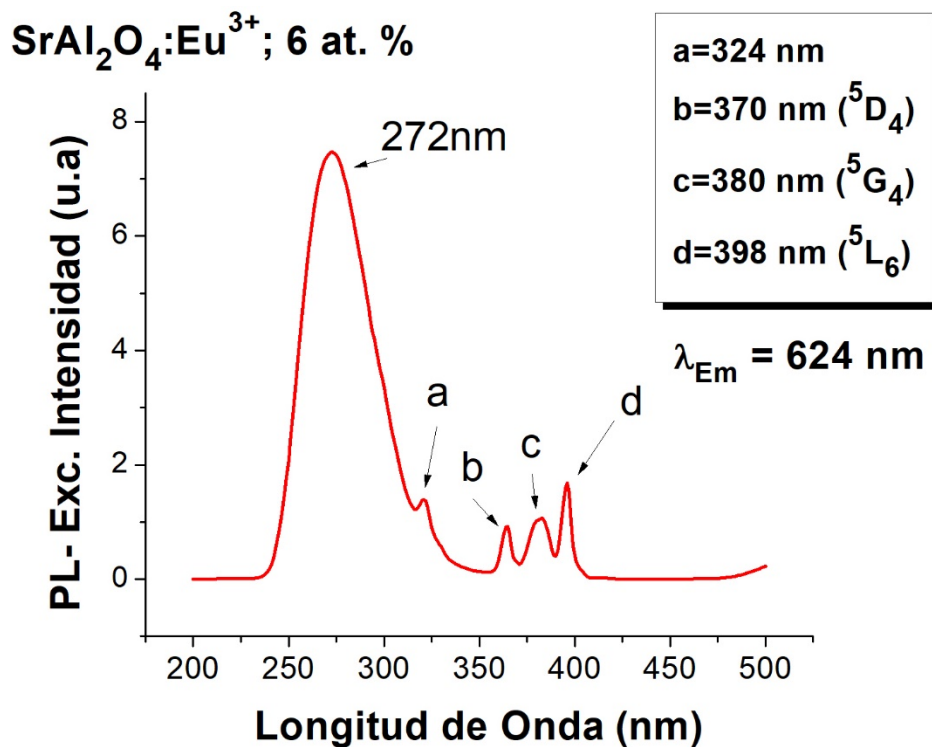


Figura 4.10. Espectro de excitación para la película de SrAl₂O₄: Eu³⁺, con una $\lambda_{em} = 624 \text{ nm}$, obteniendo un máximo en la longitud de excitación en $\lambda_{exc} = 272 \text{ nm}$.

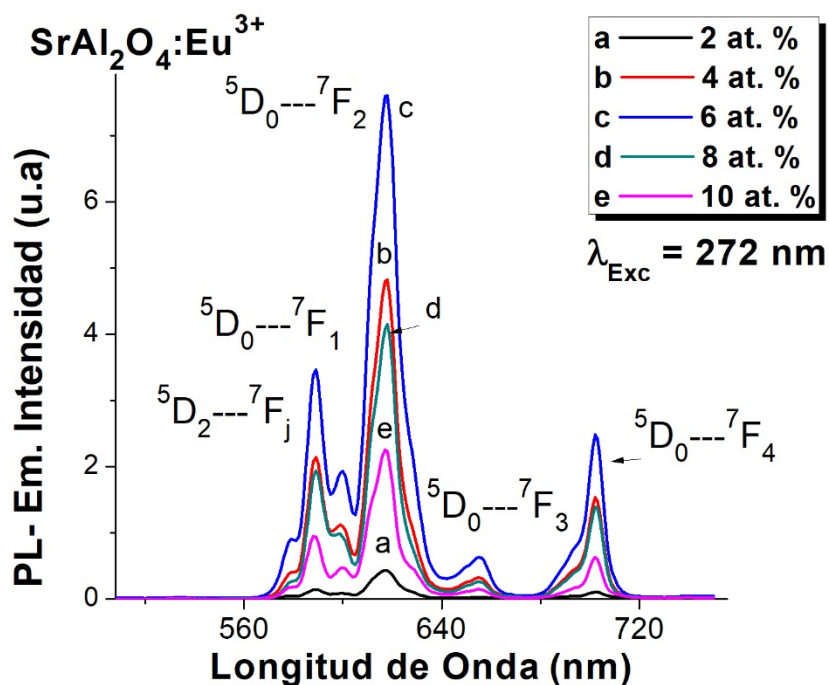


Figura 4.11. Espectros de emisión con $\lambda_{exc} = 272 \text{ nm}$ para las muestras con diferentes concentraciones del ion Eu³⁺.

Las siguientes gráficas muestran los espectros de cátodoluminiscencia (CL) para las muestras dopadas con iones de Eu. En la figura 4.12 se usó un voltaje de 5 kV para las concentraciones de 2, 4, 6, 8 y 10 at.% de Eu, claramente se observa una banda centrada en ~ 516 nm que corresponde al Eu^{2+} , junto con las bandas de transición características del Eu^{3+} . En la figura 4.13 se observa la variación del voltaje (2, 4, 6, 8 y 10 kV) para una concentración de europio 6 at.%. De igual manera, hay una banda ancha centrada en ~ 516 nm que corresponde al Eu^{2+} también se observan las bandas del Eu^{3+} características de este ion. Este es un resultado inesperado debido a que no se realizó un tratamiento térmico oxido-reductor.

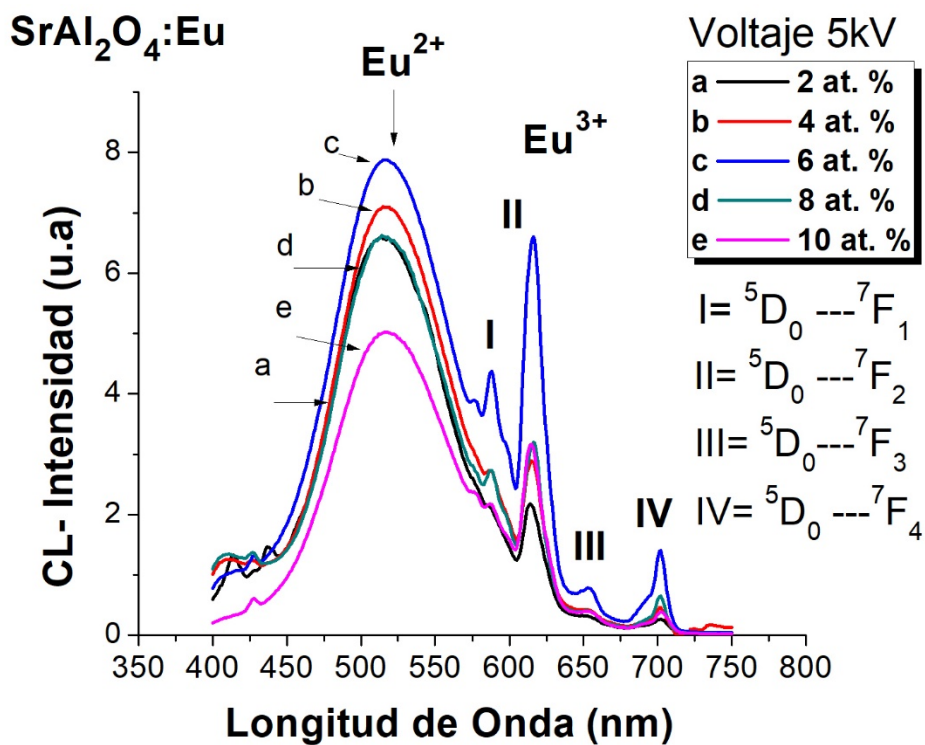


Figura 4.12. Espectros de cátodoluminiscencia para las muestras dopadas a distintas concentraciones del ion Eu, expuestas a un voltaje de aceleración de 5 kV.

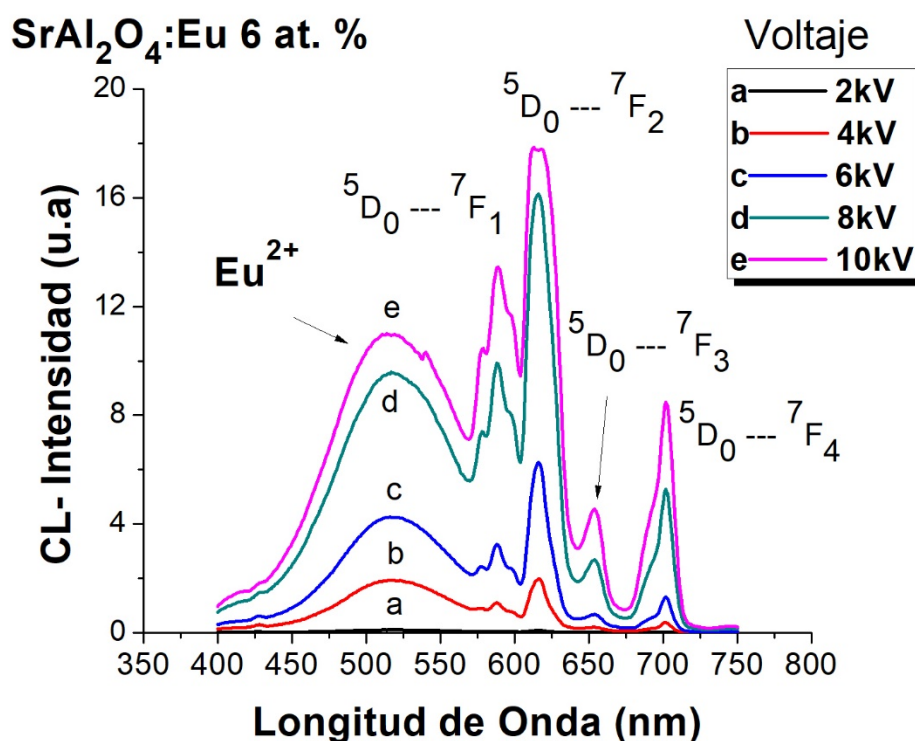


Figura 4.13. Espectros de cátodoluminiscencia para la muestra dopada con una concentración 6 at.% de Eu, usando distintos voltajes de aceleración.

La Figura 4.14 muestra el diagrama de cromaticidad CIE para CL y PL de películas $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$. En este diagrama es posible observar puntos que representan algunos colores: verde-amarillento (punto A), amarillo (punto B) y rojo (punto C); estos tres colores provienen de la misma película, pero excitados por dos métodos diferentes (CL y PL) y diferentes aceleraciones de electrones en el caso de CL.

La excitación de películas $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ con electrones de baja energía en CL produce un color verde amarillento, pero al aumentar el voltaje de aceleración de los electrones hasta 10 kV, las películas emiten un color amarillo. Lo anterior permite el ajuste de color sólo con variaciones de voltaje de aceleración de electrones. Si las películas $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ son excitadas por fotones ultravioletas (PL) el color de emisión es rojo.

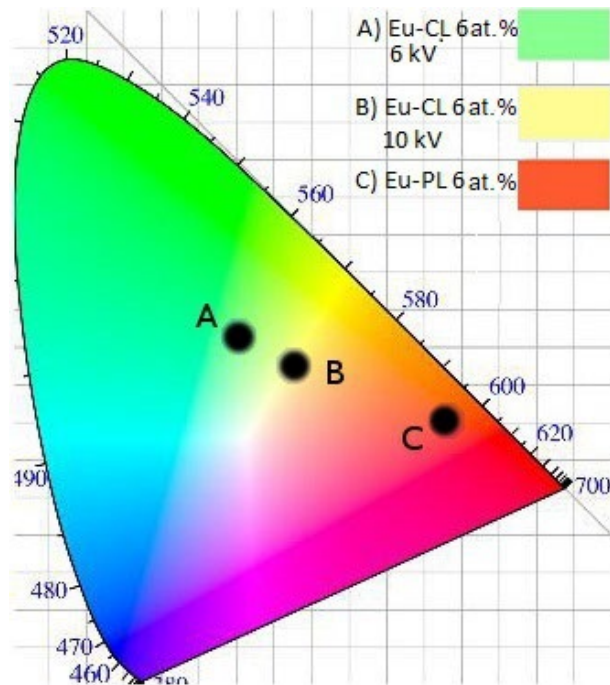


Figura 4.14. Diagrama de cromaticidad CIE para películas $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (6 at. %).
A) y B) electrones acelerados (cátodoluminiscencia-CL) y C) excitadas por fotones (PL).

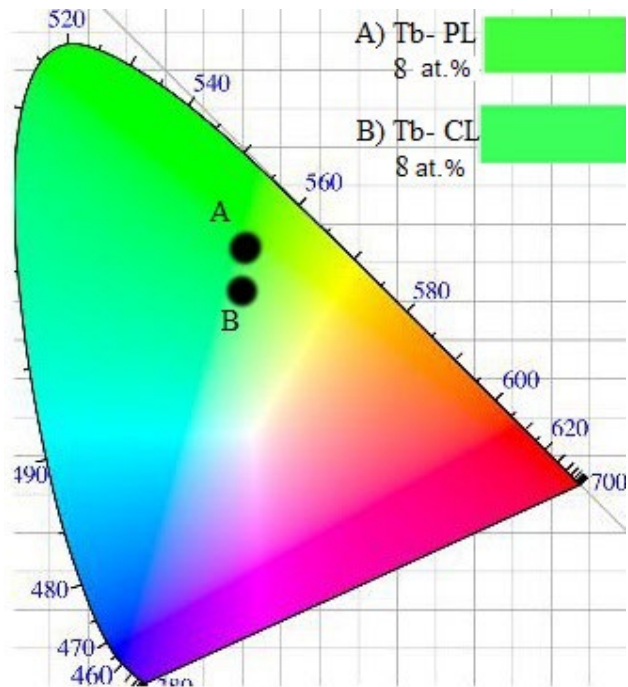


Figura 4.15. Diagrama de cromaticidad CIE para películas $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (8 at. %).
Punto A: electrones excitados por fotones (PL) y punto B excitados por electrones (CL).

La Fig. 4.15 muestra el diagrama cromático para CL y PL a partir de películas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (8 at.%). El color en este diagrama es verde (A y B), las coordenadas de estos puntos en el diagrama cromático son (0.3186, 0.5724), (0.3074, 0.5454), respectivamente. Los cambios en el color de las emisiones PL y CL se deben a la naturaleza del tipo de excitación con la que se está incidiendo.

La Figura 4.16 ilustra las curvas de decaimiento de la luminiscencia para las películas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (6 at.%) y para $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (8 at.%). La curva de decaimiento para la transición $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (542 nm) de iones Tb^{3+} puede ajustarse bien en una función de triple exponencial como:

$$I = A + B_1 \exp(-t/\tau_1) + B_2 \exp(-t/\tau_2) + B_3 \exp(t/\tau_3) \quad 4.0$$

y la curva de decaimiento para la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (624 nm) de iones Eu^{3+} se ajustó a una función exponencial doble como:

$$I = A + B_1 \exp(-t/\tau_1) + B_2 \exp(-t/\tau_2) \quad 4.1$$

En ambos casos I es la intensidad y A, Bn y τ_n son los parámetros de ajuste [75], los valores numéricos de estos parámetros se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Parámetros de ajuste del tiempo de vida para las películas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (8 at.%), $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (6 at.%). Y modelo Kohlrausch para $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (8 at.%) y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (6 at.%).

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$		$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$		$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ Kohlrausch		$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ Kohlrausch	
Valor de los coeficientes	Tiempo de vida (ms)	Valor de los coeficientes	Tiempo de vida (ms)	Valor de los coeficientes		Valor de los coeficientes	
A=1.9		A=0.1		A	1.2	A	0.6
$X^2=1.3$		$X^2=1.1$		C	0	C	0
B ₁ =531.4	$\tau_1=0.04$	B ₁ =303.1	$\tau_1=0.43$	$\Phi(0)$	1.3	$\Phi(0)$	1.2
B ₂ =663.1	$\tau_2=0.59$	B ₂ =762.2	$\tau_2=1.43$				
B ₃ =320.9	$\tau_3=2.1$						

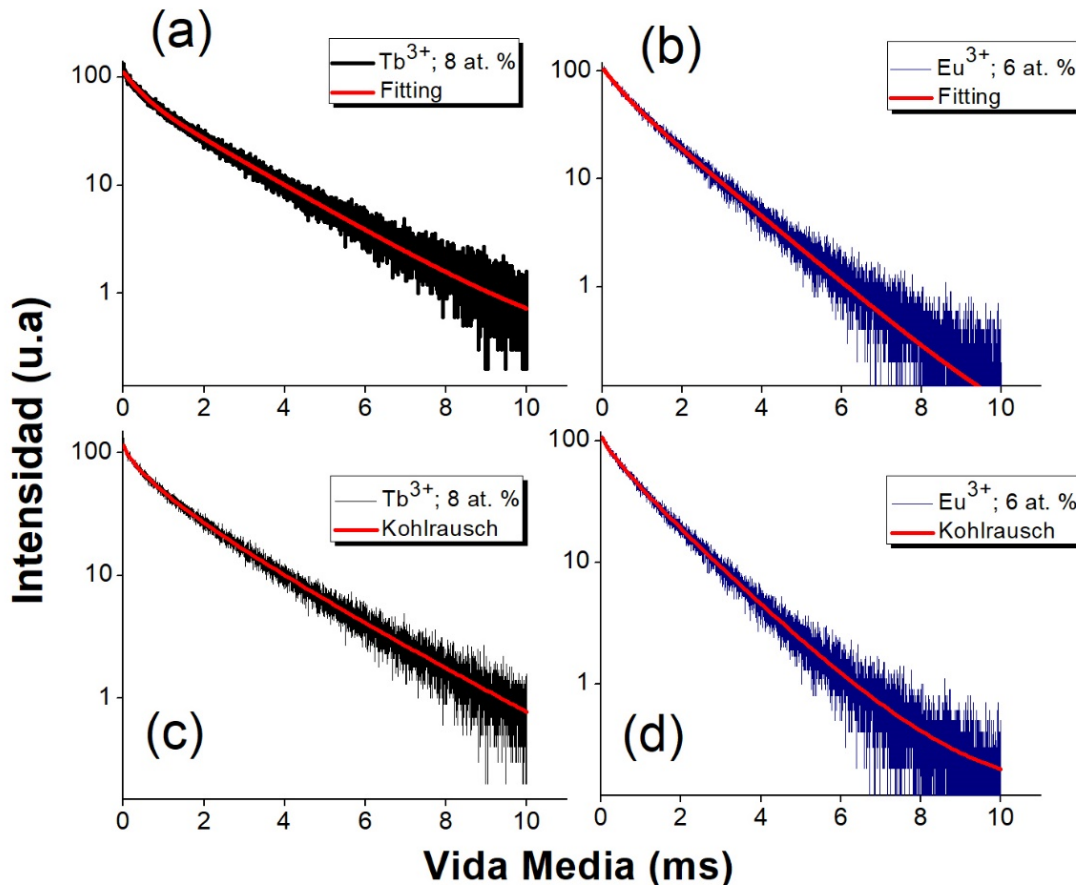


Figura 4.16. Espectros del tiempo de decaimiento para las películas a) SrAl₂O₄: Tb³⁺ (8 at.%), b) SrAl₂O₄: Eu³⁺ (6 at.%), c) modelo de Kohlrausch para Tb³⁺ (8 at.%) y d) modelo de Kohlrausch para Eu³⁺ (6 at.%).

El tiempo de vida promedio (τ_a) se calculó mediante la siguiente ecuación: $\tau_a = [\sum B_i (\tau_i)^2] / [\sum B_i (\tau_i)]$, el tiempo medio de vida para las películas de SrAl₂O₄: Tb³⁺ fue 2.7 ms y 1.9 ms para SrAl₂O₄: Eu³⁺ [75].

Sin embargo, con la información presente es difícil dar una explicación, desde el punto de vista físico, del ajuste de la curva de decaimiento con tres exponenciales. Frecuentemente los activadores luminiscentes excitados están en un ambiente no homogéneo y que pueden inducir a decaimientos de la luminiscencia de forma compleja (multi-exponencial).

Otro enfoque para resolver el comportamiento multi-exponencial del decaimiento PL es a través de la función Kohlrausch (o modelo exponencial

estirado); se sabe que esta función Kohlrausch [76] describe bien la disminución de la luminiscencia de varias clases de sistemas, tales como los sólidos inorgánicos ordenados y desordenados de los semiconductores [77], y se expresa matemáticamente como:

$$\Phi(t) = \Phi(0)\exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \quad 4.2$$

En la situación más simple, donde la separación entre el ion activador y los sitios de interacción se distribuyen regularmente, la función de disminución total se calcula mediante la integración de la ecuación diferencial que explica la evolución temporal del estado excitado y la suma en todos los sitios [76], como:

$$\Phi(t) = \Phi(0)\exp\left[-\frac{(1+c)t}{\tau} - a\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}\right] \quad 4.3$$

Donde a representa el parámetro de interacción entre los iones activadores y la red receptora suponiendo una interacción dipolo-dipolo. Las curvas de decaimiento de la luminiscencia para las películas $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ (8 at.%) y $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (6 at.%) se obtuvieron mediante el modelo exponencial estirado y se presentan en las figuras 4.16c y 4.16d, respectivamente. Los valores numéricos de los ajustes para los tiempos de vida media por medio de este modelo, se presentan en la tabla 4.5. Los valores de los tiempos de vida media PL para iones Tb^{3+} y Eu^{3+} , obtenidos con el modelo Kohlrausch, son similares a los promedios de tiempo obtenidos en las figuras 4.15a y 4.15b (ver tabla 4.5) considerando un comportamiento multi-exponencial. En el caso de las películas $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ ($\tau = 3.4$ ms) resultado con base a la aproximación Kohlrausch, indica una fuerte interacción entre los iones Tb^{3+} y los iones de la red huésped.

En general, el decaimiento no exponencial único se debe a inhomogeneidades inherentes en la vecindad de los iones de Tb^{3+} , estos pueden ser probablemente conjuntos de iones Tb^{3+} o iones Tb^{3+} separados no distribuidos homogéneamente [74]. Probablemente, la incorporación de iones Tb^{3+} en diferentes sitios espectroscópicos da lugar a cambios en los tiempos

de vida, lo que provoca la necesidad de ajustar la curva con varias exponenciales.

Para el caso de las películas $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$, el tiempo de vida ($\tau = 1.7$ ms) obtenido por la función Kohlrausch, es muy similar al obtenido al ajustar con dos exponenciales ($\tau = 1.9$ ms). En este caso, el parámetro (a) que indica la interacción de los iones Eu^{3+} con la red cristalina de la matriz es menor en comparación con el de los iones Tb^{3+} (ver tabla 4.5). Aquí es importante tener en cuenta que estas películas muestran la presencia simultánea de iones Eu^{2+} y Eu^{3+} como lo indican los resultados de XPS. Probablemente el ajuste con dos exponenciales se asocia con la presencia de estos dos tipos de iones.

Los siguientes resultados muestran la combinación de ambos iones (europio y terbio) en la película de SrAl_2O_4 , con concentraciones de europio 2 y 3 at.% y para terbio 4 y 8 at.%.

La figura 4.17 muestra el difractograma de la matriz utilizada en esta tesis con los iones europio (2 at.%) y terbio (4 at.%) juntos, de igual manera depositadas a 550°C y con un tratamiento térmico de 800°C por 16 horas. Se puede observar la estructura cristalina monoclinica con grupo espacial de $P2_1$, de acuerdo a la carta cristalográfica 01-074-0794, los parámetros de red son $a = 8.447 \text{ \AA}$, $b = 8.816 \text{ \AA}$, $c = 5.163 \text{ \AA}$ y $\beta = 93.42^\circ$. Los índices de Miller de nuevo corresponden a $(\bar{1}11)$, (120) , $(\bar{2}11)$, (220) , (211) , (031) , $(\bar{2}31)$, (240) y (213) . Los picos más intensos están centrados en $2\theta = 20.0^\circ$, 29.85° y 35.20° , y con menos intensidad están en 22.50° , 33.50° y 41.0° , aproximadamente.

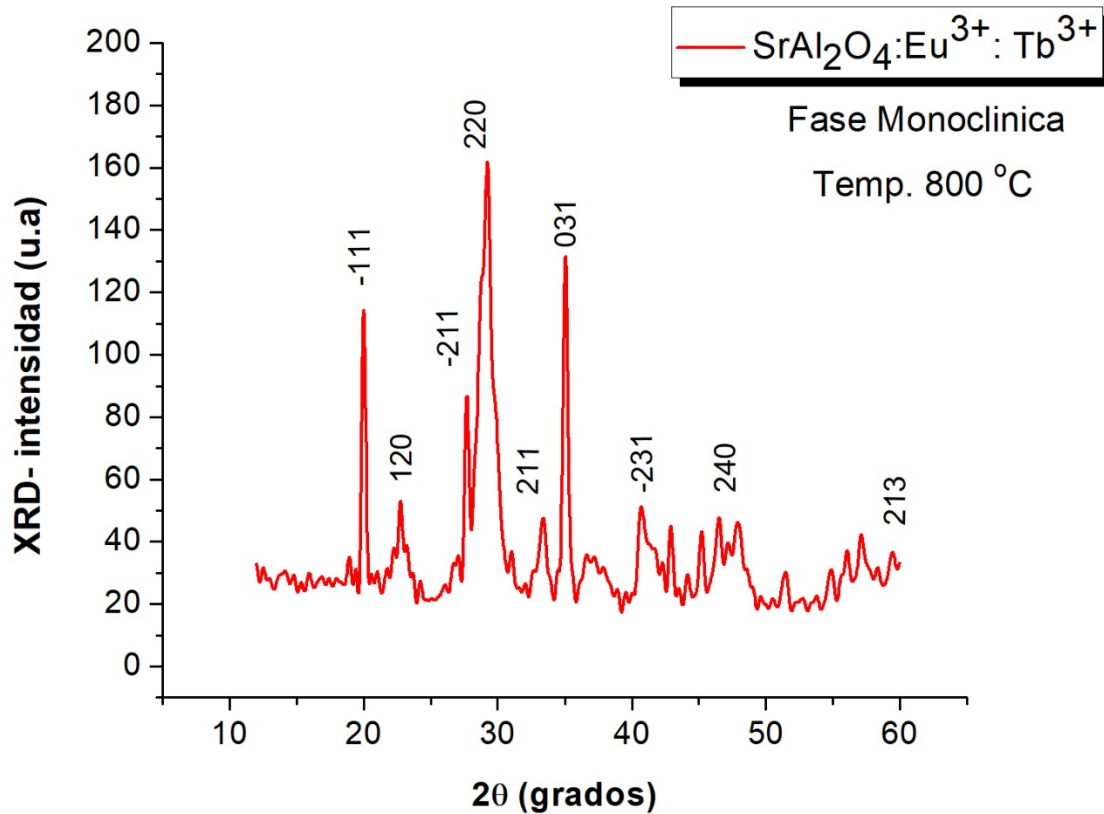


Figura 4.17. Espectro de difracción de rayos-X de la película de SrAl₂O₄: Eu³⁺ (2 at.%): Tb³⁺ (4 at.%), con fase monoclinica y grupo espacial P2₁.

En la figura 4.18 se observan las micrografías de la película de SrAl₂O₄ dopada con europio y terbio. En las imágenes se ve un cambio en la superficie de las películas y de acuerdo a las figuras 4.2 y 4.3, la formación de los cúmulos ya no es tan esférica y tiene huecos, por lo tanto, la superficie es irregular. El tamaño de los cúmulos va desde los 3 a 5 μm, muy similar a las micrografías de las figuras 4.2 y 4.3. En las micrografías c) y d) se observa una superficie con fracturas y pequeñas partículas encima de los cúmulos irregulares.

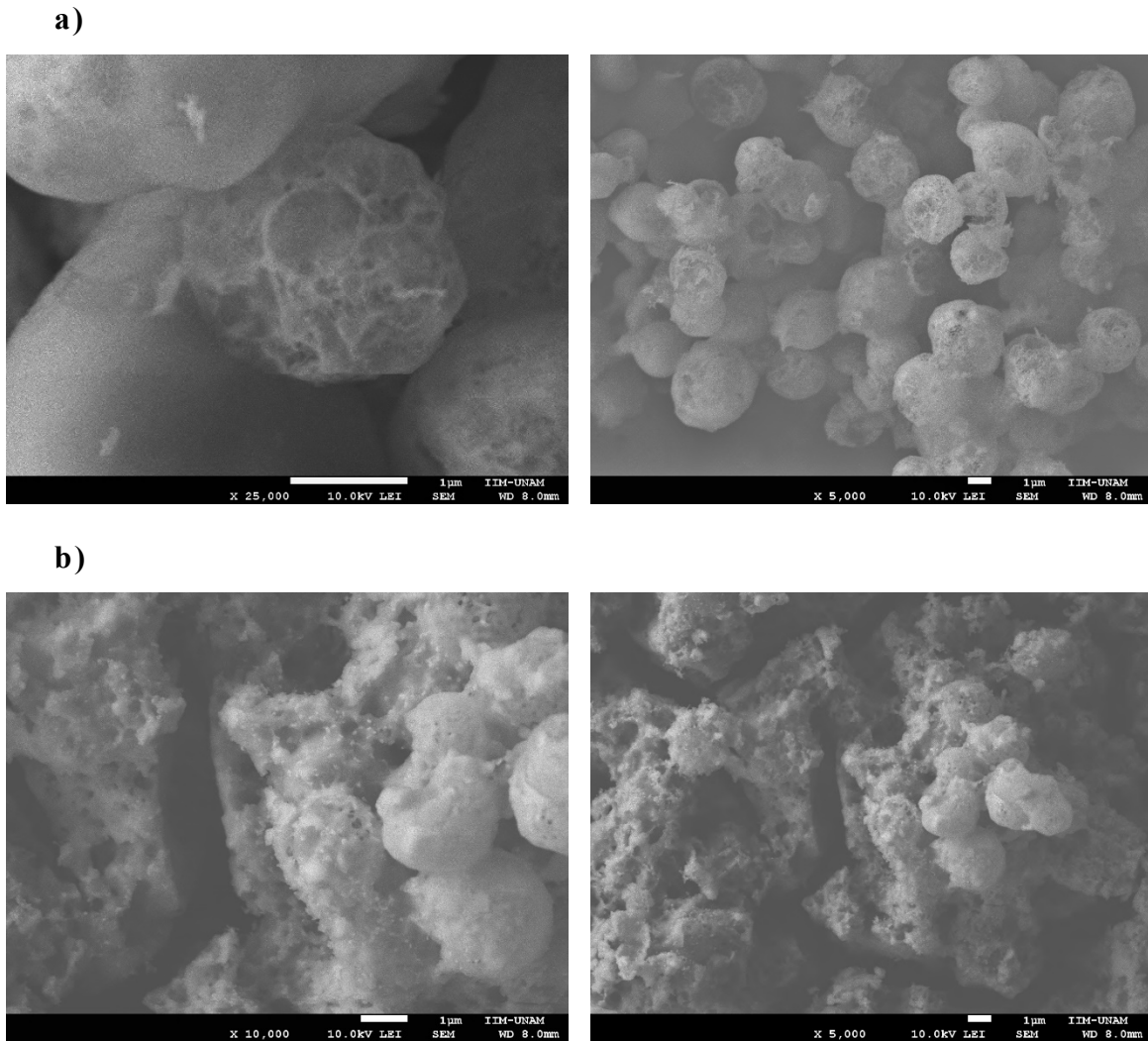


Figura 4.18. Micrografías de las películas de SrAl_2O_4 con iones de europio (Eu^{3+}) y terbio (Tb^{3+}), **a)** para una concentración de europio de 3 at.% y terbio de 8 at.%, **b)** europio 2 at.% y terbio 4 at.%.

La tabla 4.6 muestra las composiciones elementales, realizadas por EDS de las películas de aluminato de estroncio con europio y terbio. Se observan las concentraciones para el oxígeno, aluminio, estroncio, europio y terbio para ambas películas de aluminato de estroncio. Las concentraciones no varían demasiado para ambas películas, excepto en la concentración de terbio (8 y 4 at.% en la solución precursora) se tienen porcentajes de 2.7 y 1.6, respectivamente.

Tabla 4.6. Concentración en at.% de la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}: \text{Tb}^{3+}$ a diferentes porcentajes.

	Porcentaje atómico 0.5 %				
	O	Al	Sr	Eu	Tb
Eu 3 at.%, Tb 8 at.%	57.4	25.1	14.5	0.3	2.7
Eu 2 at.%, Tb 4 at.%	58.2	24.8	15.2	0.2	1.6

La figura 4.19 muestra los espectros de excitación para PL de la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}: \text{Eu}^{3+}$, las concentraciones de los dopantes que se manejaron en este caso, fueron Eu^{3+} con un 6 at.% y Tb^{3+} fue un 8 at.%, las óptimas que se obtuvieron al incorporar los iones por separado en la matriz de aluminato de estroncio. Se aprecia que al excitar con las longitudes de onda de emisión en 440 nm (azul), 545 nm (verde) y 615 nm (rojo), se observan varios picos intensos, pero las tres longitudes de onda no se cruzan lo suficiente para obtener un color cercano al blanco.

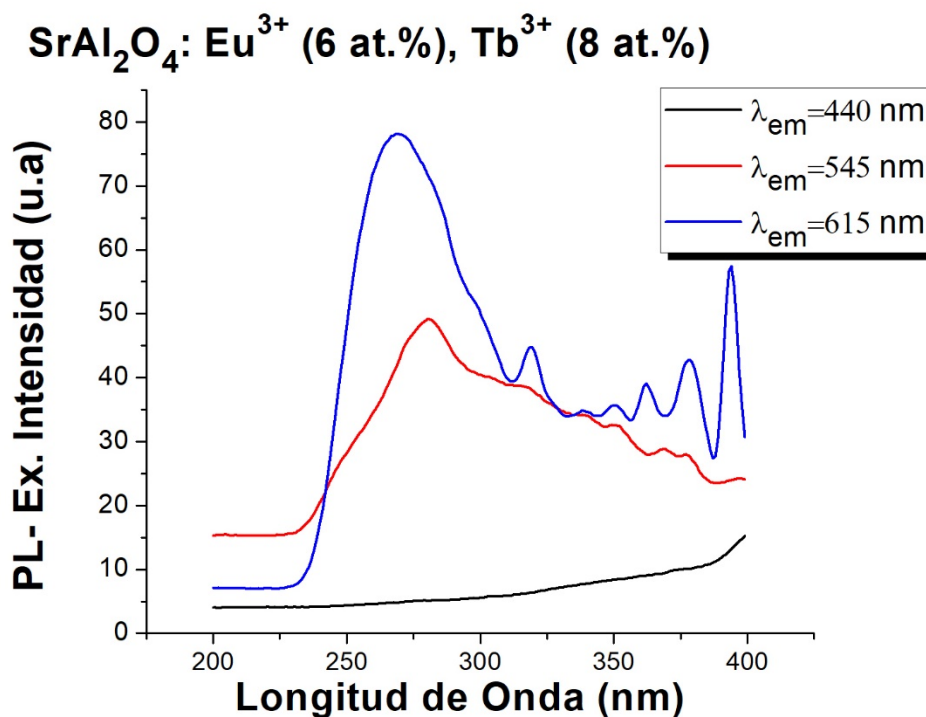


Figura 4.19. Espectro de PL-excitación para la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ (8 at.%) $:\text{Eu}^{3+}$ (6 at.%). Para distintas longitudes de emisión.

De acuerdo a lo anterior, se llevaron a cabo una variación de concentraciones para obtener el color blanco. La figura 4.20 muestra el espectro de excitación de PL para las nuevas concentraciones en solución de los iones de europio y terbio con 3 y 8 at.%, respectivamente. Los espectros de la figura 4.20 muestran una longitud de onda de 286 nm, donde se cruzan las longitudes de onda de 420 (azul), 544 (verde) y 616 nm (roja). De acuerdo a trabajos anteriores, se ha visto que la intersección de las longitudes de onda de los iones da buenos resultados para obtener el color blanco [78].

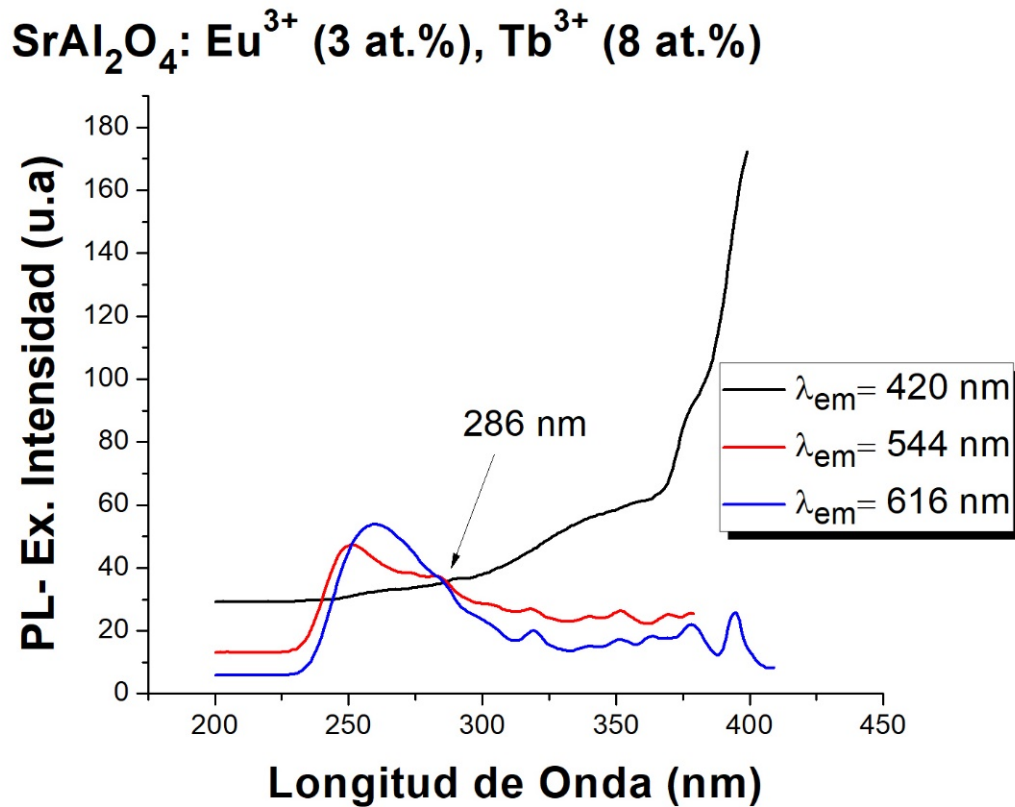


Figura 4.20. Espectro de excitación-PL, para la película de SrAl₂O₄: Tb³⁺ (8 at.%) : Eu³⁺ (3 at.%). Para distintas longitudes de emisión.

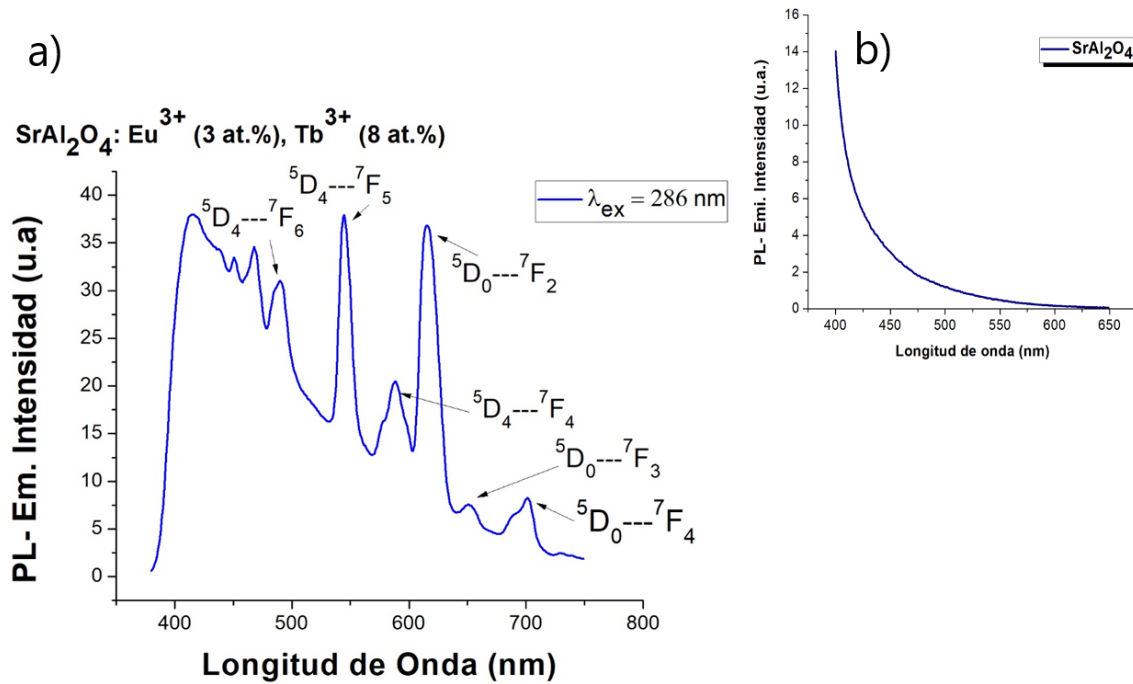


Figura 4.21. Espectro de emisión PL para la película de a) $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (3 at.%) y Tb^{3+} (8 at.%), con una longitud de excitación de 286 nm, b) Espectro de emisión para la matriz de SrAl_2O_4 con una excitación de 250 nm.

En la figura 4.21a se puede ver el espectro de emisión de PL para las concentraciones de 3 y 8 at.% de europio y terbio. El espectro muestra las transiciones de terbio y europio que son $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_4$. Las combinaciones de estos dos iones dan un color azulado, como se observa en la figura 4.22, con un diagrama cromático donde se ve un acercamiento al blanco. Las coordenadas del color azul en el diagrama son $X = 0.29$, $Y = 0.28$. La figura 4.21b muestra el espectro de emisión de la matriz con una longitud de onda de 250 nm de excitación.

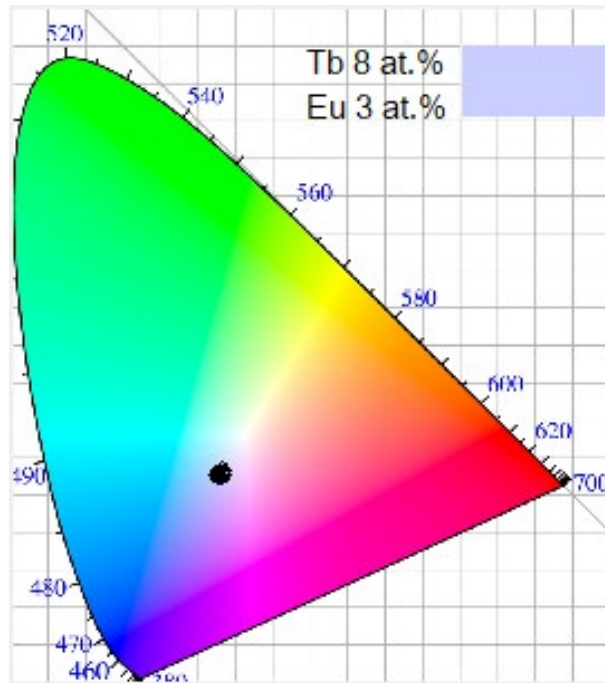


Figura 4.22. Diagrama cromático de europio (3 at.%) y terbio (8 at.%) en la matriz de aluminato de estroncio.

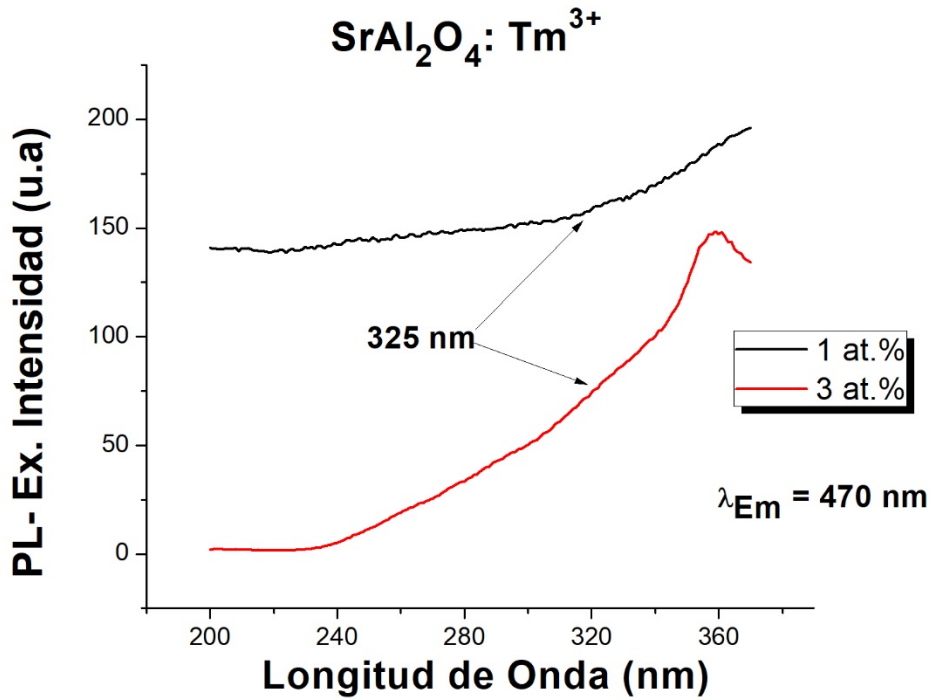


Figura 4.23. Espectro de excitación para PL, para una longitud de onda de emisión en 470 nm.

Los siguientes espectros muestran un color aproximado al blanco, agregando un dopante más (Tm^{3+}) en la matriz de aluminato de estroncio. La figura 4.23 muestra los espectros de excitación con el ion tulio a dos concentraciones distintas (1 y 3 at.%).

De acuerdo al espectro de excitación para las dos concentraciones de tulio, se decidió excitar con una longitud de onda de 325 nm para observar si presentaba el fenómeno de up-conversión (la energía emitida de la muestra es mayor que la energía que se le hace incidir) [79]. Al obtener el espectro de emisión para el tulio con la longitud de excitación de 325 nm (figura 4.24) se observa una de las transiciones características del tulio: $^1G_4-^3H_6$ que corresponde a las longitudes de onda 470 y 480 nm.

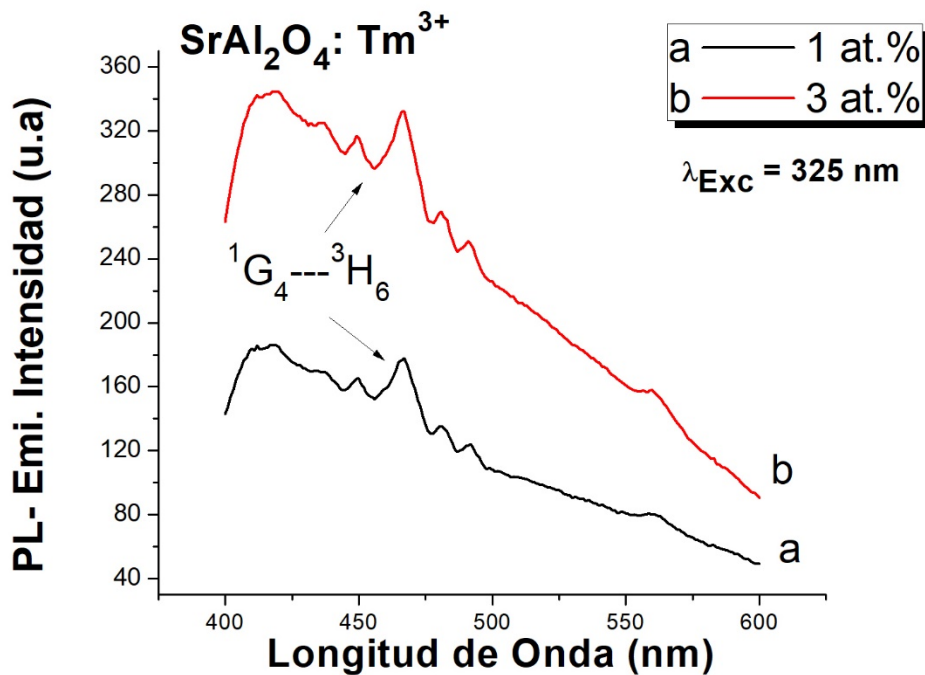


Figura 4.24. Espectros de emisión PL, para las películas de $SrAl_2O_4: Tm^{3+}$ a una concentración de 1 y 3 at.%.

La figura 4.25 muestra el diagrama cromático del espectro de emisión (PL) para el tulio. Como se observa, es un azul muy cercano a la región del blanco. Los valores de X y Y son: 0.209 y 0.293 para el tulio a 1 at.%, y X=

0.207 y $Y = 0.298$ para 3 at.%. De acuerdo a lo anterior, los dos colores son muy parecidos.

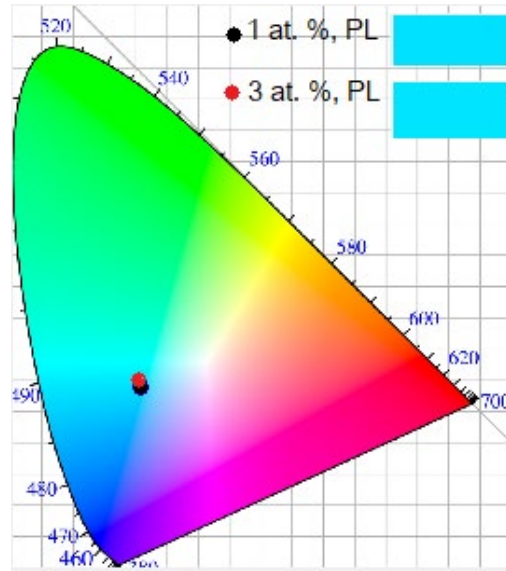


Figura 4.25. Diagrama cromático de las películas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tm}^{3+}$, con una concentración de 1 y 3 at.%.

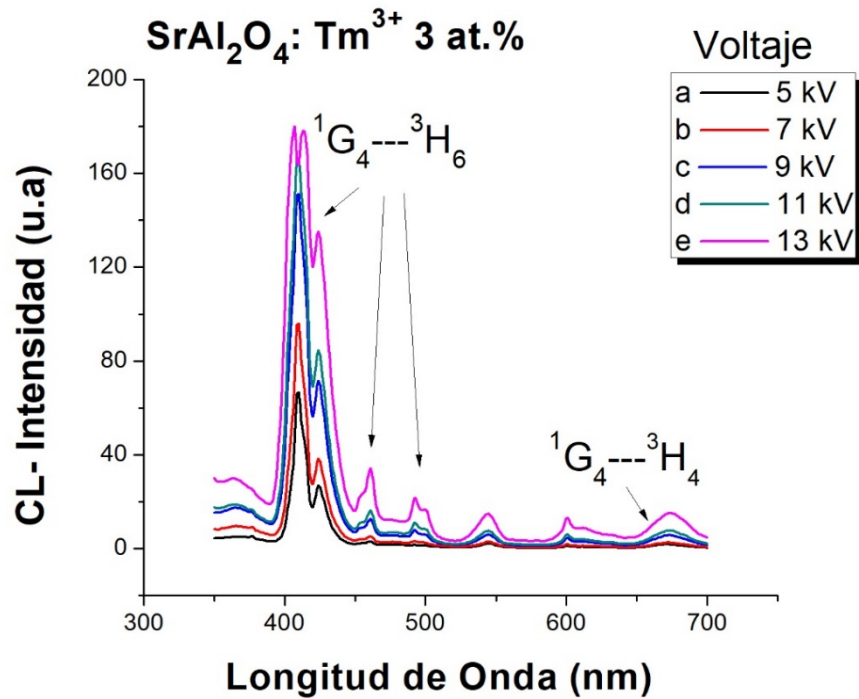


Figura 4.26. Espectros de cátodoluminiscencia con variación de voltaje, para la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tm}^{3+}$ a 3 at.%.

Como la variación del color no fue muy drástica para las concentraciones del tulio, se tomó la de mayor concentración (3 at.%) para los estudios de catodoluminiscencia. La figura 4.26 muestra el espectro de CL, con una variación de voltaje de 5 a 13 kV. Se observa que para el voltaje de 13 kV ya hay una saturación, lo que indica que se llegó al efecto de CQ (concentration quenching). Las transiciones electrónicas que se pueden ver son $^1G_4-^3H_6$ y $^1G_4-^3H_4$.

La figura 4.27 muestra el diagrama cromático del espectro de CL, para los valores de 5 kV (menor voltaje) y 11 kV (voltaje óptimo) a una concentración de 3 at.% de tulio. Se observa un color violeta muy intenso. La figura 4.28 muestra los espectros de excitación para la película de $SrAl_2O_4$ con los tres iones terbio (8 at.%), europio (1 at.%) y tulio (3 at.%). En este caso las longitudes de onda son: 470, 545 y 615 nm.

De la figura 4.28, se tomó la longitud de onda centrada en 252 nm para el espectro de emisión de la figura 4.29. Este espectro corresponde a la contribución de los tres iones en la matriz de aluminato de estroncio. Las transiciones de los tres iones son: $^1G_4-^3H_6$, $^5D_4-^7F_5$, $^5D_4-^7F_4$, $^5D_0-^7F_2$ y $^1G_4-^3H_4$. En este caso, no se ha logrado obtener la intersección de las longitudes de onda, por lo cual se decidió trabajar con la longitud de onda de 252 nm, que es el empalme de dos longitudes de onda (470 y 545 nm).

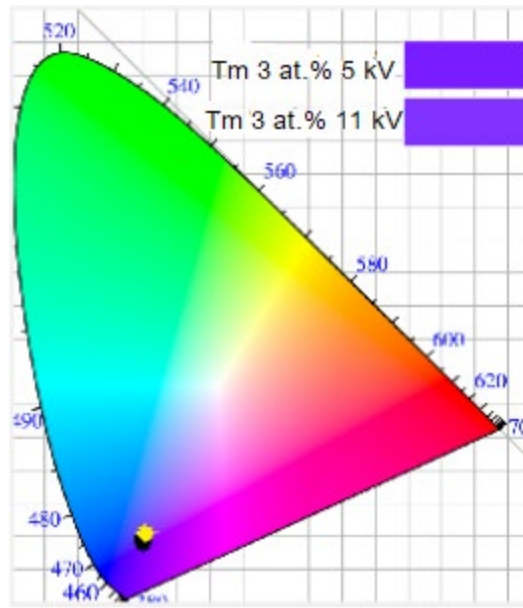


Figura 4.27. Diagrama cromático de CL para la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tm}^{3+}$ al 3 at.%, con una variación de voltaje de 5 y 11 kV.

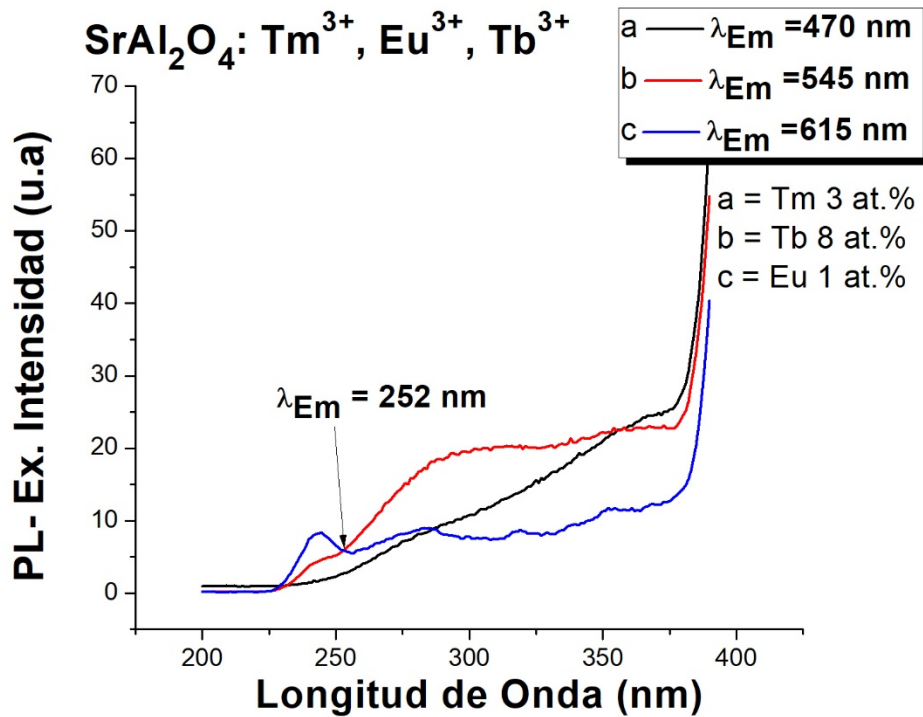


Figura 4.28. Espectros de excitación (PL). Para una película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tm}^{3+}: \text{Tb}^{3+}: \text{Eu}^{3+}$.

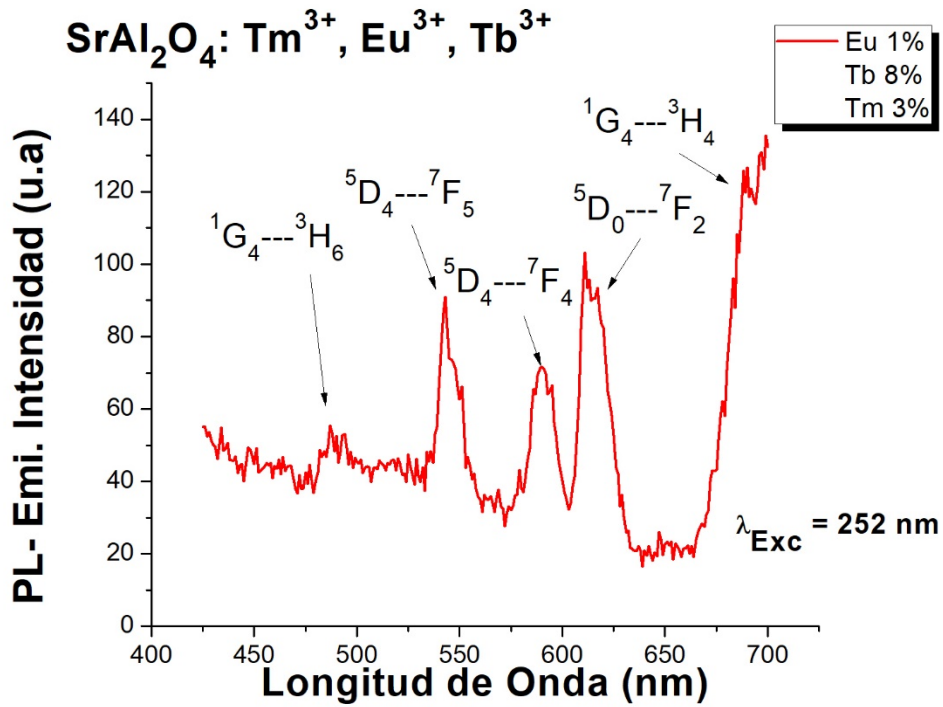


Figura 4.29. Espectro de emisión de PL para la película de SrAl₂O₄: Tm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺.

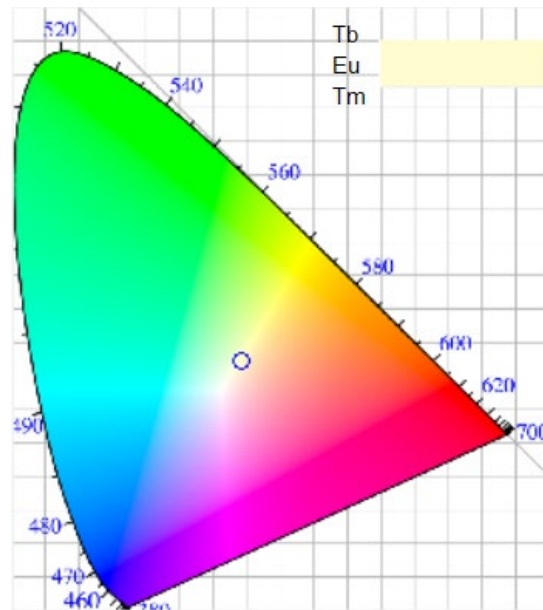


Figura 4.30. Diagrama cromático de la película de SrAl₂O₄ con los iones Eu³⁺, Tb³⁺ y Tm³⁺ con las concentraciones 1, 8 y 3 at.%, respectivamente.

El espectro de emisión (figura 4.29) fue excitado con la longitud de onda de 252 nm para obtener el diagrama cromático de la película de aluminato de estroncio con los tres iones y se obtiene un color más cercano al blanco (figura 4.30). El diagrama cromático se acerca al blanco, con las coordenadas $X=0.36$ y $Y=0.37$.

La figura 4.31 muestra el tiempo de vida, respecto a la película de aluminato de estroncio con los iones de europio (3 at.%) y terbio (8 at.%) juntos. El tiempo de vida se calculó de acuerdo a la ecuación $\tau_a = [\sum B_i (\tau_i)^2] / [\sum B_i (\tau_i)]$, donde resulto un valor de 2.06 ms. En la figura 4.32 se tiene el tiempo de vida para una película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tm}^{3+}$ con 3 at. % de concentración del ion, en este caso el tiempo de vida es de 2.51 ms. La figura 4.33 muestra el tiempo de vida para la película de aluminato de estroncio con los tres iones (europio, terbio y tulio), el tiempo de vida para este caso es de 1.66 ms.

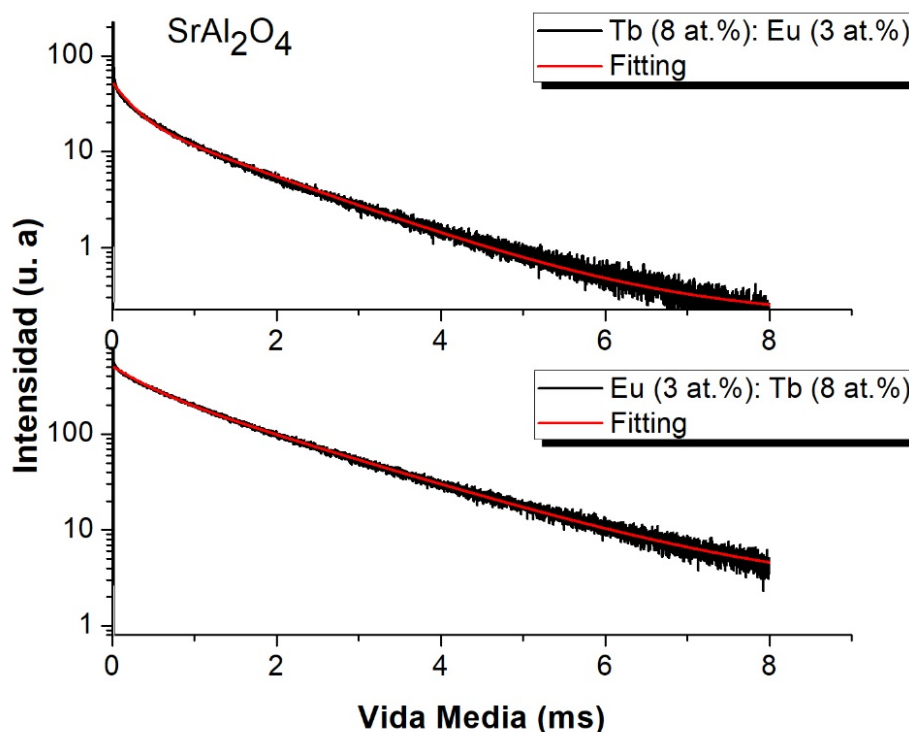


Figura 4.31. Tiempo de vida para la película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (3 at.%), Tb^{3+} (8 at.%).

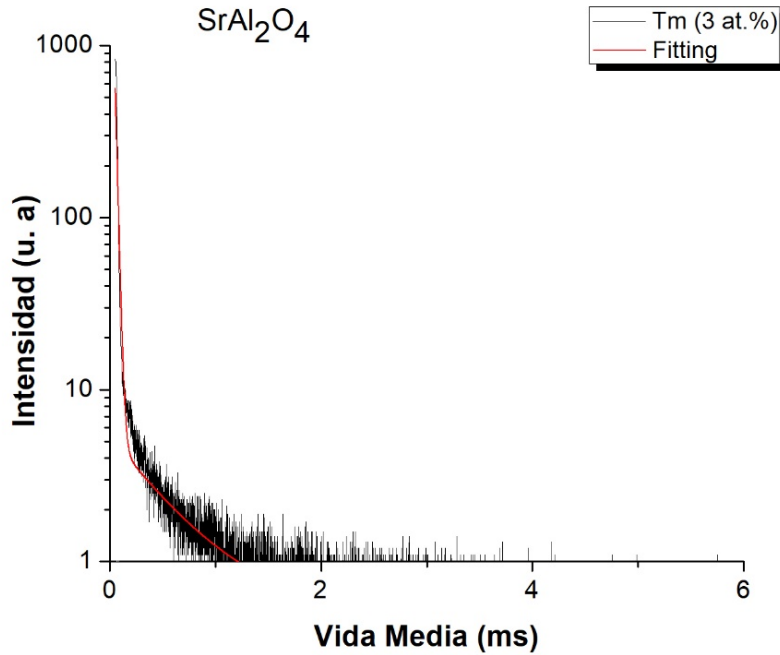


Figura 4.32. Tiempo de vida para la película de SrAl₂O₄: Tm³⁺ (3 at.%).

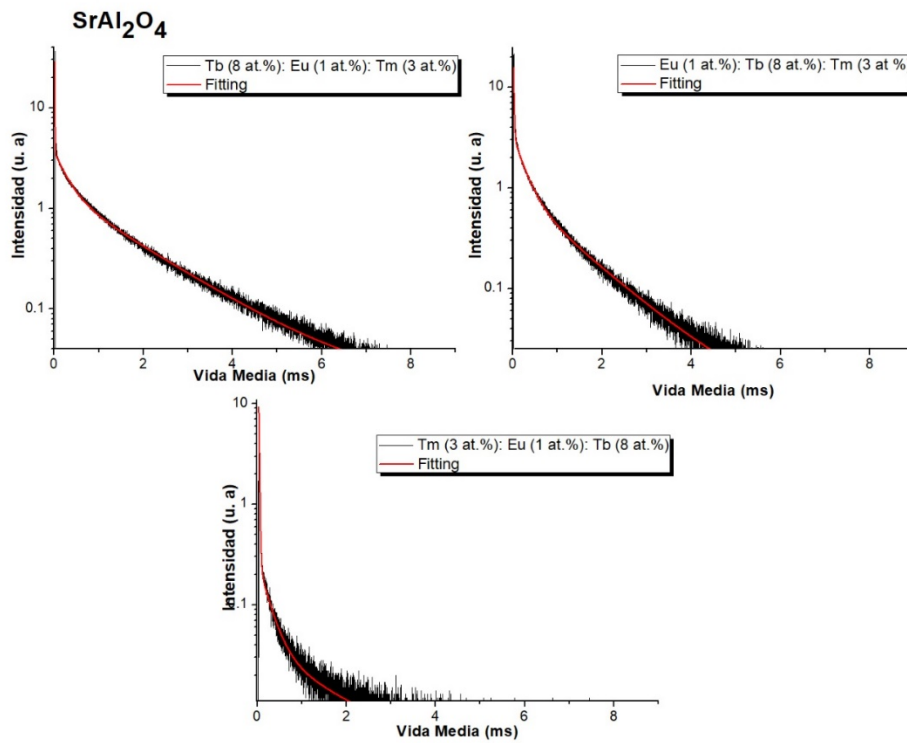


Figura 4.33. Tiempo de vida para la película de SrAl₂O₄: Eu³⁺ (1 at.%), Tb³⁺ (8 at.%), Tm³⁺ (3 at.%).

Las siguientes fotografías muestran los colores de las películas de SrAl_2O_4 con europio, terbio y tulio, tomadas con una cámara mientras eran irradiadas con fuente de UV y cátodoluminiscencia.

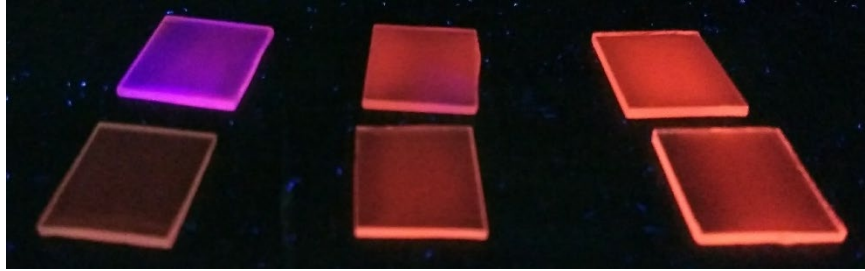


Figura 4.34. Fotografía tomada de las películas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ a distintas concentraciones (2, 4, 6, 8 y 10 at.%). Excitadas por luz ultravioleta con una longitud de onda en 250 nm.



Figura 4.35. Fotografía tomada a las películas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ con las concentraciones de 4, 6 y 8 at.%, respectivamente. Excitadas por luz ultravioleta con una longitud de onda en 250 nm.

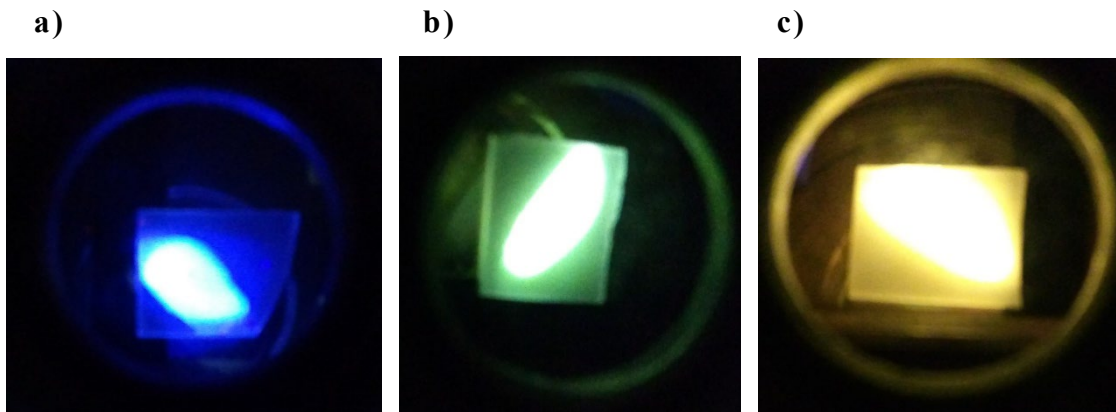


Figura 4.36. Fotografía tomada a las películas de SrAl_2O_4 excitadas por CL, **a)** $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tm}^{3+}$ (3 at.%), **b)** $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ (8 at.%) y **c)** $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (6 at.%).

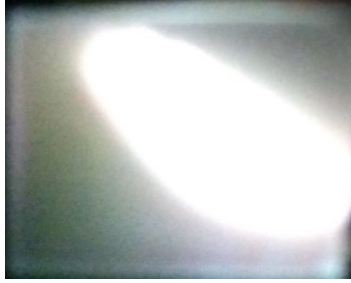


Figura 4.37. Fotografía de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tm}^{3+}$ (3 at.%), Tb^{3+} (8 at.%), Eu^{3+} (1 at.%).
Excitada por CL.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

Capítulo V. Conclusiones

Las películas de SrAl_2O_4 , $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ se depositaron con éxito por el método de rocío pirolítico ultrasónico. Las micrografías SEM mostraron superficies rugosas para todas las películas y en forma de racimos esferoides de 1,5-3 μm de diámetro. Las películas depositadas a 550°C no presentan cristalinidad; por lo que fue necesario hacer un tratamiento térmico a las muestras a 800°C por 16 horas, para obtener la fase monoclinica de SrAl_2O_4 .

Los tamaños de grano (estimados por la fórmula de Scherrer) para las películas SrAl_2O_4 , $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ fueron 24,4, 26,39 y 27,82 nm, respectivamente. Las mediciones de EDS mostraron una estequiometría cercana a la ideal para la matriz de aluminato de estroncio.

Los espectros de emisión de PL para películas $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ exhibieron las bandas típicas correspondientes a las transiciones electrónicas de los iones de terbio; la banda verde centrada en 550 nm y la transición electrónica $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$ fue la más intensa. En esta matriz y a las condiciones de depósito antes mencionadas, se encontró que con el 8% de iones de terbio en la solución por RPU (con un 3% en el interior de las películas medida por EDS) se obtiene el valor óptimo que proporciona la máxima intensidad de emisión de PL y CL. Los espectros de emisión de PL para las películas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ mostraron bandas correspondientes a las transiciones electrónicas de iones de europio. La banda en 624 nm fue la que mostró la más alta intensidad y con la transición electrónica: $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$.

El fenómeno de inhibición se observó para las concentraciones mayores a 8 at.% para el ion terbio y en el caso de europio se vio con porcentajes mayores a 6 at.% del ion. Además, se observó que a medida que aumentaba el voltaje de aceleración de los electrones, la intensidad de la emisión de CL también aumentaba para ambos dopantes (Eu^{3+} y Tb^{3+}).

Los espectros de emisión de CL para las películas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ exhibieron las bandas de emisión típicas de los iones Eu^{3+} como se mencionó anteriormente para el caso de PL. Además, se observó una banda ancha centrada en ~ 516 nm asociada a los iones Eu^{2+} , la intensidad de esta banda depende de los valores del voltaje de aceleración. Esta variación de intensidad origina que el color verde de película pase a un color amarillo. Por lo tanto, es posible obtener varios colores para el $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}: \text{Eu}^{2+}$, variando la energía de los electrones incidentes. La presencia de Eu^{3+} y Eu^{2+} fue confirmado por mediciones XPS, donde se muestra un porcentaje para Eu^{2+} de 34.5% y para Eu^{3+} de 65.5%. Es notable y sorprendente la reducción de Eu^{3+} a Eu^{2+} sin utilizar una atmósfera reductora intencional durante los tratamientos térmicos. Los diagramas de cromaticidad CIE mostraron la emisión de los distintos colores: verde en películas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$; rojo, verde y amarillo en películas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}: \text{Eu}^{2+}$, respectivamente.

El tiempo de vida media para las películas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ (8 at.%) fue de 2.7 ms y 1.9 ms para las películas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (6 at.%). Se llevó a cabo una comparación entre el método usado para calcular el tiempo de vida media con el método de Kohlrausch, obteniendo valores promedio semejantes para ambos modelos.

Con respecto a las películas de aluminato de estroncio dopadas con ambos iones europio (6 at.%) y terbio (8 at.%), se obtuvo para la difracción de rayos X una estructura monoclinica. En este caso, no se encontró una longitud de onda donde coincidieran los tres espectros (440, 545 y 615 nm).

Para los espectros de PL y CL para la película SrAl_2O_4 con los iones; Eu^{3+} (3 at.%) y Tb^{3+} (8 at.%), se observó una longitud de onda (286 nm) donde coinciden las tres longitudes (420, 544 y 616 nm) lo que origina un color azul con las siguientes coordenadas $X= 0.29$ y $Y= 0.28$. También se obtuvieron las transiciones electrónicas de ambos iones (Eu y Tb).

Por otra parte, se decidió incorporar el ion tulio a las películas que contienen europio y terbio, para obtener una banda más definida para el azul. Los resultados que se obtuvieron al ingresar el Tm^{3+} con las concentraciones de 1 y 3 at.% fue un color violeta, con las coordenadas $X= 0.209$ y $Y= 0.293$ para el porcentaje de 1 at.% de Tm. Y para 3 at. % de tulio se tuvieron las coordenadas: $X= 0.207$ y $Y= 0.298$, lo que sugiere que ambos porcentajes son relativamente parecidos. Con lo anterior, se decidió dopar a la película que ya contenía los iones de europio y terbio con la tierra rara de tulio al 3 at.% obteniendo un color cercano al blanco.

En conclusión, se realizaron con éxito las películas de aluminato de estroncio dopado con europio y terbio, obteniendo la presencia de Eu^{2+} y de Eu^{3+} . Este resultado originó, que una misma película ($SrAl_2O_4: Eu^{3+}$) emitiera colores diferentes (rojo, verde y amarillo), dependiendo si se está excitando con electrones o fotones. Y al combinar ambos iones (Eu^{3+} con 3 at.% y Tb^{3+} con 8 at.%), vemos un color azulado y al ingresar un tercer ion (Tm^{3+} , para obtener bandas más específicas del color azul) a la película que contiene ya los otros dos iones, el color se acerca al blanco con las siguientes coordenadas: $X= 0.36$ y $Y= 0.37$. Por último, estas películas de aluminato de estroncio podrían ser aplicadas a dispositivos que necesiten luz blanca, roja verde y azul, como lámparas y pantallas. Pero sobre todo se pueden escalar las películas de $SrAl_2O_4$ a la industria por el método utilizado y ser aplicadas a grandes áreas.

APÉNDICE

Apéndice A. Propiedades del SrAl_2O_4

El aluminato de estroncio, SrAl_2O_4 , posee una estructura del tipo tridimita (SiO_2) a pesar de que su composición sea del tipo espinela (AB_2X_4). Esto se debe a que el tamaño del catión Sr es demasiado grande (1.18 \AA), lo que impide que se forme la estructura espinela [80]. La estructura tridimita del SrAl_2O_4 se muestra en la figura A.1, la cual está constituida por capas de tetraedros $[\text{AlO}_4]^{5-}$ que comparten los vértices formando anillos de seis miembros.

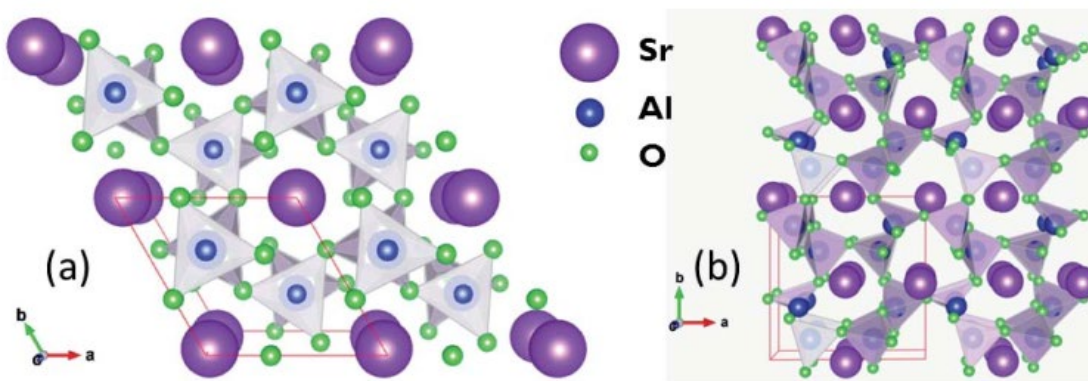


Figura A.1. Estructura del aluminato de estroncio (SrAl_2O_4), (a) Estructura Hexagonal, (b) Estructura Monoclínica.

Además, los cationes Sr^{2+} se localizan dentro de las cavidades hexagonales de la estructura, por lo que pueden ocupar dos sitios cristalográficos diferentes.

El SrAl_2O_4 , existe en dos formas cristalográficas: Monoclínica y Hexagonal, se sabe que la fase monoclinica tiene un grupo espacial P2_1 y es estable a bajas temperaturas (figura A.1(b)). Mientras que la fase hexagonal (figura A.1(a)), posee un grupo espacial P6_322 y es la fase de altas temperaturas. Se ha estudiado que a temperaturas menores de 650°C se presenta la estructura monoclinica y a temperaturas superiores se encuentra la hexagonal.

Al hablar de la estructura electrónica del aluminato del estroncio, se observa la figura A.2.

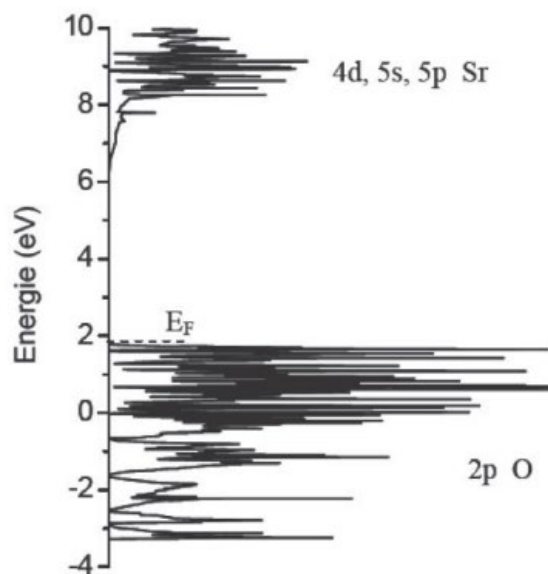


Figura A.2. Estructura electrónica del aluminato de estroncio (SrAl_2O_4).

En la banda de valencia que presenta es debido a los orbitales 2p del oxígeno, en la banda alta de conducción se encuentran los orbitales del aluminio (3s y 3p) y en la parte baja se localizan los del estroncio (4d, 5s y 5p). El ancho de banda (E_G), se ha encontrado experimentalmente, con un valor de 6.6 eV [80].

Apéndice B. Fórmula de Scherrer

La fórmula de Scherrer nos ayuda a conocer el tamaño de grano cristalino del material y está dado por:

$$t = \frac{K\lambda}{B\cos\theta_B} \quad \text{B.1}$$

Donde B es la anchura del pico a la mitad de la intensidad relativa de pico (figura B.1), theta (θ) es el ángulo incidente, λ es la longitud de onda de la radiación $K\alpha$ del cobre y K es una constante: 0.9.

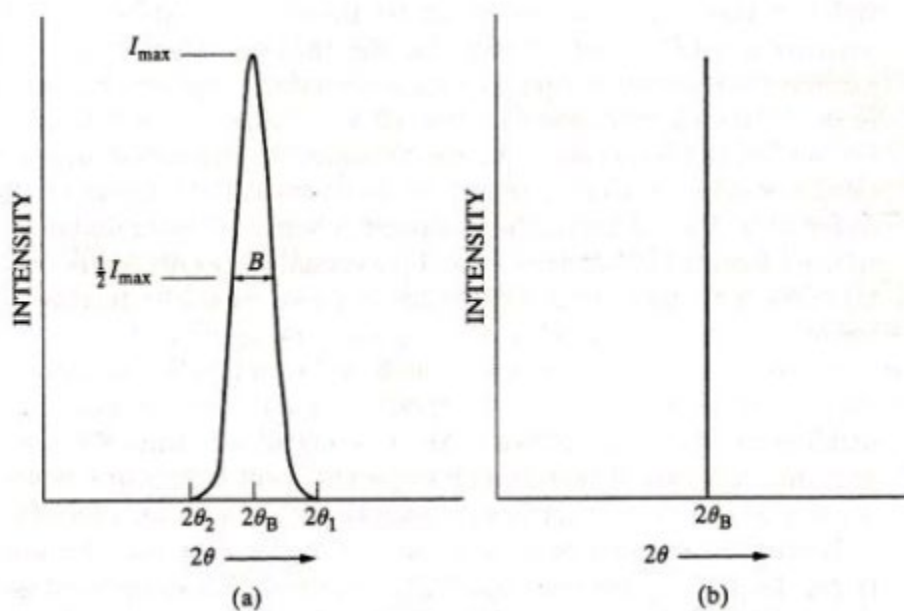


Figura B.1. Ancho de banda e intensidad relativa.

El ancho del pico es importante para conocer el tamaño del cristal, esta característica se debe a que se ha demostrado que el cristal cuando es pequeño, tiene un ensanchamiento mayor en los estudios de difracción, lo que se traduce en una menor linealidad e intensidad de los picos (figura B.2). Este aumento en el ancho del pico se puede deber a las micro-deformaciones, las funciones matemáticas que describen los perfiles de ensanchamiento son las funciones de Gauss y la Cauchy. Se ha demostrado experimentalmente si el ensanchamiento del pico es debido al tamaño del cristal entonces se usa la

función de Cauchy, mientras si el ensanchamiento es debido a las micro-deformaciones se ajusta mejor a la función de Gauss.

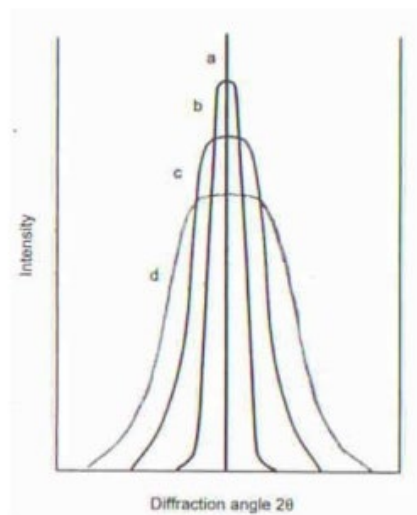


Figura B.2. Muestra el ancho del pico de difracción, a) pico ideal, b) causas instrumentales, c) sobreposición de las micro-deformaciones y tamaño del cristal, d) combinaciones del inciso b) y c).

Teniendo en cuenta la ecuación B.1 se obtienen los valores correspondientes a los tamaños de granos, para las películas de SrAl_2O_4 , $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$. Las siguientes tablas muestran los valores encontrados para cada muestra, de acuerdo a la fórmula de Scherrer.

Tabla B1. Película de SrAl_2O_4 con ángulos centrados en 10.0° , 14.64° y 17.42° , dato 1, dato 2 y dato 3, respectivamente.

SrAl_2O_4			
	Radianes	Radianes	Radianes
	Dato 1	Dato 2	Dato 3
θ_B	0.17	0.25	0.31
B	0.01	0.005	0.1
$\cos\theta_B$	0.98	0.97	0.95
$t(\text{Å})$	234.49	289.32	209.47

Promedio de $t(\text{Å})$ de la tabla B1: **24.40 nm**

Tabla B2. Película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ con ángulos centrados en 10.0° , 14.60° y 17.49° , dato 1, dato 2 y dato 3, respectivamente.

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$			
	Radianes	Radianes	Radianes
	Dato 1	Dato 2	Dato 3
θ_B	0.17	0.25	0.31
B	0.003	0.009	0.007
$\cos\theta_B$	0.98	0.97	0.95
$t(\text{Å})$	439.60	155.75	196.30

Promedio de $t(\text{Å})$ de la tabla B2: **26.39 nm**

Tabla B3. Película de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ con ángulos centrados en 14.60° , 15.44° y 17.50° , dato 1, dato 2 y dato 3, respectivamente.

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$			
	Radianes	Radianes	Radianes
	Dato 1	Dato 2	Dato 3
θ_B	0.25	0.27	0.31
B	0.005	0.005	0.006
$\cos\theta_B$	0.97	0.96	0.95
$t(\text{Å})$	288.97	302.90	242.70

Promedio de la tabla B3: **27.82 nm**

Apéndice C. Notación Espectroscópica

Desde que Planck formulará su teoría sobre la cuantización de la energía, fue necesario aplicar nuevos conceptos para la descripción de un electrón en un átomo. A esta descripción se le dio el nombre de números cuánticos

- El número cuántico principal es nombrado como: n

Este número tiene relación con la energía y con la distancia media entre el electrón y el núcleo, los valores que puede tomar este número pueden ser del uno al infinito (teóricamente), pero experimentalmente sólo se conocen átomos que contengan 8 niveles energéticos en su estado fundamental. Por lo tanto, el número atómico y el número cuántico principal se relacionan como:

$$2n^2=Z$$

- El número cuántico del momento angular orbital: l

Este número cuántico determina el momento angular orbital de un electrón, además puede describir la forma del orbital y este número cuántico tiene relación con el momento angular de un electrón, llamado L . Esta relación está dada por:

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

- Número cuántico de momento angular magnético: m_l

Este número cuántico generalmente se escribe también como, M y está relacionado con un átomo sometido a campos magnéticos, este efecto puede generar que los niveles energéticos del átomo sufran un desdoblamiento en las líneas espectrales. Los valores que puede tomar este número cuántico son $-l \leq m \leq l$ y sus valores son enteros. En términos más generales, se puede reescribir como:

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

Lo anterior nos lleva a que se tiene $2L+1$ valores de M_L .

- Número cuántico del momento angular del spin: m_s

Este número cuántico describe el momento angular intrínseco del electrón, los valores que puede tomar el número cuántico de spin son $-1/2$ y $+1/2$. La suma de los números cuánticos es: $S = \sum_i s_i$

Por otra parte, el momento angular total considera la interacción del momento angular orbital y el momento angular del espín donde ambos son vectores, el vector total es el momento angular total llamado j y puede ser denotado como: $j = l + s$. [59]. Cuando hay transiciones de un orbital $1s$ a uno $2p$ de un átomo de hidrogeno en estado base, puede escribirse cómo: ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ y ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$

Dado que $s = \pm 1/2$ y los demás números cuánticos son: $L = S = 0$, $J = L + S = 1/2$ y $2S + 1 = 2$, en forma general sería ${}^{2S+1}L_J \rightarrow {}^2S_{1/2}$. Y las transiciones permitidas para el estado $L = P = 1$ y $2S + 1 = 1, 2, 3, \dots, n$ se les llama singulete, duplete, triplete, etc., y es regida por la ley de Hunt [59].

Bibliografía

- [1] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1994) Cap. 2.
- [2] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, and Y. Murayama, A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} , *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2670- 2673.
- [3] F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jobic, P. Deniard, M.-H. Whangbo, A. Garcia, T. Le Mercier, Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors Eu^{2+} -doped SrAl_2O_4 with codopants Dy^{3+} and B^{3+} , *Chem. Mater.* 17 (2005) 3904–3912.
- [4] B.G. Zhai, Q.L. Ma, Y.M. Huang, Combustion synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} and Dy^{3+} co-doped amorphous SrAl_2O_4 , *Key Eng. Mater.* 538 (2013) 58–62
- [5] K. Van den Eeckhout, P.F. Smet, D. Poelman, Persistent luminescence in Eu^{2+} -doped compounds: A review, *Materials* 3 (2010) 2536–2566.
- [6] Z. Fu, S. Zhou, T. Pan, S. Zhang, Band structure calculations on the monoclinic bulk and nano- SrAl_2O_4 crystals, *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 230–233.
- [7] B. M. Mothudi, O. M. Ntwaeaborwa, A. Kumar, K. Sohn, H. C. Swart, Phosphorescent and thermoluminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphors prepared by solid state reaction method, *Physica B: Condensed Matter* 407 (2012) 1679–1682.
- [8] R. Meléndrez, O. Arellano-Tánori, M. Pedroza-Montero, W.M. Yen, M. Barboza-Flores, Temperature dependence of persistent luminescence in β -irradiated $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphor, *Journal of Luminescence* 129 (2009) 679–685.

- [9] B. M. Mothudi, M. A. Lephoto, O. M. Ntwaeaborwa, J. R. Botha, H. C. Swart, Thermoluminescent and structural properties of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} , Gd^{3+} phosphors prepared by combustion method, *Physica B* 407 (2012) 1620–1623.
- [10] K. Kato, I. Tsutai, T. Kamimura, F. Kaneko, K. Shinbo, M. Ohta, T. Kawakami, Thermoluminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ sputtered films with long phosphorescence, *Journal of Luminescence* 82 (1999) 213-220.
- [11] A. Ebrahimzade, M. R. M. Mojtahedi, R. S. Rahbar, Preparation and characterisation of luminous polypropylene/phosphor strontium aluminate nanocomposite fibres with enhanced dyeability, *Plastics Rubber and Composites* 45: 8 (2016) 368-373.
- [12] Ch. Shi, X. Hou, X. Li, M. Ge, Preparation and characterization of persistent luminescence of regenerated cellulose fiber, *J Mater Sci: Mater Electron*, 28 (2016) 1015-1021.
- [13] Y. Zhu, Z. Pang, J. Wang, M. Ge, A. Ju, Research on the afterglow properties of red-emitting phosphor: $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} /light conversion agent for red luminous fiber, *J Mater Sci: Mater Electron* 27 (2016) 7554–7559.
- [14] J. Yang, B. Yanmei, G. Mingqiao, Preparation and luminescence properties of a white emitting long afterglow luminous fiber based on FRET, *Journal of Rare Earths* 34, No. 4 (2016) 374- 380
- [15] V. Sharma, A. Das and V. Kumar, Eu^{2+} , Dy^{3+} codoped SrAl_2O_4 nanocrystalline phosphor for latent fingerprint detection in forensic applications, *Mater. Res. Express* 3 (2016).
- [16] L. Liu, Z. Zhang, L. Zhang, Y. Zhai, The effectiveness of strong afterglow phosphor powder in the detection of fingermarks, *Forensic Science International* 183 (2009) 45–49.

- [17] A. Sepahvandi, M. Eskandari, F. Moztarzadeh, Fabrication and characterization of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}/\text{CS-PCL}$ electrospun nanocomposite scaffold for retinal tissue regeneration, *Materials Science and Engineering C* 66 (2016) 306–314.
- [18] I. P. Sahu, Enhanced luminescence by introducing alkali metal ions ($\text{R}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ and K^+) in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor by solid-state reaction method, *Radiation Effects and Defects in Solids* 171 (2016) 511-527.
- [19] B. Li, J. Zhang, M. Zhang, Y. Long, X. He, Effects of SrCl_2 as a flux on the structural and luminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors for AC-LEDs, *Journal of Alloys and Compounds* 651 (2015) 497-502.
- [20] H. C. Swart, J. J. Terblans, O. M. Ntwaeaborwa, R. E. Kroon, B. M. Mothudi, PL and CL degradation and characteristics of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors, *Physica B: Condensed Matter* 407 (2012) 1664–1667.
- [21] Y. M. Huang, Q. Ma, Long afterglow of trivalent dysprosium doped strontium aluminate, *Journal of Luminescence* 160 (2015) 271–275.
- [22] H. Du, W. Shan, L. Wang, D. Xu, H. Yin, Y. Chen, D. Guo, Optimization and complexing agent-assisted synthesis of green $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors through sol–gel process, *Journal of Luminescence* 176 (2016) 272–277.
- [23] B. Zhai, L. Yang, Q. Ma, X. Liu, Y. M. Huang, Mechanism of the prolongation of the green afterglow of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$ caused by the use of H_3BO_3 flux, *Journal of Luminescence* 181 (2017) 78–87.
- [24] D.S. Kshatri, A. Khare, Comparative study of optical and structural properties of micro- and nanocrystalline $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors, *Journal of Luminescence* 155 (2014) 257–268.

- [25] J. Zhang, M. Ge, Effecting factors of the emission spectral characteristics of rare-earth strontium aluminate for anti-counterfeiting application, *Journal of Luminescence* 131 (2011) 1765–1769.
- [26] S.Y. Kaya, E. Karacaoglu, B. Karasu, Effect of Al/Sr ratio on the luminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphors, *Ceramics International* 38 (2012) 3701–3706.
- [27] C. R. García, L. A. Diaz-Torres, J. Oliva, M. T. Romero, and P. Salas, Photocatalytic activity and optical properties of blue persistent phosphors under UV and solar irradiation, *International Journal of Photoenergy*, 2016 (2016) ID 1303247.
- [28] D.S. Kshatri, A. Khare, P. Jha, Effects of Dy concentration on luminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphors, *Optik* 124 (2013) 2974–2978.
- [29] P. T. Ji, X. Y. Chen, Y. Q. Wu, Encapsulating $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} (M = Sr, Ca, Ba) phosphors with triethanolamine to enhance water resistance, *Applied Surface Science* 258 (2011) 1888–1893.
- [30] H. Yamada, X. Fu and Ch. Xu, Triboluminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ film with strong adhesion fabricated by a combination of RF magnetron sputtering and post-annealing treatment, *Key Eng. Mater.* 368-372 (2008) 1362-1365.
- [31] S. F. Yan and K. G. Miao, Luminescent property of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ thin films, *Applied Mechanics and Materials*, 130-134 (2012) 23-26.
- [32] H. Suematsu, M. Sengiku, K. Kato, M. Mitome, K. Kimoto, Y. Matsui, W. Jiang, K. Yatsui, Photoluminescence properties of crystallized strontium aluminate thin films prepared by ion-beam evaporation, *Thin Solid Films* 407 (2002) 136–138.

- [33] H. C. Swart, E. Coetsee, J. J. Terblans, O. M. Ntwaeaborwa, P. D. Nsimama, F. B. Dejene, J. J. Dolo, Cathodoluminescence degradation of PLD thin films, *Appl. Phys. A* 101 (2010) 633–638.
- [34] A. H. Wako, F. B. Dejene, H. C. Swart, Structural and luminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} , Nd^{3+} phosphor thin films grown by pulsed laser deposition, *Physica B* 480 (2016) 116–124.
- [35] H. C. Swart, O. M. Ntwaeaborwa, P. D. Nsimama, J. J. Terblans, Surface characterization and luminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} nano thin films, *Physica B* 407 (2012) 1660–1663.
- [36] P. D. Nsimama, O. M. Ntwaeaborwa, H. C. Swart, Auger electron/X-ray photoelectron and cathodoluminescent spectroscopic studies of pulsed laser ablated $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} thin films, *Applied Surface Science* 257 (2010) 512–517.
- [37] Isela Padilla Rosales, Características luminiscentes de las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ co-dopadas con Bi y Li, Tesis de maestría-UNAM (2014) 1-6.
- [38] Adriana Báez Rodríguez, Síntesis, mediante rocío pirolítico, y caracterización de películas luminiscentes de ZrO_2 activadas ópticamente por iones de Dy^{3+} , depositadas a partir de precursores orgánicos e inorgánicos, Tesis de doctorado-UNAM (2016) 1-5.
- [39] Carlos David Hernández Pérez, Preparación y caracterización de películas delgadas foto y catodoluminiscentes a base de ZnAl_2O_4 activadas con tierras raras, Tesis de doctorado-UNAM (2012) 73-74.
- [40] Robert Resnick-Halliday, Física 1, 4To edición (2001) 6-106
- [41] García Solé, J., An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids, John Wiley & Sons (2005) 1-233.

- [42] G. Blasse, B. C. Grabmainer, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag (1994) 10-70.
- [43] Felipe IV, *Diccionario de la Real Academia Española*, RAE, Madrid (2018).
- [44] J. Azorín, T. Rivera, E. Martínez and M. García, Thermoluminescence of Eu-doped ZrO₂ thin films exposed to ultraviolet and visible light, *Radiation Measurements*, 29 (1998) 315–317.
- [45] J. G. Arribas, T. Calderón, C. Blasco, Datación absoluta por termoluminiscencia: un ejemplo de aplicación arqueológica, *Trabajos de Prehistoria*, 46 (1989) 231-246.
- [46] Alan J. Walton, Triboluminescence, *Advances in Physics*, 26 (1977) 887-948.
- [47] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, Electroluminescence of doped organic thin films, *Journal of Applied Physics* 65 (1989) 3610.
- [48] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, and S. R. Forrest, Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices, *Journal of Applied Physics* 79 (1996) 7991.
- [49] C. Hosokawa, M. Eida, M. Matsuura, K. Fukuoka, H. Nakamura, T. Kusumoto, Organic multi-color electroluminescence display with fine pixels, *Synthetic Metals*, 91 (1997) 3-7.
- [50] D. Felipe Gaitan, Lawrence A. Crum, Charles C. Church, and Ronald A. Roy, Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable, cavitation bubble, *The Journal of the Acoustical Society of America*, 91 (1992) 3166.
- [51] Michael P. Brenner, Sascha Hilgenfeldt, and Detlef Lohse, Single-bubble sonoluminescence, *Rev. Mod. Phys.* 74 (2002) 425.

- [52] Morales Coutiño, Eduardo, Hidrodesulfuración de gasóleo ligero primario con un catalizador comercial reactivado, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE (2015) 74.
- [53] Guillermo Salgado y José Navarrete, Quimioluminiscencia electrogenerada del luminol usando electrodos de bajo costo, *Quim. Nova*, 29 (2006) 381-384.
- [54] Munive LMR, Simón DJI, González SR, Suárez BME, Comparación entre quimioluminiscencia e inmunofluorescencia indirecta en la determinación de anticuerpos antinucleares, *Rev. Latinoamer Patol Clin*, (2010) 57.
- [55] J. Engebrecht, K. Neilson, M. Silverman, Bacterial bioluminescence: Isolation and genetic analysis of functions from *Vibrio fischeri*, *Cell Press*, 32 (1983) 773-781.
- [56] E A Meighen, Molecular biology of bacterial bioluminescence, *American Society for Microbiology Journals*, March 1 (1991).
- [57] V. Correcher, Javier García-Guinea, Técnicas Luminiscentes, CIEMAT, Research Gate, (2015) November.
- [58] Roxana M. Calderón-Olvera, Síntesis y caracterización de películas luminiscentes de óxido de circonio, elaboradas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico y activadas ópticamente por iones de tierras raras (Tb), Tesis licenciatura-UNAM, (2012) 28-29.
- [59] Eduardo Canales Velasco, Estudio de las propiedades luminiscentes en películas de HfO₂: Eu depositadas por rocío pirolítico, Tesis Maestría-UNAM, (2014) 50-64.
- [60] T. T. Koda, M. J. Hampden-Smith, *Aerosol Processing of Materials*, Wiley-VCH, New York (1999).

- [61] Budd, K. D., Dey, S. K., & Payne, D. A., Sol-gel processing of PbTiO//3, PbZrO//3, PZT and PLZT thin films, *British Ceramic Proceedings*, 36 (1985) 107-121.
- [62] Larry L. Hench, and Jon K. West, The sol-gel process, *Chem. Rev.*, (1990) 33–72.
- [63] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Progress in Solid State Chemistry*, 18 (1988) 259-341.
- [64] Luis E. Fuentes C., María E. Fuentes M., La relación estructura-simetría-propiedades en cristales y policristales, Editorial Reverté (2008) 27-44.
- [65] Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay, Wendelin J. Wright, *Ciencia e Ingeniería de Materiales*, Cengage Learning, sexta edición, (2011) 4-141.
- [66] Emilio Segrè, *From X-Rays to Quarks*, Dover publications, Inc., (1980) 1-25.
- [67] Miguel José Yacamán, José Reyes, *Microscopia electrónica, una visión del microcosmos*, Fondo de Cultura Económica (1995) 1-143.
- [68] A. Huanosta-Tera, El abc de la formación de imágenes en un microscopio electrónico, *Revista Mexicana de Física*, 46 (1999) 91-102.
- [69] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben, *Handbook of X-rays Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc. (1995) 9-29.
- [70] Lázaro Huerta, Monserrat Bizarro et. al., *Análisis de Materiales por Técnicas de Superficies y de Origen Nuclear: XPS, AES, UPS, RBS, PIXE, PIGE Y RNA*, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.
- [71] H. Hertz, *Ann. Physik*, 31 (1887) 983.
- [72] A. Einstein, *Ann, Physik*, 1921 Nobel Prize in Physics, 17 (1905) 132.

- [73] K. Siegbahn, *Et. Al.*, *Nova Acta Regiae Soc.Sci*, Ser. IV (1967) 20.
- [74] G. Pucker, S. Parolin, E. Moser, M. Montagna, M. Ferrari, L. Del Longo, Raman and luminescence studies of Tb^{3+} doped monolithic silica xerogels, *Spectrochim Acta*, Part A, 54 (1998) 2133–2142.
- [75] J.C. Guzmán-Olguín, E. Montes, J. Guzmán-Mendoza, A. Báez-Rodríguez, L. Zamora-Peredo, M. García-Hipólito, O. Álvarez-Fregoso, I. Martínez-Merlín, C. Falcony, Tunable white light emission from hafnium oxide films co-doped with trivalent terbium and europium ions deposited by Pyrosol technique, *Phys. Status Solidi A* (2017) 1700269.
- [76] G.C. Righini, M. Ferrari, Photoluminescence of rare-earth-doped glasses, *Riv. Nuovo Cim.* 28 (2005) 12.
- [77] M.N. Berberan-Santos, E.N. Bodunov, B. Valeur, Mathematical functions for the analysis of luminescence decays with underlying distributions 1. Kohlrausch decay function (stretched exponential), *Chem. Phys.* 315 (2005) 171–182.
- [78] J. C. Guzmán-Olguín, E. Montes, J. Guzmán-Mendoza, A. Baéz-Rodríguez, L. Zamora-Peredo, Tunable white light emission from hafnium oxide films co-doped with trivalent terbium and europium ions deposited by pyrosol technique, *Phys. Status Solidi A* 214, 10 (2017) 239-248.
- [79] A. Lira-Campo, M. Mayorga-Rojas, et. al., Luminiscencia up-convertida de iones TR^{3+} , *Revista Mexicana de Física*, 57 (2011) 114-118.
- [80] E. Estefanía Rojas Hernández, Diseño y síntesis de materiales nanoestructurados basados en aluminatos de estroncio con propiedades fotoluminiscentes, Universidad Politécnica de Madrid (2015) 1-23.