



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

“ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE FOTOLUMINISCENCIA DE PELÍCULAS
DELGADAS DE $ZnS: Eu^{2+}$ DEPOSITADAS POR LA TÉCNICA DE ROCÍO
PIROLÍTICO ULTRASÓNICO”

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
FÍS. VÍCTOR HUGO LÓPEZ LUGO

TUTOR PRINCIPAL
DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR
DRA. ROSARIO PAREDES
INSTITUTO DE FÍSICA

DRA. SUSANA OROZCO SEGOVIA
FACULTAD DE CIENCIAS

CIUDAD DE MÉXICO

ENERO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

A mi mamá

AGRADECIMIENTOS

La vida adquiere sentido cuando se tiene uno o más objetivos, y aunque ésta nos va poniendo retos difíciles que resolver, hay que poseer perseverancia y mucha disciplina para resolverlos, en especial cuando se habla en términos de la investigación científica. Quisiera agradecer a aquellas personas que me apoyaron para la culminación de este trabajo, así como el lograr cumplir uno de tantos objetivos que tengo.

Me gustaría agradecer en primer lugar a mi mamá y a mi hermana Ana, quienes siempre me han apoyado en mi desarrollo académico y personal. Estoy eternamente agradecido con mi mamá pues me ha proporcionado un gran apoyo en mi vida dándome algo muy valioso que va más allá del dinero o cualquier otro tesoro, y es la educación, así como el inculcar en mí los valores, el tener voluntad para realizar las cosas, aunque eso implique un gran esfuerzo. Cualidades que me han ayudado en la vida para enfrentar algunos de los 7 enemigos letales del hombre y que todo ser humano debe enfrentarlos en algún momento de su vida.

Al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón por haber aceptado ser mi asesor de tesis así como el apoyo que me brindó para la culminación de este trabajo. Durante los años que he estado trabajando con él, puedo decir que es una persona con grandes valores, he podido apreciarlo como un profesor y amigo, del cual he aprendido bastante pues la sabiduría que él me ha compartido me ha permitido mejorar todavía más en lo académico y en lo personal, pues él posee una sabiduría forjada por el pasar de los años, cualidades que lo convierte no solo en un gran académico e investigador sino en un gran ser humano. Dr. Juan Carlos, estoy profundamente agradecido con usted.

A la Dra. Mirna Villavicencio Torres por haberme dado la oportunidad de trabajar con usted y haber creído en mí. En los años que he estado trabajando con ella, he aprendido mucho pues gracias a ella puede crecer académicamente. Al igual que el Dr. Juan Carlos, puedo decir que es una persona de grandes valores, una persona consiente de los problemas de los alumnos y en particular conmigo, una gran profesora y ser humano forjada por los años de la experiencia. Dra. Mirna, siempre estaré agradecido por toda la ayuda que me brindó.

A las doctoras, Rosario Paredes Gutiérrez y Susana Orozco Segovia por sus valiosas observaciones y correcciones al presente trabajo.

Agradezco el apoyo económico brindado por CONACYT que permitió la culminación de ese trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	I
INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN	III
OBJETIVOS	V
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO: FUNDAMENTOS DE LA LUMINISCENCIA Y EFECTOS DEL Eu^{2+} EN LA MATRIZ DE ZNS	1
1. 1. TIPOS DE SÓLIDOS LUMINISCENTES.....	1
1. 1. 1. Fenómeno de luminiscencia	2
1. 2. TIPOS DE SÓLIDOS LUMINISCENTES	2
1. 2. 1. Materiales semiconductores de banda directa	3
1. 2. 2. Materiales con impurezas	5
1. 2. 2. 1. Espectro de emisión y de excitación	10
1. 2. 2. 2. Espectro de excitación	10
1. 2. 2. 3. Espectro de emisión	11
1. 3. METALES DE TRANSICIÓN Y TIERRAS RARAS	12
1. 3. 1. Propiedades electrónicas del europio (Eu) y Eu (2+). El ion como generador de la luminiscencia.	13
1. 4. EFECTOS SOBRE EL ION EUROPIO (Eu 2+) DENTRO DE UNA MATRIZ CRISTALINA	16
1. 5. DESDOBLAMIENTO DEL CAMPO CRISTALINO.....	19
1. 5. 1. Aspectos cuantitativos del desdoblamiento debido al campo cristalino	20
1. 6. EFECTO NEFELAUXÉTICO	26
1. 6. 1. Aspectos cuantitativos del efecto nefelauxético.....	29
1. 7. DIAGRAMA DE CONFIGURACIÓN DE COORDENADAS Y CORRIMIENTO STOKES.....	32
1. 7. 1. Generalidades del Corrimiento Stokes	32
1. 7. 2. Modelo de configuración de coordenadas.....	34
1. 7. 3. Principio de Franck-Condon	41
1. 8. APANTALLAMIENTO Y OTROS EFECTOS RELACIONADOS A LOS ÁTOMOS MULTIELECTRÓNICOS	44
1. 8. 1. Carga nuclear efectiva	46
1. 8. 2. Reglas de Slater.....	47
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	49
2. 1. PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS LUMINISCENTES.....	49
2. 1. 1. Rocío pirolítico ultrasónico.....	49
2. 1. 1. 1. Atomización de la solución precursora	50
2. 1. 1. 2. Transporte del rocío.....	51
2. 1. 1. 3. Descomposición de la solución precursora hasta el crecimiento de la película.....	51
2. 2. PELÍCULAS DELGADAS DE ZNS: Eu^{2+}	53
2. 3. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES PRECURSORAS	55
2. 4. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROFLUOROMETRÍA	56
2. 4. 1. Espectrofluorometría	56
2. 4. 2. Instrumentación.....	57
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	61
3. 1. RESULTADOS PRELIMINARES PARA CUANTIFICAR LOS EFECTOS PRESENTES EN EL ION DE Eu^{2+}	61
3. 2. DESDOBLAMIENTO DE LOS NIVELES ATÓMICOS DEBIDO AL EFECTO DEL CAMPO CRISTALINO.....	67
3. 3. EFECTO NEFELAUXÉTICO	73
3. 4. CORRIMIENTO STOKES.....	78

3. 5. CORRELACIÓN DE LOS EFECTOS: DESDOBLAMIENTO DEL CAMPO CRISTALINO, CORRIMIENTO DEL CENTROIDE (ϵ_C) Y CORRIMIENTO STOKES CON LA EXPERIMENTACIÓN.....	81
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	89
APÉNDICE A	90
<i>SULFURO DE ZINC (ZNS)</i>	90
APÉNDICE B	93
<i>ASPECTOS DE LA MECÁNICA CUÁNTICA ASOCIADOS AL ÁTOMO DE HIDRÓGENO</i>	93
<i>Aspectos específicos de la función de distribución radial para un átomo hidrogenoide</i>	96
<i>Valor esperado de la distancia al núcleo</i>	101
APÉNDICE C.....	104
<i>ÁTOMOS MULTIELECTRÓNICOS</i>	104
<i>Interacción espín-órbita</i>	105
REFERENCIAS	110

Para alcanzar tus metas debes trabajar realmente duro, tal vez sea más difícil de lo que esperas, pero si te mantienes firme podrás “mover piedras” por grandes que sean.

Anónimo

La vida nos llega a golpear tan fuerte que nos caemos. No mirar atrás y seguir adelante nos hace aún más fuerte y nos levantamos a pesar de tal impacto.

Bruce Lee

Intenta no volverte un hombre de éxito, sino volverte un hombre de valores.

Albert Einstein

Domina tus palabras, domina tus pensamientos, no hagas daño a nadie. Sigue fielmente estas indicaciones y avanzarás en el camino de los sabios.

Buda

Hay que trabajar, hay que aprender, hay que comer, hay que descansar y también hay que jugar. Esas son las bases del entrenamiento para tener una buena condición.

Anónimo

No hay vergüenza en fracasos honestos; hay vergüenza en temer a fallar.

Henry Ford

RESUMEN

En éste trabajo se presenta un estudio cuantitativo del proceso de fotoluminiscencia en el azul en películas delgadas de sulfuro de zinc (ZnS) dopadas con Eu^{2+} , depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Para la caracterización de las películas, se utilizó la técnica de espectrofluometría, se obtuvieron las curvas de excitación y emisión. Del análisis de los datos de dichas curvas se observó que la longitud de onda donde presenta una mayor emisión fue en 458 nm , que equivale a decir que presenta una emisión máxima a 2.73 eV . Dicho valor fue comparado con la energía de emisión debido a transiciones entre los niveles atómicos $5d$ y $4f$ del ion Eu^{2+} , determinada de manera teórica a través del uso de ecuaciones para cuantificar las tres contribuciones más importantes que determinan esta luminiscencia que son: el desdoblamiento de los niveles $5d$ por efecto de campo cristalino, el corrimiento del centroide (ϵ_c) por efecto nefelauxético y el corrimiento Stokes. Para la cuantificación de los efectos del campo cristalino y nefelauxético, se utilizó como fundamento a las funciones de onda tipo hidrogenoides considerando la presencia de una Z^* y n^* determinadas por las reglas de Slater. Dichas funciones de onda fueron necesarias para obtener $\langle r^4 \rangle_{5d}$, $\langle r^2 \rangle_{5d}$ y $\langle r^2 \rangle_{4f}$ que con ayuda del programa Wolfram Mathematica 11.3 se determinaron los siguientes resultados: 6.28 \AA^4 , 2.10 \AA^2 y 0.22 \AA^2 respectivamente. Con base en los resultados anteriores, fue posible determinar la magnitud de cada efecto dando como resultado que el efecto nefelauxético (0.52 eV) predominaba sobre el efecto del campo cristalino (0.41 eV), esto debido a la naturaleza altamente polarizable del ion S^{2-} .

El resultado obtenido para el corrimiento Stokes se determinó mediante la correlación de la anchura completa a la mitad del máximo (FWHM) Γ a través del análisis del espectro de emisión, con el uso de expresiones que relacionan al parámetro de Huang-Rhys (S), dando como resultado un valor de 0.56 eV ligeramente mayor que los otros efectos antes mencionados. Considerando los tres efectos se obtuvo como resultado una emisión en una energía de 2.71 eV , que difiere del valor experimental en un 0.74% , lo que indica que el modelo utilizado a base de funciones de onda tipo hidrogenoide da una muy buena aproximación para el entendimiento del proceso de emisión de este tipo de películas delgadas, y no solo eso, sino que abre las puertas a un estudio más amplio de otro tipo de películas luminiscentes, donde el desdoblamiento del campo cristalino, corrimiento del centroide y corrimiento Stokes estarán presentes ya sea en mayor o menor medida dependiendo de la estructura cristalina.

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

Los fósforos dopados con tierras raras han sido muy importantes para el desarrollo de una amplia variedad de dispositivos luminiscentes modernos tales como: lámparas fluorescentes, láseres de estado sólido, pantallas planas, etc. Actualmente con la combinación de tierras raras como dopantes por ejemplo Eu (2+) y Ce (3+), es posible hacer fósforos inorgánicos activados que emiten en el color azul, verde y rojo, para la fabricación de diodos emisores de luz blanca (WLEDs) con un buen control en el equilibrio de color. Recientemente el ion europio ha sido intensamente investigado como un activador de la emisión en azul y azul-verde en una amplia variedad de materiales anfitriones en forma de polvos, nanopartículas o nanocristales. Recientemente, debido a la alta eficiencia cuántica de las transiciones dipolares permitidas entre los niveles $5d \longrightarrow 4f$ del europio divalente, éste ha probado ser un excelente activador luminiscente para el desarrollo de centelladores cristalinos, con emisión de azul excitado por rayos x.

Las características luminiscentes de Eu^{2+} incorporado en más de 300 compuestos inorgánicos diferentes han sido compiladas y analizadas, y esto ha mostrado que la energía de la luz emitida por las transiciones radiativas $4f^65d$ a $4f^7$ del ión Eu (2+) (4.2 eV o 295 nm) se corre hacia el rojo por efecto del cristal anfitrión y consecuentemente que las energías de excitación y de emisión pueden ser moduladas y mejoradas mediante el cambio de la estructura del cristal anfitrión [1] . Como motivación al presente trabajo, cabe señalar que aunque se han incluido varios compuestos sulfuros metálicos en los que el $\text{Eu}(2+)$ presenta emisión de luz con una longitud de onda desde el verde (572 nm) en BaS hasta el rojo (652 nm) en MgS, el sulfuro de zinc impurificado con europio (2+) no ha sido

estudiado. Esto parece intrigante ya que el ZnS ha sido ampliamente usado como un excelente material anfitrión para una variedad de centros luminiscentes basados en tierras raras tales como: Mn, Cu, Co, Ni y Sm y se han fabricado dispositivos electroluminiscentes de película delgada eficientes con algunos de estos sistemas ZnS dopados con tierras raras [2].

Recientemente se ha reportado la síntesis de películas delgadas de ZnS: Eu²⁺ que presentan una fuerte emisión en el azul a temperatura ambiente. Sin embargo, el origen de ésta luminiscencia solo se ha estudiado cualitativamente bajo el supuesto de que dicho fenómeno se debe también a transiciones electrónicas entre los niveles atómicos 4f⁶ 5d y 4f⁷ del Eu²⁺ [3].

Actualmente en el laboratorio de preparación de películas delgadas del IIM-UNAM a cargo del Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, se han fabricado películas delgadas de ZnS: Eu²⁺ con el propósito de estudiar más a fondo el origen de la luminiscencia de dicho compuesto pues existen controversias sobre si la luminiscencia es por las transiciones de los iones incorporados en la matriz o por defectos de la red de la matriz, y eso nos lleva a los objetivos del presente proyecto, que se muestran en la siguiente sección.

OBJETIVOS

General:

- 1) Hacer un estudio cuantitativo del proceso de luminiscencia en el azul del sulfuro de zinc impurificado con el ion europio $2+$ para el mejoramiento de la eficiencia de esta emisión.

Particulares:

- 1) Correlacionar los espectros experimentales de excitación y de emisión de luz con la estructura cristalina de la matriz de ZnS y del ion europio $2+$ incorporado en la matriz de dicho compuesto.
- 2) Aplicar los modelos para los efectos de campo cristalino, efecto nefelauxético y corrimiento Stokes que se han utilizado en otros materiales para explicar cuantitativamente la luminiscencia en el azul del Eu ($2+$) en dicho compuesto.

Capítulo 1. Marco Teórico: Fundamentos de la luminiscencia y Efectos del Eu^{2+} en la matriz de ZnS

“Probablemente haya sido desafortunado el hecho de que la física y la química estuvieran siempre separadas. Ahora, con la teoría cuántica y la mecánica ondulatoria y sus explicaciones sobre interacciones atómicas, no hay realmente nada que las separe.”

John C. Slater

1. 1. Tipos de Sólidos Luminiscentes

Cuando los sólidos son expuestos a energías con determinadas longitudes de onda, o son expuestos a partículas cargadas, se da a lugar a uno de varios procesos que se muestran en la fig 1.1:

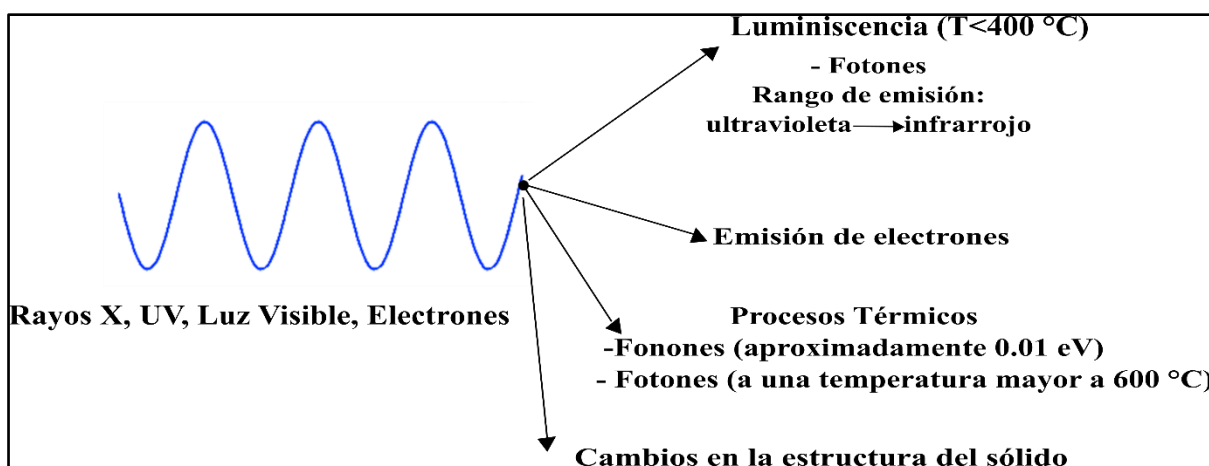


Fig 1.1. Conversión de la energía de excitación en los sólidos.

Uno de esos procesos es la *luminiscencia*, el cual es un concepto muy familiar pues ha tenido aplicaciones en la construcción de lámparas fluorescentes y pantallas de televisión. Se define a la luminiscencia como la emisión de luz de un material como consecuencia de la excitación de un electrón desde el estado base hacia estados de mayor energía y la posterior desexcitación de ese electrón hacia niveles de menor energía, dando como resultado la emisión de un fotón, y que no necesariamente se requiere calor para obtener la emisión de luz, por lo que se considera una forma de radiación en frío.

1. 1. 1. Fenómeno de luminiscencia

En épocas pasadas se utilizaba la palabra *fósforo* la cual proviene del griego y significa “portador de luz”, para hacer referencia a aquellos materiales luminiscentes; el sulfuro de bario es uno de los fósforos que se conocen desde la antigüedad [4]. Un fósforo es luminiscente, es decir, emite energía debido a un electrón que es excitado y que posteriormente decae, dando como resultado emisión de luz. La excitación de los electrones es causada por la absorción de energía de una fuente externa tales como: electrón, fotón o un campo eléctrico. Dependiendo del tipo de fuente que se utilice para excitar a niveles superiores (como por ejemplo la banda de conducción) y desexcitar los electrones, se ha clasificado la luminiscencia en seis tipos, los cuales son: fotoluminiscencia, electroluminiscencia, catodoluminiscencia, mecanoluminiscencia, quimioluminiscencia y termoluminiscencia. Esta sección solo se enfocará en el proceso de fotoluminiscencia, ya que es el tema central de este trabajo y solo se mencionan los otros tipos de luminiscencia para indicar que existen otras fuentes de energía para generar luz.

1. 2. Tipos de sólidos luminiscentes

Las características de un material luminiscente, dependen de factores como: tipo de material, composición del material, el nivel de pureza, y de la temperatura [5].

Cuando se trata de materiales sólidos semiconductores, existen dos formas de obtener emisión de luz; una manera es mediante luminiscencia *interbanda*, es decir cuando un electrón que ha sido excitado y se encuentra en la banda de conducción, decae hacia la banda de valencia emitiendo fotones. Esto da como resultado que el número de electrones y huecos se reduzcan tanto en la banda de conducción como en la banda de valencia. La

luminiscencia interbanda corresponde a un proceso en que se da la aniquilación de un par electrón-hueco, y es conocido como *recombinación radiativa de electrón-hueco* [6]. Este proceso ocurre de manera muy eficiente en un *semiconductor de banda directa*.

Por otra parte tenemos otro tipo de sólidos donde la emisión de luz no se da por la transición radiativa de electrones de la banda de conducción hacia la banda de valencia, sino que existe otro factor importante; que es la incorporación de iones en la matriz cristalina, es decir un *sólido con impurezas*, en donde las transiciones de los electrones se da entre los niveles atómicos de la impureza, y en este caso el sólido semiconductor o aislante puede ser tanto de banda directa como indirecta. A continuación, se mencionan de manera más detallada cada caso, iniciando con los sólidos de banda directa.

1. 2. 1. Materiales semiconductores de banda directa

La luminiscencia interbanda en este tipo de sólidos corresponde a aquella transición en la que los electrones que se encuentran en el estado excitado, específicamente en el mínimo de banda de conducción decaen hacia el máximo de la banda de valencia, dando como resultado la emisión de fotones. Una importante característica de este proceso es que el mínimo de la banda de conducción coincide con el máximo de la banda de valencia en el espacio recíproco (E vs \mathbf{k}) (ver fig. 1.2).

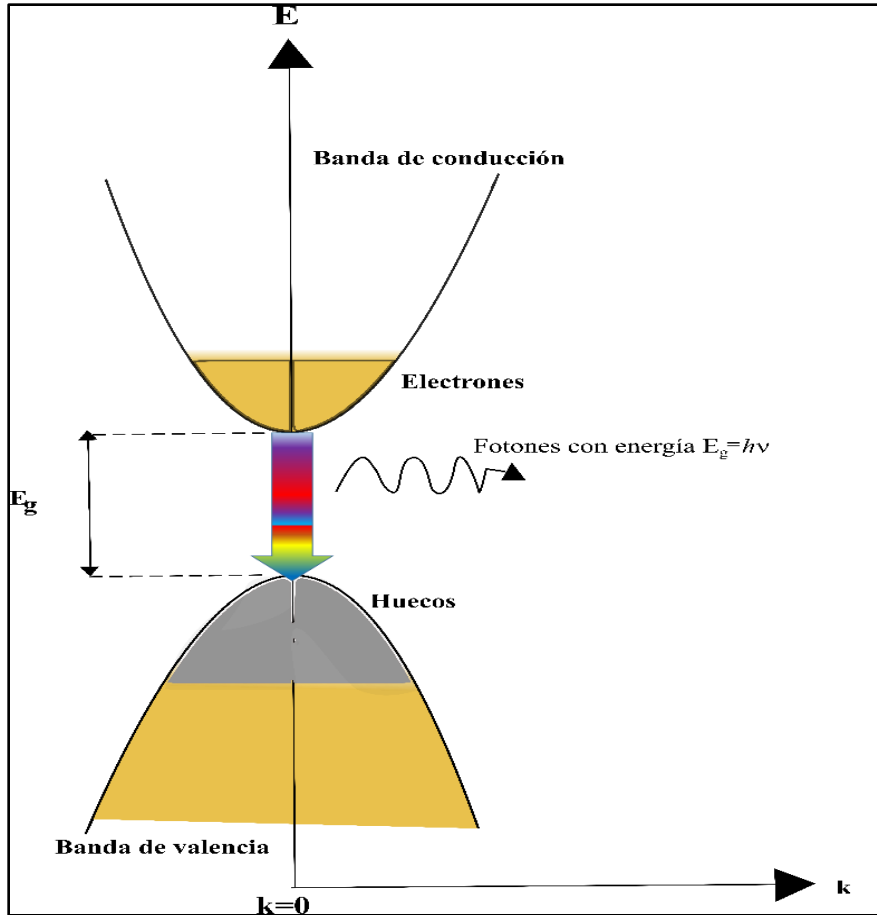


Fig 1.2. Diagrama que representa el proceso de luminiscencia interbanda en un semiconductor de banda directa. Las regiones en amarillo representa a los electrones y las grises corresponde a los huecos. En la emisión se tiene una flecha con varios colores para representar que se tienen distintas emisiones dependiendo del sólido.

Pero el proceso es más complicado de lo que se ha mencionado, ya que los electrones que son excitados de la banda de valencia, llegan hacia estados superiores de la banda de conducción y posteriormente hay un proceso de relajación que ocurre de manera rápida hacia estados de menor energía mientras hay emisión de fonones. Esto da como resultado que los electrones se acumulen en el mínimo de la banda de conducción antes de que éstos se recombinen con los huecos en el máximo de la banda de valencia, como se observa en la fig 1.2. Por otra parte en lo que corresponde a los huecos, sucede lo contrario pues éstos se desplazan hacia estados superiores en el diagrama de bandas cuando se da el proceso de

relajación. Esto se debe a que en el diagrama de bandas lo que se muestra es la energía de los electrones, en lugar de energías debido al hueco, por lo que se considera que la energía debido a los huecos es cero en el máximo de la banda de valencia y se incrementa hacia los estados inferiores de dicha banda. Entonces los huecos se acumulan en el máximo de la banda de valencia después de la relajación.

Ya que el momento del fotón es despreciable comparado con el momento del electrón, los electrones y huecos que se recombinan, tienen entonces el mismo vector de onda \mathbf{k} . Por lo que la transición se puede representar por medio de una flecha vertical que apunta hacia abajo en el diagrama de bandas que se muestra en la figura 1.2. La emisión toma lugar en $\mathbf{k}=0$, donde es más probable la emisión de fotones con energía E_g . Es importante destacar que la flecha que posee varios colores en la fig 1.2, se puso de esta manera para indicar que dependiendo del sólido y por lo tanto del valor de E_g se tendrá una emisión distinta con diferentes longitudes de onda en el espectro visible.

1. 2. 2. Materiales con impurezas

Existe otro tipo de materiales luminiscentes que son conocidos como fósforos, éstos consisten de un *material huésped* (anfitrión), que constituye la mayor parte del material, y de pequeñas cantidades de iones que se agregan dentro del material huésped y se le conoce como un *ion activador*, El activador recibe este nombre debido a que cuando es incorporado dentro del material huésped (matriz cristalina), da a lugar a un centro que puede ser excitado para que genere luminiscencia. También se puede agregar un ion sensibilizador dentro de la red cristalina, que es capaz de transferir energía de excitación a

un activador vecino, produciendo de esta forma luminiscencia. En algunos fósforos la misma matriz cristalina puede funcionar como sensibilizador.

De manera general, un ion activador crea un centro que absorbe la energía de excitación y la convierte en radiación visible, tal como se observa en la figura 1.3:

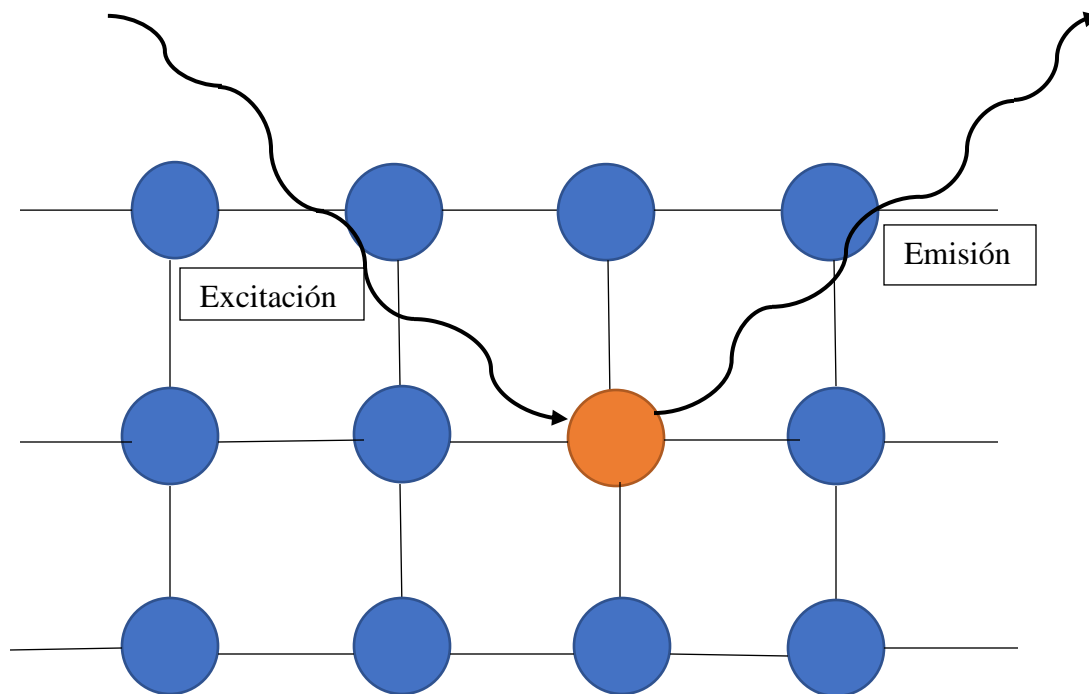


Fig 1.3. Esquema para representar el proceso de la luminiscencia de un ion activador (color naranja) como material dopante en una red cristalina (color azul).

Si la emisión en un cristal con iones activadores se debe principalmente a dicho iones, entonces es válido pensar que un mayor incremento en los iones activadores, aumentará la luminiscencia, en otras palabras; un incremento en la concentración del dopaje, se tendrá como resultado un incremento en la absorción de la energía de excitación por parte de los iones activadores. Este comportamiento es verdad para concentraciones bajas de hasta 10 % [5].

Los fósforos pueden ser muy sensibles a la presencia de ciertos iones extraños que no sean los sensibilizadores y activadores beneficiosos, ese tipo de iones extraños se les conoce como: “*venenos*” o “*asesinos*”. Si el fósforo es contaminado con un tipo equivocado de impureza, éste puede verse afectada en la luminiscencia pues puede reducirse, e incluso no generar luminiscencia [5] .

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, cuando los iones son incorporados dentro de la red cristalina, los niveles atómicos se ven afectados como consecuencia del ambiente en el que están rodeados, uno de los principales cambios es que se elimina la degeneración debido a la interacción espín-órbita de los niveles atómicos del ion libre como resultado de uno de varios efectos presentes en la red que es la presencia de la *perturbación debido al campo cristalino*. Aunque más adelante se hablará de manera más detallada de dicho efecto, es importante mencionar ahora que la intensidad de esa perturbación depende de factores como: la distancia entre los átomos vecinos y la impureza, el grado de covalencia del enlace y el traslape espacial de la distribución de carga [7].

Los niveles atómicos dentro de la matriz cristalina juegan un papel importante en el proceso de emisión, pues a diferencia de los materiales de banda directa donde la emisión corresponde entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia, en este caso tenemos que un factor importante que contribuye a la emisión es que existen transiciones dipolares eléctricas radiativas que ocurren entre los niveles atómicos degenerados afectados por el campo cristalino y que pueden ser descritos como una mezcla de funciones de onda.

Por ejemplo, como se verá más adelante, cuando los fotones de cierta longitud de onda (que para nuestro caso corresponde en el espectro de ultravioleta) inducen una transición

electrónica en un ion lantánido, que ya no corresponde entre las bandas de la red cristalina, sino entre los niveles atómicos $4f^n$ y el primer estado excitado de la configuración $4f^{n-1}5d$ de los iones de tierras raras. Esas transiciones dipolares eléctricas ocurren entre dos configuraciones de paridad opuesta y son permitidas a primer orden. Lo anterior da como resultado que las bandas de emisión sean muy intensas y directamente relacionadas a la concentración de iones de tierras raras cuando son de spin permitidas.

Por otra parte, se ha mencionado que cuando el ion se encuentra dentro de la red cristalina, los niveles atómicos de la impureza se ven afectados, para el caso de iones de tierras raras, los orbitales se ven afectados principalmente por el efecto de *campo cristalino*, a causa de dicho efecto los niveles 5d se desdoblan en cinco niveles degenerados, son afectados principalmente ya que poseen una mayor extensión radial, además de que son ampliamente vibracionales por lo que son muy sensibles a la interacción del campo cristalino [7,8]. De lo anterior se puede decir que en principio la presencia de ése efecto que causa la degeneración de los niveles 5d y su acoplamiento con el resto de los estados $4f^{n-1}$, es un importante factor a considerar, ya que la magnitud del desdoblamiento del campo cristalino influenciará la localización de los orbitales tipo d así como de los niveles 4f, los cuales son muy importantes pues son éstos los que están conectados con los procesos de emisión de luz en el espectro visible, además entre dichos niveles es más probable la transición que entre las bandas de conducción y de valencia (ver fig 1.4).

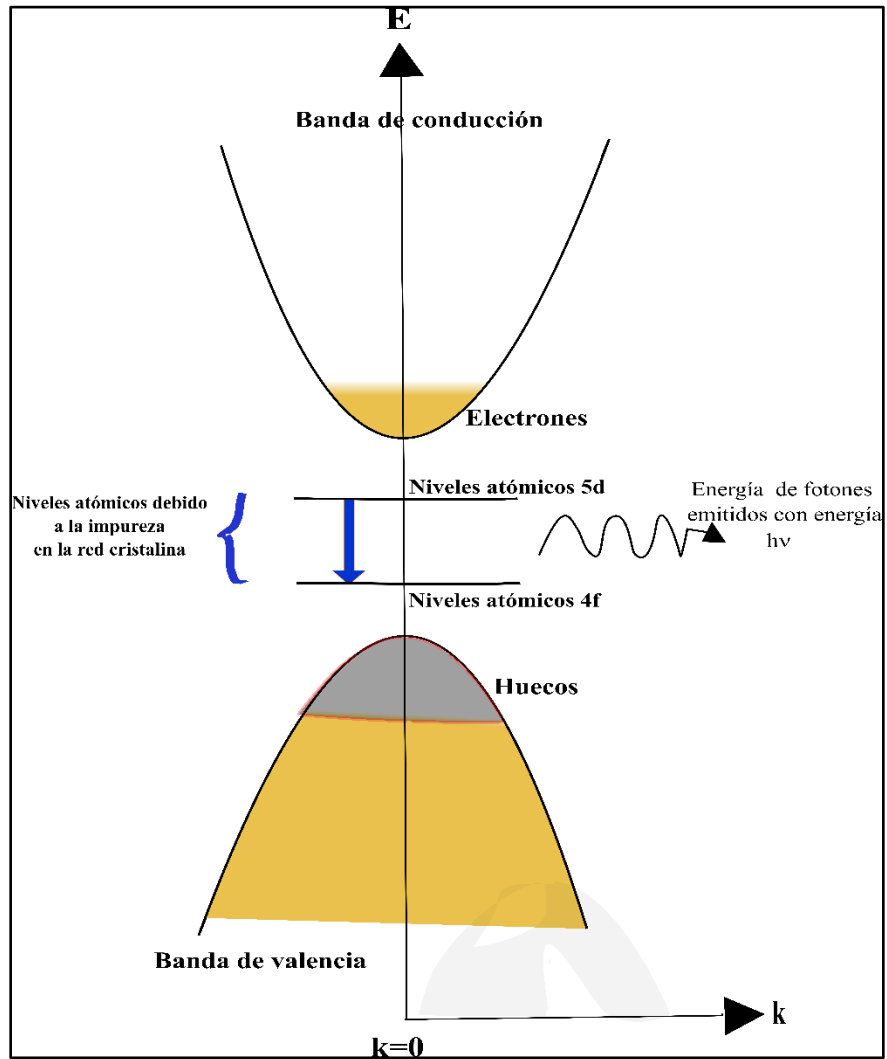


Fig 1.4. Diagrama que representa el proceso de emisión para el caso de un sólido con impurezas, en este caso los niveles atómicos se encuentran dentro de la banda prohibida. Aunque los electrones sean excitados de la banda de valencia y existe una posibilidad de que los electrones lleguen a la banda de conducción éstos no decaen y no contribuye a la emisión. La transición más probable es entre los niveles electrónicos 4f y 5d cuya emisión se encuentra dentro del rango visible.

1. 2. 2. 1. Espectro de emisión y de excitación

Dado que el desarrollo de este trabajo se enfoca en el estudio de los sólidos con impurezas, específicamente hablando de lantánidos, entonces es necesario mencionar las propiedades de fluorescencia de los sólidos con impurezas. Estas son generalmente presentadas en curvas conocidas como espectros de excitación y emisión. Ésas curvas describen la probabilidad de que ocurra la excitación y emisión como función de la longitud de onda y dan información importante acerca del comportamiento de la luminiscencia de los fósforos.

1. 2. 2. 2. Espectro de excitación

Los fósforos son excitados más eficientemente por fotones con una longitud de onda en particular. Esta longitud de onda se considera el máximo de excitación para los fósforos. Es importante mencionar que, si dicho material es expuesto a una longitud de onda cercana al máximo de excitación, también puede darse una excitación (fig 1.5), pero será menos eficiente.

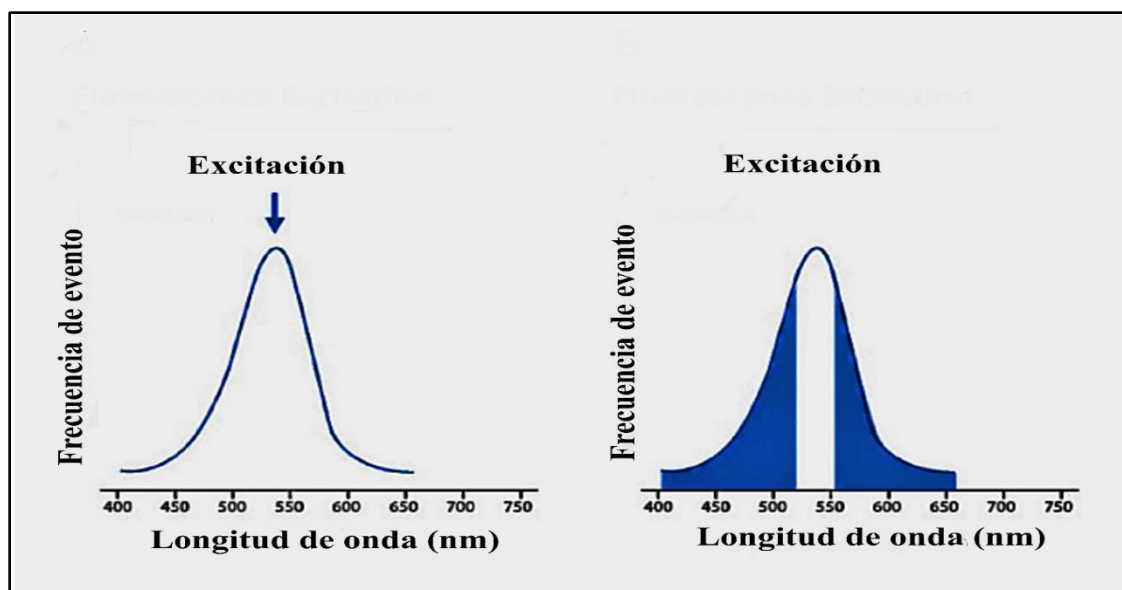


Fig 1.5. Rango de excitación. En la figura de la izquierda se muestra el espectro de excitación (línea azul) y el máximo de dicha curva (flecha azul). En la figura de la derecha se muestra la región donde la longitud de excitación es menos eficiente (región azul). 10

1. 2. 2. 3. Espectro de emisión

Como su nombre lo indica, consiste en la emisión de luz cuando es excitado con una longitud de onda en particular, pero la *emisión máxima*, es más probable que ocurra a una cierta longitud de onda.

Es importante mencionar que aunque la iluminación en el máximo de excitación produce una mayor intensidad, la iluminación en longitudes más bajas con respecto al máximo, afecta la intensidad de la luz emitida; el rango y la forma de la gráfica de emisión no cambian. Como se muestra en la figura 1.6, puede producirse una excitación menos eficiente a longitudes cercanas al máximo de excitación, por lo que la intensidad de excitación se reduce.

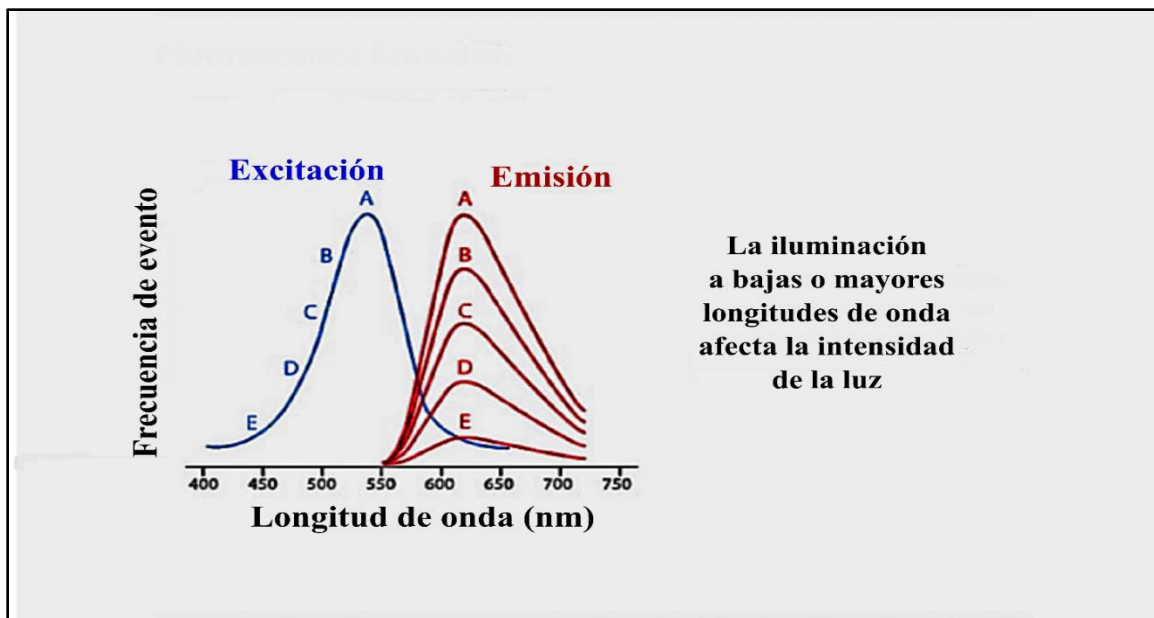


Fig 1.7. Efecto de la excitación a diferentes longitudes de onda en la emisión de los fósforos. La curva de excitación (azul) y la curva de emisión (rojo), se muestran a diferentes longitudes de excitación (A- E). A) La excitación a una longitud de onda máxima da como resultado una emisión máxima. B-E) La excitación a longitudes de onda inferiores al máximo da como resultado una intensidad de emisión disminuida. Las longitudes de onda a la que el fósforo emite, no se desplazan cuando se excitan a longitudes de onda inferiores a la óptima, solo disminuye la intensidad de emisión

1. 3. Metales de transición y Tierras raras

Los metales de transición no son simples metales. Sus densidades de estados son caracterizados por una banda d estrecha que se encuentra parcialmente llena, superpuesta a un amplio electrón libre como banda s-p. A medida que se avanza en la serie, el orbital se va llenando de manera gradual, hasta que los metales nobles tales como: cobre (Cu), plata (Ag) y oro (Au), la banda d está completamente llena. Desde la perspectiva de la mecánica cuántica, los metales de transición poseen la banda d llena, y para muchos propósitos es posible ignorar los electrones s-p como una aproximación [21].

Como ya se mencionó los orbitales tipo d poseen una densidad de estados que es muy estrecha, especialmente en los orbitales 3d, y es una consecuencia de la constricción relativa de los orbitales d comparado con los orbitales s y p más externos. Ya que los orbitales d están restringidos espacialmente, es decir son más estrechos que los orbitales s y p, ellos no se traslapan mucho con los orbitales de los átomos vecinos y por lo tanto la integral de salto entre los orbitales d es pequeña [21].

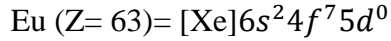
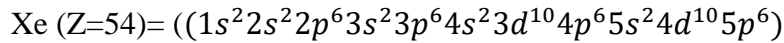
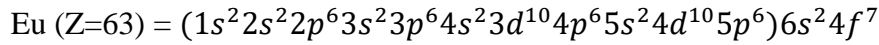
Los lantánidos son especiales en el sentido de que forman un importante grupo de iones activadores en compuestos inorgánicos para muchas aplicaciones luminiscentes. En general los lantánidos poseen la siguiente configuración electrónica: $[\text{Xe}]4f^m6s^n$. Cuando se tienen átomos o iones libres de dichos elementos, la capa 6s puede encontrarse vacía, ocupada por un electrón ($n = 1$) o por dos electrones ($n = 2$). Cuando los lantánidos forman compuestos o son ionizados, el orbital 6s se encuentra vacío, y al pasar por la serie de los lantánidos desde el lantano (La) hasta el lutecio (Lu), el orbital 4f se llena hasta completar los 14 electrones. Dichos orbitales son blindados (protegidos) del ambiente que

los rodea por los orbitales llenos $5p^6$ y $5s^2$ provenientes de la configuración [Xe], suponiendo que los átomos de este grupo se encuentren dentro de una matriz cristalina [22]. Esto explica porque la energía de los orbitales $4f^n$ no se ve afectada de manera drástica por el ambiente cristalino. Por otra parte el blindaje de un electrón que se encuentra en un orbital 5d, es relativamente débil y esta energía es mucho más sensible al ambiente cristalino en donde se aloja el ion lantánido [22].

1. 3. 1. Propiedades electrónicas del europio (Eu) y Eu (2+). El ion como generador de la luminiscencia.

Como se ha mencionado los lantánidos o comúnmente conocidos como *tierras raras* han tenido una gran importancia, pues ofrecen una amplia variedad de aplicaciones en el desarrollo de luces artificiales, radiografía médica de rayos X, láseres de estado sólido de alta potencia y lámparas fluorescentes. Actualmente se han utilizado el ion europio 2+ (Eu 2+) así como el cerio 3+ (Ce 3+) como agentes dopantes que son incorporados dentro de compuestos que en su mayoría son inorgánicos, esto permite crear materiales conocidos como *fósforos inorgánicos* que emiten en el azul, verde y rojo para el desarrollo de dispositivos opto electrónicos. En el caso particular del ion europio 2+ (Eu 2+), se ha investigado recientemente la emisión debido a dicho ion cuando se incorpora dentro de varios compuestos, tales como: grafeno, sulfuro de zinc y derivados de la zeolita, y se ha presentado emisión en el azul cuando se ha incorporado dentro del sulfuro de zinc como material anfitrión [3]. Para entender los mecanismos de luminiscencia debido a dicho elemento, es necesario conocer de manera detallada la estructura electrónica del europio y del ion y cómo esto influye cuando se encuentra de una red cristalina.

En el estado base la configuración electrónica del átomo europio es:



La notación en términos espectroscópicos se expresa como:

$$^{2S+1} L_J \quad (1)$$

Donde L es el número cuántico de momento angular orbital de todos los electrones del átomo, es decir puede ser representado como una suma de los momentos angulares de cada electrón, es decir

$$L = \sum_i L_i \quad (2)$$

S es el número cuántico de momento angular total de espín.

Si el número de electrones es un número par entonces: $S = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

Si el número de electrones es impar, entonces: $S = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, \dots$

J es el número cuántico de la suma de los momentos angulares o momento angular total;

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

Para el caso del estado base del Europio (Eu), los 7 electrones 4f tienen espín paralelo de modo que:

$$S = \sum_i s_i = \frac{7}{2} \quad (3)$$

Los 7 electrones 4f tienen $l = 3$ (subcapa f), entonces están distribuidos sobre los estados

$m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ por lo que:

$$L = \sum_i l_i = 0 \quad (4)$$

Para obtener el momento angular total, se utiliza la siguiente expresión:

$$J = L + S \quad (5)$$

Para nuestro caso: $J = L + S = 0 + \frac{7}{2} = \frac{7}{2}$

Por lo tanto el símbolo o término espectroscópico del estado base del Eu es:

$${}^{2S+1}L_J = {}^8S_{7/2} \quad (6)$$

Hasta ahora solo se ha mencionado al Europio en el estado base, pero de acuerdo a nuestros objetivos nos interesa utilizar al ion Europio $2+$. Si consideramos la configuración electrónica del elemento ya mencionado en el estado base, se esperaría que cuando se ionice el Europio, los electrones que se perderían son los que corresponden al orbital $4f^7$, pero en la realidad esto no sucede, ya que el orbital $4f$ es más restringido que el orbital $6s$, es decir si se comparan las densidades de probabilidad de ambos orbitales (fig 1.8), se observa que el $6s$ posee una mayor extensión en el espacio que el $4f$ y éste último se encuentra más cercano al núcleo, por lo que se puede concluir que los electrones que tienden a perder son los que pertenecen al $6s$ cuando son ionizados.

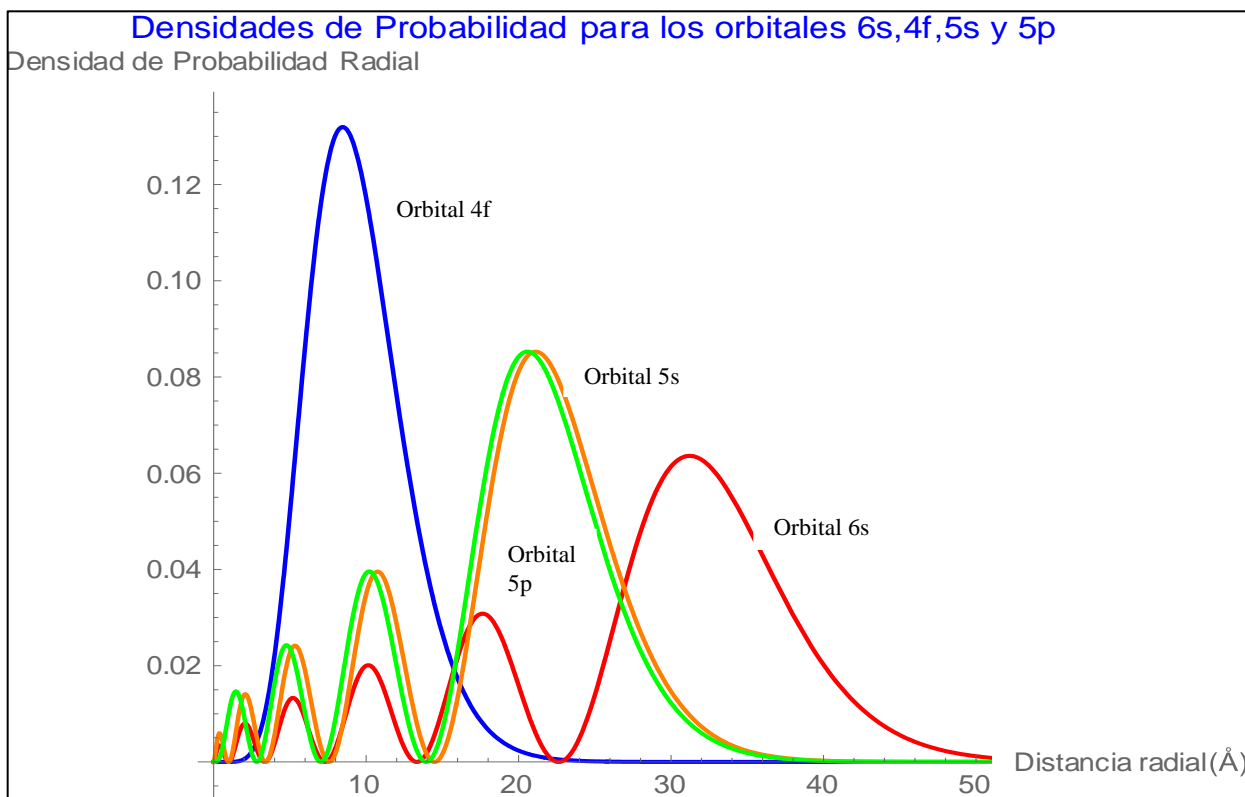


Fig 1.8. Densidades de probabilidad radial de los orbitales 6s y 4f. Se observa que el orbital 6s (rojo) posee una mayor extensión espacial que el 4f (azul), y éste último es más cercano al núcleo, por lo que los electrones pertenecientes a este orbital están más fuertemente amarrados. También los orbitales 5s (naranja) y 5p (verde) tienen una extensión radial mayor que los 4f.

1. 4. Efectos sobre el ion europio (Eu 2+) dentro de una matriz cristalina

Hasta ahora se han mencionado algunas propiedades electrónicas del ion Europio (Eu 2+) en estado libre, pero se sabe que este elemento adquiere mayor importancia cuando es incorporado dentro de un compuesto inorgánico, pues tanto éste como el ion cerio 3+ (Ce 3+), han sido ampliamente usados como iones activadores, cuya función es convertir la radiación ultravioleta en luz visible [23]. En el caso del Eu²⁺ posee una configuración electrónica de 4f⁷, cuando es incorporado dentro del cristal y es excitado con radiación ultravioleta, existe la probabilidad de que los electrones que se encontraban en el orbital 4f⁷ salten al estado excitado que corresponde al orbital 5d, la emisión que se produce se

considera parcialmente prohibida por la regla de selección de espín, la cual si está presente la emisión de banda ancha depende fuertemente de la intensidad del campo cristalino [23]. Las propiedades fotoluminiscentes tanto del ion Cerio 3+ como del Europio 2+ (Eu^{2+}) dependen fuertemente del ambiente que los rodea. En el estado libre el Ce^{3+} posee una diferencia de energía entre el estado base 4f y el estado excitado 5d de 6.2 eV ($50\,000\text{ cm}^{-1}$) mientras que para el ion Eu^{2+} es de 4.2 eV ($34\,000\text{ cm}^{-1}$) [23,27]. Como el átomo de europio ha perdido dos electrones del orbital 6s, implica que el orbital 5d es fuertemente afectado por varios factores dentro del cristal, tales como: efectos debido al campo cristalino, simetría, polarizabilidad del anión, y el grado de covalencia de la matriz cristalina, entonces la energía de emisión y de excitación puede ser expresada como una función que depende de los cambios de composición y estructura de la matriz cristalina [23]. La diferencia de energía que se considera como una función de n, Q (carga del ion), A (parámetro que depende del efecto de la matriz cristalina) entre el más bajo nivel 4fⁿ y el primer nivel 4fⁿ⁻¹5d en iones lantánidos que poseen una carga de 2+ (Q= 2+) o carga 3+ (Q= 3+) siempre muestran la misma variación característica con la cantidad de electrones n en la capa 4f [1,23]. La energía $E(n, Q, A)$ es expresada como una diferencia entre el corrimiento al rojo $D(Q, A)$ y el corrimiento Stokes $S(Q, A)$. La energía de absorción f-d, se expresa como:

$$E_{abs}(n, Q, A) = E_{A,libre}(Q, A) - D(Q, A) \quad (7)$$

Y para la emisión correspondiente entre los niveles f y d, se tiene que:

$$E_{em}(n, Q, A) = E_{A,libre}(Q, A) - D(Q, A) - \Delta S(Q, A) \quad (8)$$

donde $E_{A,libre}(Q, A)$ es una constante para cada ion lantánido con un valor igual o cercano a la transición entre los niveles de energía f y d para dichos tipos de iones que se encuentran libres (en estado gaseoso). Cuando el primer nivel de energía 5d correspondiente al ion es conocida en un compuesto A, es posible determinar el corrimiento al rojo $D(Q, A)$. A partir de esto, los primeros niveles de energía 5d para todos los demás lantánidos en el mismo compuesto pueden ser obtenidos. Los valores para $D(Q, A)$ y $\Delta S(Q, A)$ ($Q = 3+, 2+$) de varios compuestos tales como: fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros, óxidos, sulfuros, seleniuros han sido reportados [1,22,24,28,29]. Como dichos valores varían dependiendo del compuesto que se trate, se expone la gran dependencia de factores como la estructura de la matriz cristalina y que esto repercute de manera importante en las propiedades luminiscentes. Cuando se agregan iones ya sea de Ce^{3+} o Eu^{2+} dentro de la red, puede variar sus emisiones, desde el rango ultravioleta hasta el espectro visible, dependiendo de dos importantes aspectos:

- *Desdoblamiento del campo cristalino*
- *Efecto Nefelauxético*

Es decir, cuando los iones ya sea de Eu^{2+} (o Ce^{3+}) sustituyen a un catión de la red cristalina, la energía del gap entre los niveles 5d y 4f del ion libre, se ve disminuida por una cantidad $D(Q, A)$ que es debido a la contribución del efecto campo cristalino y el efecto nefelauxético, y que se discutirán más adelante. Adicionalmente a este corrimiento al rojo ($D(Q, A)$), existe un corrimiento Stokes denotado por $\Delta S(Q, A)$ en la ecuación (8), proveniente de las transiciones ópticas entre los estados electrónicos-vibracionales de los niveles 5d y 4f acorde al *principio de Franck – Condon*.

La mayor extensión del orbital 5d con respecto al orbital 4f da lugar a que los orbitales 5d sean más afectados por efecto del campo cristalino y el efecto nefelauxético (corrimiento del centroide) de los iones Ce^{3+} o Eu^{2+} , lo cual puede disminuir sus diferencias de energía en dichos iones, dando como resultado una absorción de luz ultravioleta y se tenga una emisión sobre todo el rango de luz visible.

1. 5. Desdoblamiento del campo cristalino

Anteriormente se había mencionado que cuando se agrega un ion de un lantánido dentro de una matriz cristalina, el ambiente que rodea al ion y en nuestro caso particular Eu^{2+} , se presentan varios efectos que causan la degeneración parcial o total de la configuración del estado excitado $4f^65d$, tales como: repulsión de electrones pertenecientes al orbital 4f, el acoplamiento espín-órbita y el efecto debido al campo cristalino [32]. Éste último describe la diferencia de energía entre el más alto y más bajo nivel de energía del orbital 5d y es causado por las interacciones entre los electrones del orbital 5d y los electrones de los ligandos, por otra parte, la degeneración $2J+1$ de los niveles de energía del ion libre se incrementa por la presencia del efecto debido al campo cristalino, y se debe principalmente a efectos como: longitud de enlace del ion activador con los aniones de coordinación, el grado de covalencia entre el ion activador con los ligandos y la simetría del sitio activador [23]. Los niveles generados se le conocen como niveles del campo cristalino (niveles Stark). En sistemas cristalinos con alta simetría como el ortorrómbico o de menor simetría, la degeneración de los niveles aumenta por el campo cristalino [23,32].

Generalmente, el desdoblamiento debido al campo cristalino (D_q) puede ser determinado por la siguiente ecuación [20,24,33,34]:

$$D_q = \frac{1}{6} Z e^2 \frac{r^2}{R^5} \quad (9)$$

donde D_q es la magnitud de la separación entre los niveles de energía 5d, Z es la carga del anión o la valencia, e es la carga del electrón, r es el radio de la función de onda correspondiente al orbital d y R es la longitud de enlace. Aunque esta ecuación se obtuvo bajo la suposición del modelo de carga puntual, la ecuación (9) puede ser usada como una aproximación para describir el desdoblamiento del campo cristalino con la distancia de enlace. Entre más pequeña sea la longitud de enlace más fuerte es el desdoblamiento debido al campo cristalino, entonces la longitud de onda de emisión será más larga y por lo tanto será de menor energía.

1. 5. 1. Aspectos cuantitativos del desdoblamiento debido al campo cristalino

La pregunta principal que aborda la teoría del campo cristalino es; ¿qué le sucede a los estados electrónicos de un ion cuando se encuentra dentro de un cristal que posee cierta simetría?. Para responder a esta pregunta, debemos considerar que la interacción entre los ligandos pertenecientes a la red cristalina y el ion que puede ser considerado como la impureza, interactúan electrostáticamente. Por otra parte se sabe que si el ion, que se considerará que posee electrones de valencia en el orbital d, entonces dicho orbital podría igualmente ser cualquiera de los cinco estados degenerados: d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} , y d_{yz} [35]. Sin embargo cuando el ion es localizado dentro de un cristal que posee una alta simetría, los orbitales atómicos se ven afectados, consideremos el caso de un ion que se encuentra dentro de un cristal con simetría octaédrica (perteneciente al grupo puntual O_h), en este ejemplo el ion interactúa con el ambiente octaédrico, dando como resultado que los

cinco niveles atómicos que se puede considerar como “un grupo” se formen ahora dos grupos de niveles electrónicos, el primer grupo estará doblemente degenerado y el segundo será triplemente degenerado, tal como se muestra en la figura 1.9.

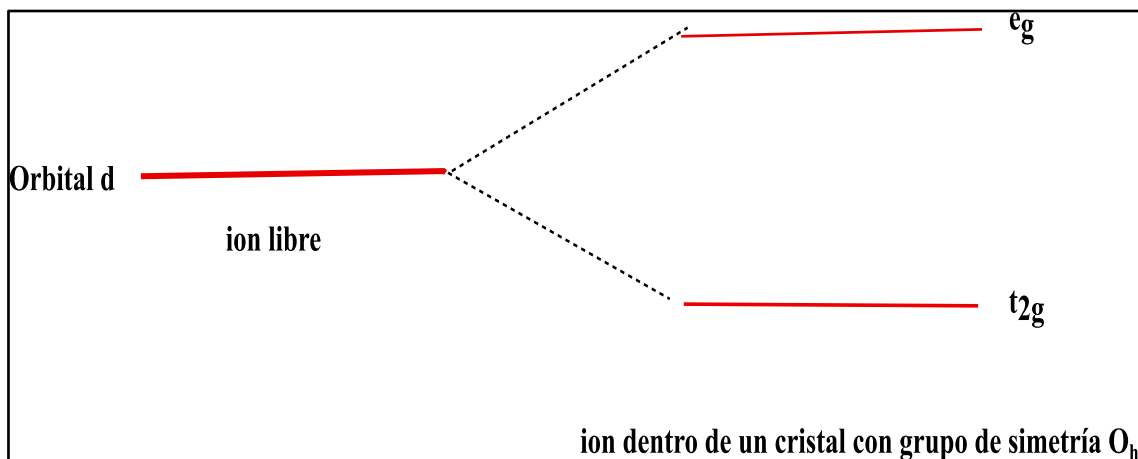


Fig 1.9. Representación de los niveles atómicos cuando el ion se encuentra libre (izquierda) y cuando se encuentra dentro de un cristal de alta simetría (derecha), donde los cinco niveles degenerados se dividen en dos grupos; uno donde se tienen tres niveles atómicos (conjunto t_2) y el otro grupo está conformado por dos niveles atómicos, es decir es doblemente degenerado (conjunto e).

Para el caso en que el ambiente cristalino posea una simetría tetraédrica, se tendrá una situación semejante al caso anterior pero con la diferencia que en este caso los orbitales d se conformarán en dos grupos donde el primero corresponderá al conjunto e, que corresponde al caso doblemente degenerado pues contiene dos niveles atómicos, en el otro grupo conformado por tres niveles atómicos, se considera que está triplemente degenerado por lo que corresponderá al conjunto t_2 . En otras palabras, los niveles estarán invertidos con respecto al caso octaédrico.

Hasta ahora solo se ha mencionado de manera cualitativa cómo se ve afectado los niveles atómicos de la impureza en una matriz cristalina, pero la pregunta central dentro de este tema es; ¿cómo encontrar una ecuación que determine la diferencia de energías entre los

niveles atómicos bajo la presencia del campo cristalino?, pues para responder dicha pregunta se puede considerar al ion como una carga puntual que está rodeado de varias partículas de carga Ze , para nuestro caso se considerará al ion dentro de una matriz cristalina de arreglo tetraédrico, tal como se observa en la fig 2.0.

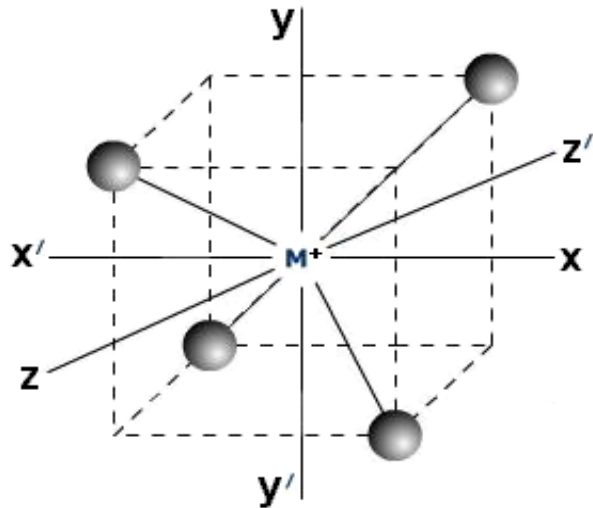


Fig 2.0. Ejes y posiciones de los átomos en una simetría T_d . Tomado de [36]

El potencial que experimenta el ion M^+ (de acuerdo a la figura 2.0) es la suma del potencial debido a las cuatro partículas que lo rodean, por lo que es posible expresarlo como:

$$V = \sum_i^4 \frac{ze}{|r_j - r_i|} \quad (10)$$

esta suma, es posible expresarla como una combinación lineal de funciones que involucra a los armónicos esféricos y funciones de tipo radial, es decir [36]:

$$V = \sum_i^4 \frac{ze}{|r_j - r_i|} = {}_0c R_4(r) Y_4^0 + {}_4c R_4(r) Y_4^4 + c_4^{-4} R_4(r) Y_4^{-4} \quad (11)$$

Las expresiones explícitas para el producto de $c_4^{\pm 4} R_4(r)$ y ${}_4c_4^0 R_4(r)$ están dadas como:

$$c_4^0 R_4(r) = ze \left(\frac{4\pi}{9} \right) \left(\frac{r^4}{a^5} \right) \left(\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \right) \left(\sqrt{\frac{9}{128}} \right) 4 \left(-\frac{28}{9} \right) \quad (12)$$

$$c_4^{\pm 4} R_4(r) = ze \left(\frac{4\pi}{9} \right) \left(\frac{r^4}{a^5} \right) \left(\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \right) \left(\sqrt{\frac{315}{256}} \right) (4) \left(\frac{4}{9} \right) \quad (13)$$

Un tratamiento más detallado del caso general de las ecuaciones anteriores puede consultarse en [36].

Sustituyendo las ecuaciones (12) y (13) en (11), se tiene la siguiente expresión:

$$V_{Td} = ze \left(-\frac{4}{9} \right) \left(\frac{7}{3} \sqrt{\pi} \frac{r^4}{a^5} \right) \left[Y_4^0 + \left(\sqrt{\frac{5}{14}} \right) (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] \quad (14)$$

El coeficiente $\sqrt{\frac{5}{14}}$ que aparece en $(Y_4^4 + Y_4^{-4})$, proviene de argumentos de simetría. Ahora con esta información es posible obtener una expresión para la diferencia de energía entre los niveles atómicos de los orbitales d, mediante la expresión:

$$M = \langle d_{+2} | eV | d_{-2} \rangle = \langle d_{-2} | eV | d_{+2} \rangle \quad (15)$$

donde d_{+2} y d_{-2} son las funciones de onda para los orbitales d, representado por el producto de la parte radial y por los armónicos esféricos, es decir:

$$d_{\pm 2} = R_{nl} \left(\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \right) \left(\sqrt{\frac{15}{16}} \right) (\sin \theta)^2 \cdot e^{\pm 2i\phi} \quad (16)$$

Por otra parte, se sabe que los armónicos esféricos: Y_4^4 y Y_4^{-4} está dados como:

$$Y_4^{\pm 4} = \left(\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \right) \left(\sqrt{\frac{315}{256}} \right) (\sin \theta)^4 \cdot e^{\pm 4i\phi} \quad (17)$$

Sustituyendo las ecuaciones (16) y (17) en (15), y desarrollando se obtiene lo siguiente:

$$M = -\frac{4}{9} z e^2 \left\langle R(d) \left| \frac{r^4}{a^5} \right| R(d) \right\rangle \cdot \frac{1}{2\pi} \frac{15}{16} \cdot \frac{7}{3} \sqrt{\pi} \cdot \frac{15\sqrt{2}}{32} \cdot \langle (\sin \theta)^2 | (\sin \theta)^4 | (\sin \theta)^2 \rangle \cdot \langle e^{2i\phi} | e^{4i\phi} | e^{-2i\phi} \rangle$$

Ahora, utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} \langle (\sin \theta)^2 | (\sin \theta)^4 | (\sin \theta)^2 \rangle &= \int_0^\pi (\sin \theta)^8 \sin \theta \, d\theta = \frac{256}{315} \\ \langle e^{2i\phi} | e^{4i\phi} | e^{-2i\phi} \rangle &= \int_0^{2\pi} e^0 \, d\phi = 2\pi \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

En cuanto al valor esperado de $\frac{r^4}{a^5}$, es posible desarrollarlo de tal manera que se pueda expresar de la siguiente manera:

$$\left\langle R(d) \left| \frac{r^4}{a^5} \right| R(d) \right\rangle = \int_0^\infty R(d) \cdot \frac{r^4}{a^5} \cdot R(d) \cdot r^2 \, dr = \frac{1}{a^5} \langle r^4 \rangle \quad (19)$$

Sustituyendo las ecuaciones (18) y (19) en la expresión para M , se obtiene que:

$$M = -\frac{4}{9} \cdot \frac{1}{6} \cdot z e^2 \left\langle \frac{r^4}{a^5} \right\rangle \quad (20)$$

definiendo los siguiente parámetros:

$$D = \frac{35ze^2}{4a^5}, \quad q = \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle \quad (21)$$

entonces es posible expresar la ecuación (20) como:

$$M = -\frac{4}{9} Dq \quad (22)$$

donde Dq puede considerarse como un parámetro que caracteriza la fuerza del campo cristalino, que queda expresado por la ecuación (9). En cuanto al signo negativo que

aparece en las ecuaciones (20) y (22), esto se justifica considerando que los dos conjuntos de niveles electrónicos conformados por dobletes y tripletes están invertidos con respecto al caso octaédrico (ver fig 2.1).

Para el caso en el que se tienen dos grupos de simetría; uno que corresponde a un caso tetraédrico y otro al caso octaédrico, la relación que existe entre ellos es [36]:

$$Dq(\text{tetraédrico}) = -\frac{4}{9}Dq(\text{octaédrico}) \quad (23)$$

donde la expresión para el caso octaédrico está expresado como:

$$Dq(\text{octaédrico}) = 10 Dq \quad (24)$$

Es importante mencionar que tanto en la ecuación (22) y (23) aparece un factor de $\frac{4}{9}$ y dicho factor proviene de argumentos geométricos.

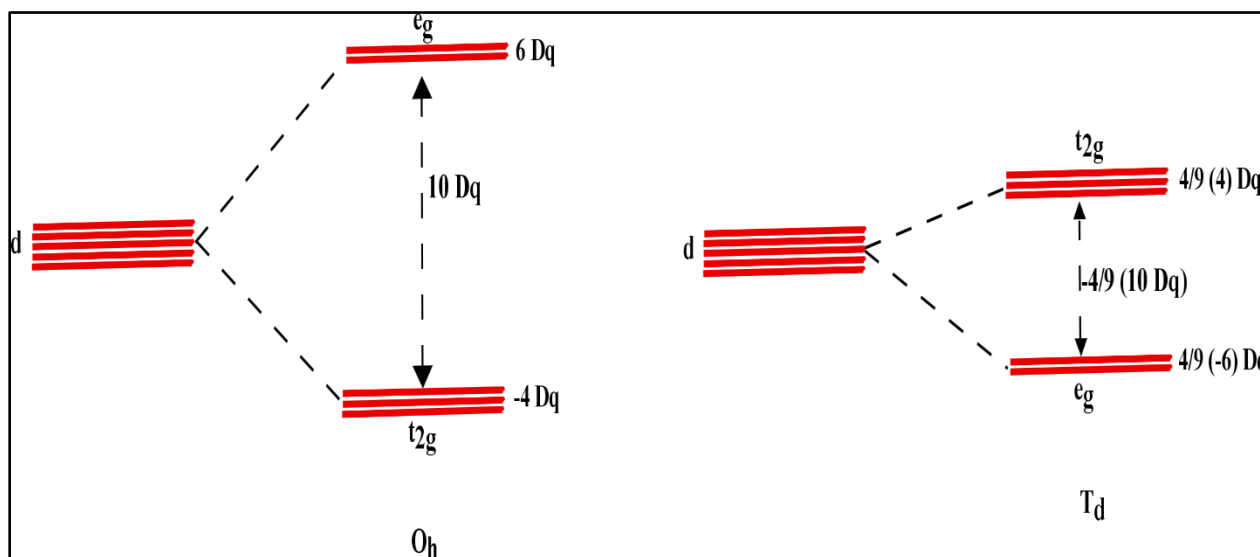


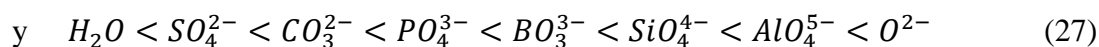
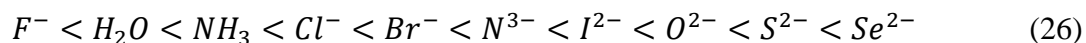
Fig 2.1. Diferencias en la intensidad del desdoblamiento del campo cristalino para los orbitales d dependiendo del grupo de simetría en el que se encuentran. A la izquierda tenemos que los orbitales se ven afectados por una simetría octaédrica (O_h), mientras que a la derecha se tiene que los orbitales se ven afectados por un ambiente cristalino de simetría tetraédrica (T_d).

1. 6. Efecto Nefelauxético

Se sabe que cuando el ion europeo (Eu^{2+}) se encuentra dentro de una matriz cristalina, éste presenta una degeneración de los niveles energéticos debido al efecto del campo cristalino. Por otro lado, las transiciones $5d - 4f$ experimentan un desplazamiento hacia el rojo en comparación de las transiciones en el ion libre, debido a que el baricentro de los niveles $5d$ se corre hacia menores energías. Este corrimiento es conocido como el *efecto nefelauxético*, cuyo nombre significa: “expansión de la nube”, dicho efecto se debe a la contribución covalente al enlace entre ion y los ligandos [29,32,34]. Como lo sugiere el nombre, el tamaño de la nube electrónica alrededor del ion lantánido se incrementa por transferencia de la densidad electrónica hacia los orbitales moleculares que conforman el enlace. Un incremento en el tamaño de la nube, dará como resultado una disminución en la repulsión interelectrónica del ion. El tamaño del efecto puede ser caracterizado por la razón nefelauxética β como:

$$1 - \beta = hk \quad (25)$$

donde $1 - \beta$ se escribe como el producto de dos funciones. El parámetro h caracteriza a los aniones ligandos y k al catión metálico [23,34]. Cuando los aniones o complejos iónicos son puestos en un orden tal que muestre el incremento del parámetro h , la serie nefelauxética para los ligandos es de la siguiente forma:



La reducción de la repulsión interelectrónica y el incremento del parámetro h es consecuencia de la covalencia que se da entre el ion y el anión de la matriz cristalina [23].

Hasta ahora se ha mencionado el efecto nefelauxético como una interacción entre el ion con la matriz cristalina dando como resultado una disminución en la repulsión interelectrónica del ion y una formación de un enlace covalente, pero existe un concepto en química que se asocia con dicho efecto y es el concepto de la *electronegatividad de Pauling*, pero ¿cómo se relacionan estos conceptos que son aparentemente aislados?, pues recordemos que la electronegatividad es la capacidad de un átomo para atraer electrones hacia él en un enlace químico y si se habla de un ion positivo que interacciona con un anión (en nuestro caso S^- debido a la matriz de ZnS), si el anión es poco electronegativo implicará que se formará un enlace covalente con el ion positivo (como Eu^{2+} o Ce^{3+}), lo que reducirá la repulsión interelectrónica y aumentará el radio nefelauxético. A continuación se muestra la relación entre ambos conceptos [37]:

Reducción de la electronegatividad \rightarrow

F O N Cl C Br S I

Incremento del efecto nefelauxético $(1 - \beta) \rightarrow$

Como se ha mencionado el corrimiento del centroide originado por el efecto nefelauxético es debido a la covalencia entre el ion activador y los aniones ligandos que lo rodean. A mayor grado de covalencia, mayor será el corrimiento hacia abajo que se generará, gracias a que aumenta el radio nefelauxético y por lo tanto la repulsión entre electrones disminuye lo que causa que el potencial entre los electrones y el núcleo del ion (en este caso Eu^{2+}) sea mayor es decir que estén más fuertemente amarrados, entonces la energía total del sistema disminuirá.

Aunque se sabe que existen otros efectos tales como: la geometría de coordinación, la hibridación del orbital d del ion activador debido a la interacción entre los orbitales moleculares de los aniones vecinos, la distorsión del sitio del ion activador, pueden afectar la diferencia de energía entre los niveles 5d y 4f, éstos son los responsables de generar un cambio en los dos efectos mencionados anteriormente que son: corrimiento del centroide y desdoblamiento del campo cristalino. En general, la posición de los niveles de energía 5d de iones como: Ce^{3+} o Eu^{2+} cambian de manera considerable por cientos de miles de números de onda de un compuesto a otro, por ejemplo la configuración 5d del Ce^{3+} se encuentra entre 5000 y 25 000 cm^{-1} bajo diferentes ambientes cristalinos [23], por lo que la emisión también se ve afectada debido a la distorsión de la red cristalina.

Hasta ahora se ha mencionado de manera detallada las características de cada efecto y se han tratado cada uno como si no tuvieran relación alguna, pero en la realidad, cuando el ion se encuentra dentro de una matriz actúan en conjunto el efecto nefelauxético, desdoblamiento debido al campo cristalino y el corrimiento Stokes, lo que permite que la energía emitida sea dentro del rango visible, ya que si no existieran estos efectos no se tendría una emisión en el visible sino en el ultravioleta y esto se observa en la películas delgadas que hemos obtenido donde se presenta en una fuerte emisión en longitudes de onda que corresponde al azul (fig 2.2).

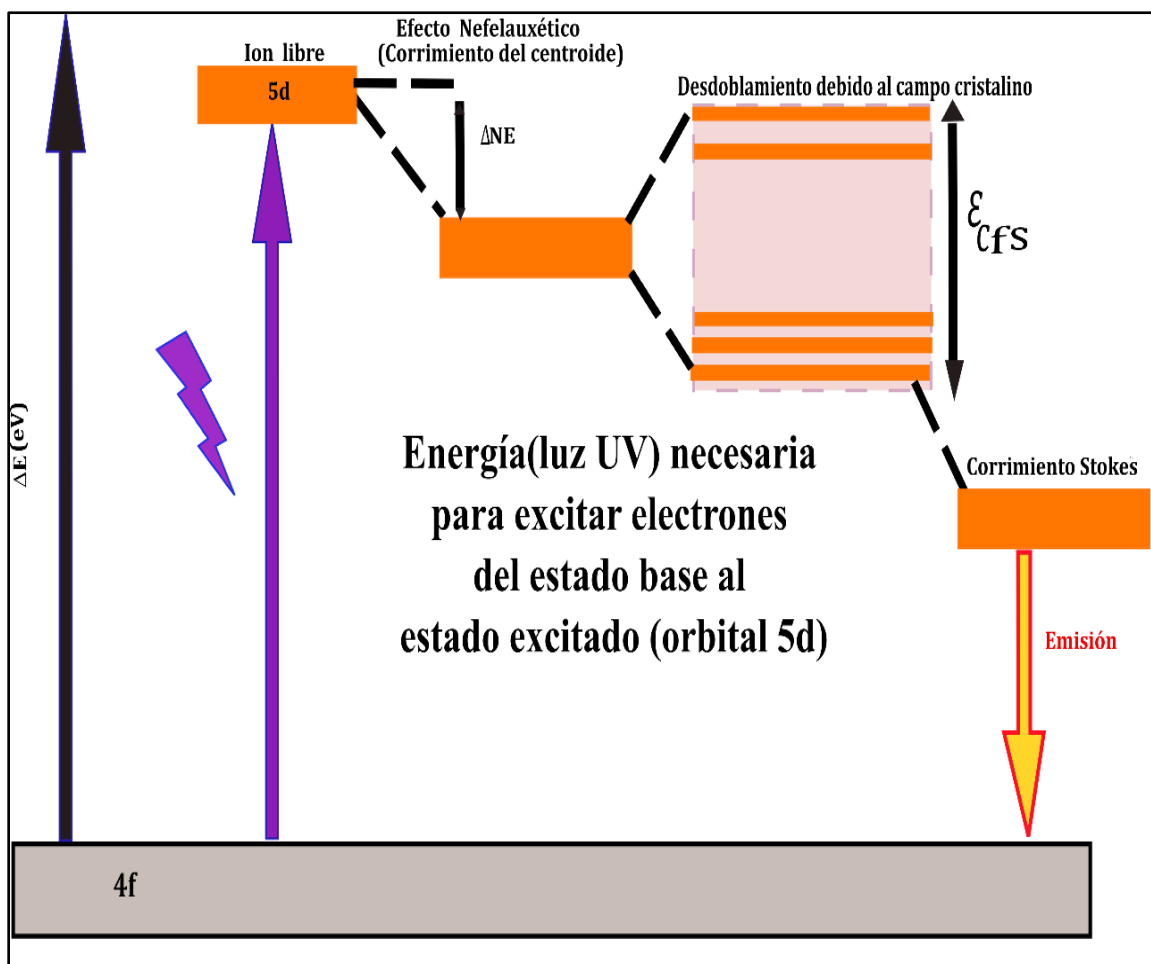


Fig 2.2. Diagrama de los efectos que sufre el ion europio $2+$ (Eu^{2+}) o cerio $3+$ (Ce^{3+}) cuando se encuentra dentro de una matriz cristalina, y las repercusiones sobre la luminiscencia, tales efectos da como resultado un incremento o disminución en la diferencia de la energía entre los niveles 5d y 4f.

1. 6. 1. Aspectos cuantitativos del efecto nefelauxético

En la sección anterior se había mencionado una expresión analítica para determinar el valor del efecto nefelauxético (ec.80), pero dicha expresión resulta muy complicada de utilizar, puesto que se desconoce los valores de los parámetros h y k tanto del ion azufre (S^{2-}) y del ion europio (Eu^{2+}), debido a que no existen valores reportados de dichos parámetros en trabajos previos. Dada la problemática de utilizar la ecuación ya mencionada, es necesario recurrir a otro tipo de expresión que permita cuantificar el valor del efecto nefelauxético.

Pero primero, es necesario mencionar la justificación de por qué se puede utilizar la ecuación que se mencionará más adelante.

Sabemos que el efecto nefelauxético está asociado con la covalencia entre el centro luminiscente y los ligandos del anión, pero más allá de eso, existe una contribución debido al traslape entre los orbitales $5d$ de la impureza y los ligandos del anión. Pero esto puede ser tratado utilizando la teoría Hartree-Fock y la combinación lineal de orbitales atómicos ($HF - LCAO$) y mediante operadores de un solo electrón [38]. Sin embargo, tal teoría parece no adecuada para compuestos en donde está presente átomos muy electronegativos, un ejemplo de este caso podría ser los fluoruros, donde teóricamente el corrimiento del centroide (efecto nefelauxético) es demasiado pequeño [38,39]. Para compuestos como los sulfuros o fluoruros, se requiere el uso de otro tipo de interacción, donde los electrones del orbital $5d$ pertenecientes a la impureza polaricen a los electrones de los ligandos (que para nuestro caso podría ser los pertenecientes al anión S^{2-}), que a su vez éstos interactúan de nuevo con los electrones $5d$, reduciendo así la energía. Lo anterior es una descripción del movimiento correlacionado entre los electrones $5d$ y los electrones de los ligandos. La interacción de dos electrones, puede ser tratado mediante el uso de dos operadores en la teoría HF-LCAO. Para describir la interacción anterior que permita relacionar el corrimiento del centroide, se utiliza la siguiente expresión [34,39,40]:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (28)$$

donde ε_1 es la contribución de un solo electrón y ε_2 representa la interacción de dos electrones.

La contribución debido a la interacción de los dos electrones (ε_2), puede ser calculado mediante una aproximación a primer orden [38,40]:

$$\varepsilon_2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} (\langle r^2 \rangle_{5d} - \langle r^2 \rangle_{4f}) \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{(R_i - f\Delta R)^6} \quad (29)$$

donde r representa la posición del electrón ya sea del orbital 5d o del orbital 4f, y $\langle r^2 \rangle$ es el valor esperado de r^2 , α_i es la polarizabilidad del ligando i localizado a una distancia R_i con respecto al ion de la impureza (que para nuestro caso correspondería al Eu^{2+}) en la red sin relajar. La variable N está asociada al número de ligandos que rodean a la impureza. En cuanto a la variable f , ésta proviene del hecho cada anión se relaja radialmente por una fracción f de la diferencia entre el radio iónico entre la impureza y el catión que sustituye (para nuestro caso es el ion Zn^{2+}), y dicha diferencia se denota por ΔR .

De acuerdo a la ecuación (28), también tenemos a la expresión ε_1 , pero esta variable que se había mencionado, corresponde a la contribución de un solo electrón que en otras palabras se puede entender como la energía debido a la repulsión de un solo electrón, entonces el valor de ε_1 se puede considerar cero, ya que es absurdo hablar de repulsión cuando solo se tiene un electrón en el orbital 5d. Para cuantificar de manera concreta el corrimiento debido al efecto nefelauxético, se puede expresar de la siguiente manera:

$$\varepsilon_{cf} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} (\langle r^2 \rangle_{5d} - \langle r^2 \rangle_{4f}) \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{(R_i - f\Delta R)^6} \quad (30)$$

En cuanto al parámetro f , éste valor se encuentra entre 0.5 y 0.75 de acuerdo a trabajos previos [38,41], aunque la variación de estos valores depende del tipo de impureza y de la matriz cristalina que se estudie. Sin embargo, de acuerdo a estudios teóricos por Marsman

[41] el valor del parámetro f puede llegar alcanzar un valor aproximado de 0.9 en la relajación alrededor del ion Ce^{3+} en BaF_2 . Este valor tan grande es atribuido al exceso de carga positiva en el ion Ce^{3+} .

Aunque existen variaciones en el parámetro f , en la mayoría de compuestos como los fluoruros o sulfuros se ha utilizado el valor de entre 0.5 y 0.6 para obtener el valor del corrimiento del centroide.

1. 7. Diagrama de Configuración de Coordenadas y Corrimiento Stokes

1. 7. 1. Generalidades del Corrimiento Stokes

A partir de los espectros antes mostrados (Fig. 1.8 y Fig.1.9), es posible decir que la longitud de onda correspondiente al máximo de emisión es mayor que la longitud de onda máxima en el espectro de excitación, lo que implica que existe una menor energía en el de emisión. En el caso de compuestos moleculares luminiscentes, esta diferencia entre los máximos de excitación y de emisión se ha estudiado ampliamente y se le conoce como *corrimiento Stokes*. En el caso de un fósforo también se presenta este efecto debido a las vibraciones del ión dentro de la red cristalina, y la magnitud del corrimiento de Stokes depende de la estructura electrónica del fósforo. Al existir una diferencia entre longitudes de onda y por lo tanto en la energía, se debe de conservar dicha cantidad de acuerdo con el *principio de conservación de la energía*, entonces: ¿qué le sucede a la energía faltante? y ¿qué causa esta pérdida? El corrimiento de Stokes se debe al hecho de que parte de la energía del fósforo excitado se pierde a través de vibraciones de los iones que suceden durante la corta vida del estado excitado del ión activador. Esta energía se disipa en forma de calor hacia la red cristalina de los aniones ligandos circundantes cuando se dan

colisiones con el fósforo excitado (Fig 2.3). Pero desafortunadamente, lo anterior es solo una manera cualitativa de entender el fenómeno de corrimiento Stokes, ya que como se verá más adelante, existen otros factores involucrados en dicho fenómeno.

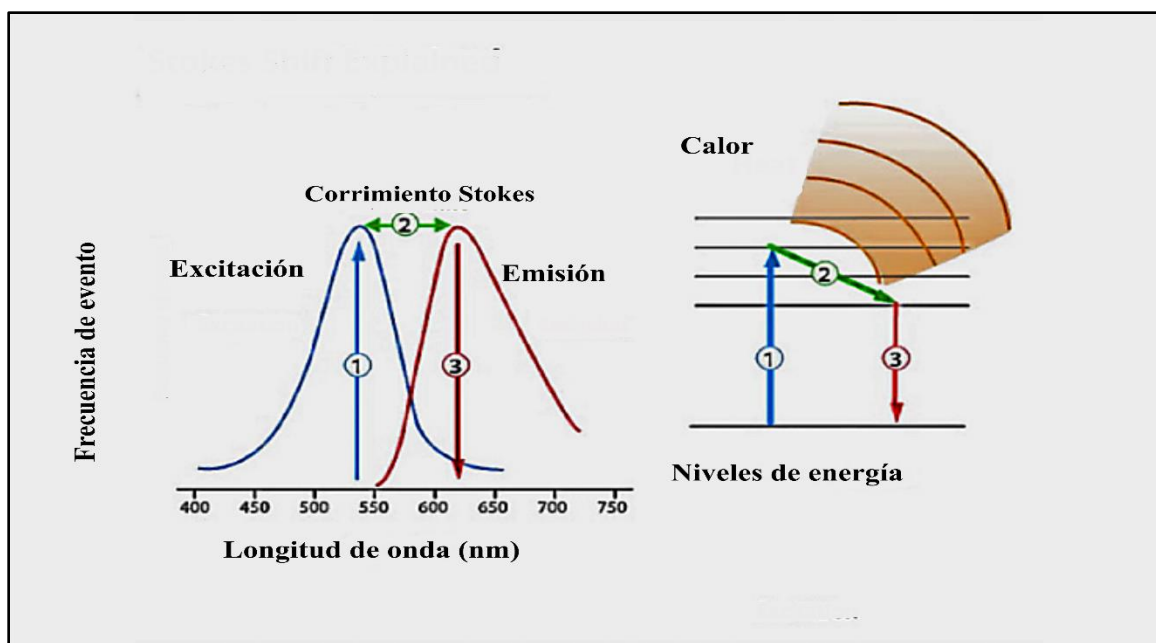


Fig 2.3. Esquema del corrimiento Stokes. El máximo de excitación del fósforo se alcanza (1) cuando el nivel de energía de la molécula alcanza su máximo durante el proceso de excitación. A medida que se emite luz desde el fósforo durante el proceso de fluorescencia, se pierde energía (2) que da como resultado un cambio en el máximo de emisión (3).

Anteriormente se había mencionado que cuando se agrega un ion dentro de una matriz cristalina, el ion puede sufrir varios efectos, tales como: el efecto nefelauxético (corrimiento del centroide) y el desdoblamiento debido al campo cristalino [23,24]. Pero es importante considerar que el ambiente que rodea a la impureza no es completamente estático; los iones que rodean a la impureza se encuentran vibrando sobre posiciones de equilibrio, por lo que el campo cristalino cambia. El modelo que nos permite estudiar la interacción del ion dopante con los iones de la red cristalina que lo rodean es *el modelo de configuración de coordenadas* [25]. Que como se verá más adelante, los átomos se

modelan como si estuvieran conectados por medio de resortes, es decir como osciladores armónicos.

1. 7. 2. Modelo de configuración de coordenadas

En este modelo básicamente se consideran los modos vibracionales, es decir se considera como base el concepto del oscilador armónico. Se toma en cuenta a la impureza y a la red cristalina que lo rodea como un resorte, en el que el ambiente “empuja” y “jala” al ion de la impureza hacia su posición equilibrio, de tal manera que genera vibraciones. Utilizando una forma modificada de la ecuación asociada a la energía potencial debido a un oscilador armónico:

$$V = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2 \quad (31)$$

Si consideramos a Q como la distancia entre el ion dopante y los iones de la red cristalina y Q_0 como la distancia de equilibrio en el estado base, y sea Q_0' el estado excitado, la expresión bajo esta notación está dada por:

$$V = \frac{1}{2}k(Q - Q_0)^2 \quad (32)$$

donde k es la constante de restitución. Sabemos que por cada nivel electrónico (que puede corresponder al ion de la impureza), está representado de acuerdo a la ecuación (32) por una parábola, dentro de ésta existen varios niveles de energía vibracional. Si consideramos que en la vida real existen varios niveles electrónicos, entonces se debe de tener un estado base al que se le asociará un parábola u, y un estado excitado al que se le asociará una parábola v. La parábola que corresponde al estado excitado, se dibuja de tal manera que la

constante de restitución es más débil que la correspondiente al estado base, esto sucede ya que en el estado excitado es usualmente más débilmente enlazado que el estado base [25].

En el caso de la absorción óptica que corresponde a una transición desde el estado base hasta el estado excitado bajo absorción de radiación electromagnética. Para describir esa transición dentro del modelo de configuración de coordenadas, es necesario recordar que el valor más probable en el que pueda ocurrir tanto una absorción como una emisión (que es la transición inversa) es en el borde de las parábolas [25].

La absorción óptica más probable a bajas temperaturas corresponde a una transición vertical, es decir cuando se considera el nivel $n=0$ en la parábola u , iniciando en el valor Q_0 (ver fig 2.6), y esto es debido a que la transición $u \rightarrow v$ en el ion dopante ocurre tan rápido que los átomos de la red cristalina que rodean a la impureza no cambian durante la transición (aproximación Born-Oppenheimer). En este punto, una de las cuestiones que podrían darse es: ¿en qué parte del estado excitado finalizará la transición una vez que se dio la absorción óptica?, ¿es en cualquier parte?, pues la respuesta es que la transición terminará en el borde de la parábola v , ya que en ése punto los estados vibracionales poseen la mayor amplitud. Esta transición dibujada por una línea sólida, tal como se observa en la fig.2.4, corresponde al máximo de la absorción. Pero hasta ahora solo se ha mencionado un punto donde ocurre este máximo, es necesario aclarar que también existen otras regiones donde se da una transición pero son menos probables que ocurran, entonces si se considera no un punto sino varios donde se da la absorción, entonces esto generará una banda, que es comúnmente conocida como un *ancho de banda de absorción*, como se indica en la fig 2.4 por líneas discontinuas.

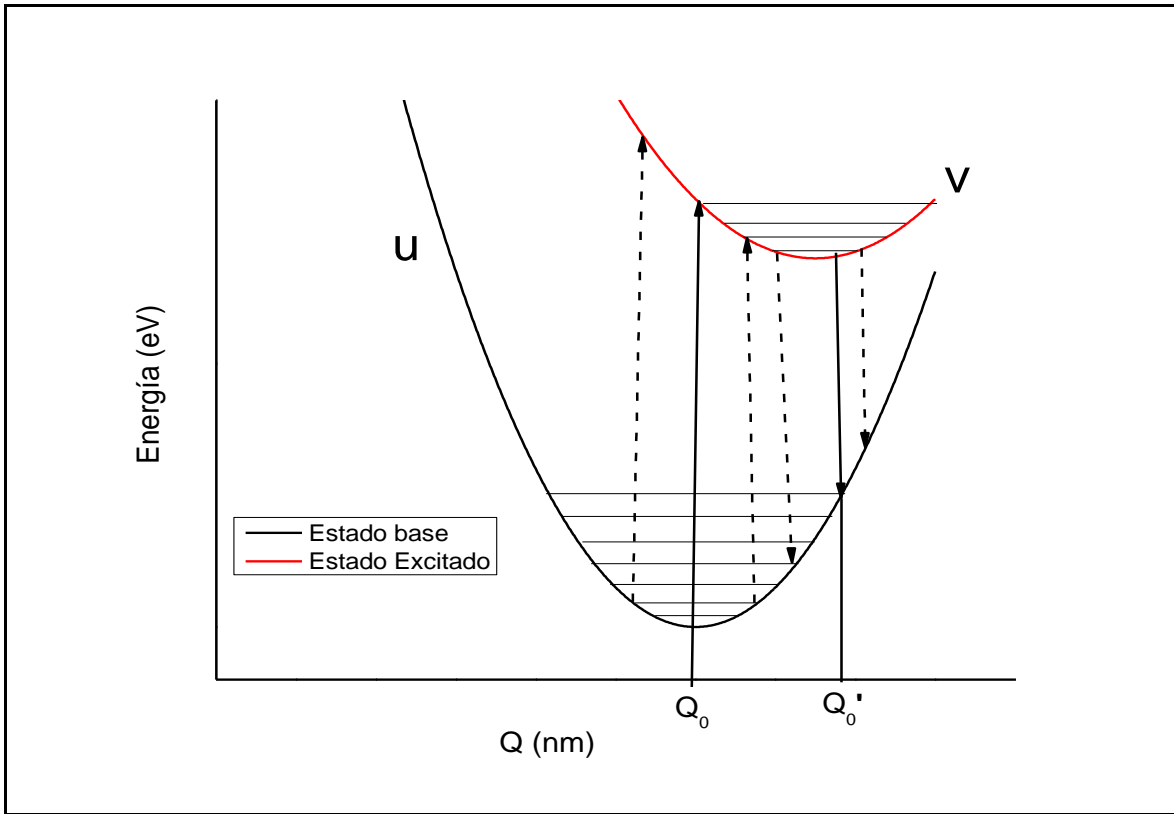


Fig 2.4. Diagrama de configuración de coordenadas. La energía potencial E es graficada contra la coordenada de posición Q para el estado base u y un estado excitado v . Las posiciones de equilibrio son Q_0 y Q_0' respectivamente. La absorción (líneas apuntando hacia arriba) es un proceso que requiere mayor energía que la emisión (líneas punteadas hacia arriba). La absorción y emisión tienen sus respectivos máximos (líneas continuas). Las líneas horizontales representan los niveles vibracionales para los estados u y v .

El proceso de emisión es un proceso que es complicado ya que para lograrlo se requiere que haya en principio una transición de absorción tal como se describió anteriormente. Uno pensaría que el proceso posterior sería el regreso del electrón del estado excitado al estado base, que en parte es correcto pero solo lo describe a grandes rasgos ya que de manera específica lo que sucede inmediatamente después del proceso de absorción es que primero el electrón regresa del estado de mayor energía a un estado vibracional más bajo, todo esto ocurre dentro del estado excitado v , pero durante este proceso en el que la partícula llega finalmente a una posición de equilibrio, hay una liberación de energía en forma de calor que se disipa hacia la red cristalina. En el sistema ion debido al dopante y el ambiente que

lo rodea, ocurre un proceso en que el estado excitado se relaja. La emisión puede ser descrita exactamente como el proceso de absorción. Finalmente el sistema se relaja dentro del estado u y posteriormente se dirige hacia el estado vibracional más bajo, ver fig 2.4.

Si la temperatura no es muy baja, entonces los niveles vibracionales más altos pueden ser ocupados, por lo que el proceso de absorción no necesariamente debe iniciar desde $n=0$, sino puede darse en otros niveles como por ejemplo: $n=1$, e incluso en niveles superiores. Esto da como resultado que las bandas de absorción y de excitación sean más anchas, pero no se altera el principio físico que se ha mencionado.

Cuando se habló acerca de las curvas de emisión y de excitación, se mencionó que la diferencia entre ellas es en la posición en que estaban ubicadas los máximos respectivos de cada curva, pues en una curva de emisión el máximo siempre se encontraba a una longitud de onda mayor y por lo tanto se tenía una emisión de energía menor comparada con la energía necesaria para generar una curva de excitación, este fenómeno es conocido como el *corrimiento Stokes*. Solo en la transición en la que las vibraciones son nulas, se esperaba que los espectros de emisión y de excitación fueran los mismos. El corrimiento Stokes es una consecuencia directa de los procesos de relajación que ocurren después de las transiciones ópticas[6,25]. Entonces cuanto mayor sea la diferencia de $Q'_0 - Q_0$, más grande será el corrimiento Stokes. Si las dos parábolas tienen la misma forma y misma frecuencia vibracional, es posible definir un parámetro S (este parámetro se conoce como parámetro de *Huang-Rhys*), de la siguiente manera [6,25]:

$$S = \frac{\frac{1}{2}\mu\Omega^2(Q'_0 - Q_0)^2}{\hbar\Omega} = \frac{(Q'_0 - Q_0)^2}{2(\hbar/\mu\Omega)} \quad (33)$$

donde μ es la masa del oscilador y Ω es la frecuencia debido al fonón . Es importante mencionar que la expresión $\frac{\hbar}{\mu\Omega}$ es la amplitud cuadrada media para el movimiento que corresponde al punto cero de un oscilador armónico cuántico. El corrimiento Stokes está expresado como [6]:

$$\Delta E_s = k (Q'_0 - Q_0)^2 - \hbar\Omega \quad (34)$$

Utilizando la ecuación (3) y despejando a $(Q'_0 - Q_0)^2$, tenemos que:

$$\frac{2S\hbar\Omega}{\mu\Omega^2} = (Q'_0 - Q_0)^2 \quad (35)$$

Sustituyendo (35) en (34):

$$\Delta E_s = k \left(\frac{2S\hbar\Omega}{\mu\Omega^2} \right) - \hbar\Omega \quad (36)$$

Ahora, recordando que la constante de amortiguamiento está asociado con la masa del oscilador (μ) y la frecuencia (Ω) mediante la ecuación:

$$\Omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \rightarrow k = \mu \Omega^2 \quad (37)$$

Sustituyendo la ecuación (37) en (36), tenemos lo siguiente:

$$\Delta E_s = \mu\Omega^2 \left(\frac{2S\hbar\Omega}{\mu\Omega^2} \right) - \hbar\Omega$$

$$\Delta E_s = (2S - 1) \hbar\Omega \quad (38)$$

El parámetro S mide la interacción entre el ion dopante y las vibraciones debido a la red cristalina que lo rodea. La ecuación (38) muestra que, si S es grande, entonces el corrimiento Stokes también será grande. Por otra parte, la ecuación (33) muestra que S está

relacionado con el desplazamiento de las parábolas en el diagrama de configuración de coordenadas; pues un mayor desplazamiento de dichas curvas implicará un aumento del parámetro S y por lo tanto el corrimiento Stokes será grande.

De acuerdo al valor de S , es posible dividir a los centros luminiscentes en tres casos:

- 1) Cuando el acoplamiento es débil ($S < 1$), por lo que la transición vibracional cero (transición $n = 0 \leftrightarrow m = 0$) domina sobre el espectro.
- 2) En el caso de que el acoplamiento sea $1 < S < 5$, entonces la transición cuando hay cero vibraciones es observable, pero no es tan fuerte en un espectro de absorción o excitación.
- 3) Cuando el acoplamiento es fuerte, es decir $S > 5$, la transición en cero vibraciones es muy débil por lo que no es observable en el espectro.

En la figura 2.5 se muestran tres espectros que representan cada uno de los casos antes mencionados. En el inciso c), representa el caso de un espectro de emisión en el cual la matriz cristalina tiene como impureza a un ion de tierra rara trivalente. El valor de S en este caso es muy pequeño y representa una muy buena aproximación de la transición donde hay cero vibraciones. Un caso característico del inciso b) corresponde al ion (UO_2^{2+}) [25]. La transición $m = 0 \rightarrow n = 2$ domina en este espectro. Para el caso a), un buen ejemplo corresponde al espectro de emisión del ion tungsteno (WO_4^{2-}). El amplio espectro de emisión da como resultado que no se muestren la estructura vibracional, el corrimiento Stokes en este caso es muy grande ($\sim 16\,000\text{ cm}^{-1}$) y la transición en la que hay cero vibraciones no es observable incluso cuando se tienen bajas temperaturas o por muy alta que sea la resolución [26].

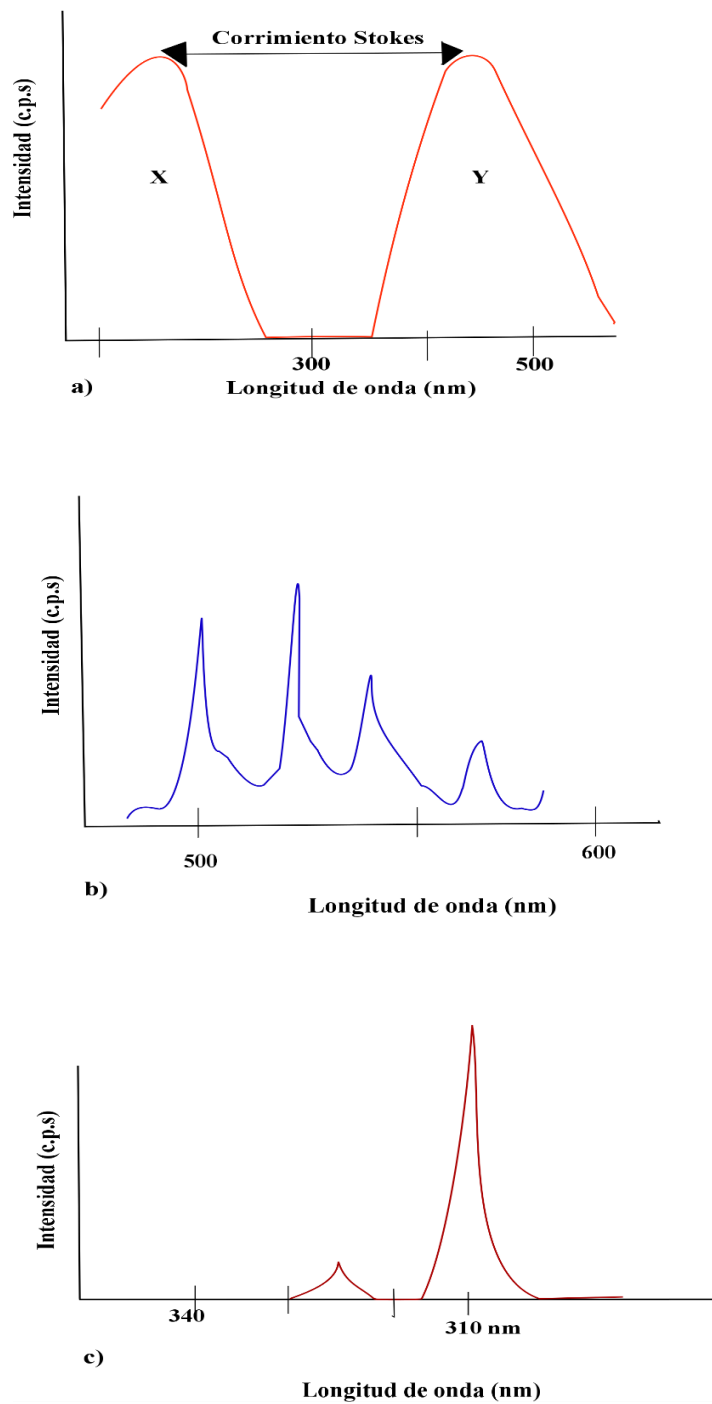


Fig 2.5. El inciso c) corresponde a un espectro con acoplamiento débil. Dicho espectro tiene una línea que corresponde a la transición en la que se tiene cero fonones, esta línea se encuentra a 325 nm . b) corresponde a un espectro de emisión en el caso de acoplamiento débil. Hay una progresión de las líneas vibracionales. La línea a la izquierda corresponde al caso en el que se tienen cero fonones. El inciso c) corresponde al caso en el que se tiene un acoplamiento fuerte para el espectro de emisión (Y). Dicho espectro consiste en una amplia banda, en la cual se da un gran corrimiento Stokes con respecto a la banda de absorción (X).

1. 7. 3. Principio de Franck-Condon

De acuerdo al modelo de configuración de coordenadas que se mencionó anteriormente, la energía total del estado base y del estado excitado son representados mediante parábolas que muestran a los átomos vibrando tal como un oscilador armónico, entonces de acuerdo a la figura 2.4 cada curva posee un mínimo del estado vibracional que a su vez pertenece a un estado electrónico, cada mínimo está asociado con posiciones de equilibrio que son respectivamente involucrados a absorciones primarias y en la emisión, suponiendo que la duración de los estados excitados es mayor que la relajación de la red [6,7].

El desplazamiento entre las posiciones mínimas de los estados base y excitados es conocido como el corrimiento *Franck-Condon* y está relacionado con la rigidez de la red cristalina que rodea a la impureza. Esto determina la amplitud del corrimiento Stokes entre las energías de absorción y emisión lo cual refleja la capacidad de acoplamiento de los fonones en la red [7].

Las transiciones entre los niveles electrónicos-vibracionales de una molécula pueden ser entendidos a través del principio de Franck-Condon. Dicho principio nos dice que durante una transición electrónica y por lo tanto un cambio en los niveles vibracionales, será más probable que ocurra si las dos funciones de onda vibracionales se traslapan de manera significativa. Como las transiciones electrónicas son básicamente instantáneas comparadas con el tiempo que les toma a los núcleos de las moléculas desplazarse, entonces si la molécula se mueve a un nuevo nivel vibracional durante la transición electrónica, el nuevo nivel debe ser compatible con las posiciones nucleares y el momentum del nivel vibracional de la molécula en el estado electrónico que lo origina. Lo anterior es semejante a la

aproximación Born-Openheimer, es una consecuencia del hecho de que los núcleos son más pesados que los electrones.

Las intensidades de las múltiples transiciones vibrónicas pueden ser calculadas utilizando la aproximación Franck-Condon. El elemento de matriz para una transición dipolar eléctrica desde un estado inicial Ψ_1 a un estado final Ψ_2 está dado por [6]:

$$M_{12} = \langle 2 | -e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}_0 | 1 \rangle = -e \int d\zeta_1 \cdots \int d\zeta_n \Psi_2^* \mathbf{r} \cdot \mathbf{E} \Psi_1, \quad (39)$$

donde \mathbf{r} es el vector de posición del electrón, \mathbf{E} es el vector de campo eléctrico de la onda electromagnética incidente, y ζ_1, \dots, ζ_n son las coordenadas de posición para todos los grados de libertad de la molécula. En el caso de los estados vibracionales-electrónicos que se considera aquí, la función de onda total será el producto de una función de onda electrónica que depende de la posición del electrón (\mathbf{r}), y una función de onda que depende de la coordenada de posición generalizada (Q). Entonces es posible expresar a una función de onda que es igual al producto de la parte electrónica por la función de onda que corresponde a los estados vibracionales, es decir:

$$\Psi_{i,n}(\mathbf{r}, Q) = \psi_i(\mathbf{r}) \varphi_n(Q - Q_0) \quad (40)$$

La función de onda vibracional $\varphi_n(Q - Q_0)$ corresponde a un oscilador armónico centrado en Q_0 , que corresponde al i -ésimo estado electrónico. En general, las posiciones de equilibrio para diferentes estados electrónicos no son iguales, por lo que se hace énfasis en que las posiciones de equilibrio Q_0 y Q'_0 corresponden al estado base y estado excitado respectivamente. La diferencia entre dichas variables está cuantificada por medio del parámetro de *Huang-Rhys* (S).

Consideremos una transición vibracional en el que los números cuánticos de los estados inicial y final son n_1 y n_2 respectivamente. Utilizando la ecuación (40) donde se tendrán dos funciones de onda total correspondientes a n_1 y n_2 , e insertando dichas expresiones en la matriz de elemento de la ecuación (39), se tiene que:

$$M_{12} \propto \iint \psi_2^*(\mathbf{r}) \varphi_{n_2}^*(Q - Q_0') \times \psi_1(\mathbf{r}) \varphi_{n_1}(Q - Q_0) d^3\mathbf{r} dQ \quad (41)$$

en este caso se ha considerado de manera arbitraria que la luz está polarizada a lo largo del eje x. La expresión (41) puede ser separada en dos partes; una que esté asociada a la parte electrónica y la otra con la parte vibracional, es decir:

$$M_{12} \propto \int \psi_2^*(\mathbf{r}) \times \psi_1(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \times \int \varphi_{n_2}^*(Q - Q_0') \varphi_{n_1}(Q - Q_0) dQ \quad (42)$$

El primer término de la ecuación anterior corresponde al momento dipolar eléctrico para la transición electrónica. El segundo término corresponde al traslape de las funciones de onda vibracional inicial y final. De la regla de oro de Fermi, se sabe que la tasa de transición es proporcional al cuadrado de la matriz de elemento. Entonces la intensidad está expresado como:

$$I \propto |\langle n_2, Q_0' | n_1, Q_0 \rangle|^2 = \left| \int_0^\infty \varphi_{n_2}^*(Q - Q_0') \varphi_{n_1}(Q - Q_0) dQ \right|^2 \quad (43)$$

La ecuación (43) es el cuadrado del traslape vibracional, y éste es conocido como el factor *Franck- Condon*. Esto implica que una mayor intensidad en el espectro que pudiera ser el de absorción, implicará que habrá un mayor traslape entre las funciones de onda vibracionales.

1. 8. Apantallamiento y otros efectos relacionados a los átomos multieletrónicos

Antes de comenzar con el concepto de carga nuclear efectiva, es importante mencionar primero el *efecto de apantallamiento*, para explicar dicho efecto consideremos lo siguiente; de acuerdo a mediciones experimentales indican que el orbital 2s se encuentra en un nivel de energía menor que el orbital 2p, pero ¿a qué se debe esto? Al comparar las configuraciones electrónicas $1s^2 2s^1$ y $1s^2 2p^1$ se encuentra que en ambos casos el orbital 1s se llena con dos electrones. Como los orbitales 2s y 2p son más grandes que el orbital 1s, un electrón ubicado en cualquiera de esos orbitales pasará más tiempo (en promedio) lejos del núcleo que un electrón de un orbital 1s. Se dice que un electrón en orbitales 2s o 2p está parcialmente apantallado de la fuerza de atracción del núcleo por los electrones 1s [42]. Es decir el efecto apantallamiento consiste en la disminución de la fuerza de atracción electrostática entre los protones del núcleo y el electrón del orbital 2s o 2p, ya que los electrones más cercanos al núcleo (en este caso los pertenecientes al orbital 1s) sirven de protección o blindaje contra la fuerza de atracción.

La densidad electrónica cambia al aumentar la distancia al núcleo en una forma que depende del tipo de orbital. Aunque un electrón 2s pasa más tiempo cerca del núcleo que un electrón en 2p, la densidad cerca del núcleo es mayor para un electrón en el orbital 2s. De lo anterior se puede decir que el orbital 2s es “más penetrante” que el orbital 2p, y está menos apantallado por los electrones 1s. Para un mismo número cuántico principal n , el poder de penetración disminuye con el aumento en el número cuántico del momento angular l , es decir;

$$s > p > d > f > \dots$$

Cuando se trata de átomos que poseen una cantidad mayor de electrones que los átomos pertenecientes a los grupos 1A y 2A, el efecto de apantallamiento es mucho mayor. Además, la repulsión interelectrónica debe tomarse en cuenta. Una manera de tratar este tipo de átomos es considerar que cada electrón en un átomo dado es similar al átomo de hidrógeno y experimenta interacciones con los otros electrones que los rodean. Lo anterior se puede lograr utilizando el *Método Variacional* en el que se establece arbitrariamente la energía del sistema y se minimiza por medio de la manipulación de algunos parámetros incorporados en la función de onda [43].

J.C. Slater utilizó el enfoque anterior para desarrollar los *orbitales tipo Slater* (STO's) que se asemejan a los orbitales del átomo de hidrógeno. Estos orbitales son expresados por Slater en términos de una función de onda en coordenadas polares [43,44]:

$$\psi(r, \theta, \phi) = N_{nl} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (44)$$

Donde Y_l^m son los armónicos esféricos y $\xi = \frac{Z^*}{n^*}$, es un parámetro que permite modificar las variables Z^* conocido como la *carga nuclear efectiva* y n^* que es el número cuántico efectivo, de tal manera que minimice la energía total del sistema y permita obtener el mejor valor de ξ .

De lo anterior, permanecen incógnitas; ¿qué es la carga nuclear efectiva (Z^*)?, ¿qué significa el número cuántico n^* ? y ¿existe alguna relación entre dicho término con los números cuánticos provenientes de la mecánica cuántica?, dichas cuestiones serán respondidas en la siguiente sección comenzando con el concepto de Z^* .

1. 8. 1. Carga nuclear efectiva

La presencia de los electrones más internos, tienen una función con respecto a los más externos y es que los más internos fungen como protectores, es decir éstos reducen la atracción electrostática entre los protones del núcleo, que tienen carga positiva, y los electrones más externos. Además, la presencia de las fuerzas de repulsión entre los electrones, en un átomo polielectrónico, compensa la disminuida fuerza de atracción debido al núcleo.

Consideremos, un ejemplo sencillo, el átomo de helio cuya configuración electrónica es en estado fundamental $1s^2$. Los dos protones de helio le dan al núcleo una carga de +2, pero la fuerza de atracción de esta carga sobre los electrones $1s$ es parcialmente disminuida por la fuerza de repulsión entre los electrones. Entonces, se dice que cada electrón $1s$ está protegido del núcleo por el otro electrón. Se puede hablar de una carga nuclear “reducida” o de manera más formal como efectiva (Z^*) que es la que ejerce sobre un electrón, dicha carga se puede cuantificar mediante la siguiente expresión [42,43]:

$$Z^* = Z - \sigma \quad (45)$$

donde Z es la carga nuclear real (el número atómico del elemento) y σ se le conoce como *constante de apantallamiento*. Dicha constante es mayor que cero pero menor que Z .

Para átomos con tres o más electrones, los electrones de determinado nivel están protegidos por los electrones de niveles más internos, pero no por los electrones más externos. En un átomo de flúor cuya configuración electrónica es: $1s^2 2s^2 2p^5$, el electrón del nivel $2p$ está protegido por los electrones de los niveles $2s$ y $1s$, pero el electrón del orbital $2p$ no funge como protector sobre los electrones de los niveles más internos.

1. 8. 2. Reglas de Slater

Ya que se tiene una expresión para determinar la carga nuclear efectiva, se da lugar a una nueva pregunta; ¿cómo se determina la constante de apantallamiento de la ecuación (45)? El valor de sigma para algún electrón depende de la configuración electrónica, así como de la presencia de los otros electrones. Para encontrar el valor de σ se utiliza un conjunto de reglas empíricas desarrolladas por J.C. Slater. De acuerdo a esas reglas, el valor de σ para el electrón en cuestión es la contribución total debido a los demás electrones del átomo. Los otros electrones del átomo poseen una contribución diferente al valor de σ de la siguiente manera:

a) Para determinar σ , los electrones son divididos en los siguientes grupos:

(1s)(2s2p)(3s3p)(3d)(4s4p)(4d)(4f)(5s5p)(6s), etc.

b) Hay que identificar el grupo del electrón i –ésimo y obtener σ_i como la suma de las siguientes contribuciones:

- 1) 0.0 por cada electrón a la derecha del electrón en cuestión.
- 2) 0.35 por cada electrón adicional en el mismo grupo que se encuentra el i -ésimo
- 3) Si i es un electrón s o p, 0.85 por cada electrón en los grupos con $n = n_i - 1$, 1.00 por todos los electrones más a la izquierda.
- 4) Si i es un electrón d o f, 1.00 por cada electrón a la izquierda del grupo i .

Slater, para establecer estas reglas, introdujo funciones de onda más simples, conocidas como orbitales tipo Slater¹, cuya expresión analítica se mencionó en la sección anterior, en donde aparecen dos parámetros de vital importancia para este trabajo: 1) La carga nuclear

¹ Aunque existen variaciones en la que se expresa un orbital tipo Slater, su forma más general es:

$$S_{n,l}(r) = (2\xi)^{n-1/2} [2n!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\xi r}$$

donde: $\xi = \frac{Z^*}{n^*} = \frac{Z-\sigma}{n^*}$

efectiva Z^* y 2) una variable n^* , de la cual el primero ya se ha dado una explicación detallada, pero en el caso del segundo corresponde a una versión modificada del número cuántico principal n , ya que como se ha mencionado anteriormente es un número cuántico efectivo que Slater determinó, y que en conjunto con el parámetro Z^* minimiza la energía del sistema. A continuación se muestra en la siguiente tabla los número cuánticos efectivos que corresponde según el valor de n [44]:

Tabla 1. Valores del número cuántico efectivo de Slater según el valor de n del electrón.

Número cuántico principal (n)	Número cuántico efectivo (n^*)
1	1
2	2
3	3
4	3.6
5	4.0
6	4.2

Capítulo 2. Desarrollo experimental

“Todos somos ignorantes, lo que ocurre es que no todos ignoramos las mismas cosas”

Albert Einstein

2. 1. Preparación de las películas delgadas luminiscentes

En este capítulo se describirá la técnica de rocío pirolítico ultrasónico que se utilizó para la obtención de las películas delgadas luminiscentes de sulfuro de zinc dopado con europio 2+ al (ZnS: Eu²⁺). Se muestra el principio de funcionamiento de dicha técnica, así como las etapas (de manera general) que están presentes durante el depósito para la generación del vapor sobre el sustrato. También se menciona el proceso para la obtención de la solución precursora.

2. 1. 1. Rocío pirolítico ultrasónico

Esta técnica se encuentra dentro de las técnicas por deposición química de vapores (CVD por sus siglas en inglés), ésta se basa en el transporte y la posterior pirolisis de un spray generado por un atomizador ultrasónico. Específicamente consiste en utilizar un dispositivo que genere ondas ultrasónicas, por ejemplo, un humidificador que produzca una frecuencia en el rango de 100 kHz a 10 MHz, el haz ultrasónico es dirigido a una interfaz gas-líquido dando como resultado la formación de un *geiser* en la superficie. La presencia del geiser es acompañado por la generación de un spray, y que éste es resultado de las vibraciones de las moléculas de la solución precursora (líquido). La cantidad del spray producido depende de factores como la intensidad acústica y de las propiedades físicas del líquido tales como: la presión de vapor, viscosidad y tensión superficial [45].

La técnica por rocío pirolítico ha sido conocida por muchos años, pero solo se limitaba al uso en el campo de la medicina. Sin embargo, dicha técnica aplicada al crecimiento de películas delgadas es más reciente. La primera vez que se utilizó la técnica de pirolisis por spray fue realizada por Chamberlin y Skarman [46] en 1966 para el crecimiento de películas delgadas de CdS para el desarrollo de celdas solares. Desde entonces, el proceso se ha investigado con diversos materiales, como: SnO_x , In_2O_3 , PbO , ZnO , ZrO y otros compuestos inorgánicos [45]. Las principales ventajas del rocío pirolítico son:

- 1) No requiere vacío
- 2) Sustratos con geometrías complejas pueden ser recubiertos
- 3) Películas uniformes y de alta calidad
- 4) Bajo costo

En general el depósito por rocío pirolítico ultrasónico, se puede dividir en tres etapas:

- 1) Atomización de la solución precursora
- 2) Transporte del rocío
- 3) Descomposición de la solución precursora hasta el crecimiento de la película.

2. 1. 1. 1 . Atomización de la solución precursora

Este paso consiste en la atomización de la solución precursora debido a la transferencia de momento. El dispositivo generador de esas vibraciones puede ser colocado cerca o en contacto con una superficie de vidrio que contiene la solución a atomizar (esfera nebulizadora), la energía debida a las vibraciones es transferida a la superficie de la esfera dando como resultado un géiser que se forma dentro de ella, es decir el líquido se transforma en gotas de distintos tamaños.

2. 1. 1. 2. Transporte del rocío

Ya que se han formado las gotas de distintos tamaños en el proceso anterior, solo las pequeñas gotas que conforman el rocío son transportadas a través de una manguera (que en este caso fue de teflón), desde la esfera nebulizadora hasta la campana en cuyo interior se encuentra el sustrato a una temperatura adecuada para el depósito. Es importante mencionar que para que las gotas sean transportadas de un lugar a otro es necesario un flujo de algún gas inerte, que puede ser: aire o nitrógeno, la elección del gas dependerá del tipo de película a sintetizar.

El valor del flujo de arrastre dependerá de la solución precursora a utilizar, ya que puede ser menor o mayor el flujo de gotas que se dirigen hacia el sustrato.

2. 1. 1. 3. Descomposición de la solución precursora hasta el crecimiento de la película

Cuando las gotas de la solución precursora se aproximan al sustrato, se llevan a cabo varios cambios en las gotas. La evaporación, la formación de precipitados y la vaporización ocurren dependiendo del tamaño de la gota y la temperatura del sustrato [45]. En este proceso, pueden ocurrir cuatro situaciones donde la temperatura juega un papel importante en cada uno de los casos que se muestran en la fig. 2.6.

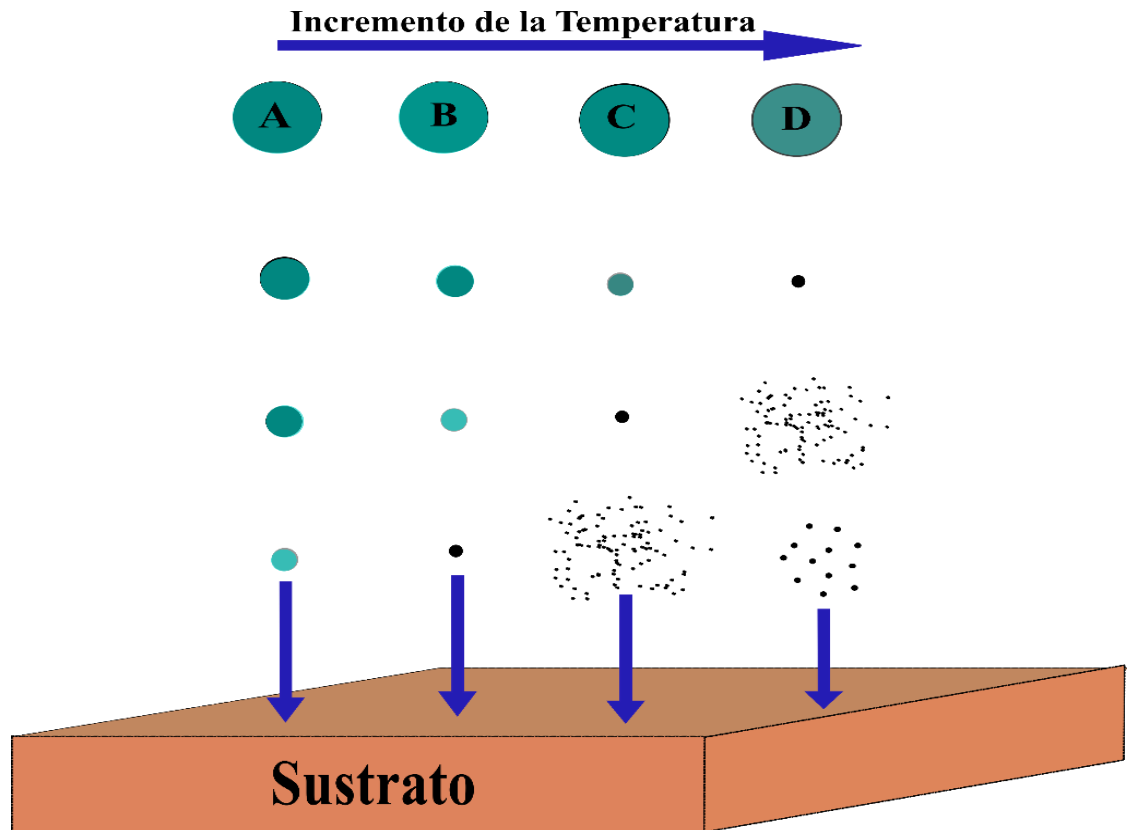


Fig 2.6. Procesos que se llevan a cabo en el depósito conforme se aumenta la temperatura del ambiente y del sustrato

En el caso A), se tiene que cuando las gotas son grandes y alcanzan a impactar al sustrato debido a que la temperatura del sustrato no es lo suficientemente alta para evaporarlas, las gotas se descompondrán en la superficie. Tras el contacto, la gota se vaporiza por completo y queda un precipitado seco detrás, posteriormente la temperatura del sustrato disminuye pues se requirió calor para vaporizar la gota, lo que afecta la cinética de la reacción. En este proceso hay una muy baja probabilidad de adherencia. En el caso B) se tiene que inicialmente se forma una gota de tamaño mediano, se produce algo de evaporación, en esta situación se forma un precipitado similar a una sal amorfa y un precipitado seco golpea la superficie, dando como resultado que algunas partículas se evaporan y se condensan en los huecos que están entre las partículas, donde se produce la reacción superficial. Este proceso no es eficiente pues no se tiene una muy buena adherencia. Para el caso C), se tiene que

cuando la temperatura es lo suficientemente alta para evaporar las gotas antes de que lleguen al sustrato, se formará un precipitado. Conforme el precipitado se aproxime a la superficie del sustrato se convertirá en un vapor químico, en este proceso se lleva a cabo una serie de reacciones químicas que se simplifican en cuatro pasos: 1) las moléculas reactivas se difunden en la superficie, 2) se da la adsorción de algunas moléculas, 3) una reacción química que incorpora el reactivo en la red cristalina, 4) desorción y difusión de las moléculas producto de la superficie [45]. Este caso corresponde al proceso CVD, que resulta en un depósito de una película delgada de alta calidad y una alta probabilidad de adherencia. En el proceso D), cuando la temperatura supera el caso anterior, las gotas se evaporan y posteriormente se produce una reacción química antes de que lleguen al sustrato, como resultado de esta reacción se producirá un precipitado en polvo. El polvo cae sobre la superficie y no se generará ninguna reacción.

2. 2. Películas delgadas de ZnS: Eu²⁺

El sistema usado para el depósito, consiste en una cámara de acrílico conectada a un extractor de gases. En su interior se encuentra una campana de depósito que a su vez, dentro de ella hay un baño de estaño, cuya temperatura se puede modificar con un control de temperatura conectado a 4 resistencias de barra. También se tiene una esfera nebulizadora de vidrio pyrex colocada por encima de un humidificador para uso médico marca *Sunshine*, el cilindro es conectado con la campana de depósito a través de una manguera de teflón por medio del cual viajan las gotas de la solución precursora hacia el sustrato ubicado por encima del baño de estaño. Es importante mencionar que tanto la esfera nebulizadora como la campana de depósito están conectados a dos suministros de

gas, que en este caso es aire puro y seco, que permite el control del tipo de gas que se usa para el arrastre y dirección del rocío (Fig. 2.7).

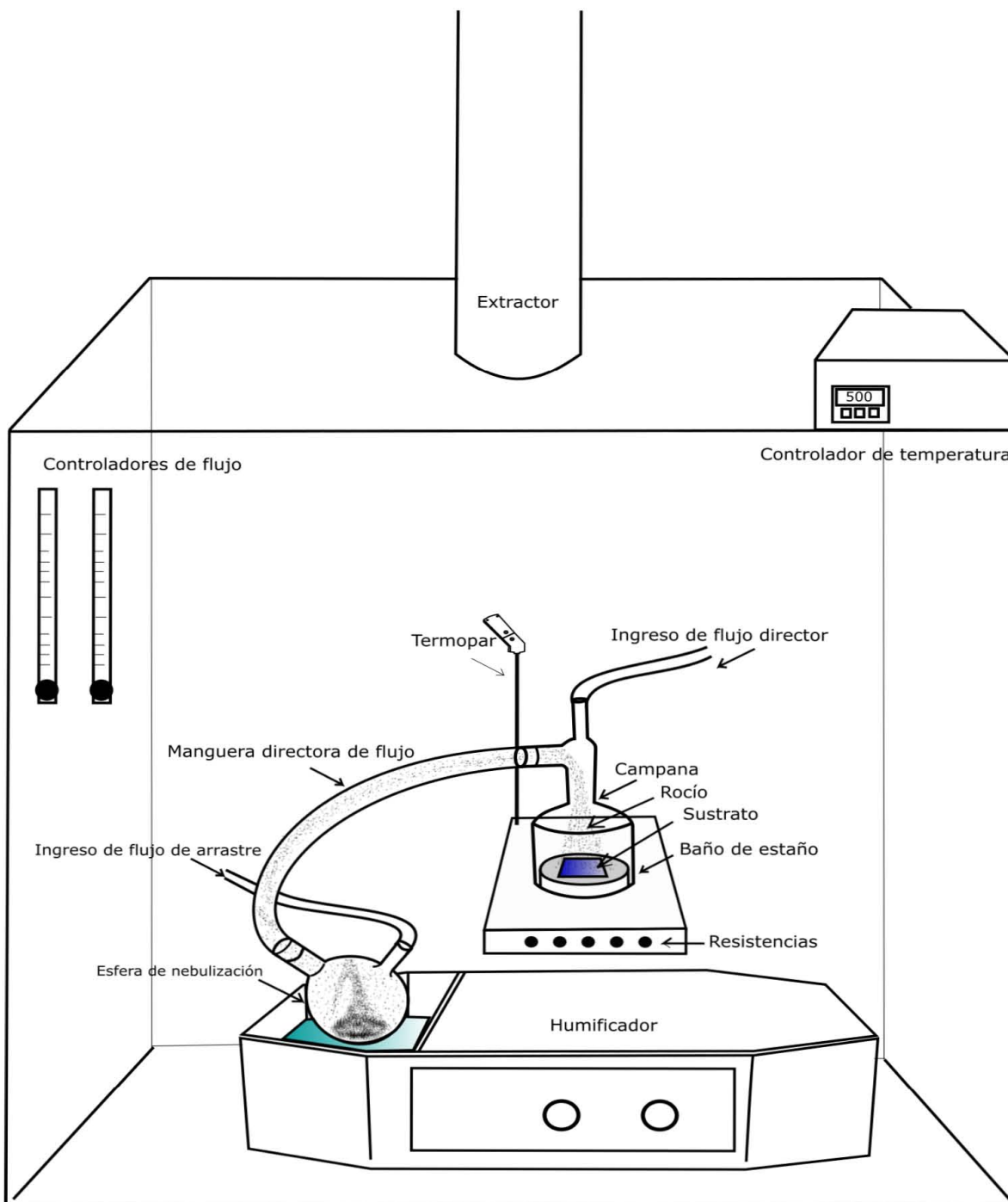


Fig 2.7. Montaje experimental que se utilizó para la obtención de las películas delgadas de ZnS:Eu^{2+} . Tomado de [47].

2. 3. Preparación de las soluciones precursoras

Para la obtención de las películas delgadas de ZnS: Eu²⁺, se utilizaron las siguientes cantidades de disolventes:

- 1) 42.75 ml metanol (CH_3OH)
- 2) 14.25 ml de agua desionizada (H_2O)
- 3) 3 ml de ácido acético (CH_3COOH)

En este caso el volumen total de la disolución fue de 60 ml.

Los solutos que se utilizaron:

- 1) Cloruro de Europio (III) (366.41 gr/mol *Sigma Aldrich*) a una molaridad de 0.05 M
- 2) Acetato de zinc dihidratado (219.51 gr/mol *Sigma Aldrich*) a una molaridad de 0.05 M.
- 3) Dimetil-thiourea (104.17 gr/mol *Sigma Aldrich*) a una molaridad de 0.05 M

Para la obtención de las masas del acetato de zinc dihidratado y dimetil-tiourea (los solutos), se obtuvieron utilizando la siguiente ecuación:

$$m = \left(\text{molaridad} \frac{\text{mol}}{L} \right) \left(\text{masa molar} \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \right) \left(\text{volumen de la disolución } L \right) \quad (46)$$

Para el caso de la masa de cloruro de europio (III), se utilizó la siguiente expresión:

$$m_{EuCl_3} = \left(\text{masa molar} \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \right) \left(\text{molaridad} \frac{\text{mol}}{L} \right) \left(\text{volumen de la disolución } L \right) (\% \text{ de impureza}) \quad (47)$$

que para nuestro caso, el porcentaje de la impureza corresponde a un 10%.

Es importante destacar que durante la preparación de ambas soluciones, se tuvo que seguir un orden para agregar los disolventes en el matraz, pues en este caso el orden del proceso si altera el resultado. Primero se agregó metanol posteriormente el agua desionizada y por último el ácido acético, ya que de lo contrario daría paso a la formación de hidróxidos que afectaría la calidad de la película delgada.

2. 4. Caracterización por espectrofluorometría

Ya que se obtuvieron las películas delgadas de ZnS: Eu²⁺ depositadas sobre sustratos de vidrio con la técnica ya mencionada, posteriormente fueron expuestas a una lámpara que emite luz ultravioleta para conocer de una manera cualitativa si emiten en ciertas longitudes de onda del espectro visible. Si se observa que presenta emisión la película delgada, es necesario saber de una manera cuantitativa en qué longitud de onda emite y si emite no solo en una sino en varias longitudes de onda, es por eso que se requiere hacer uso de la espectrofluorometría para conocer con más detalles acerca de la luminiscencia y en qué longitud de onda presenta un máximo de emisión.

2. 4. 1. Espectrofluorometría

La espectroscopia por fluorescencia o también conocida como espectrofluorometría, es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra. Dicha técnica consiste en hacer incidir un haz de luz ultravioleta para excitar una muestra, de modo tal que los electrones que se encontraban en el estado electrónico base son promovidos a niveles electrónicos de estados excitados. Como resultado de las colisiones con otros iones, los electrones pierden energía hasta que alcanzan el estado vibracional asociado con el estado electrónico excitado más bajo. Posteriormente el electrón cae a uno

de varios estados vibratorios del estado electrónico base, dando como resultado la emisión de un fotón. Dado que existe una probabilidad de que los electrones caigan en cualquiera de los niveles de vibración en el estado fundamental, se tendrá emisión de fotones con distintas energías, y por lo tanto, diferentes frecuencias. Por lo tanto, al observar los espectros de emisión, se tiene una curva continua en el que se emite en varias longitudes que en nuestro caso corresponden al espectro visible [5,48].

Cuando se obtiene el *espectro de emisión*, la longitud de onda de excitación es fija mientras que la longitud de onda de detección varía. En el caso de un *espectro de excitación* de fluorescencia, la longitud de onda de excitación varía en una región de interés mientras que la longitud de onda de detección se mantiene constante. Aunque los espectros antes mencionados se consideran por separados, se pueden conjuntar en uno solo, obteniendo un solo espectro en 3 dimensiones, es decir; la intensidad se puede considerar como una función de la longitud de excitación y de la longitud de emisión.

2. 4. 2. Instrumentación

Los dispositivos que miden la fluorescencia de las muestras son los espectrofluorómetros. Existen dos tipos de instrumentos que se encargan de medir la fluorescencia de una muestra, los cuales son: *fluorómetros de filtro* que como su nombre lo indica utilizan filtros para aislar la luz incidente y la luz fluorescente, por otro lado se encuentra los *espectrofluorómetros* que utilizan monocromadores de redes de difracción cuyo objetivo es hacer la misma tarea que en el caso anterior. Ambos instrumentos siguen el mismo principio de funcionamiento: la luz proveniente de una fuente de excitación pasa a través de un monocromador o filtro, e incide sobre la muestra. Una parte de la luz incidente que llega a la muestra es absorbida dando como resultado que las moléculas emitan luz fluorescente.

Posteriormente la luz fluorescente es emitida en todas direcciones, parte de ésta pasa a través de un segundo filtro o monocromador hasta que llega a un detector, generalmente se coloca a un ángulo de 90° del haz de luz incidente para reducir el riesgo de que la luz incidente transmitida o reflejada alcance al detector.

El origen para obtener tanto los espectros de emisión y de excitación de una muestra, es a partir de una fuente de excitación y todo el arreglo antes mencionado, pero ¿qué tipo de fuente debe ser para obtener dichos espectros?, el tipo de fuente depende esencialmente de factores como: distribución espectral, tiempo característico, polarización y de la radiación espacial característica [25]. Dentro de las fuentes que existen se encuentran: láseres, LED, lámparas de xenón y lámpara de vapor de mercurio, usualmente se utiliza un láser ya que para excitar un centro luminiscente se requiere energía cuyo flujo radiante se encuentre dentro del rango espectral donde se pueda excitar el centro luminiscente. Aunque los láseres usualmente tienen una pobre eficiencia en la conversión de la energía de entrada con respecto a la de salida de luz ($\sim 10^{-3}$) la coherencia de luz láser lleva a una alta eficiencia de excitación [25,48]. Pareciera que el láser es la mejor opción pues tienen varias ventajas, pero también posee grandes desventajas, y una de ellas es que solo emite luz de alta irradiancia a un intervalo de longitud de onda muy reducido típicamente por debajo de 0.01 nm, lo que hace innecesario un monocromador o filtro. Además la longitud de onda del láser no puede modificarse mucho y no es útil cuando se requiere obtener un espectro de excitación donde la longitud de onda debe variar.

Por otra parte, se tienen las lámparas como las de mercurio y xenón y que son las que comúnmente se utilizan, pues éstas poseen un espectro continuo en un amplio rango espectral. En el caso particular de la lámpara de xenón (que es la que se utilizó para

nuestras mediciones de espectrofluorimetría), ésta tiene un espectro de emisión continuo con una intensidad que es casi constante en un rango de 300 – 800 nm y una irradiancia suficiente para mediciones por encima de 200 nm. Las lámparas de xenón emiten en un continuo de luz debido a la recombinación de electrones con átomos de Xe ionizados. Los iones ya mencionados son producidos por la colisión de los átomos de Xe con los electrones que fluyen a través de la lámpara. La emisión continua se genera debido a la separación completa de los electrones de los átomos [49,50].

Es importante mencionar que los monocromadores juegan un papel fundamental en el funcionamiento de un espectrofluorómetro, recordemos primero que un monocromador transmite luz de una longitud de onda específica con una tolerancia ajustable. Por lo general los monocromadores utilizan una rejilla de difracción, es decir la luz colimada que sale de la rejilla, es desviada a un cierto ángulo dependiendo de la longitud de onda. Una de las ventajas de un monocromador es que se puede ajustar para seleccionar qué tipo de longitudes de onda es posible transmitir.

En general un espectrofluorómetro está constituido por una fuente de luz, un monocromador de excitación, una porta muestra, un monocromador de emisión y un detector, tal como se observa en la fig. 2.8. Mucho de los espectrofluorómetros tiene una muestra de referencia, la referencia por lo general que posee moléculas que posee una fuerte fosforescencia con un amplio espectro de absorbancia un ejemplo de esto puede ser la rodamina. La referencia es necesaria para corregir las longitudes de onda de salida de la lámpara especialmente cuando varía la longitud de onda de excitación y para corregir las diferencias en la sensibilidad del detector [25,51].

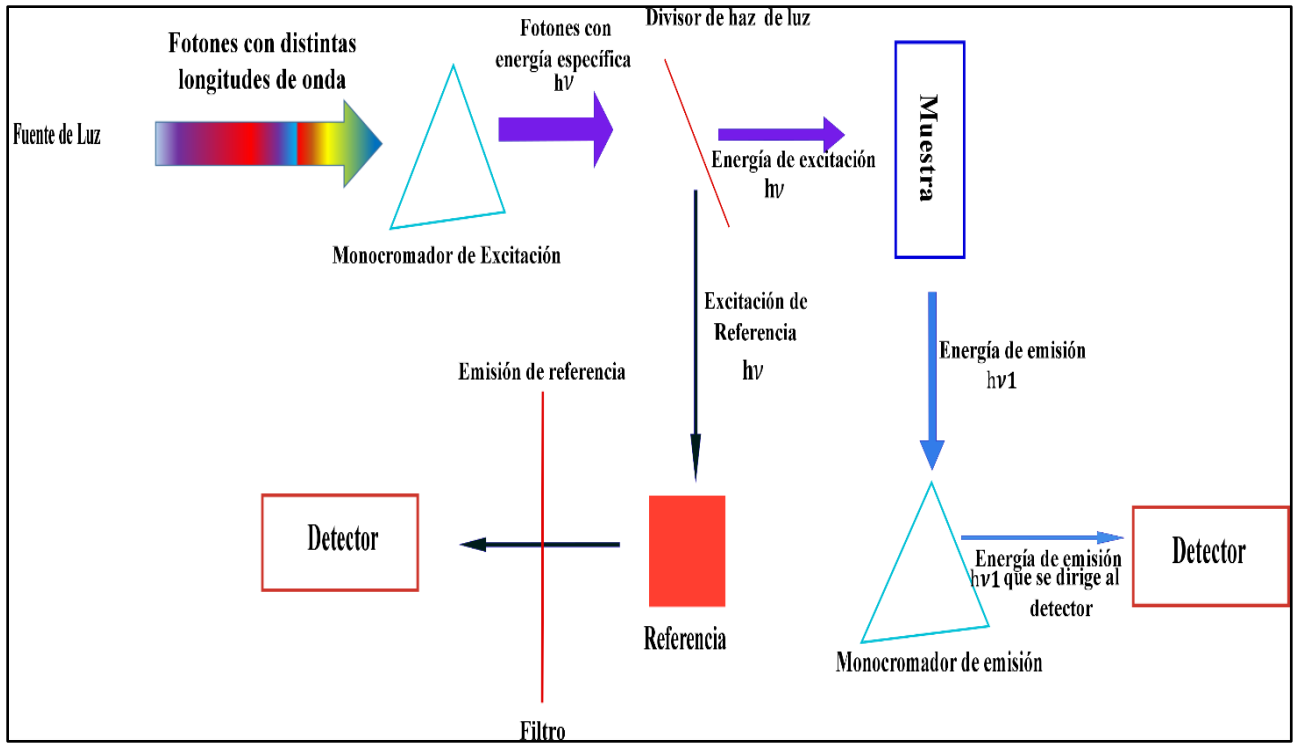


Fig. 2.8. Diagrama de los elementos principales que constituyen a un espectrofluorómetro

Capítulo 3. Resultados y Análisis

“La física se está volviendo tan increíblemente compleja que lleva cada vez más tiempo preparar a un físico. Se tarda tanto tiempo, de hecho, en preparar a un físico hasta que comprende la naturaleza de los problemas físicos que ya es demasiado viejo para resolverlos”

Eugene Wigner.

3. 1. Resultados preliminares para cuantificar los efectos presentes en el ion de Eu^{2+} .

Para comenzar con esta sección, es de gran importancia mencionar la manera en que se obtienen las cargas nucleares efectivas mediante las reglas de Slater para el caso del ion Eu^{2+} , así como de los iones presentes en la matriz cristalina, es decir; Zn^{2+} y S^{2-} . Esto será el principio que permitirá realizar cálculos y obtener resultados interesantes para cuantificar los efectos principales en este trabajo, que a excepción del corrimiento Stokes, los demás efectos (desdoblamiento del campo cristalino y efecto nefelauxético) dependerán fuertemente de los resultados que se obtengan de la carga nuclear efectiva para el ion Eu^{2+} .

En el estado base la configuración electrónica del átomo europio es:

$$Eu (Z=63) = (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6) 6s^2 4f^7$$

Para el caso del ion Eu^{2+} , tenemos la siguiente configuración electrónica:

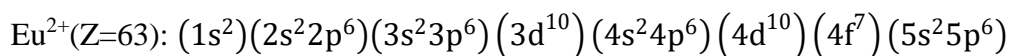
$$Eu^{2+} (Z=63) = (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6) 4f^7$$

Para calcular Z^* , primero hay que expresar la configuración anterior en grupos, de la siguiente manera:

$$Eu^{2+} (Z=63) = (1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6) (3d^{10}) (4s^2 4p^6) (4d^{10}) (4f^7) (5s^2 5p^6)$$

Para el caso de un electrón en el orbital $4f$, el efecto de apantallamiento con respecto a los otros, está dado a partir de las reglas de Slater, de la siguiente forma:

Para iniciar, los electrones que se encuentran a la derecha del orbital 4f no contribuyen con el apantallamiento, por lo que $5s^2$ y $5p^6$ contribuyen con cero por cada electrón en dichos orbitales. Para electrones en el mismo grupo, cada electrón adicional contribuye con 0.35, para el caso de los orbitales $4d^{10}$ y $4f^6$ contribuyen con: $16 \times 0.35 = 5.6$, no se consideró a los siete electrones del orbital 4f ya que el séptimo electrón no se apantalla a sí mismo, sino es el apantallamiento con respecto a los otros, por lo que no se toma en cuenta. Como el electrón en cuestión se encuentra en un orbital f, entonces cada electrón que se encuentre a la izquierda de dicho orbital contribuye con 1.00. A continuación se muestra de manera más explícita el desarrollo para la obtención de Z^* .

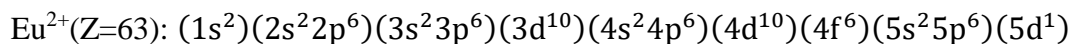


$$\begin{aligned} \sigma &= (1s^2)(2s^2 2p^6)10 \times 1 + (3s^2 3p^6)8 \times 1.0 + (3d^{10})10 \times 1 + (4s^2 4p^6)8 \\ &\quad \times 1.0 + (4d^{10})(4f^6)16 \times 0.35 + (5s^2 5p^5)7 \times 0 \end{aligned}$$

$$\sigma = 10 + 8.0 + 10 + 8.0 + 5.6 + 7(0) = 41.6$$

$$\mathbf{Z^* = Z - \sigma = 63 - 41.6 = 21.4}$$

Ahora consideremos el caso del estado excitado del ion Eu^{2+} que corresponde al orbital 5d. Recordemos que en este tipo de iones, se tiene el orbital 5d disponible por lo que un electrón al ser excitado del nivel 4f, se da una transición hacia el nivel 5d. Entonces la configuración electrónica para este caso es:



Como solo existe un electrón en el orbital 5d y nos interesa saber el apantallamiento de éste con respecto a los otros, entonces por la misma razón que en el caso anterior no se toma en cuenta. Para este caso se tiene un total de 8 electrones que al ser multiplicados por 0.35 da

como resultado 2.5. Para el resto de los electrones que se encuentran a la izquierda de $n = 5$ cada uno de ellos contribuye con 1.00 por lo que da como resultado un valor de 52. De manera detallada se expresa de la siguiente manera:

$$\sigma = (1s^2)(2s^22p^6)(3s^23p^6)(3d^{10})28 \times 1 + (4s^24p^6)8 \times 1.0 + (4d^{10})(4f^6)16 \\ \times 1 + (5s^25p^6)8 \times 0.35$$

$$\sigma = 28 + 8 + 16 + 2.8 = 54.8$$

$$\mathbf{Z^* = Z - \sigma = 63 - 54.8 = 8.2}$$

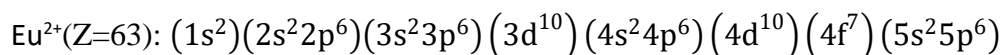
Para un electrón en el orbital $5s$, tenemos lo siguiente: se tiene en este caso 7 electrones correspondientes a $n = 5$, entonces como cada electrón contribuye con 0.35, por lo tanto: $7 \times 0.35 = 2.45$. Para el caso del número cuántico $n - 1$, que en este caso corresponde a 4, los electrones en dicho número cuántico contribuyen con 0.85 cada uno, entonces: $25 \times 0.85 = 21.25$. Y todos los electrones con número cuántico inferior a 4, contribuyen con 1.00 cada uno. Tenemos la siguiente situación:

$$\sigma = (1s^2)(2s^22p^6)(3s^23p^6)(3d^{10})28 \times 1 + (4s^24p^6)8 \times 0.85 + (4d^{10})(4f^7)17 \\ \times 0.85 + (5s^15p^6)7 \times 0.35$$

$$\sigma = 28 + 6.8 + 14.45 + 2.45 = 51.7$$

$$\mathbf{Z^* = Z - \sigma = 63 - 51.7 = 11.3}$$

Para el caso de un electrón en un orbital $5p$, el procedimiento es análogo que en el caso anterior, por lo que se tiene lo siguiente:



$$\sigma = (1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(3d^{10})28 \times 1 + (4s^2 4p^6)8 \times 0.85 + (4d^{10})(4f^7)17 \\ \times 0.85 + (5s^2 5p^5)7 \times 0.35$$

$$\sigma = 28 + 6.8 + 14.45 + 2.45 = 51.7$$

$$\mathbf{Z^* = Z - \sigma = 63 - 51.7 = 11.3}$$

Se ha llegado a una de las partes más interesantes de este trabajo, pues es momento de que todo lo que se ha mencionado en la teoría se empiece a integrar, es decir, empezar a combinar algunos de los conceptos de la mecánica cuántica para átomos hidrogenoides con el de carga nuclear efectiva y el número cuántico efectivo.

Para cuantificar los efectos que alteran los niveles atómicos de la impureza en la matriz, hay que conocer el valor de $\langle r^4 \rangle_{nl}$ y $\langle r^2 \rangle_{nl}$ tanto para el desdoblamiento del campo cristalino como el efecto nefelauxético respectivamente. Por lo tanto se requiere utilizar una función de onda, que en este trabajo fue una función de onda tipo hidrogenoide, pero tomando en cuenta que para átomos con gran cantidad de electrones como es en el ion Eu^{2+} no se puede despreciar el efecto de apantallamiento de los electrones más internos que afectan a los pertenecientes a orbitales más externos. Para considerar lo anterior en la parte radial de la función de onda tipo hidrogenoide:

$$R_{n,l} = \sqrt{\left(\frac{2Z^*}{n^*a_0}\right)^3 \frac{(n^* - l - 1)!}{2n^*[(n^* + l)!]^3}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n^*+l}^{2l+1}(\rho) \quad (48)$$

donde: $\rho = \frac{2Z^*r}{n^*a_0}$, se incorporaron los parámetros Z^* y n^* que utilizó originalmente Slater para disminuir la cantidad de nodos en la función onda de Slater, y que tiene el efecto de minimizar la energía del sistema. Cabe señalar que el utilizar dichos parámetros en la ecuación (48), nos da resultados que en principio están en concordancia con lo ya reportado en artículos que muestran que para el caso del ion Eu^{2+} , los electrones

pertenecientes a los orbitales $4f$ están protegidos de las interacciones del ambiente cristalino por los orbitales $5s^2$ y $5p^6$ ya que éstos son más externos y además ambos están casi traslapados espacialmente, lo que explica en parte por qué se tienen idénticos valores de la carga nuclear efectiva (ver Fig .2.9).

En cuanto a las transiciones ópticas que se dan entre los niveles $4f^7$ y el primer estado excitado $4f^65d$ de la impureza en parte se explica ya que la función de onda correspondiente al orbital $5d$ posee una mayor extensión espacial que los orbitales antes mencionados (Fig. 2.9) y como se está considerando una temperatura $T \neq 0 K$, existe la presencia de niveles que son ampliamente vibracionales, mucho más que las comparadas con las transiciones dipolares eléctricas forzadas que ocurren dentro del orbital $4f$ [7,52].

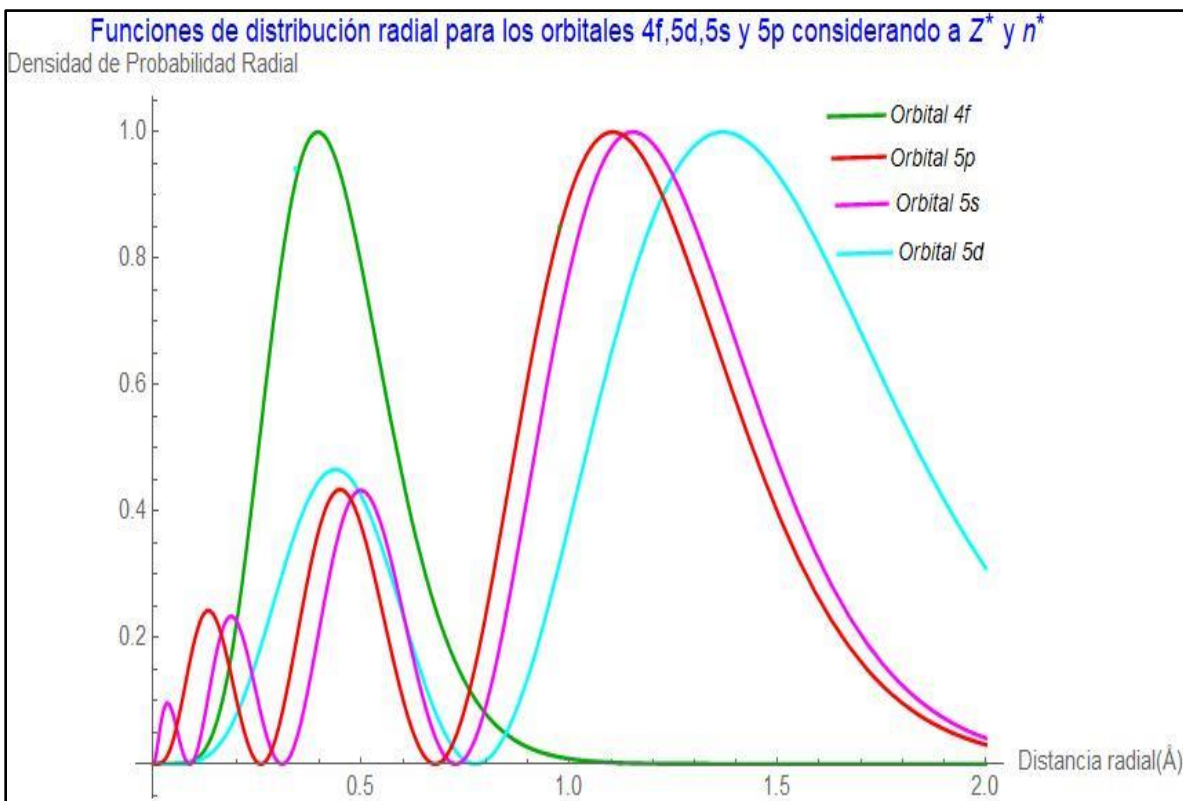


Fig. 2.9. Densidades de probabilidad radial para los orbitales 4f, 5p, 5s y 5d para el ion Eu^{2+} incorporando en la parte radial la carga nuclear efectiva y el número cuántico efectivo. Se puede observar que con estos cambios el orbital 4f se mantiene contraído y el que posee mayor extensión espacial es el 5d y por lo tanto el más susceptible a sufrir degeneración de los niveles por parte del campo cristalino.

De manera cuantitativa, mediante el programa Wolfram Mathematica 11.3, se obtuvieron los valores más probables de la posición, es decir el valor máximo de cada orbital que aparecen en la Fig. 2.9. En la tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.1. Valor máximo de probabilidad del radio para cada orbital.

Orbital	Valor más probable del radio (Å)
4f	0.395
5p	1.103
5s	1.152
5d	1.368

Considerando lo anterior, ahora es posible cuantificar los efectos a estudiar en el presente trabajo, ya que de aquí en adelante las expresiones que involucren a $\langle r^2 \rangle$ y $\langle r^4 \rangle$, se utilizará

como base una función de onda de tipo hidrogenoide tal como aparece en la expresión (90). Para iniciar con el estudio de los efectos que modifican los niveles atómicos de la impureza, se iniciará con el desdoblamiento debido al campo cristalino en la siguiente sección.

3. 2. Desdoblamiento de los niveles atómicos debido al efecto del campo cristalino

Se sabe que el efecto del desdoblamiento debido al campo cristalino describe la diferencia de energía entre el más alto y más bajo de los niveles 5d y que depende de algunos factores como: longitud de enlace del ion activador con los aniones pertenecientes a la matriz cristalina, el ambiente de coordinación y el grupo de simetría al que pertenece la red cristalina. Recordemos que la ecuación que describe dicho efecto, está dada como:

$$D_q = \frac{1}{6} z e^2 \frac{\langle r^4 \rangle}{R^5} \quad (49)$$

En nuestro caso hay que considerar que z (valencia del ion) = 2 y $e = 1.6 \times 10^{-19} C$. En lo que corresponde al valor de R que es la longitud de enlace, éste no corresponde al enlace $Zn - S$ sino $Eu - S$ ya que la impureza sustituye a un catión de Zn^{2+} , además en la deducción de la expresión (49) se considera a R como la magnitud del vector de posición desde el ion de la impureza hasta el ligando [36,52]. Lo anterior nos lleva a otra pregunta importante: ¿cómo se obtiene el valor de R para este caso?, pues para determinarlo se requieren dos cosas: radio iónico y valor esperado del radio del orbital. Para obtener estos valores, primero se iniciará con el azufre.

Linus Pauling propuso un modelo para calcular radios iónicos a partir de la distancia de enlace (d) donde el ion se encuentra inicialmente, y de las cargas nucleares efectivas de

los iones que conforman el enlace (Z^*). De manera analítica la ecuación está dada como [9,53]:

$$r_{\pm} = \frac{Z_{\pm}^*}{Z_{+}^* + Z_{-}^*} d \quad (50)$$

Para nuestro caso, la ecuación (46) es de la siguiente forma:

$$r_{S^{2-}} = \frac{Z_{S^{2-}}^*}{Z_{Zn^{2+}}^* + Z_{S^{2-}}^*} d_{enlace (ZnS)} \quad (51)$$

Para obtener la carga nuclear efectiva del ion S^{2-} , recurrimos nuevamente a las reglas de Slater, en este caso la configuración electrónica del ion está dado como:

$$S^{2-}(Z = 16) = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

La carga nuclear efectiva para un electrón en el orbital 3p está dado de la siguiente manera:

$$\sigma = (1s^2)(2 \times 1) + (2s^2 2p^6)(8 \times 0.85) + (3s^2 3p^5) (7 \times 0.35)$$

$$\sigma = 2 + 6.8 + 2.45 = 11.25$$

$$\sigma = 11.25$$

$$Z_{S^{2-}}^* = Z - \sigma = 16 - 11.25 = 4.75$$

$$\mathbf{Z_{S^{2-}}^* = 4.75}$$

Para el caso del ion Zn^{2+} , se tiene lo siguiente:

$$Zn^{2+}(Z = 30) = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$$

La carga nuclear efectiva para un electrón en el orbital 3d, es:

$$\sigma = (1s^2) (2 \times 1) + (2s^2 2p^6) (8 \times 1) + (3s^2 3p^6) (8 \times 0.35) + (3d^9) (9 \times 0.35)$$

$$\sigma = 2 + 8 + 2.8 + 3.15 = 15.95$$

$$Z_{Zn^{2+}}^* = Z - \sigma = 30 - 15.95 = 14.05$$

$$\mathbf{Z_{Zn^{2+}}^* = 14.05}$$

Por otra parte, la longitud de enlace entre iones de zinc y azufre en cristales de ZnS con estructura hexagonal wurtzita, se relaciona con el parámetro de red a mediante la fórmula:

$$d = \frac{\sqrt{6}}{4} a = 0.6124 a \quad (52)$$

Es válido utilizar esta expresión ya que la celda primitiva para una hexagonal corresponde a un tetraedro. El factor $\frac{\sqrt{6}}{4} = 0.624$ es el radio de la esfera circunscrita a cada tetraedro (la que contiene en su superficie los cuatro vértices del mismo), utilizando el valor reportado en [3] donde para este tipo de compuesto y estructura, dicho valor está dado por:

$$a = 3.83 \text{ \AA}$$

Considerando el valor del parámetro de red ya mencionado y sustituyéndolo en la expresión (52), se tiene lo siguiente:

$$d_{\text{enlace } ZnS} = 2.34 \text{ \AA} \quad (53)$$

Si se compara el valor anterior con lo reportado en artículos cuyo valor es de 2.35 Å [54,55], se tiene un muy buena aproximación, ya que parte de la deducción de la longitud de enlace se utilizaron argumentos geométricos. Con esta información y haciendo uso de los valores de las cargas nucleares efectivas obtenidas anteriormente, ahora es posible utilizar la ecuación (51) para obtener el radio iónico del anión S^{2-} , entonces:

$$r_{S^{2-}} = \frac{14.05}{14.05 + 4.75} (2.34 \text{ \AA}) = 1.748 \text{ \AA} \approx 1.75 \text{ \AA} \quad (54)$$

Para el caso del ion Eu^{2+} procedemos a calcular el valor del radio iónico haciendo uso de la mecánica cuántica, dado que se conocen las cargas nucleares efectivas para cada orbital, y si además consideramos que el orbital 5s es el que posee una mayor extensión espacial

(Fig.2.9) sin considerar al 5d ya que éste corresponde a un estado excitado, entonces no es nada descabellado pensar que el orbital 5s es el responsable de formar el enlace con el ligando (S^{2-}). De acuerdo a lo anterior, tomemos en cuenta la función de onda radial:

$$R_{5,0} = \sqrt{\left(\frac{2(11.3)}{(4)a_0}\right)^3 \frac{(4-0-1)!}{2(4)[(4+0)!]^3}} e^{-\rho/2} \rho^0 L_{4+0}^{2(0)+1}(\rho) \quad (55)$$

en donde: $\rho = \frac{2(11.3)r}{(4)a_0}$. Cabe aclarar que se han utilizado los parámetros: $Z^* = 11.3$ y $n^* = 4$. Dado que en este caso la función de onda pertenece a los reales, entonces se puede expresar el valor esperado del radio del orbital como:

$$\langle r \rangle_{5s} = \int_0^{\infty} [rR_{5,0}]r[rR_{5,0}] dr$$

Insertando esta función en wolfram mathematica 11.3 y con los parámetros antes mencionados, se obtiene el siguiente resultado:

$$\langle r \rangle_{5s} = 1.12 \text{ \AA} \quad (56)$$

Ahora si se compara este valor con lo reportado en trabajos previos, no está muy alejado pues en artículos como en [3] el valor del radio iónico para el ion Eu^{2+} se encuentra en el rango de $1.14 \text{ \AA} - 1.17 \text{ \AA}$. Así que utilizando el modelo de los orbitales hidrogenoides provee de información relevante para cuantificar de manera razonable el efecto de campo cristalino, pues con los resultados obtenidos en (54) y (56), ahora es posible obtener la longitud de enlace $S - Eu$;

$$d_{S-Eu} = r_{S^{2-}} + \langle r \rangle_{5s}$$

$$d_{S-Eu} = R = 1.75 \text{ \AA} + 1.12 \text{ \AA}$$

$$R = 2.87 \text{ \AA} \quad (57)$$

Ahora si se compara el resultado obtenido en (57) con el reportado en [56], donde en dicho trabajo se obtiene una longitud de enlace $S - Eu$ en un rango de $2.85 - 2.86 \text{ \AA}$, entonces se puede decir que el modelo hasta ahora utilizado no está mal, pues el resultado de (57) está muy cercano al artículo ya mencionado.

Ahora queda por mencionar la obtención de $\langle r^4 \rangle$, en esta parte hay que tener cuidado en la obtención de dicho valor, pues de acuerdo a la teoría, se había mencionado que de todos los orbitales del Eu^{2+} el que tiene mayor extensión espacial es el $5s$, pero cuando el ion es incorporado dentro de la matriz cristalina, y es excitado, se origina un nivel electrónico $4f^6 5d$, ahora el que posee una mayor extensión espacial corresponde al $5d$, y éste es más susceptible a los efectos del campo cristalino así como de los otros efectos presentes que se analizarán más adelante. Entonces en base a lo anterior, el valor de $\langle r^4 \rangle$ corresponderá al orbital $5d$ del ion Eu^{2+} . Se propone la siguiente función de onda radial para el orbital ya mencionado:

$$R_{5,2} = \sqrt{\left(\frac{2(8.2)}{(4)a_0}\right)^3 \frac{(4-2-1)!}{2(4)[(4+2)!]^3}} e^{-\rho/2} \rho^2 L_{4+2}^{2(2)+1}(\rho) \quad (58)$$

donde: $\rho = \frac{2(8.2)r}{(4)a_0}$. Cabe aclarar que en este caso se utilizaron los parámetros:

$Z^* = 8.2$ y $n^* = 4$. Entonces el valor de $\langle r^4 \rangle_{5d}$ se representará como:

$$\langle r^4 \rangle_{5d} = \int_0^{\infty} [r R_{5,2}] r^4 [r R_{5,2}] dr \quad (59)$$

Utilizando el programa antes mencionado, se obtiene el siguiente resultado:

$$\langle r^4 \rangle_{5d} = 6.28 \text{ \AA}^4 \quad (60)$$

Ahora utilizando los resultados de (57) y (60), así como los valores de las constantes presentes en la ecuación (49), se tiene lo siguiente:

$$R = 2.87 \text{ \AA} = 2.87 \times 10^{-8} \text{ cm}, \quad z = 2, \quad \langle r^4 \rangle_{5d} = 6.28 \text{ \AA}^4 = 6.28 \times 10^{-32} \text{ cm}^4.$$

Es necesario aclarar que en la ecuación (49) está en términos de las unidades c.g.s, por lo que se debe tomar en cuenta las siguientes conversiones²; $1C = 3 \times 10^9 \text{ ues}$, $1J = 1 \times 10^7 \text{ erg}$

$$D_q = \frac{1}{6} (2) (1.6 \times 10^{-19} \times 3 \times 10^9 \text{ ues})^2 \frac{(6.28 \times 10^{-32} \text{ cm}^4)}{(2.87 \times 10^{-8} \text{ cm})^5}$$

$$D_q = \frac{1}{3} (2.304 \times 10^{-19} \text{ ues}^2) (3.225 \times 10^6 \text{ cm}^{-1})$$

$$D_q = 2.4768 \times 10^{-13} \text{ ergs} = 2.4768 \times 10^{-20} \text{ J} = 0.1548 \text{ eV} \approx 0.155 \text{ eV}$$

Además se sabe que en este caso la estructura para las películas delgadas corresponde a una hexagonal wurtzita cuya celda primitiva es un tetraedro, entonces el corrimiento de la energía debido al campo cristalino, están dado como:

$$\Delta E_{Td} = \frac{4}{9} (10D_q)$$

pero con respecto al nivel inferior de los niveles 5d (ver Fig. 2.1), se tiene lo siguiente:

$$\epsilon_{cfs} = \frac{4}{9} (6D_q) = 0.413 \text{ eV}$$

$$\epsilon_{cfs} = \mathbf{0.413 \text{ eV}} \quad (61)$$

² Las conversiones ya mencionadas, fueron tomadas de: M.Purcell, E. (1988). *Electricidad y Magnetismo; Berkeley Physics Course-volumen 2* (2° Edición). España: Editorial Reverté,S.A.

Aunque en este momento pareciera no tener ninguna relevancia este resultado, más adelante se utilizará junto con los resultados de los otros efectos, de tal manera que se correlacionará con los datos experimentales, es ahí donde adquirirá una gran importancia.

3. 3. Efecto Nefelauxético

Como se ha mencionado anteriormente, el efecto nefelauxético (“expansión de la nube carga”), está asociado con el desplazamiento de los niveles atómicos del orbital 5d hacia estados de menor energía y que dependen del tipo de compuesto en el que se encuentre rodeado la impureza. Esta sección tiene como objetivo cuantificar qué tanto se corren hacia menor energía los niveles 5d del ión Eu^{2+} , por efecto nefelauxético, con respecto los niveles 5d en el estado libre, entonces es necesario retomar la ecuación (30):

$$\varepsilon_2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} (\langle r^2 \rangle_{5d} - \langle r^2 \rangle_{4f}) \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{(R_i - f\Delta R)^6}$$

En la ecuación anterior se reflejan varios conceptos que son de vital importancia, por ejemplo; el corrimiento del centroide es atribuido al enlace o covalencia entre los orbitales 5d de la impureza con los orbitales del ligando, ya que a una menor longitud de enlace existirá un mayor movimiento correlacionado de los electrones 5d con los pertenecientes a los ligandos. También es importante destacar que dicho movimiento se incrementará, si es mayor la polarizabilidad de los aniones de la red cristalina. La covalencia y polarizabilidad, están relacionados con el enlace, y es posible predecir el tamaño del corrimiento del centroide mediante la electronegatividad de los átomos y la estructura de la red cristalina, que a su vez éstos están relacionados con la longitud de enlace del compuesto [57].

Se requiere realizar algunas modificaciones a la ecuación (30), de tal manera que sea posible adaptarlo a nuestro problema. Primero, se debe de considerar que para esta situación el ion Eu^{2+} al momento de sustituir al catión Zn^{2+} , el ion de la impureza se encuentra rodeado por cuatro ligandos que en este caso corresponde a cuatro aniones de S^{2-} , por lo que en lugar de expresar la ecuación (30) como una suma, se simplifica multiplicando por 4 ya que se considera que la polarizabilidad para cada ligando es la misma. Entonces la ecuación anterior es de la siguiente forma:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_c = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} [\langle r^2 \rangle_{5d} - \langle r^2 \rangle_{4f}] \frac{4\alpha}{(R_{S-Eu} - f\Delta R)^6} \quad (62)$$

Con la información obtenida anteriormente, ahora es posible obtener el valor de ΔR que corresponde a la diferencia en la distancia de enlace de $Zn - S$ y $Eu - S$, entonces utilizando los resultados de (53) y (57) se tiene lo siguiente:

$$\begin{aligned} \Delta R &= 2.87 \text{ \AA} - 2.34 \text{ \AA} \\ \Delta R &= 0.53 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (63)$$

En lo que respecta al factor f , éste corresponde al hecho de que cada anión de la red cristalina se relaja radialmente por una fracción de ΔR . El valor de f depende del tipo de compuesto así como del ion a estudiar, por ejemplo; cuando el ion Ce^{3+} se encuentra dentro BaF_2 f corresponde a 0.9, y está asociado a un exceso de carga de positiva en Ce^{3+} debido a la presencia de ligandos con una alta electronegatividad [38]. Dado que en este caso el ligando corresponde al anión S^{2-} , la electronegatividad disminuye considerablemente así como la carga del ion Eu^{2+} , por lo que el factor f debe ser mínimo, entonces corresponderá a 0.5.

Se ha mencionado que cuando la impureza sustituye al catión Zn^{2+} , ocurre una relajación radial de los aniones, entonces se debe de modificar la densidad de carga electrónica tanto de la impureza como del ligando. Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, el único parámetro que juega un papel importante en este efecto es la función de onda radial, por lo que no es ilógico utilizarlo bajo el modelo del átomo hidrogenoide pero tomando en cuenta la carga nuclear efectiva y n^* . En base al argumento anterior, se tiene lo siguiente:

$$\langle r^2 \rangle_{5d} = \int_0^{\infty} [rR_{5,2}]r^2[rR_{5,2}] dr$$

donde: $R_{5,2} = \sqrt{\left(\frac{2(8.2)}{(4)a_0}\right)^3 \frac{(4-2-1)!}{2(4)[(4+2)!]^3}} e^{-\rho/2} \rho^2 L_{4+2}^{2(2)+1}(\rho)$ y $\rho = \frac{2(8.2)r}{(4)a_0}$. Utilizando el

programa antes mencionado, se obtuvo un valor de:

$$\langle r^2 \rangle_{5d} = 2.097 \text{Å}^2 \approx 2.10 \text{Å}^2 \quad (64)$$

cabe aclarar que dicho resultado se pudo haber obtenido ya sea utilizando el método antes mencionado o usando la expresión (23):

$$\langle r^2 \rangle_{n,l} = \left(\frac{a_0^2 n^{*2}}{2Z^{*2}} \right) [5n^{*2} + 1 - 3l(l+1)]$$

donde: $n^* = 4.0, Z^* = 8.2$ y $l = 2$. Sustituyendo estos datos en la expresión anterior se obtiene:

$$\langle r^2 \rangle_{5d} = 2.10 \text{Å}^2 \quad (65)$$

se observa que por ambos métodos se llega al mismo resultado, y podría aplicarse para el orbital $4f$, pero dado que en esta situación se obtienen diferencias considerables con

respecto a la definición de valor esperado ya que: $n^* = 3.7$, entonces es factible determinar su valor a partir de la definición de valor esperado, es decir por medio de la expresión:

$$\langle r^2 \rangle_{4f} = \int_0^{\infty} [rR_{4,3}]r^2[rR_{4,3}] dr$$

se consideró a $n = 4$ en lugar de 3.7, ya que en el polinomio de Laguerre presente en la función de onda radial no admite números con decimales. Entonces:

$$\langle r^2 \rangle_{4f} = 0.22 \text{ \AA}^2 \quad (66)$$

En cuanto a la polarizabilidad α , en este trabajo se consideró como un parámetro libre, ya que existen variaciones considerables para el caso del ion S^{2-} , por ejemplo de acuerdo a [58] en el cual se estudia la polarizabilidad de aminoácidos en donde los iones de azufre se encuentran rodeado por átomos de carbono, se determina que la polarizabilidad está dada como: $23a_0^3 = 3.40 \times 10^{-30} m^3$, pero si se utiliza este valor para determinar el valor de ϵ_c entonces daría como resultado un valor de 3.6 eV lo cual es completamente ilógico pues no puede ser casi del tamaño del gap del compuesto que se esté trabajando, en este caso ZnS. Se ha propuesto un modelo para determinar la polarizabilidad donde involucra a parámetros asociados a la mecánica cuántica, pues de acuerdo a [59] se propone la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{8}{9} a_0(2l + 1)[a_0\langle r^2 \rangle]^2 \quad (67)$$

donde a_0 es el radio de Bohr, $\langle r^2 \rangle$ es el valor esperado del cuadrado del radio del orbital externo en unidades atómicas y l es el número cuántico de momento angular asociado a dicha orbita, ahora si se utiliza la expresión (67), considerando que para esta situación se

tiene lo siguiente: $l = 2$, $\langle r^2 \rangle_{3p} = 1.39 \text{ \AA}^2$. Introduciendo esta información en la expresión (67) da como resultado que:

$$\alpha_{S^{2-}} = 1.96 \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

pero con el resultado anterior se obtiene un valor muy grande de ϵ_c , lo cual no explicaría el proceso de emisión del $ZnS:Eu^{2+}$. Además se observa que hay diferencias considerables entre el resultado antes mencionado y el primero, en parte esto sugiere que la polarizabilidad de un anión es un fenómeno relativo, es decir que depende de los átomos que lo rodean, recordemos que dicho fenómeno está asociado con qué tan fácil se deforma la densidad de carga electrónica del anión, entonces la densidad de carga será distinta si el ion negativo se ve rodeado por carbonos a que si es rodeado por átomos de zinc (que este caso) y no solo eso que también se vea alterado por la presencia aunque sea mínima de iones de cloro, entonces se esperarí que la polarizabilidad disminuya. Es por eso que se ajustó dicho parámetro, de tal manera que pudiera explicar de manera razonable el proceso de emisión entre los niveles atómicos de la impureza. Entonces se propone el siguiente valor:

$$\alpha = 1.45 \times 10^{-30} \text{ m}^3 \quad (68)$$

Ahora, utilizando los resultados de (63), (64), (66) y (68), sustituyendo en la expresión (62) se tiene lo siguiente:

$$\epsilon_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} [(2.10 \times 10^{-20} \text{ m}^2) - (2.2 \times 10^{-21} \text{ m}^2)] \frac{4(1.45 \times 10^{-30} \text{ m}^3)}{((2.87 \times 10^{-10} \text{ m}) - (0.5)(0.53 \times 10^{-10} \text{ m}))^6}$$

$$\epsilon_c = 8.31 \times 10^{-20} \text{ J} = 0.52 \text{ eV}$$

$$\epsilon_c = \mathbf{0.52 \text{ eV}} \quad (69)$$

Cabe destacar que en compuestos cuya red cristalina anfitriona corresponde a fluoruros, la magnitud del campo cristalino usualmente es mayor que corrimiento del centroide (ϵ_c). Pero en redes cristalinas como los sulfuros, la situación se invierte ya que en este caso la magnitud del campo cristalino es menor que el corrimiento del centroide debido a que el ion de azufre (S^{2-}) es más polarizable y por lo tanto se tendrá una mayor covalencia con el ion Eu^{2+} [1]. Esto concuerda con lo que se obtuvo en esta sección y en la anterior, ya que si se comparan los resultados de (61) y (69) se observa que:

$$\epsilon_{cfs} = 0.413 \text{ eV} < \epsilon_c = 0.52 \text{ eV}$$

3. 4. *Corrimiento Stokes*

Es ampliamente conocido que el corrimiento Stokes está asociado con el parámetro de Huang-Rhys, S, mediante la expresión:

$$\Delta S = (2S - 1) \hbar\Omega \quad (70)$$

donde el parámetro S se puede considerar como un puente que conecta la interacción entre el ion dopante y las vibraciones debido a la red cristalina, pero aquí surge un pregunta de gran importancia y es la siguiente: ¿cómo se obtiene dicho parámetro y cómo se asocia con la parte experimental de este trabajo?. El parámetro de Huang-Rhys puede ser asociado con la anchura completa a la mitad del máximo (FWHM) Γ del espectro de emisión, así como de la energía debido a los fonones $\hbar\Omega$ (que son relacionados con el principio de Franck-Condon) a través de la siguiente expresión [1]:

$$\Gamma(T) = 2.36\hbar\Omega\sqrt{S} \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \quad (71)$$

En la expresión anterior se observa la dependencia del factor Γ no sólo de las variables antes mencionadas sino también de la temperatura, es en este punto donde la parte experimental juega un papel muy importante para cuantificar el corrimiento Stokes, ya que Γ en este caso se obtiene a partir de un ajuste en la curva de emisión (obtenida por espectrofluorimetría), donde dicho ajuste corresponde a una distribución Gaussiana (Fig. 3.0), mediante el uso del programa Origin 8.5, se determinó que el factor $\Gamma(T)$ corresponde a un valor de 4390 cm^{-1} , y para nuestro caso, la temperatura (T) se puede considerar como $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$, ya que no se modificó la temperatura en el instante en que se obtuvo la curva de emisión del ZnS:Eu^{2+} .

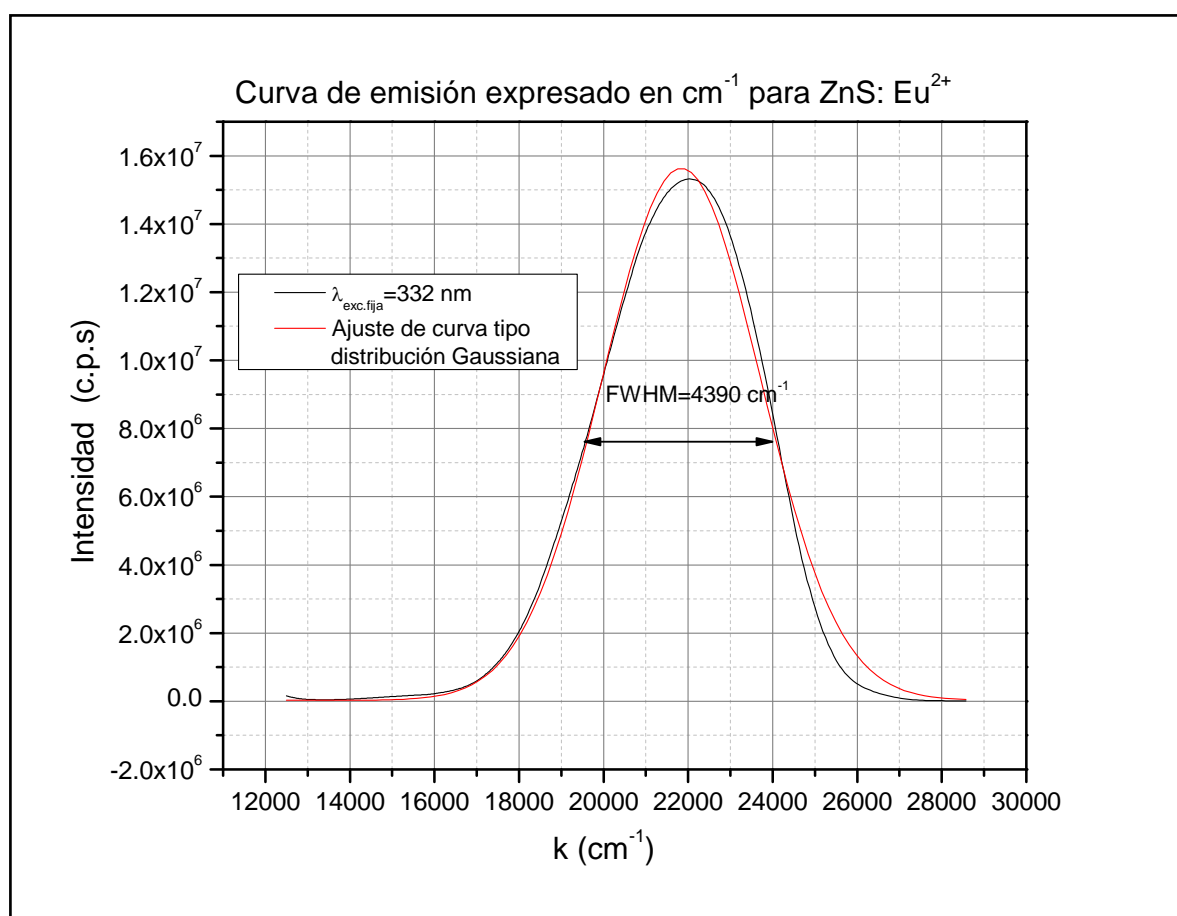


Fig 3.0. Curva de emisión Intensidad vs k obtenida por espectrofluorimetría para una película delgada de ZnS:Eu^{2+} con una longitud de excitación fija de 332 nm.

Se utilizó la longitud de excitación fija que se indica en la Fig. 3.0 ya que este valor proporciona una intensidad de emisión máxima, es decir donde la emisión es más eficiente. Para determinar el valor del corrimiento Stokes solo falta por conocer el valor de energía debido a los fonones. Cuando la impureza sustituye al catión de Zn^{2+} , de manera local lo que se tiene son enlaces de $S - Eu$ en lugar de $Zn - S$, aunque globalmente no se vea afectada la estructura del cristal, entonces la energía de los fonones es debido a las vibraciones de los enlaces $S - Eu$ y por lo tanto la frecuencia corresponderá a dichos enlaces. De acuerdo a [60] cuando se trata de este tipo de compuestos, la energía vibracional corresponde a un valor de 1200 cm^{-1} .

Ahora despejando al parámetro de Huang-Rhys (S) de la ecuación (71):

$$S = \frac{[\Gamma(T)]^2}{(5.57)(\hbar\omega)^2 \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \quad (72)$$

Con la información antes mencionada y considerando que k_B es la constante de Boltzmann, ahora es posible hacer uso de la ecuación (71), entonces:

$$S = \frac{(4390 \text{ cm}^{-1})^2}{(5.57)(1200 \text{ cm}^{-1})^2 \coth\left(\frac{1200 \text{ cm}^{-1}}{413.70 \text{ cm}^{-1}}\right)}$$

como $\coth\left(\frac{1200 \text{ cm}^{-1}}{413.70 \text{ cm}^{-1}}\right) = 1$, entonces la expresión anterior se simplifica, es decir:

$$S = \frac{1.927 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}}{(5.57)(1.44 \times 10^6 \text{ cm}^{-2})}$$

$$S = 2.4 \quad (73)$$

sustituyendo (73) en (70);

$$\Delta S = (2(2.4) - 1) (1200 \text{ cm}^{-1})$$

$$\Delta E_s = 4560 \text{ cm}^{-1}$$

Recordando que $1 \text{ cm}^{-1} = 1.24 \times 10^{-4} \text{ eV}$, expresando el resultado anterior en unidades de eV , se tiene lo siguiente:

$$\Delta S = \mathbf{0.56 \text{ eV}} \quad (74)$$

Es importante mencionar que aunque se obtuvo un resultado muy razonable para cuantificar el corrimiento Stokes, el modelo utilizado presenta una gran desventaja y es que se ha supuesto que tanto la parábola perteneciente al estado base como al estado excitado, ambas poseen la misma curvatura y por lo tanto la misma frecuencia, lo cual es incorrecto ya que no necesariamente se debe de tener las mismas frecuencias [1]. El valor de S , ya que en nuestro caso los espectros obtenidos (Fig. 3.0) deberían de corresponder a un valor de $S > 5$ pero se obtiene lo contrario, y esto es una consecuencia del hecho de considerar la situación idealizada antes mencionada.

3. 5. Correlación de los efectos: desdoblamiento del campo cristalino, corrimiento del centroide (ϵ_c) y corrimiento Stokes con la experimentación.

Hasta ahora se han obtenido resultados que permiten cuantificar los tres efectos obtenidos en las secciones anteriores, pero la cuestión importante es: ¿cómo se relaciona los datos antes obtenidos con el experimento?, para responder ésta pregunta, es necesario recurrir a una ecuación que permitirá aclarar el cuestionamiento antes mencionado. Hay que recordar que la emisión más probable ocurre entre los niveles $4f^7$ y el estado excitado $4f^65d$, entonces para cuantificar la energía debido a la emisión entre los niveles $f - d$, se requiere hacer uso de la ecuación (8):

$$E_{em}(n, Q, A) = E_{A,libre}(Q, A) - D(Q, A) - \Delta S(Q, A)$$

De acuerdo a [3] la energía debido a la transición $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ para el caso del ion Eu^{2+} en estado libre ($E_{A,libre}(Q, A)$) corresponde a $4.2 eV$. Por otra parte en la ecuación mencionada está presente el corrimiento al rojo ($D(Q, A)$) cuya expresión aparentemente no tiene ninguna relación con los resultados antes obtenidos, pero resulta todo lo contrario, ya que éste se puede entender como la contribución tanto del desdoblamiento del campo cristalino (ε_{cfs}) y del efecto nefelauxético (ε_c), es decir, el corrimiento al rojo es la suma de ambos efectos, entonces $D(Q, A)$ puede ser representado como [1]:

$$D(Q, A) = \varepsilon_c + \varepsilon_{cfs} \quad (75)$$

sustituyendo (75) en (8), da como resultado la siguiente expresión:

$$E_{em}(n, Q, A) = E_{A,libre}(Q, A) - \varepsilon_c - \varepsilon_{cfs} - \Delta S(Q, A) \quad (76)$$

Ahora, retomando los resultados de (61), (69) y (74);

$\varepsilon_{cfs} = 0.413 eV$, $\varepsilon_c = 0.52 eV$ y $\Delta S = 0.56 eV$. Sustituyendo en la expresión (76):

$$E_{em}(n, Q, A) = 4.2 eV - 0.52 eV - 0.413 eV - 0.56 eV$$

$$E_{em}(n, Q, A) = 4.2 eV - 1.493 eV$$

$$E_{em}(n, Q, A) = 2.707 eV \approx 2.71 eV \quad (77)$$

El resultado de la ecuación (77) corresponde a la energía debido a la emisión entre los niveles f y d de la impureza, dicha energía corresponde a fotones que poseen una longitud de onda de 459 nm , es decir se encuentra dentro del rango de la luz, en específico en el color azul. Lo anterior concuerda con el resultado experimental, ya que de acuerdo a la curva de emisión (ver Fig. 3.1) obtenida por espectrofluimetría, en donde se grafica intensidad contra energía, el máximo de emisión corresponde a 2.73 eV , lo que indica que la transición más probable entre los niveles electrónicos $d \rightarrow f$ se da en el valor antes mencionado.

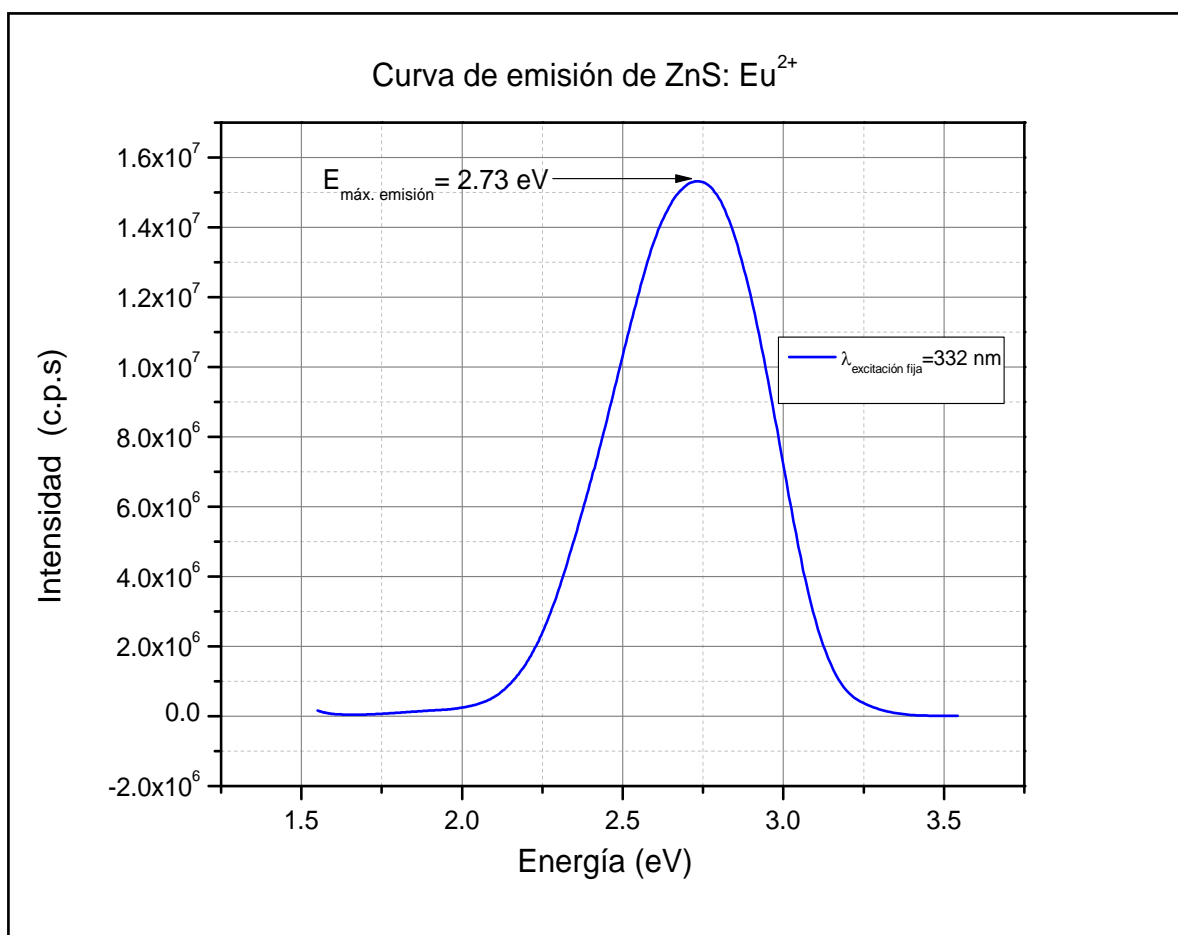


Fig 3.1. Curva de emisión en términos de intensidad vs energía para ZnS:Eu^{2+} . La máxima energía de emisión corresponde un valor de 2.73 eV lo que implica que la energía debido a la transición entre los niveles d y f corresponde al valor antes mencionado.

El máximo de la energía de emisión que aparece en la Fig. 3.1, puede ser correlacionado con la parte teórica ya que dicho resultado corresponde a $E_{em}(n, Q, A) = 2.71 \text{ eV}$, entonces si se compara dicho resultado con el resultado teórico en (77), se puede decir que los resultados obtenidos para el efecto nefelauxético, efecto de campo cristalino y corrimiento Stokes, cuya base se fundamentó en el uso de funciones de onda tipo hidrogenoides considerando a una Z^* , da muy buenos resultados ya que presenta un margen de error de 0.74 % con respecto al valor experimental.

Ahora, con la información antes mencionada es posible proponer un diagrama donde se muestre la localización de los niveles electrónicos $4f$ y $5d$ así como el diagrama de configuración de coordenadas para el ion Eu^{2+} en ZnS . Pero es necesario mencionar que para determinar la localización de dichos niveles, se requiere en parte hacer uso del espectro de excitación del $ZnS: Eu^{2+}$ que se muestra en la Fig.3.2, ya que ésta nos da información acerca de la magnitud en la separación del nivel $5d$ con respecto a la banda de valencia y esto se observa a través del incremento brusco en el espectro de excitación o donde se da el punto de inflexión que corresponde a un valor de 3.62 eV .

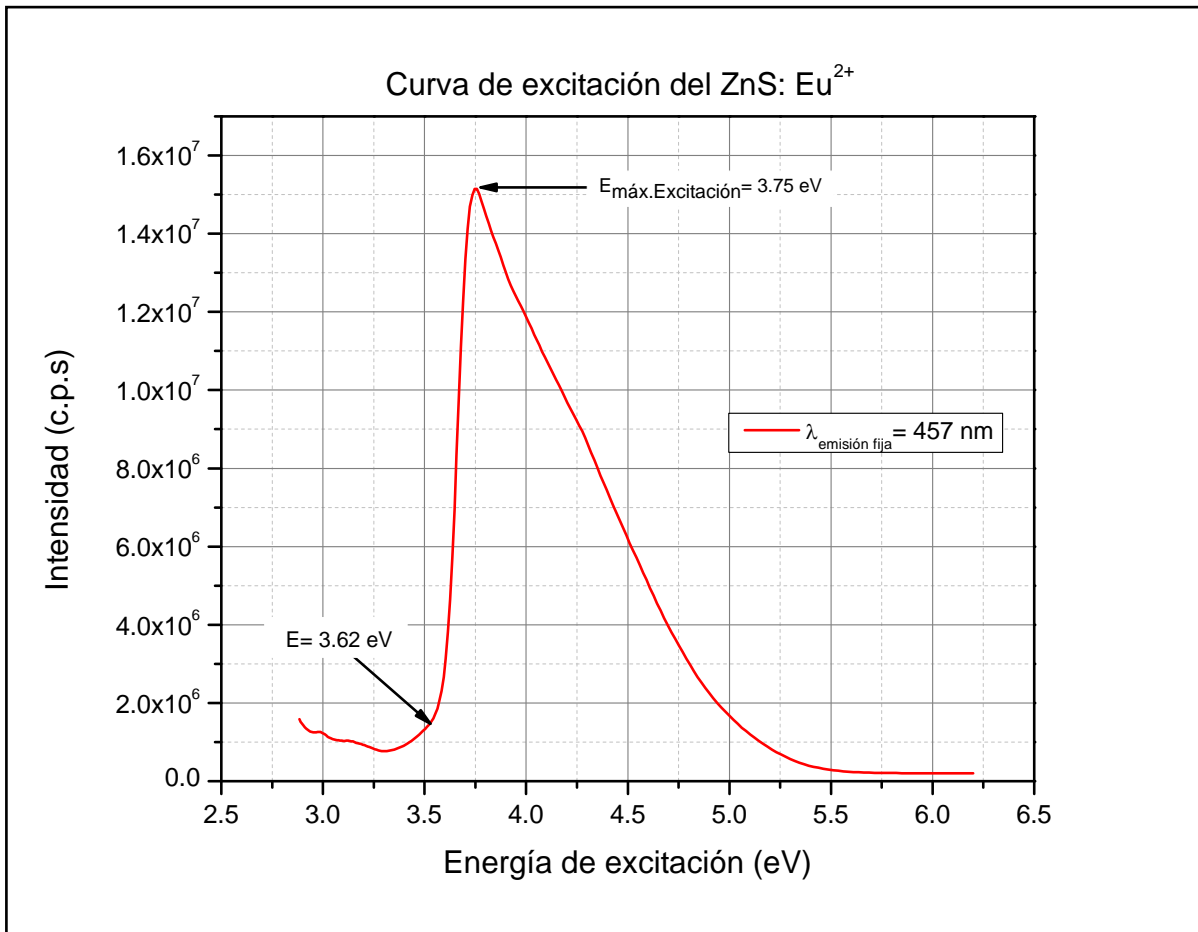


Fig. 3.2. Curva de excitación de una película delgada de ZnS: Eu²⁺. Se muestra el punto de inflexión donde se inicia a dar excitación de los electrones desde la banda de valencia hacia el primer estado excitado del orbital 5d.

Con base en lo anterior, en el diagrama de la Fig. 3.3 se muestra que el nivel electrónico correspondiente al 5d se debe de ubicar a 0.13 eV por debajo del mínimo de la banda de conducción. En cuanto a los niveles electrónicos 4f y 5d éstos se encuentran separados por una diferencia de energía acorde al resultado experimental de la Fig. 3.1, es decir: 2.73 eV, localizados dentro de la red cristalina. Esto sugiere que el nivel 4f se debe ubicar sobre el máximo de la banda de valencia separado por una energía de 0.89 eV. Lo anterior se justifica ya que, en la mayoría de las matrices, los estados excitados de los iones de tierra raras se encuentran muy cercanos a la banda de conducción favoreciendo la captura de un

electrón lo que da como resultado un incremento en el corrimiento Stokes. En cuanto al estado base, éstos se encuentran generalmente localizados ligeramente lejos de la banda de valencia y esto es particularmente válido para compuestos como los fluoruros y sulfuros donde se espera que se tenga un gap de $2 - 5 \text{ eV}$ [7].

Es importante destacar que en la Fig. 3.3 donde se propone el mecanismo de excitación y de emisión del ZnS:Eu^{2+} y se muestran las localizaciones de los niveles electrónicos $4f$ y $5d$, se ha incorporado la presencia de los estados vibracionales, pues hay que recordar que los iones de la red cristalina no están estáticos sino que se encuentran vibrando dando como resultado un conjunto de niveles vibracionales lo que explica por qué en la emisión no se tiene la misma energía que cuando son excitados por luz ultravioleta (flecha violeta), ya que parte de la energía se disipa en forma de calor que se transfiere a los fonones de la red y posteriormente el electrón que se encuentra en el estado excitado vibracionalmente, decae de dicho estado hacia un estado vibracional más bajo en una transición no radiativa para luego decaer hacia el estado excitado del nivel $4f$ dándose en este caso emisión en luz en el azul.

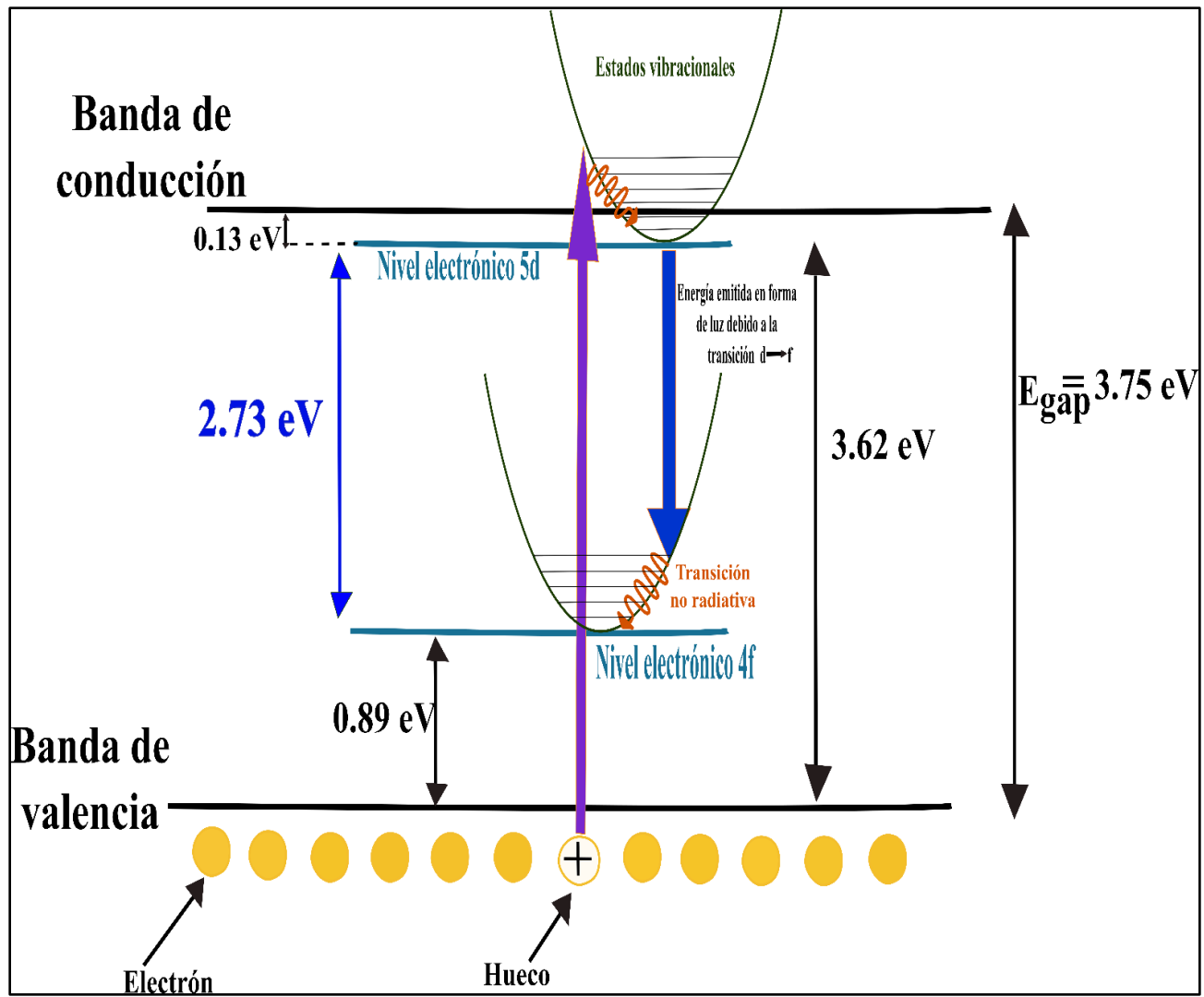


Fig 3.3. Diagrama del mecanismo de emisión del ZnS:Eu^{2+} , donde se muestra que el nivel electrónico 5d se encuentra muy cercano a la banda de conducción de la red. La importancia de considerar en este caso el diagrama de configuración de coordenadas fue vital ya que al existir estados vibracionales, esto influye en el corrimiento Stokes y por lo tanto en la localización del nivel 5d.

Los resultados obtenidos para el desdoblamiento del campo cristalino, efecto nefelauxético y corrimiento Stokes coinciden con lo reportado en varios trabajos, ya que por ejemplo; en el caso del corrimiento del centroide (ϵ_c) en el cual se obtuvo un valor de 0.52 eV que comparado con el resultado del campo cristalino (ϵ_{cfs}) que corresponde a 0.41 eV , esto es demasiado congruente pues de acuerdo a algunos trabajos previos, cuando el ion debido a

la impureza se encuentra dentro de una matriz de sulfuro, el campo cristalino tiende a ser más pequeño que el del efecto nefelauxético debido a la variación que sufre la polarizabilidad del ligando cuando interactúa con el catión Eu^{2+} dando como resultado una mayor covalencia entre S^{2-} y Eu^{2+} . Además, la información de la estructura cristalina así como el grupo de simetría de la red primitiva del ZnS desempeñó un papel muy importante, pues esto determinó la forma del potencial eléctrico que sirvió como base para encontrar la expresión del campo cristalino, así como el factor por el cual tenía que multiplicarse la polarizabilidad en el caso del efecto nefelauxético.

El caso del corrimiento Stokes aunque parece desconocido tratándose de este tipo de compuesto donde prácticamente no se tiene información. Para nuestro caso, el resultado obtenido por medio de las ecuaciones propuestas en artículos previos fue de $0.56 eV$ que comparado con los otros efectos ya mencionados es superior en magnitud, esto se debe principalmente a que cuando se tiene un fuerte acoplamiento de los niveles excitados ($5d$) con la banda de conducción da como resultado la formación de estados de autoionización donde el electrón que originalmente se encontraba en el nivel $5d$ de la impureza salta hacia la banda de conducción sin la presencia de un agente externo que lo cause, lo anterior da paso a que se tenga un valor considerable del corrimiento Stokes y esto se ve reflejado en el resultado antes mencionado.

Capítulo 4. Conclusiones

“Vivir es enfrentar un problema tras otro. La forma en que lo encaras hace la diferencia”

Benjamin Franklin

A través del estudio de los efectos que influyen en la emisión del $ZnS:Eu^{2+}$, tales como: efecto del campo cristalino, efecto nefelauxético y corrimiento Stokes, se logró cuantificar la localización de los niveles electrónicos $4f$ y $5d$ del ion Eu^{2+} responsables de la emisión en azul de dichas películas, teniendo como base el uso de funciones de onda tipo hidrogenoides, considerando la presencia de una carga nuclear efectiva (Z^*) y un número cuántico efectivo (n^*), y mediante un procedimiento relativamente simple comparado con técnicas como HF (Hartree-Fock), se lograron obtener resultados aproximados y congruentes con lo que se obtuvo de manera experimental.

En general se puede concluir que el uso de la mecánica cuántica tomando como fundamento el uso de funciones de onda tipo hidrogenoides como herramienta para la cuantificación de los efectos antes mencionados, da paso a resultados que permiten explicar y dar un mejor entendimiento del proceso de emisión de este tipo de películas delgadas. Además lo anterior abre las puertas a que este tipo de estudio de la emisión en $ZnS:Eu^{2+}$ pueda ser extendido a otros sistemas de compuestos binarios donde se presente emisión en el visible, y no solo eso, que puedan ser mejorados los resultados antes obtenidos mediante el uso de mejores técnicas como el método de campo autoconsistente de Hartree-Fock.

Apéndice A

Sulfuro de Zinc (ZnS)

El sulfuro de zinc (ZnS), es un compuesto que puede presentarse en dos tipos de estructuras, las cuales son: zinc blenda (también conocida como esfelorita) y wurtzita. La estructura wurtzita posee una estructura hexagonal, mientras que la primera es cúbica centrada en las caras (bcc).

Ya que el número de átomos en una simple celda unidad de zinc (Zn) y azufre (S) es la misma, esto es consistente con la fórmula ZnS. Por otra parte dicho compuesto posee un radio atómico de 74 pm para el catión Zn^{2+} y para el anión S^{2-} es 190 pm [3,9]. Por lo que la razón de radios entre catión y anión para zinc blenda es 0.39. Esto sugiere que existe un arreglo de iones tetraédricos, donde cuatro átomos de azufre rodean a cada átomo de zinc y cuatro átomos de zinc rodean a cada átomo de azufre[10]. El número de coordinación, el número de pares de electrones donados al metal por sus ligandos, tanto para el zinc como para el azufre es cuatro. Es importante mencionar que la diferencia entre wurtzita y zinc blenda se encuentra en las diferentes arreglos en que están distribuidos los iones [9,10].

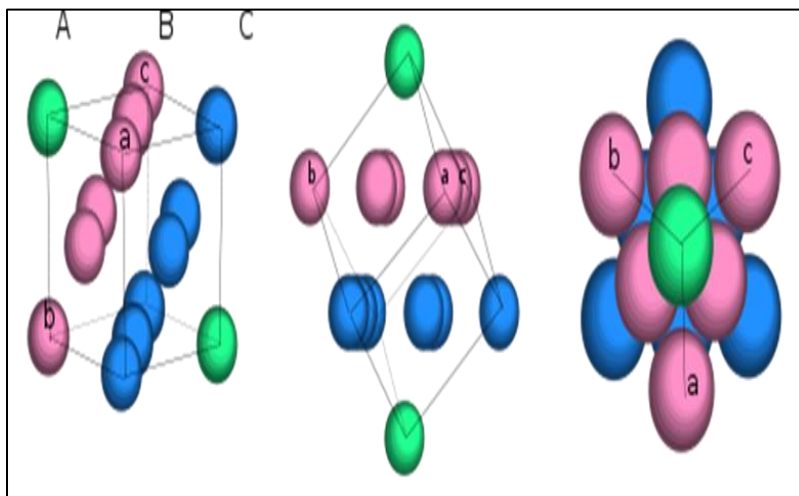


Fig 1.5. Esquema de la estructura zinc blenda. (Autor: Maghémite Fecha: Mayo 5, 2008. Licencia a cargo de the Creative Commons Attribution-Share.

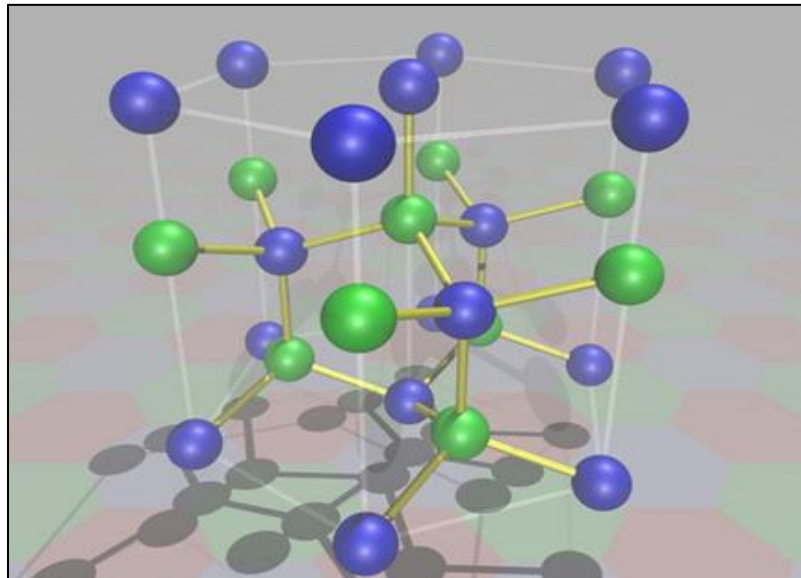


Fig 1.6. Estructura hexagonal compacta (wurtzita). (Creador: Alexander Mann
Fecha: 01/14/2006 .Licencia a cargo de: the Creative Commons Attribution-Share.

En cuanto a sus propiedades conductoras, el sulfuro de zinc (ZnS) es un semiconductor transparente que posee una amplia brecha prohibida de 3.7 eV a temperatura ambiente [11,12]. Con respecto a sus propiedades ópticas, las películas delgadas de ZnS han sido utilizadas como reflectores, debido a su alto índice de refracción (2.35) y alta transmitancia en la región del visible [11]. Como película delgada tiene un gran interés en la ciencia de materiales debido a que ha sido usado en fotoluminiscencia y electroluminiscencia [13].

Además, se ha reportado que el sulfuro de zinc (ZnS) se ha utilizado como celdas solares [11,14–16], pues existe una región de alta absorción para una longitud de onda de $\lambda=450$ nm [11] y una segunda región de alta transparencia ($\lambda > 450$ nm) [11], lo cual se ha justificado para usarse como una ventana óptica para celdas solares [11].

Es importante destacar que las películas delgadas de ZnS pueden ser obtenidas a partir de diferentes técnicas, tales como: *depósito por baño químico* [17], *evaporación térmica* [18],

y *erosion catódica por radio frecuencia* [19]. Pero la técnica por *rocío pirolítico* también nos ofrece ventajas para la obtención de dichas películas, pues dicha técnica es relativamente más barata que las anteriores, simple y capaz de obtener depósitos ópticamente suaves, también nos permite obtener capas homogéneas y uniformes como se ha reportado en algunos trabajos previos [11].

Como se mencionó anteriormente, el sulfuro de zinc puede existir en dos formas: en una estructura cúbica (β) (fig 1.5) y en forma hexagonal (α) (fig 1.6), y esto depende de algunos factores tales como: el método de preparación y la temperatura del sustrato, pues al incrementar ésta última ($T > 400\text{ }^\circ\text{C}$) pueden llegar a ser un material más estequiométrico y mejorar la cristalización [11]. Además se ha reportado que el sulfuro de zinc (ZnS) presente como zinc blenda es más estable a una temperatura menor a $400\text{ }^\circ\text{C}$, y la estructura wurtzita es estable a una temperatura superior a $1023\text{ }^\circ\text{C}$ [11].

El sulfuro de zinc presenta grandes ventajas en cuanto a sus propiedades ópticas y luminiscentes, en cuanto a esto último no se ha estudiado detalladamente cómo influye la presencia del ion europio ($2+$) ($\text{Eu } 2+$) dentro de dicho cristal. Aunque se han propuesto una serie de ecuaciones para determinar la energía de excitación (f-d) y la energía de emisión (d-f) de iones de tierras raras en compuestos inorgánicos [20], no determina la ubicación de estos niveles dentro del cristal. En los últimos años se ha encontrado que los niveles de energía de iones como europio $2+$ ($\text{Eu } 2+$) o cerio $3+$ ($\text{Ce } 3+$) dentro de un cristal, el rango de emisión de energía puede variar desde ultravioleta (UV) hasta longitudes de onda del visible.

Apéndice B

Aspectos de la mecánica cuántica asociados al átomo de hidrógeno

De acuerdo con la teoría de la mecánica cuántica, la función de onda para el átomo de hidrógeno se puede expresar como el producto de dos funciones que son separables, cuya expresión está dada por:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{B.1})$$

donde $R_{nl}(r)$ es la componente radial y $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ es el armónico esférico que describe la componente angular. Estas funciones son eigenfunciones de un operador Hermitiano, por lo que son ortogonales entre sí. Esto significa que:

$$\int \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)\Psi_{n'l'm'}(r, \theta, \varphi) \mathbf{dr} = 0 \quad (\text{B.2})$$

si $n = n'$, $l = l'$, $m = m'$, entonces la integral es igual a uno. Si los estados poseen diferentes valores en el momento angular entonces la condición de ortogonalidad es satisfecha, ya que los armónicos esféricos forman una base ortonormal. Pero si dichas expresiones tienen el mismo número cuántico de momento angular (l) y número cuántico magnético (m) entonces la integral de la ecuación (B.2) se puede escribir como:

$$\int_0^\infty R_{nl}(r)R_{n'l'}(r)r^2 dr = 0 \quad (\text{B.3})$$

Esta condición se cumple si existen nodos en las soluciones de la parte radial.

Recordemos que el número cuántico de momento angular (l), está relacionado con el número cuántico principal (n), mediante la siguiente expresión:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1 \quad (\text{B.4})$$

Pero los estados con valores de momento angular: $l = 0,1,2,3$ son llamados estados (orbitales) s, p, d y f respectivamente. Para el valor $l = 0$, que corresponde al estado s, la solución de la parte radial para los estados 1s, 2s, 3s, 4s tienen 0, 1, 2, 3 nodos respectivamente, tal como se muestra en la figura 2.1.B

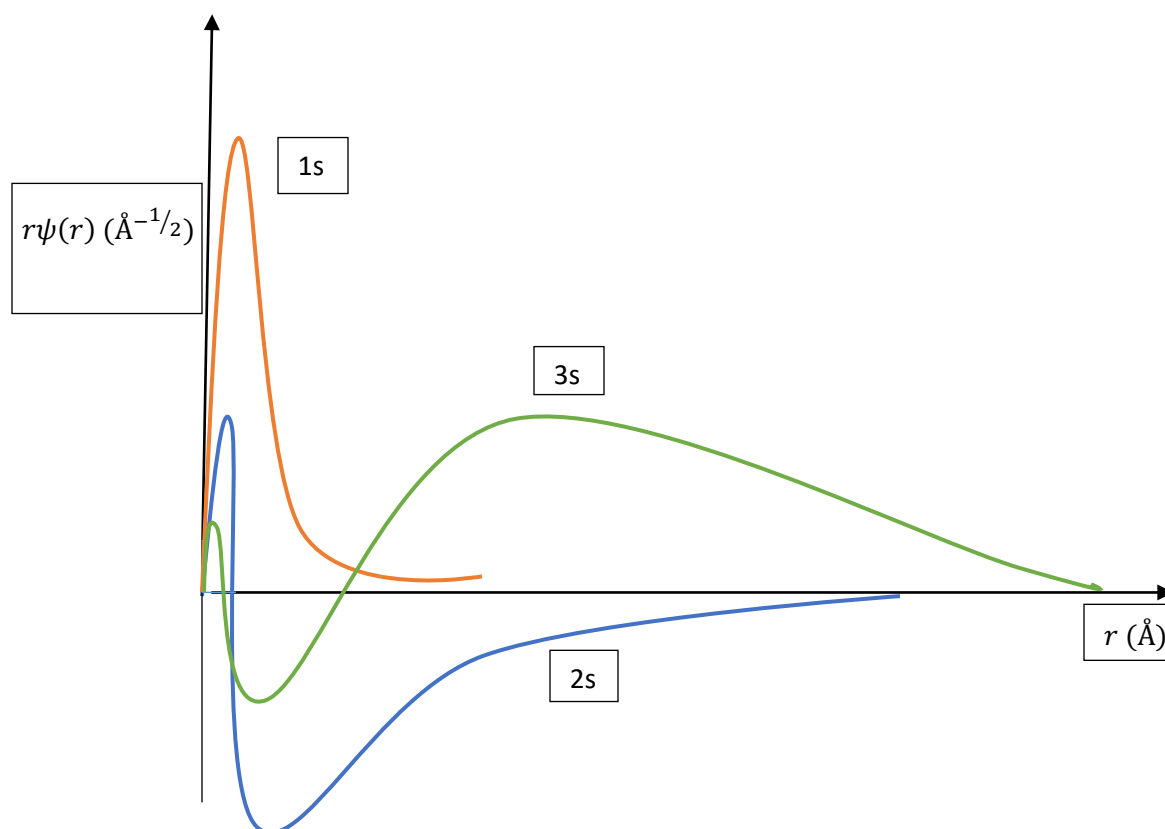


Fig 2.1.B. Los tres estados s de más baja energía para el átomo de hidrógeno. La función de onda que depende de r y que además está multiplicado por r , son graficados como función de la distancia r , con respecto al núcleo.

Es importante mencionar que la condición de ortogonalidad produce oscilaciones en la parte radial de la función de onda, lo cual incrementa la energía cinética, pues ésta es directamente proporcional al Laplaciano de la función de onda. La extensión espacial de las funciones de onda es medida por la posición final máxima o mínima, que aumenta conforme aumenta el número cuántico principal n . Es decir la condición de ortogonalidad obliga a estados más altos a alejarse del núcleo y es una evidencia del *principio de*

exclusión de Pauli, pues al existir varios estados implica que solo una cierta cantidad de electrones pueden ocupar cada uno de ellos, de tal manera que se van llenando primero los estados de menor de energía, es decir aquellos estados que poseen menor cantidad de nodos.

Por otra parte las funciones de onda radial correspondiente a los estados $2p$, $3d$ y $4f$ no poseen ningún nodo porque no hay estados p , d , o f inferiores, a los que tengan que ser ortogonales [21]. Para el caso del n -ésimo orbital radial para el estado p y el estado d se tienen $n-2$ y $n-3$ nodos esféricos respectivamente [21]. Por esta razón las funciones de onda radial para el estado $3d$ son más contraídas que en el caso de los estados $4s$ o $4p$, este comportamiento es muy importante para entender las propiedades de los metales de transición.

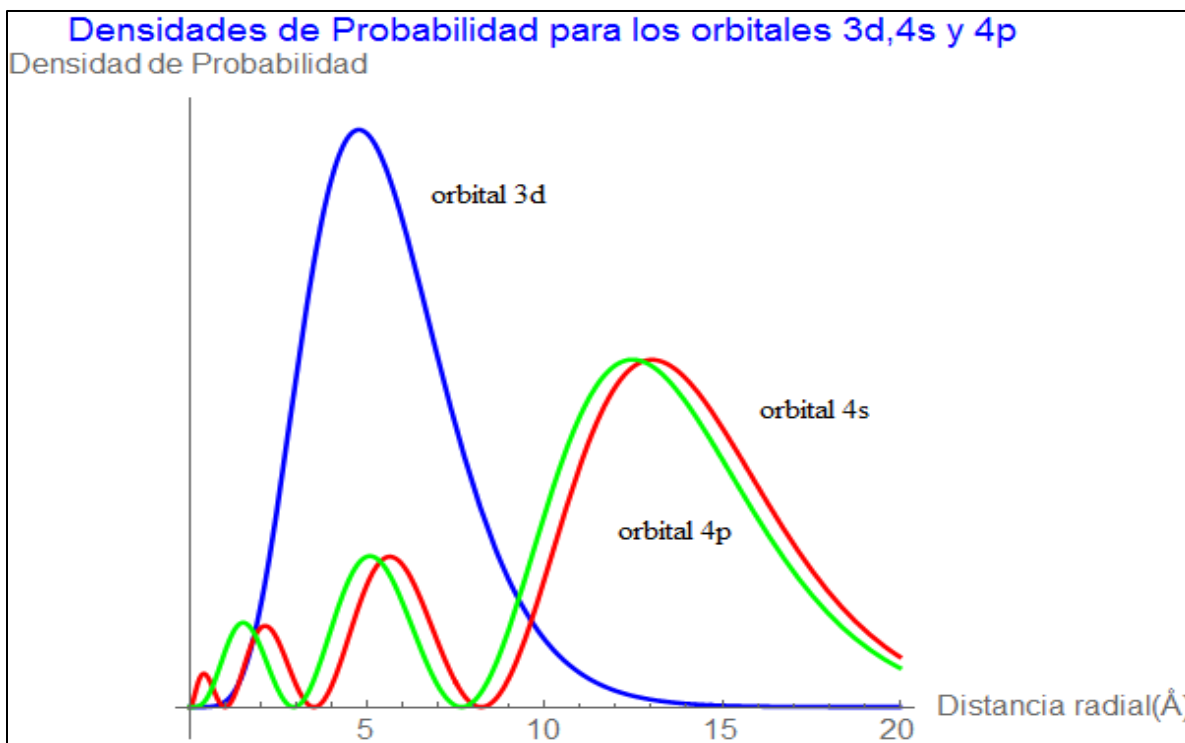


Fig 2.2.B. Densidades de los orbitales $3d$, $4s$, y $4p$ en el átomo de hidrógeno como función de la distancia del núcleo.

En la figura 2.2.B se muestra la densidad de probabilidad radial para los orbitales 3d, 4s y 4p para el caso del átomo de hidrógeno. El estado de momento angular del electrón determina la dependencia angular de la función de onda y por lo tanto la dependencia angular de la distribución de probabilidad. Los orbitales s tienen momento angular cero ($l = 0$ y $m = 0$ ya que $|m| \leq l$) y además tiene una simetría esférica. Para el caso de los orbitales p, éste posee un valor de momento angular igual a 1, y existen tres estados correspondientes a $m = -1, 0, +1$, es decir existen tres expresiones para los armónicos esféricos, los cuales son: $Y_{1,-1}$, $Y_{1,0}$ y $Y_{1,1}$.

Aspectos específicos de la función de distribución radial para un átomo hidrogenoide

Resulta de gran interés obtener toda la información posible acerca de la función de onda radial del hidrógeno y de ahí trabajar con funciones de onda tipo hidrogenoide. Para iniciar esta parte, es necesario expresar el cuadrado de la función de onda, es decir en términos de la parte radial como de la parte angular y azimutal, sabemos que la densidad de probabilidad $\rho(r, \theta, \phi)$ está dado por:

$$\rho(r, \theta, \phi) = |\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 = R_{nl}(r)^2 \Theta_{l,m}(\theta)^2 |\Phi_m(\phi)|^2 \quad (\text{B.5})$$

Por otra parte, se había mencionado algunas propiedades de la función radial que está presente en la ecuación (B.5), pero se requiere mencionar otras propiedades que involucra al valor esperado de la distancia con respecto al núcleo del átomo y que posteriormente será de gran utilidad para obtener resultados importantes asociados al campo cristalino y el efecto nefelauxético. Para ello es necesario iniciar con la parte radial.

La densidad de probabilidad de la posición del electrón sólo es esféricamente simétrica para los orbitales tipos s, ya que la parte angular de éstos no depende explícitamente de los ángulos. En cualquier otro orbital aparecen variables angulares además de la distancia al núcleo.

Es posible extraer información importante de las funciones radiales mediante la *función de distribución radial* o densidad radial de probabilidad. Consideremos como ejemplo la función para el orbital 1s. La probabilidad de que el electrón se halle en volúmenes pequeños para dicho orbital, está dado como:

$$P(\Delta V) = \rho_{1s}(r) \Delta V \quad (\text{B.6})$$

Consideremos ΔV como el volumen de una capa esférica de muy pequeño espesor. Este volumen puede aproximarse como el producto del área de la esfera interior por el espesor, es decir:

$$\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r \quad (\text{B.7})$$

Sustituyendo (B.7) en (B.6) y expresando la densidad de probabilidad como el producto de los cuadrados de las partes radial y angular, se tiene lo siguiente:

$$P(\Delta V) \cong R_{1s}(r)^2 [\Theta_{1,0}(\theta) \Phi_0(\phi)]^2 4\pi r^2 \Delta r \quad (\text{B.8})$$

Para las funciones tipo s, la porción angular al cuadrado posee un valor de $\frac{1}{4\pi}$, así que puede reescribirse como [9]:

$$P(\Delta V) \cong r^2 R_{1s}^2(r) \Delta r \quad (\text{B.9})$$

Entonces la función:

$$f_{1s}(r) = r^2 R_{1s}^2(r) \quad (\text{B.10})$$

Recibe el nombre de función de distribución radial o densidad radial de probabilidad 1s. De la ecuación (B.9), se tiene lo siguiente:

$$f_{1s}(r) \cong \frac{P(\Delta V)}{\Delta r} \quad (\text{B.11})$$

La ecuación (B.11) puede entenderse como la probabilidad de que el electrón se encuentre en una capa esférica (de radio r y espesor Δr) por unidad de intervalo de distancia al núcleo. Debido al r^2 que aparece en la ecuación (B.10), la función de distribución radial tiene unidades de probabilidad por unidad de distancia (\AA^{-1} , por ejemplo).

Como una generalización de la ecuación (B.10), la función de distribución radial para cualquier orbital hidrogenoide está expresado como:

$$f_{n,l}(r) = r^2 R_{n,l}^2(r) \quad (\text{B.12})$$

donde r representa el radio de una esfera o acorde a nuestro contexto de la física, representa la distancia del núcleo del átomo al electrón en un orbital dado, $R_{n,l}(r)$ corresponde a la función radial que se encuentra presente en la función de onda $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$, cuya expresión analítica para la parte radial (ya normalizada) está dada por [9,21]:

$$R_{n,l} = \frac{2}{n^2} \left(\frac{(n-l-1)!}{[a_0(n+l)!]^3} \right)^{1/2} e^{-r/na_0} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l L_{n+l}^{2l+1}(r) \quad (\text{B.13})$$

donde $L_{n+l}^{2l+1}(r)$ son los polinomios de Laguerre dado por:

$$L_{n+l}^{2l+1}(r) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+2l} \frac{[(n+l)!]^2 \left(\frac{2r}{na_0} \right)^k}{(n-l-1-k)! (2l+1+k)! k!} \quad (\text{B.14})$$

tanto en la ecuación (B.13) como en la (B.14) se observa la presencia del número cuántico principal (n), el momento angular (l) y la a_0 que aparece en ambas ecuaciones corresponde al radio de Bohr que es igual a $4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2 = 0.529 \text{ \AA}$.

Físicamente, la ecuación (B.12) representa la probabilidad por unidad de intervalo de distancia al núcleo, independiente del valor de los ángulos θ y ϕ .

Es posible obtener información importante acerca del comportamiento de las distribuciones radial dependiendo del cambio del número cuántico principal (n), pues conforme se aumente dicho número, el orbital se vuelve más contraído, como ejemplo puede observarse el comportamiento de los orbitales $1s, 2s$ y $3s$ (fig 2.3.B), además un aumento en el número cuántico principal también implicará un aumento en la cantidad de nodos y por lo tanto un aumento de energía de los orbitales.

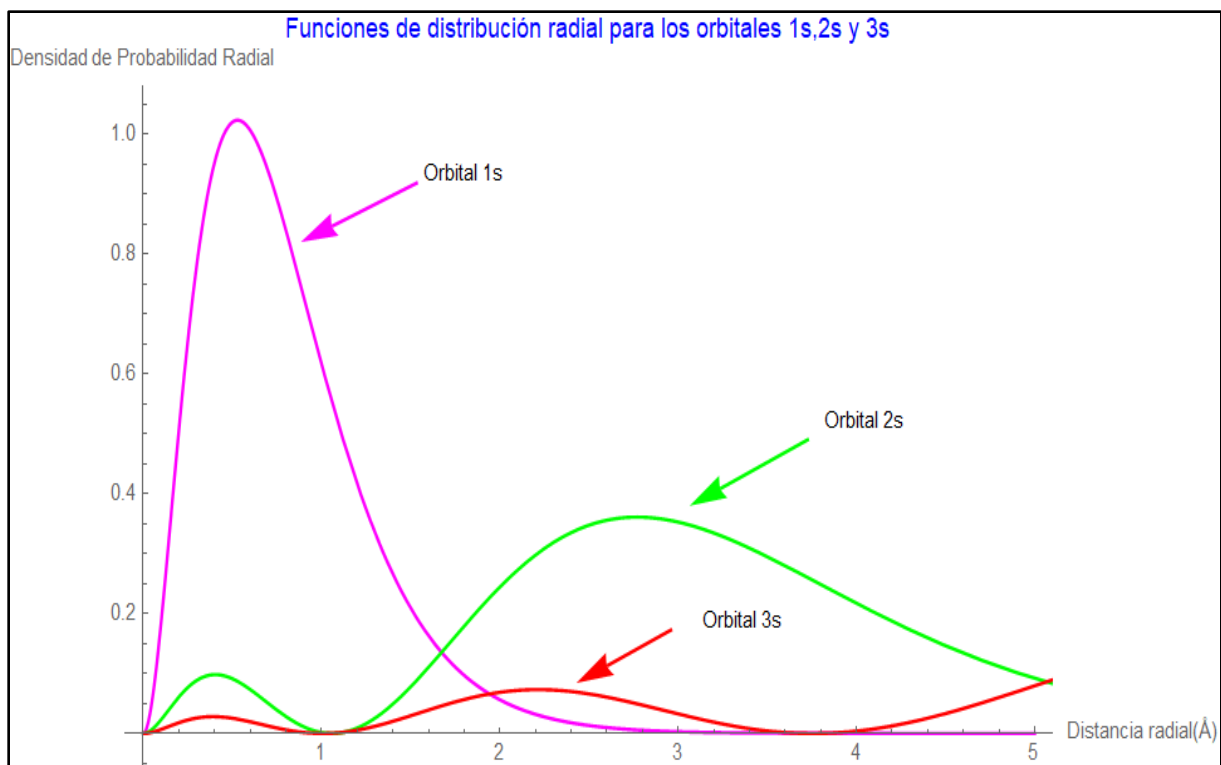


Fig. 2.3. B. Funciones de distribución radial (o densidad radial de probabilidad) para los orbitales $1s, 2s$ y $3s$ para el átomo de hidrógeno.

Por otra parte, también es posible analizar a la función de distribución radial cuando el número cuántico de momento angular (l) es modificado y el número cuántico principal se mantiene constante. Tomando como ejemplo a los orbitales 3s, 3p y 3d que se muestran en la fig 2.4.B, se puede observar que el orbital que primero alcanza su punto máximo es el 3d, luego el 3p, y finalmente, el 3s. Cuando dichos orbitales se encuentran cerca del núcleo, entre $r = 0$ y $r = a_0$, la mayor densidad radial se tiene para el 3s; después el 3p, y prácticamente cero para el orbital 3d. A partir de este comportamiento se puede concluir que el orbital 3s es más *penetrante* que el 3p, y éste a su vez, que el 3d, ya que conforme sea mayor su densidad radial cerca del núcleo; el electrón puede penetrar hasta el núcleo.

Por otra parte, se dice que el orbital 3s es más *difuso* o extendido, ya que existe una probabilidad de encontrar al electrón ya sea cerca del núcleo o lejos de él. El orbital menos difuso es el 3d, ya que su densidad radial sólo toma valores apreciables entre 2 \AA y 10 \AA (fig 2.4.B). Dado que es altamente probable que el electrón 3d se encuentre localizado en dicha zona, se dice que el orbital 3d es el más *localizado*, que equivale a decir que es menos difuso.

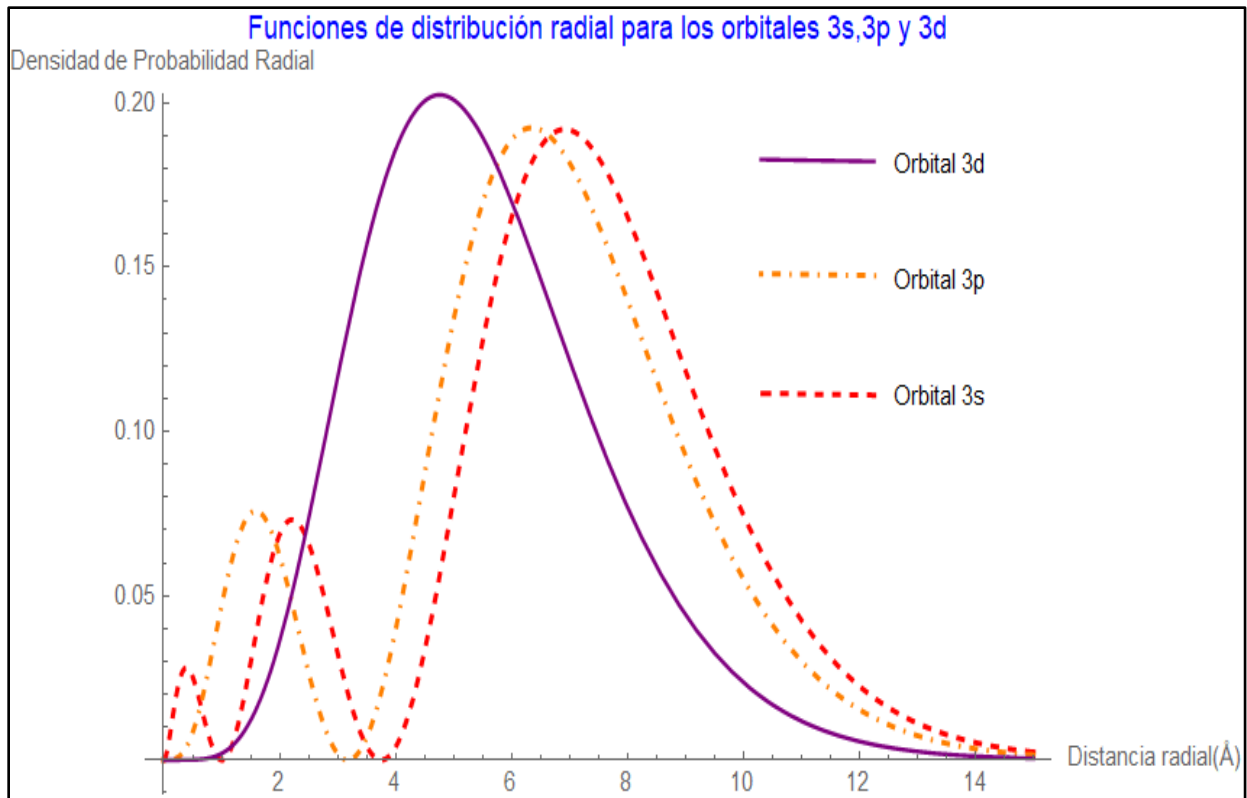


Fig. 2.4.B .Densidades radiales 3s, 3p y 3d, en Angstroms. Se puede observar que el orbital 3d es el menos difuso (más localizado).

Valor esperado de la distancia al núcleo

Una vez conocida la función de onda de un sistema, su utilidad inmediata la da el análisis de su cuadrado. Es posible asociar la densidad de probabilidad de una partícula con variables dinámicas del sistema mediante el *valor de expectación* o *valor esperado*. Ya que sobre la partícula sólo es posible obtener su comportamiento estadístico, esto solo nos limita a calcular el valor promedio de las variables físicas que la caracterizan, es por ello que este concepto resulta de gran utilidad para obtener el valor promedio de cantidades como: la posición, impulso, energía y todas las otras cantidades que caracterizan el comportamiento de una partícula. Existe una expresión cuantitativa para el valor de

expectación o promedio de una variable A con un operador asociado \hat{A} , la cual se expresa como:

$$\langle A \rangle = \frac{\iiint \Psi^* \hat{A} \Psi dV}{\iiint \Psi^* \Psi dV} \quad (B.15)$$

Si la función de onda está normalizada, entonces el denominador que aparece en la ecuación (B.15) vale 1, por lo que una expresión más simplificada de la ecuación anterior se expresa de la siguiente forma:

$$\langle A \rangle = \iiint \Psi^* \hat{A} \Psi dV \quad (B.16)$$

Reescribiendo la ecuación anterior en términos de la notación para las funciones de onda del hidrógeno, tenemos lo siguiente:

$$\langle A \rangle = \iiint \psi_{n,l,m}^* \hat{A} \psi_{n,l,m} dV \quad (B.17)$$

Con ayuda de la expresión analítica de la función de onda para el átomo de hidrógeno y de la definición de valor esperado, es posible conocer la posición radial promedio y el promedio del cuadrado de la posición de un electrón en el átomo de hidrógeno. Dichas ecuaciones están dadas por:

$$\langle r \rangle = \iiint r |\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 dV \quad (B.18)$$

$$\langle r^2 \rangle = \iiint r^2 |\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 dV \quad (B.19)$$

El resultado de desarrollar las ecuaciones anteriores en términos de los números cuánticos principales n y l , están dadas por [9,21]:

$$\langle r \rangle = \frac{a_0}{2} [3n^2 - l(l + 1)] \quad (B.20)$$

$$\langle r^2 \rangle = a_0^2 \frac{n^2}{2} [5n^2 + 1 - 3l(l + 1)] \quad (B.21)$$

Nuestro caso consiste de átomos multielectrónicos, donde aparentemente sería imposible aplicar las ecuaciones anteriores a átomos con varios electrones como por ejemplo; el ion europio 2+ o átomos de zinc y azufre que son los elementos principales a estudiar en este trabajo. Pero puede obtenerse un resultado general para las ecuaciones (B.20) y (B.21) que es posible aplicarse a átomos polielectrónicos considerando que son de tipo hidrogenoides. Tales expresiones se muestran a continuación [9]:

$$\langle r \rangle_{n,l} = \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - l(l + 1)] \quad (B.22)$$

$$\langle r^2 \rangle_{n,l} = \left(\frac{a_0^2 n^2}{2Z^2} \right) [5n^2 + 1 - 3l(l + 1)] \quad (B.23)$$

Conforme n aumenta, la distancia promedio al núcleo aumenta. Para los orbitales 1s, 2s, 3s y 4s se sigue la relación 1: 4: 9: 16, predicha por el modelo de órbitas de Bohr. Para un mismo valor de n , el menor radio más probable se tiene para el orbital con mayor número cuántico l , los cuales son los más localizados, mientras los s son los más difusos. Esta propiedad tan simple el que algunos orbitales sean difusos y otros localizados, que pareciera solo aplicarse a átomos de hidrógeno, puede extenderse a otros átomos con más de un electrón y darnos conclusiones importantes para los átomos de toda la tabla periódica. Aunque las ecuaciones (B.22) y (B.23) parecieran que hasta este punto no tienen ninguna relación con los objetivos del presente trabajo, pero representan todo lo contrario ya que dichas ecuaciones juegan un papel fundamental en la cuantificación del efecto nefelauxético,

así como en la determinación de la longitud de enlace en el compuesto de sulfuro de europio (S-Eu) que se forma cuando la impureza del ion Eu^{2+} que es incorporada en la matriz cristalina de ZnS. Pero estos resultados se lograrán con algunas modificaciones en el número cuántico (n) y en la carga nuclear (Z) en las ecuaciones ya mencionadas.

Apéndice C

Átomos multielectrónicos

Sabemos a partir de la mecánica cuántica que la función de onda para el átomo de hidrógeno está bien definida, pero ¿qué sucede cuando se quiere determinar la función de onda para átomos más complejos?, existen varios métodos que permiten determinar de manera aproximada la función de onda de dichos átomos, un procedimiento aproximado muy conocido es el de *Hartree-Fock* que es el punto de partida para la utilización de orbitales atómicos y moleculares en sistemas polielectrónicos [30].

Recordemos que el operador Hamiltoniano para un átomo de n electrones está dado como:

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (C.1)$$

Bajo la hipótesis de que la masa del núcleo es mucho mayor con respecto a la masa del electrón, entonces la energía cinética del electrón es mayor que la del núcleo (aproximación Born-Oppenheimer), por lo que no se considera en la ecuación (C.1). Dicha ecuación se compone de tres términos: el primero corresponde a la suma de los operadores energía cinética para los n electrones, el segundo término es la suma de la energía potencial debido

a la interacción entre los n electrones con el núcleo de carga Ze (para un átomo neutro, $Z=n$), el último término corresponde a la energía potencial debido a las repulsiones entre los electrones; se ha considerado la restricción $j > i$, ya que evita contar dos veces la misma repulsión electrónica, y se excluye los términos del tipo e^2/r_{ii} .

Interacción espín-órbita

La ecuación (C.1) pareciera que está completa, ya que se está considerando la energía cinética de los electrones y todas las interacciones debido al potencial entre el núcleo y los electrones presentes, pero en realidad la existencia del espín debido al electrón conlleva a un término extra en el Hamiltoniano. Este término conocido como *interacción espín-órbita*, el cual desdobra los términos atómicos en niveles. El origen de la interacción espín-órbita proviene del efecto relativista, y se deduce correctamente utilizando los conceptos relativistas de Dirac del electrón. En esta parte se considerará un tratamiento semiclásico del origen de dicha interacción .

La interacción espín-órbita, que es la interacción entre el momento magnético dipolar de espín y el campo magnético interno debido al momento angular del electrón en un átomo monoeléctrico. Esta interacción es relativamente débil y en parte responsable de la estructura fina de los estados electrónicos excitados de los átomos monoeléctricos.

Es los átomos multielectrónicos también ocurre la interacción espín-órbita, pero en ellos no es despreciable ya que los campos magnéticos internos son muy intensos.

Si consideramos un sistema de referencia fijo al electrón, donde el núcleo cargado se mueve alrededor del electrón y éste a su vez se encuentra localizado en el interior de una espira de corriente la cual produce el campo magnético.

El núcleo constituye un elemento de corriente:

$$J = -Ze\vec{v} \quad (C.2)$$

De acuerdo con la ley de Ampere el cual nos dice que al pasar una corriente por una espira, generará un campo magnético, dicho fenómeno ocurre en el núcleo, pero que de acuerdo a la posición del electrón, el campo magnético está dado por:

$$\vec{B} = \frac{\mu_0 \vec{J} \times \vec{r}}{4\pi r^3} = -\frac{Ze\mu_0 \vec{v} \times \vec{r}}{4\pi r^3} \quad (C.3)$$

Que resulta conveniente expresarlo en términos del campo eléctrico que actúa sobre el electrón. De acuerdo a la Ley de Coulomb:

$$\vec{E} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{r^3} \quad (C.4)$$

Si despejamos a $\frac{\vec{r}}{r^3}$ de la ecuación (C.4) y se sustituye en la expresión (C.3), se tiene que:

$$\vec{B} = -\epsilon_0\mu_0 \vec{v} \times \vec{E} = -\frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E} \quad (C.5)$$

Este campo \vec{B} es la intensidad del campo magnético experimentado por el electrón cuando éste se mueve con velocidad \vec{v} relativa al núcleo en un campo eléctrico de intensidad \vec{E} producido por el núcleo.

Esta ecuación es de validez general y se puede derivar de condiciones relativistas.

El electrón y su momento magnético dipolar de espín pueden tener diferentes orientaciones en el campo magnético interno del átomo y su energía potencial es diferente para cada una

de las orientaciones. La energía potencial de orientación del momento magnético dipolar en este campo magnético está dado por:

$$\Delta E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} \quad (C.6)$$

Por otra parte, sabemos que:

$$\vec{\mu}_s = -2\pi \frac{g_s \mu_b}{h} \vec{S} \quad (C.7)$$

Si se sustituye (C.7) en (C.6), la energía se puede escribir en términos del impulso angular de espín del electrón, \vec{S} , como:

$$\Delta E = 2\pi \frac{g_s \mu_b}{h} \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (C.8)$$

Pero esta energía se ha evaluado en un sistema de referencia donde el electrón se encuentra en reposo, el caso más interesante corresponde a un sistema de referencia en el cual el núcleo está en reposo y para lograrlo, es necesario utilizar una transformación de velocidades relativistas para regresar al sistema de referencia del núcleo que resulta en una reducción de la energía potencial de orientación por un factor de 2 (precesión de Thomas), por lo tanto, la energía de interacción spin-órbita es:

$$\Delta E = \frac{1}{2} 2\pi \frac{g_s \mu_b}{h} \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (C.9)$$

La transformación que lleva al factor de 2 es complicada, y va más allá de los objetivos de este trabajo por lo que no se mencionan los detalles de su deducción.

Si se expresa la energía en términos del producto escalar del vector de espín (\vec{S}) y de impulso angular orbital (\vec{L}), es necesario utilizar la siguiente ecuación:

$$-e\vec{E} = \vec{F} \quad (C.10)$$

Por otra parte, si el vector fuerza (\vec{F}) que actúa sobre la carga del electrón ($-e$) es un campo conservativo, es decir proviene de un gradiente de un potencial, pero si es en términos de una sola variable el gradiente se convierte en una derivada, entonces es posible utilizar la siguiente relación:

$$\vec{F} = -\frac{dV(r)}{dr} \frac{\vec{r}}{r} \quad (C.11)$$

El término $\frac{\vec{r}}{r}$ es un vector unitario en la dirección radial que le otorga a \vec{F} la dirección apropiada.

Si se sustituye la expresión (C.11) en (C.10), y después se despeja a \vec{E} , se tiene que:

$$\vec{E} = \frac{1}{e} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\vec{r}}{r} \quad (C.12)$$

Sustituyendo la anterior expresión en la ecuación (C.5), queda lo siguiente:

$$\vec{B} = -\frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E} = -\frac{1}{ec^2} \frac{dV(r)}{dr} \vec{v} \times \frac{\vec{r}}{r} \quad (C.13)$$

Multiplicando y dividiendo por la masa del electrón:

$$\vec{B} = -\frac{1}{mec^2} \frac{dV(r)}{dr} m\vec{v} \times \frac{\vec{r}}{r} \quad (C.14)$$

Intercambiando las posiciones de los vectores, tenemos un cambio de signo, es decir:

$$\vec{B} = \frac{1}{emc^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{r} \times m\vec{v} \quad (C.15)$$

Expresando la ecuación (C.15) en términos del momento angular orbital $\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v}$, el campo magnético se puede expresar como:

$$\vec{B} = \frac{1}{emc^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{L} \quad (C.16)$$

La intensidad del campo magnético \vec{B} que experimenta el electrón debido al movimiento de éste alrededor del núcleo con impulso angular orbital \vec{L} , es proporcional a la magnitud de \vec{L} y paralelo a él. Con el resultado de la ecuación (C.16) es posible expresar la energía de interacción espín-órbita como [31]:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \frac{2\pi g_s \mu_b}{h} \vec{S} \cdot \vec{B} = \frac{1}{2} \frac{g_s \mu_b}{\hbar} \vec{S} \cdot \frac{1}{emc^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{L} \quad (C.17)$$

$$\Delta E = \frac{g_s \mu_b}{\hbar} \frac{1}{2emc^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L} \quad (C.18)$$

Donde g_s es la relación giromagnética y tiene el valor de 2.00232 y dicho valor fue predicho por la mecánica cuántica relativista en la ecuación de Dirac, pero para nuestro caso se considerará como 2 [30].

La expresión (C.18) fue derivada por primera vez por Thomas en 1926 y es, como se ha visto, una combinación de varias teorías tales como: el modelo de Bohr, mecánica cuántica de Schrödinger y cinemática relativista. Lo asombroso de esta teoría es que concuerda totalmente con los resultados de la mecánica cuántica relativista de Dirac. Esto es importante en la teoría de átomos multielectrónicos así como en la de átomos con un solo electrón [31].

Referencias

- [1] P. Dorenbos, Energy of the first $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds, *J. Lumin.* 104 (2003) 239–260. doi:10.1016/S0022-2313(03)00078-4.
- [2] E.B. Ramírez, M. Bizarro, J.C. Alonso, Synthesis and characterization of thin film electroluminescent devices all-prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Thin Solid Films.* 548 (2013) 255–258. doi:10.1016/j.tsf.2013.10.003.
- [3] M.J. Rivera-Medina, J. Hernández-Torres, J.L. Boldú-Olaizola, J. Barreto-Rentería, J.M. Hernández-Alcántara, V. Jancik, J.C. Alonso-Huitrón, Synthesis of europium-doped ZnS nano-crystalline thin films with strong blue photoluminescence, *RSC Adv.* 6 (2016) 107613–107621. doi:10.1039/C6RA24300B.
- [4] A. Kitai, *Luminescent Materials and Applications*, John Wiley and Sons Inc, England, 2008.
- [5] J.A. DeLuca, An introduction to luminescence in inorganic solids, *J. Chem. Educ.* 57 (1980) 541. doi:10.1021/ed057p541.
- [6] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, New York, 2012.
- [7] A.N. Belsky, J.C. Krupa, Luminescence excitation mechanisms of rare earth doped phosphors in the VUV range, *Displays.* 19 (1999) 185–196. doi:10.1016/S0141-9382(98)00049-3.
- [8] J.C. Krupa, M. Queffelec, UV and VUV optical excitations in wide band gap materials doped with rare earth ions: $4f$ - $5d$ transitions, *J. Alloys Compd.* 250 (1997) 287–292. doi:10.1016/S0925-8388(96)02725-9.
- [9] D. Cruz-Garritz, J. A Chamizo, A. Garritz, *Estructura Atómica: Un Enfoque Químico*, 1º, Addison-Wesley Iberoamericana, Delaware, USA, 1991.
- [10] J. E. Huheey, *Química Inorgánica: Principios de Estructura y Reactividad*, 2º, Harla. Harper & Row Latinoamericana, México, 1981.
- [11] K. Ben Bacha, A. Timoumi, N. Bitri, H. Bouzouita, Structural, morphological and optical properties of sprayed ZnS thin films on various substrate natures, *Optik (Stuttg).* 126 (2015) 3020–3024. doi:10.1016/j.ijleo.2015.07.059.
- [12] W. Daranféd, M.S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket, Substrate temperature influence on ZnS thin films prepared by ultrasonic spray, *Thin Solid Films.* 518 (2009) 1082–1084. doi:10.1016/j.tsf.2009.03.227.
- [13] A. Jrad, T. Ben Nasr, N. Turki-Kamoun, Study of structural, optical and photoluminescence properties of indium-doped zinc sulfide thin films for optoelectronic applications, *Opt. Mater. (Amst).* 50 (2015) 128–133. doi:10.1016/j.optmat.2015.10.011.
- [14] G.L. Agawane, S.W. Shin, M.S. Kim, M.P. Suryawanshi, K. V. Gurav, A. V.

- Moholkar, J.Y. Lee, J.H. Yun, P.S. Patil, J.H. Kim, Green route fast synthesis and characterization of chemical bath deposited nanocrystalline ZnS buffer layers, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 850–856. doi:10.1016/j.cap.2012.12.012.
- [15] T. Kobayashi, Z.J.L. Kao, T. Nakada, Temperature dependent current-voltage and admittance spectroscopy on heat-light soaking effects of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with ALD-Zn(O,S) and CBD-ZnS(O,OH) buffer layers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 143 (2015) 159–167. doi:10.1016/j.solmat.2015.06.044.
- [16] M. Nematollahi, X. Yang, L.M.S. Aas, Z. Ghadyani, M. Kildemo, U.J. Gibson, T.W. Reenaas, Molecular beam and pulsed laser deposition of ZnS:Cr for intermediate band solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 141 (2015) 322–330. doi:10.1016/j.solmat.2015.06.004.
- [17] S.D. Sartale, B.R. Sankapal, M. Lux-Steiner, A. Ennaoui, Preparation of nanocrystalline ZnS by a new chemical bath deposition route, *Thin Solid Films.* 480–481 (2005) 168–172. doi:10.1016/j.tsf.2004.11.054.
- [18] S.M.A. Durrani, A.M. Al-Shukri, A. Iob, E.E. Khawaja, Optical constants of zinc sulfide films determined from transmittance measurements, *Thin Solid Films.* 379 (2000) 199–202. doi:10.1016/S0040-6090(00)01539-X.
- [19] L.X. Shao, K.H. Chang, H.L. Hwang, Zinc sulfide thin films deposited by RF reactive sputtering for photovoltaic applications, *Appl. Surf. Sci.* 212–213 (2003) 305–310. doi:10.1016/S0169-4332(03)00085-0.
- [20] P. Dorenbos, A Review on How Lanthanide Impurity Levels Change with Chemistry and Structure of Inorganic Compounds, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2 (2012) R3001–R3011. doi:10.1149/2.001302jss.
- [21] A. Sutton, [Sutton_A.D.]_Electronic_Structure_of_Materials(BookFi.org).pdf, n.d.
- [22] P. Dorenbos, F D Transition Energies of Divalent Lanthanides in Inorganic Compounds, *J. Phys. Condens. Matter.* 15 (2003) 575–594. doi:10.1088/0953-8984/15/3/322.
- [23] G. Li, Y. Tian, Y. Zhao, J. Lin, Recent progress in luminescence tuning of Ce³⁺ and Eu²⁺-activated phosphors for pc-WLEDs, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 8688–8713. doi:10.1039/C4CS00446A.
- [24] P. Dorenbos, Ce³⁺ 5d-centroid shift and vacuum referred 4f-electron binding energies of all lanthanide impurities in 150 different compounds, *J. Lumin.* 135 (2013). doi:10.1016/j.jlumin.2012.09.034.
- [25] A.. Kitai, *Solid State Luminescence; Theory, Materials and Devices*, 1^o Edition, Chapman and Hall, United Kingdom, 1993.
- [26] W. Chen, J.-O. Malm, V. Zwiller, Y. Huang, S. Liu, R. Wallenberg, J.-O. Bovin, L. Samuelson, Energy structure and fluorescence of Eu²⁺ in ZnS:Eu nanoparticles, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 11021–11024. doi:10.1103/PhysRevB.61.11021.
- [27] P. Dorenbos, Relation between Eu²⁺ and Ce³⁺ f-d-transition energies in inorganic

- compounds, *J. Phys. Condens. Matter.* 15 (2003) 4797–4807. doi:10.1088/0953-8984/15/27/311.
- [28] P. Dorenbos, Exchange and crystal field effects on the $4f^{n-1}5d$ levels of Tb^{3+} , *J. Phys. Condens. Matter.* 15 (2003) 6249–6268. doi:10.1088/0953-8984/15/36/313.
- [29] G. Li, Y. Tian, Y. Zhao, J. Lin, Recent progress in luminescence tuning of Ce^{3+} and Eu^{2+} -activated phosphors for pc-WLEDs, *Chem. Soc. Rev.* (2015). doi:10.1039/C4CS00446A.
- [30] I. Levine, *Química Cuántica*, 2001. doi:10.1078/0944-7113-00376.
- [31] R. Eisberg, *Física Cuántica; Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos y Partículas*, John Wiley, 2000.
- [32] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45. doi:10.1016/j.ccr.2015.02.015.
- [33] M. Shang, C. Li, J. Lin, How to produce white light in a single-phase host?, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 1372–1386. doi:10.1039/C3CS60314H.
- [34] P. Dorenbos, J. Andriessen, C.W.E. Van Eijk, 4F_{7/2}-5D Centroid Shift in Lanthanides and Relation With Anion Polarizability, Covalency, and Cation Electronegativity, *J. Solid State Chem.* 171 (2003) 133–136. doi:10.1016/S0022-4596(02)00196-2.
- [35] D. M. Bishop, *Group Theory and Chemistry*, first edit, Dover Publications, Inc, New York, 1993.
- [36] M. Gerloch, R. Slade, *Ligand-field parameters*, Cambridge university press, New York, 1973.
- [37] C.K. (Christian K. Jorgensen, *Modern aspects of ligand field theory*. [By] C. K. Jorgensen, North-Holland Pub. Co, Amsterdam, 1971.
- [38] P. Dorenbos, Relating the energy of the $[Xe] [5d]^1$ configuration of $[Ce]^{(3+)}$ in inorganic compounds with anion polarizability and cation electronegativity, *Phys. Rev. B.* 65 (2002) 235110. doi:10.1103/PhysRevB.65.235110.
- [39] J. Andriessen, P. Dorenbos, C.W.E. Van Eijk, The centroid shift of the 5d levels of Ce^{3+} with respect to the 4f levels in ionic crystals, a theoretical investigation, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 486 (2002) 399–402. doi:10.1016/S0168-9002(02)00741-6.
- [40] C.A. Morrison, Host dependence of the rare-earth ion energy separation $4fN-4fN-1n_l$, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 1001–1002. doi:10.1063/1.439265.
- [41] M. Marsman, J. Andriessen, C.W.E. van Eijk, Structure, optical absorption, and luminescence energy calculations of $Ce(3+)$ defects in $LiBaF_3$, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 16477–16490. doi:10.1103/PhysRevB.61.16477.
- [42] R. Chang, *Chemistry, 9^o*, McGraw-Hill, China, 2007.

- [43] K.A. Waldron, E.M. Fehringer, A.E. Streeb, J.E. Trosky, J.J. Pearson, Screening Percentages Based on Slater Effective Nuclear Charge as a Versatile Tool for Teaching Periodic Trends, *J. Chem. Educ.* 78 (2001) 635. doi:10.1021/ed078p635.
- [44] J.C. Slater, Atomic shielding constants, *Phys. Rev.* 36 (1930) 57–64. doi:10.1103/PhysRev.36.57.
- [45] L. Filipovic, S. Selberherr, G.C. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, A. Köck, J. Teva, J. Kraft, J. Siegert, F. Schrank, Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques, *Microelectron. Eng.* 117 (2014) 57–66. doi:10.1016/j.mee.2013.12.025.
- [46] R.R. Chamberlin, J.S. Skarman, Techn ca] Notes, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 86–89.
- [47] B. Juarez Garcia, Preparación y estudio de las propiedades eléctricas y ópticas de películas delgadas de ZnO:Al y películas ultra-delgadas de Al, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [48] A. Sharma, S. Schulman, *Introduction to Fluorescence Spectroscopy*, Wiley, 1999.
- [49] C. Albrecht, Joseph R. Lakowicz: Principles of fluorescence spectroscopy, 3rd Edition, *Anal. Bioanal. Chem.* 390 (2008) 1223–1356. doi:10.1007/s00216-007-1822-x.
- [50] J.R. Lakowicz, *Instrumentation for Fluorescence Spectroscopy 2.1.*, *Princ. Fluoresc. Spectrosc.* (2006) 36. doi:10.1002/9783527633500.ch1.
- [51] W.H. Melhuish, Absolute spectrofluorometry, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* 76A (1972) 547. doi:10.6028/jres.076A.049.
- [52] B. F. Aull, H. P.Jenssen, Impact of ion-host interactions on the 5d-4f spectra of lanthanide rare-earth-metal ions. I. A phenomenological crystal-field model, *Phys. Rev. B.* 34 (1986) 6640–6646.
- [53] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Edn, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
- [54] X. Ouyang, T.Y. Tsai, D.H. Chen, Q.J. Huang, W.H. Cheng, A. Clearfield, Ab initio structure study from in-house powder diffraction of a novel ZnS(EN)0.5 structure with layered wurtzite ZnS fragment, *Chem. Commun.* 3 (2003) 886–887. doi:10.1039/b212335p.
- [55] Y.R. Wang, C.B. Duke, Atomic and electronic structure of ZnS cleavage surfaces, *Phys. Rev. B.* 36 (1987) 2763–2769. doi:10.1103/PhysRevB.36.2763.
- [56] M.D. Regulacio, N. Tomson, S.L. Stoll, Dithiocarbamate precursors for rare-earth sulfides, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3114–3121. doi:10.1021/cm0478071.
- [57] P. Dorenbos, Electron binding energies and how it relates to activator luminescence and bonding in compounds, *J. Lumin.* 169 (2016). doi:10.1016/j.jlumin.2014.12.004.
- [58] M.N. Bellido, On the polarizability of the sulfur atom, *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985)

562–566. doi:10.1016/0009-2614(85)87270-5.

- [59] N.W. Grimes, R.W. Grimes, Dielectric polarizability of ions and the corresponding effective number of electrons, *J. Phys. Condens. Matter.* 10 (1998) 3029–3034. doi:10.1088/0953-8984/10/13/019.
- [60] K.P. Ananth, P.J. Gielisse, T.J. Rockett, Synthesis and characterization of europium sulfide, *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 1167–1171. doi:10.1016/0025-5408(74)90033-6.