

00388



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**SINTETIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN
ESTRUCTURAL DE COMPOSICIÓN QUÍMICA
Y ÓPTICA DE ÓXIDOS LUMINISCENTES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIA
E INGENIERIA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

Francisco Ramos Brito

Tutor: Dr. Ciro Falcony Guajardo



México, D.F.

2005

m. 341184



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: Sherry Wilson

A cuatro mujeres que amo:

Gerardina Brito Loaiza
Lucila G. Ramos Brito
Nathalia A. Ramos Tirado
Liliana Ramos Tirado

A mis Césares

Autonizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Francisco Ramos
Brito
FECHA: 18/Febrero/2005
FIRMA: [Firma]

AGRADECIMIENTOS

A César A. Ramos Brito, quien siempre me acompaña y aconseja, en especial en los momentos difíciles.

A Soila Ramos y Gerardina Brito, que con su manera de enfrentar la adversidad me han mostrado lo que se puede lograr con seguridad y convicción.

A Cuauhtémoc Ramos Escobar, por su apoyo incondicional de padre y amigo.

A Gerardo Ramos Brito y Liliana Tirado de Ramos, a quienes algún día podré hacerles ver cuanto valoro todo su apoyo brindado.

A Manuel García Hipólito por ser mi mentor a lo largo de los últimos siete años. Gracias.

A Rosario Nava Alanís a quien conocí a fines de 1999 y que de manera desinteresada me brindó su amistad y apoyo, tal vez en el momento más difícil de mi estadía en el Distrito Federal.

A José Ángel Pescador Osuna, ya que con su ayuda me inicié en la docencia y a quien siempre he sentido presente para prestarme ayuda de manera incondicional.

Al Dr. Ciro Falcony Guajardo y al Dr. Manuel García Hipólito por la formación que me dieron en el área de la ciencia, a partir de la dirección de mi tesis de licenciatura hasta ahora en la dirección del presente trabajo. Gracias por todas sus enseñanzas y sobre todo por brindarme su confianza y amistad.

Al Dr. Falcony por su apoyo académico, financiero y en todos los aspectos.

Al Dr. Héctor Murrieta Sánchez y al Dr. José Manuel Hernández Alcántara, miembros de mi Comité Tutorial, quienes desde mi inicio en el estudio del área luminiscente, con mi tesis de licenciatura, hasta la fecha con mi tesis de doctorado siempre tuvieron la disponibilidad para atender y disipar cualquier duda referente al área.

Al Dr. Enrique Camarillo García y al Dr. Isaías Hernández por su paciencia y colaboración en las mediciones espectroscópicas.

Al Dr. Octavio Álvarez Fregoso, por permitirme hacer uso de las instalaciones del laboratorio del cual está a cargo.

A Francisco Cepeda Flores director de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la Universidad Autónoma de Coahuila, por su amistad y por las facilidades brindadas durante la etapa final de esta tesis.

A mis amigos, siempre prestos a escucharme, sugerirme, orientarme y apoyarme, especialmente a: Ciro Falcony, Manuel García, Rafael Martínez, Enrique Martínez, José

Guzmán, Octavio Álvarez, Miguel Aguilar, Milan Jergel, Leticia Pérez, Rosario Nava, Roberto Tito Hernández, Juan Arrazola, Eloy Campos, Roberto Vázquez y Lorea Chaos.

A todas aquellas personas que de alguna manera contribuyeron a la realización de esta tesis: Dr. José Guzmán, MC Leticia Baños, Quím. Carmen Vázquez, Fis. Enrique Martínez, Ing. Juan García Coronel y a las maestras Marcela Guerrero Cruz y Ana Bertha Soto.

A los doctores miembros del sínodo: Juan Carlos Alonso Huitrón, Ciro Falcony Guajardo, José Manuel Hernández Alcántara, Mayo Villagrán Muñiz, Aarón Sánchez Juárez, Octavio Álvarez Fregoso y Enrique Camarillo García, por todas aquellas sugerencias que enriquecieron el presente trabajo.

A quienes prestan diferentes servicios en el Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM y en CINVESTAV-IPN y que siempre se vieron en la mejor disposición para conmigo: Roberto Pérez, Miguel A. Bailón, Sarita Jiménez, Silvia Escandón, Rosa Valencia, Angélica González, Teresa Vázquez, Baldomero Ángeles, Miguel Lerma, Pedro Marín, Roberto López, Sigifredo López, Ángel Ángeles, Jesús Cázares, Clemencia Morales, Ignacio García, Genaro Gutiérrez, Reina Trinidad, José Carmen, Flor, Filiberto, Ángel y Arturo.

Al Gobierno del Estado de Sinaloa, en particular a Juan S. Millan, quien gestionó apoyo económico por parte del gobierno del estado durante mis estudios de licenciatura.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM por todo el apoyo brindado durante mis estudios dentro de la misma. Gracias UNAM.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por la atención prestada durante mis estudios de posgrado.

Al CINVESTAV-IPN y al IIM-UNAM por el apoyo en cuanto a instalaciones y recursos proporcionados para el desarrollo de esta tesis.

A CONACYT quien me brindó apoyo económico para la realización de los estudios de posgrado.

Resumen.

Los óxidos impurificados con iones de tierras raras trivalentes son en la actualidad los materiales luminiscentes más promisorios. Esto gracias a la gran estabilidad química que ofrecen y a que presentan una banda de energías prohibidas amplia (amplio gap), la cual al incorporar uno o mas iones de tierras raras en el material, se afecta regularmente con la aparición de estados localizados en la misma, confiriendo al material la propiedad de emitir en el visible cuando se promueve la población electrónica de dichos estados. Este trabajo se enfoca particularmente a la síntesis y estudio de la circona pura y circona ópticamente activa con praseodimio trivalente $\text{ZrO}_2: (\text{X}\%)\text{Pr}^{3+}$, el interés se debe a que la circona es un excelente material para aplicaciones ópticas, debido a su baja conductividad térmica, alto punto de fusión, alto índice de refracción, baja energía fonónica, alta dureza y transparencia óptica; mientras que las tierras raras son reconocidas como los mas importantes activadores de luminiscencia, debido a que muestran muchas bandas de emisión en el intervalo del VIS-NIR (Visible-Near InfraRed), las cuales presentan alta eficiencia y que por lo general son débilmente influenciadas por el campo cristalino de la red, esto debido al acorazamiento de la capa 4f por los orbitales 5s y 5p, ya que la configuración electrónica de estas es $4f^n 5s^2 5p^6$ ($n = 1-13$). En particular, el espectro de emisión luminiscente del Pr^{3+} muestra entre sus bandas de emisión las correspondientes a los tres colores básicos del espectro visible (azul, verde y rojo), lo cual puede explotarse en el sentido de aplicaciones tales como: despliegues visuales planos, pantallas excitadas por rayos catódicos, pantallas de plasma y dispositivos electroluminiscentes y catodoluminiscentes. En este caso, se consigue homogeneidad en la composición química del material preparado, así como cierto control sobre sus propiedades físicas mediante cambios en las condiciones de reacción. Esto se logra con el uso de técnicas de preparación relativamente baratas y poco sofisticadas como son: la técnica de Coprecipitación seguida de un Tratamiento Térmico (CT_T) y la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico (RPU). La solución precursora que se emplea para obtener los polvos de $\text{ZrO}_2:\text{Pr}^{3+}$ mediante la técnica de CT_T se compuso, según las condiciones de preparación, de las siguientes sales: cloruro de praseodimio o nitrato de praseodimio y cloruro de circonio o nitrato de circonio, disueltas en etanol o metanol. La composición de la solución precursora empleada para la síntesis de películas por RPU fue de cloruros de circonio y praseodimio disueltos en agua no-ionizada. Las soluciones se prepararon a una molaridad de 0.05 variando la concentración del praseodimio relativa al circonio. Los dos parámetros de síntesis más relevantes, en este trabajo, son la temperatura de reacción, y la concentración atómica del ión activador de la luminiscencia.

En la caracterización de los polvos y películas se emplearon las siguientes técnicas: Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA) para análisis cinético de la reacción química involucrada en la formación de la circona durante el tratamiento térmico, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para análisis morfológico de las partículas que componen el polvo, Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS) para el análisis de composición química, Difracción de Rayos-X (XRD) para la caracterización de la estructura cristalina, Espectroscopias Ópticas como: Raman y Transmitancia en el mediano infrarrojo MIR, y también de Fotoluminiscencia (PLS emisión y PLS excitación), Reflectancia en el UV-VIS y Catodoluminiscencia (CLS), para análisis óptico y Espectroscopia Luminiscente de Alta Resolución (HRLS) para identificar los

mecanismos de excitación y emisión luminiscente del material y localizar los niveles de energía del ión Pr^{3+} en la banda de energías prohibidas (gap) del material.

Los resultados obtenidos del análisis de los polvos de circona y circona activada con praseodimio trivalente son: la cinética de la reacción química, que se lleva a cabo durante el tratamiento térmico de los polvos de circona, consta de cuatro etapas: 1) Pérdida de vapor de agua (30 – 195°C), 2) Ordenamiento del material (195 – 350°C), 3) Aparición y crecimiento de las fases monoclinica y cúbica/tetragonal (350 – 462°C) y 4) Desaparición de la fase cúbica/tetragonal y cristalización de la fase monoclinica ($T > 462^\circ\text{C}$). El polvo resulta compuesto por partículas porosas y partículas lisas, cuyos tamaños varían desde 10 hasta 100 μm , siendo el de 10 μm el tamaño más frecuente para unos casos y el de 50 μm para otros, dependiendo de las condiciones de preparación. La razón entre los contenidos de oxígeno y circonio en el material esta muy próxima de la requerida por la estequiometría del ZrO_2 . La incorporación de los iones de Pr^{3+} se da presumiblemente sustituyendo iones de Zr^{4+} y generando vacancias de oxígeno en la red. La circona pura sinterizada a 950°C presenta una fase monoclinica. Con la incorporación de Pr^{3+} en el ZrO_2 , se estabilizan la fase cúbica y la tetragonal de la circona, obteniéndose circona estabilizada con praseodimio (PrSZ) en sus fases cúbica y tetragonal a temperatura ambiente. Los tamaños de grano cristalino para los polvos de circona monoclinica, PrSZ cúbica y PrSZ tetragonal, resultan ser 100nm, 15nm y 18nm, respectivamente. Los polvos tratados térmicamente a 950°C son los que presentan estabilidad química frente a radiación electrónica. De todos los polvos de circona activada con praseodimio trivalente ($\text{ZrO}_2:\text{Pr}^{3+}$) preparados a 950°C, los que resultan con mayor intensidad luminiscente son los que se obtienen a partir de una solución en base a cloruros con un contenido del 1% de PrCl_3 . El polvo de ZrO_2 tiene una emisión intensa de un color azul-violeta, el espectro de emisión muestra una banda ancha centrada en 455nm cuando se excita con luz cuya longitud de onda es de 270nm, esto se asocia a la existencia de estados fuertemente localizados (deep levels) en la banda de energías prohibidas de la circona. El espectro de excitación del ZrO_2 para una longitud de onda de emisión (λ_{emis}) de 455nm, se compone por dos bandas anchas superpuestas, centradas en 270nm y 340nm. Los polvos de $\text{ZrO}_2:\text{Pr}^{3+}$ presentan un espectro de emisión compuesto por múltiples emisiones en la región del visible, éstas se asocian a la emisión intrínseca de la red centrada en 455nm y a transiciones electrónicas en los niveles del praseodimio, centradas en: 490 y 507nm ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$), 537.5nm ($^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$), 567.5 y 590nm ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$), 615nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$), 645nm ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$), 722.5 y 742.5nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$). Los espectros de excitación de los mismos polvos evidencian: la banda de absorción 4f5d del ión praseodimio centrada en 294nm, la transferencia de carga de la matriz al ión y la recombinación a través de los niveles del ión praseodimio de los pares electrón-hueco, generados al transferir electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Los espectros de absorción en el UV-VIS de los polvos muestran que el gap de la red huésped tiene un ancho de 5.05eV mientras que los polvos activados presentan un gap de 4.95eV. A diferencia de los polvos de circona, en los polvos activados aparece una banda de absorción, ancha e intensa, vecina a la banda de conducción, esto se asocia a estados agregados en la banda prohibida de la red con la incorporación del ión praseodimio, en parte esto se debe a los estados localizados del ión Pr^{3+} , en particular a la banda 4f5d y los niveles $^3\text{P}_j$'s de éste. De los estudios de espectroscópicos UV-VIS de alta resolución se tiene que los iones de praseodimio ocupan al menos dos sitios espectroscópicos diferentes de la red. Los iones de Pr^{3+} que ocupan el sitio C_2 son los responsables del mayor

porcentaje del espectro de emisión. Los polvos muestran buena estabilidad química ante radiación con electrones, y el espectro de emisión es muy semejante al de emisión fotoluminiscente, salvo que en este caso las intensidades relativas de los picos en 615 y 645nm con respecto a los otros son por mucho superior.

En los resultados obtenidos del análisis de las películas de circonia y circonia activada con praseodimio trivalente, se observa que lo que se creía una película, resulta ser una superficie llena de esferas del material, con un radio promedio de $1.5\mu\text{m}$, estas esferas se clasifican en tres tipos en cuanto a su composición química y forma, dos de estos tres tipos son las esferas oscuras y las reventadas que se componen en su mayoría de circonio, son carentes de oxígeno y ricas en cloro y praseodimio, el tercer tipo de esferas son las esferas claras, las cuales al ser sinterizadas a partir de una solución con 1% de PrCl_3 , tienen en promedio 67.52 a/o de oxígeno, 29.93 a/o de circonio, 0.33 de praseodimio y 2.23 de cloro, lo que es un contenido muy acertado para la composición química requerida por la estequiometría del ZrO_2 . Previo al depósito de las partículas esféricas en el sustrato, se forma una película de aproximadamente $2\mu\text{m}$ de espesor. En todos los casos el espesor aproximado de las “películas” (película + capa de esferas) es de $10\mu\text{m}$ y la rugosidad superficial de $3\mu\text{m}$. Tanto las “películas” de ZrO_2 como de $\text{ZrO}_2:\text{Pr}^{3+}$ resultan ser materiales policristalinos, con una estructura cúbica-tetragonal, independiente de la concentración de praseodimio o de la temperatura de síntesis. La estructura cristalina que presentan las “películas” se asocia a las esferas claras en la superficie. Este tipo de esferas aumenta en número conforme la temperatura del sustrato aumenta. Para las esferas de circonia, el tamaño de grano cristalino de su fase cúbica aumenta de 15 a 19nm conforme se incrementa la temperatura del sustrato de 400 a 500°C. Para las esferas de circonia activada con praseodimio, se tiene que el tamaño de grano cristalino varía entre 2.5 y 19nm dependiendo de las condiciones de preparación. La forma esférica y el tamaño micrométrico de las partículas de este polvo obtenido por RPU, no muestra influencia en los espectros de emisión y excitación fotoluminiscentes que se obtienen, ya que son análogos a los obtenidos para los polvos por CT_T.

ÍNDICE.

Introducción.	5
Capítulo 1. Fundamentos teóricos y detalles experimentales	
1. 1 Absorción.	12
1. 2 Espectroscopia óptica en el UV-VIS-IR	
1. 2. 1 Región del UV-VIS. Luminiscencia.	16
1. 2. 2 Región del IR. Moléculas y Radiación IR.	27
1. 3 Características de los dispositivos ópticos usados en espectroscopia óptica	
1. 3. 1 Fuentes de excitación.	31
1. 3. 2 Elementos para dispersar luz.	34
1. 3. 3 Dispositivos para la detección de luz.	37
1. 4 Técnicas de preparación empleadas.	
1. 4. 1 Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU)	41
1. 4. 2 La Técnica de Coprecipitación con Tratamiento Térmico.	46
1. 5 Técnicas de caracterización empleadas.	
1. 5. 1 Termogravimetría (TG) y Análisis Térmico Diferencial.(DTA)	49
1. 5. 2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM y EDS)	52
1. 5. 3 Técnica de Difracción de Rayos-X (XRD)	56
1. 5. 4 Técnica de espectroscopia IR	65
1. 5. 5 Técnica de espectroscopia Raman	66
Referencias.	69
Capítulo 2. Condiciones experimentales, resultados y análisis de resultados.	
2. 1 Condiciones de preparación y caracterización.	
2.1.1 Polvos. Detalles experimentales.	71
2.1.2 Películas. Detalles experimentales.	72
2. 2 Resultados y Análisis de Resultados.	
2.2.1 Polvos.	
2.2.1.1 Análisis térmico. TGA y DTA.	74
2.2.1.2 Morfología. SEM.	75
2.2.1.3 Composición química. EDS.	76
2.2.1.4 Estructura cristalina. XRD.	79
2.2.1.5 Trasmittancia en el NIR-MIR. IRS.	86
2.2.1.6 Espectroscopia Raman.	89
2.2.1.7 Fotoluminiscencia y Reflectancia Difusa UV-VIS.	91
2.2.1.8 Fotoluminiscencia de alta resolución.	101
2.2.1.9 Catodoluminiscencia.	107
2.2.2 Películas.	
2.2.2.1 Morfología superficial. SEM.	109
2.2.2.2 Composición química. EDS.	112
2.2.2.3 Estructura cristalina. XRD.	116
2.2.2.4 Fotoluminiscencia.	121
Referencias.	123
Conclusiones.	124

Introducción.

En la actualidad se puede decir que un material luminiscente es por lo regular un material policristalino en forma de película o polvo, cuyo tamaño de grano cristalino puede ser de hasta decenas de nanómetros. Cuenta con un gap usualmente mayor a 3eV, lo que lo hace transparente a radiación en el visible. La propiedad luminiscente se la induce en la mayoría de los casos el activador o activador + coactivador (iones óptico-activos) que se introducen en el material, donde la intensidad o color de la emisión puede variar con el porcentaje y tipo de ión (es). En otros casos la propiedad luminiscente es propia del material no activado (por ejemplo: CaWO_4), llamada luminiscencia intrínseca.

A la fecha existe gran interés en el desarrollo de materiales luminiscentes debido a sus múltiples aplicaciones en diversas áreas. Como son: a) lámparas fluorescentes para la iluminación, las que comúnmente se usan en oficinas, b) lámparas especiales de iluminación, como las que se usan en museos c) lámparas para fototerapia, en las que la emisión debe corresponder al espectro de estimulación de la piel humana, 300nm quemadura solar y 330nm para el obscurecimiento de la piel o pigmentación directa, por lo general estas se usan en las camas de bronceado, d) lámparas para controlar la soriasis, emisión en 312nm, e) lámparas de fototerapia para la hiperbilirubinemia, ya que un exceso de bilirrubina en el suero sanguíneo puede causar un daño cerebral permanente en niños recién nacidos, f) en láseres, g) en pantallas de monitores para computadoras y televisiones, h) en el área de análisis médico por rayos-x, en donde se hace uso de una película luminiscente con la capacidad de transformar la radiación de rayos-x en luz, que es captada por el papel fotográfico, i) en pantallas intensificadoras, j) en pantallas fotoestimulables de luminiscencia almacenada, k) en fotodetectores para tomografía computarizada, l) en dosímetros, m) como intensificadores de color para las telas, se aplican mediante los detergentes utilizados al lavar la prenda, n) en inmunología ya que la luminiscencia de compuestos de tierras raras (RE) sería un método para determinar especies biológicas, aquí el ión luminiscente sirve como una etiqueta, ya que este se acopla químicamente a un anticuerpo el cual se une de cierta manera a una biomolécula u organismo, por lo que la presencia de luminiscencia se puede asociar la presencia de moléculas u organismos.

Hoy en día se tiene que la mayoría de los dispositivos que hacen uso de un material luminiscente, están lejos de ser los ideales, una gran cantidad de laboratorios a nivel mundial trabajan con el fin de satisfacer la creciente demanda por sintetizar nuevos materiales luminiscentes que cubran de manera óptima los requerimientos impuestos por la gran cantidad de aplicaciones. Como ejemplo están los laboratorios enfocados en el mercado de los dispositivos electrónicos, en particular en la producción de despliegues visuales planos y de almacenamiento de datos, donde tan solo la producción de despliegues visuales planos se incrementa a una razón de 20% anual [1, 2], lo que se nota en el departamento de electrónica de cualquier tienda comercial, donde cada vez son mas los aparatos electrónicos que cuentan con un despliegue visual plano.

La circonia es un material extraordinario, el cual ha llamado en gran parte la atención de la ciencia y la tecnología. Ésta se volvió un caso de estudio para la ciencia de materiales cuando se empezaron a estudiar de manera intensa las correlaciones entre las propiedades

de un material y su estructura [3]. En ZrO_2 , la estructura atómica y micro estructura, los defectos, así como las transformaciones de fase, están íntimamente ligados, por un lado, con la manera de procesarla [4-9], y por otro, con sus propiedades térmicas, mecánicas, eléctricas y ópticas [10]. El progreso en el entendimiento de las propiedades de este material y la explotación de las mismas ha sido sustancioso. La circonia tiene un alto coeficiente de expansión térmica ($10.2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) lo que puede facilitar su adhesión a substratos metálicos con baja deformación residual [11], su conductividad térmica es extremadamente baja (2.0 W mK^{-1}) y no varía con la temperatura, lo que sugiere que en forma de película puede ser usada como una barrera térmica. Además, tiene un alto índice de refracción $n \approx 2$ [12], baja pérdida óptica y una brecha óptica alta (entre 5 y 6 eV), lo cual hace que en forma de película se pueda emplear para espejos de alto poder de reflexión y filtros de interferencia [13]. Hasta ahora, es poco el trabajo que se ha hecho con este material en forma de polvos y cristales en el área de luminiscencia [14-18], en comparación con el que se ha hecho tan solo en el área de sus propiedades mecánicas. Además, la investigación de este material en forma de películas, dentro del área de luminiscencia, es aún menor [19-22]. El reciente auge en la investigación de la ZrO_2 dentro del área de la luminiscencia se debe tal vez de manera parcial, al uso potencial de técnicas luminiscentes para la caracterización de la circonia endurecida [23,24] y a la posibilidad de usar cristales de circonia como fuente láser [25].

Las tierras raras con el pasar del tiempo, se han ganado el reconocimiento de ser los activadores de mayor importancia para dispositivos de película delgada luminiscente [26]. La gran capacidad de los iones de tierras raras de proveer los tres colores básicos, necesarios en un dispositivo cuyo espectro de color esté completo, ha conseqüentado el incremento en el estudio de éstos como activadores en materiales compuestos por los elementos de los grupos II-VI [27]. Entre todas las tierras raras que se han utilizado como iones activadores de la luminiscencia, el Pr^{3+} es el único que tiene la característica de que su espectro luminiscente contiene las tres emisiones correspondientes a los tres colores básicos, lo que el ojo humano percibe como una luz blanca [28,29]. Ya se han estudiado materiales activados con Pr^{3+} , en su mayor parte estos estudios se han enfocado a la generación de materiales cuya orientación es la producción de un láser de estado sólido entonable en el espectro del visible $< 620\text{nm}$, ya que en esta región casi no existen, el cual tendría un futuro prometedor debido a sus posibles aplicaciones en el campo de la química, biología, medicina, y en nuevas técnicas de almacenamiento masivo y despliegue de datos.

Las propiedades de un polvo están fuertemente influenciadas por el tamaño, forma y estado de empaquetamiento de sus partículas. Los diferentes métodos de preparación confieren a los polvos diferentes propiedades. Existen varias técnicas de preparación, basadas en reacciones químicas [30, 31-40], esto debido a que cada vez se requiere mas control sobre las características fisicoquímicas de los polvos, como son: tamaño de partícula, forma de partícula, cantidad de área por unidad de peso, energía de superficie, estructura superficial, etc. Entre estas técnicas, la de coprecipitación seguida de un tratamiento térmico ha mostrado tener ciertas ventajas: 1) Simple implementación de la técnica, 2) La distribución homogénea de los componentes en la etapa líquida, se puede aprovechar para tener una distribución homogénea de los mismos en el precipitado [41], 3) Se puede escalar a nivel

industrial y su costo sería bajo y 4) Fácil control en las características de las partículas del polvo, tales como tamaño, forma, estructura, composición química.

Actualmente existen gran variedad de técnicas para el depósito de películas [42-47]. Los métodos de preparación se encuentran relacionados con la aplicación que se requiere dar a la película. Cada proceso tiene sus ventajas y desventajas en cuanto a la complejidad de la implementación y a la calidad del depósito. Desde este punto de vista, la técnica de rocío pirolítico ha mostrado ser un método simple y económico para producir películas que presenten adhesividad, homogeneidad y cualidades con excelentes propiedades físicas [48]. Así como polvos con tamaño de partícula muy fino y con un intervalo de valores muy cerrado, de composición química homogénea, y con forma de partícula esférica [48].

Es preciso mencionar que por varias técnicas [19-22, 49-57] ya se han preparado películas delgadas de circonia y circonia en polvo, entre estas técnicas se hace uso de Rocío Pirolítico para sintetizar películas y la de "Coprecipitación seguida de un Tratamiento Térmico" para la síntesis de polvos, con ambas se obtiene en función de sus parámetros de síntesis, buen control de las propiedades del material, lo cual motiva a emplear estas técnicas para la preparación de $\text{ZrO}_2:\text{Pr}^{3+}$ (material luminiscente en cuestión).

Por lo dicho anteriormente, se considera importante y relevante adentrarse en la síntesis y estudio de las propiedades fisicoquímicas de nuevos materiales luminiscentes, con el fin de entender y describir los fenómenos físicos involucrados en los procesos de excitación y emisión luminiscente, y así explorar las posibles aplicaciones del mismo y/o la posible existencia de algún fenómeno aun no reportado, como en su tiempo pudo haber sido el de luminiscencia anti-Stokes (up-conversion), por citar un ejemplo, lo que llevó a nuevas áreas de estudio.

El objetivo de este trabajo es la preparación de óxido de circonio activado con praseodimio trivalente y exhibir que este óxido es una red huésped adecuada para que el praseodimio presente transiciones radiativas. Mostrar que el material presenta propiedades fotoluminiscentes y cátodoluminiscentes con espectros de emisión que contemplan múltiples picos en la región del visible-infrarrojo del espectro electromagnético, y en particular picos de emisión centrados en los tres colores básicos. Demostrar que el material es químicamente estable bajo radiación electrónica (20kV) y a temperaturas $< 1300^\circ\text{C}$ y que presenta una composición química homogénea. Para cubrir el objetivo, en este trabajo se aborda la síntesis del nuevo luminóforo en forma de polvo y recubrimiento por las técnicas de Coprecipitación seguida de un Tratamiento Térmico (CT_T) y de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU). La caracterización del material se hace en cuanto a las propiedades de estructura cristalina (por difracción de rayos-x); de composición química elemental (usando espectroscopia de dispersión de energía); de morfología superficial (por microscopia electrónica de barrido) y ópticas (con espectroscopias luminiscente, cátodoluminiscente y reflectancia difusa en el UV-VIS, y de transmitancia en el IR). Dentro de la misma caracterización se estudia el papel que juegan algunos parámetros de las técnicas de preparación, sobre las propiedades del material preparado.

La obtención y caracterización del óxido de circonio y el óxido de circonio activado con praseodimio trivalente se trabajó de manera conjunta con un equipo de trabajo, establecido con personal del Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, del Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados-IPN y del Instituto de Física-UNAM, la experiencia de este equipo en el manejo de estas técnicas de preparación, basada en la cantidad de materiales ya sintetizados por ellos empleando estas técnicas [1, 2, 19, 20, 58, 59, 60-65] apoyó la idea del uso de las mismas para la preparación del óxido de circonio y óxido de circonio activado con praseodimio trivalente.

El presente trabajo está estructurado en dos capítulos, en el primero se presentan básicamente los fundamentos teóricos y detalles experimentales que sirven como base en el desarrollo experimental del presente trabajo, en este primer capítulo se da una breve introducción teórica respecto al fenómeno de absorción de radiación electromagnética por parte de un material y se continua con espectroscopia óptica en el UV-VIS-IR, donde se aborda de manera breve la clasificación del fenómeno luminiscente en función del proceso excitación emisión. En otro apartado del mismo capítulo se detallan las características de los dispositivos ópticos usados en espectroscopia óptica. Posteriormente se presentan las técnicas de preparación de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU) y la de Coprecipitación seguida de un Tratamiento Térmico (CT_T), y se sigue con los aspectos principales de las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo: TGA, DTA, SEM, EDS, XRD, espectroscopia IR y espectroscopia Raman. El segundo capítulo informa los detalles experimentales seguidos para la preparación y caracterización del material, y presenta los resultados y análisis de resultados. Por último se presentan las conclusiones de este trabajo. En un apartado al final de ésta tesis se indica el trabajo a desarrollar a futuro, para dar continuidad a la investigación aquí iniciada.

Referencias. Introducción.

- ¹ W. O'Mara, Seminar M-3 given at the 1994 SID Conference.
- ² L. E. Tannas, *Information Display* 2 (1994) 12.
- ³ O. Ruff and F. Ebert, "Refractory Ceramics: I, The Forms of Zirconium Dioxide" *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 180 [1] 19-41 (1929).
- ⁴ A.S. Kao and G.L. Gorman, *J. Appl. Phys.* 67, No8 (1990) 3826.
- ⁵ H.C. Chen, E. Pfender, J. Herberlein, *Thin Solid Films* 293 (1997) 227.
- ⁶ R. Rujkorakarn and J. R. Sites, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4, 568 (1986).
- ⁷ F. Jones, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6, 3088 (1988).
- ⁸ B. Blickensderfer, R. L. Lincoln, and P.A. Romans, *Thin Solid Films* 37, L73 (1976).
- ⁹ M. Yoshitake, K. Takiguchi, Y. Suzuki, and S. Ogawa, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6, 2326 (1988).
- ¹⁰ A.H. Heuer, L. W. Hobbs, *Advances in Ceramics* (Am. Ceram. Soc., Columbus), Vol. 3, 1981.
- ¹¹ G. Samsonov, *The Oxide Handbook*, 2nd ed. (IFI/Plenum, New York, 1982), p. 120.
- ¹² V.I. Aleksandrov, V. V. Osiko, A. M. Prokhorov, and V. M. Tatarintsev; pp. 421-80 in *Current Topics in Materials Science*, Vol I Edited by E. Kaldis. North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1978.
- ¹³ W. H. Lodermik, D. Milam, and F. Rainer, *Thin Solid Films* 73, 155 (1980).
- ¹⁴ B. Savoini, J. E. Muñoz Santiuste, R. González, Y. Chen, *J. Luminiscence* 72-74 (1997) 715.
- ¹⁵ S. E. Paje, J. Llopis, *Appl. Phys. A* 55 (1992) 523.
- ¹⁶ J. Dexpert-Ghys, M. Faucher, P. Caro, *J. Solid State Chem.* 54 (1984) 179.
- ¹⁷ J. Dexpert-Ghys, M. Faucher, P. Caro, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 2998 (1984) 621.
- ¹⁸ Cz. Koepke, A. Lempicki, G. H. Beall, *J. Lumin.* 54 (1992) 145.
- ¹⁹ M. García-Hipólito, R. Martínez, O. Álvarez-Fregoso, E. Martínez, C. Falcony, *J. Luminiscence* 0 (2001) 1.
- ²⁰ E. Pereyra-Perea, M. R. Estrada-Yañez and M. García, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) L7.
- ²¹ M. García-Hipólito, E. Martínez, O. Álvarez-Fregoso, C. Falcony, M.A. Aguilar-Frutis. *Journal of materials science letters*, 20 (2001) 1799-1801.
- ²² M. García-Hipólito, C. Falcony, M.A. Aguilar-Frutis J. Azorín-Nieto, "Synthesis and characterization of luminescent $ZrO_2 : Mn, Cl$ powders", *Applied Physics Letters*, 79, No. 25 (2001) 4369-4371.
- ²³ J. Ma. Rincón, P. Fernández, J. Llopis: *Appl. Phys. A* 44, 299 (1987).
- ²⁴ J. T. Czernuszka, T. F. Page, *J. Am. Ceram. Soc.* 68, 196 (1985).
- ²⁵ V. I. Aleksandrov, M. A. Vishnyakova, V. P. Viotsitskii, Yu. K. Voronko, A. A. Danilov, E. E. Lomonova, V. A. Myzina, S. N. Ushakov, V. B. Tsvetkov, L. I. Tsymbal, *Opt. Spectrosc.* 66, 548 (1989).
- ²⁶ D. Khang, *Appl. Phys. Lett.* 13 (1968) 210.
- ²⁷ C. N. King, Conference Record of the International Display Research Conference, San Diego, 1985, p.155
- ²⁸ M. Yoshida, K. Tanaka, K. Taniguchi, T. Yamashita, Y. Kakihara, and T. Inoguchi, in *Digest 1980 SID International Symposium*, San Diego (Society for information Display, Los Angeles, 1980), p. 106.
- ²⁹ T. Suyama, N. Sawara, K. Okamoto, and Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* 21-1, 383 (1982).
- ³⁰ Arundhati Sadhu, I.S.R. Sastry, M.J. Patni, T.R. Rama Mohan and P. Ramakrishna, *Key Engineering Materials*, vol. 29-31 (1989) pp. 65-72.
- ³¹ J.G. Sheek and J.J Stiglich, Coated Tungsten Powder, ULT/TR-87-4831, Contract DAALO2-86-C-0112, Army Materials Technology Laboratory, Watertown, MA, April 1987.
- ³² B.E. Williams, J.J. Stiglich, and R.B Kaplan, Coated Tungsten Powders for Advanced Ordnance Applications, Contract DAALO4-88-C-0030, Army Materials Technology Laboratory, Watertown, MA, March 1991.
- ³³ B.E. Williams, J.J. Stiglich, Jr., R.B. Kaplan, and R.H Tuffias, paper presented at the Annual TMS Meeting, New Orleans, Louisiana, February 18-21, 1991.
- ³⁴ K.J. Klabunde, H.F. Efner, T.O. Murdrock, and R. Ropple, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 98, p. 1021, 1976.
- ³⁵ P.L. Timms, *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 396A, p. 1, 1984.
- ³⁶ S. Haerdle, *Metal Powder Report*, vol. 45, p. 133, 1990.
- ³⁷ T. Haug, M. Fandel, and T. Staneff, *Powder metallurgy International*, vol. 22, p. 32, 1990.
- ³⁸ H. Wedemeyer and D. Vollath, *Powder Metallurgy International*, vol. 22, p. 33, 1990.
- ³⁹ D. Vollath and H. Wedemeyer, *Advances in Ceramics*, vol. 25, p. 93, 1989.
- ⁴⁰ *Aerosol Processing of materials*, Toivo T. Kodas and Mark Hampden Smith, Wiley-VCH New York, 1999.
- ⁴¹ Y. Arai, *Materials Chemistry of Ceramics*, 3rd edn, Dainihon-Tosho, p. 178 (1985).

- ⁴² M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy- Fundamentals and Current Status*, Springer-Verlag, Berlin (1989).
- ⁴³ *Vacuum Technology, Thin Films, and Sputtering*, R.V. Stuart, p.92, Academic Press, New York, 1983.
- ⁴⁴ S. M. Ojha, in "Physics of thin films" (G. Hass, M. H. Francombe and J. L. Vossen, eds), Vol. 12, p.237. Academic Press, New York, 1982.
- ⁴⁵ W.M. Feist, S. R. Steele, and D. W. Readey, in "Physics of Thin Films" (G. Hass nad R. E. Thun, eds.), Vol. 5, p.237. Academic Press, New York, 1969.
- ⁴⁶ *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes* Edited by Lisa C. Klein, p.50 Noyes Publications 1988.
- ⁴⁷ *Physics of Thin Films*, Ludmila Eckertová, p.28, Plenum Press, New York, 1977.
- ⁴⁸ B. Dubois, D. Ruffier, and Ph. Odier, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [4] 713-15 (1989).
- ⁴⁹ Ghnashyam Krishna, K. Karasimha Rao, and S. Mohan, *Thin Solid Films* 207 (1992) 248.
- ⁵⁰ Yu-Wen. Cheng, Tzu Ming Yen, Chiuping Li, *J. Non-Cryst. Solids* 185 (1995) 49.
- ⁵¹ G. A. El-Mahdy, S. S. Mahmoud, and H. A. El-Dahan, *Thin Solid Films* 286 (1996) 289.
- ⁵² S.B. Quadri, E. F. Skelton, P. Lubitz, N. V. Nguyen, H. R. Khan, *Thin Solid Films* 290-291 (1996) 80.
- ⁵³ G. Bertrand, R. Mévrel, *Thin Solid Films* 292 (1997) 241.
- ⁵⁴ H. Tomaszewski, J. Haemers, N. De Roo, J. Denul, R. De Gryse, *Thin Solid Films* 293 (1997) 67.
- ⁵⁵ E. Tani, M. Yoshimura, and S. Somiya, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 64, p.C181, 1981.
- ⁵⁶ M. A. C. G Van de Graaf and A. J. Burggraaf; pp. 744-765 in *Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics*, Vol 2. Edited by Nils Claussen, Manfraed Ruhler and Arthur H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
- ⁵⁷ Y. Suyama, T. Mizobe and A. Kato, *Ceramurgia Int.*, 3 141 (1977).
- ⁵⁸ M. García-Hipólito, C. Falcony, M.A. Aguilar-Frutis J. Azorín-Nieto, " Síntesis and characterization of luminescent $ZrO_2 : Mn, Cl$ powders", *Applied Physics Letters*, 79, No. 25 (2001) 4369-4371.
- ⁵⁹ A. E. Esparza-García, M. García-Hipólito, M. A. Aguilar-Frutis, C. Falcony. "Cathodoluminescent and photoluminescent properties of Al_2O_3 powders doped with Eu" *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2001.
- ⁶⁰ A. Ortiz, C. Falcony, M. García, A. Sa'nchez, *J. Phys. D* 20 (1987) 670.
- ⁶¹ A. Ortiz, M. García, C. Falcony, *Thin Solid Films* 207 (1991) 175.
- ⁶² C. Falcony, A. Ortiz, J. M. Dominguez, M. H. Farias, L. Cota-Araiza, G. Soto, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 267.
- ⁶³ C. Falcony, M. García, A. Ortiz, J. C. Alonso, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 1525.
- ⁶⁴ C. Falcony, M. García, A. Ortiz, O. Miranda, I. Gradilla, G. Soto, L. Cota-Araiza, M. H. Farias, J. C. Alonso, *J. Electrochem. Soc* 141 (1994) 2860.
- ⁶⁵ A. Ortiz, C. Falcony, J. Hernández-A, M. García, J. C. Alonso, *Thin Solid Films* 293 (1997) 103.

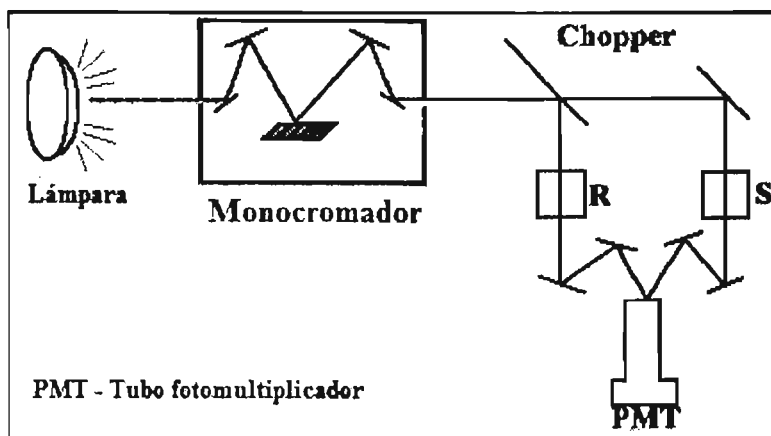
Capítulo uno

**Fundamentos teóricos y detalles
experimentales.**

En este capítulo se cubren los fundamentos teóricos relacionados con las técnicas de medición de las propiedades ópticas relevantes para este trabajo. En particular se revisan los fundamentos relacionados con la absorción de luz en un sólido, los fenómenos de excitación y emisión radiativa en dichos sólidos, así como aspectos fundamentales relacionados con espectroscopia óptica en general. Así mismo se describen los detalles experimentales relacionados con la preparación de los materiales estudiados y las técnicas específicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

1.1 Absorción

Un espectro de absorción provee la información de las longitudes de onda que son absorbidas por el material muestra, dentro de la región del espectro electromagnético que sea de interés. Este se toma variando la longitud de onda de la luz que se hace pasar a través de la muestra y registrando la intensidad del haz transmitido. Cuando la luz es absorbida por la muestra, esta se utiliza para promover transiciones entre niveles electrónicos del material, comúnmente empezando del estado electrónico basal, o vibraciones reticulares de la red, esto depende de la energía de la luz absorbida. Mediante el espectro de absorción, se puede conocer la posición de los niveles de energía de los estados electrónicos excitados del material, así como identificar su estructura cristalina. En la figura 1 se muestra un arreglo típico para tomar el espectro de absorción de un material, al que puede llamársele sistema de doble haz. Aquí la luz de la fuente se dirige a un monocromador, que permite seleccionar la longitud de onda de la luz que se hará incidir en la muestra, al salir el haz de luz del monocromador este se divide en dos haces que se hacen pasar por una muestra referencia y la muestra en estudio, para después hacerlos llegar al monocromador. La llegada de los haces transmitidos por ambas muestras al monocromador se alterna mediante un chopper. La



transmisión T se define como la intensidad del haz proveniente de la muestra dividido por la intensidad del haz proveniente de la referencia.

Figura 1. Arreglo óptico para tomar el espectro de absorción de una muestra S. Muestra referencia R.

La fuente de luz empleada por lo regular es una lámpara de deuterio para la región del ultravioleta (180-350nm) y una lámpara de tungsteno para las regiones del ultravioleta cercano, visible e infrarrojo (300-3000nm). También se llegan a emplear lámparas de xenón (400-1000nm). Para seleccionar la longitud de onda de la luz que se hace incidir en la muestra, se emplea un monocromador en combinación con los filtros apropiados para evitar el paso de los armónicos de mayor orden provenientes del monocromador. La luz se detecta con un tubo fotomultiplicador (PMT por sus siglas en ingles) en la región de 180-800nm o por un detector de PbS (800-3000nm). El sistema de doble haz mostrado en la figura 1 ofrece la ventaja de corregir fácilmente los errores de ruido aparte de buena sensibilidad al medir. La resolución espectral de los espectrofotómetros comerciales típicos, es de a lo mas 1nm. Para espectros de alta resolución, se emplea un haz colimado proveniente de una lámpara de tungsteno estable y de emisión intensa, se

hace pasar a través de la muestra, el haz transmitido se enfoca sobre la rendija de un monocromador de longitud focal grande (Ej. 1m), y se detectada por un PMT. En espectros de absorción a baja temperatura, donde la muestra se coloca en un crióstato puede haber fluctuaciones periódicas en la intensidad de la luz debido a la ventana. Si esto ocurre, se emplea un dispositivo de doble haz, donde se pueden alcanzar resoluciones de hasta 0.01nm empleando un monocromador de longitud de onda focal de 1m. Espectros de absorción de extrema alta resolución (0.0004cm^{-1}) han sido reportados con un espectrómetro de transformada de Fourier para la región del infrarrojo[1].

Del espectro de absorción se puede obtener información acerca de los modos de vibración (oscillator strengths) o las probabilidades de transición de manera radiante, si se conoce la concentración de las especies que absorben. La atenuación de un haz de luz que viaja a través de un medio absorbente está descrita por la siguiente ecuación:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \times e^{-[\alpha(\nu)l]} \quad (\text{ley de Lambert-Beer}) \dots\dots\dots(1)$$

Donde $I_0(\nu)$ es la intensidad del haz transmitido en ausencia de las especies absorbentes, $\alpha(\nu)$ es el coeficiente de absorción intrínseco del medio para luz de una frecuencia ν , y l es la longitud del camino recorrido por la luz en la muestra. Para especies absorbentes como iones o moléculas en solución, la ley de Lambert-Beer se expresa comúnmente como:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \times 10^{-[\epsilon(\nu)c]l} \dots\dots\dots(2)$$

donde $\epsilon(\nu)$ es el coeficiente de extinción molar y c es la concentración de las especies absorbentes en mol/litro. La razón $T = I/I_0$ se denomina transmitancia y el logaritmo base 10 del recíproco de la transmitancia se denomina absorbancia $A = \log_{10}(1/T) = \log_{10}(I_0/I)$. Otra forma de expresar la ecuación 2 es $\ln T(\nu) = -\alpha(\nu)l$, donde esta ecuación permite determinar el espectro de absorción $\alpha(\nu)$ a partir del espectro de transmisión $T(\nu)$.

El coeficiente de absorción integrado se relaciona con la sección eficaz de una transición por la siguiente ecuación:

$$\alpha(\nu)d\nu = N\sigma \dots\dots\dots(3)$$

donde N es el número de especies absorbentes y σ es la sección eficaz de absorción. La sección eficaz de absorción está relacionada con los coeficientes de Einstein para una emisión espontánea A_{ba} mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma(\nu) = A_{ba} [g_b c^2 g(\nu-\nu_0)] / g_a 8\pi n^2 \nu^2 \dots\dots\dots(4)$$

donde g_a y g_b son las degeneraciones de los niveles a y b y la función $g(\nu-\nu_0)$ da la forma de la curva. Para una curva ensanchada no homogéneamente se tiene una forma de gauss, y $g(\nu-\nu_0)$ está dada por:

$$g(\nu-\nu_0) = [2\sqrt{\ln 2} / \Delta\nu\sqrt{\pi}] \exp[-4\ln(2)(\nu-\nu_0)^2 / (\Delta\nu)^2] \dots\dots\dots(5)$$

En el máximo de la banda de absorción ($\nu = \nu_0$), $g(\nu)$ es $0.939/\Delta\nu$, donde $\Delta\nu$ es el ancho de la banda a la mitad de su máximo (FWHM). Con las ecuaciones de 3 a 5 es posible calcular la sección transversal de absorción y las razones de decaimiento radiante del espectro de absorción. El modo de vibración f_{ab} (oscillator strength) para una transición se relaciona con el coeficiente de absorción integrado mediante la siguiente ecuación:

$$\int \alpha(\nu) d\nu = N [e^2/4\pi\epsilon_0 mc] [(E_{loc}/E)l/n] f_{ab}(ED) \dots\dots\dots (6)$$

para transiciones electrónicas tipo dipolo eléctrico (ED), y con la ecuación:

$$\int \alpha(\nu) d\nu = N [e^2 n/4\pi\epsilon_0 mc] f_{ab}(MD) \dots\dots\dots (7)$$

para transiciones electrónicas tipo dipolo magnético (MD). La mayoría de las veces, las correcciones de campo local e índice de refracción son ignoradas y f_{ab} es estimado directamente del espectro de absorción mediante la ecuación siguiente:

$$Nf_{ab} = 0.87 \times 10^{17} \alpha(\nu_0) \Delta\nu \quad (\text{Ecuación de Smakula}) \dots\dots\dots (8)$$

Donde $\alpha(\nu_0)$ es el máximo del coeficiente de absorción en cm^{-1} y $\Delta\nu$ es FWHM en electrón voltios. Para $g(\nu-\nu_0)$ con forma de Lorentz la constante 0.87×10^{17} se reemplaza por 1.29×10^{17} .

Con el espectro de absorción de la muestra en estudio y conociendo el número de especies absorbentes N para una transición dada, mediante las ecuaciones 3-8 se puede obtener la probabilidad de transición A_{ab} , el modo de vibración f_{ab} (oscillator strength), la sección eficaz de absorción $\sigma(\nu)$ y el máximo coeficiente de absorción ϵ , de la transición en cuestión.

Para muestras policristalinas no se puede derivar el espectro de absorción a partir de la transmisión de luz a través del material. Los materiales luminiscentes en forma de polvo por lo regular presentan un tamaño de partícula en un rango de 1-10 μm . En ambos casos la luz sufre dispersión difusa de manera notable, de tal forma que la intensidad del haz transmitido es cercana a cero, aun y si la luz no es absorbida. Para este tipo de muestra una alternativa para obtener el espectro de absorción es a partir del espectro de reflexión difusa. El arreglo experimental es muy similar al arreglo de doble haz, usado para tomar el espectro de absorción, solo que en este caso la luz es colectada por una esfera, la que integra en su punto focal toda la luz, donde se encuentra el PMT que mide la intensidad de la ésta. Como referencia se utilizan los polvos policristalinos de MgO o BaSO₄. Ambos polvos son perfectamente blancos en el intervalo de longitudes de onda de 200-3000nm, por lo que la luz es dispersada en su totalidad. Si la muestra en estudio absorbe parte de la luz, la intensidad de la luz dispersada que se refleja disminuirá y será menor que la luz que proviene de la referencia. De esta manera se puede tomar un espectro de reflexión difusa, al variar la longitud de onda de la luz que se hace incidir en la muestra. Este espectro se usa para identificar la posición de las bandas de absorción. La técnica en principio no se puede usar para un análisis cuantitativo de los coeficientes de absorción o los modos de vibración (oscillator strength) de las transiciones que se presentan, esto se debe a que no se conoce el camino óptico l a través de la muestra.

La intensidad de la luz reflejada depende del coeficiente de dispersión S y del coeficiente de absorción intrínseco del material $\alpha(\nu)$, el cuál es función de la frecuencia

de la radiación ν . En reflectancia difusa, para el caso particular en que se hace uso de la esfera integradora, el coeficiente de dispersión S es igual a la unidad, ya que se está integrando toda la señal proveniente de la muestra. Una relación de gran utilidad entre la cantidad de luz reflejada $R (= I_{\text{muestra}}/I_{\text{referencia}})$, S y $\alpha(\nu)$, es la siguiente:

$$F(R) = (1-R)^2/2R \propto \alpha(\nu)/S = \epsilon c/S \quad (\text{Kubelka and Munk}) \dots\dots\dots (9)$$

de la cual, para el caso en que se use una esfera integradora $\alpha(\nu) \propto (1-R)^2/2R$, donde esta ecuación permite obtener el espectro de absorción $\alpha(\nu)$ a partir de $R(\nu)$. Siendo R la reflexión por un plano de espesor infinitesimal.

Con la función de Kubelka and Munk la concentración de impurezas puede ser estimada si R se mide de muestras estándares donde se conozca la concentración de impurezas. También, con el conocimiento de las concentraciones de dos o más impurezas en la muestra, se puede medir la razón entre los coeficientes de extinción molar para los diferentes centros ópticos.

1.2 Espectroscopia óptica en el UV-VIS-IR

El espectro UV-VIS-IR es una determinada zona del espectro electromagnético que está situada posterior a la radiación del mediano ultravioleta, considerada el intervalo de longitudes de onda de 200nm-1000 μ m. Como toda radiación electromagnética la radiación en esta región puede caracterizarse por su frecuencia de oscilación ν o por su longitud de onda λ , las cuales están relacionadas por la siguiente ecuación:

$$\nu\lambda = c \dots\dots\dots (10)$$

donde c es la velocidad de la luz, que en el vacío es 3×10^8 m/s.

La frecuencia del espectro infrarrojo toma valores muy grandes, entre 10^{12} a 10^{14} Hz, por lo que etiquetar el tipo de radiación mediante la frecuencia no es de uso común, en vez de ello se emplea el número de onda ν que esta dado por el inverso de la longitud de onda:

$$\nu = 1 / \lambda = \nu / c \text{ [cm}^{-1}\text{]} \dots\dots\dots (11)$$

El número de ondas es la cantidad de ondas de la radiación por cada centímetro. Debido a que el número de ondas es proporcional a la frecuencia, como se nota en la ecuación 2, en muchas ocasiones se le llama erróneamente frecuencia. Otra razón que justifica el uso del número de ondas en vez de la frecuencia es que este es directamente proporcional a la variación de energía dada entre los dos niveles en los cuales se lleva a cabo la transición electrónica, por eso en espectroscopia es común llamar al cm^{-1} unidad de energía, por lo que con frecuencia se habla de una emisión cuya energía es de tantos cm^{-1} , los que correctamente sería "la separación entre dos niveles de energía es tal que la transición electrónica de uno a otro origina una emisión cuyo número de ondas es de tantos cm^{-1} ". Teniendo en cuenta que el cm^{-1} no es en sentido estricto unidad de energía, se puede hablar de equivalencia entre éste y verdaderas unidades de energía como el eV y la kcal/mol, tales equivalencias están dadas por:

$$1\text{eV} = 8066\text{cm}^{-1}$$

$$1\text{kcal/mol} = 350\text{cm}^{-1}$$

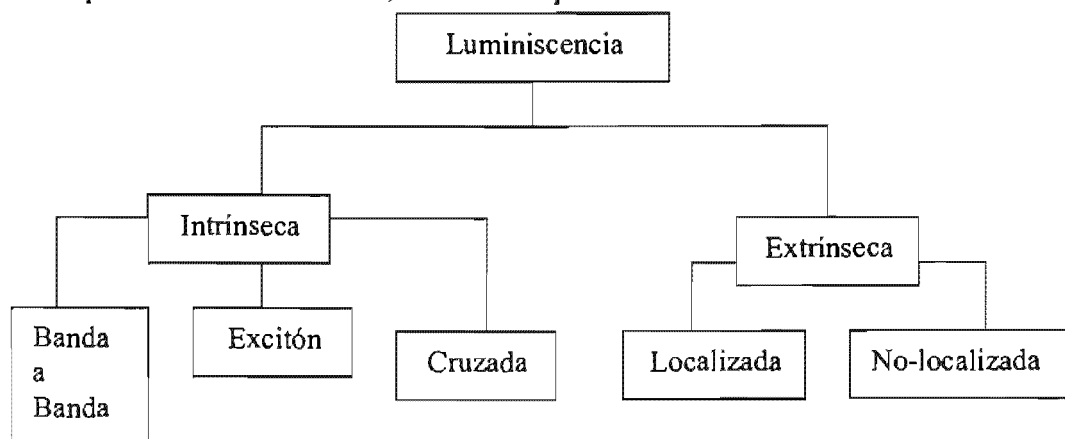
Atendiendo las distintas técnicas instrumentales utilizadas en espectroscopia UV-VIS-IR, así como al tipo de información que se puede obtener de cada una de ellas, es que la región UV-IR se subdivide en UV-VIS (50000cm^{-1} - 13300cm^{-1}) y la del IR (13300cm^{-1} - 10cm^{-1}), esta última a su vez se divide en tres sub-regiones, que son: IR cercano (13300 - 4000cm^{-1}), IR medio o fundamental (4000 - 400cm^{-1}) e IR lejano (400 - 10cm^{-1}).

En la región UV-VIS aparecen las transiciones electrónicas entre los diferentes niveles de energía del material. En la región de IR cercano aparecen las bandas de absorción debidas a los armónicos de las vibraciones moleculares y transiciones electrónicas entre niveles de energía del material. En el IR medio aparecen las bandas de absorción debidas a las vibraciones fundamentales de las moléculas que conforman al material, por lo que es la región mas estudiada cuando se hace espectroscopia IR. En el IR lejano las bandas de absorción se deben a la rotación de moléculas ligeras, así como a los movimientos reticulares en cristales.

1.2.1 Región del UV-VIS. Luminiscencia

El fenómeno de luminiscencia en sólidos se origina con la excitación de los estados electrónicos del sólido, al suministrar energía al material por algún medio, posterior a la excitación la energía es disipada por el sólido en forma de luz. Cuando la energía que se emplea para excitar al sólido viene de una fuente de luz, usualmente luz ultravioleta, al fenómeno se le llama fotoluminiscencia. En algunos casos se emplea luz infrarroja para la excitación del material obteniendo una emisión en el visible, a este fenómeno en particular de la fotoluminiscencia se le llama up-conversión o luminiscencia anti-Stokes. La clasificación de la fotoluminiscencia esta dada en función del proceso electrónico que se sigue cuando el material absorbe y emite la energía. Por ello, la luminiscencia se divide en dos grandes clases: fotoluminiscencia intrínseca y fotoluminiscencia extrínseca. La primera de ellas tiene tres subclases: banda-banda, tipo excitón y cruzada. La segunda clase cuenta con dos subclases: localizada y no-localizada.

El fenómeno luminiscente se clasifica en función del tipo de proceso excitación-emisión que se lleva a cabo en el material, en el diagrama que se muestra a continuación se puede apreciar esta clasificación, la cual se explica en esta sección.



Luminiscencia intrínseca

Este tipo de luminiscencia es inducida particularmente en el material al irradiar el material con un haz de fotones, y como su nombre lo dice, ésta es propiamente intrínseca del material en cuestión. Existen tres clases de luminiscencia intrínseca: banda-banda, tipo excitón y tipo cruzada.

Luminiscencia banda-banda.

Luminiscencia debido a transiciones banda-banda, i.e., a la recombinación de un electrón en la banda de conducción con un hueco en la banda de valencia, puede observarse en cristales muy puros a temperaturas relativamente altas. Esta se ha observado en Si, Ge, y algunos compuestos tipo IIIb-Vb tales como GaAs. A temperaturas bajas este tipo de luminiscencia se puede ver como de tipo excitón. Se observa en cristales de alta pureza, ya que si estos tienen algunas impurezas, estas pueden agregar niveles de energía en la banda prohibida, los cuales pueden ser preferidos por los electrones o huecos, de tal forma que la recombinación electrón-hueco se da en estos niveles, que puede dar origen a un fotón o a un fonón. La luminiscencia debida a transición banda-banda se presenta en diodos emisores de luz de gran intensidad (no los diodos comerciales tan popularizados hoy en la actualidad) y en los láseres de tipo semiconductor.

Luminiscencia tipo excitón.

Un excitón es una partícula compuesta de un electrón y un hueco interactuando entre ellos. Este se mueve en el cristal transportando energía, y se produce luminiscencia cuando se da la recombinación del par electrón-hueco. Existen dos tipos de excitones, tipo Wannier-Mott y tipo Frenkel.

Los excitones son estados estables solo a temperaturas relativamente bajas, donde la energía de enlace de los excitones es mayor que la energía térmica del material, por lo que luminiscencia por parte de éstos es observada solo a temperaturas menores o iguales que la energía de enlace electrón-hueco. A temperaturas mayores a la energía de enlace se tiene que los excitones no son muy estables y es entonces que se da la luminiscencia banda-banda.

Luminiscencia cruzada.

Se produce con la recombinación de un electrón de la banda de valencia con un hueco en la banda más externa del corozo. Esta se observa en un gran número de halogenuros alcalinos y alcalinoterreos y halogenuros dobles. Esta se da solo cuando la diferencia de energía entre el máximo de la banda de valencia y la banda mas externa del corozo es menor que la banda de energía prohibida, i.e. $E_{c-v} < E_g$.

Cuando ocurre que $E_{c-v} > E_g$, entonces se tiene un proceso que resulta en un electrón Auger, esto es, un electrón de la banda de valencia se recombina con el hueco en la banda del corozo de manera no-radiativa, originando el paso de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Por lo que la luminiscencia de este tipo solo se observa en materiales que cumplen con la condición $E_{c-v} < E_g$. Una característica notable de este tipo de transiciones es que el tiempo de decaimiento es muy pequeño, del orden de nanosegundos o menos. Por lo cual es viable el uso de cristales que presenten este tipo de luminiscencia como centelladores.

Luminiscencia Extrínseca

Este tipo de luminiscencia se propicia de manera intencional en el material al introducir iones óptico-activos, en su mayoría metálicos, o defectos en la red que hacen el papel del centro óptico-activo. La mayoría de los materiales luminiscentes que tienen aplicaciones prácticas pertenece a esta categoría. Fósforos (phosphors) es el nombre genérico para los materiales que presentan este tipo de luminiscencia.

La luminiscencia extrínseca tanto en cristales iónicos como en semiconductores se clasifica dentro de dos tipos: no-localizada y localizada. En la del tipo no-localizada, los electrones y huecos de la red huésped, i.e. electrones libres en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia, participan en el proceso luminiscente, por consiguiente en el caso del tipo localizado el proceso de excitación y emisión está confinado propiamente a niveles en el ión óptico-activo.

Luminiscencia no-localizada.

En semiconductores los centros ópticos más importantes son los estados donadores y aceptores que dominan las propiedades semiconductoras. Existen dos tipos de transiciones luminiscentes en este material, la recombinación entre electrón de la banda de conducción y hueco de la banda de valencia, o la recombinación entre un electrón en el estado donador y un hueco en el estado aceptor. Llamados comúnmente par electrón-hueco y par donador-aceptor. Estas clases de líneas y bandas luminiscentes se observan de manera usual en compuestos semiconductores tales como IIIb-Vb y IIb-VIb.

El par donador-aceptor puede originarse de dos formas: una es que después de la excitación banda a banda el electrón quede en un estado donador y por compensación de carga un hueco en estado aceptor, par donador-aceptor que posteriormente se recombinan emitiendo luz. La otra forma es la excitación directa de un electrón en un estado aceptor a su estado donador correspondiente. De aquí que se piense que el par donador-aceptor es un tipo de par intermedio entre luminiscencia localizada y no-localizada. La energía de emisión depende de la separación entre el estado donador y el aceptor. Este tipo de luminiscencia es muy importante en aplicaciones prácticas.

Adicionalmente se tiene que también existen excitones de Wannier relacionados a los iones óptico-activos y a la luminiscencia debido a las trampas isoelectrónicas.

Luminiscencia localizada.

Algunas impurezas al incorporarse a un semiconductor o cristal iónico crean centros luminiscentes localizados (deep levels) que tienen buena eficiencia. Algunas clases de defectos de la red también actúan como centros luminiscentes localizados. Los centros localizados se clasifican en dos tipos según el carácter de sus transiciones electrónicas de tipo dipolo eléctrico, estas son: 1) de transición permitida y 2) de transición prohibida.

La transición tipo dipolo eléctrico puede darse en niveles de energía con diferente paridad, $\Delta l = \pm 1$. Esta regla se ve ligeramente alterada cuando los átomos o iones se incorporan en un cristal, ya que se somete al ión a la influencia del campo cristalino de la red, dando origen a transiciones que en teoría son prohibidas.

Ejemplos típicos de este tipo de iones óptico-activos y defectos como centros luminiscentes son los siguientes:

Transiciones permitidas:

- 1) Transiciones $s \leftrightarrow p$ - llamados centros F (un electrón atrapado en una vacancia de un anión) - Tl^0 .
- 2) Transiciones $s^2 \leftrightarrow sp$ - Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} .
- 3) Transiciones tipo $f \leftrightarrow d$ - Eu^{2+} , Ce^{3+} .

La magnitud de los modos de vibración para transiciones de este tipo es del orden 10^{-1} - 10^{-3} .

Transiciones prohibidas

- 1) Transiciones $d \leftrightarrow d$ - Ti^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .
- 2) Transiciones $f \leftrightarrow f$ - Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} y otros iones de tierras raras trivalentes.

Los modos de vibración para transiciones de este tipo son del orden de 10^{-4} - 10^{-8} .

La posible ubicación de los niveles de energía del ión óptico-activo, respecto a la banda de energía prohibida del material huésped, se muestra en el diagrama de la figura 2. Para el caso A tanto el estado excitado como el estado base están dentro de la banda de energías prohibidas de la red huésped. En el caso B, los estados están dentro de o por debajo de la banda de valencia. Hay varios casos intermedios para el tipo B. Las posiciones relativas de los niveles de energía del ión óptico-activo, respecto a la banda de energía prohibida de la red huésped, están determinadas esencialmente por su distancia en energía al nivel de ionización del ión. Esas posiciones no son siempre bien claras aun y para centros luminiscentes localizados que son de importancia desde el punto de vista práctico.

Los centros luminiscentes localizados pueden ser también excitados por una transición banda-banda como se muestra indicado por C y D. En el caso C, el hueco es capturado primero por el centro y después el electrón, mientras que en el caso D es de manera inversa, en ambos casos el proceso sigue con la recombinación subsiguiente del par donador-aceptor. También la excitación de los centros localizados puede darse por excitones que se mueven en el cristal. En algunas ocasiones la excitación de los centros localizados se puede dar mediante un proceso resonante de energía no radiativa, entre otro ión localizado y el ión óptico-activo.

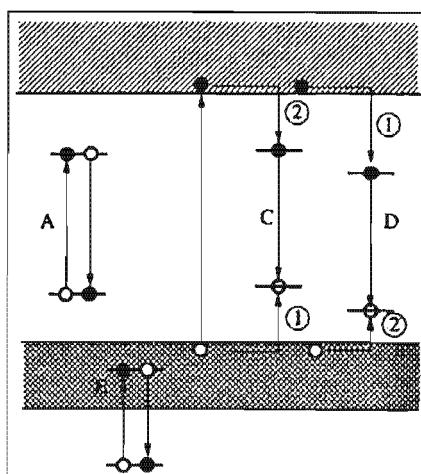


Figura 2. Posible ubicación de los niveles de energía del ión óptico-activo respecto a la banda de energías prohibidas del material huésped GAP. A- Estado excitado y base dentro del GAP, B-Estados dentro o por debajo de la banda de valencia, C y D- Los centros luminiscentes localizados son excitados por una transición banda a banda.

1.2.1.1 Luminiscencia Intrínseca. Banda a banda

Una regla de selección para transiciones electrónicas, es que el momento cristalino $\hbar k$ se debe conservar cuando se lleve a cabo una transición electrónica. El número k del vector de onda de un electrón especifica su estado cuántico en una banda de energía. La

energía E de los electrones está expresada como una función de \mathbf{k} , por lo que, $E(\mathbf{k})$ se representa por superficies energéticas en el espacio \mathbf{k} , compuesto por k_x , k_y y k_z . Cuando un electrón en el cristal interacciona con otra partícula el momento cristalino $\hbar\mathbf{k}$ se debe conservar. En los cristales cuando se lleva a cabo el proceso de absorción óptica y un electrón pasa de un estado a otro, su momento cristalino no cambia ya que el valor de \mathbf{k} para un fotón en la región óptica es muy pequeño comparado con el valor de \mathbf{k} del electrón, por ello, la transición de un electrón de un estado a otro puede darse solo entre aquellos que tengan el mismo valor de \mathbf{k} . A esta regla de selección se le llama “regla de selección por momento cristalino”.

En cristales iónicos y en semiconductores la estructura de la banda de la región de energías prohibidas “gap” puede ser de dos tipos: 1) El mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia coinciden en el espacio \mathbf{k} y 2) El mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia no coinciden en el espacio \mathbf{k} ; de tal forma que, las transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción se dan de manera directa o indirecta respectivamente, según sea el caso, ver figura 3. Las transiciones directas son las que satisfacen la regla de selección de momento cristalino cuando se lleva a cabo la absorción óptica, las transiciones indirectas satisfacen la regla de selección gracias a que la transición es asistida por emisión o absorción fonónica.

El coeficiente de absorción $\alpha(\nu)$ para un fotón de energía $h\nu$ es proporcional a la suma de las diferentes probabilidades de transición electrónica de un estado inicial i a un estado final P_{if} , y a la densidad de electrones en el estado inicial, n_i , y también a la densidad de estados finales disponibles (vacíos), n_f , esto para todos los posibles estados electrónicos separados por una diferencia de energía $h\nu$, lo cual queda como

$$\alpha(\nu) = K \sum P_{if} n_i n_f$$

Suponiendo por simplicidad que todos los estados mas bajos están llenos (banda de valencia) y todos los estados mas altos están vacíos (banda de conducción), aproximación válida para semiconductores de brecha amplia y aislantes. En el caso de las transiciones directas la probabilidad de transición es independiente de la energía del fotón. El estado inicial E_i en la banda de valencia está asociado con el estado final E_f en la banda de conducción de forma tal que

$$E_f = h\nu - E_i$$

y en bandas parabólicas, lo que se puede tomar como una buena aproximación cuando se habla de una transición entre los mínimos de las bandas de valencia y conducción, se tiene que

$$E_f - E_g = \hbar^2 k^2 / 4\pi m_e^* \quad y$$

$$E_i = \hbar^2 k^2 / 4\pi m_h^*$$

Por lo tanto

$$h\nu - E_g = \hbar^2 k^2 / 4\pi [1/m_e^* + 1/ m_h^*] \quad y$$

la densidad de estados directamente asociados está dada por

$$N(h\nu)d(h\nu) = 8\pi k^2 dk / (2\pi)^3 = [(2m_r)^{3/2} / 2\pi^2 h^3] [h\nu - E_g]^{1/2} d(h\nu)$$

Donde m_r es la masa reducida $1/m_r = [1/m_e^* + 1/m_h^*]$, con m_e^* y m_h^* las masas efectivas de los electrones y huecos, respectivamente. Por lo tanto, el coeficiente de absorción es

$$\alpha(h\nu) = K^* (h\nu - E_g)^{1/2}$$

donde K es una constante de proporcionalidad [2] dada por:

$$K^* \approx [q^2 [2m_h^* m_e^* / (m_h^* + m_e^*)]^{3/2}] / nch^2 m_e^*$$

En ciertos compuestos el mínimo de la banda de conducción coincide con el máximo de la banda de valencia, ver figura 3a, en estos casos se dice que las transiciones electrónicas banda a banda son directas. En compuestos donde el máximo de la banda de valencia está localizado en un punto del espacio k mientras que el mínimo de la banda de conducción está en otro valor de k se dice que las transiciones electrónicas banda a banda se dan de manera indirecta figura 3b. La probabilidad de las transiciones directas de banda a banda es tres a cuatro órdenes de magnitud mayor que la de transiciones indirectas.

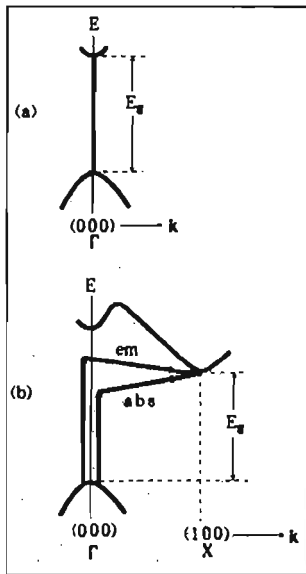


Figura 3. Estructura de la banda de energías prohibidas GAP para cristales iónicos y semiconductores. a) Transición banda-banda directa, b) Transición banda-banda indirecta.

1.2.1.2 Espectros de excitación y emisión luminiscente

La luz absorbida en un material sólido puede ser utilizada por el mismo material en varios procesos de relajación, que se pueden definir en términos generales en radiativos y no radiativos. Para los propósitos del presente trabajo son de especial interés aquellos relacionados con los procesos radiativos. A este respecto es posible mediante los espectros de excitación determinar, en función de la energía cuál región de la luz absorbida propicia una desexcitación radiativa. De tal suerte que el espectro de excitación informa sobre las longitudes de onda propicias, de la luz que se hace incidir en el material, para que dicho material emita en una determinada longitud de onda. Este se obtiene haciendo incidir en el material luz de diferente longitud de onda, y registrando la intensidad de emisión del material para una longitud de onda fija. De las diferencias entre los espectros de absorción y excitación se puede intuir los mecanismos de excitación y decaimiento del material en estudio.

Un espectro de emisión determina las longitudes de onda en las que emite el material, para una excitación con luz de una determinada longitud de onda. Este se obtiene

registrando la intensidad de la luz que proviene del material en función de la longitud de onda, cuando a éste se le hace incidir una luz de excitación a una longitud de onda fija. Usualmente la luz empleada para la excitación es de la región UV-VIS, pero también puede emplearse radiación electromagnética de mayor o menor energía (UV medio- UV lejano o IR).

La intensidad de emisión está dada por la siguiente ecuación:

$$I_{em}(\nu) = I_0(\nu) \times q \times (1 - 10^{-\epsilon(\nu)cl}) \dots\dots\dots (12)$$

donde q es la eficiencia cuántica del proceso luminiscente, que está dada por la razón entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos, $\epsilon(\nu)$ es el coeficiente de extinción molar, c es la concentración de las especies absorbentes en mol/litro y l el camino óptico recorrido en la muestra. Cuando el producto $\epsilon(\nu)cl$ es pequeño la intensidad de emisión varía linealmente con la concentración de los centros luminiscentes. Para valores altos de $\epsilon(\nu)cl$ (es decir, cuando un gran porcentaje de $I_0(\nu)$ es absorbido) la dependencia ya no es lineal, lo cual tiene que ser considerado al momento de interpretar el espectro de excitación [3]. Cuando $\epsilon(\nu)c$ es muy grande (esto es altas concentraciones y iones con gran absorción) la mayoría de la luz va a ser absorbida en una superficie delgada del material. La concentración de defectos puede ser sustancialmente mayor en una superficie delgada que en bulto, y tener un mayor número de canales para decaimiento no radiante del estado excitado del centro, lo que se interpreta como aniquilamiento por concentración (quenching concentration). Un resultado que frecuentemente se observa al comparar el espectro de excitación con el de absorción, es que la intensidad de emisión decrece a partir de que la absorción presenta un crecimiento monótono [4]. La intensidad de emisión también se puede ver afectada debido a los defectos en la superficie del material [5].

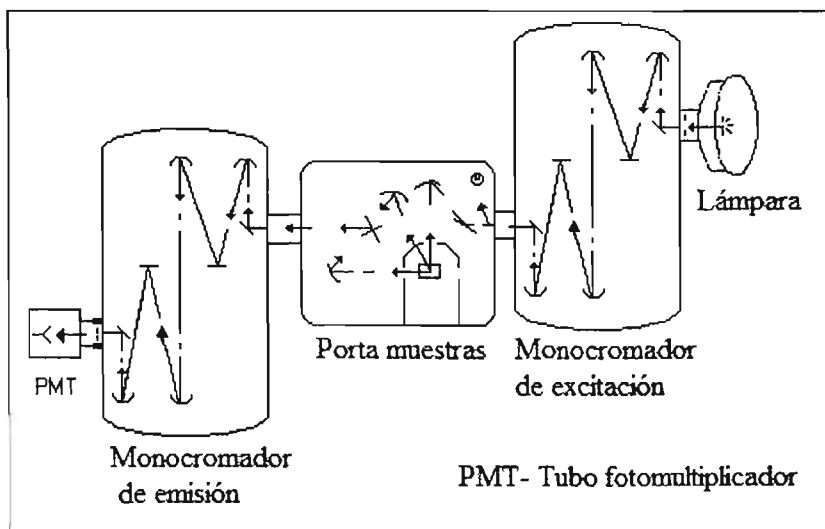


Figura 4. Diagrama esquemático de un espectrofluorímetro.

El espectrofluorímetro es un dispositivo que se usa típicamente para medir los espectros de excitación y de emisión fotoluminiscentes, este se muestra en la figura 4. El dispositivo consta de una fuente de luz, un monocromador de excitación y un monocromador de emisión, un compartimiento para portar las muestras y un detector. La línea continua orientada por las flechas indica el camino óptico que sigue la luz

desde que sale de la fuente hasta que llega al tubo foto-detector. La selección de los componentes depende del tipo de experimento que se realice. Para medidas de luminiscencia de baja resolución en los intervalos del ultravioleta UV, visible VIS y cercano infrarrojo NIR, comúnmente se emplea: una lámpara de xenón como fuente de excitación, dos monocromadores de 0.2m de distancia focal para seleccionar la longitud de onda de excitación y de emisión, y un PMT para la detección de la luz. Para realizar espectros a baja temperatura (77K N₂ líquido o 4.2K He líquido) se emplea un crióstato para portar las muestras.

1.2.1.3 Probabilidad de transición electrónica luminiscente por unidad de tiempo, y espectro luminiscente

A la probabilidad de transición o recombinación por unidad de tiempo se le conoce como rapidez de transición o de recombinación según sea el caso. Al considerar al sistema (cristal) en equilibrio termodinámico, y hacer uso del principio de balance detallado [6], se tiene que la rapidez de recombinación electrón-hueco de manera radiativa para una diferencial de frecuencias dv de una frecuencia “ ν ”, es igual a la rapidez de generación de pares electrón-hueco por radiación térmica. Esta última rapidez por unidad de volumen y por unidad de intervalo de frecuencia está dada por $P(\nu)\rho(\nu)$, donde $\rho(\nu)d\nu$ es la densidad de fotones en el cristal en el intervalo $d\nu$, y $P(\nu)$ es la probabilidad por unidad de tiempo de que sea absorbido un fotón con frecuencia ν . Si el número de recombinaciones radiativas por unidad de volumen y de tiempo esta dado por $R(\nu)d\nu$; entonces se tiene que:

$$R(\nu)d\nu = P(\nu)\rho(\nu)d\nu \dots\dots\dots (13)$$

Con $P(\nu)$ dada por:

$$P(\nu) = \alpha(\nu)v_g \dots\dots\dots (14)$$

donde $\alpha(\nu) = 4\pi n \kappa \nu / c$ es el coeficiente de absorción en función de la frecuencia de la luz (n = índice de refracción, κ el índice de absorción y c la velocidad de la luz) y v_g es la velocidad de grupo de los fotones que se expresa por $dv/d(1/\lambda) = (c/n)(d\ln\nu/d\ln n\nu)$. Y con la distribución en equilibrio térmico de la densidad de fotones $\rho(\nu)$ dada por:

$$\rho(\nu) = (8\pi\nu^2/c^3)[n^3 d\ln n\nu/d\ln\nu]/[\exp(h\nu/kT)-1] \dots\dots\dots (15)$$

se tiene que $R(\nu)d\nu$ está dada por:

$$R(\nu)d\nu = [8\pi n^2 \nu \alpha(\nu) / (c^2[\exp(h\nu/kT)-1])]d\nu \dots\dots\dots (16)$$

El número total de recombinaciones de pares electrón-hueco por unidad de tiempo y volumen R está dado por:

$$R = \int R(\nu)d\nu \dots\dots\dots (17)$$

donde el intervalo de integración es nominalmente todos los valores de ν . R es proporcional al producto np , donde n es el número de electrones y p es el número de huecos. En semiconductores intrínsecos el número de sitios donadores n es igual al número de sitios aceptores p , por lo que $np = n_i^2$. Entonces R se puede escribir como:

$$R = Bnp = Bn_i^2 \dots\dots\dots (18)$$

siendo B la probabilidad de recombinación.

Con la ecuación 16 se puede calcular la parte del espectro luminiscente de un material correspondiente a las transiciones banda a banda que se llevan a cabo en él, esto a partir de su espectro de absorción [7]. Los valores de B para semiconductores donde el gap es directo ($B = 1-10 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$) andan cuatro órdenes por encima de los valores de B para semiconductores con gap indirecto ($B = 0.2-5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$). Lo anterior se debe tomar en cuenta cuando se requiere explotar la propiedad luminiscente de este tipo de materiales, en aplicaciones tales como diodos emisores de luz o láseres semiconductores.

1.2.1.4 Sección transversal eficaz de recombinación e impurezas

La sección eficaz de recombinación radiativa σ está dada por

$$\sigma = R/n_i^2v = B/v \dots\dots\dots (19)$$

con v la velocidad de movimiento térmico de los huecos y electrones, que se obtiene de igualar su energía cinética con la energía térmica, $mv^2/2 = kT$. Los valores de σ para semiconductores con gap directo andan del orden de $0.5-10 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, mientras que para semiconductores con gap indirecto de $0.2-5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$.

La luminiscencia de tipo banda a banda en los semiconductores se observa solamente en materiales de alta pureza, cuando no es así y el material tiene impurezas cuyos niveles de energía caen dentro del gap del material, estos atrapan los electrones y/o huecos, y la recombinación de estos se da vía estos niveles de energía, esto puede ser de manera radiativa (fotones) o no radiativa (fonones).

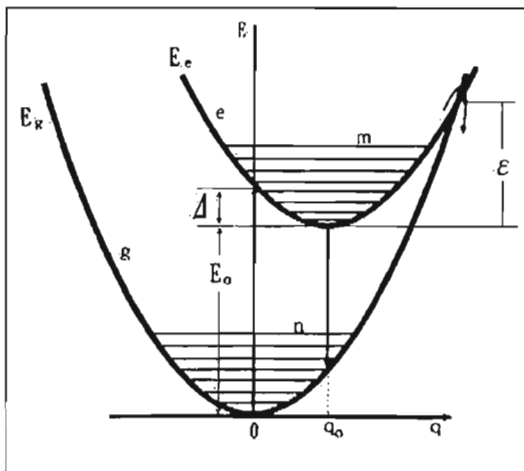
Para las impurezas el valor de su sección transversal para captura de portadores de carga, depende si es una impureza eléctricamente neutra o cargada positiva o negativamente. Sin embargo, a groso modo uno puede asumir que el valor está dado por el tamaño de su sección transversal atómica, esto es, alrededor de los 10^{-15} cm^2 . Debido a que éste valor es casi dos órdenes de magnitud mayor que σ para semiconductores de gap directo, la recombinación electrón-hueco es mas probable vía los niveles de energía de la impureza que mediante transición banda a banda.

1.2.1.5 Modelo del Diagrama de Coordenada Configuracional

Al incorporar iones de tierras raras en un material con un amplio ancho de gap, se crean niveles fuertemente localizados en el gap, asociados a estados electrónicos de la configuración 4f de estos iones. Por lo anterior, los espectros de emisión de materiales activados ópticamente con iones de tierras raras trivalentes presentan picos muy estrechos debido a las transiciones $f \rightarrow f$. Las características del espectro de emisión para materiales que presentan centros ópticos localizados, se pueden interpretar de una manera unificada con el modelo del diagrama de coordenada configuracional, el cual se muestra gráficamente en la figura 5. Éste diagrama representa los cambios en la energía E en función del vector de posición $q = \sum q_i$ de todos y cada uno de los iones que representan un mismo centro óptico, en el caso de las tierras raras, el vector posición sería aquel que represente la posición de todos los iones de la tierra rara en cuestión, que

se han incorporado a la red huésped. Si se compara el movimiento electrónico respecto al movimiento nuclear, se tiene que los cambios de posición para electrones son de tres órdenes de magnitud más rápidos que los cambios de posición de los átomos. De aquí que se considere que los electrones siempre ocupan un estado energético estacionario, correspondiente a cada posición del núcleo, y los primeros se encuentran vibrando dentro de un potencial determinado por la posición del electrón respecto al núcleo. La ordenada del modelo de diagrama de coordenada de configuración representa esta energía potencial para el material en el estado base y para los estados excitados. El vector q es esencialmente $3N$ dimensional, donde N es el número de iones en este caso de tierras raras que se incorporan en la red huésped. El modo de vibración que influye de manera mas intensa en la estructura electrónica de los iones óptico-activos, es aquel en el cual, los iones vecinos al centro óptico vibran de tal forma que se mantiene la misma simetría espacial. Si solo se toma en cuenta este modo de vibración, entonces el vector q se vuelve aproximadamente unidimensional.

Los procesos de absorción y emisión están dominados por el principio de Frank-Condon, el cual se interpreta de la siguiente manera: El tiempo para una transición electrónica entre dos estados electrónicos es del orden de 10^{-16} s, la cual es extremadamente corta por mucho respecto al tiempo de 10^{-13} s, que es el periodo de vibración de los núcleos. Por lo que durante el tiempo que se realiza una transición



electrónica, se pueden considerar los núcleos fijos, o en estado estacionario, por lo que en la figura 5, las transiciones electrónicas entre dos estados electrónicos se dibujan como una línea recta entre los dos niveles en cuestión.

Figura 5. Modelo de coordenada configuracional para un centro óptico localizado.

Generalmente las funciones de onda de los estados excitados de un centro óptico tienden a ser mas extendidas que la asociada a su estado base, por lo que el mínimo q_0 del estado excitado está corrido respecto al mínimo del estado base, que lo podemos tomar como cero. Por lo anterior, el estado donde termina un electrón asociado a un estado de absorción, no será en el punto de energía mínima, sino que uno mas alto, posteriormente, al decaer este electrón a su estado base, asociado a un proceso de emisión, éste decae del mínimo de energía situado en q_0 , a un estado de energía en el estado base que no corresponde al mínimo situado en 0, por lo que, la energía del fotón emitido será menor que la energía del fotón absorbido, esto se aprecia experimentalmente casi siempre, y es conocida como la ley de Stokes. El tiempo de vida de un electrón en el estado excitado es del orden de 10^{-8} s en el caso de transiciones permitidas y es mucho mas largo que el periodo de vibración de la red. De aquí que, justo en el momento después de que la absorción termina, el decaimiento del electrón al mínimo del estado excitado es acompañado por la emisión de fotones.

1.2.1.6 Notación espectroscópica

El estado cuántico de un electrón en un átomo se caracteriza por tres números cuánticos n , l , m y un número cuántico de espín s . El primer número cuántico (entero n) determina la distribución radial de la probabilidad de encontrar al electrón en ese radio y es el principal determinante de la energía del electrón. El segundo número cuántico, l , puede tomar cualquier valor desde 0 hasta $n-1$ y determina el momento angular orbital el cual estrictamente es $[l(l+1)]h/2\pi$ que frecuentemente se aproxima por $lh/2\pi$. El tercer número cuántico, m , describe la orientación del momento angular (cuyo tamaño es determinado por l) con respecto a un campo externo y puede tomar cualquiera de los $2l+1$ valores entre $-l$ y $+l$. El número cuántico de espín, s , se refiere al momento angular del espín del electrón mismo y es siempre $1/2$ (es decir el valor de espín es $h/4\pi$) pero puede tener diferentes direcciones con respecto al momento angular orbital, alcanzando diferentes momentos angulares totales.

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

$$s, p, d, f, g, h, i, j, \dots \\ l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$$

Luego entonces, el símbolo $1s^2 2s$ significa que hay dos electrones en la primera capa con $n = 1$, $l = 0$ y con sus espines en direcciones opuestas y un electrón en la segunda capa con $n = 2$ y $l = 0$.

Cada electrón en un átomo con muchos de ellos está en un estado cuántico diferente, según el principio de exclusión de Pauli. Sin embargo, diferentes estados pueden tener la misma energía, en este caso los estados se denominan “degenerados”. Al someter al átomo a un campo externo (Ejem: campo cristalino de una red huésped), los electrones tendrán diferentes componentes de momento angular a la largo de la dirección del campo y diferentes energías se asociarán con los diferentes grados de interacción. Se dice entonces, que el campo remueve la degeneración del estado cuántico.

El momento angular total de un átomo con varios electrones se obtiene sumando vectorialmente los momentos angulares individuales para dar un número cuántico total L (necesariamente entero y su valor aproximado es ese número de veces $h/2\pi$), de la misma forma al sumar vectorialmente los espines electrónicos se obtiene un número cuántico total S (entero o semientero). Los valores de L , S y J pueden ser desarrollados de varias posibles maneras por electrones con diferentes valores individuales de l . Al conjunto de estados que dan un mismo L , S y J es conocido como la “multiplicidad” del término y es numéricamente igual a $(2J + 1)$. Cada uno de esos $2J+1$ estados tiene una orientación diferente del vector de momento angular total, el cual asocia diferentes energías en la presencia de un campo externo.

Los átomos multielectrónicos se describen por un símbolo tal como 3H_4 donde el superíndice 3 es el valor de $2S+1$, H representa al vector L de acuerdo a la secuencia

$$S, P, D, F, G, H, I, \dots \\ L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$$

y el subíndice es el valor de J. Haciendo notar que hay $2S+1$ posibles configuraciones diferentes para los diferentes espines electrónicos individuales. Se dice que se tiene un singulete si $2S+1 = 1$, y si $2S+1 = 2, 3, \dots$ doblete, triplete, etc. L y S son constantes independientes, excepto que ellas deben combinarse para dar un valor constante de J, situación a la que se le llama comúnmente “acoplamiento Russell-Saunders”.

1.2.1.7 Luminiscencia Extrínseca Tipo Localizada. Transiciones $f \rightarrow f$

Los iones de tierras raras trivalentes tienen una configuración electrónica dada por $4f^n 5s^2 5p^6$ ($n = 1-13$). La capa electrónica 4f está localizada dentro de las capas 5s5p, por lo que la influencia del campo cristalino sobre los niveles de energía 4f es débil. Como resultado de ello, la configuración electrónica de la capa 4f en iones de tierras es prácticamente la misma para iones libres que para iones en un sólido, además de que no cambia demasiado cuando la red huésped que aloja al ión cambia. Entonces, los espectros de absorción y emisión de los iones de tierras raras debido a transiciones $4f \rightarrow 4f$ están compuestos por un número de picos estrechos. Considerando el modelo de coordenada de configuración, mostrado en la figura 5, la situación corresponde a $q_0 = 0$. La extensión de las funciones de onda de los niveles 4f no cambia mucho por excitación, por lo que el tomar $q_0 = 0$ es razonable.

La estructura de niveles de energía de la capa 4f se ha investigado de manera precisa para todos los iones de tierras raras trivalentes, usando LaCl_3 como red huésped, y se han reportado los diagramas de energía para los trece iones, desde el $\text{Ce}^{3+} (4f^1)$ hasta el $\text{Yb}^{3+} (4f^{13})$ [8]. Estos diagramas son muy útiles en estudios de luminiscencia de materiales que involucran la emisión por parte de estos iones. Los niveles de energía prescritos en función de su número cuántico J, al introducir el ión a una red huésped, son propensos a desdoblarse en $2J + 1$ subniveles si J es entero y $J + \frac{1}{2}$ si J es semientero, por el efecto del campo cristalino, efecto Stark. Lo cual en los diagramas que muestran la estructura electrónica del ión, se representa como una barra más ancha asociada a ese nivel de energía.

Las frecuencias de oscilación de las transiciones $f \rightarrow f$ debidas a transiciones de tipo dipolo eléctrico, permitidas por el efecto de campo cristalino tienen un valor entre 10^{-5} y 10^{-8} , dependiendo de si el campo cristalino cuenta con punto de inversión. Las reglas de selección para las transiciones $f \rightarrow f$ son: Para iones de tierras raras el número cuántico J se toma como un buen número cuántico, debido a que la interacción spin-orbita es fuerte. Las reglas de selección para las transiciones dipolares eléctricas que están permitidas por efecto del campo cristalino sin punto de inversión son $\Delta J \leq 6$. Si para alguno de los dos niveles involucrados en la transición $J = 0$, entonces $\Delta J = 2, 4, 6$.

1.2.2 Región del IR. Moléculas y Radiación IR

En un material una molécula puede tener diferentes tipos de energía: 1) Energía de traslación, que es prácticamente continua y no da origen a espectros, 2) Energía electrónica, que da origen a espectros en la región de rayos-x o UV-VIS dependiendo de los niveles de energía involucrados, rayos-x \rightarrow transiciones entre niveles asociados a electrones internos y UV-VIS \rightarrow transiciones entre niveles asociados a electrones externos o de valencia, como se dijo anteriormente en la sección de luminiscencia, y 3) Energía de vibración que da origen al espectro en la región del IR. Ésta última energía es la de interés desde el punto de vista de espectroscopia IR, en particular la región del IR medio que es donde se presentan las bandas de absorción características de las moléculas que componen el material.

Una molécula está compuesta por átomos enlazados entre si, de tal forma que su geometría depende del tipo de enlace entre estos átomos. La molécula es una estructura donde los átomos que la componen vibran constantemente alrededor de su posición de equilibrio, con una amplitud de oscilación que depende de la energía térmica del material (kT , k = constante de Boltzmann y T temperatura), a menos energía térmica menor amplitud de oscilación. La amplitud generalmente es de un orden entre 0.01 y 0.1 Å y una frecuencia entre 10^{12} y 10^{14} Hz. Esta frecuencia corresponde con la frecuencia de la radiación IR, por lo que es de esperarse que cuando se ilumina un material con radiación IR, éste absorba parte de la radiación, empleándola en incrementar la amplitud de oscilación de las moléculas que lo componen. Las zonas del IR donde absorbe un material dependen de los tipos de moléculas que lo componen. Estos es, la geometría de una molécula así como la naturaleza de los átomos que la componen, determinan su espectro de niveles de energía permitidos, que de acuerdo con la ecuación:

$$E_2 - E_1 = h\nu = hc\nu, \text{ con } E_2 > E_1. \text{ (Ec. de Planck-Bohr) } \dots\dots\dots (20)$$

la frecuencia de radiación absorbida o emitida por la molécula solo depende de la separación entre sus niveles de energía.

Para vibraciones pequeñas, una molécula puede considerarse con buena aproximación como un sistema mecánico formado por dos o mas masas puntuales m_1, m_2, m_3, \dots localizadas en los centros de los átomos 1, 2, 3.. respectivamente y unidas por resortes 100% elásticos que hacen el papel de los enlaces químicos. Debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos, los electrones no se encuentran distribuidos alrededor de los mismos de manera simétrica, habiendo más de estos cerca de los átomos de mayor electronegatividad, lo que origina la existencia de un momento dipolar eléctrico μ característico de la molécula, que cambia con variaciones en la amplitud de vibración de la molécula.

Las moléculas poliatómicas tienen múltiples maneras de vibrar y pueden llegar a ser muy complejas, esto se debe a que existe mas de un enlace en cuestión. Se ha demostrado que cualquiera de las formas en que vibre por mas compleja que esta sea, se puede obtener mediante una combinación lineal de los modos normales de vibración de la molécula [9, 10]. En un modo normal de vibración todos los átomos vibran con la misma frecuencia y generalmente en fase, la amplitud con la que oscila cada uno de ellos puede ser distinta. El número de modos normales de vibración F está dado en función del número de grados de libertad N :

$$F = 3N - 6 \dots\dots\dots (21)$$

Para el caso particular de moléculas lineales, la rotación de la molécula alrededor del eje molecular no cambia la posición de los átomos, por lo que F está dado por:

$$F = 3N - 5 \dots\dots\dots (22)$$

Los modos normales de vibración de una molécula son linealmente independientes, a excepción de aquellos que estén degenerados, como puede darse el caso.

Ya que la absorción o emisión de radiación IR se da debido a cambios en el momento dipolar asociado a la molécula, solo aquellos modos de vibración que generen un cambio en μ se verán representados con una banda de absorción en el espectro IR.

Dos ejemplos sencillos que ilustran el conjunto de vibraciones normales que una molécula poliatómica puede tener, en este caso molécula de tres átomos, son las moléculas de agua y la de dióxido de carbono, H_2O y CO_2 , respectivamente. La primera siendo de una forma angular y la segunda de forma lineal. Para ambos casos se pueden deducir los modos normales de vibración mediante un planteamiento geométrico, considerando las constantes de fuerza de sus enlaces y la masa de sus átomos.

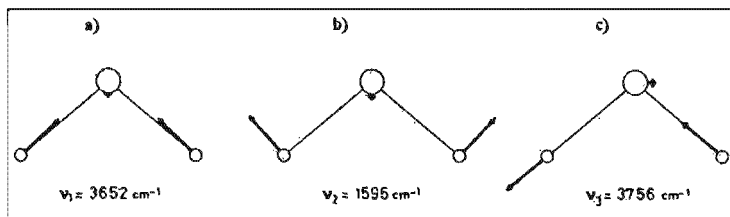


Figura 6. Modos normales de vibración de la molécula de H_2O .

En la molécula H_2O los modos normales de vibración, en este caso $F = 3(3) - 6 = 3$, se encuentran representados en la figura 6. En el primero de ellos, figura 6a, se tiene que los enlaces O - H se estiran y acortan al unísono, mientras que en el tercero, figura 6c, cuando uno se estira el otro se acorta. A esta forma de vibrar se le conoce como vibración de tensión simétrica o asimétrica según sea al unísono o no, respectivamente. Al segundo modo de vibración mostrado en la figura 6b, se le llama vibración de flexión, lo que se debe a que éste consiste en abrir y cerrar el ángulo formado por el enlace H - O - H, y esto gracias a que el átomo de oxígeno apenas vibra en comparación con los de hidrogeno. Para los tres modos normales de vibración mencionados se tiene que el momento dipolar de la molécula se modifica, por lo que los tres modos se verán representados en el espectro de absorción IR, con bandas de absorción cuyos números de onda sean 1595, 3652 y 3756 cm^{-1} , donde también se verán representados sus respectivos sobretonos aunque con menor intensidad. Además de los sobretonos, para moléculas poliatómicas pueden aparecer en el espectro IR bandas de absorción de combinación, aunque muy débiles, debidas a las sumas o diferencias entre los modos normales y/o sus sobretonos.

Un hecho general para cualquier tipo de moléculas, es que el número de onda asociado a una vibración de tensión es mayor que el asociado a una de flexión, como se puede notar para el caso de H_2O en la figura 6, lo que en general se asocia a que se emplea más energía para estirar un enlace que para flexionarlo. Otro hecho que se presenta casi en todos los casos es que la vibración de tensión asimétrica tiene un número de onda un poco mayor que la vibración de tensión simétrica.

En la figura 7 se muestran los modos normales de vibración de las moléculas lineales de CO_2 y acetileno ($\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$), triatómica y tetra-atómica respectivamente. El número de modos de vibración para estas moléculas es de 4 para CO_2 y 7 para C_2H_2 , dados por $F = 3N - 5$. En los modos de vibración de la molécula de CO_2 , solo tres de ellos son activos en el IR, estos se muestran en las figuras 7a, b y c, y dos de estos tres son análogos solo que los planos donde se llevan a cabo las vibraciones para cada uno de ellos son perpendiculares, en estos casos se dice que el modo es doblemente degenerado (figuras 7c y d), es decir ambos modos tienen la misma frecuencia de oscilación

asociada. El modo de la molécula de CO_2 que no es activo en el IR se muestra en la figura 7a, el no aparecer en el espectro IR de la molécula se debe, a que durante la oscilación de la molécula en este modo, no hay cambio en el momento dipolar eléctrico, ya que los dos enlaces $\text{C}=\text{O}$ se estiran y se encogen en fase, por lo que el momento dipolar de la molécula sigue siendo nulo durante la oscilación. Al comparar el conjunto de frecuencias para los distintos modos de oscilación de las moléculas de H_2O y CO_2 se observa que los valores de la primera son muy altos con respecto a los de la segunda, esto se debe a la masa tan pequeña de H respecto a O, donde viene siendo prácticamente el único que se mueve al momento de oscilar. En la molécula de acetileno, los dos primeros modos vibracionales mostrados en la figura 7e y f son inactivos en el infrarrojo, el tercer modo correspondiente al de tensión asimétrica, es activo en el IR, así como los dos últimos modos (figuras 7h y 7i), los cuales son doblemente degenerados, teniendo lugar en dos planos perpendiculares.

Tomando como ejemplos los modos de vibraciones normales vistos para las moléculas lineales de dióxido de carbono y acetileno, que tienen centro de simetría, se puede inducir la existencia de una regla de selección general, la cual establece que los modos de vibración simétricos al centro de simetría son inactivos en el espectro IR, en tanto que las vibraciones asimétricas son activas en este espectro.

El cálculo de los modos normales de vibración de moléculas se vuelve cada vez mas difícil mientras mas compleja sea la molécula, incluso en ocasiones llega a ser lo bastante complicado y casi imposible. Primeramente se debe señalar en el espectro electromagnético las frecuencias de todas las bandas fundamentales, lo cual no es nada

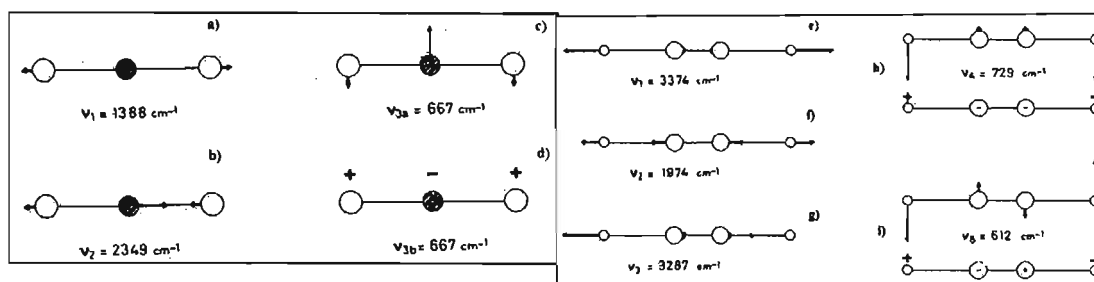


Figura 7. Modos normales de vibración para las moléculas de dióxido de carbono a), b) c) y d) y acetileno e), f), g) h) e i).

sencillo y puede llegar a ser inseguro. Después a partir de estas frecuencias, que son las raíces de la ecuación secular, cuyo grado es en general $3N-6$, hay que calcular los coeficientes de dicha ecuación, relacionados con las constantes de fuerza de la molécula, mediante las que pueden determinarse las coordenadas normales [9, 10], las que dan la forma de las respectivas vibraciones normales. La solución de la ecuación secular puede resultar en varias soluciones matemáticas aceptables físicamente, de las cuales es a veces difícil escoger la mejor, lo cual hace que el problema de las vibraciones normales sea muy difícil y laborioso. No obstante, cuando resolverla resulta posible, se puede encontrar con toda garantía la estructura, configuración geométrica espacial y constantes de fuerza de la molécula en cuestión.

El espectro de absorción IR es el registro gráfico de la intensidad de absorción en función de la longitud de onda de la radiación de excitación. Como ya se dijo anteriormente en la sección de absorción, éste se obtiene de manera indirecta del espectro de transmitancia o de reflectancia. Los cuales se obtienen, iluminando la

muestra con radiación IR y registrando la intensidad de luz transmitida respecto a la cantidad transmitida por el aire, esto para transmitancia, para el caso de reflectancia se registra la intensidad de la luz reflejada por el material y se refiere a la reflejada por una muestra de referencia. En el espectro de absorción, la región donde aparece un incremento en la intensidad de absorción se le llama banda de absorción, la cual tiene asociada un número de onda al máximo de absorción, a este número de onda se le llama número de onda de la banda y está relacionado con un modo normal de vibración de la molécula. La intensidad o porcentaje de absorción de un modo normal de vibración es de interés para el estudio de la estructura molecular del material, ya que está ligada directamente con la probabilidad de excitación de dicho modo así como con la población del tipo de molécula o enlaces a lo largo del material, que propician dicho modo de vibración. En el espectro de absorción aparte de las bandas de absorción características asociadas a los modos normales de vibración también aparecen los armónicos de éstas, situados en 2ν , 3ν , etc.

1.3 Características de los dispositivos ópticos usados en espectroscopia óptica.

1.3.1 Fuentes de excitación

En todo arreglo usado para realizar espectroscopia fotoluminiscente es necesario una fuente de luz, que provea la energía de excitación que se hace incidir en la muestra. Existen varios tipos de fuente de luz empleados en espectroscopia luminiscente, entre estos los más comunes son, lámparas y láseres.

Lámparas.

Existen dos tipos de lámparas, las incandescentes y las de arco. Ambos tipos ofrecen un espectro de emisión continuo, la diferencia entre ellas está en el fenómeno físico que emplean para producir la luz. Una lámpara incandescente es básicamente un radiador de cuerpo negro. La intensidad de radiación de un cuerpo negro W_B , expresada en $\text{watt/cm}^2 \times \mu\text{m}^{-1}$ esta dada por la siguiente ecuación:

$$W_B = 3.745 \times 10^{-4} \times \lambda^{-3} [1 / (\exp(1.439 \times 10^4 / \lambda T) - 1)] \quad (\text{ecuación de Planck}) \dots (23)$$

Donde T es la temperatura absoluta del cuerpo negro en K y λ la longitud de onda de la luz irradiada en μm . La lámpara consiste básicamente en un filamento de tungsteno por donde se hace circular una corriente eléctrica, dicho filamento se encuentra en una atmósfera de halógeno dentro de una bombilla de vidrio, que es transparente a las longitudes de onda de emisión del tungsteno. Este arreglo permite al filamento alcanzar altas temperaturas, la atmósfera de halógeno regenera la lenta evaporación del filamento. Las lámparas incandescentes son usadas como fuente de excitación en la región VIS-IR. La eficiencia más alta que se tiene en este tipo de lámparas esta en el orden de 15-30 lumen/W. La emisión de este tipo de lámparas decae rápidamente en la región del UV, las lámparas de arco se usan para cubrir esta región. Las lámparas de arco producen luz descargando energía a través de un gas ionizado. En gases a baja presión la emisión se da solo en las longitudes de emisión características del ión (Ej. Para mercurio a baja presión se presentan las líneas 185, 254 y 365nm).

Para valores altos en la temperatura y la presión se presenta una radiación de fondo continua debida al ensanchamiento de las líneas del espectro. Las lámparas que se usan con mayor frecuencia son las de xenón, mercurio y deuterio todos a alta presión. En la figura 8 se muestran los espectros de emisión característicos de los tres tipos de

lámparas antes citadas. El espectro de emisión de las lámparas de xenón o de mercurio cubre desde 220 hasta 2000nm, en ambos espectros se pueden ver superpuestas las líneas emisión características del ión correspondiente, lo cual no es deseable para fuentes de excitación continua. Para la lámpara de mercurio las líneas son más pronunciadas, es por lo que las lámparas de xenón son ampliamente preferidas como fuente de excitación en los espectrofluorímetros. Las lámparas de deuterio no son tan brillantes como las de xenón o de mercurio, sin embargo; tienen un espectro continuo para longitudes de onda corta, lo que las hace de gran utilidad para mediciones por debajo de los 240nm.

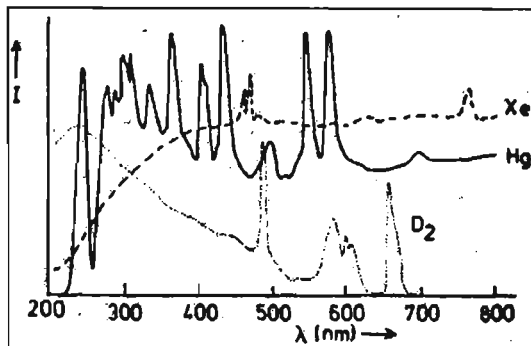


Figura 8. Espectros de emisión característicos de las lámparas de deuterio, mercurio y xenón.

Láseres.

El láser tiene todas las características de una fuente de excitación perfecta: alta potencia, pequeña divergencia, luz coherente y monocromática y la capacidad de mandar pulsos en tiempos cortos; además que algunos de ellos no son caros. La gran ventaja del láser sobre las otras fuentes de luz es clara y se refleja en sus múltiples aplicaciones, tanto en el área de investigación como en productos consumibles como reproductores y grabadores de discos compactos. En la actualidad existen tres clases de láser basados en el estado de la materia en que se encuentra la fuente de luz, estos son: láser de gas, láser de colorante líquido y el láser en estado sólido.

Láser de gas.

En este tipo de láser, como su nombre lo indica, la luz emitida proviene de transiciones electrónicas que se llevan a cabo en un medio gaseoso. Los láser mas comunes de éste tipo son aquellos cuyo medio gaseoso es: helio-neón, argón, criptón, nitrógeno y de excímero. Para aplicaciones específicas se utiliza el láser de vapor metálico (pulsos de luz a alta repetición).

Los láseres de helio-neón, argón y criptón son usualmente láser de onda continua. En estos se hace pasar una descarga eléctrica a través del tubo láser, que contiene el gas noble a baja presión (Ej. 1 torr), la descarga lleva al gas a su estado excitado, para posteriormente decaer a su estado base emitiendo luz en diferentes longitudes de onda (λ), de la cual, se selecciona la luz de cierta λ que se puede lasear*. De todos los láser disponibles de este tipo, el de helio-neón es el mas cercano a ser una fuente de luz monocromática ideal. Cuentan con una intensidad excelente, su frecuencia es estable y la coherencia espacial y temporal es muy buena. Los láseres de helio-neón a baja potencia se usan frecuentemente para alineamientos ópticos, así como estándar de

* Acción y efecto de manipular de manera óptica luz de longitud de onda " λ ", con el fin de obtener luz láser con la misma λ .

frecuencia secundaria. Su longitud de onda de la luz de salida es 632.8nm, aunque puede ser operado a 543, 1150 o 3390nm.

Los láseres de criptón y argón son láser de alta potencia con longitud de onda continua en el visible y en el UV cercano. La acción láser se debe a las transiciones en los iones simple y doblemente ionizados. En estos láseres la descarga eléctrica es concentrada en el centro del tubo láser, gracias a un campo magnético externo. Aquí para romper el estado base del gas e iniciar la reacción que lo lleva al estado excitado, se hace uso de una chispa de varios miles de voltios V. Posteriormente se baja el voltaje de manera abrupta a valores comprendidos entre 100-400V con lo que la corriente baja a valores entre 10-70A. Para estos láseres se requiere un sistema de enfriamiento debido a las altas densidades de corriente que se maneja. La potencia de los láseres comerciales puede llegar a ser hasta de 100W. La acción láser se lleva a cabo muy por encima del nivel base y es seguida por una fuerte radiación en el ultravioleta (74nm). La línea de 514.5nm es la más potente en el láser de argón, sin embargo también se pueden lasear las líneas de 528.7, 488.0 y 457.9 del ión Ar^+ y las líneas de 351 y 300nm del ión Ar^{2+} . La potencia de la luz láser proveniente del láser de criptón es baja en comparación con la del láser de argón (entre 10 y 30%) sin embargo, suma como otra luz láser en el intervalo de longitudes de onda, su línea de 647.1nm es la de mayor intensidad. Tanto el láser de argón como el de criptón se usan directamente como fuentes de excitación intensas y como bombas de luz para láseres en estado sólido y líquido.

Láseres de estado sólido.

El primer láser que se inventó fue un láser de estado sólido y fue en 1960, donde la fuente de luz es un cristal de rubí ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$). Su emisión está centrada en 694.3nm y se la asocia a la transición entre el estado metaestable ${}^2\text{E}$ y el estado base ${}^4\text{A}_2$ del ión Cr^{3+} , ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$. La excitación se da bombeando de manera intermitente en los niveles ${}^4\text{T}_2$ y ${}^4\text{T}_1$ del Cr^{3+} . Éste láser es operado en forma pulsada a repeticiones bajas (varios hercios). Para la luz de salida se pueden obtener potencias altas de hasta 400J/pulso para pulsos prolongados de 2.5ms.

En la actualidad el láser de rubí no se usa frecuentemente, se prefiere el láser de Nd:YAG inventado en 1989. Aquí el ión óptico-activo es el Nd^{3+} el cual se incorpora en un granate de aluminio-itrinio. La transición láser se da entre los niveles ${}^4\text{F}_{3/2}$ y ${}^4\text{I}_{11/2}$ del ión Nd^{3+} , ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, la cual da lugar a una línea de emisión angosta alrededor de los 1064nm. Debido a la alta potencia de la línea de emisión, ésta se puede doblar en frecuencia a 532nm y triplicar a 355nm. Longitudes de onda que pueden ser utilizadas directamente para excitación directa en el UV-VIS o como bombas de luz para el láser de colorante líquido, en el caso que éste requiera ser excitado en el intervalo del visible. La eficiencia en el doblado en frecuencia del haz es de alrededor de 30%. El láser puede ser operado tanto en onda continua como en pulsado. Una razón de repetición típica es de 10Hz pero se han fabricado láseres de hasta 500Hz. La potencia para el láser de onda continua puede llegar a ser de hasta 1000W. Se producen pulsos cortos de alta potencia mediante un switcheo-Q, con una duración del pulso de entre 5 y 10ns, Al amarrar la señal estos láseres pueden llegar alcanzar pulsos de pico-segundos.

A la par de los láseres de Nd-YAG existen los también populares láseres de Nd-glass, con la misma línea de emisión (1064nm) que para el Nd-YAG y se debe a la misma transición en el Nd^{3+} que se presentó anteriormente. Éste láser es usado comúnmente como amplificador para generar altas densidades de potencia. Otro tipo de láser de

estado sólido es el de centro de color, donde los centros óptico-activos son defectos en la red cristalina. Este láser opera en forma de onda continua y su salida se puede entonar en el intervalo del infrarrojo.

1.3.2 Elementos para dispersar luz

El empleo de componentes que dispersen la luz en un arreglo óptico, usado para espectroscopia luminiscente, tiene dos fines:

- 1) Obtener luz monocromática de una fuente de luz continua.
- 2) Analizar la distribución de longitudes de onda de la luz emitida.

Existen dos componentes comúnmente usados para dispersar luz, rejillas y prismas, estos se encuentran integrados en los monocromadores o interferómetros, que son los dispositivos comerciales para monocromar y analizar luz. Cual de ellos se elija, dependerá de los requerimientos del experimento. Los parámetros importantes de éstos son: poder de resolución, la luz de salida por unidad de tiempo, y el intervalo de longitudes de onda de operación.

Monocromador.

El monocromador es el dispositivo comúnmente empleado en espectroscopia luminiscente. De todos los diseños de monocromadores, con rejillas de difracción planas o curvas, el más popular es el Czerny-Turner, que se muestra en la figura 9. En ésta se puede ver que el monocromador consiste de rendijas estrechas tanto para la entrada como para la salida, una rejilla de difracción y espejos para enfocar. La rejilla consiste en una serie de líneas hechas sobre una superficie reflejante pulida, estas se hacen por ataque químico o con regla (ruling), incluso se podrían hacer con láser. El número de líneas varía entre 300 a 3600 líneas/mm. Al llegar la luz a la rejilla esta se difracta, la condición para interferencia constructiva para la luz difractada por dos rejillas consecutivas es, que la diferencia entre los caminos ópticos para estos dos haces sea de un múltiplo entero de su longitud de onda λ , condición que proporciona la siguiente ecuación:

$$n\lambda = d(\text{sen}\theta_i + \text{sen}\theta_d) \dots\dots\dots(24)$$

donde n es el orden de difracción y d el espacio entre dos líneas.

Un parámetro importante para escoger la rejilla adecuada es la dispersión angular:

$$d\theta_d/d\lambda = n/(d\cos\theta_d) \quad [\text{rad/nm}] \dots\dots\dots(25)$$

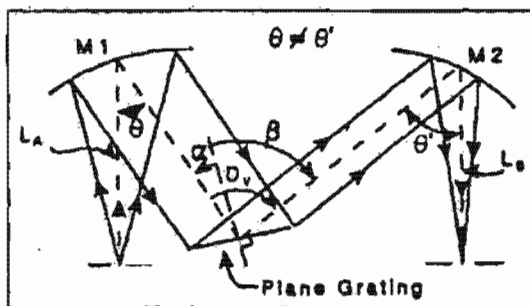


Figura 9. Diagrama esquemático de un monocromador Czerny-Turner.

Para obtener una dispersión angular grande se tiene que trabajar con una rejilla que tenga d pequeña (esto es muchas líneas por milímetro) o trabajar con altos órdenes de difracción n . En la práctica la dispersión angular no se considera tanto como la distancia lineal entre dos longitudes de onda difractadas a la altura de la rendija de salida. Esta dispersión lineal tiene una fuerte dependencia con la distancia focal del monocromador: mientras mas grande es la distancia focal, favorece mas a la dispersión lineal:

$$dx/d\lambda = nf / (d\cos\theta_d) \quad [\text{mm/nm}] \dots\dots\dots(26)$$

donde $dx/d\lambda$ es la dispersión lineal a la altura de la rendija de salida y f es la distancia focal del monocromador.

La resolución máxima del monocromador es determinada por el valor de $\Delta\lambda$ para cuando existe una interferencia constructiva en λ y una interferencia destructiva en $\lambda + \Delta\lambda$. De lo cual se puede derivar la siguiente expresión:

$$\lambda / \Delta\lambda = nN \dots\dots\dots (27)$$

donde N es el número total de líneas en rejilla de difracción. Por lo que para un monocromador con una rejilla de 10cm de ancho, con 1200 líneas/mm la resolución es de 120 000 en primer orden. A una longitud de onda de 500nm la mejor resolución con esta rejilla a una difracción de primer orden resulta ser de 0.004nm. Con ésta rejilla de difracción, la rendija de salida para un monocromador con distancia focal de 1m, debe tener un ancho de 5 μ m, para obtener la resolución de 0.004nm a una difracción de primer orden.

El funcionamiento de una rejilla de difracción se puede ver afectado por la presencia de imperfecciones producto del procedimiento de su fabricación. Estas imperfecciones producen líneas fantasmas en el espectro. Imperfecciones periódicas proporcionadas por el dispositivo de fabricación se reflejan como picos satélites en el espectro, a estos se les llama comúnmente fantasmas Rowland, y se localizan alrededor de la línea principal de difracción y son de tres a cuatro órdenes de magnitud menor que la línea principal, Otros errores periódicos se pueden manifestar como una líneas espurias que puede aparecer en cualquier parte del espectro, a éstas se les llaman fantasmas de Lyman. La pequeña variación no periódica entre los espaciamientos entre línea y línea en la rejilla causa un ruido de fondo que se localiza alrededor de la línea principal, y se le llama pasto. Finalmente todas las otras variaciones no periódicas incrementan la aparición de líneas ficticias. Con el fin de minimizar los errores provenientes de la rejilla se han desarrollado nuevas técnicas de fabricación para las rejillas, la cuales se basan en el uso de láseres. Las rejillas obtenidas por medio de éstas técnicas de fabricación no proporcionan los errores de fantasma ni de pasto en el espectro.

La eficiencia del monocromador es importante para experimentos en los cuales la intensidad de la luz a analizar es débil. Para obtener altas eficiencias en un determinado intervalo de longitudes de onda, los surcos en la rejilla se hacen de tal forma que tengan un ángulo específico (θ_b) respecto de la superficie, al que se le conoce como ángulo blaze. La luz difractada tiene su máximo de intensidad en la dirección para la que la superficie de los surcos actúa como espejo. El ángulo blaze esta relacionado con la longitud de onda blaze (en un monocromador tipo Littrow) por:

$$n\lambda_b = 2d\sin\theta_b \text{ (Ecuación de difracción de Bragg)} \dots\dots\dots(28)$$

La eficiencia del monocromador es alta para un intervalo de longitudes de onda de varios cientos de nanómetros alrededor de la longitud de onda blaze. La eficiencia esta directamente ligada también con la polarización de la luz.

Otro aspecto importante para la selección de un monocromador es su número f. Se tendrá mayor eficiencia al coleccionar la luz y mayor resolución, si el número f de las lentes utilizadas para dirigir la luz al monocromador coincidiera con el número f del monocromador. El número f de un monocromador está definido por el cociente f/W , esto es, la distancia focal dividida por el diámetro de los dispositivos focalizadores en el monocromador; mientras que en una lente se define como la distancia focal dividida por el diámetro de la lente. Cuando los números f's coinciden, la luz llena de manera exacta la rejilla. Sin embargo, si el número f de las lente es demasiado pequeño, la luz se proyecta en un área que sobrepasa la de la rejilla y algo de esta se pierde (baja eficiencia) y si el número f es demasiado grande la luz se proyecta solo sobre una región de la rejilla y el número de franjas usadas es menor (menos resolución).

Interferómetro.

Otro dispositivo usado también para dispersar luz cuando se realiza espectroscopia luminiscente es el interferómetro, de los cuales existen varios tipos (Fabry-Perot, Michelson, Mach, y Zehnder). En este caso solo se explica el de Fabry-Perot cuyo elemento difractor es un etalon. Un etalon consiste de un par de placas paralelas altamente reflejantes con una distancia fija entre ellas. Estas placas forman una cavidad donde el haz de luz que entre se refleja de una placa a otra, de la forma como se muestra en la figura 10, si uno de los espejos es parcialmente reflejante, entonces; los haces contiguos que salen por él tendrán una diferencia de camino óptico δ dada por la siguiente ecuación:

$$\delta = 2d\cos\theta \dots\dots\dots(29)$$

donde d es la distancia entre las placas y θ es el ángulo incidente. Si δ es un número entero de longitudes de onda de la luz incidente ($n\lambda$), se tendrá interferencia constructiva entre los haces. Debido a que los espejos no reflejan el 100% de la luz que incide en ellos, la intensidad de los haces no es la misma, y por consiguiente las amplitudes de onda serán diferentes, con ello si $\delta = (n + 1/2)\lambda$ la interferencia destructiva entre estos haces no sería del 100%. Mientras mas cercana sea al 100% la cantidad de luz reflejada R, mejor será la separación entre las longitudes de onda. En la figura 10 se puede apreciar la resolución de un etalon de Fabry-Perot para diferentes valores de R. La Resolución está dada por la siguiente ecuación:

$$\lambda/\Delta\lambda = 1.49 [2d\cos\theta/\lambda] [2\sqrt{R}/(1-R)] = 1.49 [2d\cos\theta/\lambda] \sqrt{F} \dots\dots\dots(30)$$

donde a F se le llama la fineza del etalon. De la ecuación 30 se nota que la resolución se incrementa con el aumento de R y d. Lo cual indica que el incremento en la resolución viene dado a expensas de la disminución en la intensidad del haz, así como del intervalo de longitudes de onda donde puede operar el sistema. El intervalo del espectro en el cual se puede operar está limitado por la siguiente longitud de onda para la cual δ es número entero de longitudes de onda. Para un valor de d grande el valor próximo para el que se da interferencia constructiva está muy cercano.

En un interferómetro de Fabry-Perot con un etalon para el cual el espaciamiento entre sus placas, d , se puede ajustar o el camino óptico efectivo se puede cambiar variando la presión del gas contenido entre las placas, la resolución llega a ser muy alta. Por ejemplo, para d con un valor de 1cm y R del 99%, se tiene una resolución de 0.000084nm a los 500nm ($F = 313$). Y la intensidad de la luz de salida es todavía aun del 64% de la de entrada.

La principal desventaja de los interferómetros es que el intervalo del espectro en el cual operan es pequeño, lo cual limita su uso frecuente. Una de las aplicaciones mas importantes se da en láseres, ya que mediante un interferómetro se puede reducir el ancho de la línea láser a valores muy pequeños, esto gracias a que se puede separar uno de los tantos modos axiales.

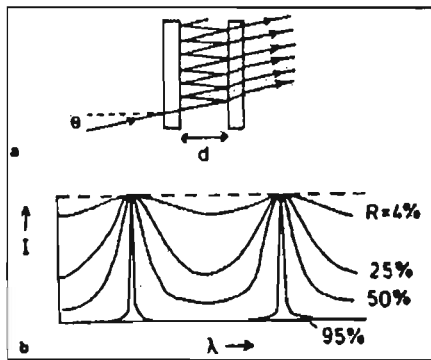


Figura 10. a) Caminos que sigue la luz al entrar en un etalon de Fabry-Perot. b) Características de la luz que sale del etalon para diferentes valores de la cantidad de luz reflejada.

1.3.3 Dispositivos para la detección de luz

Lo exitoso de un experimento cuando se realiza espectroscopia luminiscente depende de la habilidad que se tenga para detectar la luz proveniente de la muestra. Entre todos los dispositivos usados para detectar fotones, el más usado es el tubo fotomultiplicador PMT gracias a su alta sensibilidad a la luz. Este puede detectar hasta grupos de 5 fotones. Otros detectores son los fotodiodos y los dispositivos de carga acoplada o dispositivos CCD (Charge-Coupled Devices). El progreso en el desarrollo de los dispositivos CCD en los últimos años ha llevado a que estos presenten una sensibilidad del mismo orden que los PMT. La razón señal / ruido se debe maximizar en un detector de luz, para ello se emplean varias técnicas de detección de luz, entre ellas la de amarre de señal.

Fotomultiplicadores.

Un tubo fotomultiplicador consta de los siguientes elementos: una placa foto-emisiva de electrones (el foto cátodo), electrodos focalizadores, un multiplicador de electrones y un colector de electrones (el ánodo). Todos estos localizados en un tubo al vacío del orden de 10^{-4} Pa. El proceso mediante el cual se da la detección de los fotones es el siguiente: los fotones llegan a la placa foto-emisiva de electrones y chocan con ella, cuando un fotón llega al material desprende un electrón, esto sucede cuando el fotón tiene una energía mayor o igual que la función trabajo ϕ del electrón en el material. Para la mayoría de los metales ϕ es del orden de 4eV se necesitarían fotones de longitud de onda menor o igual a 310nm, lo que restringe mucho el intervalo de operación, sin embargo; para los metales alcalinos ϕ es del orden de 1.8eV lo que permite operar con $\lambda \leq 850$ nm. La mayoría de los materiales fotoemisivos empleados en un fotomultiplicador consisten en una mezcla de metales incluyendo metales alcalinos, Ej. CsNa_2KSb , Cs_3Sb ,

o KCSb. Aunque también han sido usados materiales semiconductores como GaAs o In:GaAs. Los electrones emitidos por el foto-cátodo se enfocan mediante los electrodos focalizadores hacia el primer dinodo, el cual está a alto voltaje. En este dinodo se producen un determinado número ζ de electrones secundarios que son eyectados hacia el siguiente dinodo. En cada dinodo siguiente cada electrón eyecta ζ electrones, por lo que la cantidad de electrones Q a la salida de este arreglo de dinodos será de ζ^ξ donde ξ es el número de dinodos del arreglo. A Q se le llama amplificación y por lo general anda del orden de 10^5 - 10^8 . Los materiales que se emplean regularmente para dinodos son el Be-Cu y el GaP. Posterior al arreglo de dinodos los electrones se colectan en el ánodo, el cual da la señal de salida como una pequeña corriente, del orden de microamperios. En la figura 11 se aprecia un tubo fotomultiplicador comercial y su sensibilidad para detectar luz en un intervalo de 200nm a 900nm.

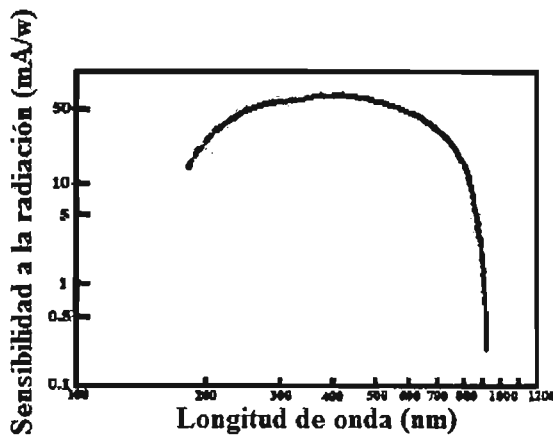


Figura 11. Sensibilidad de un tubo fotomultiplicador común en el intervalo de ondas de 200-900nm.



La elección de un PMT, aparte de su precio, debe hacerse en función de las condiciones del experimento. Las características generales de un PMT son: respuesta al espectro, sensibilidad, corriente al oscuro y tiempo de respuesta. La respuesta al espectro electromagnético depende del material que esté hecha la placa foto emisiva, como ya se había hecho notar anteriormente, y de su sensibilidad a diferentes longitudes de onda de la luz incidente. Para longitudes de onda largas, el valor de λ hasta el cual se tiene respuesta por parte del PMT, se determina con la función trabajo del material y para longitudes de onda corta, la ventana del PMT determina el valor de λ . En la tabla 1 se muestran las características de los PMT mas utilizados. La eficiencia cuántica que ahí se muestra corresponde al porcentaje de fotones que inciden en el PMT y dan origen a la emisión de un electrón del foto cátodo.

Tabla 1. Características para diferentes tubos fotomultiplicadores. Temperatura de operación = T_{room} .

Material que Forma el Cátodo	Máxima Sensibilidad a la radiación (mA/W)	Intervalo de Operación (nm)	λ_{pico} (nm)	Eficiencia Cuántica (%)	Corriente en lo Oscuro. (A/cm^2)
Cs-O-Ag (S1)	2	400-1200	800	0.08	9×10^{-13}
Cs ₃ Sb (S11)	20	300-650	440	13	10^{-16}
CsNa ₂ KSb (S20)	53	300-850	470	18	3×10^{-16}
Bi-alcalinos (S22)	70	160-650	400	25	3×10^{-18}
GaAs-Cs	62	185-930	300-800	25	10^{-16}
Multi-alcalinos	74	185-900	400	25	3×10^{-16}

La letra S y el número que le sigue, indica el modelo del tubo y/o el material que compone el fotocátodo.

No es sencillo medir la respuesta al espectro electromagnético que caracteriza a un PMT. En la práctica, la sensibilidad del ánodo o cátodo están dadas para específicos PMTs y se usa la respuesta al espectro típica de cierto tipo de PMT. La sensibilidad a la luz del foto cátodo está dada por su corriente fotoeléctrica para un flujo de luz incidente de 10^{-5} a 10^{-2} lúmenes, proveniente de una lámpara de tungsteno, ésta última operando a una temperatura de 2856 K. Por analogía, la sensibilidad a la luz del ánodo es su corriente de salida (cuando está en operación) para un flujo de luz incidente en el foto cátodo de 10^{-10} a 10^{-5} lúmenes. De lo anterior las sensibilidades luminosas están dadas en unidades de amperio/lumen.

La corriente al oscuro es la corriente que presenta el PMT aún en ambientes oscuros. Ésta proviene de diferentes fuentes y debe ser minimizada con el fin de tener una mejor señal y lograr aumentar la razón señal / ruido. La emisión termoiónica de electrones por parte del foto cátodo es una fuente importante de corriente al oscuro, lo cual es un problema principalmente en PMT que operan en el infrarrojo a temperatura ambiente, ya que ϕ del material en estos casos es muy baja. Para reducir la corriente al oscuro en estos casos, se opera el PMT a temperaturas bajo cero, por ejemplo a -30°C empleando hielo seco o un refrigerador termoeléctrico. Si no se requiere alta sensibilidad en el infrarrojo se puede seleccionar un PMT de baja sensibilidad en el infrarrojo y pequeña corriente al oscuro. Otras fuentes causantes de corriente al oscuro son: 1) emisión de luz por parte de los gases residuales debido a su ionización, Ej. Cs, 2) emisión del vidrio del cual está hecha la ventana y 3) emisión y proveniente de los isótopos radiactivos, Ej. ^{40}K , en el vidrio de la ventana, 4) emisión de campo eléctrico y fugas de corriente. Ésta última puede ser un problema serio para PMTs enfriados. La condensación del vapor de agua en el socket del PMT o en una patita del conector puede dar lugar a altas fugas de corriente.

El tiempo de respuesta es otra característica importante de un PMT, éste depende de su diseño físico y de su voltaje de operación. El tiempo de respuesta es menor conforme se incrementa el voltaje. Se puede distinguir entre el tiempo promedio que le toma a un electrón en ir del cátodo al ánodo y los altibajos en el tiempo, ocasionados por la forma en que se dispersa el haz de electrones respecto al tiempo, lo que origina diferencia en los caminos a recorrer.

Fotodiodos.

Más allá de los 900nm la sensibilidad de los fotodiodos es baja. Para detectar la luz en esta región se usan fotodiodos, los cuales son detectores fotovoltaicos. La luz es detectada por fotoexcitación de los pares electrón-hueco cerca de la junta semiconductor, p-n. La absorción de fotones con una energía mayor a la banda de energía prohibida permite la formación de los pares electrón hueco. La creación de pares electrón-hueco da origen a una diferencia de potencial a lo largo de la junta semiconductor. Aparte de las juntas p-n, también se pueden crear juntas p-i-n, llamadas barreras Schottky (un metal depositado en la superficie semiconductor), y juntas heterogéneas (una junta entre dos diferentes semiconductores).

El voltaje que se genera cuando el fotodiodo es iluminado se puede medir con un circuito muy simple. La sensibilidad más alta se obtiene cuando la señal del fotodiodo es amplificada con un amplificador operacional. En la tabla 2 se presentan los fotodiodos que se usan con mayor regularidad, en esta se muestra su intervalo de

operación, una medida de la razón de señal-ruido \mathfrak{J} , definida por $\sqrt{A/NEP}$ (raíz cuadrada de el área dividida por la potencia de ruido equivalente: a valores mas grandes de \mathfrak{J} mayor será la razón señal-ruido). Como comparación para un fotodiodo \mathfrak{J} esta alrededor de $10^{16} \text{ cm Hz}^{1/2} / \text{W}^1$, mucho mayor que para los fotodiodos. Para algunos materiales con una banda de energía prohibida gap angosta, que se emplean en los fotodiodos, los valores de \mathfrak{J} pueden ser muy pequeños a temperatura ambiente, debido a la presencia de portadores de carga generados térmicamente. Enfriando a 77K mediante nitrógeno líquido se reduce la generación de portadores de carga y el valor \mathfrak{J} se incrementa.

Los fotodiodos y otros detectores de IR se ven afectados por una gran cantidad de ruido. La razón señal-ruido se puede incrementar usando un amplificador lock-in que elimina eficientemente la señal de ruido a baja frecuencia. La señal se modula a una determinada frecuencia ω_f que se escoge lejos de la frecuencia de la línea de alimentación y sus armónicos y de otras conocidas frecuencias de ruido. La modulación se puede dar asistida con un choper en el haz de luz. El sistema de detección se programa a detectar solamente señales una frecuencia ω_f .

Tabla 2. Características para los diferentes detectores tipo fotodiodo empleados comúnmente.

Semiconductor empleado	T (K)	Intervalo de operación (nm)	\mathfrak{J} ($\text{cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$)	Tiempo de respuesta (ns)
Si	300	200-1100	2×10^{13}	0.006
Ge	300	400-1800	10^{11}	0.3
Ge	77	400-1700	10^{13}	0.3
InAs	77	1000-3200	4×10^{11}	700
PbSnTe	77	2000-18000	10^{11}	20

1.4 Técnicas de preparación empleadas

La decisión acerca de que técnicas emplear para la síntesis de un material está ligada de manera directa con las características del material por obtener. Aún y cuando por varias técnicas se pueda sintetizar el material deseado por lo regular siempre se busca emplear aquellas donde el proceso de síntesis sea poco costoso y además se cuente con algo de experiencia. En este trabajo, las técnicas de preparación que se emplean para la fabricación de la circonia son: la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico para el material en forma de películas, y la de "Coprecipitación seguida de un Tratamiento Térmico" para los polvos.

1.4.1 Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico, RPU

La técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico, RPU, ya ha sido empleada con anterioridad para el depósito de películas superconductoras, semiconductoras, luminiscentes, recubrimientos duros, etc [11 - 22], la técnica basa su efectividad en ser de bajo costo (ya que no requiere equipos de vacío), tasas altas de depósito ($1\mu\text{m}/\text{min.}$) y que también en que se pueden hacer depósitos en áreas grandes, además de ser escalable a niveles industriales.

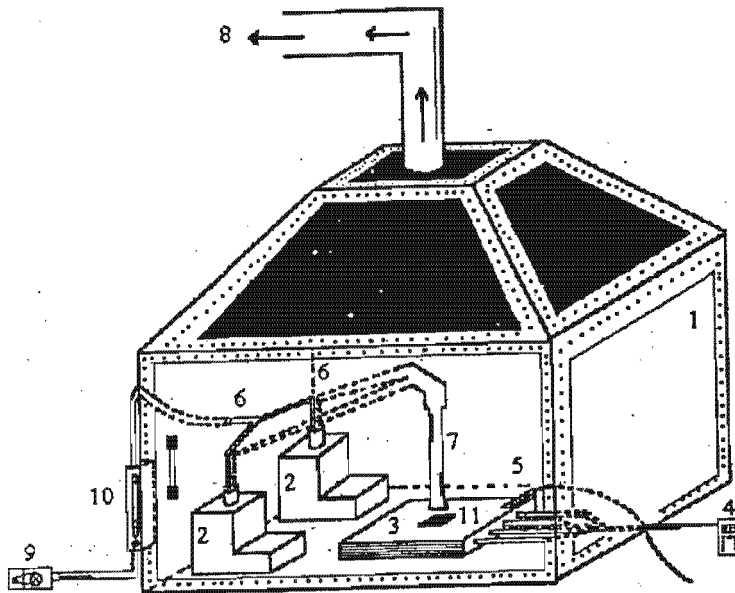


Figura 12. Diagrama esquemático de un sistema de depósito de Rocío Pirolítico Ultrasónico. 1 Campana de acrílico, 2 Cámara de atomización, 3 Cama de estaño, 4 controlador de temperatura, 5 Resistencias, 6 + 7 Boquilla de transporte, 8 Extractor de aire, 9 Tanque de gas de arrastre, 10 Controlador del flujo de gas de arrastre y 11 sustrato.

El arreglo experimental de laboratorio

El sistema de aparatos usados para implementar el proceso de pirólisis es relativamente sencillo y bastante barato. Esencialmente este consiste en dos zonas independientes, ver figura 12, conectadas por una boquilla de transporte: la cámara de atomización y el reactor pirolítico. El rocío generado en la primera zona es arrastrado por un gas (gas de transporte) a través de la boquilla a la segunda zona, donde se lleva a una reacción pirolítica en un sustrato caliente. El producto de la reacción pirolítica es un material en forma de película o polvo, la composición, adherencia y morfología del mismo dependen de las condiciones experimentales del depósito. Ambas zonas se pueden desmantelar por completo para propósitos de limpieza. Una de las ventajas que hace el proceso tan simple, el cual es uno de sus mayores aciertos, es el hecho de que la técnica de Rocío Pirolítico no hace uso de

sistemas de vacío. Como se puede ver en la figura 12, el sistema se encuentra aislado del medio ambiente mediante una campana de acrílico, a la cual se encuentra conectado un extractor de gases residuales. Las pruebas de hermeticidad hechas en el CENG [23] mostraron que, aunque el sistema no está perfectamente aislado del medio ambiente, este es un aparato lo suficientemente hermético para trabajar con solventes, los cuales se calientan ocasionalmente a temperaturas mayores o iguales a 500°C.

La Atomización

La solución de las especies a ser depositadas, comúnmente llamada “solución precursora”, se encuentran en un contenedor de plástico, que tiene su parte inferior en contacto con un transductor piezoeléctrico, el cual es conectado a un generador de voltaje de altas frecuencias con un máximo de 100W. Al variar el voltaje con la frecuencia fija en un valor cercano a la frecuencia de resonancia del plástico, la intensidad del geiser que aparece en la superficie del líquido varía, esto debido a que ahí se enfocan las ondas acústicas. La atomización del líquido ocurre cuando la amplitud de las vibraciones acústicas excede de cierto valor, al que se le considera valor crítico. Para valores apenas encima de este valor crítico se produce la niebla de manera intermitente, que corresponde a la desintegración irregular del geiser. Para valores mucho más altos que el valor crítico, la producción de niebla es continua y de manera regular, que es lo que interesa prácticamente. Todo ello se lleva a cabo manteniendo el nivel del líquido constante mediante una probeta de nivel constante, la que además puede medir in situ el volumen de líquido atomizado por unidad de tiempo.

El Transporte de las gotas a la vecindad del sustrato

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

La pirólisis

La reacción pirólítica determina la cinética de depósito, ésta se da cuando el rocío se aproxima a la superficie del sustrato, el cual es calentado mediante un sistema de calentamiento. El que consiste en un recipiente con estaño, que en su fondo tiene acoplado varias resistencias y en su superficie un termopar aluminio-cromo, ambas cosas permiten

un incremento controlado de la temperatura, generando así una cama de estaño caliente, que es líquida o sólida dependiendo de si la temperatura a la que se tiene, es mayor o menor al punto de fusión del estaño $\approx 235^{\circ}\text{C}$. La cama de estaño asegura un contacto térmico perfecto con el sustrato, provee homogeneidad de calentamiento sobre áreas grandes en un intervalo de temperaturas relativamente extenso, por encima del punto de fusión del estaño, además de tener una presión de vapor baja y buena conductividad térmica. La medida de la temperatura que reporta el termómetro, puede ser un par de décimas de grados Celsius diferente a la temperatura efectiva del depósito (temperatura de la superficie del sustrato), debido al gradiente de temperaturas entre el estaño y la superficie del sustrato, generado por la conductividad térmica del sustrato. Medidas específicas de la temperatura en la superficie del sustrato pueden hacerse mediante pirometría infrarroja, o por termopares de película delgada localizados en la superficie, o monitoreando el cambio de color de una pintura sensitiva al calor. La configuración del reactor pirolítico es gobernada por los requerimientos del depósito, ya sea que se desee recubrir una superficie pequeña o una grande, con un depósito homogéneo o no homogéneo.

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

Atomización Ultrasónica

La existencia de una relación entre la longitud de onda de capilaridad (λ_c) en la superficie del líquido y el radio promedio de las gotas (D) es uno de los principios fundamentales de la atomización ultrasónica.

$$D = \alpha \lambda_c$$

donde α es una constante.

Basándose en la ecuación de Kelvin [24], la longitud de onda de capilaridad puede ser escrita como:

$$\lambda_c = (8\pi\sigma/\rho f^2)^{1/3}$$

donde σ representa la tensión superficial del líquido, ρ su densidad y f la frecuencia ultrasónica de excitación. Una determinación experimental de la constante α [25] da:

$$D = 0.34 (8\pi\sigma/\rho f^2)^{1/3} \approx (\pi\sigma/4\rho f^2)^{1/3}$$

En el caso de agua, el diámetro más probable de las gotas atomizadas varía desde 2 hasta más o menos 30 micras cuando la frecuencia varía de 3MHz a 70kHz. Para una frecuencia de operación generalmente del orden de 800kHz, este diámetro está alrededor de $4\mu\text{m}$. Además, la dependencia de la frecuencia expresada por la relación anterior, incrementa tanto el número como el volumen de gotas con un radio promedio determinado ver figura 13. Esta estrecha distribución de radios para las gotas así como el tamaño más pequeño de

éstas, son las principales ventajas que tiene el método de atomización ultrasónica sobre el método de atomización neumática, el cual da gotas cuyo tamaño es muy difícil de controlar y un rocío que siempre contiene cierto porcentaje de gotas muy grandes ver figura 14.

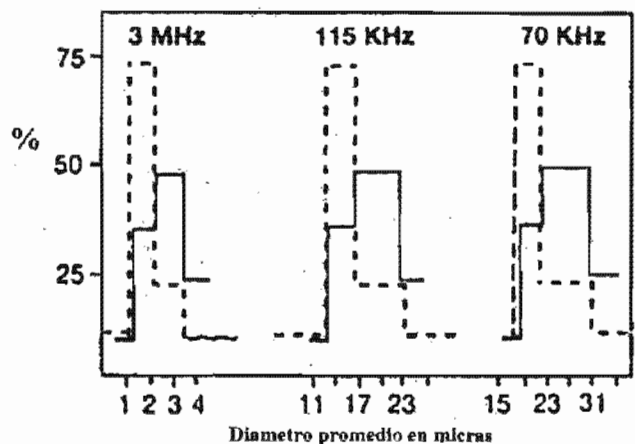


Figura 13. Distribución en cuanto a la cantidad (—) y al volumen (---), de gotas de agua obtenidas por atomización ultrasónica.

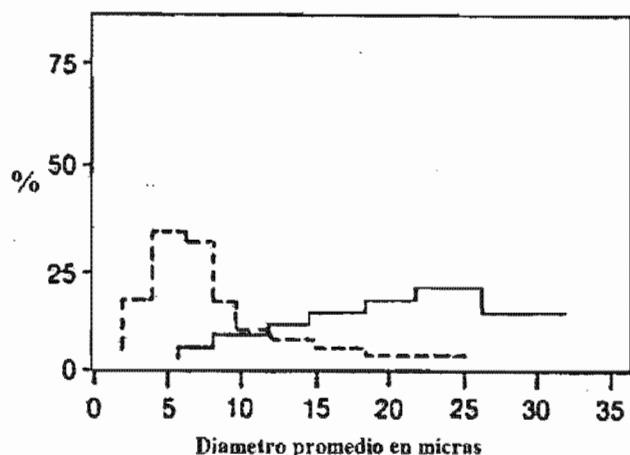


Figura 14. Distribución en cuanto a la cantidad (—) y al volumen (---), de gotas de agua obtenidas por atomización.

La ecuación anterior muestra claramente que el radio promedio de las gotas no depende solamente de la frecuencia de excitación, si no que también de las características del líquido por rociar (viscosidad, tensión superficial). Lo mismo se puede decir de la cantidad de rocío producido. Se ha mostrado que a potencia ultrasónica y razón de flujo del gas de arrastre constantes, la producción crece en función del radio [26]:

$$R = p_s / \sigma \eta$$

donde p_s representa la presión de vapor saturado del líquido, σ su tensión superficial, y η su viscosidad dinámica. Es por lo que es teóricamente posible predecir la cinética de atomización de un líquido, si sus propiedades físicas son conocidas.

Proceso de reacción durante el depósito

Dependiendo de la temperatura del sustrato T_s , será el tipo de depósito que predomine, ya que la forma en que llega el material al sustrato se compone por varios tipos de depósito [27]. Al variar T_s manteniendo fijo cualquier otro parámetro, alguna de las cuatro formas de depósito que se exponen a continuación predomina, ver figura 15, cual sea, depende del valor de T_s [28]. El hecho de que si la temperatura es baja o no depende de los materiales precursores que se vayan a emplear, para el caso de la circonita a partir de cloruros en etanol se tienen que los intervalos de temperatura asociados a 4A, 4B, 4C y 4D son $T_s \leq 150^\circ\text{C}$, $(150^\circ\text{C}, 300^\circ\text{C})$, $(300^\circ\text{C}, 450^\circ\text{C})$ y $450 \leq T_s$, respectivamente.

1. Esquema A. Bajas temperaturas. En este caso las gotas caen en el sustrato en estado líquido. El solvente en el que los componentes originales son disueltos se evapora lentamente dando lugar a una precipitación sobre el sustrato.
2. Esquema B. Temperaturas un poco más altas. Aquí los solventes tienen tiempo para evaporarse antes de caer al sustrato y los granos llegan a este en estado sólido.
3. Esquema C. Temperatura suficientemente alta y componentes originales suficientemente volátiles. Para este caso la evaporización de los solventes y sublimación de los grumos de material ocurren sucesivamente. Los vapores obtenidos se extienden hacia el sustrato, donde reaccionan químicamente en la fase heterogénea gas-sólido dando finalmente lugar al compuesto deseado.
4. Esquema D. Temperaturas excesivamente altas. Aquí las reacciones químicas toman lugar antes de que el vapor haga contacto con el sustrato. El producto de esta reacción química cae sobre el sustrato en forma de un polvo fino.

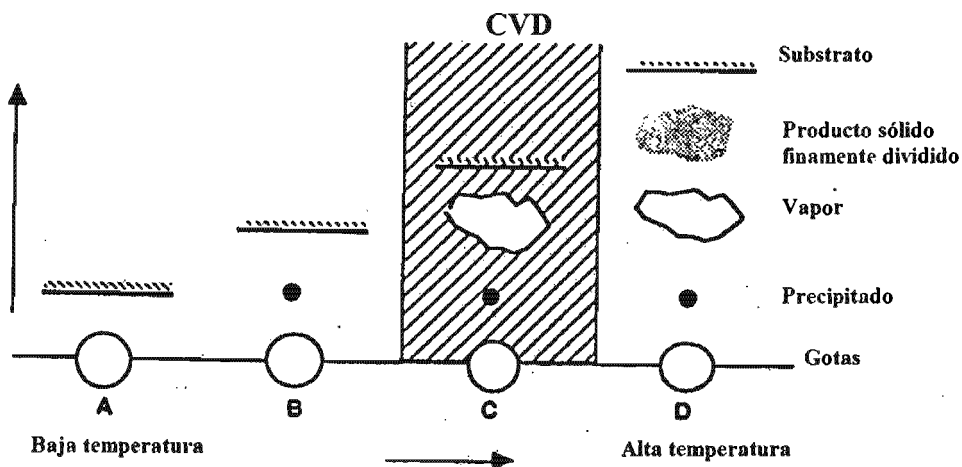


Figura 15. Esquemas del proceso de reacción en la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico, en función de la temperatura del sustrato.

Sin embargo, aunque es posible obtener un recubrimiento en cualquiera de los cuatro casos descritos anteriormente, para los casos A, B y D la adherencia será muy pobre. Es cierto que la adherencia puede ser mejorada mediante un apropiado recocido, sin embargo, el recubrimiento que resulte del recocido es poco probable que tenga buena calidad óptica. Por otro lado, los depósitos hechos siguiendo el esquema C, proceso afín al proceso de reacción en fase de vapor, presentarán excelente adherencia y alta calidad óptica, sin necesidad de un recocido posterior. Es más, en muchos casos, se manifiesta perfecta

cristalinidad en los depósitos. Desde el punto de vista práctico, siempre es mejor, mientras sea posible, mantenerse dentro de las condiciones del esquema C. La importancia de tener una estrecha distribución de radio de gota durante el depósito, radica en que una distribución ancha, permitirá que lleguen al sustrato, tanto gotas de un radio mucho menor como de uno mucho mayor, al requerido por la temperatura T_s para que se lleve a cabo el proceso de reacción en fase de vapor, ya que las gotas grandes seguirán un proceso semejante al de los esquemas A y B, y para las chicas, el proceso sería el D. Por lo que, en ambos casos, la calidad del depósito en cuanto a homogeneidad y cualidades ópticas, se ve afectada. A la inversa, gotas homogéneas en tamaño reaccionarán bajo las mismas condiciones de temperatura, obteniéndose un depósito homogéneo de acuerdo al esquema de reacción C.

Por no dejar de hablar de la importancia que tiene cada uno de los parámetros de esta técnica, se tiene que, a) el flujo del gas de arrastre provee la energía cinética E_k a las gotas o al vapor, según sea el caso. b) La distancia entre la boquilla y el sustrato regula la uniformidad del depósito, acopladas, estas dos regulan el tiempo en que llega una gota o un primer frente de vapor al sustrato a partir de que sale de la boquilla de rocío, y con esto se tiene el tiempo que hay entre gota y gota o frente y frente, que sería el tiempo que tiene el material recién ingresado al sustrato para que reaccione y se forme el material requerido, antes de que llegue mas material y caiga sobre el. c) La temperatura del estaño provee la energía para que se lleve a cabo la reacción. d) La frecuencia de la pastilla ultrasónica regula el radio promedio de las gotas del material precursor, en el límite se tiene que el depósito sería átomo por átomo para formar la película. e) La cantidad de solución precursora en el recipiente es importante mantenerla constante, esto para mantener las condiciones de depósito para todas las películas. f) La capacidad de volatilización del solvente está íntimamente ligada tanto con la temperatura de la cama de estaño (a mayor capacidad de volatilización menor temperatura del sustrato), así como con la evaporización del solvente y la sublimación del soluto a una temperatura suficientemente baja comparada con la temperatura de pirólisis, esto para asegurar una reacción química en fase de vapor. Un ejemplo que esclarece la relación entre la capacidad de volatilización del solvente y la temperatura de la cama de estaño es, la marcada diferencia que hay entre las temperaturas del sustrato cuando se usa como solvente agua deionizada y cuando se usa dimetilformamida. g) La compatibilidad del solvente con el soluto ofrece alta estabilidad de la solución a presión y temperatura ambiente, lo que facilita que el rocío se traslade sin descomposición. h) El sustrato se debe mantener estable tanto mecánica como químicamente a la temperatura que se realice el depósito y tener un coeficiente de expansión térmico compatible con el material depositado.

1.4.2 Técnica de coprecipitación

La técnica de coprecipitación seguida de un tratamiento térmico ya se ha empleado para la fabricación de óxidos metálicos, incluso ya se ha sintetizado circona mediante ella [29]. Su fácil manejo y el no depender de un ambiente a alto vacío, hacen de ella, una técnica de bajo costo para la preparación de polvos, cuyas propiedades son similares a las obtenidas por otras técnicas. Otra virtud de la técnica es que al partir de una solución precursora en la cual las sales se distribuyen de manera homogénea, se espera que las propiedades del material resultante sean uniformes a lo largo de todas las partículas que componen el polvo.

Esta técnica de coprecipitación se lleva a cabo de la siguiente manera: se mezclan los polvos precursores del material terminal en un solvente con el cual sean compatibles, que por lo regular sea lo suficientemente volátil a temperatura ambiente y tratando de que la mezcla no se sature. Se deja reposar hasta que el solvente se haya evaporado, y el soluto se haya

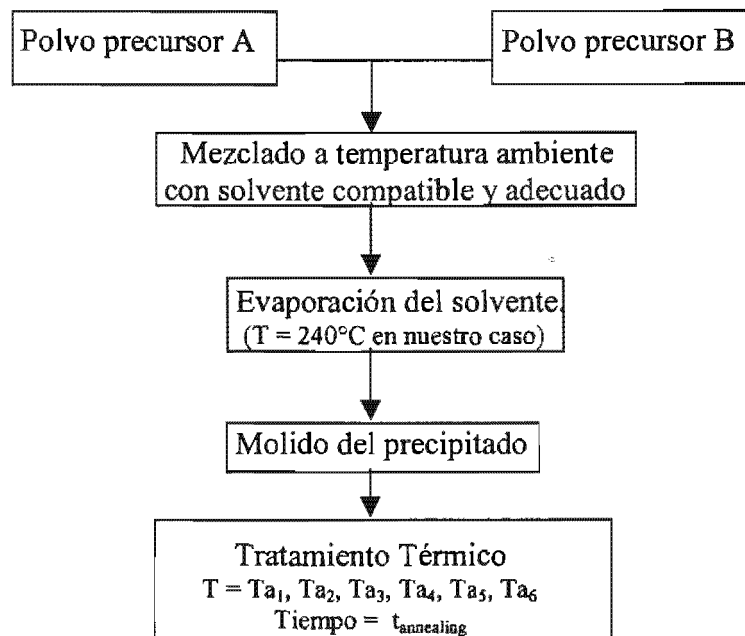


Figura 16 diagrama esquemático de la técnica de coprecipitación.

precipitado o se puede acelerar el proceso incrementando la temperatura de la solución, suministrándole calor, hasta llegar al menos al punto de ebullición del solvente. Al precipitado que se obtiene como resultado, se le hace pasar por diferentes tratamientos térmicos (diferentes temperaturas y tiempos), los que dependen de los materiales que lo componen, la finalidad de este tratamiento es acelerar la reacción en estado sólido, para la formación del material que se requiere. Esquemáticamente la técnica se presenta en la figura 16.

Tres de los parámetros importantes que se deben tomar en cuenta son: 1) Los componentes de la solución de la cual se obtiene el precipitado, 2) el molido del precipitado previo al tratamiento térmico y 3) la rampa de calentamiento y la temperatura final en el proceso del tratamiento térmico. Prácticamente de estos parámetros depende la cinética de reacción que se lleva a cabo para la formación del material, a partir de una solución dada.

Las sales que componen la solución precursora deben ser compatibles con el solvente, de tal forma que se forme una mezcla homogénea, esto con la finalidad de obtener homogeneidad en las propiedades fisico-químicas de las partículas que componen el polvo. Se recomienda que el solvente sea lo suficientemente volátil a bajas cercanas a la temperatura ambiente, de tal forma que se emplee poca energía al asistir la precipitación. Una vez que se obtiene el precipitado, se muele usando algún proceso de molido que no incorpore iones no deseados en el precipitado, el molido del precipitado debe ser tal que el tamaño de partícula sea lo mas homogéneo y pequeño posible, con el fin de que la reacción

en estado sólido, que se lleva a cabo cuando se da el tratamiento térmico al precipitado, sea prácticamente la misma para todas las partículas del polvo y se complete satisfactoriamente a la mínima temperatura posible y en el mínimo tiempo posible. La rampa de calentamiento empleada en el tratamiento térmico, está ligada de manera directa con la cinética de reacción química, y por consiguiente con la forma, tamaño, composición química y estructura cristalina de las partículas del polvo que se obtiene al final del tratamiento. Se puede decir que una vez dada la solución precursora, la rampa del tratamiento térmico es el parámetro de mayor relevancia en la técnica. Para rampas de calentamiento con una pendiente muy grande, se tiene que la desabsorción de parte del o los solvente(s) involucrado(s) en la solución precursora se lleva a cabo de manera violenta, de tal forma que las partículas que conforman el polvo resultan porosas, con una distribución de tamaños dispersa, y con una composición química no homogénea, formándose agregados de los distintos iones involucrados y son partículas carentes de ordenamiento cristalino. Para rampas de calentamiento de poca pendiente, se tiene que las partículas que conforman el polvo en cuestión, se agregan, de tal forma que coalescen formando partículas mas grandes, resultan partículas con una superficie rugosa y orillas redondeadas debido a la coalescencia de dos o mas partículas, una composición química prácticamente homogénea y con ordenamiento policristalino, con un tamaño de grano relativamente alto (cientos de nanómetros). Para pendientes de la rampa intermedias, se tiene que las partículas prácticamente no se agregan, su superficie es prácticamente lisa y sus lados afilados y presentan ordenamiento policristalino con un tamaño de grano bajo (decenas de nanómetros).

La configuración del horno donde se da el tratamiento térmico a los polvos permite que la atmósfera bajo la cual están estos se pueda variar, para el caso de los óxidos se escoge una atmósfera rica en oxígeno, y se mantiene a presión atmosférica. La temperatura a la cual se tratan los polvos depende de la naturaleza del precipitado, en la mayoría de los casos es conveniente realizar un estudio termogravimétrico al precipitado antes de dar un tratamiento térmico, esto con el fin de apreciar la reacción del mismo en función de la temperatura y a partir de éstos estudios programar la rampa del tratamiento térmico.

1.5 Técnicas de caracterización empleadas

Para determinar las características de un material, en cuanto a estructura cristalina, propiedades ópticas, morfología superficial, de composición química y seguimiento durante su formación, se recurre a ciertas técnicas de caracterización, la decisión de cuales emplear regularmente se rige por la disponibilidad de éstas y por la profundidad de análisis requerido. Bajo estos criterios, las técnicas que en primera instancia se emplean en este trabajo son:

- Termogravimetría, TG.- Proporciona los cambios de masa de la muestra en función de la temperatura, lo que permite saber a que temperatura ocurre alguna reacción química o cambio de fase en el material. El programa para controlar la temperatura se acondiciona según el material, en algunas ocasiones se introducen isotermas a lo largo del programa.
- Análisis Térmico Diferencial, DTA (acrónimo de Differential Thermal Analysis).- Proporciona los cambios de temperatura, entre la muestra y el

material de referencia, en función de la temperatura de la muestra, lo que permite conocer a que temperatura se lleva a cabo la reacción e identificar si ésta es de tipo endotérmica o exotérmica.

- Microscopía Electrónica de Barrido, SEM (acrónimo de Scanning Electron Microscopy).- Proporciona la morfología superficial de la película. Esta técnica es la forma más usada de microscopía electrónica en el campo de la ciencia de materiales
- Espectroscopía de Dispersión de Energía, EDS (acrónimo de Energy Dispersive Spectroscopy).- proporciona la composición química del material. Forma parte de las técnicas acopladas a un microscopio electrónico.
- Difracción de Rayos-X (XRD).- Se encarga de dar información acerca de la estructura cristalina del material, la que permite clasificar su estructura dentro de los catorce tipos de redes, o incluso saber si coexisten diferentes tipos de fases en el material. Entre la información que proporciona esta técnica se encuentra, los diferentes tipos de planos cristalográficos y la distancia entre planos semejantes.
- Espectroscopía Óptica de Absorción (Reflectancia difusa).- Permite obtener el espectro de absorción del material; es decir, el tipo de energía que el material absorbe y con que intensidad lo hace.
- Transmitancia IR.- Proporciona el porcentaje de luz transmitida a través de la película en función de la longitud de onda.
- Espectroscopía Óptica de Excitación.- Proporciona el espectro de excitación del material; es decir, que energía absorbe el material y usa en el proceso que estimula la emisión luminiscente centrada en cierta longitud de onda.
- Espectroscopía Óptica de Emisión Fotoluminiscente.- Proporciona el espectro de emisión fotoluminiscente; es decir, en que longitudes de onda emite la luz el material cuando se le irradia con luz de cierta longitud de onda (por lo general en el Ultra-Violeta UV).
- Espectroscopía Óptica de Emisión Catodoluminiscente.- Proporciona el espectro de emisión Catodoluminiscente; es decir, en que longitudes de onda emite la luz el material cuando se le bombardea con electrones de energía de (0, 15KeV).

1.5.1 Termogravimetría (TG) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Las técnicas de Termogravimetría (TG) y Análisis Térmico Diferencial (DTA) son dos de las cuatro técnicas de análisis térmico de mayor aceptación a nivel internacional. Por lo menos existen quince técnicas que forman el conjunto de técnicas de análisis térmico. El principio físico en el cual se basa la técnica de TG es el de monitorear el cambio de masa del espécimen en estudio, en relación al cambio de masa de una muestra referencia. En la técnica de DTA el principio físico utilizado es el cambio de la diferencia relativa de temperaturas entre la muestra y la referencia, o el calor disipado o absorbido por la muestra, relativo a la muestra de referencia.

La técnica de TG es prácticamente sencilla, consiste en incrementar o disminuir a la misma razón, la temperatura tanto de la muestra en estudio como la de la referencia, y a su vez ir

midiendo el cambio de peso del material en función de la temperatura. Esta técnica exige conocimiento previo del intervalo de temperatura de operación, el cual está limitado por las propiedades físicas del material en estudio. La técnica hace uso de una balanza electromagnética donde se suspenden la muestra de referencia y la muestra en estudio, mediante la cual se monitorea el cambio en el peso de la muestra respecto a la referencia. En la figura 17 se muestra el diagrama esquemático de una termo-balanza de uso común en el análisis de TG, la muestra puede colgarse a la balanza de muchas maneras, la forma en que se haga tiene cierta influencia en las mediciones, la forma que minimiza los efectos de calor provisto por el horno y que al parecer es la menos afectada por los efectos de flujo de calor entre la balanza y el calentador, es poniendo la muestra como una extensión horizontal del brazo de la balanza. Las balanzas modernas tienen alta sensibilidad, poca dependencia de las vibraciones y son estables a altas temperaturas. El cambio en el peso lo traducen a una señal eléctrica gracias a la torca que tiene que aplicar un motor eléctrico para restaurar el brazo de la balanza a su posición original, de aquí que la corriente aplicada al motor es proporcional al cambio en el peso del material. El intervalo de operación de carga en este tipo de balanzas es de (100 μ g – 18g), con una sensibilidad que puede llegar a 0.1 μ g para masas pequeñas, disminuyendo conforme la masa de la muestra con la que se comience el análisis aumenta. El porta-muestras se escoge en función del volumen de la muestra y de tal manera que sea químicamente estable en el intervalo de temperaturas de operación. Comúnmente se usa alúmina para análisis hasta 600°C, tubos de cuarzo para temperaturas de hasta 1000°C -1200°C, platino o aleaciones de platino para un mediciones que alcanzan los 1500°C – 1700°C.

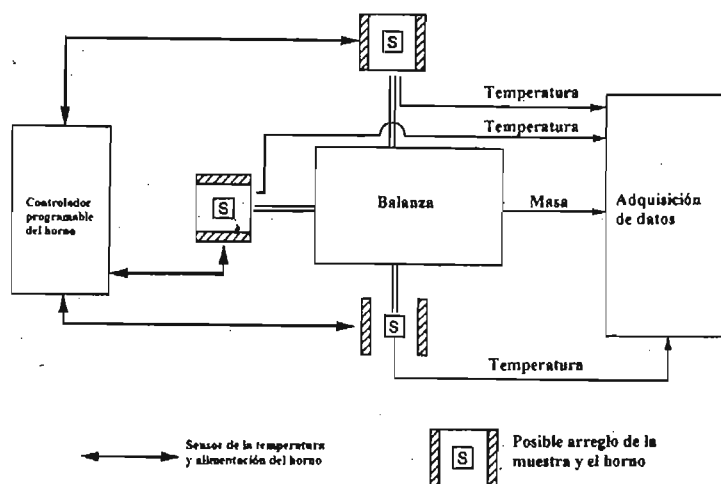


Figura 17. Representación esquemática del dispositivo utilizado para realizar termogravimetría.

La curva termogravimétrica que se obtiene del análisis, es usualmente el cambio en el peso de la muestra en función de la temperatura. Usualmente aunada a esta curva se presenta en el mismo gráfico la derivada de la curva, la cual se nombra “la diferencial de la curva termogravimétrica DTG”, esta curva representa la rapidez de reacción, lo cual es de gran interés para propósitos de estudio de cinética de reacción, así mismo permite la comparación de manera sencilla de los cambios en peso en función de la temperatura con otros cambios asociados al sistema. Para propósitos de estudios estequiométricos se emplea es mas práctico emplear la curva de TG. Si se conoce el modelo teórico de la reacción

químico se puede tener una buena aproximación de la estequiometría del material con el estudio de las diferentes pérdidas de masa que sufre el material.

Los factores que afectan en mayor medida la medición en el análisis termogravimétrico se presentan al tomar la medida de la masa y estos son: 1) Flotación, 2) Turbulencia atmosférica, 3) Reacción y condensación, 4) fuerzas electrostáticas y magnéticas y 5) Arrastre electrónico, y al tomar la medida de la temperatura: 1) Rapidez de calentamiento, 2) Conductividad térmica, 3) La entalpía del proceso, 4) el arreglo del sistema (muestra, horno y sensor) y 5) Arrastre electrónico.

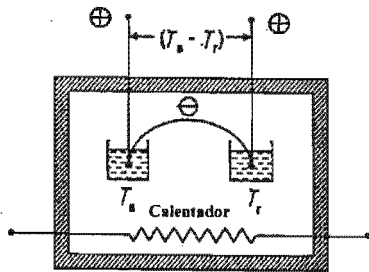
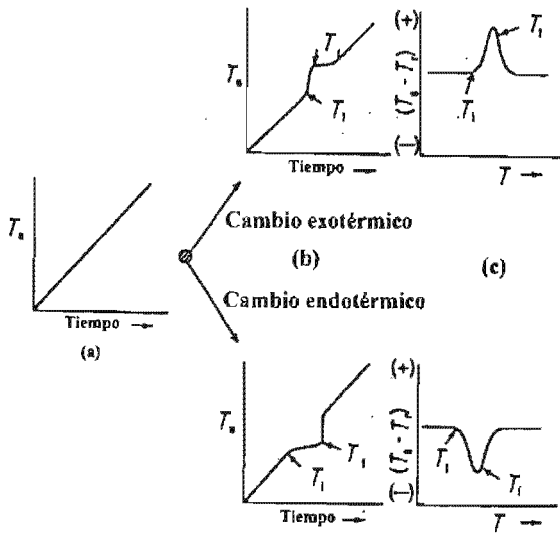


Figura 18. Principios generales y diagrama esquemático de un aparato empleado para análisis de DTA. S denota el espécimen en estudio, r la muestra referencia, i inicio y f final.



La técnica de DTA consiste en monitorear la diferencia de temperaturas entre el espécimen de estudio y la muestra de referencia. La muestra de referencia se escoge de tal manera que sea inerte en el intervalo de temperaturas de operación y que tenga una capacidad calorífica semejante a la del material en estudio. La figura 18 muestra un esquema del aparato empleado para realizar el análisis de DTA. En este se muestra la simetría geométrica del espécimen y la muestra referencia para con el calentador, de tal forma que se provee de la misma cantidad de calor a la muestra referencia que al

espécimen. Al suministrar calor a ambos se espera que la diferencia entre las temperaturas de ambos se incremente de manera lineal respecto al tiempo, de tal manera que el gráfico $(T_{es} - T_m)$ vs t sea una línea recta con pendiente cero, de tal forma que cualquier cambio en la pendiente evidencia una reacción química en el material. Si la reacción es endotérmica se tiene que al menos parte calor suministrado al material se emplea en la reacción, lo cual se manifiesta como un incremento menor en la temperatura del material para la misma unidad de tiempo, en el gráfico se nota como un pico invertido, ver figura 18, en el caso que la reacción sea exotérmica ocurre lo opuesto, la reacción libera energía que se traduce en un incremento extra de la temperatura en la misma unidad de tiempo, durante el tiempo que dure la reacción. Lo anterior se manifiesta en el gráfico $(T_{es} - T_m)$ vs t , como un pico cuyo ancho depende del tiempo que dure la reacción, representado en la figura 18. En el mismo

gráfico, un cambio en la conductividad térmica o la capacidad calorífica del material, se refleja como un desfase o un escalón en la curva DTA durante el análisis.

El principal uso de la técnica de DTA es el detectar procesos térmicos y caracterizarlos cualitativamente como endotérmicos o exotérmicos, reversibles o irreversibles, transiciones de primer orden o de orden superior, etc. Este tipo de información sumada a la dependencia sobre la atmósfera específica, hacen del método particularmente valioso para la determinación de diagramas de fase.

Existe bibliografía especializada acerca de las técnicas de TG y DTA, en las cuales se puede consultar detalladamente la influencia que tienen los parámetros de la técnica en la medida relacionada, así como técnicas complementarias a estas dos [30, 31].

1.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM y EDS)

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) permite realizar un análisis morfológico superficial de la película y con algunos dispositivos extras que se acoplan al microscopio se puede realizar un análisis químico elemental del material que compone la película. Entre los parámetros que hay que tomar en cuenta los más importantes son: el voltaje de operación, distancia de operación y la corriente de prueba.

Para el análisis de la superficie del material se utiliza un voltaje de operación de 20kV, una distancia de operación de 10mm y una corriente de prueba de 250pA. Para el análisis químico elemental mediante Espectroscopía por Dispersión de Energía “EDS” o Espectroscopía de Dispersión de Longitud de onda de Rayos-x “WDX” se usa un voltaje de operación de 20kV, una distancia de operación de 25mm y una corriente de prueba de 1000pA.

En la preparación de las muestras se debe de tomar en cuenta su naturaleza eléctrica del material, si este es una película aislante se debe depositar de preferencia sobre un substrato conductor, esto para que el material tenga una vía por donde eliminar la carga que adquiere al momento de incidir el haz de electrones sobre la superficie y tener una imagen de gran calidad, por lo regular para acelerar dicho proceso se aplica una pintura conductora en la junta (interfase) película-substrato. Cuando el material es un aislante y se deposita sobre un aislante, esto por necesidades del material para futuras aplicaciones o porque el substrato influye considerablemente en la topografía superficial de la película así como en su estructura, el modo de eliminar el problema de que se cargue dicho material al incidir el haz de electrones sobre su superficie es recubriendo éste con una pintura conductora, que puede ser de oro, plata o carbón.

El principio que gobierna la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se ilustra en la figura 19. La técnica hace empleo de dos haces de electrones de manera simultanea, uno choca con la muestra o el espécimen por observar y el otro choca con la pantalla del dispositivo de despliegue, este último podría decirse que forma parte de un tubo de rayos catódicos (CRT) análogo al utilizado en los monitores de computadora o televisiones, por ello, es este quien forma la imagen que visualiza el operador del microscopio. Como resultado del impacto del haz incidente sobre la muestra se producen una variedad de electrones y fotones. La señal deseada se colecta, detecta y amplifica con el fin de modular

la intensidad del segundo haz de electrones, por lo que, a mayor mientras mas intensa sea la señal colectada, mayor intensidad tendrá el segundo haz que forma la imagen, esto se refleja con una mayor brillantez en el punto de la imagen donde incide el haz. Los dos haces están sincronizados de tal forma que el escaneo que realizan está sincronizado, esto es, para cada punto de la muestra en estudio existe un punto correspondiente en la imagen. Por lo general los patrones de escaneo son cuadrados, el barrido comienza en la esquina superior izquierda del área propuesta por barrer y lo hace barriendo líneas rectas con una posición vertical constante, cambiando la posición vertical cada vez que se termina de barrer una línea horizontal, continua de esta manera hasta completar el cuadrado por barrer. A la imagen resultante se le llama barrido. Si el área de la pantalla donde se despliega la imagen es de un tamaño de $A^2 = A \times A$, y el área escaneada del espécimen es de $B^2 = B \times B$, entonces, variaciones en la señal del espécimen pueden ser mapeadas en la pantalla de despliegue como una variación en la brillantez, con una magnificación lineal de A/B . Usando este principio, una imagen de la superficie de la muestra se produce sin la necesidad de lentes ópticas.

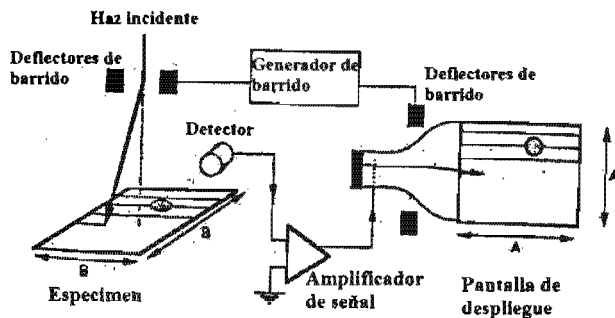


Figura 19. Diagrama esquemático que muestra los principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

Este método de imágenes ofrece importantes ventajas:

- 1) La amplificación es puramente geométrica y puede variar por un simple cambio en las dimensiones del área a barrer en el espécimen. Con ello, es relativamente fácil cambiar de una amplificación de 20X a una de 100 000X y no es necesario cambiar lentes así como tampoco reenfocar al imagen.
- 2) Cualquier emisión estimulada del espécimen debido al impacto del haz de electrones pueden ser colectadas, detectadas y usadas en el formación de la imagen. Por esto, la técnica de SEM no está restringida a la formación de imágenes con radiación electromagnética, lo cual necesariamente hace uso de lentes. Entre las señales que pueden ser usadas para la formación de la imagen en SEM están: electrones, rayos-x, fotones en el visible, calor y sonido.
- 3) Se pueden producir imágenes de varios tipos, dependiendo de la señal usada para modular la imagen, todas estas se pueden desplegar al mismo tiempo, de tal forma que se puede relacionar diferentes tipos de información del material. Para aprovechar esta ventaja, solo se necesita proveer al microscopio electrónico, del

detector adecuado a cada señal de interés, de un amplificador y de una pantalla donde desplegar la imagen.

- 4) Debido a que la imagen de la pantalla se genera por una señal eléctrica, la cual varía con la posición del haz, se tiene que con el tiempo la imagen puede ser procesada electrónicamente, para controlar o intensificar el contraste, reducir el ruido, identificar peculiaridades, etc.

Una consecuencia de este arreglo es que el límite de la magnificación de la imagen lo fija la pantalla de despliegue. El rasgo mas pequeño que puede identificarse en el CRT es igual al tamaño del haz de electrones que incide sobre la pantalla de despliegue. De manera convencional se ha asumido que cada imagen esté formada por un barrido de 1000 líneas, cada una de ellas con 1000 pixeles. Por lo que cada imagen quedará compuesta por 10^6 pixeles = 1000pixeles x 1000pixeles. Cuando SEM está operando a una magnificación de M la resolución de la imagen, i.e. el detalle mas pequeño de la muestra en estudio que podemos resolver, es igual al tamaño del píxel dividido por la magnificación. Como el tamaño del haz sobre la pantalla es normalmente de 100 a 200 micras, entonces para magnificaciones de un par de cientos de veces, la resolución es limitada aproximadamente a una micra o menos. A magnificaciones mayores, la resolución se ve influenciada por consideraciones electro-ópticas fundamentales. Comúnmente se maneja que la resolución del microscopio electrónico llega a ser de decenas de nanómetros, esto dependiendo de la fuente de producción de electrones.

La espectroscopia de dispersión de energía (EDS), es una técnica de microanálisis químico la cual está acoplada regularmente a un microscopio electrónico de barrido. El haz de electrones producido con el microscopio, interactúa con los átomos del material localizados en un área de un par de micras sobre la superficie del material, a raíz de esto se generan rayos-x cuya energía depende de los átomos que los produce. La intensidad de los rayos-x es proporcional a la fracción de masa de la muestra que representa la cantidad de ese elemento en la misma. Los rayos-x provenientes de la muestra se detectan con un espectrofotómetro el cual los convierte en pulsos eléctricos proporcionales a las energías características de los rayos-x. El cálculo de la fracción de masa de la muestra que representa cierto elemento en el espécimen, se realiza al comparando la intensidad de los rayos-x provenientes del elemento, con los estándares de materiales con una composición química conocida y que involucran el elemento en cuestión.

Al interaccionar el haz de electrones con los átomos del material cada uno de estos puede llegar a perder electrones de sus capas internas K o L, con lo cual quedan en un estado energético extremadamente inestable. Si la vacancia ocurre en cualquier orbital por debajo de la capa de valencia, se dará un rearrreglo inmediato de todos los electrones situados en orbitales que estén por encima del orbital donde se dio la vacancia. Los electrones de los orbitales superiores irán cayendo a los orbitales inferiores en forma de cascada hasta llenar los huecos en los orbitales inferiores. Este proceso se ilustra en la figura 20, donde se muestra un proceso que causa la emisión de fotones fluorescentes secundarios. Las brechas energéticas entre los diferentes orbitales están dadas por las leyes de la mecánica cuántica. Esto es, el fotón emitido por la falta de un electrón en la capa cercana al núcleo tendrá una energía fija, que dependerá solamente del número de protones en el núcleo. Por lo que los

fotones emitidos por el núcleo corresponderán a rayos-x con una longitud de onda característica de cada elemento.

Si el electrón proviene de la capa K, entonces existe la probabilidad de que su vacancia sea ocupada por un electrón de la capa L_p, L_s o M. Los nombres que tendrían los fotones correspondientes a estas transiciones serían K_{α1}, K_{α2} y K_β respectivamente. Las energías de cualquiera de esas líneas por supuesto que son menores que la energía asociada a la radiación electrónica incidente causante de la ionización. En palabras mas simples, los rayos-x que provienen de los diferentes elementos en la superficie del material, se deben a que para cada elemento, se genera un hueco (vacancia electrónica) en alguna de sus capas electrónicas internas (capas K) el cual posteriormente es ocupado por un electrón de alguna capa mas externa, la diferencia de energía entre los dos estados electrónicos involucrados en el proceso se traduce en un fotón de rayos-x. De aquí que cada elemento emite rayos-x con cierta energía que los caracteriza, esto debido a la que cada elemento tiene una configuración electrónica diferente.

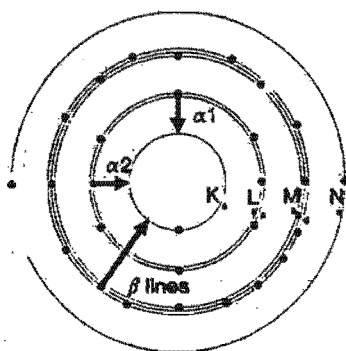


Figura 20. Esquema de capas electrónicas donde se muestra el proceso de decaimiento fluorescente de un átomo ionizado.

El detector de rayos-x mide la intensidad de los rayos-x emitidos en función de su energía, este gráfico presenta una serie de picos centrados en las energías características de los átomos que conforman el material, donde la intensidad relativa entre picos no representa la cantidad relativa entre elementos, sin embargo, la intensidad relativa para el mismo pico en diferentes espectros tomados en diferentes regiones sobre la superficie del material, si representa la cantidad relativa del elemento en función de la posición. Se pueden obtener perfiles de composición química en función de la posición a lo largo de una línea, esto gracias a que con el haz de electrones se puede barrer la muestra en cierta dirección y detectar los rayos-x provenientes del material en función de la posición del haz a lo largo de la línea.

Esta técnica es sensible para elementos cuyo número atómico esté entre el número atómico del berilio y el del uranio, y ello se debe a la existencia de una capa K. El límite de la detección está alrededor de (0.1%-2.0%) en peso del volumen analizado, esto depende del elemento y de la red huésped en la cual se encuentra.

Las restricciones en las dimensiones de la muestra dependen del microscopio electrónico que se emplee, por lo general se pueden acomodar muestras de hasta 200mm de diámetro en su sección transversal expuesta, aunque pueden llegar a ponerse muestras de hasta 300mm de diámetro, con ciertas restricciones de movimiento. Por lo regular las muestras se limitan a una superficie de 50mm de diámetro. Estas muestras deben ser químicamente estables a un vacío moderado de aproximadamente una presión de 2 Torr o menos.

Existe bibliografía especializada que trata sobre las técnicas de SEM y EDS, esta aborda detalladamente los factores involucrados al realizar el análisis de una superficie y expone de manera detallada las ventajas y limitaciones de las técnicas en función de los parámetros de las mismas [32, 33].

1.5.3 Difracción de Rayos-X

Los rayos-x es radiación electromagnética de longitud de onda en un intervalo de (0.01nm-10nm). El método convencional producirlos en el laboratorio es acelerando electrones en el vacío bajo potenciales que van de 30 kV a 80 kV, esto se logra por medio de un cátodo y un ánodo los cuales están aislados del medio ya que se encuentran en el interior de un tubo al cual se le hace vacío. El cátodo emite electrones los cuales son acelerados hacia el ánodo, cuando estos están próximos a él, son repelidos por los electrones de los átomos del mismo, lo cual les causa una desaceleración, y debido a que se debe preservar la energía, estos pierden su energía de la única manera posible, emitiendo radiación. El cátodo por lo general es un filamento de tungsteno que se calienta por medio de una fuente de voltaje de corriente alterna que va de 5 a 15 V. El ánodo regularmente es una pastilla hecha de diversos materiales, que se mantiene a cierta temperatura por medio de un sistema de enfriamiento basado en agua.

Lo último en generación de rayos-x en un laboratorio es por medio de una gran cantidad de capacitores en serie, los cuales se cargan, para después soltar la carga hacia el ánodo en un tiempo muy corto. Estos dispositivos de rayos-x pueden generar emisiones alrededor de 5000 angstroms para un intervalo de cientos de kV. Esta emisión, que es extremadamente intensa, solo dura un par de nanosegundos.

El Fenómeno de difracción

El fenómeno en el cual se basa la técnica de difracción de rayos-x es como su nombre lo indica, el de difracción de ondas electromagnéticas en particular para rayos-x. Éste es esencialmente un fenómeno de dispersión, y no involucra nuevas clases de interacción entre las ondas electromagnéticas y los átomos. Un haz difractado se puede definir como un haz compuesto por gran número de haces dispersados los cuales se refuerzan mutuamente, gracias a la interferencia constructiva que se da entre ellos. Esta interferencia netamente constructiva se da cuando la diferencia de fase entre los haces es cero o un número entero de longitudes de onda.

Para ilustrar la diferencia de fases entre dos haces de rayos-x, considérese la figura 21, en la parte superior se muestran un haz que viaja de izquierda a derecha, el cual está etiquetado por el número 1, supóngase a este haz polarizado en un plano, de tal forma que el vector de campo eléctrico E siempre se encuentra en el mismo plano. Imagínese al haz compuesto por dos partes iguales, las cuales están etiquetadas con los números 2 y 3, cada una con una amplitud de la mitad de la amplitud del haz 1. Se dice que estos dos rayos se encuentran en el mismo frente de onda AA^* y están completamente en fase, ya que el vector de campo eléctrico para ambos tiene la misma magnitud y dirección en ese instante, para cualquier punto a lo largo de la dirección de propagación de la onda.

Ahora, considérese un experimento imaginario mediante el cual al haz 3 se le permita seguir en línea recta, mientras que al haz 2 se le desvíe por algún medio, de tal forma se le haga seguir una trayectoria curva, como se muestra en la figura, antes de hacerlo coincidir de nuevo con el haz 3. Como resultado de esta desviación, se tendrá que en el frente de onda BB^* el vector de campo eléctrico del haz 2 tiene un valor máximo en ese instante, mientras que el del haz 3 tiene un valor de cero. Se dice entonces que los dos haces están fuera de fase por un cuarto de longitud de onda. Si se suman estos para formar un solo haz en ese instante, se tendrá que la forma del haz 1 es la que se muestra en la parte superior de la figura. Si se supone que cada uno de los haces 2 y 3 tienen una amplitud de 1 unidad, entonces la amplitud del haz 1 de la parte izquierda será de 2 unidades, mientras que en el de la derecha de 1.4 unidades, si se asume que E cambia de manera sinusoidal respecto a la posición.

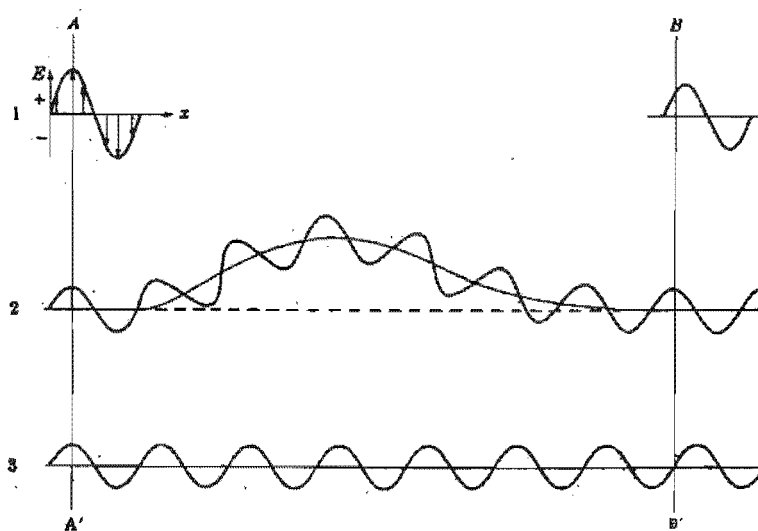


Figura 21. Diagrama esquemático que muestra la diferencia de fases entre dos haces idénticos de rayos-x. Con el vector de campo eléctrico E polarizado en un plano.

Tomando en cuenta el experimento anterior, se tiene que la diferencia en el camino recorrido por dos haces, es exactamente la diferencia de fases que se tiene en estos. Si la diferencia de caminos recorridos por los haces 2 y 3 hubiese sido de un cuarto de longitud de onda más de lo que fue, su diferencia de fases hubiese sido de una mitad de longitud de onda a partir de que estos se encuentran en el frente de onda BB^* . Esto originaría que los haces estén completamente fuera de fase, y se anularían entre ellos, ya que en cualquier punto sus vectores de campo eléctrico son opuestos en dirección y de la misma magnitud. Si la diferencia de camino recorrido hubiese sido de tres cuartos de longitud de onda más de lo que fue, los dos haces hubiesen estado desfasados exactamente por una longitud de onda, lo cual sería una situación indistinguible de la de que estén completamente en fase, ya que en los dos casos los dos haces interfieren formando un haz de una amplitud de 2 unidades. Por ello se concluye que dos haces están completamente en fase cuando sus caminos recorridos no difieran o si lo hacen sea en un número entero de longitudes de onda.

Cuando un cristal difracta la radiación de rayos-x que se le hace incidir, se hace notorio el hecho de la diferencia en los caminos recorridos por los diferentes haces que componen la

radiación. En figura 22 se ilustra la difracción de radiación de rayos-x por cierta sección de un cristal, donde sus átomos están arreglados en un conjunto de planos paralelos entre ellos, con una distancia fija d' entre ellos, y denotados por las letras A, B, C, D,... Se asume que la radiación está compuesta de haces perfectamente paralelos entre sí, que es perfectamente monocromática con longitud de onda λ e incide en el cristal formando un ángulo θ con los planos de átomos en consideración, a θ se le llama ángulo de Bragg.

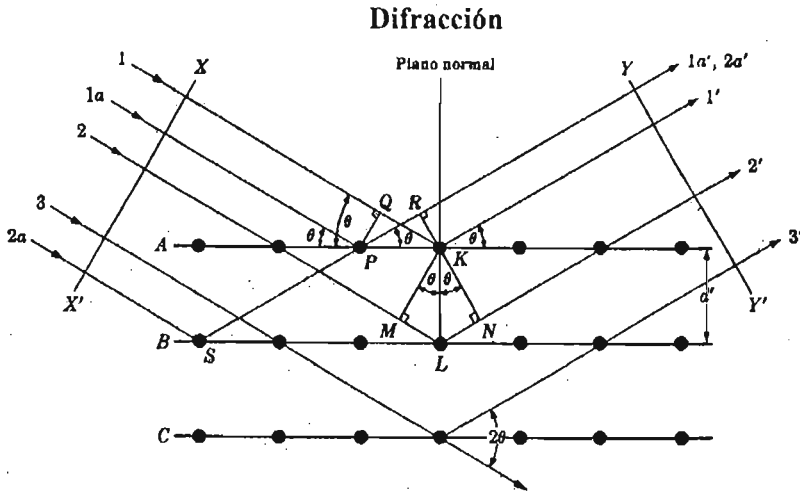


Figura 22. Diagrama que representa la difracción de radiación de rayos-x por cierta sección de un cristal.

Al hacer incidir rayos-x en un material cristalino los átomos dispersan la radiación en todas direcciones, en una de estas direcciones los haces dispersados estarán completamente en fase, originando que se refuercen entre ellos para formar el haz difractado. En el caso particular presentado en la figura 22 se muestra el único haz difractado, cuya dirección forma un ángulo θ respecto a los planos en cuestión, igual al ángulo θ de incidencia. En la figura se muestran varios rayos del frente de onda XX' , todos aquellos que sean dispersados por el plano A en la dirección que se muestra en la figura se encuentran en fase, ya que la diferencia en el camino recorrido por los rayos es cero, esto se puede ver al tomar dos de cualesquiera de estos rayos y calcular geoméricamente su diferencia en camino recorrido, tomando a los rayos 1 y 1^a se observa que estos son dispersados en todas direcciones por los átomos K y P respectivamente, solo en la dirección 1' y 1^a se puede notar de manera geométrica que la diferencia en camino recorrido es cero, ya que

$$QK - PR = PK\cos\theta - PK\cos\theta = 0$$

De manera similar para todos los rayos que son dispersados por el primer plano A en la dirección de 1', por lo que todos estos contribuyen a la formación de haz difractado. Esto es valido para todos los demás planos cuando se toman los rayos dispersados por el mismo plano. Falta ver cual sería la condición de refuerzo o difracción entre rayos que son dispersados en esta misma dirección pero por átomos en diferentes planos. Tomando a los rayos 1 y 2 como ejemplo y considerando que estos son dispersados por los átomos K y L respectivamente, el camino recorrido por cada uno de ellos está dado por $1K1'$ y $2L2'$ y su diferencia por

$$ML + LN = d' \sin\theta + d' \sin\theta.$$

Esta sería también la diferencia de camino de los rayos dispersados por los átomos S y P en esa dirección. Por lo que los rayos dispersados en la dirección l' por átomos en planos contiguos estarán en fase si y solo si la diferencia en camino recorrido por estos es igual a cero o un número entero de longitudes de onda

$$n\lambda = 2d' \sin\theta.$$

Esta relación fue formulada por Bragg y es conocida como la ley de Bragg. Esta establece la condición necesaria para que se lleve a cabo la difracción de un haz de rayos-x por un cristal. A n se le llama el orden de difracción y es igual al número de longitudes de onda que difieren en tamaño los caminos recorridos por dos rayos dispersados por átomos en planos adyacentes, n toma cualquier valor entero siendo consistente con el hecho de que el $\sin\theta$ debe ser menor a la unidad. Tomando en cuenta que todos los planos equidistan entre si por d' , se tiene que los rayos dispersados en la dirección l' , por átomos en planos no contiguos, estarán en fase, ya que la diferencia de camino recorrido entre ellos será un múltiplo entero de la diferencia de camino recorrido entre rayos dispersados por planos contiguos, esto es, si para dos haces dispersados por átomos en los planos A y B se tiene que la diferencia en camino recorrido es de una longitud de onda, entonces para dos haces dispersados por átomos en los planos A y C será de dos longitudes de onda, ya que la distancia que separa a los planos es $2d'$. En conclusión, todos los haces dispersados en la dirección l' por los átomos de todos los planos en cuestión, están en fase y formarán el haz difractado, cuyo frente de onda se representa en la figura por YY' .

Para valores fijos de λ y d' pueden existir diferentes ángulos de incidencia $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4 \dots$, que corresponderían a diferentes valores de n ($n_1, n_2, n_3, n_4 \dots$) para los cuales se cumpla la ley de Bragg. Por ello, a una serie de planos atómicos paralelos y equidistantes, contenidos en un material cristalino o policristalino que está siendo irradiado, se le puede asociar un espectro de difracción rayos-x, el cual estaría en función de la intensidad de la radiación difractada y el ángulo. En él se notarían los diferentes picos, correspondientes a los diferentes valores de θ y n .

Cuando no existe un arreglo periódico de los átomos en el material, sino que estos se encuentran ordenados de manera aleatoria, la relación entre las fases de los rayos dispersados por estos será también aleatoria. Esto es, la probabilidad de que la diferencia de camino recorrido tome valores entre cero y una longitud de onda, para dos rayos dispersados por dos átomos del material, es la misma. De aquí que no exista una interferencia constructiva de los rayos, que permita la formación del haz difractado en alguna dirección determinada, siendo la intensidad del haz dispersado en esa dirección simplemente la suma de las intensidades de todos los rayos que lo conforman. Si el haz estuviese conformado por N rayos, cada uno con una intensidad de A^2 , su intensidad estaría dada por NA^2 , mientras que un haz difractado compuesto por N rayos, cada uno de intensidad A^2 , tendría una intensidad de N^2A^2 , N veces mayor que la del haz resultante de un conjunto de átomos arreglados de manera no periódica.

El método de polvos

Como se dijo anteriormente, para que ocurra la difracción se debe satisfacer la ley de Bragg, la cual condiciona los valores entre λ y θ para que ocurra difracción en un cristal. Al hacer incidir radiación monocromática sobre el cristal, cualquier colocación arbitraria de un cristal no produce necesariamente un haz de rayos-x difractado. La técnica de difracción de rayos-x consiste en hacer variar continuamente el valor de λ o de θ mientras se irradia la muestra. El difractograma de rayos-x no es otra cosa mas que la curva de Intensidad dispersada vs 2θ . Y es respecto a 2θ y no a θ debido al arreglo geométrico entre la fuente de excitación, la muestra y el detector [34]. El difractograma de un material con cierta estructura cristalina, presentará varios picos centrados en los valores 2θ para los cuales se satisface la ley de Bragg por los diferentes conjuntos de planos existentes en el material. Existen tres formas establecidas en que pueden variarse los valores de λ y θ , lo cual da origen a tres métodos para obtener un espectro de difracción de rayos-x, el método a emplear depende de la muestra por estudiar.

Metodo de Laue. En este método se fija el cristal y el haz de rayos-x se hace incidir a un cierto ángulo fijo θ . De tal forma que el ángulo de Bragg para cada conjunto de planos con una distancia d entre ellos se encuentra haciendo variar la longitud de onda λ del haz de rayos-x incidente.

Método del cristal rotante. En este método el cristal es montado con uno de sus ejes, normal al haz de rayos-x monocromático. Se coloca una película fotográfica a su alrededor y el cristal se rota alrededor de esa dirección fija. Mientras el cristal rota, un conjunto particular de planos de la red tendrán, por un instante dado, el ángulo de Bragg correcto para que se lleve a cabo la difracción del haz de rayos-x monocromático incidente. Los haces difractados se localizarán sobre conos imaginarios cuyos ejes coinciden con el de rotación. El resultado es que los puntos sobre la película aparecen sobre líneas imaginarias horizontales. Como el cristal es rotado alrededor de un solo eje, el ángulo de Bragg no toma todos los posibles valores entre 0 y 90° para cada conjunto de planos. Por lo mismo no todos los conjuntos de planos producen difracción.

Método de polvos. En este método, se tiene que la muestra por examinar, que consiste en un polvo fino de material, se coloca frente a un haz monocromático de rayos-x. Cada partícula del polvo es un pequeño cristal orientado de manera aleatoria respecto al haz incidente. Por accidente es que, algunos de los cristales están orientados de tal forma que algún conjunto de planos será capaz de producir difracción. Por así decirlo, para algunos cristales puede ser que los planos sean los (100) y para otros los (101) según su orientación respecto al haz incidente.

Difracción en condiciones no lineales

Anteriormente se ha deducido la ley de Bragg respetando las siguientes consideraciones: 1) El haz incidente es estrictamente monocromático y los rayos que lo componen son perfectamente paralelos entre si, y 2) El ordenamiento regular de los centros dispersores es perfecto e infinito. Estas condiciones en la realidad es casi imposible que se presenten, por lo que es conveniente tomar en cuenta que el no tener estas condiciones afecta de manera directa el espectro de difracción de rayos-x.

El efecto que tiene en el espectro de difracción, el hecho de que el cristal tiene un tamaño finito, proporciona una manera de estimar el tamaño de grano dentro del material. Si antes se tenía que en un ordenamiento de centros dispersores perfecto, la condición necesaria para que se diera una interferencia 100% constructiva entre los rayos de la radiación incidente, era el tener un ángulo de incidencia respecto al plano en cuestión que satisficiera la ley de Bragg, ahora, con un cristal que tiene un tamaño finito, se tendrá que a ligeras desviaciones del haz incidente respecto a ese ángulo, se dará interferencia no destructiva entre los rayos que permitan al haz difractado tener una intensidad diferente de cero.

La condición para el refuerzo 100% constructivo entre ondas que se superponen, fue que la diferencia de camino óptico recorrido por las ondas, tuviese una magnitud exactamente de un número entero de λ . Suponiendo que el ángulo θ de la figura 22 es tal que, la diferencia en el camino óptico recorrido por los rayos dispersados por el primer y segundo plano sea solamente una fracción de λ , entonces estos rayos no se anularían entre si, tal y como se vio en la figura 21, formarían un haz de menor amplitud que el formado por los rayos cuando estos están completamente en fase, sin embargo; la interferencia destructiva se debe a los haces dispersados por planos más internos, por ilustrar, supóngase que la diferencia de camino óptico recorrido entre los haces difractados por el primer y segundo plano es de $(1/8)*\lambda$, bajo estas condiciones el haz proveniente del quinto plano se encuentra desfasado exactamente $(4/8)*\lambda$, respecto al dispersado por el primer plano, lo que equivale a un medio de λ , lo mismo para el que proviene del sexto plano con respecto al del segundo, al del séptimo con el tercero, y así sucesivamente, bajo estas condiciones se tiene que la interferencia entre estos haces sería netamente destructiva. Por lo que la interferencia destructiva o constructiva es una consecuencia de la periodicidad en el arreglo de átomos.

Anteriormente no se ha considerado el hecho de que en realidad la mayoría de los materiales que se sintetizan en laboratorio son de tamaño finito, policristalinos en su mayoría y cuentan con defectos en el arreglo periódico de sus átomos, bajo estas condiciones la difracción de los rayos-x por el material se dará de una manera no lineal. A continuación se verá la relación de estas características del material con la forma del espectro de difracción.

El cristal es de tamaño finito

Véase la figura 22, y supóngase que la diferencia de camino óptico entre los dos rayos difractados por los dos primeros planos del cristal difieren solo un poco de un número entero de longitudes de onda, entonces el plano que difracte un rayo que esté exactamente fuera de fase con el difractado por el primer plano se encuentra muy adentro del cristal. Si el cristal es muy pequeño de tal forma que este plano no existe, la cancelación completa de todos los rayos dispersados por los planos no se da. De aquí se sigue que hay una relación entre el número de planos que propicia la interferencia netamente destructiva y el tamaño del cristal.

Supóngase un cristal con espesor t , medido en una dirección perpendicular a un conjunto particular de planos difractores, como lo muestra la figura 23, y en esa dirección el cristal tiene $(m+1)$ planos. Tomando al ángulo θ como variable y llamando θ_B al ángulo el cuál

cumple exactamente con la ley de Bragg, se tiene que para valores particulares de λ y d se cumple $\lambda = 2d\text{sen}\theta_B$. En la misma figura (figura 23), los rayos A, D, ..., M forman exactamente este ángulo θ_B respecto a los planos difractores. Teniendo que el rayo D' -

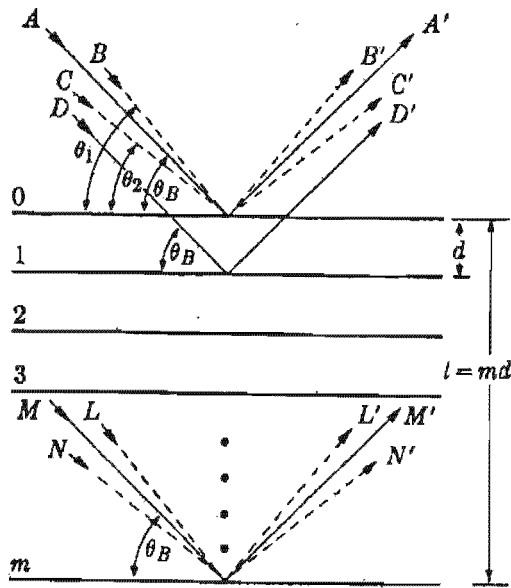


Figura 23. Diagrama que representa la difracción de radiación de rayos-x por cierta sección de un cristal de tamaño finito. En este diagrama se representa el efecto del tamaño del cristal en la difracción.

dispersado por el primer plano por debajo de la superficie, está exactamente una longitud de onda desfasado de A' y el rayo M', dispersado por el m-esimo plano debajo de la superficie, está m longitudes de onda fuera de fase respecto de A'. De aquí que, a un ángulo de difracción $2\theta_B$, los rayos A', D', ..., M' están completamente en fase y se unen para formar un haz difractado de máxima amplitud, esto es el haz de máxima intensidad, ya que la intensidad es proporcional al cuadrado de la amplitud.

Cuando se consideran rayos que están ligeramente desviados del ángulo θ_B , se tiene que la interferencia destructiva no se da completamente. Por ejemplo, considérese el rayo B, cuyo ángulo de incidencia θ_1 es ligeramente mayor que θ_B , de tal forma que el rayo L' dispersado por el m-esimo plano debajo de la superficie está fuera de fase $(m+1)$ longitudes de onda respecto de B', el rayo dispersado por el plano de la superficie. Esto significa, que a la mitad del cristal existe un plano que dispersará un rayo, de tal forma que la diferencia de fase de éste respecto al dispersado por el primer plano B' sea un múltiplo entero de 0.5λ . Cancelándose esos rayos uno con otro y de manera similar para cada par ordenado de planos que se obtenga de escoger uno de la primera mitad de planos y su correspondiente de la segunda mitad. Por lo que la intensidad del haz difractado a un ángulo $2\theta_1$ es cero. De manera análoga se puede encontrar un ángulo de incidencia θ_2 , ligeramente menor al ángulo θ_B , al cuál el rayo N' difractado por el m-esimo plano debajo de la superficie esté desfasado $(m-1)$ longitudes de onda con respecto al rayo C', dispersado por la superficie. Con lo que la intensidad del haz difractado a un ángulo $2\theta_2$ es cero. Por lo que la intensidad del haz difractado no es cero para ángulos cercanos a $2\theta_B$, siempre y cuando estén por debajo de

$2\theta_1$ y por arriba de $2\theta_2$. Entonces la gráfica de intensidad de difracción vs. 2θ tendrá la forma de la figura 24a y no la del caso hipotético en que ocurre solamente interferencia constructiva en el ángulo de Bragg, ver figura 24b.

El ancho del pico B en una curva de difracción se incrementa cuando el espesor del cristal disminuye. Usualmente se toma a la mitad del máximo de intensidad del pico, se mide en radianes. Como una burda aproximación de B, podemos tomar la mitad de la diferencia entre los ángulos extremos del pico, para los cuales la intensidad es cero,

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

Las ecuaciones para el camino óptico recorrido para estos ángulos están dadas por:

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

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

Restando ambas ecuaciones se tiene

$$2t(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) = \lambda,$$

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

Pero θ_1 y θ_2 son ambos muy cercanos a θ_B por lo que

$$\theta_B + \theta_B = 2\theta_B \text{ (aprox.)}$$

y

$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \frac{(\theta_1 - \theta_2)}{2} \text{ (aprox.)}$$

de aquí que

$$[2t(\theta_1 - \theta_2)/2][\cos\theta_B] = \lambda,$$

$$t = \lambda / B \cos\theta_B$$

Un tratamiento más exacto del problema nos da

$$t = (0.9\lambda) / (B \cos\theta_B),$$

A esta última ecuación se le conoce como la ecuación de Scherrer. Esta es usada para estimar el tamaño de partícula de pequeños cristales midiendo el ancho de los picos en el patrón de difracción. Por tener una idea del orden de magnitud de este efecto, si se suponen rayos-x con una $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$, una distancia entre planos de $d = 1.0 \text{ \AA}$ y un ángulo de incidencia del haz de rayos-x de $\theta = 35^\circ$, entonces se tendrá, que para un cristal con un diámetro promedio de un 1mm, el ancho de B debido solo al efecto de este pequeño cristal será de 1.65×10^{-7} radianes (0.034°), efecto muy pequeño para ser observado. Tomando en cuenta el espacio entre planos que se asumió, este cristal tiene aproximadamente 10^7 planos orientados en la misma dirección y equidistantes entre si. Sin embargo, si el diámetro promedio del cristal fuera de solamente 500 \AA , solo contendría 500 planos, y el ancho del

pico en el patrón de difracción, asociado a esta dirección, sería relativamente ancho, alrededor de 3.3×10^{-3} radianes (0.189°).

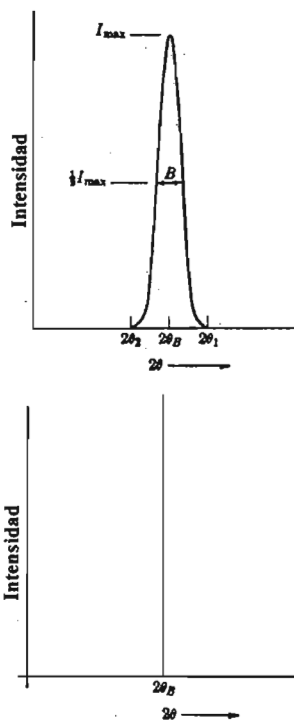


Figura 24. Diagrama que representa el efecto que tiene el tamaño de partícula en los picos del difractograma correspondiente.

Los rayos del haz no son paralelos

En cualquier fuente emisora de rayos-x que se tenga en la actualidad, en realidad se tiene que los rayos que componen el haz no son perfectamente paralelos entre si. Por lo que al hacer incidir esta radiación sobre el material se tendrán rayos semejantes a los rayos B y C mostrados en la figura 23. Lo cual contribuye al ensanchamiento de los picos en el espectro de difracción. Para minimizar este efecto se hace pasar el haz de rayos-x por un colimador antes de que este incida sobre la muestra, esto con el fin de alinear los rayos en forma paralela entre si. Cabe recalcar que no existe un colimador que alinee perfectamente en forma paralela los rayos de un haz que proviene de una fuente de rayos-x, la razón de esto esencialmente radica en la fuente de radiación, ya que la fuente emite radiación en todas las direcciones posibles.

El haz de rayos-x no es estrictamente monocromático

Nunca un haz de luz es estrictamente monocromático. En particular ningún haz de rayos-x lo es, el que generalmente se usa para irradiar la muestra, cuando se hace espectroscopia por difracción de rayos-x, es el asociado a la transición K_α , de la radiación característica del metal que se use como blanco. Sin embargo la K_α misma tiene un ancho de λ de aproximadamente 0.001\AA , y cuando la radiación incide en el material, este intervalo de longitudes de onda tendrá asociado un intervalo de ángulos de difracción, ya que cada valor de λ tiene un ángulo θ asociado a través de la ley de Bragg. Por lo tanto el hecho de irradiar la muestra con una radiación que no es perfectamente monocromática, contribuye al ensanchamiento de los picos en el espectro de difracción. Esto en términos de difracción, se tiene que para K_α centrado en $\lambda = 1.54\text{\AA}$ y un ancho de λ de 0.001\AA , la contribución por

este efecto al ancho del pico asociado a un ángulo $\theta = 45^\circ$, en el espectro de difracción, es de aproximadamente 0.08° . El ensanchamiento en las líneas del espectro de difracción es proporcional a $\tan\theta$, por lo que es más notorio conforme θ se aproxima a 90° .

Por lo general el material muestra es policristalino

Una de las imperfecciones que se asocia a un material es el hecho de ser policristalino. Muchos de los materiales muestra lo son en mayor o menor grado, esto es, se encuentran compuestos por pequeños cristalitas, con un cierto tamaño promedio (tamaño de grano) y diversas orientaciones relativas entre ellos. Por lo que un material policristalino, no tiene sus átomos arreglados en una red periódica perfectamente regular de uno a otro de sus extremos. Lo cual tiene efecto en el fenómeno de difracción. El tamaño de esos granos por lo regular va mas allá de 1000Å , y el ángulo de orientación relativa entre ellos varía desde un valor muy pequeño a lo más un grado, dependiendo del cristal. Si el ángulo está dado por ϕ , entonces, la difracción de un haz monocromático y compuesto por haces perfectamente paralelos ocurriría no solo para el ángulo de incidencia θ_B sino para todo ángulo entre θ_B y $\theta_B + \phi$. Lo cual se refleja como un ensanchamiento del pico en el espectro de difracción.

1.5.4 Técnica de espectroscopia IR

La instrumentación empleada en la detección de la radiación infrarroja es similar a la usada en los espectrofotómetros de ultravioleta y visible. Los espectrómetros de infrarrojo pueden ser de transformada de Fourier. Un diagrama esquemático de un espectrómetro de transformada de Fourier se muestra en la figura 25. La luz de una fuente de infrarrojo es colimada y enviada al divisor de haz de un interferómetro de Michelson. El haz es dividido, una parte de la luz se va a un espejo fijo y otra a un espejo en movimiento. Los haces reflejados se recombinan en el divisor de haz donde ocurre interferencia. El haz reconstruido es luego dirigido hacia la muestra y enfocado sobre el detector. El movimiento del espejo resulta en una señal en el detector que para una longitud de onda dada λ varía sinusoidalmente con una frecuencia

$$\omega = \frac{V_m}{\lambda} = V_m \bar{\nu}$$

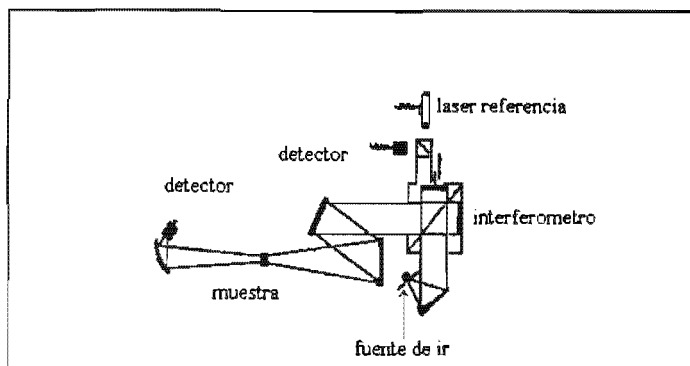


Figura 25. Espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier.

El haz de un láser, que también experimenta el mismo cambio de camino óptico que el haz de infrarrojo, sirve como referencia para la posición del espejo durante el barrido e inicia la

colección de datos puntuales de la señal del detector de infrarrojo a intervalos uniformes de recorrido del espejo. Los datos puntuales son digitalizados por un convertidor y almacenados en una computadora. El resultado es un interferograma, es decir un registro de las señales del detector de infrarrojo como función de la diferencia de camino (retardo) para los dos haces en el interferómetro. Los barridos del interferómetro son generalmente adquiridos de manera muy rápida. Datos de barridos subsecuentes pueden ser utilizados para mejorar la razón señal a ruido en el interferograma.

La operación matemática de transformada de Fourier es aplicada a este interferograma es:

$$S(\nu) = 2 \int_0^{\infty} I(x) \cos(2\pi \nu x) dx$$

donde x es el retardo. La transformada de Fourier convierte la señal, que es una función del retardo (es decir, el interferograma $I(x)$) a una señal como función de la frecuencia (el espectro $S(\nu)$).

La espectroscopia de transformada de Fourier ofrece ventajas potenciales comparada con la espectroscopia infrarroja de dispersión por rejilla, se consiguen razones señal ruido más altas y una más alta precisión en frecuencia, además de que la máxima resolución de los espectrómetros de transformada de Fourier comerciales se encuentra del orden de 0.06 a 2 cm^{-1} [9].

1.5.5 Técnica de espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es un efecto que tiene que ver con la dispersión de luz. *C.V Raman* descubrió que cuando un haz de radiación pasa a través de un medio transparente, la longitud de onda de una pequeña fracción del haz, dispersada por las moléculas del medio, difiere de la del haz incidente y además que los desplazamientos de longitud de onda dependen de la naturaleza química de las moléculas responsables de la dispersión. La teoría de la dispersión Raman demuestra que el fenómeno está relacionado con el mismo tipo de cambios vibracionales y rotacionales cuánticos que se producen en la absorción infrarroja y, por lo tanto, la diferencia de longitud de onda entre la radiación incidente y la dispersada corresponde a las longitudes de onda de la región del infrarrojo medio. La dispersión Raman aparece cuando los grados internos de libertad de átomo (o molécula) son excitados. En todas las espectroscopias existe un mecanismo mediante el cual la radiación interacciona con los niveles de energía moleculares. En Raman este mecanismo tiene su origen en el fenómeno general de la dispersión de la luz, en el que la radiación electromagnética interacciona con una nube electrónica pulsante y deformable. En el caso específico de dispersión vibracional Raman, esta interacción está modulada por las vibraciones moleculares [9, 35].

La Figura 26 ilustra de manera de diagrama el mecanismo de la espectroscopia Raman vía un diagrama de niveles de energía. Un fotón incidente de energía $h\nu_0$ interacciona con una molécula que posee niveles de energía vibracional ν_1, ν_2, \dots como se muestra. La mayor parte de la radiación incidente no cambia su energía. Una pequeña porción de energía, sin

embargo, es perdida en los niveles de energía mostrados, y aparece como $h(\nu_0 - \nu_1), h(\nu_0 - \nu_2), \dots$. Esta es la radiación Raman dispersada.

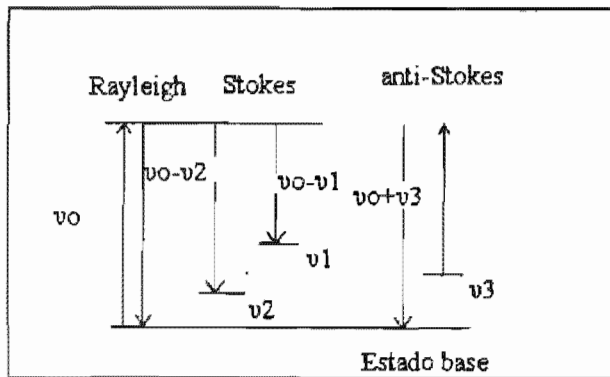


Figura 26. Diagrama de niveles de energía mostrando las transiciones básicas mostradas en la dispersión Raman desde niveles de energía $h\nu_0$, cuando se excita con una energía $h\nu_0$.

Si ν_1, ν_2, \dots están relativamente cercanos al estado base, a temperaturas ordinarias estos niveles tendrán una población significativa determinada por la distribución de Boltzmann. En este caso, moléculas en estados vibracionales excitados pueden interactuar con la radiación incidente y regresar al estado base. Esto resultará en energías observadas con valores de $h(\nu_0 + \nu_1), h(\nu_0 + \nu_2), \dots$. Los corrimientos hacia energías más bajas y más altas se conocen como dispersión Raman Stokes y anti-Stokes, respectivamente.

Supongamos que el campo eléctrico incidente asociado con la radiación está representado por

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu t$$

donde E es la intensidad dependiente del tiempo, E_0 es la amplitud máxima y ν es la frecuencia. Este campo induce un dipolo μ , de tal que

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t$$

la constante de proporcionalidad α se conoce como la polarizabilidad. La teoría clásica establece que la radiación total viene dada por

$$I = \frac{16\pi^4}{3c^3} \nu^4 \mu_0^2$$

donde μ_0 es la amplitud de μ . Para este caso la radiación dispersada tiene la misma frecuencia que la incidente.

Si se supone que el cuerpo o material dispersor no es solo una esfera polarizable sino que tiene modos de vibración propios, modos normales descritos por

$$Q_k = Q_k^0 \cos 2\pi\nu_k t$$

Estas oscilaciones pueden afectar la polarizabilidad, y este efecto puede describirse como

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k^0} \right) Q_k + \text{términos de mayor orden}$$

Multiplicando por E da

$$\alpha E = \mu = \alpha_0 E + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k^0} \right) Q_k E$$

La expresión para μ se convierte ahora en

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + E_0 Q_k^0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) \cos 2\pi \nu t \cos 2\pi \nu_k t$$

Usando la identidad trigonométrica para el producto de dos cosenos, ésta ecuación se escribe como

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + E_0 Q_k^0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) [\cos 2\pi(\nu + \nu_k)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_k)t]$$

Los tres términos de esta ecuación representan los tres fenómenos principales observados en un experimento simple de espectroscopía Raman: el primer término es la dispersión elástica, conocida como la dispersión Rayleigh; el segundo término de frecuencia $\nu + \nu_k$, es la dispersión Raman anti-Stokes; y el tercero es la dispersión Raman Stokes. Esta última es siempre más intensa que la anti-Stokes [35].

Los espectros Raman se obtienen irradiando una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra con un espectrómetro adecuado el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo. A lo más, las intensidades de las líneas Raman son 0.001% de la intensidad de la fuente y en consecuencia su detección y medición resulta difícil. La información entre el espectro de dispersión Raman y el espectro de absorción de infrarrojo, para una especie determinada, a menudo suelen parecerse mucho entre sí, sin embargo, hay suficientes diferencias entre los tipos de grupos funcionales que son activos en el infrarrojo y los que lo son en Raman, como para que ambas técnicas no resulten competitivas, sino más bien complementarias. Para resolver algunos problemas el infrarrojo es una técnica superior, sin embargo, para otros, Raman proporciona espectros más útiles [35].

Referencias. Capítulo 1.

- ¹Agladze, N. I., Popova, M. N., Koreiba, M. A., Malkin, B. Z., and Pekurovskii, V. R. (1993), *Zh.Eksp.Theor.Fiz.* 104, 4171.
- ²J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice Hall, Inc., 1971.
- ³de Mello Donegá, C. M., Meijerink, A., and Blasse, G. (1994), *J. Lumines.* 62, 189.
- ⁴Lorenzo A., Bausá L. E., and García-Solé J. (1995-I) *Phys. Rev. B*, Vol. 51, Nº 23.
- ⁵Groenink, J. A., and Blasse, G. (1980), *J. Sol. St. Chem.* 32, 9.
- ⁶Kafka, J. D., Watts, M. L., and Pieterse, J. W. J. (1992), *J. Quant. Electr.* 28, 2151.
- ⁷Sarace, J.C., Kaiser, R.H., Whelan, J.M., and Leite, R.C. (1965) *Phys. Rev.* 137, A623.
- ⁸Blasse G and Grabmaier B.C., *Luminescent Materials*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg Germany (1994).
- ⁹Herzberg, G.M. *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, N. J., (1945).
- ¹⁰Wilson, E. B. Jr., Decius, J. C. Y CROSS, P. C. *Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw, New York, N. Y., (1955)
- ¹¹W. O'Mara, Seminar M-3 given at the 1994 SID Conference.
- ¹²L. E. Tannas, *Information Display* 2 (1994) 12.
- ¹³M. García-Hipólito, R. Martínez, O. Álvarez-Fregoso, E. Martínez, C. Falcony, *J. Luminescence* 0 (2001) 1.
- ¹⁴E. Pereyra-Perea, M. R. Estrada-Yañez and M.García, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) L7.
- ¹⁵M. García-Hipólito, C. Falcony, M.A. Aguilar-Frutis J. Azorín-Nieto, "Synthesis and characterization of luminescent $ZrO_2: Mn, Cl$ powders", *Applied Physics Letters*, 79, No. 25 (2001) 4369-4371.
- ¹⁶A. E. Esparza-García, M. García-Hipólito, M. A. Aguilar-Frutis, C. Falcony. "Cathodoluminescent and photoluminescent properties of Al_2O_3 powders doped with Eu" *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2001.
- ¹⁷A. Ortiz, C. Falcony, M. García, A. Sánchez, *J. Phys. D* 20 (1987) 670.
- ¹⁸A. Ortiz, M. García, C. Falcony, *Thin Solid Films* 207 (1991) 175.
- ¹⁹C. Falcony, A. Ortiz, J. M. Dominguez, M. H. Farias, L. Cota-Araiza, G. Soto, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 267.
- ²⁰C. Falcony, M. García, A. Ortiz, J. C. Alonso, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 1525.
- ²¹C. Falcony, M. García, A. Ortiz, O. Miranda, I. Gradilla, G. Soto, L. Cota-Araiza, M. H. Farias, J. C. Alonso, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2860.
- ²²A. Ortiz, C. Falcony, J. Hernández-A, M. García, J. C. Alonso, *Thin Solid Films* 293 (1997) 103.
- ²³J. Spitz & Viguie. French Patent 7038371 (1970), Japanese Patent 838457 (1971), US Patents 389031 (1974), 3880112 (1975), FRG Patent 2151809 (1974), Br. Patent 1362803 (1974).
- ²⁴J. W. S. Rayleigh. *The Theory of Sound*, 2. Dover Publications, New York, p. 344 (1945).
- ²⁵R. J. Lang. *J. Acoust Soc. Am* 34, 6 (1962).
- ²⁶E. L. Gershenzont & O. K. Eknadiosyants. *Sov. Phys Acoust* 10, 156 (1964).
- ²⁷J. C. Viguie & J. Spitz, *J. Electrochem. Soc.* 122, 585 (1975).
- ²⁸Langlet M., and Joubert J. C. in *Chemistry of Advanced Materials*, edited by C.N.R. Rao (Black Well Science, Oxford, England, 1993), p.55.
- ²⁹Proceedings of the First International Conference on The Science and Technology of Zirconia held at the Case Institute of Technology, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, June 16-18, 1980.
- ³⁰Gallagher, P. K, Gyorgy, E. M. *Thermal Analysis Vol I and II*. Basel, CH: Birkhäuser Verlag, pp. 113-118, 1980.
- ³¹Wendlandt, W. W. *Thermal Analysis*, 3rd ed. New York: John Wiley and Sons, 1988.
- ³²Goldstein J. I, Newbury D. E, Echlin P. E, Joy D. C, Fiori C. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. New York, Plenum Press (1981).
- ³³Amelinckx S, van Dyck D, van Landuyt J, and van Tendeloo. *Electron Microscopy (Principles and Fundamentals)*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), 1997.
- ³⁴Jens Als-Nielsen and Des McMorrow, *Elements of modern x-ray physics*, John Wiley and Sons, NY, USA (2001).
- ³⁵Ferraro J. R., Nakamoto K, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press (1994).

Capítulo dos

Condiciones experimentales, resultados y análisis de resultados.

2.1 Condiciones de preparación y caracterización

Cuando se fabrica un material, las propiedades con las que resulte generalmente están influenciadas de manera directa por: a) la técnica o proceso de preparación que se utilice, b) el valor para los parámetros de la técnica o proceso utilizado, y también, c) por los materiales de partida, es decir, materiales precursores.

La optimización de los parámetros de una técnica de preparación tiene la finalidad de obtener el material con la calidad requerida, la cual está dada por la aplicación que tendrá este material. En nuestro caso, para los polvos se requiere buena calidad en: a) Intensidad de emisión luminiscente, b) Eficiencia luminiscente, c) Uniformidad en tamaño y forma de partícula, d) Composición química, e) Estructura cristalina y f) Estabilidad química. Para las películas se requiere que tengan alta adherencia en el sustrato, que sean mecánicamente estables, libres de hoyos, uniformidad en composición química, altos valores en la intensidad de emisión y la eficiencia luminiscente, que se aproximen a la rugosidad requerida y presenten estabilidad con el tiempo y la temperatura.

En este trabajo la temperatura jugó un papel determinante, en el caso de los polvos la temperatura del tratamiento térmico posterior a la precipitación, y en el caso de películas la temperatura del sustrato. La concentración del ión Pr^{3+} , para ambos casos, influye en forma sobresaliente en las características generales que tendrá el material resultante.

2.1.1 Polvos. Detalles Experimentales.

El material en forma de polvo fue preparado por la técnica de co-precipitación seguida de un tratamiento térmico [1], este proceso ha sido utilizado con anterioridad para la preparación de polvo de ZrO_2 activado [2, 3]. En este caso la co-precipitación se asiste térmicamente (240°C).

En este trabajo, se obtuvo ZrO_2 y $\text{ZrO}_2:\text{Pr}^{3+}$ en polvo a partir de tres diferentes mezclas precursoras, 1) cloruros de circonio y praseodimio disueltos en etanol, 2) nitratos de circonio y praseodimio disueltos en etanol y 3) Nitratos de circonio y praseodimio disueltos en metanol, con 0.05 mol de cloruro o nitrato de circonio, según sea el caso, en cada solución. Las soluciones precursoras se obtuvieron a partir de los siguientes materiales precursores en forma de polvo: Oxidocloruro de circonio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Aldrich Chemical Co.) y Nitrato de circonio ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich Chemical Co.). El ión de praseodimio se incorporó agregando $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a la solución precursora en cantidades de 1 a 10% (a/o) en relación al contenido de Zr en la solución. Se obtuvo polvo de óxido de praseodimio a partir de cloruro de praseodimio en etanol a 0.05mol. Para moler el precipitado obtenido de la mezcla, para todos y cada uno de los polvos aquí preparados, se usó un mortero de ágata, con el fin de obtener un polvo fino, antes de someterlo a tratamiento térmico. El tratamiento térmico se hizo a diferentes temperaturas (T_T), en un intervalo de 350°C - 950°C , por 120min. Con el fin de identificar la reacción química en función de la temperatura, se monitoreó la evolución de la reacción química mediante TGA y DTA, durante la formación del material. Para estudiar la forma y tamaño de partícula así como composición química cuantitativa por espectroscopia de energía

dispersada EDS, se empleó un microscopio electrónico de barrido Leyca Cambridge Mo. Stereoscan 440 (SEM) equipado con un detector de rayos-x de ventana berilio. La estructura cristalina de los polvos se analizó mediante difracción de rayos-x (XRD), usando un difractómetro Siemens D-5000 con una radiación de 1.5426\AA proveniente de la radiación $K\alpha$ del Cu. Todos los espectros se tomaron de 2° hasta 70° con incrementos de 1° cada 30s. Para ZrO_2 , $ZrO_2: 0.53Pr^{3+}$ y Pr_2O_3 a partir de cloruros, se obtuvieron los espectros de absorción UV-VIS y los espectros raman, los primeros con un espectrofotómetro de reflectancia difusa Cary 1G, Varian, a una velocidad de escaneo de 600 nm/min, y los espectros raman se obtienen con un raman dispersivo Almega, Nicolet, cuyo láser tiene una longitud de onda de 532nm y una potencia de 150mW. Usando un espectrofotómetro de transformada de Fourier FTIR Nicolet 750 se realizó espectroscopia en el cercano y mediano infrarrojo para la circona y circona activada. Se obtuvieron espectros de excitación y emisión FL a temperatura ambiente, para la circona pura y activada, obtenida a partir de una solución precursora basada en cloruros. Estos espectros se registraron con un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS50B. Espectros de excitación y de emisión fotoluminiscentes (FL) de mayor resolución, a baja temperatura y temperatura ambiente, se obtuvieron mediante un arreglo óptico. Para los espectros de excitación se usó una lámpara de deuterio como fuente de luz, seleccionando la longitud de onda deseada, mediante un monocromador (Acton Research). La muestra se puso en un soporte móvil para ser alineada, procurando que, la emisión se recogiera perpendicular a la luz con la que se excitaba la muestra. Otro monocromador (Acton Research) se usó para analizar la emisión de la muestra, este se fijó en la longitud de onda de emisión deseada, acoplado a este último monocromador un tubo fotomultiplicador se encargaba de registrar la señal y pasarla a una computadora, donde era procesada. El arreglo óptico descrito presentó una resolución de 1nm. Los espectros de emisión FL se tomaron con el mismo arreglo utilizado para los de excitación, solo que como fuente de luz se utilizó luz de longitud de onda de 457.9nm y 514.9nm provenientes del láser de Ar. Los estudios de catodoluminiscencia (CL) para las muestras de circona y circona activada, se realizaron en una cámara aislada que tiene acoplado un cañón de electrones. La cámara se lleva al vacío (10^{-3} Torr.) y se bombardean las muestras con electrones bajo un voltaje de aceleración de 10kV, después se recolecta la luz emitida por las mismas con una fibra óptica, y se lleva a un espectrofluorímetro para ser analizada. El espectrofluorímetro utilizado fue un Perkin Elmer LS50B, la fuente de electrones fue proveída por Relion Industries y dispone de un voltaje de aceleración variable, entre 0 y 15KV.

2.1.2 Películas. Detalles Experimentales

El material en forma de película fue preparado por la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico, el proceso de pirólisis ha sido utilizado con anterioridad para la preparación de películas de ZrO_2 activadas con iones de tierras raras [4].

En este trabajo, se sinterizaron películas de ZrO_2 y $ZrO_2:Pr^{3+}$ de dimensiones de 1cm x 1.5cm sobre sustratos de vidrio pirex, esto a partir de cloruros de circonio y praseodimio disueltos en agua no-ionizada (18M Ω cm). El gas de arrastre usado fue aire filtrado a una razón de flujo de 8l/min. La solución precursora se obtuvo a partir de oxiclورو de circonio hidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, Aldrich Chemical Co.) en forma de polvo disuelto en agua no-

ionizada a 0.05 mol. El ión de praseodimio se incorporó agregando cloruro de praseodimio hidratado ($\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich Chemical Co.) a la solución precursora en cantidades de 1 a 16% (a/o) en relación al contenido de Zr en la solución. Se varió el valor de la temperatura del sustrato T_s entre 350 y 600°C. Para estudiar la morfología de la superficie, forma de crecimiento y espesor de la película, así como composición química cuantitativa por espectroscopia de energía dispersada EDS, se empleó un microscopio electrónico de barrido Leyca Cambridge Mo. Stereoscan 440 (SEM) equipado con un detector de rayos-x de ventana berilio. La estructura cristalina de las películas se analizó mediante difracción de rayos-x (XRD), usando un difractómetro Siemens D-5000 con una radiación de 1.5426Å proveniente de la radiación $K\alpha$ del Cu. Todos los espectros se tomaron de 2° hasta 70° con incrementos de 1° cada 30s. Se obtuvieron espectros de excitación y emisión FL a temperatura ambiente, para la circona pura y activada. Estos espectros se registraron con un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS55.

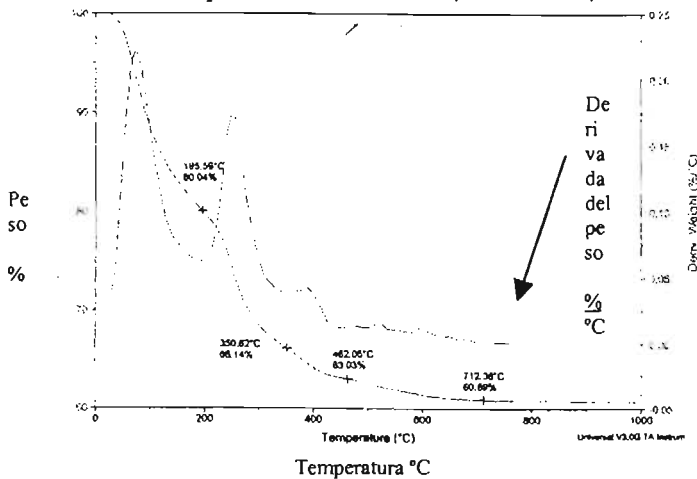
La síntesis del material se realizó en el departamento de Física de CINVESTAV-IPN, en uno de los laboratorios a cargo del Dr. Ciro Falcony Guajardo. La caracterización del material se realizó en su mayoría en el departamento de Física CINVESTAV, en los laboratorios de caracterización de materiales a cargo del Dr. Ciro Falcony Guajardo. Los estudios de fotoluminiscencia de alta resolución se realizaron en el Instituto de Física-UNAM, en un laboratorio a cargo de: Dr. Héctor Murrieta Sánchez, Dr. José M. Hernández y Dr. Enrique Camarillo. En las instalaciones del IIM-UNAM se realizaron los estudios de morfología superficial y parte de los estudios de composición química con el Dr. José Guzmán, así como parte de los de difracción de rayos-x con MC. Leticia Baños. Los estudios de reflectancia difusa se realizaron en el departamento de química de la UAM-Azcapotzalco en el laboratorio del Dr. Isaías Hernández.

2.2 Resultados y análisis de resultados.

2.2.1 Polvos.

2.2.1.1 Análisis Térmico. TGA y DTA.

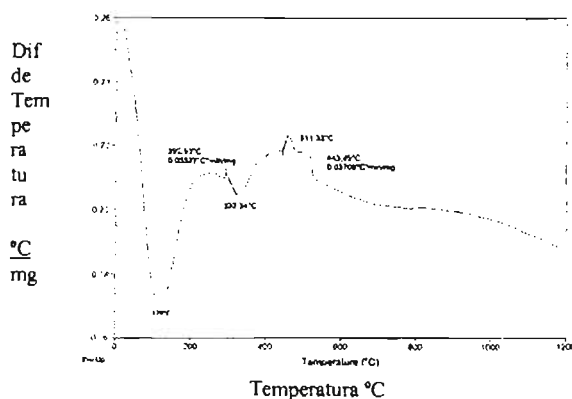
En la figura 1 se muestra la curva del análisis TGA que describe la formación de polvo de circonia pura a partir de polvo de oxicloriguro de circonio, donde este último se obtiene por co-precipitación asistida térmicamente a 240°C. En la curva se aprecia una pérdida de masa del 39.11%, en el transcurso de la pérdida del material, se observaron cuatro zonas con diferente pendiente, las que, apoyándose en los estudios de rayos-x hechos para el material en función de T_T aquí reportados (sección 4.2.1.4), se asocian a lo siguiente: la primera, que empieza alrededor de los 30°C y termina los 195.59°C, a la desorción de las moléculas de H_2O absorbidas por el material, la segunda, que va de 195.59°C a 350.62°C, al ordenamiento parcial del material, la tercera, de 350.62°C a 462.05°C, se da la pérdida de cloro y la aparición y crecimiento de la fase cúbica/tetragonal y monoclinica, y la cuarta, de 462.05°C a 712.36°C, al crecimiento de la fase monoclinica y desaparición de la fase cúbica/tetragonal.



La segunda curva representa la diferencial de la curva termogravimétrica.

Figura 1. Curva termogravimétrica para polvos de circonia no-activada. Condiciones de preparación: Cloruros en Etanol, 0.05mol. Condiciones de medición: Masa = 42.7880mg, Atmósfera de aire, Calentamiento = 10°C/min. La segunda curva representa la diferencial de la curva termogravimétrica.

En la figura 2 se muestra la curva obtenida por medio del análisis de DTA durante la formación de circonia pura, preparada a partir de oxicloriguro de circonio obtenido por co-precipitación asistida térmicamente a 240°C. Aquí se muestran varios picos asociados a reacciones endotérmicas, el primero de ellos, centrado alrededor de los 120°C se debe a la pérdida de vapor de agua. El que va de 260°C a 390°C se debe, a que el complejo formado por las sales oxicloriguradas en la solución son termo-hidrolizadas y descompuestas para formar circonia amorfa. Los picos exotérmicos por encima de los 400°C se deben a la cristalización de la circonia. Lo anterior concuerda con los estudios de XRD de la sección 4.2.1.4 y con los de TGA aquí reportados.



Los picos exotérmicos por encima de los 400°C se deben a la cristalización de la circonia. Lo anterior concuerda con los estudios de XRD de la sección 4.2.1.4 y con los de TGA aquí reportados.

Figura 2. Curva de análisis térmico diferencial para polvos de circonia. Condiciones de preparación: Cloruros en Etanol, 0.05mol. Condiciones de medición: Masa = 35.2000mg, Atmósfera de aire, Calentamiento = 10°C/min.

2.2.1.2 Morfología. SEM

La figura 3 muestra microfotografías del polvo de $ZrO_2:Pr^{3+}$ obtenido por co-precipitación a partir de una solución de cloruros de circonio y praseodimio, éstas en función del porcentaje de $PrCl_3 \cdot 6H_2O$ en la solución precursora. Se puede apreciar que la forma de partícula resulta ser muy irregular, independientemente de la concentración de praseodimio en la muestra, mostrando mayor uniformidad en su forma para bajas que para altas concentraciones del ión. En cuanto al tamaño promedio de partícula, sus valores van desde un par de micras hasta aproximadamente $100\mu m$, como se nota en la figura 3a y 3b para un porcentaje de $PrCl_3 \cdot 6H_2O$ del 1 y 3%. En estas predomina en número las partículas de un radio promedio menor a $50\mu m$. La superficie de las partículas se muestra prácticamente lisa, y sus lados afilados, encontrando en la superficie de algunas, mas no en la mayoría, la formación de pequeños agregados de material.

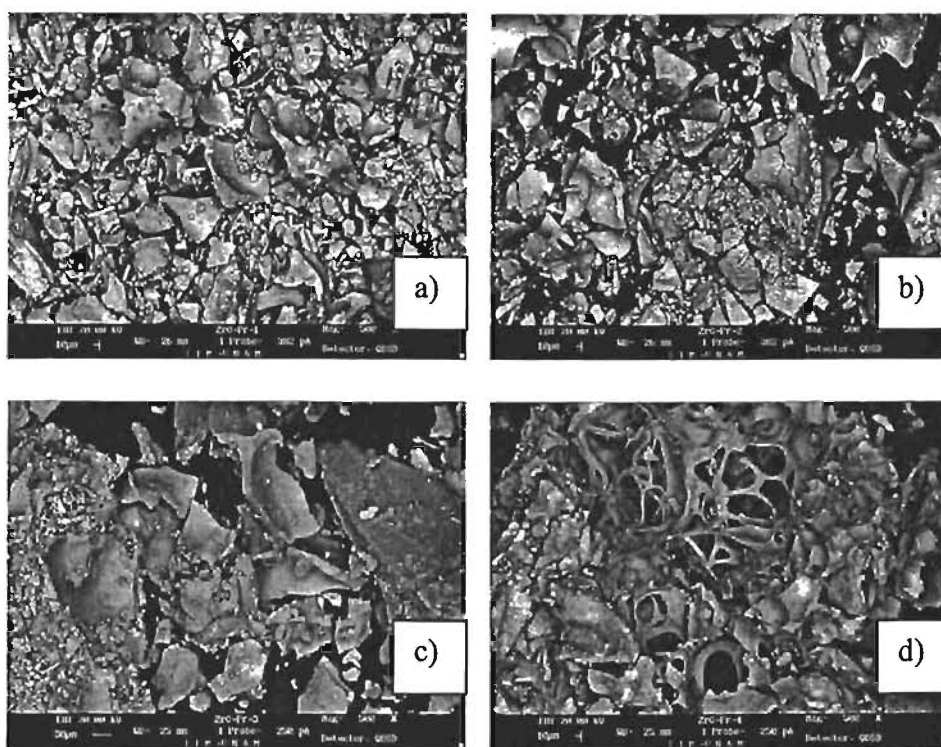


Figura 3. Microfotografía de polvos de zircona activada con praseodimio trivalente. Aquí se muestran los cambios en forma y tamaño de partícula en función del porcentaje de praseodimio en la solución precursora. a) 1%, b)3%, c)5% y d)10%.

Condiciones de preparación: Cloruros en Etanol, 0.05mol, T = $950^{\circ}C$, t = 120min.

En las figuras 3c y 3d para concentraciones del ión praseodimio superiores, se aprecia que el tamaño promedio de partícula aumenta considerablemente, estando la mayoría de estas formadas por pequeñas partículas unidas entre si, al parecer gracias al fenómeno de coalescencia, lo que confiere a la mayoría de las partículas una superficie rugosa y con alto grado de porosidad, y los lados en forma redondeada. También se manifiesta un nuevo tipo de crecimiento del material, el cual tiene una apariencia de cascarón en red, que se vuelve más notorio para altas concentraciones del ión, ver figura 3d.

Las microfotografías se tomaron a los polvos sin moler que resultan del tratamiento térmico posterior, a $950^{\circ}C$ por 120 minutos.

2.2.1.3 Composición química. EDS

En la tabla 1 se presenta la composición química de los polvos preparados con base en cloruros en etanol, en función de la concentración de praseodimio en la solución precursora. Esta tabla es un promedio de los resultados de EDS para tres diferentes zonas, los resultados para las diferentes zonas fueron muy semejantes, lo cual indica uniformidad en la composición química de los polvos a lo largo de todas las partículas que lo componen. En la tabla se aprecia un aumento en la concentración de praseodimio en la circona, conforme aumenta la concentración de praseodimio en la solución precursora. Del primer renglón de la tabla se nota que cuando se parte de una solución precursora sin PrCl_3 , se observa que se obtiene un material con una razón porcentual entre iones de circonio y oxígeno de aproximadamente 1 a 2, que se aproximan de manera satisfactoria a los contenidos de circonio y oxígeno necesarios para la formación de ZrO_2 . Dicha formación se corrobora con los estudios de estructura cristalina (sección 2.2.1.4). De la tabla 1 se aprecia que la circona tiene tendencia a ser rica en circonio conforme aumenta el porcentaje de PrCl_3 en la solución precursora, esto se deduce del aumento en el contenido de circonio. La existencia de circona en el material activado con praseodimio, se evidencia en los estudios de estructura cristalina (sección 2.2.1.4), los que indican la presencia de circona monoclinica/cúbica-tetragonal, aun y para altos contenidos de Pr. En la misma tabla 1, se tiene que el ión cloro se detecta solo en los polvos preparados a partir de soluciones con alto contenido de PrCl_3 (5% y 10%), lo cual parece indicar que los iones de cloro en el material están enlazados a iones de praseodimio. La presencia de iones de cloro a partir de 5% de PrCl_3 en la solución precursora coincide con la formación de un agregado cristalino de oxiclورو de praseodimio (ver sección 2.2.1.4). Se observa que para el 10% de PrCl_3 en la solución precursora, se observa un alto contenido de Pr, esto se atribuye a la formación de Pr_2O_3 en el material, que comienza a manifestarse a partir del 5% de PrCl_3 en la solución (ver estudios de estructura cristalina en la sección 2.2.1.4).

Tabla 1. Resultados de análisis de EDS para polvo de circona impurificada con praseodimio. El material se sintetizó por la técnica de Coprecipitación seguida de un Tratamiento Térmico. El tratamiento térmico fue de 950°C durante 120min. Los polvos se obtuvieron a partir de cloruros en etanol.

Concentración de PrCl_3 en la solución precursora (a/o)	Contenido de Oxígeno. a/o.	Contenido de Circonio. a/o	Contenido de Praseodimio. a/o	Contenido de Cloro. a/o	ZrO_x <x>
0	61.28	38.72	0.00	0.00	1.58
1	58.98	40.49	0.53	0.00	1.45
3	56.84	41.64	1.52	0.00	1.36
5	55.70	42.01	1.73	0.56	1.32
10	58.47	35.38	4.42	1.73	1.65

El análisis de EDS, para los polvos de óxido de praseodimio obtenidos a partir de cloruros, con un tratamiento térmico de $T_T = 950^\circ\text{C}$ y $t_T = 120\text{min}$, presenta una composición química de: 58.02% a/o de oxígeno, 19.54% a/o de cloro y 22.44% a/o de praseodimio. Lo cual está mas cercano a una razón iónica entre Pr y O de 2 a 5, que de 2 a 3 como se esperaría para la formación de Pr_2O_3 . Sin embargo, el análisis de absorción UV-VIS detecta la presencia de Pr_2O_3 con estructura hexagonal (P3m1) en el material, y difracción de rayos-x una estructura cristalina compuesta por al menos dos fases, entre ellas la de PrOCl con estructura tetragonal. Lo cual es consistente con los contenidos de oxígeno, praseodimio y cloro en el material.

La tabla 2 presenta la composición química para polvos de $\text{ZrO}_2:\text{Pr}^{3+}$ en función de T_T , provenientes de una solución precursora a base de cloruros, con una concentración fija de 3% a/o de $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se aprecia que la concentración de praseodimio en la circona es prácticamente la misma, independientemente de T_T . Se observa una disminución en el porcentaje de cloro, conforme T_T aumenta, hasta desaparecer o no ser detectado por lo menos con el alcance que tiene esta técnica. Conforme se incrementa T_T la razón porcentual entre los iones de oxígeno y circonio tiende cada vez mas a una razón 2 a 1, la cual correspondería a la estequiometría de la circona (ZrO_2). Los estudios de estructura cristalina (sección 2.2.1.4) corroboran esa tendencia.

Tabla 2. Resultados del análisis EDS para los polvos de circona dopada con de praseodimio, sinterizados mediante la técnica de Coprecipitación a diferentes valores de T_T . Los polvos se obtuvieron a partir de cloruros en etanol, a 3% (a/o) de $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la solución precursora.

Temperatura del tratamiento térmico. ($^\circ\text{C}$).	Contenido de Oxígeno. a/o.	Contenido de Circonio. a/o	Contenido de Praseodimio. a/o	Contenido de Cloro. a/o	ZrO_x $\langle x \rangle$
350	43.14	49.78	1.83	5.25	0.87
550	48.12	47.40	1.67	2.81	1.01
750	54.49	43.16	1.62	0.73	1.26
950	56.84	41.64	1.52	0.00	1.36

En la tabla 3 se presentan los resultados de composición química para dos series de polvos de circona activada con praseodimio trivalente, una de estas obtenida a partir de nitratos disueltos en etanol y la otra de nitratos en metanol. Para ambas series se observa que aumenta el porcentaje de praseodimio en el material y el porcentaje de circonio disminuye, conforme aumenta el porcentaje de nitrato de praseodimio en el material, sin embargo, solo en los polvos obtenidos a partir de metanol el porcentaje de nitrógeno permanece constante ante cambios en la concentración de nitrato de praseodimio en la solución precursora. En la misma tabla se aprecia que la composición química de estos polvos se aproxima satisfactoriamente a la composición química requerida para la formación de circona con

una estequiometría ZrO_2 , lo cual se corrobora con los estudios de difracción de rayos-x presentados en la sección 2.2.1.4.

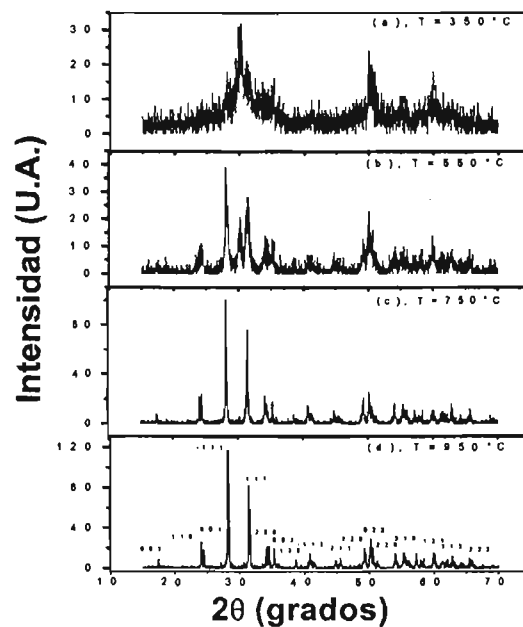
Tabla 3. Resultados de análisis de EDS para polvo de circona impurificada con praseodimio. El material se sintetizó por la técnica de Coprecipitación seguida de un Tratamiento Térmico. El tratamiento térmico fue de 950°C durante 120min. Los polvos se obtuvieron a partir de nitratos en etanol y metanol.

Concentración de $Pr(NO_3)_3$ en la solución precursora (a/o)	Contenido de Oxígeno. a/o.	Contenido de Circonio. a/o	Contenido de Praseodimio. a/o	Contenido de Nitrógeno. a/o	ZrO_x <x>
Nitratos en etanol.					
0	58.03	39.29	0.00	2.68	1.48
5	61.64	32.20	2.67	3.49	1.91
10	60.60	29.38	5.92	4.10	2.06
Nitratos en metanol.					
0	60.51	37.04	0.00	2.45	1.63
5	60.19	33.07	4.18	2.56	1.82
10	62.08	30.34	4.86	2.72	2.05

2.2.1.4 Estructura Cristalina. XRD

En la figura 4, se pueden apreciar los patrones de difracción de rayos-x para diferentes valores de T_T , en el caso del polvo de ZrO_2 que se obtuvo a partir de cloruros en etanol. Se nota que conforme aumenta T_T , el polvo pasa de un estado poco ordenado a uno policristalino, siendo los picos cada vez más intensos y volviéndose cada vez más angostos, lo que indica un incremento en la cristalinidad del material. A bajas temperaturas T_T , figura 4a, el material muestra picos anchos y de poca intensidad correspondientes a la fase cúbica-tetragonal (JCPDS 17-0923), lo que evidencia una cristalinidad pobre del material en esa fase. Para temperaturas intermedias, figura 4b, se aprecia la presencia de picos asociados con dos fases, cúbica-tetragonal y monoclinica (JCPDS 37-1484), ambos tipos de picos son de baja intensidad y pobremente definidos. Por último, para temperaturas superiores, figuras 4c y d, se puede decir que el material presenta solo la fase monoclinica. El pico centrado en $2\theta = 30^\circ$ característico de la fase cúbica-tetragonal correspondiente a los planos (101), decrece en intensidad conforme T_T aumenta, desapareciendo prácticamente cuando $T_T = 950^\circ\text{C}$, lo cual indica un incremento porcentual de la fase monoclinica respecto a la tetragonal.

La difracción debida a los planos (-111) y a los (111) en la fase monoclinica, siempre es más intensa que las otras, lo que indica una orientación preferencial en estas direcciones durante la formación del material. Los parámetros de red para la circonita a $T_T = 950^\circ\text{C}$, figura 4d, resultaron ser: $a = 5.3129\text{\AA}$, $b = 5.2125\text{\AA}$ y $c = 5.1471\text{\AA}$, con una distancia interplanar de: $d_{-111} = 3.1848\text{\AA}$ y $d_{111} = 2.8407\text{\AA}$, y un valor para el tamaño promedio de grano de 100nm, calculado con la fórmula de Debye-Scherrer ($d=0.9\lambda/B\cos\theta$) sobre los picos (111), (110), (-111) y (001).



ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Figura 4. Difractograma de polvos de circonita no-activada. Los espectros de difracción se muestra en función de la temperatura del tratamiento térmico, a) 350°C, b) 550°C, c) 750°C y d) 950°C. Un tiempo de tratamiento térmico de 120 minutos. Cloruros en Etanol, 0.05mol.

En la figura 5 se muestra, el patrón de difracción de rayos x, para el polvo de óxido de praseodimio, cuyo T_T fue 950°C durante $t_T = 120\text{min}$. El patrón de difracción indica que el material es policristalino y lo angosto e intenso de los picos muestra el alto grado de cristalinidad del material, con un tamaño promedio de grano cristalino de 63nm , obtenido mediante la fórmula de Debye-Scherrer sobre los tres primeros picos para 2θ entre 4° y 30° . El espectro se comparó con los ya existentes en el banco de datos para oxiclورو de praseodimio PrOCl y para el clorato de praseodimio hidratado $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, y el ajuste a estos patrones de difracción fue insuficiente, ya que los picos centrados en $2\theta=38.3^\circ$ y $2\theta=66.3^\circ$ que resultaron ser los de mayor intensidad para este caso, no concordaron con picos de los dos patrones antes mencionados. Sin embargo, el difractograma muestra la existencia de picos correspondientes a PrOCl tetragonal, en conjunto con otro agregado cristalino, que en este caso, tomando en consideración los estudios de reflectancia UV-VIS (sección 2.2.1.7), se asocia a la fase hexagonal $P3m1$ del Pr_2O_3 . Al menos los dos picos de mayor intensidad en el difractograma así como tres menos intensos, que no parecen coincidir con los de PrClO , se asocian a la estructura cristalina hexagonal del Pr_2O_3 , los valores de 2θ para estos son: 25.4° , 38.3° , 51.8° , 66.3° y 69° .

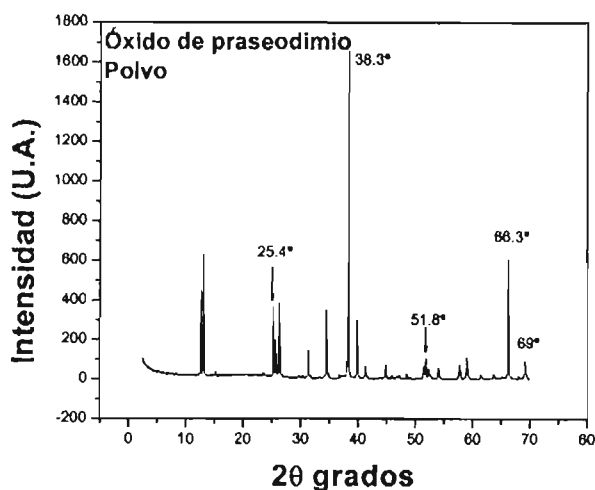


Figura 5. Difractograma del polvo de oxiclورو de praseodimio. En éste se puede apreciar un tipo de estructura cristalina, así como un alto grado de cristalinidad. Condiciones de preparación: $T_T = 950^\circ\text{C}$ y $t = 120\text{min}$, cloruro en etanol.

La cristalinidad del óxido de praseodimio se corrobora mediante SEM, con la siguiente microfotografía que fue tomada a este polvo, (ver figura 6).



Figura 6. Microfotografía del polvo de oxiclورو de praseodimio 3+. La figura muestra pequeños cristales, que indican una posible estructura cúbica/tetragonal.

La figura 7 muestra el espectro de difracción de rayos-x en función de la concentración de praseodimio, para el $ZrO_2:Pr^{3+}$ obtenido a partir de cloruros en etanol y recocido a $950^\circ C$ por 120 minutos. Aquí se aprecia la evolución de la estructura cristalina en función de la concentración de praseodimio. Con la incorporación del praseodimio en la circona surge una nueva fase, la cual coexiste con la monoclinica M ya expuesta anteriormente, dicha fase corresponde a la cúbica-tetragonal C-T de la circona. La razón porcentual entre fases varía conforme se incrementa la cantidad de $PrCl_3$ en la solución precursora, para una concentración del 1% se tiene una razón porcentual de fases M/C-T del 29.6%/70.4%, para un porcentaje del 3% la razón es del 17.3%/82.7%, para un porcentaje del 5%, la razón de fases M/C-T es de 45.8%/44.6% con un tamaño promedio de grano cristalino de 26nm y 27nm respectivamente y un 9.6% de óxido de praseodimio cristalino. Para un porcentaje de $PrCl_3$ del 10% se tiene que la razón M/C-T es del 29.3%/56.3% con un tamaño promedio de grano cristalino de 18nm/25nm y un 14.3% de óxido de praseodimio cristalino, con tamaño promedio de grano de 45nm.

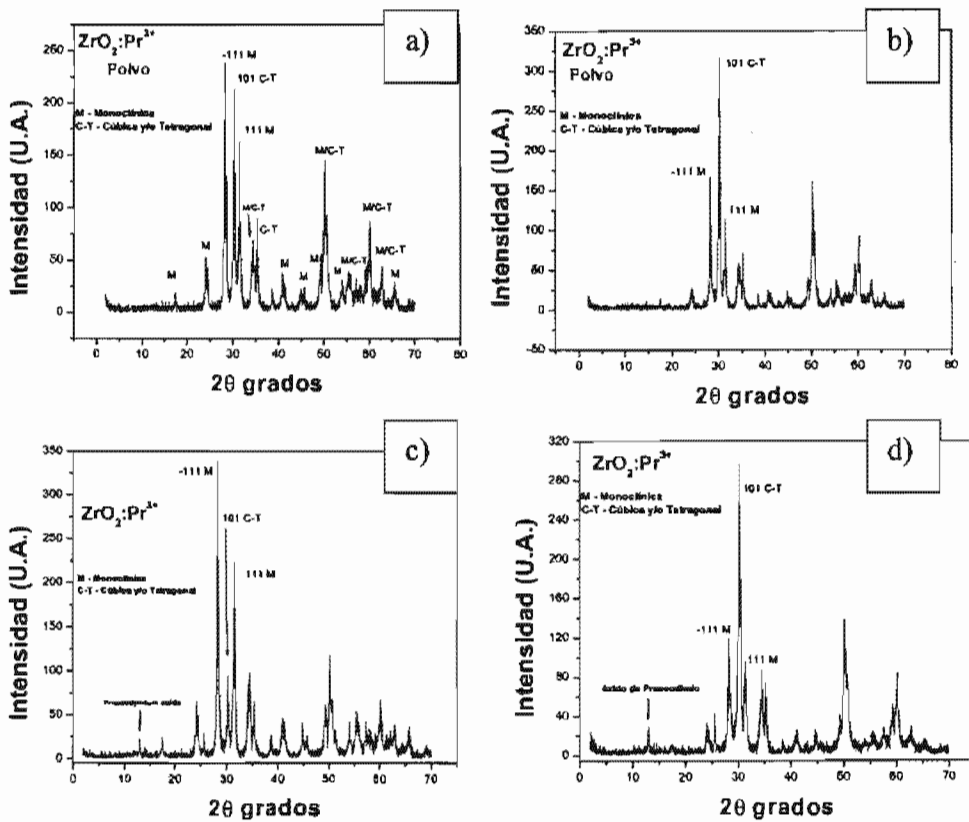


Figura 7. Difractogramas para polvos de circona activada con praseodimio trivalente. La figura muestra los cambios en la estructura cristalina conforme se incrementa el porcentaje de $PrCl_3$ en la solución precursora. a) 1%, b) 3%, c) 5% y d) 10%. Condiciones de preparación: Cloruros en etanol a 0.05mol, $T = 950^\circ C$ y $t = 120min$.

La estabilización de la fase cúbica-tetragonal de la circona con la incorporación del ión Pr^{3+} , aun y para porcentajes del 0.5 a/o de Pr^{3+} en el material (1% $PrCl_3$ en la solución precursora), donde se tiene una razón porcentual de fases M/C-T del 29.6%/70.4%, así como la no presencia de agregados de óxido u oxiclорuros de praseodimio, como se muestra por análisis Raman e IR, evidencia la incorporación del ión praseodimio en la

estructura de la circona. El posible mecanismo que origina la estabilización de la fase cúbica-tetragonal de la circona, en principio puede ser la sustitución de los iones de circonio por iones de praseodimio, lo que genera vacancias de oxígeno en la red para mantener la neutralidad de carga [5].

La razón de fases M/C-T, en función de la concentración de PrCl_3 en la solución precursora, decrece conforme se incrementa el valor de PrCl_3 , y varía su comportamiento al tener un crecimiento drástico para el valor de 5% (1.73 a/o de Pr^{3+} en el material), ello se relaciona con la aparición de un nuevo agregado en el material, que se manifiesta con un pico en $2\theta = 13^\circ$ en el difractograma (figura 7c), y que se asocia al óxido de praseodimio (figura 5). La formación de este agregado requiere de iones de praseodimio, lo cual durante la formación del material parece manifestarse como una disminución de los mismos en el proceso de incorporación de éstos en la red, contribuyendo en menor porcentaje a la estabilización de la fase cúbica-tetragonal. Se piensa que para concentraciones de PrCl_3 en la solución precursora mayores al 5%, la cantidad de iones de praseodimio por unidad de volumen en el precipitado aumenta, siendo esta suficiente como para originar la formación de óxido de praseodimio, como un agregado en el material. Para un porcentaje de praseodimio mayor, 4.42 a/o, se ve que la razón M/C-T decrece de nuevo, asociado al hecho de que los iones que se incorporan a la red se reparten en: 1) la formación de óxido de praseodimio y 2) la estabilización de la fase cúbica/tetragonal, lo que permite de nuevo el incremento del porcentaje de esta fase sobre la monoclinica, así como un crecimiento porcentual de óxido de praseodimio. La aparición del óxido de praseodimio en la circona se refleja también en el análisis de composición química por EDS (tabla 1), al no variar el porcentaje de iones de Zr en el material y aumentar el porcentaje de iones de praseodimio.

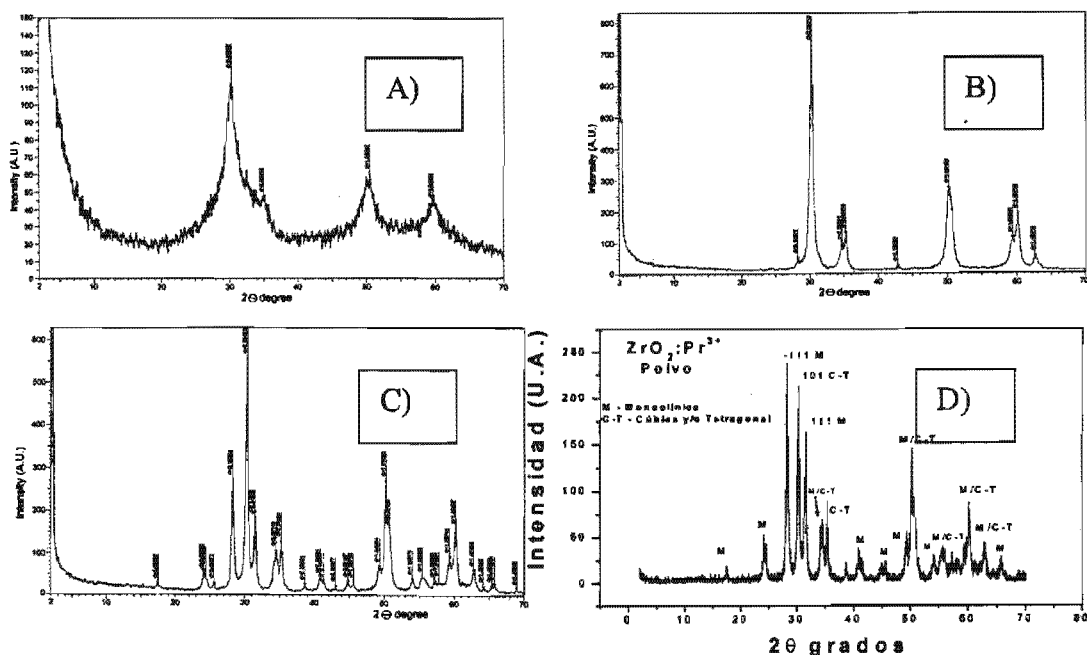


Figura 8. Espectro de difracción de rayos-X para polvo de circona activada con praseodimio trivalente en función de la temperatura del tratamiento térmico. A) 350°C, B) 550°C, C) 750°C y D) 950°C. Los polvos se prepararon a partir de una solución precursora en base a cloruros y con 1% de PrCl_3 en la solución precursora.

La figura 8 muestra el comportamiento de la estructura cristalina de la circona activada con 0.53 a/o de praseodimio trivalente, en función de la temperatura del tratamiento térmico. De esta se puede observar que el material es poco ordenado a una temperatura de 350°C, con preferencia a la estructura cúbica tetragonal, conforme se aumenta la temperatura el material cristaliza hasta alcanzar una estructura prácticamente tetragonal a los 550°C (figura 8b), para una temperatura mayor a los 550°C el material presenta una estructura compuesta por las fases cúbica-tetragonal/monoclínica, siendo mayor el porcentaje de la fase cúbica-tetragonal para ambas temperaturas de 750°C y 950°C. El hecho de tener una estructura cristalina prácticamente solo tetragonal a 550°C se asocia en principio a los iones de cloro en el material, los cuales podrían estar jugando un papel importante en la estabilización de la fase, por lo que la disminución del contenido de cloro a medida de que se aumenta la temperatura, da origen y propicia el crecimiento de la fase monoclínica.

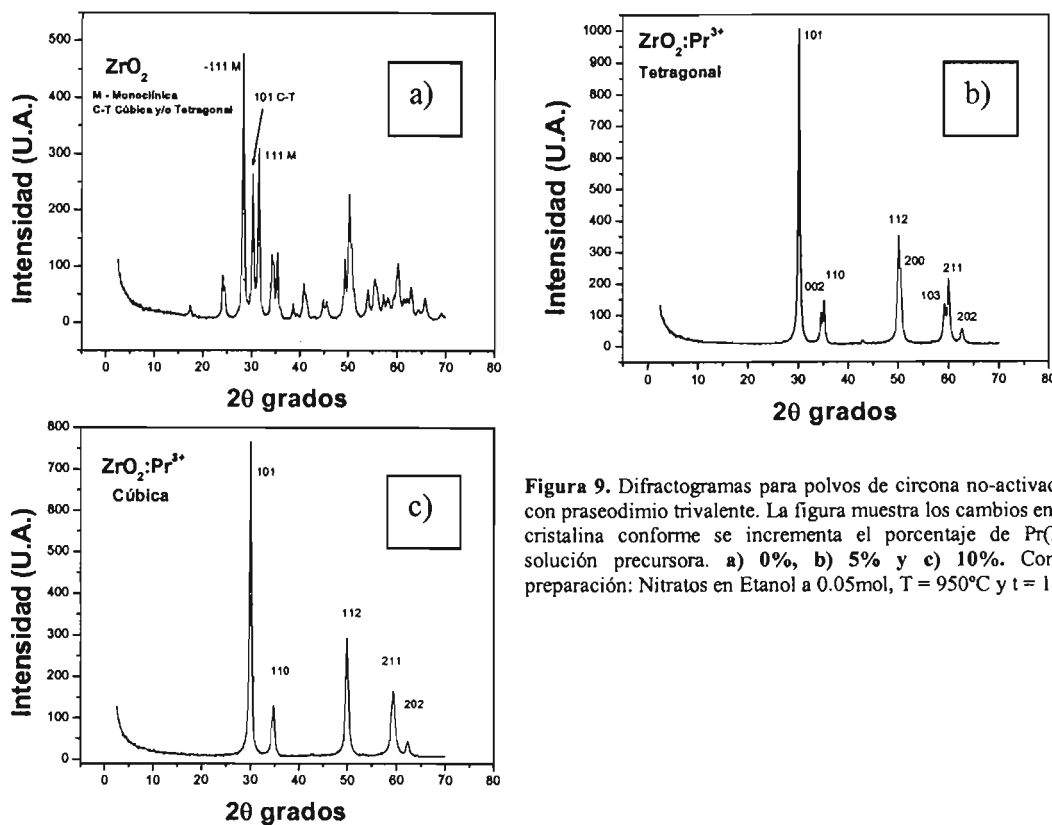


Figura 9. Difractogramas para polvos de circona no-activada y activada con praseodimio trivalente. La figura muestra los cambios en la estructura cristalina conforme se incrementa el porcentaje de $Pr(NO_3)_3$ en la solución precursora. a) 0%, b) 5% y c) 10%. Condiciones de preparación: Nitratos en Etanol a 0.05mol, $T = 950^\circ C$ y $t = 120min$.

En la figura 9 se tiene el espectro de difracción de rayos-x para los polvos de circona activada con praseodimio, obtenidos a partir de nitratos en etanol. En ésta se aprecia la evolución de la estructura cristalina de la circona en función de la concentración de praseodimio. En la figura 9a para la circona pura, se nota la coexistencia de ambas fases, monoclínica y tetragonal, predominando la fase tetragonal, lo que concuerda con la circona nanoestructurada, obtenida a partir de nitratos, de Liang et al [6], quienes reportan la evolución de la estructura cristalina del ZrO_2 nanoestructurado en función de T_T . Para el presente trabajo, la razón entre fases monoclínica/tetragonal (M/T) para la circona pura, es de 42.5%/57.5%. El espectro a bajos ángulos y también el hecho de estar todo el espectro como montado sobre una banda ancha que corre a lo largo de 2θ , indica que existe cierto

porcentaje de material que aun no ha cristalizado. De las figuras 9b,c se hace evidente que la incorporación del ión Pr^{3+} en ZrO_2 , permite la estabilización de su fase tetragonal para el 5 a/o de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la solución precursora y la estabilización de su fase cúbica para el 10 a/o del mismo. Se observa que la fase monoclinica desaparece por completo, al estabilizarse solo la fase tetragonal a partir de bajas concentraciones de PrCl_3 en la solución precursora, ver figura 9b. Se registra una expansión uniforme de la red tetragonal conforme se incrementa la concentración de praseodimio, esto en las direcciones perpendiculares a los planos (101), (112) y (202), mientras que en las direcciones perpendiculares a los planos (110) y (211) se da una expansión no uniforme. Esto se deduce del corrimiento hacia la izquierda, que presentan los picos de reflexión (101), (110), (112), (211) y (202) de la fase tetragonal, con un pequeño incremento en la anchura de los picos (110) y (211) [7]. La expansión trae como consecuencia la reorganización de los átomos y con ello la desaparición de los planos de reflexión (002), (200) y (103), para dar como resultado la fase cúbica de la circonita, con parámetro de red $a=4.212\text{\AA}$. La cristalinidad del material es buena para ambas concentraciones de praseodimio, ya que los espectros no muestran rastros de material amorfo. El tamaño promedio de grano cristalino es de 18nm para la circonita tetragonal y de 15nm para la circonita cúbica, los valores fueron obtenidos por la fórmula de Debye-Scherrer.

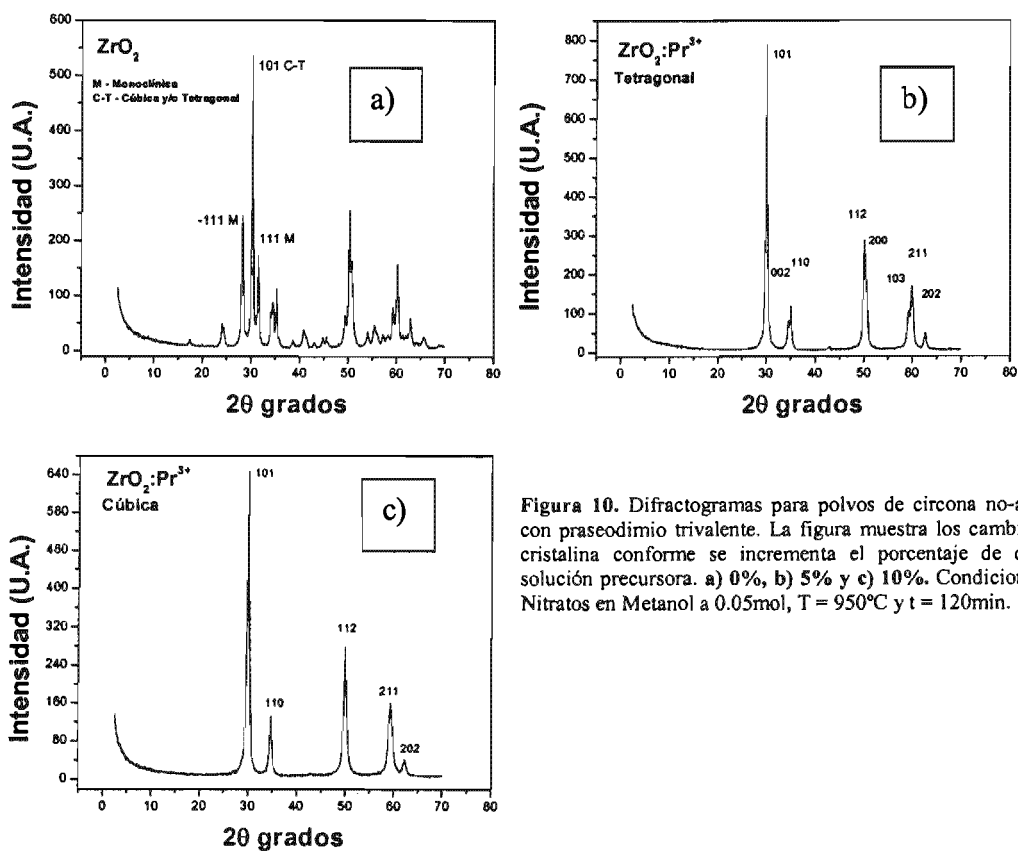


Figura 10. Difractogramas para polvos de circonita no-activada y activada con praseodimio trivalente. La figura muestra los cambios en la estructura cristalina conforme se incrementa el porcentaje de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ en la solución precursora. a) 0%, b) 5% y c) 10%. Condiciones de preparación: Nitratos en Metanol a 0.05mol, $T = 950^\circ\text{C}$ y $t = 120\text{min}$.

La figura 10 muestra el espectro de difracción de los polvos de circonita activada con praseodimio, en función del porcentaje de praseodimio. Los polvos se obtuvieron a partir de nitratos en metanol. La evolución en la estructura cristalina de los polvos es análoga, que para los polvos que se obtienen a partir de nitratos en etanol, solo que a diferencia de

aquellos, la razón de las fases M/T para la circona pura es drásticamente diferente, de 14.4%/85.6%, lo que al parecer indica que se alcanzará una estructura completamente monoclinica a temperaturas superiores a los 1200° [6], esta diferencia se puede asociar a la influencia de los C y H en la cinética de reacción, incluso, se podría manifestar la influencia de estos en la composición misma del precipitado. El tamaño promedio de grano cristalino para estos polvos es de 18nm para la circona tetragonal y de 14nm para la circona cúbica.

Bajo las mismas condiciones del tratamiento térmico, se tiene que para los polvos preparados a partir de nitratos se logran estabilizar tanto la fase tetragonal como la cúbica en función de la concentración de Pr^{3+} , obteniendo una circona estabilizada para cada una de las fases, con un tamaño promedio de grano de 18nm para la tetragonal y de 15nm para la cúbica. Mientras que, para polvos obtenidos a partir de cloruros se obtiene una circona parcialmente estabilizada en su fase cúbica-tetragonal. La obtención de la circona estabilizada en su fase tetragonal a partir de cloruros, se tiene cuando se parte de una solución con una concentración de 1% de PrCl_3 y un tratamiento térmico de 550°C durante 120min; Sin embargo, esta circona muestra inestabilidad química ante radiación electrónica, asociada al alto contenido de Cl y posiblemente de H proveniente del etanol. La fase monoclinica de la circona, bajo las estas condiciones de preparación, solo se logra a partir de una solución precursora en base a cloruros. Según lo reportado por Liang et al [6], para circona a partir de nitratos, la circona pura en su fase monoclinica se obtiene bajo tratamientos térmicos temperaturas superiores a los 950°C, alrededor de los 1200°C.

En ninguno de los difractogramas presentados en las figuras 9 y 10, aparecen picos que hagan referencia a la existencia de óxido de praseodimio cristalino en el material sinterizado a partir de nitratos, como sucede para $\text{ZrO}_2:\text{Pr}^{3+}$ a partir de cloruros, aún y cuando los contenidos de praseodimio en el material son mayores para los primeros, lo que parece indicar, que en la circona activada con praseodimio a partir de nitratos, el ión praseodimio se distribuye estadísticamente sustituyendo al ión circonio, y al igual que en la circona activada preparada con cloruros, se crean vacancias de oxígeno para conservar el material eléctricamente neutro [8]. Mientras que en los cloruros parte de los iones se agregan para formar óxido de praseodimio, y otra parte se incorporan en la circona para la estabilización de su fase cúbica/tetragonal.

2.2.1.5 Transmitancia en el NIR-MIR. IRS

En la figura 11 se muestra el espectro de transmisión en la región del mediano infrarrojo MIR, para la circona pura obtenida a partir de cloruros en etanol. Prácticamente a partir de 4000 cm^{-1} el espectro presenta cierta estructura, que se asocia a los modos de vibración de tensión simétrica y antisimétrica de moléculas de agua en el material, cuyas frecuencias en número de ondas son 3652 cm^{-1} y 3756 cm^{-1} respectivamente. La retención de humedad por parte del material se puede asociar a los grupos OH^- que pudieron haber quedado del material de partida (cloruros en etanol) sumado al hecho de la humedad que pudieron haber atrapado los pellets de CsI (usados en la preparación de la muestra). Posteriormente en el espectro, la intensidad de transmitancia empieza a crecer de nuevo en forma potencial con un exponente bajo hasta los 1470 cm^{-1} , presentando dos pequeños picos de absorción, a los 2354 cm^{-1} y 1618 cm^{-1} , el primero asociado a uno de los modos de vibración de tensión de las moléculas de dióxido de carbono CO_2 en la atmósfera, cuya frecuencia en número de onda ya reportada es 2349 cm^{-1} ; mientras que el segundo, se asocia al modo de vibración de flexión de la molécula de H_2O , cuya frecuencia reportada se sitúa en 1595 cm^{-1} . A partir de los 1470 cm^{-1} se presenta una banda ancha de absorción cuyo máximo se ubica 500 cm^{-1} , esta banda se asocia a la circona y habla de su baja energía fonónica. La estructura de esta banda se asocia en este caso a su estructura cristalina monoclinica, ya que para su estructura tetragonal no se presenta, como se verá mas adelante en la figura 14. Los picos que dan la estructura a la banda están ubicados en 755 , 500 , 450 y 414 cm^{-1} . El pico en 670 cm^{-1} se asocia al modo de vibración de flexión doblemente degenerado de la molécula de CO_2 . Centrándose en particular en el pico de 755 cm^{-1} , éste se asocia a un modo de vibración molecular en la estructura cristalina monoclinica de la circona, esto debido a que este solo aparece cuando se tiene presencia de estructura cristalina monoclinica en el material, así como al hecho de que se observa una disminución en su intensidad relativa, respecto al pico centrado en 500 cm^{-1} , conforme disminuye el porcentaje de esta fase cristalina. Lo anterior se concluye de la figura 12 donde se presenta el espectro de transmitancia para circona (a partir de cloruros) activada con Pr^{3+} a dos diferentes porcentajes de la fase monoclinica, siendo menor en 12a que en 12b, así como de la figura 14 donde la fase es completamente tetragonal y no aparece el pico. El resultado anterior concuerda con resultados obtenidos por Phillippi and Mazdiyasi para circona cúbica y monoclinica [10]. En la figura 12 se muestra el espectro de transmitancia para la circona activada con dos diferentes porcentajes de praseodimio trivalente, 13a = 0.50 a/o y 13b = 2.66 a/o. En ambos espectros aparecen dos modos de vibración centrados en 1389 cm^{-1} y 1490 cm^{-1} , los cuales no aparecen en la circona no-activada ni en el "óxido de praseodimio", por lo que en principio puede deberse a nuevos modos de vibración debido a la incorporación de los iones de Pr^{3+} en la matriz de circona, o tal vez, a la generación de un nuevo agregado que involucra a los iones de Zr^{4+} y Pr^{3+} , ya que ciertamente estos modos de vibración están relacionados con la incorporación de ambos iones en la síntesis del material (circona activada). Además, conforme se incrementa el porcentaje de praseodimio en el material, los picos correspondientes a estos modos de vibración se definen mejor en el espectro y aumentan su intensidad relativa respecto a la banda centrada en 500 cm^{-1} . Por otro lado, los estudios de XRD muestran que solo en la circona activada que se sinteriza mediante el uso cloruros (2.66 a/o de Pr^{3+}), aparece oxicluro de praseodimio (PrOCl) en su fase tetragonal. Al igual que el PrOCl , los modos de vibración 1389 cm^{-1} y 1490 cm^{-1} solo se presentan en circona activada a partir de

cloruros, por lo que podría pensarse que la presencia de oxiclورو de praseodimio puede ser la razón de la aparición de estos modos de vibración, sin embargo; el hecho de que el espectro de transmitancia para el "óxido de praseodimio" (figura 13), que contiene al menos 30% de oxiclورو de praseodimio (según resultados de estructura cristalina), no presente estos modos de vibración, descarta dicha posibilidad. De lo anterior se sigue que la presencia de los picos en 1389cm^{-1} y 1490cm^{-1} se asocia con la incorporación de iones de praseodimio en la red huésped.

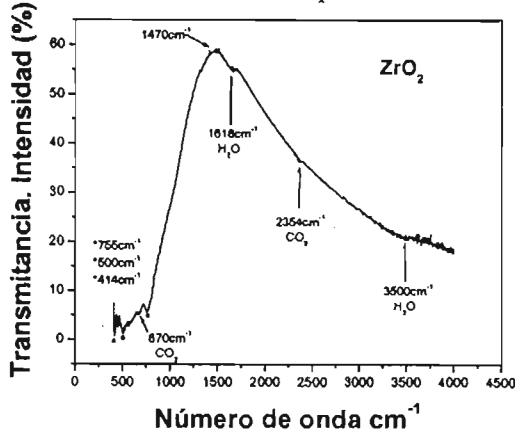


Figura 11. Espectro de transmisión en el IR medio (MIR) para circona no-activada, con estructura cristalina monoclinica. La banda ancha centrada en 600cm^{-1} evidencia la baja energía fonónica. Condiciones de preparación: Cloruros en etanol a 0.05mol , $T = 950^\circ\text{C}$ y $t = 120\text{min}$. Fase cristalina: Monoclinica, grano cristalino 100nm .

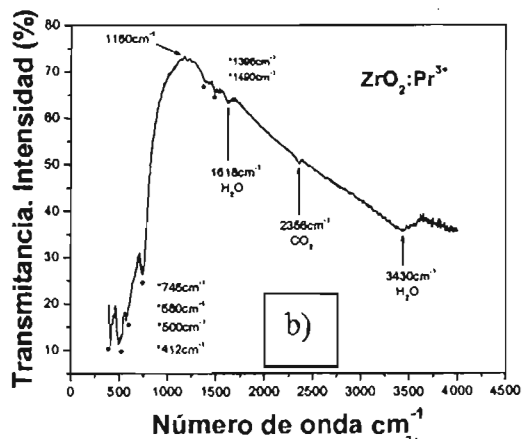
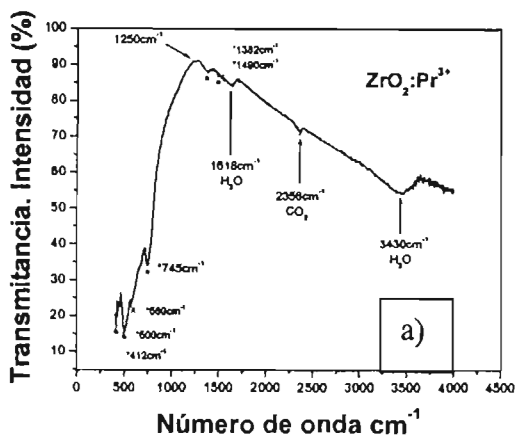


Figura 12. Espectro de transmisión en el IR medio (MIR) para circona activada con diferentes porcentajes de Pr^{3+} . Estructura cristalina compuesta por monoclinica y cubica/tetragonal. Porcentaje de PrCl_3 en la solución precursora a) 1% y b) 5%. El angostamiento de la banda ancha centrada en 500cm^{-1} evidencia la tendencia a la fase tetragonal. Condiciones de preparación: Cloruros en etanol a 0.05mol , $T = 950^\circ\text{C}$ y $t = 120\text{min}$. Estructura cristalina compuesta: a) ZrO_2 monoclinica 29.6%, ZrO_2 cubica/tetragonal 70.4%, b) ZrO_2 monoclinica 61.6%, cubica/tetragonal 38.4%.

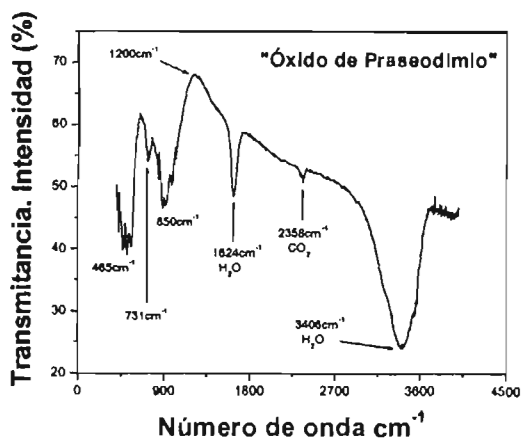


Figura 13. Espectro de transmisión en el IR medio (MIR) para óxido de praseodimio, con estructura cristalina. La banda ancha centrada en 850cm^{-1} evidencia la baja energía fonónica del material. La estructura de ésta banda infiere que un mismo tipo de molécula tiene diferentes alrededores. Condiciones de preparación: Cloruros en etanol a 0.05mol , $T = 950^\circ\text{C}$ y $t = 120\text{min}$. Fase cristalina compuesta: tetragonal 54.5% (oxiclورو de praseodimio) y cubica 45.5% (clorato de praseodimio hidratado).

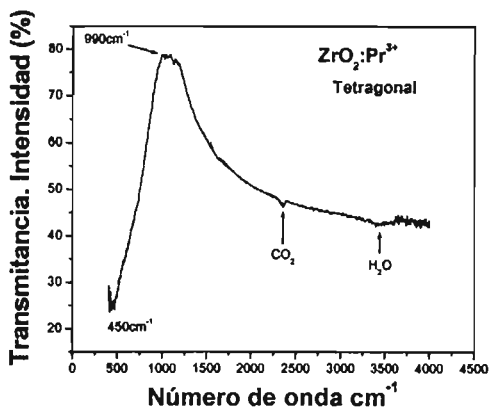


Figura 14. Espectro de transmitancia MIR para la circonita activada con Pr^{3+} . En este espectro se puede apreciar que solo se presenta una banda de absorción ancha centrada en 450cm^{-1} , lo que evidencia la baja energía fonónica de la circonita. Condiciones de preparación: Nitratos en metanol, $T = 950^\circ\text{C}$ y $t = 120\text{min}$, 5% de PrCl_3 en la solución precursora. Fase cristalina: Tetragonal.

En la figura 13 se muestra el espectro de transmisión del “óxido de praseodimio” preparado a partir de cloruros en etanol, en éste es más notorio los picos de absorción debidos a los modos de vibración de la molécula de H_2O , que en el de la circonita no activada, lo que indica que el grado de afinidad al agua es más alto, ya que ambos se sinterizaron y almacenaron bajo la misma atmósfera y la muestra se preparó bajo las mismas condiciones. El espectro muestra dos bandas anchas y un pico relativamente angosto, los cuales se asocian a tres diferentes modos de vibración. Las bandas están centradas en 850cm^{-1} y 465cm^{-1} , y el pico en 731cm^{-1} . Ambas bandas presentan estructura que se puede asociar al mismo fenómeno. Sin pérdida de generalidad, considerando la banda de 850cm^{-1} por tener más estructura, se puede asociar cada pico en la estructura a un mismo modo de vibración de algún tipo de enlace atómico, para átomos que se encuentran bajo la influencia de diferentes medios circundantes, lo que le confiere desfazamientos en su energía de resonancia para el mismo modo de vibración.

En los espectros de transmitancia para la circonita no-activada y activada, se nota que el comienzo de la banda centrada en 500cm^{-1} sufre un corrimiento a bajas energías mientras mayor sea la concentración de Pr^{3+} en el material, partiendo de 1470cm^{-1} para la circonita no activada hasta 1160cm^{-1} para la circonita con 2.66 a/o, figuras 11, y 12, lo cual parece que la incorporación del ión de praseodimio ayuda a definir el modo de vibración de 755cm^{-1} asociado a la circonita monoclinica, volviendo más angosto este pico. En primer análisis, éste fenómeno no muestra una relación, si es que la hay, con el tamaño de grano cristalino de la fase cúbica, así como con el porcentaje de ambas fases en el material.

2.2.1.6 Espectroscopía Raman.

Con el propósito de detectar la posible formación de óxido de praseodimio en la circona activada, partiendo de bajos porcentajes de PrCl_3 en la solución precursora, se hicieron estudios de espectroscopia raman para circona sin activar, óxido de praseodimio y circona activada provenientes de una solución en base a cloruros. Donde para la circona activada se parte de una solución con 1% de PrCl_3 (0.5 a/o de Pr^{3+} en el material).

En la figura 15 se muestra el espectro raman de la circona monoclinica no activada, ahí se indica la energía para los distintos modos de vibración del material, los cuales concuerdan de manera favorable con los ya reportados en la literatura para la circona monoclinica [10, 12], salvo por un pequeño corrimiento en el pico centrado en 314.19cm^{-1} . En la figura 16 se tiene el espectro raman para el óxido de praseodimio, en esta se puede notar que presenta seis frecuencias raman de las cuales dos de ellas son mucho mas intensas que las otras. Los valores de estas frecuencias son: 350.83cm^{-1} y 466.54cm^{-1} .

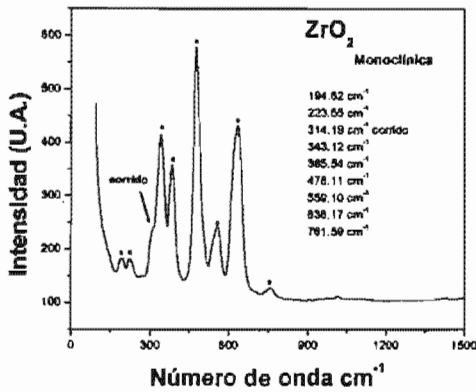


Figura 15. Espectro Raman para polvo de circona monoclinica obtenida a partir de cloruros.

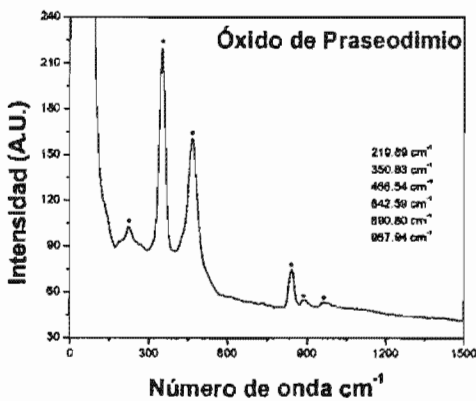


Figura 16. Espectro Raman para polvo de óxido de praseodimio obtenido a partir de cloruros.

En la figura 17 se tiene el espectro raman para $\text{ZrO}_2:0.5 \text{ a/o } \text{Pr}^{3+}$ (cloruros), este muestra múltiples picos en el intervalo de $190 \text{ a } 1500\text{cm}^{-1}$, los cuales se localizan en las diferentes energías que se indican en la figura. Todos los picos que presenta el espectro se asociaron con la estructura cristalina de la circona activada, la cual está compuesta por varias fases, en el caso particular para $\text{ZrO}_2:0.5 \text{ a/o } \text{Pr}^{3+}$ se compone por: un 29.6% de fase Monoclinica y 70.4 de fase cúbica-tetragonal según estudios de XRD presentados previamente. De las bandas del espectro, hay cuatro que sobresalen en intensidad sobre las otras, las que en

orden de mayor a menor intensidad son: 458.11cm^{-1} , 269.83cm^{-1} , 225.48cm^{-1} y 642.03cm^{-1} , éstas se asocian a modos de vibración de la fase cúbica-tetragonal de la circonita [10, 12, 13], lo cual está en acuerdo con el hecho de que el material tiene una estructura cristalina compuesta en su mayor porcentaje por una fase cúbica-tetragonal. Comparando las bandas que presenta el espectro raman del óxido de praseodimio con las del espectro para la circonita activada, se tiene que ninguna de estas coinciden, indicando que no se presenta aun un agregado de óxido de praseodimio en el material. Esto concuerda con lo propuesto anteriormente en los estudios de XRD (sección 2.2.1.4).

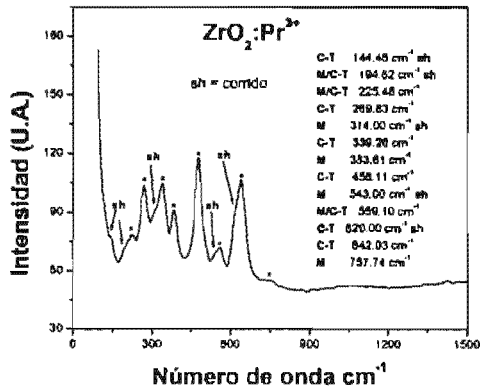


Figura 17. Espectro Raman para polvo de circonita activada con 0.5 a/o de Pr^{3+} , obtenidos a partir de cloruros.

2.2.1.7. Fotoluminiscencia y Reflectancia Difusa. UV-VIS.

La caracterización luminiscente de los polvos en este trabajo se enfocó en aquellos de mejor calidad en cuanto a que fueran químicamente estables bajo radiación fotónica y electrónica, y emitieran con mayor intensidad. Para ello se hizo un estudio de la intensidad luminiscente del pico de 615nm, que fue el mas alto en el espectro de emisión, en función de la temperatura del tratamiento térmico y de la concentración de PrCl_3 en el material. De este estudio se obtuvo que el material de mayor calidad fue la circona activada con 0.5 a/o de praseodimio trivalente y tratada térmicamente a 950°C durante 120 minutos, la cual presenta una estructura cristalina compuesta por varias fases: monoclinica/cúbica-tetragonal. Los resultados luminiscentes para polvos obtenidos a partir de nitratos fueron semejantes, sin embargo; la intensidad de emisión para los preparados con cloruros fue muy superior a la que presentan los preparados con nitratos. Por lo anterior se tiene que los polvos de mejor calidad se obtienen de una solución precursora con 1% de PrCl_3 (0.5 a/o de Pr^{3+} en el material) y tratados térmicamente a 950°C . La circona no-activada que se considera para el trabajo fue preparada a partir de cloruros y bajo el mismo procedimiento que se obtiene la circona activada. El espectro de emisión de la circona activada se muestra en la figura 18. En él se pueden apreciar emisiones características del ión Pr^{3+} , donde la mas intensa es la de 615nm seguida de la de 490nm, asociadas a las transiciones $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ y $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ respectivamente. La inserción en esta figura muestra el espectro de excitación para el pico en 615nm, en el que se observa un pico centrado en 294nm, el cual se asocia a la banda 4f5d del ión Pr^{3+} . En la figura 19 se muestra la gráfica: Intensidad de emisión en 615nm y 490nm VS Temperatura de tratamiento térmico, para polvo que se obtiene con una solución precursora a 1 a/o de PrCl_3 . Aquí se observa que al incrementar la temperatura del tratamiento térmico (T_T), el pico de 490nm decrece en intensidad y el de 615nm crece inicialmente, como se puede observar para las temperaturas de 350°C y 550°C , sin embargo, para $T_T = 750^\circ\text{C}$ se observa que disminuye, y para $T_T = 950^\circ\text{C}$ se observa un pequeño incremento en la intensidad de 615nm. Este hecho aunado a que los polvos procesados a $T_T \leq 750^\circ\text{C}$ son químicamente inestables bajo radiación electrónica, indujeron a tomar la temperatura de 950°C como la ideal, aún y cuando la intensidad del pico de 615nm es mayor en 550°C . Los cambios en la intensidad relativa de los picos centrados en 490nm y 645nm, dan origen a un cambio en el color de la emisión integrada que se aprecia por el ojo, siendo azul clara para 350°C , rozada a 550°C y tendiendo a rojo para temperaturas de 750°C y 950°C .

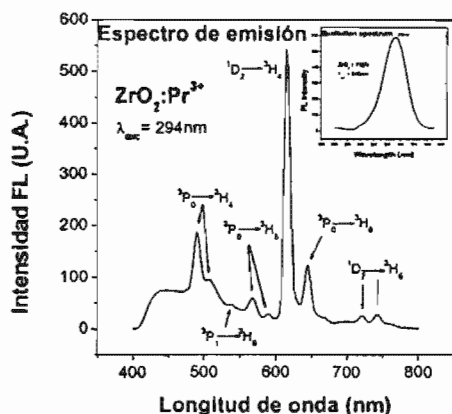


Figura 18. Espectro de emisión fotoluminiscente de los polvos de circona activada con praseodimio trivalente (0.5 a/o de Pr^{3+}). Insertado en la figura está el espectro de excitación para $\lambda_{emis} = 615\text{nm}$, asociado a la banda 4f5d del ión Pr^{3+} .

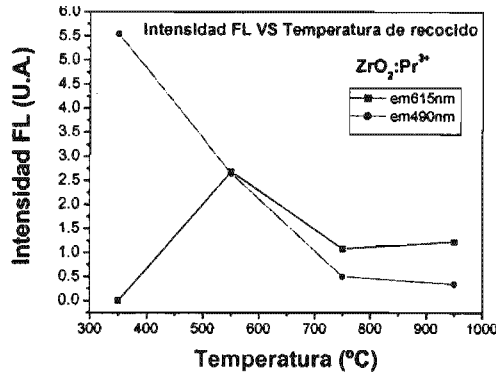


Figura 19. Intensidad fotoluminiscente de las emisiones centradas en 490nm y 615nm, correspondientes a $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ y $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ respectivamente, en función de la temperatura de tratamiento térmico.

En la figura 20 se muestra la intensidad luminiscente del pico de 615nm en función del porcentaje de PrCl_3 en la solución precursora, para dos diferentes series de polvos hechos en diferentes fechas y tratados térmicamente a 950°C . En cada una de las curvas la intensidad está normalizada a la intensidad de la emisión en 1 a/o PrCl_3 . De la figura se puede apreciar que el comportamiento de ambas curvas es muy semejante, lo cual habla de la reproducibilidad del material. Para ambos casos se observa que el máximo en intensidad de emisión del pico de 615nm se logra con 1 a/o de PrCl_3 en la solución precursora.

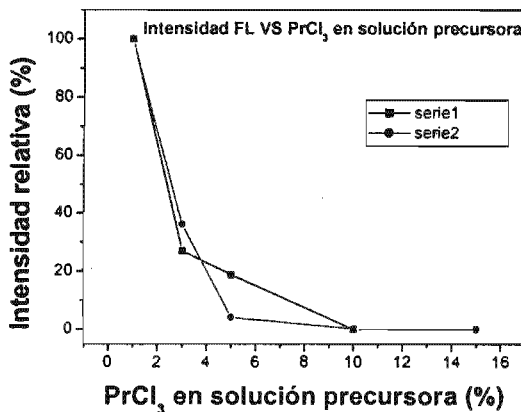


Figura 20. Intensidad fotoluminiscente de la emisión centrada en 615nm en función de la concentración de PrCl_3 en la solución precursora, para dos series de polvos preparados bajo las mismas condiciones.

Los cambios en la intensidad luminiscente respecto a la temperatura del tratamiento térmico (T_T) se asocian en parte a los cambios en la estructura cristalina de la circonita, y por otra parte a los iones provenientes de los materiales precursores que se quedan en el material. Por medio de los estudios de XRD VS T_T , y de EDS VS T_T , para el polvo proveniente de la solución precursora 1 a/o PrCl_3 , se observa que los polvos preparados a $T_T = 550^\circ\text{C}$ tienen una fase cristalina compuesta en mayor porcentaje por la fase cúbica/tetragonal, así como un mayor contenido de iones de Pr^{3+} en el material, que se piensa que están localizados en la circonita cúbica/tetragonal, originando la estabilización de esta fase. Lo anterior señala que la emisión intensa del pico de 615nm se debe a estos hechos, sin dejar a lado que para esta temperatura se observa contenido de Cl, el cual posiblemente podría estar asistiendo favorablemente el mecanismo de excitación o decaimiento [14]. Los rastros de iones provenientes de los materiales precursores se reflejan en la inestabilidad del material ante radiaciones electrónicas, al momento de tomar el espectro catodoluminiscente del material (sección 2.2.1.9).

El comportamiento de la intensidad luminiscente en función de la concentración de PrCl_3 en la solución precursora ($T_T = 950^\circ\text{C}$) se asocia con un fenómeno conocido como "Inhibición luminiscente por concentración" (quenching concentration) [15], para

aquellas concentraciones en las que aun no se ha formado una precipitación de óxido de praseodimio. Este fenómeno se debe al aumento de la probabilidad de que dos o mas iones óptico activos, en este caso iones de Pr^{3+} , estén suficientemente cerca para que interactúen unos con otros favoreciendo la disipación de la energía de excitación por procesos no radiativos.

La circona no-activada y tratada térmicamente a 950°C , muestra una emisión fotoluminiscente de color azul de una intensidad que se percibe a simple vista, cuando se excita con luz de $\lambda_{\text{excit}} = 270\text{nm}$ (Fig. 21). Esta emisión corresponde a una banda con un ancho aproximado de 120nm , centrada en 455nm . Insertado en la figura 21 se tiene el espectro de excitación correspondiente a la emisión de 455nm , éste presenta dos picos, uno en 270nm y el otro en 335nm (4.59 y 3.70eV respectivamente). La emisión por parte de la circona se ha asociado con anterioridad al decaimiento no-radiativo de un electrón, que fue excitado de la banda de valencia a la banda de conducción, a un sitio de recombinación luminiscente (LRS) seguido por un decaimiento radiativo a la banda de valencia. Donde el ancho de la banda de emisión indica la presencia de diferentes si-

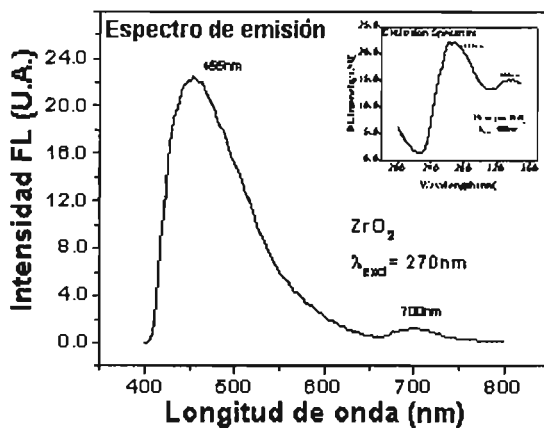


Figura 21. Espectro de emisión fotoluminiscente para ZrO_2 . La longitud de onda de excitación es de 270nm . Insertado en la figura está el espectro de excitación del material para una longitud de onda de emisión de 455nm .

tios de recombinación (o en todo caso, la existencia de una banda de recombinación centrada en 2.53eV) dentro de la banda de energías prohibidas de la red huésped [9]. Otros trabajos han asociado la emisión de la circona a la permanencia en el material procesado, de las impurezas provenientes de los materiales de partida, en particular de Ti, y se han hecho estudios del fenómeno para varios iones en ZrO_2 [13, 16]. Millers et all [17] han planteado que la emisión se debe al relajamiento de excitones atrapados (self-trapped excitons), lo cual daría una tercera posible justificación de la emisión. En nuestro caso observamos la misma emisión intrínseca por parte de la circona que reportan los autores antes citados [9, 13, 16, 17], sin embargo; los estudios de absorción UV-VIS del material para este trabajo, llevan a una discrepancia con estos modelos. La figura 22 muestra el espectro de absorción UV-VIS, obtenido a partir del espectro de reflectancia difusa usando la aproximación descrita por la ecuación 9 de la página 14 donde $\alpha \propto (1-R)^2 / 2R$, donde R es la cantidad de luz reflejada por la muestra ($I_{\text{muestra}}/I_{\text{referencia}}$), en la figura 22 también se muestra la gráfica asociada de Absorción óptica² * Energía del fotón² VS Energía del fotón ($\alpha^2 E^2$ VS E) para la circona no-activada donde aprovecha el comportamiento parabólico (carácter cuadrático) del coeficiente de absorción α en función de la diferencia de energías entre la banda de valencia y la banda de conducción (E_g), $\alpha(h\nu) = K*(h\nu - E_g)^{1/2}$ (K^* = constante de proporcionalidad) para transiciones banda a banda, esto solo para transiciones alrededor del valor mínimo (vertical) en el espacio k , correspondiente a una transición banda-

banda directa (absorption band edge). Por ello se puede considerar, en el gráfico $\alpha^2 E^2$ VS E , que la recta corta al eje de las energías en el valor aproximado asociado al gap del material [18]. El ancho de la banda de energías prohibidas (gap) determinado en este caso es de 5.05eV (Figura 22a), el cual es consistente con valores previamente reportados para el ZrO_2 . En la misma figura se observa la presencia de estados vecinos a la banda de conducción NBE (Near Band Edge) que se extiende hasta aproximadamente 4.0eV (310nm). Del espectro de excitación de la circona insertado en la figura 21 se tiene que las longitudes de onda que promueven de manera eficiente la emisión intrínseca de la circona en 455nm, se sitúan en 270nm y 335nm, sin embargo de la figura 22a, se observa que con luz de 270nm (4.59eV) se excita al electrón cuanto más a los estados vecinos a la banda de conducción, mientras que con luz de longitud de onda de 335nm (3.70eV) en principio no se tendría la energía suficiente para llevar al electrón a los estados vecinos. Lo anterior lleva a considerar la absorción por parte del material a partir de 400nm, como se aprecia del espectro de absorción (figura 22b), y con ello la existencia de estados vecinos a la banda de conducción hasta aproximadamente 3.1eV.

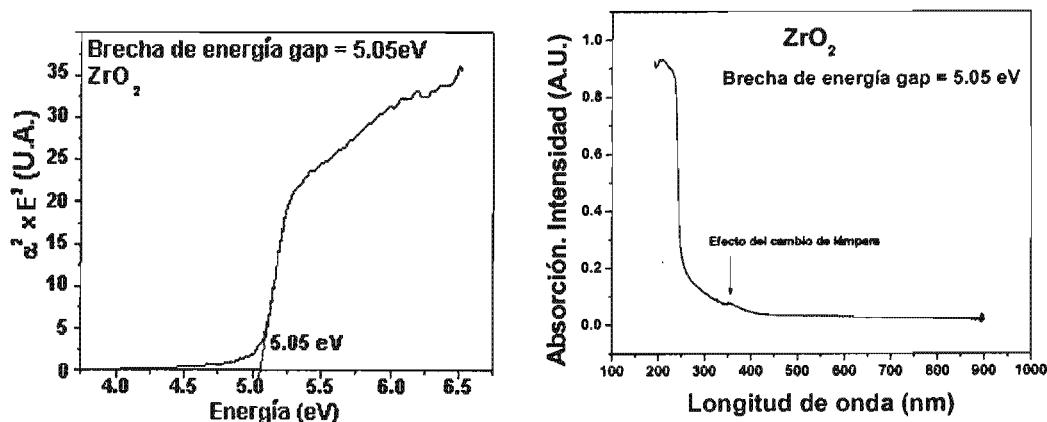


Figura 22. a) $[Absorción\ óptica]^2 [Energía\ del\ fotón]^2$ VS $[Energía\ del\ fotón]$ polvos de circona. La línea recta representa el mejor ajuste lineal para determinar el ancho de la banda de energías prohibidas. b) Espectro de absorción UV-VIS correspondiente.

Los resultados de absorción en el UV-VIS obtenidos (figura 22b) concuerdan con los reportados por Sarver para absorción UV-VIS de la circona [16]. Sarver prepara una circona libre de impurezas iónicas usando un proceso de síntesis que permite desalojar las impurezas iónicas que presentan los materiales de partida. El proceso de síntesis para los polvos en el presente trabajo tiene un efecto análogo al utilizado por Sarver, con lo que se explica la concordancia en los espectros de absorción UV-VIS para ambas circonas, y lo cual lleva a pensar en una posible analogía en el proceso de emisión, sin embargo; por otro lado, Sarver reporta su circona como una circona sin emisión, argumentando que la emisión se debe a la presencia de iones de Ti^{4+} en la red, apoyado en el hecho de la emisión de ésta cuando es activada con Ti^{4+} ($ZrO_2:0.0008Ti$), con lo cual asocia la emisión de la circona preparada sin el proceso de limpieza, a la incorporación de iones de Ti^{4+} provenientes de los materiales de partida, en nuestro caso la circona no contiene iones de Ti y si presenta emisión cuando se le excita con 270nm o 330nm, lo cual está en desacuerdo con Sarver aun y cuando los espectros de absorción UV-VIS de ambas circonas concuerden casi de manera exacta. En el segundo modelo, De la Rosa et al [9] plantean la existencia de una banda de recombinación en la banda de energías prohibidas de la circona, lo cual en principio debe manifestarse en el espectro de absorción UV-VIS del material. En el espectro UV-VIS de la circona (figura 22) no se muestran estados de energía permitidos agregados en el gap de la circona

alrededor de los 20000cm^{-1} (2.48eV) que evidencien la presencia de una banda de sitios de recombinación, que justifique la emisión de la circona en 490nm , como lo hace De la Rosa-Cruz, aun y cuando se observa el pequeño pico en 335nm (3.7eV). Ahora, se tiene que la emisión intrínseca de la circona tampoco se puede asociar a una luminiscencia de tipo cruzada, esto es, con la transición electrónica de alguna banda que esté por debajo de la banda de valencia hacia huecos en la banda de valencia, ya que tenemos que la banda mas cercana a la banda de valencia O2p es la banda O2s, y la distancia energética mas corta que se pudiera considerar entre estas dos bandas es del orden de 5eV (248nm) [19], lo cual es mucho mayor en energía que la emisión en 455nm , incluso considerando la reducción del ión $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{2+}$ la distancia de la banda Zr4d que se agregaría en la banda de valencia a la banda O2p sería de 5eV , ya que sobrepone a la banda O2s. Bajo la consideración hecha anteriormente de que la absorción por parte del material se toma a partir de 400nm , la recombinación de excitones atrapados (self-trapped excitons) como la posible justificación de la emisión en 455nm , sería de entre todas las presentadas hasta ahora la más viable, pero no del todo congruente con los resultados aquí mostrados. Desde nuestro punto de vista, una justificación que se apega mejor al fenómeno, es la existencia de estados localizados (deep levels), ya que a diferencia de cuando se tienen estos en semiconductores de banda estrecha, donde la energía de ionización de los mismos es muy pequeña en comparación con la del gap, en materiales con banda de energía prohibida amplia, como los óxidos, las transiciones asociadas con los estados localizados pueden resultar en la emisión de fotones en el intervalo del VIS-NIR. Lo anterior se justifica con el hecho de que un electrón en un estado localizado espacialmente, tiene una función de onda que se extiende hasta sus primeros vecinos, y por el principio de incertidumbre de Heisenberg, entonces tiene una gran incertidumbre en su momento cristalino $p = \hbar k$, de aquí que la energía del nivel localizado se extiende en un amplio intervalo de valores k . Lo que trae como consecuencia una transición directa del nivel de la impureza a un amplio intervalo de estados energéticos, sin participación fonónica, manifestándose como una banda ancha en el espectro de emisión, en nuestro caso centrada en 455nm y con ancho de aproximadamente 100nm .

Los argumentos expuestos anteriormente acerca de la emisión en 455nm para la circona, invitan a realizar un análisis más detallado en cuanto al mecanismo de excitación y decaimiento del material, lo cual se deja como trabajo a realizar en un futuro próximo.

La circona activada con praseodimio trivalente ($\text{ZrO}_2: 0.5 \text{ a/o Pr}^{3+}$) muestra una emisión rojo-naranja cuando es excitada con luz UV de 245nm y 294nm (figura 23). Las medidas de fotoluminiscencia muestran que la emisión por parte del material está compuesta por múltiples picos a lo largo de todo el espectro del visible, centradas en 490nm , 507.5nm , 536nm , 567.5nm , 590nm , 615nm , 645nm , 722.5nm y 742.5nm , asociadas con las siguientes transiciones dipolares eléctricas entre los niveles 4f del ión Pr^{3+} : $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ y $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$, respectivamente, cuyo carácter prohibido por paridad es removido por la influencia del campo cristalino. La máxima intensidad de emisión corresponde al pico centrado en 615nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$), independientemente si se excita con 245nm o con 294nm . La intensidad superior del pico de 615nm relativa a los picos de 490nm y 507.5nm , asociados a $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, indica preferencia de la transición $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ sobre la de $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, lo cual, como se muestra más adelante, se asocia en principio a que la mayoría de los electrones que se excitan a la banda de conducción o a la $4f5d$, alcanzan el nivel $^1\text{D}_2$ a través de la banda $4f5d$ de la circona sin pasar por los niveles $^3\text{P}_j$, esto está en acuerdo con el diagrama de configuración que presentan Savioni et al y

Aumüller et all [20; 21] para el ión Pr^{3+} en circona estabilizada con itrio (YSZ). El espectro de excitación para $\lambda_{\text{emis}} = 615\text{nm}$, insertado en la figura 23 a, presenta una banda de absorción ancha e intensa centrada en 294nm, la cual tiene ligeramente montada una banda de poca intensidad en 245nm, lo cual señala que la longitud de onda de 294nm es la más efectiva para activar la emisión de 615nm, como se puede notar en la figura 6. Para iones trivalentes de tierras raras con tendencia a volverse tetravalentes, como son el Pr^{3+} y el Tb^{3+} , la banda de absorción correspondiente a la transición $4f^3 \rightarrow 4f^2 5d$ del ión Pr^{3+} se observa con frecuencia en un intervalo del UV que va de 250nm a 340nm, su posición energética es altamente influenciada por: 1) variaciones del campo cristalino de la red [21], 2) variaciones del sitio espectroscópico que ocupa el ión Pr^{3+} en una misma red huésped [22] y 3) la presencia de vacancias de oxígeno en la red [23]. Incluso se han llegado a presentar dos componentes de 4f5d cuando el ión ocupa sitios espectroscópicos con inversión [21].

Según Aumüller et all [21] se puede establecer una correlación entre la posición energética de los niveles electrónicos y el tamaño del catión y por ende con la distancia entre iones oxígeno-metal. Monitoreando la posición energética de la banda 4f5d para iones de Pr^{3+} en los sitios C_2 y C_3/S_6 de las redes Gd_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Aumüller encuentra que al decrecer el tamaño del catión $\text{Gd} \rightarrow \text{Sc}$, la distancia O-Pr decrece, con lo cual el carácter covalente de los enlaces Pr crece, dando lugar a un campo cristalino mayor para ambos sitios. Dicho autor encuentra que para los iones de Pr^{3+} en sitios C_2 del Sc_2O_3 la banda 4f5d se presenta en 306nm. En el caso del Zr su tamaño y afinidad electrónica son muy similares a las del ión Sc, (Radio iónico: $\text{Zr} = 0.80$, $\text{Sc} = 0.81$, Electronegatividad: $\text{Zr} = 1.4$, $\text{Sc} = 1.3$), por lo que se espera que al incorporarse el ión praseodimio en ZrO_2 la distancia Pr-O sea semejante a la que se tiene en Sc_2O_3 , esperando un grado de covalencia semejante para los enlaces Pr, con ésto un campo cristalino similar para los iones de Pr^{3+} en los sitios C_2 del ZrO_2 . Dexpert-Ghys et all [24] aprovechan el carácter no degenerado de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ del ión Eu^{3+} para identificar la simetría de los sitios catiónicos en la circona estabilizada con itrio, ellos encuentran la existencia del sitio C_2 y consecuentemente la ocupación de este tipo de sitio por iones de Eu^{3+} . Por lo anterior y debido a la analogía del mecanismo de incorporación del ión Pr^{3+} en ZrO_2 con el del ion Eu^{3+} en ZrO_2 (Radio iónico: $\text{Pr} = 1.09$, $\text{Eu} = 1.12$, Electronegatividad: $\text{Pr} = 1.1$, $\text{Eu} = 1.0$), se tiene que la banda de 294nm que se presenta en el espectro de excitación para la circona activada, preparada en el presente trabajo, se asigna a la transición $4f^3 \rightarrow 4f^2 5d$ en los iones de Pr^{3+} que ocupan los sitios C_2 de la circona cúbica estabilizada con praseodimio. El pequeño hombro centrado en 245nm en la banda de absorción de 294nm (Fig. 23a), se asocia con transiciones banda a banda en la circona, su intensidad es relativamente muy débil comparada con la de 294nm, lo cual se refleja en la poca intensidad del espectro de emisión que se obtiene con ésta excitación (figura 23 b).

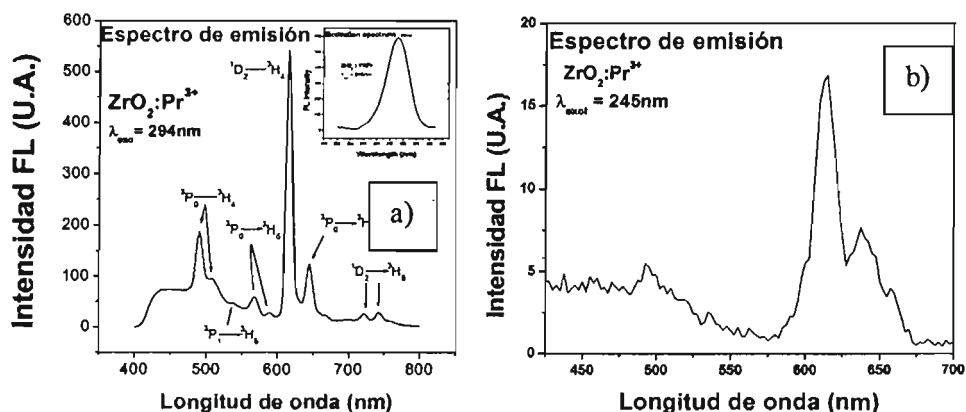


Figura 23. Espectro de emisión del $\text{ZrO}_2:0.05$ a/o cuando se le excita con: a) 294nm y b) 245nm.

De los espectros de emisión y excitación (figura 23) se observa que cuando se excita el material con 245nm o 294nm, el proceso por el cual decaen los electrones al estado base consta de dos caminos, uno, que es por el cual decae la mayor parte de los electrones, es la recombinación radiativa de los mismos a través de los niveles de energía del ión Pr^{3+} , y dos, mediante la red huésped. Este último se manifiesta con la emisión intrínseca de la circona para cualquiera de las dos longitudes de onda de excitación (245nm o 294nm). En el primer camino del proceso, el paso de los electrones excitados en la banda de conducción (245nm) a los niveles del praseodimio, se da presumiblemente a través de la banda 4f5d de la cual decaen de manera no-radiativa a los niveles $^3\text{P}_{j,s}$ y $^1\text{D}_2$. Los electrones decaen de manera directa de 4f5d a $^1\text{D}_2$ en un mayor porcentaje (sin pasar por los niveles $^3\text{P}_{j,s}$). Esto último se justifica con la emisión de 615nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$) mas intensa que la de 490nm y 507nm ($^3\text{P}_{j,s} \rightarrow ^3\text{H}_4$) [20; 21]. Un factor involucrado en el proceso de decaimiento es la captura de electrones por posibles trampas electrónicas vecinas a la banda de conducción, lo cual se hace evidente con la emisión termoluminiscente del material a 340°C (ver figura 27).

A diferencia de la circona no-activada, el espectro de absorción UV-VIS para la circona activada con praseodimio trivalente, muestra picos de absorción asociados con estados de energía dentro del gap (ver figura 24b). El pico de absorción de gran intensidad relativa y con un ancho de 2.5eV (20161cm^{-1}), que aparece a partir de 2.40eV y termina donde comienza la banda de conducción (5.05eV), es una evidencia clara de estados localizados en el gap del ZrO_2 debido a la incorporación del ión Pr^{3+} en el material. El espectro de absorción también muestra un pico de poca intensidad centrado en 586nm, la cual se debe a la población electrónica del nivel $^1\text{D}_2$ del ión Pr^{3+} incorporado en la red de circona, este hecho se confirma con la aparición de esta misma banda, en el espectro de absorción UV-VIS para óxido de praseodimio activado con Pr^{3+} , con un pequeño corrimiento hacia el rojo mostrado en la figura 25b (máximo de la banda en 600nm). El corrimiento en el espectro podría deberse a la diferencia en campos cristalinos. Basándose en la presunta incorporación del ión Pr^{3+} en la circona mediante la sustitución del ión Zr^{4+} y generación de vacancias de oxígeno [24] (ver resultados de análisis XRD, MIR y Ráman), la aparición de la banda de estados agregados (EB) en el gap de la circona, se puede justificar en primer análisis, con la suma de varios factores: uno de ellos es la aparición de la banda 4f5d en conjunto con el grupo de estados $3\text{P}_{j,s}$, ambos hechos asociados al ión Pr^{3+} en ZrO_2 . La primera de estas se presenta regularmente en la región del ultravioleta, en un intervalo de 250nm a 340nm, que en nuestro caso es en 294nm para los iones de Pr^{3+} en sitios C_2 , como se dijo anteriormente. La segunda banda, asociada a los niveles $^3\text{P}_{j,s}$, regularmente comienza en 450nm y termina en 500nm, como ocurre prácticamente en nuestro caso, lo que se muestra posteriormente en los espectros de excitación que se presentan en el estudio de fotoluminiscencia a alta resolución del material (sección 2.2:1.8). La intensidad de la banda asociada a los estados $^3\text{P}_{j,s}$ depende del sitio que ocupe el ión Pr^{3+} en la red, para los sitios C_2 de diferentes óxidos (Gd_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 y YSZ) se tiene que la intensidad es un 35% de la intensidad de la banda 4f5d [20; 10]. Un segundo factor que puede estarse sumando a la aparición de la banda EB, es la disminución del tamaño de grano cristalino lo cual incrementa el número de posibles defectos en la superficie cristalina

generando la aparición de estados localizados en el gap. En el caso de la circona activada el tamaño de grano cristalino es del orden de 26nm para la fase monoclinica y 25nm para la cúbica-tetragonal, mientras que en la circona no-activada con fase monoclinica, donde no se observan sitios en el GAP, el tamaño de grano es de 100nm. La desorientación dispersa entre los granos cristalinos puede ser un tercer factor, ya que en principio esta da origen a estados de energía agregados en el gap. La posibilidad de que la banda de estados agregados se deba a la presencia de iones de Pr^{4+} debido a la oxidación del ión Pr^{3+} , se descarta tratando térmicamente el material a temperaturas mayores a 1900K bajo atmósferas reductoras u oxidantes, esperando que la reducción u oxidación del ión ($\text{Pr}^{3+} \leftrightarrow \text{Pr}^{4+}$) proporcione cambios en el espectro de absorción, lo cual no se espera que ocurra en el material por analogía con la circona estabilizada con itrio YSZ y activada con Pr^{3+} , donde se presume que la incorporación del ión praseodimio se da por sustitución de los iones de itrio, quienes a su vez sustituyen a los iones de Zr [20]. Lo cual es equivalente a la sustitución del ión Zr^{4+} por ión Pr^{3+} .

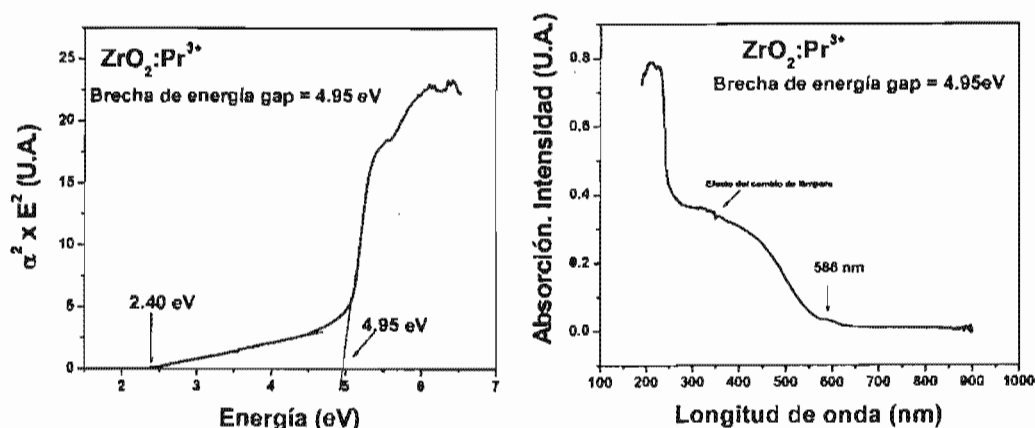


Figura 24. a) Cuadrado del producto de la absorción óptica y la energía del fotón en función de la energía del fotón para los polvos de circona activada con 0.50 a/o de Pr^{3+} . La línea recta representa el mejor ajuste lineal para determinar el ancho de la banda de energías prohibidas. La segunda línea recta de derecha a izquierda representa el mejor ajuste lineal para determinar el comienzo de la banda de estados de energía agregados en el GAP. b) Espectro de absorción UV-VIS correspondiente.

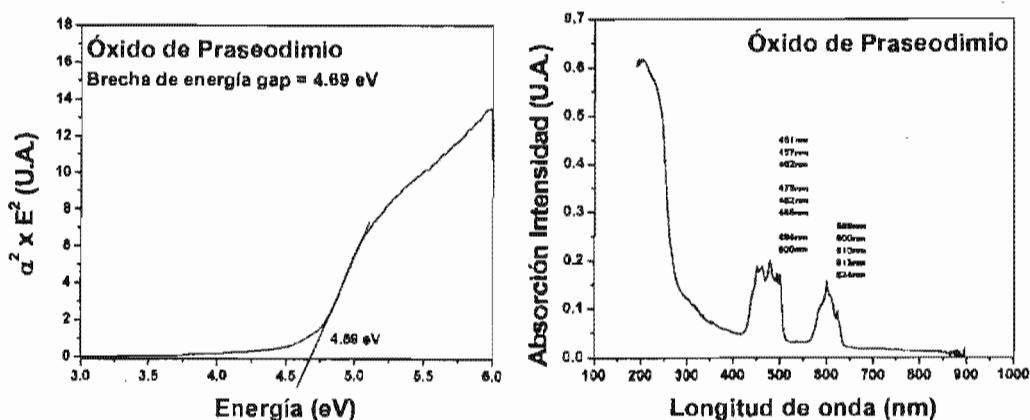


Figura 25. a) Cuadrado del producto de la absorción óptica y la energía del fotón en función de la energía del fotón para los polvos de Pr_2O_3 . La línea recta representa el mejor ajuste lineal para determinar el ancho de la banda de energías prohibidas. b) Espectro de absorción UV-VIS correspondiente, que muestra las bandas de absorción debidas a los estados $^3\text{P}_j$ y $^1\text{D}_2$ del ión Pr^{3+} .

En la figura 25 se tiene el espectro de absorción UV-VIS para el óxido de praseodimio, en este se muestran dos bandas de absorción centradas en 480nm y 600nm, las cuales corresponden a la población de los niveles $^3\text{P}_j$ s y $^1\text{D}_2$ del ión Pr^{3+} dentro del óxido de

praseodimio, respectivamente [25]. Ambas bandas compuestas por varios picos. La primera de estas por picos centrados en: 451nm, 457nm, 462nm, 478nm, 482nm, 485nm, 494nm y 500nm, los cuales corresponden a la población de los niveles del ión Pr^{3+} en Pr_2O_3 : $^3\text{P}_2\text{E}$, $^3\text{P}_2\text{E}$, $^3\text{P}_2$ (en un segundo sitio espectroscópico), $^3\text{P}_1\text{E}$, $^1\text{I}_6\text{E}$, $^1\text{I}_6\text{E}$, $^3\text{P}_0\text{A}_1$, $^3\text{P}_0$ (en un segundo sitio espectroscópico), respectivamente. De igual manera, la segunda banda presenta picos en 589nm, 600nm, 610nm, 613nm y 624nm los cuales también corresponden a niveles del ión Pr^{3+} en Pr_2O_3 : $^1\text{D}_2\text{E}$, $^1\text{D}_2\text{A}_1$, $^1\text{D}_2\text{E}$, $^1\text{D}_2\text{E}$ y $^1\text{D}_2$ (en un segundo sitio espectroscópico), respectivamente. El segundo sitio espectroscópico puede asociarse en principio a la incorporación de ión de Pr^{3+} en el oxiclورو de praseodimio que todavía se encuentra en el material, según análisis de XRD del material. De la figura 25a se observa que el ancho de la banda de energías prohibidas para el óxido de praseodimio obtenido por esta técnica es de 4.69eV, y muestra una cola de estados vecinos a la banda de conducción que se extiende hasta 3.75eV. En el espectro de absorción se logra observar un pequeño hombro en la banda de absorción de la banda de valencia, este hombro centrado en 290nm se asocia a la banda 4f5d de los iones de Pr^{3+} en el óxido de praseodimio (Pr_2O_3).

En la figura 26 se tiene el espectro de emisión de la circonita para longitudes de onda de excitación de: 270nm, 294nm y 330nm, así como el espectro de excitación para las emisiones en: 490nm, 615nm y 645nm. De los cambios en la intensidad de las emisiones correspondientes al ión Pr^{3+} en el espectro de emisión, conforme se varía la longitud de onda de excitación, se puede inferir que la banda 4f5d del ión Pr^{3+} se encuentra bien localizada dentro de la banda de absorción EB que presenta el material (250-515nm), asociada esta última a estados agregados en el gap de la circonita. Lo anterior se observa cuando se excita al material con luz cuya energía está en los extremos de la banda y la emisión característica del ión Pr^{3+} disminuye, tanto para luz de 270nm como para 330nm. El espectro de excitación del material centrado en la emisión de 490nm (figura 26a), se puede tomar como la superposición de la banda 4f5d centrada en 294nm y del espectro de excitación para la red huésped, que está insertado en la figura 26a, por ello el máximo de la banda de mayor energía en el espectro presenta cierta estructura y un corrimiento hacia el rojo respecto a la banda correspondiente en el espectro de excitación de la red huésped (270nm \rightarrow 290nm). La superposición de las bandas es de esperarse si se observa que en el espectro de emisión para una longitud de onda de 490nm, están sobrepuestas la emisión por parte de la circonita y la del ión praseodimio. De manera análoga a la banda 4f5d, se tiene que la banda asociada a los estados 3Pj's está bien localizada en la banda de absorción EB, co-

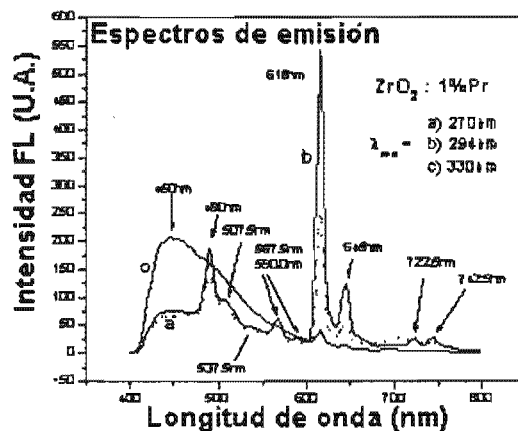
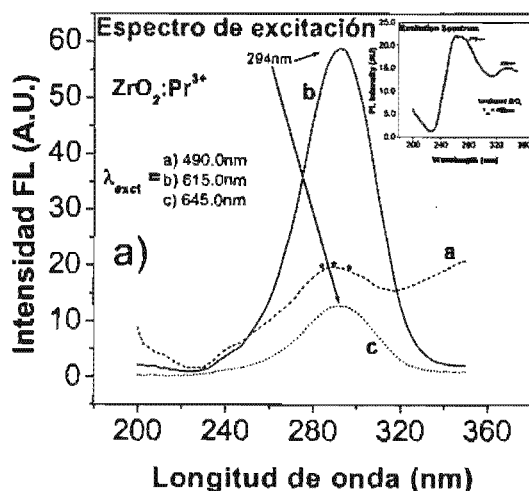


Figura 26. Espectros de excitación y emisión para $\text{ZrO}_2 : 0.5 \text{ a/oPr}^{3+}$. A) Espectro de excitación para $\lambda_{\text{emis}} =$ a) 490nm, b) 615nm y c) 645nm, insertado a la figura se tiene el espectro de excitación de la circona sin activar para una emisión en 455nm. B) Espectro de emisión para $\lambda_{\text{excit}} =$ a) 270nm, b) 294nm y c) 330nm.

mo se verá en la siguiente sección. De lo anterior se puede intuir que no hay hibridación de los estados electrónicos del ión Pr^{3+} con los estados electrónicos de la red huésped, lo que descarta la posibilidad de que la emisión provenga de iones que se estén incorporando en un tipo de agregado de praseodimio, esto está en acuerdo con la idea de la incorporación del ión praseodimio en la red de circona, a través del mismo mecanismo que sigue el ión Eu^{3+} , mencionado anteriormente.

Se considera relevante hacer mención de un estudio termoluminiscente que se hizo del material, con el propósito de evidenciar la existencia de trampas electrónicas cercanas a la banda de conducción, lo cual influye en el mecanismo de decaimiento de los electrones excitados en la banda de conducción. En la figura 27 se observa la emisión termoluminiscente del material para dos diferentes temperaturas (250°C y 340°C), el espectro se tomó después de una radiación previa del material con luz UV de 254nm durante 5 minutos. Se observa que el espectro de emisión prácticamente conserva la forma, e incluso, la banda de 615nm, asociada a la transición de $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, sigue siendo la más intensa, lo cual habla de una preferencia por los electrones hacia un decaimiento no-radiativo de manera directa de la banda de conducción al nivel $^1\text{D}_2$ vía la banda 4f5d.

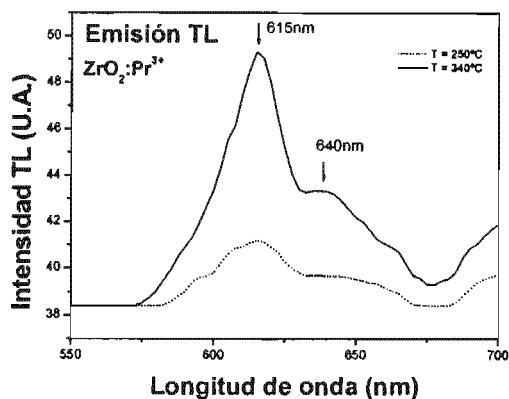


Figura 27. Espectro de emisión termoluminiscente de $\text{ZrO}_2:0.5 \text{ a/oPr}^{3+}$ para las temperaturas de 250°C y 340°C . Radiación previa de UV de 254nm durante 5 minutos.

2.2.1.8. Fotoluminiscencia de alta resolución.

En esta sección se presentan los resultados fotoluminiscentes para polvos de circona activada con praseodimio trivalente ($\text{ZrO}_2 : (0.5 \text{ a/o})\text{Pr}^{3+}$), obtenidos a partir de cloruros en etanol, con 1% de PrCl_3 en la solución precursora, $T_T = 950^\circ\text{C}$ y $t = 120\text{min}$. La excitación del material se hizo con luz de dos diferentes longitudes de onda, 457.9 y 514.9nm, provenientes de un láser de Argón. Para los espectros de excitación se hizo uso de una lámpara de deuterio, cuyo espectro de emisión se puede ver en el apartado 1.3 del capítulo 1 de este trabajo.

La figura 28 muestra la línea de 457.9nm del láser de Argón con la que se excitó el material, la cual tiene un ancho de banda de 0.79nm, que en conjunto con el monocromador de emisión brindan la posibilidad de tener alta resolución en los espectros de emisión. La figura 29 muestra el espectro de emisión de la circona activada a $T = 20\text{K}$, en un intervalo de 480 a 530nm, cuando se le excita con 457.9nm. En éste se puede apreciar la emisión en las diferentes longitudes de onda, asociadas a transiciones electrónicas del nivel $^3\text{P}_0$ al nivel base degenerado $^3\text{H}_4$. Debido a que el nivel $^3\text{P}_0$ es no degenerado, los diferentes picos de emisión se deben a la participación de dos fenómenos: 1) La degeneración del multiplete $^3\text{H}_4$ se libera debido a la influencia del campo cristalino (desdoblamiento Stark), lo cual dependiendo de la intensidad del campo cristalino, da a lo mas $2(4) + 1 = 9$ estados asociados al multiplete, y 2) La posible existencia del ión Pr^{3+} en a lo menos dos sitios espectroscópicos diferentes, ya que en el espectro se tienen mas de 9 picos de emisión asociados a la transición $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$. En la misma figura se señalan las diferentes longitudes de onda de emisión, siendo la mas intensa la de 488nm.

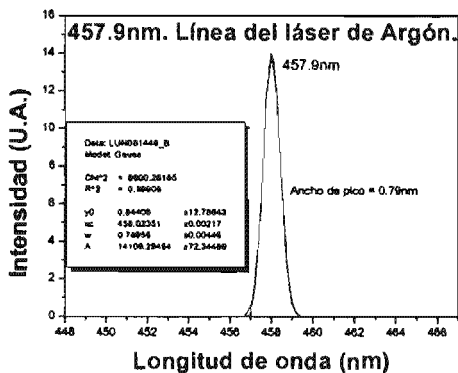


Figura 28. Espectro de emisión de la línea de 457.9nm del láser de Argón. Ancho de la línea de 0.79nm (Ajuste por Gauss).

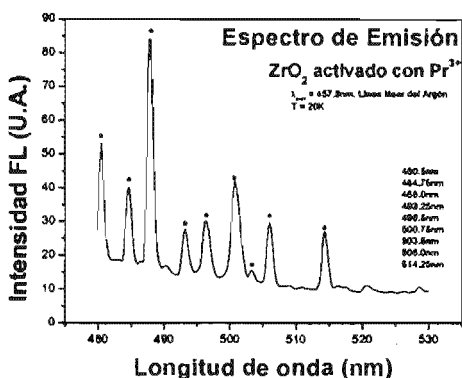


Figura 29. Espectro de emisión fotoluminiscente a $T = 20\text{K}$ para la circona activada con 0.5 a/o de praseodimio trivalente. Los múltiples picos de emisión se asocian a transiciones electrónicas entre niveles $^3\text{P}_0$ y $^3\text{H}_4$ del ión praseodimio.

En la figura 30 se observa el espectro de emisión fotoluminiscente del material a 20K, en un intervalo de 465nm a 900nm, cuando se le excita con la línea de 457.9 nm del láser de Argón. La figura 31 es el espectro de emisión fotoluminiscente del material a 20K, en un intervalo de 590nm a 900nm, excitando con la línea de 514.9nm del láser de Argón. En ambos espectros se observa una gran cantidad de líneas de emisión, provenientes de transiciones electrónicas dentro de la configuración $4f^2$ del ión Pr^{3+} . Estas transiciones se indican en la figura 30. Las transiciones se indexaron en base a la

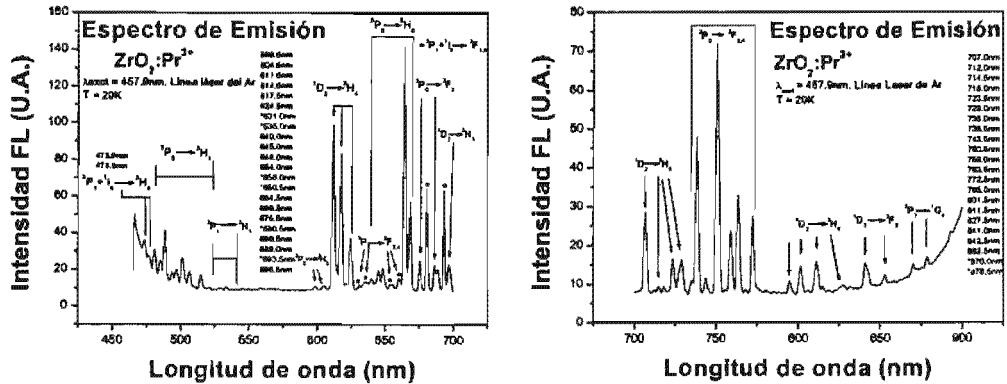


Figura 30. Espectro de emisión fotoluminiscente de la circona activada con 0.5 a/o de praseodimio trivalente. Se usa una longitud de onda de excitación de 457.9nm. Se aprecian gran cantidad de líneas de emisión provenientes de transiciones electrónicas dentro de la configuración electrónica $4f^2$ del Pr^{3+} , las cuales se enlistan en la figura.

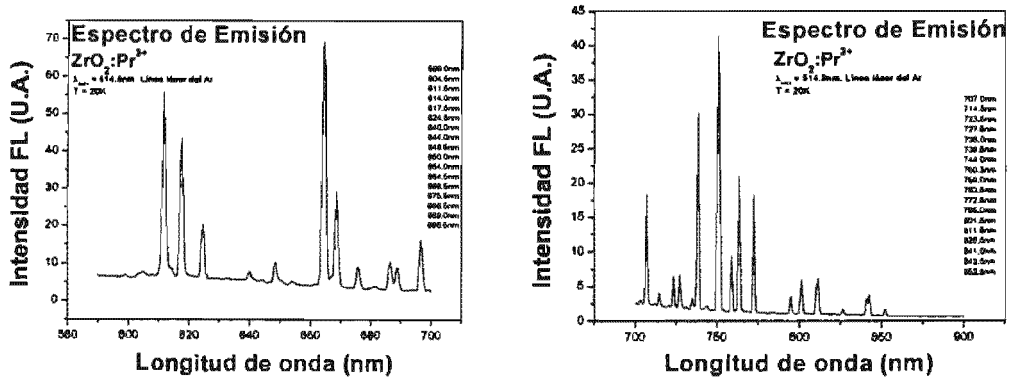


Figura 31. Espectro de emisión fotoluminiscente de la circona activada con 0.5 a/o de praseodimio trivalente. Se usa una longitud de onda de excitación de 514.9nm. Se aprecian gran cantidad de líneas de emisión provenientes de transiciones electrónicas dentro de la configuración electrónica $4f^2$ del Pr^{3+} . Algunas de las emisiones que aparecen en la figura 30 no aparecen en esta figura, estas se señalan en color azul.

estructura electrónica que propone Dieke para el ión Pr^{3+} [26]. En ambas figuras se notan tres grupos de picos cuya intensidad sobresale sobre la de los otros, que corresponden a las transiciones $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ y $^3P_0 \rightarrow ^3F_{3,4}$, siendo 611.5nm, 664.5nm y 750.5nm los picos mas intensos para cada grupo, respectivamente. El pico de mayor intensidad en todo el espectro de emisión es el de 664.5nm asociado a la transición $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$. Al comparar los espectros de las figuras 30 y 31, se aprecia que algunos de los picos de emisión presentes cuando se excita el material con 457.9nm, no se presentan cuando se excita con 514.9nm (el valor para la longitud de onda de estos picos se marca con asterisco en la figura 30). Lo que permite asociar estas emisiones a las transiciones $^3P_1 + ^1I_6 \rightarrow ^3F_{3,4}$, $^3P_2 \rightarrow ^3F_{3,4}$ y $^3P_2 \rightarrow ^1G_4$ del ión praseodimio. Los picos de emisión para estas transiciones están centrados en 680.5nm y 693.5nm para $^3P_1 + ^1I_6 \rightarrow ^3F_{3,4}$, 631.0nm, 635.0nm, 656.0nm y 660.5nm para $^3P_2 \rightarrow ^3F_{3,4}$ y para $^3P_2 \rightarrow ^1G_4$ en

870.0nm 878.5nm, siendo los picos de 680.5nm y 693.5nm, asociados a la transición ${}^3P_1 + {}^1I_6 \rightarrow {}^3F_{3,4}$, los mas intensos, cuya intensidad relativa es razonablemente comparable a la de los picos asociados a la transición ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$. En la figura 32 se muestra el espectro de emisión fotoluminiscente a temperatura ambiente ($\lambda_{exc} = 457.9$) de la muestra, como se puede notar, no hay cambios significativos entre este y el tomado a 20K que se presenta en la figura 30. Lo anterior indica que no hay población de niveles gracias a un efecto térmico que se pudiera dar a temperatura ambiente.

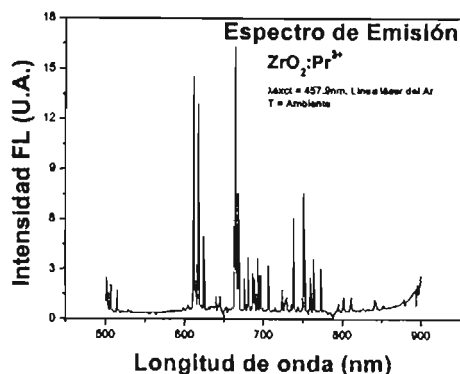


Figura 32. Espectro de emisión fotoluminiscente a temperatura ambiente de la circona activada con 0.5 a/o de praseodimio trivalente. Se usa una longitud de onda de excitación de 457.9nm.

En la figura 33 se muestran espectros de excitación del material para cuatro longitudes de onda de emisión: 611.5nm, 664.5nm, 680.5nm y 693.5nm, emisiones correspondientes a las transiciones: ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$, ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$, ${}^3P_1 + {}^1I_6 \rightarrow {}^3F_{3,4}$, respectivamente. En todos los espectros se tiene que las absorciones correspondientes al ión Pr^{3+} se encuentran montadas en una banda, que corresponde solo al final de una banda de absorción amplia del material (250nm-550nm), como se mostró anteriormente en el espectro de absorción UV-VIS para la circona activada (figura 24). La banda se asocia a estados energéticos agregados en la banda de energías prohibidas del ZrO_2 debido a la incorporación del ión Pr^{3+} en la red. El hecho de que los picos de absorción de los niveles ${}^3P_{j_s}$ del ión Pr^{3+} aparezcan montados en una banda y que ésta sea sólo la parte final de la banda de absorción que va de 250nm a 500nm, sólo la que coincide de manera exacta con los niveles ${}^3P_{j_s}$, se atribuye a la transferencia de carga de la banda a los niveles ${}^3P_{j_s}$ del praseodimio. Lo anterior en acuerdo con los espectros de absorción, excitación y emisión mostrados en la sección 2.2.1.7, los cuales no muestran evidencia de un proceso de transferencia de energía de manera radiativa o no radiativa de la red huésped al ión. De la figura 33 a se tiene que la emisión de 611.5nm (${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$) se puede obtener excitando con cualquiera de las longitudes de onda que en la misma figura se enlistan, asociadas a las tres bandas de absorción: ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$, ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1 + {}^1I_6$ y ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$, incluso, en principio se podría obtener la misma intensidad de emisión, al promover cualquiera de las tres absorciones ya que la intensidad relativa entre las bandas es casi la misma. De la misma figura se puede apreciar que la longitud de onda de 457.9 del láser de Ar, coincide casi de manera perfecta con una de las líneas de absorción (458.0nm), que en este caso se asocia a la banda ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1 + {}^1I_6$. En el espectro aparecen también otras bandas de absorción, centradas en 245nm y 300nm. La primera de estas se asocia a estados agregados en la orilla de la banda de conducción de la circona (near band edge), su presencia en el espectro de excitación indica que los electrones que llegan a estos estados presumiblemente decaen de manera no-radiativa a los estados ${}^3P_{j_s}$ del ión Pr^{3+} , para después recombinarse a través de los niveles del ión. El decaimiento no-radiativo se propone debido a que no se registra ninguna banda de emisión centrada en 540nm, cuando se excita el material con 245nm. Se cree, que el proceso no-radiativo por el cual pasa el electrón en los niveles vecinos a la banda de

conducción de la circonita, a los niveles 3P_j del ión Pr^{3+} incorporado en ZrO_2 , sea a través de la banda 4f5d del mismo ión, la cual se asocia a la banda centrada en 300nm para el mismo espectro de excitación de la figura 33 a. La preferencia de recombinación del par electrón hueco a través de los niveles del praseodimio se debe en mucho, a que la sección transversal de captura para una impureza introducida en un material de gap amplio, es por lo menos dos órdenes de magnitud mayor que la sección transversal de recombinación radiativa del material. La baja intensidad relativa de la banda de absorción de 245nm en la figura 33 a respecto a las bandas de absorción asociadas a 3P_j ,

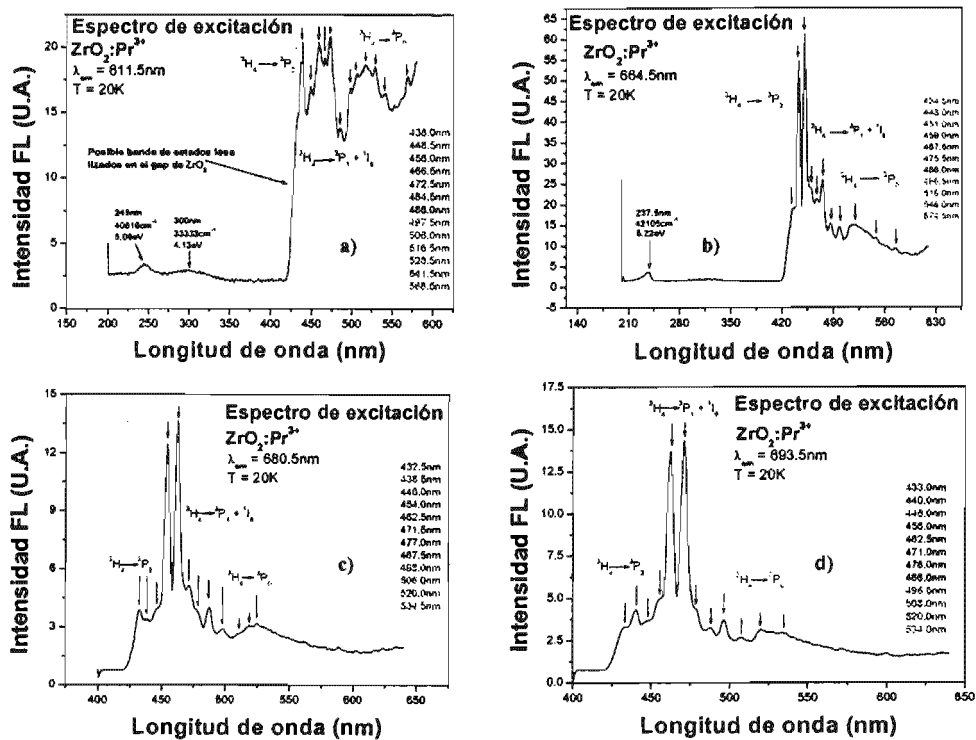


Figura 33. Espectros de excitación fotoluminiscente para la circonita activada con 0.5 a/o de Pr^{3+} . Los espectros se tomaron para cuatro diferentes longitudes de onda de emisión correspondientes a los picos centrados en: a) 611.5nm ($^1D_2 \rightarrow ^3H_4$), b) 664.5nm ($^3P_0 \rightarrow ^3H_6$), c) 680.5nm y d) 693.5nm (las dos últimas asociadas a $^3P_1 + ^1I_6 \rightarrow ^3F_{3,4}$).

y 1D_2 , se asocia a una menor eficiencia en el mecanismo de decaimiento respecto a cuando se excita de manera directa a los niveles excitados del ión, y por otro lado, a la existencia de trampas cercanas a la banda de conducción, donde se quedan gran parte de los electrones que son excitados con 245nm. La existencia de las trampas se hace evidente con la emisión intensa y sin cambio alguno en la forma del espectro, que presenta el material a 340°C, habiendo sido expuesto previamente radiación UV de 254nm por 5 minutos (ver resultados de termoluminiscencia, sección 2.2.1.7), así como; a la gran diferencia en la intensidad de emisión que presenta el material cuando se excita con 294nm (4f5d) y con 245nm, siendo mucho mayor para 294nm. La banda centrada en 300nm en la figura 33 a se asocia a la banda 4f5d del ión Pr^{3+} [2, 21, 22]. De la misma figura se hace notorio que el ión de Pr^{3+} toma mas de un sitio espectroscópico, ya que el pico correspondiente a la absorción $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ muestra una estructura de por lo menos 6 picos, cuando en principio debe presentarse como un solo pico, esto debido al carácter no degenerado del nivel 3P_0 y a que no se espera que estén poblados los niveles degenerados del 3H_4 , ya que el espectro se toma a 20K. El resultado anterior viene a confirmar la existencia de mas de un sitio espectroscópico, lo

que en un principio se infiere del espectro de emisión de la figura 29. En la figura 33b se muestra el espectro de excitación para la emisión de 664.5nm (${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$), a diferencia del espectro de excitación anterior para ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ (611.5nm), donde las bandas de absorción tenían una intensidad relativa semejante, en este espectro se tienen dos absorciones preferidas que sobresalen en intensidad de manera notable por sobre todas las otras, estas son: 443.0nm y 451.0nm, que corresponden a la transición ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$. Lo anterior indica que la manera mas eficiente de promover la emisión correspondiente a ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ es vía los niveles 3P_2 , aún más efectiva que excitando de manera directa con las líneas de absorción correspondientes a la banda ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$. Al parecer esto se debe a que los estados de la banda de absorción localizada en el gap y que coinciden en energía con los estados $3P_j$ s, asisten de alguna forma la transferencia de carga de los niveles 3P_2 a los niveles 3P_0 , promoviendo la población de éstos últimos. En el espectro de excitación para la emisión de 664.5nm la banda 4f5d aparece con menor intensidad que la tomada para la emisión de 611.5nm, figura 33b y 33a respectivamente, lo cual coincide con los espectros de excitación tomados con el espectrofluorimetro Perkin-Elmer, para 615nm y 645nm, correspondientes a ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ y ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$, (figura 25). Las figuras 33c y 33d son los espectros de excitación para las emisiones de 680.5nm y 693.5nm, respectivamente, asociadas a la transición ${}^3P_1 + {}^1I_6 \rightarrow {}^3F_4$, ambos espectros tienen prácticamente la misma forma, salvo que difieren en la intensidad relativa de dos de sus absorciones: 454.0nm y 471.0nm, asociadas a la banda ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1 + {}^1I_6$. Los espectros muestran una mayor intensidad para 454.0nm y 471.0nm en el espectro de excitación de 680.5nm y 693.5nm, respectivamente. Por su espectro de excitación podría pensarse que las emisiones centradas en 680.5nm y 693.5nm no se deben a la transición ${}^3P_1 + {}^1I_6 \rightarrow {}^3F_4$, ya que presenta un pico de absorción de baja intensidad centrado en 508 nm, el cual se asocia al nivel 3P_0 , sin embargo; la intensidad de las bandas de absorción centradas en los niveles ${}^3P_1 + {}^1I_6$, la cercanía del mismo con lo que se considera la banda de absorción del ${}^3P_1 + {}^1I_6$ y el hecho de la existencia del ión en más de un sitio espectroscópico, permite pasar por alto este pico ya que se puede asociar a un nivel correspondiente al ${}^3P_1 + {}^1I_6$ de alguno de los sitios espectroscópicos que toma el ión Pr^{3+} .

En la figura 34 se muestra el diagrama de niveles de energía para la circona activada, éste basado en el análisis previo presentado anteriormente para los resultados obtenidos del espectrofluorimetro así como de los espectros de alta resolución. En el diagrama se representan los grupos de emisiones de la figura 28 con una flecha que indica la transición asociada, así como también los posibles mecanismos de excitación y decaimiento del estado excitado. En éste se muestran por lo menos cuatro canales de excitación. En el primero de éstos se excita con 245nm, aquí los electrones se llevan de la banda de valencia a los estados vecinos a la banda de conducción (near band edge), propiciando una emisión débil compuesta por la emisión intrínseca y la característica del ión. El segundo canal de excitación ($\lambda_{exc} = 294nm$) se puede ver como compuesto por dos, uno donde los electrones van de la banda de valencia a estados agregados en el gap del ZrO_2 (estados sombreados en la figura), y otro donde los electrones van del nivel 3H_4 al 4f5d del ión Pr^{3+} incorporado en la circona, la emisión que se registra es intensa y está compuesta por la emisión intrínseca del material y las emisiones características del ión Pr^{3+} , siendo de mayor intensidad la última, asociado al hecho de que la sección eficaz de captura del ión Pr^{3+} es por lo menos dos órdenes de magnitud mayor que la sección eficaz de recombinación radiativa del material. El tercer y cuarto canal de excitación se pueden ver, cada uno de ellos de manera análoga al segundo canal, como compuestos por dos canales de excitación, uno donde los electrones van de

la banda de valencia de la circona a estados agregados en su gap, marcados con color gris en la figura, y otro donde los electrones van del estado 3H_4 a los niveles 3P_j . La diferencia entre el canal 3 y el 4 es que, en el primero se da la excitación directa de los niveles $^3P_{1,2} + ^1I_6$ y en el segundo la del nivel 3P_0 , lo que se refleja como cambios en las intensidades de los picos de emisión, así como la extinción o aparición de otras emisiones ($^3P_1 + ^1I_6 \rightarrow ^3F_{3,4}$). La emisión que se registra es propia del ión praseodimio trivalente, como se puede ver en las figuras 30 y 31. Los canales de excitación de mayor eficiencia, en cuanto a una emisión intensa por parte del ión Pr^{3+} , fueron el 3 y el 4. Sin embargo; la intensidad de emisión que presenta el segundo canal es tal que la emisión es intensa a simple vista, lo cual habla de la propiedad de conversión de luz ultravioleta a visible, en este caso a rojo-naranja. La eficiencia de la conversión UV a VIS no se establece, para ello habría en principio que comparar la intensidad de emisión con un material de referencia, para tener una idea de la eficiencia relativa.

En todos los espectros de excitación que se tomaron para emisiones características del ión Pr^{3+} , los picos de absorción del ión Pr^{3+} están superpuestos a una banda de absorción que corresponde a estados agregados en el gap de la red huésped, este hecho aunado a que la emisión intrínseca de la circona no aparece cuando se excita con las líneas del láser de Argón, 457.9nm o 514.9nm, indica: a) Alta eficiencia de absorción del material para ese valor de la energía, b) El ión Pr^{3+} se lleva a sus estados excitados selectivamente y decae a través de los mismos y c) Los electrones que van de la banda de valencia a los estados agregados en el gap, se recombinan a través de los niveles del praseodimio. Donde este último dice prácticamente que la porción de estados agregados que coinciden en energía con los niveles 3P_j sirve en principio como un colector de electrones para el ión Pr^{3+} , los cual representa un aumento en el área de captura electrónica específica. Lo anterior permite aumentar la intensidad de emisión por parte del ión y con ello la eficiencia luminiscente del material. Los procesos de transferencia de carga CT se indican en la figura con una flecha subrayada.

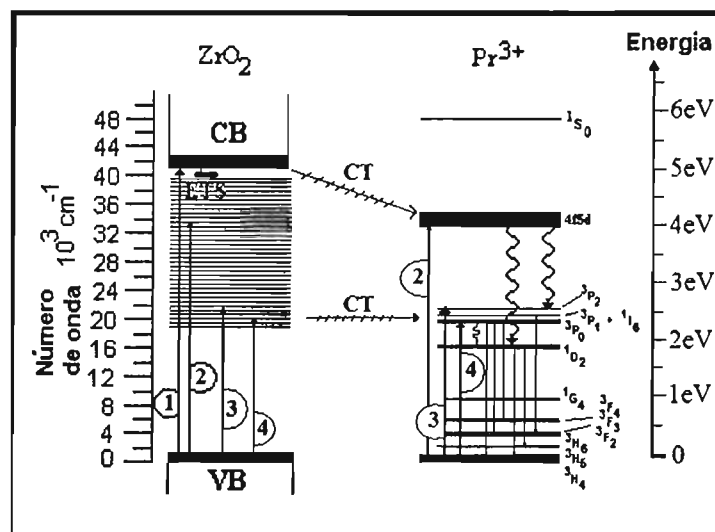


Figura 34. Diagrama de niveles de energía para la circona activada con 0.5 a/o Pr^{3+} . En la banda de energías prohibidas de la circona se muestra una serie de estados agregados, que van de 19357 cm^{-1} (2.4 eV) a la orilla de la banda de conducción CB. En la figura se muestran cuatro posibles canales de excitación del material, etiquetados con números del 1 al 4. Las áreas sombreadas indican donde coinciden los estados agregados en el GAP del ZrO_2 con los niveles del ión praseodimio. En el caso del área que coincide con los niveles 3P_j del ión Pr^{3+} , se indica una transferencia de carga de los estados agregados hacia los niveles del ión. Las transiciones electrónicas están representadas con flechas, las transiciones fonónicas con serpentinillas, y la transferencia de carga (CT) de la red huésped al ión con flechas subrayadas.

2.2.1.9. Catodoluminiscencia.

El espectro catodoluminiscente de $ZrO_2: 0.5 \text{ a/o Pr}^{3+}$ (figura 35) presenta prácticamente las mismas emisiones que el espectro fotoluminiscente mostrado en la figura (figura 23), salvo por la diferencia en intensidades relativas entre los picos, se podría decir que estos espectros tienen la misma forma. En la figura 35 se tiene el espectro de emisión catodoluminiscente de polvos se circona activada en función del porcentaje de $PrCl_3$ en la solución precursora. La gran intensidad relativa de la emisión de 615nm, asociada a la transición $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, sobre las otras emisiones asociadas a las transiciones que parten de los niveles $^3P_{j,s}$, se manifiesta de manera mas marcada que en los espectros de emisión fotoluminiscentes. Esta diferencia en intensidades se asoció a la preferencia por los electrones a decaer a través de la banda 4f5d de manera directa al estado 1D_2 , sin pasar por los estados $^3P_{j,s}$. El hecho de que la diferencia sea mas marcada cuando se excita con electrones se asocia en principio a que este tipo de excitación produce un número de hasta varios ordenes de magnitud mayor de portadores de carga, así como tiene la capacidad de excitar un mayor número de centros ya que un solo electrón puede en principio excitar mas de un centro óptico activo, y también este tipo de excitación activa todos los mecanismos luminiscentes latentes en el material, por esto mismo es que los electrones que quedan atrapados en las trampas cercanas a la banda de conducción cuando se excita el material con luz UV, hecho que se hizo notar con el análisis termoluminiscente (figura 27), pueden relajarse a través de la banda 4f5d hacia el nivel 1D_2 al excitar con electrones, decayendo posteriormente al estado base de manera radiativa produciendo la emisión en 615nm. En el espectro catodoluminiscente (figura 35) la gran intensidad de la emisión de 615nm sobre las otras, origina una emisión integrada de color rojo por parte del material. Insertados en la misma figura se tienen enfoques de dos zonas del espectro, en una se hace notar la emisión proveniente de las transiciones $^3P_{0,1,2} \rightarrow ^3H_4$ (487nm, 512.5nm, 520nm y 545nm) y en la otra la transición $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ (785nm, 805.5nm y 832.5nm). En el espectro no se aprecia la aparición de algún otro pico, correspondiente a un proceso luminiscente que no haya sido -

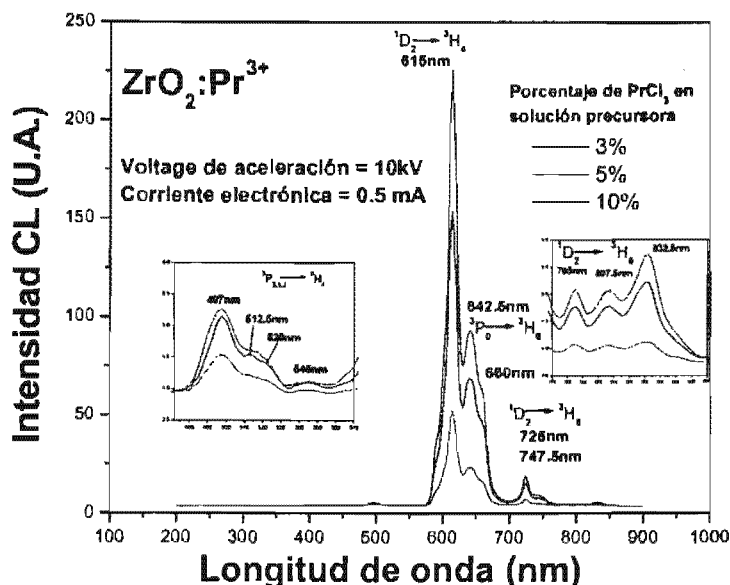


Figura 35. Espectro de emisión catodoluminiscente para $ZrO_2:X \text{ a/o Pr}^{3+}$ en función del porcentaje de $PrCl_3$ en la solución precursora. Rojo 3%, Azul 5% y Rosa 10%. Los polvos fueron preparados a partir de cloruros en etanol.

activado previamente con radiación electromagnética (ver secciones 2.2.1.7 y 2.2.1.8). El origen de los picos en el espectro se discute en las secciones 2.2.1.7 y 2.2.1.8, previas a esta sección, en ellas se hacen ver los canales de excitación así como de decaimiento electrónico que tiene el material.

Se tiene que no hubo cambio alguno en la intensidad de emisión así como en la forma del espectro de emisión catodoluminiscente, después de bombardear con electrones de 15keV durante 240minutos la superficie de una pastilla del material con diámetro de 8mm, lo cual habla de la buena estabilidad química del material ante radiación electrónica y de la baja o casi nula concentración de iones no-deseados (Cl, H, C) provenientes de los materiales de partida, así como de lo bien procesado que se tiene el material. Para materiales con un ancho de banda de energía prohibida del orden del diamante (5.47eV T = ambiente) se pueden emplear voltajes de aceleración de hasta 100keV sin inducir daño alguno por desplazamiento atómico [27], por lo que la alta intensidad del material y la buena estabilidad química del mismo ante radiación electrónica, permiten su uso como material luminiscente en despliegues visuales catodoluminiscentes.

En la figura 36 se muestra el espectro de emisión catodoluminiscente para la circona activada en función de los componentes de la solución precursora, se puede observar que la emisión mas intensa, en este caso se debe a los polvos obtenidos a partir de cloruros. La intensidad por parte de los polvos obtenidos a partir de nitratos es apenas el 3.1% de la intensidad de los obtenidos por cloruros, lo que justifica el haber tomado a estos últimos como los de mejor calidad. La razón de esta diferencia tan marcada entre las intensidades de emisión para los polvos obtenidos por las diferentes soluciones precursoras no se conoce y requiere de un estudio posterior. En principio se piensa que puede estar asociada a la participación de los iones de Cl como co-activadores de la luminiscencia del ión Pr^{3+} [14].

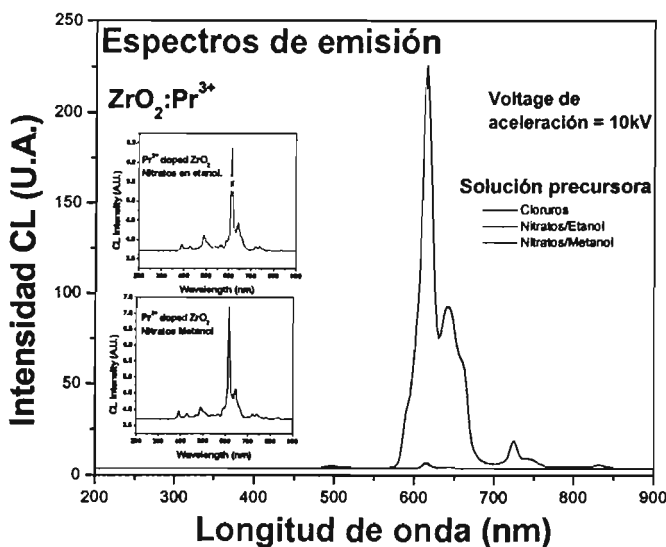


Figura 36. Espectro de emisión catodoluminiscente en función de los componentes de la solución precursora. Negro circona a partir de cloruros en etanol con 3% de $PrCl_3$ en la solución precursora, Rojo Circona a partir de nitratos en etanol con 3% de $Pr(NO_3)_3$, Azul Circona a partir de nitratos en metanol con 3% de $Pr(NO_3)_3$.

2.2.2 Películas

2.2.2.1 Morfología superficial.

En la figura 37 se presentan las microfotografías para las películas de circonita en función de la temperatura del sustrato durante la síntesis (T_s). Se puede observar que en todos los casos se presentan esferas pequeñas en la superficie, cuyo diámetro es del orden de tres micras, y que aumentan en número por unidad de área conforme se incrementa la temperatura de síntesis. Este fenómeno se debe a que la temperatura es suficiente para que el vapor resultante de la sublimación del producto posterior de la evaporación las gotas, -

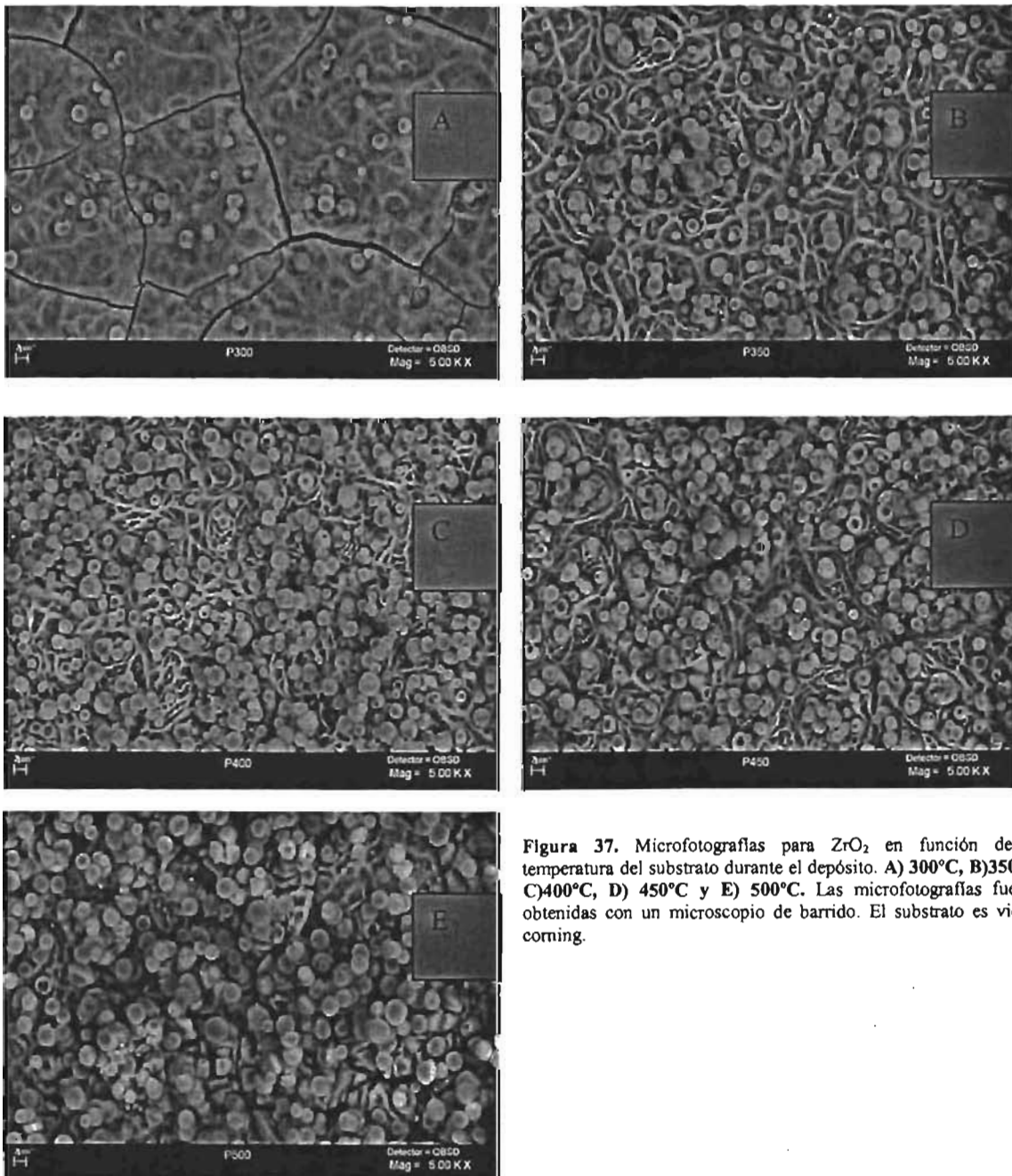


Figura 37. Microfotografías para ZrO_2 en función de la temperatura del sustrato durante el depósito. A) 300°C, B) 350°C, C) 400°C, D) 450°C y E) 500°C. Las microfotografías fueron obtenidas con un microscopio de barrido. El sustrato es vidrio corning.

reaccione y se forme el material antes de llegar al sustrato, cayendo así a la superficie de la película en forma de polvo fino. Por esto es que en las películas depositadas a valores de T_s más grandes el número de esferas por unidad de área es mayor. La película que se forma en el sustrato a $T_s = 300^\circ\text{C}$ presenta un gran número de grietas, esto se asocia a que el solvente empleado en la solución precursora, en este caso agua no-ionizada, se evapora lentamente en el sustrato dando lugar a una precipitación de los materiales precursores en el mismo, la reacción de estos se traslapa en tiempo y espacio con la llegada de una nueva gota, el resultado de ellos es que parte de los gases producto de la reacción de los materiales precursores en el sustrato queda atrapado por el nuevo material que se deposita en el sustrato, de tal forma que cuando la película desgasifica se originan las grietas. Conforme se incrementa T_s el proceso de evaporación del solvente se acelera de tal forma que cuando llega la otra gota, queda cada vez menos gas en atrapado, con lo que el número de grietas disminuye. Para temperaturas mayores parte del material llega al sustrato en forma de precipitado, ya que la evaporación del solvente se da en el camino que sigue la gota al sustrato, y para temperaturas mas altas, se puede dar la sublimación de este precipitado en la vecindad del sustrato, de tal forma que los vapores reaccionen en el sustrato dando origen a una película del material. A razón de que T_s crece, el sustrato provee de la energía térmica suficiente para liberar los esfuerzos de tensión que se dan con la agregación de nuevo material durante la formación de la película, de tal manera que ésta empieza a adquirir una estructura estable libre de esfuerzos, y por consiguiente sin tendencia a agrietarse.

Como se dijo anteriormente en el apartado para la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU), el depósito de una película por medio de ésta técnica se da fundamentalmente por la coexistencia de cuatro procesos, siendo uno de ellos el predominante según la temperatura del sustrato durante el depósito, en este caso, de las fotografías de la figura 37 para $T_s \geq 400^\circ\text{C}$ se nota que predomina la formación de fino polvo en la vecindad del sustrato. En la figura 38 se nota que este polvo está sobre una película de aproximadamente $2\mu\text{m}$ de espesor, la formación de ésta película se atribuye a que en el inicio del deposito los polvos no tienen manera de fijarse al sustrato, de tal forma que las gotas que llegan al sustrato, libre de partículas de polvo de circonita, forman una película de material, cuando la rugosidad de esta película es suficiente para anclar a las partículas del polvo que se forman en la vecindad del sustrato, estas se empiezan a alojar en la superficie de la misma, de tal forma que posterior a su anclaje las nuevas gotas que llegan a la película se estrellan con estos polvos, produciendo una pequeña capa de material que genera la coalescencia de estas partículas del polvo. La coalescencia de las partículas del polvo se puede notar en la figura 38b.

De la figura 37e se puede apreciar que por lo menos existen tres tipos de partículas, unas que tienen un color claro, otras oscuras y un tercer tipo que consiste en una esfera reventada con un centro negro. Esta diferencia en color de las esferas indica que su composición química es diferente, como se confirma en un análisis químico por EDS que se presenta posteriormente.

En la figura 38 se muestra la fotografía del perfil de la película de circonita preparada a 500°C , para dos diferentes aumentos 2500 X y 10000 X. En la figura 38b se puede apreciar que la película que se deposita en el sustrato previo al depósito de los polvos, tiene un

espesor de aproximadamente $2\mu\text{m}$, también se observa la coalescencia de las partículas del polvo debido a las gotas que llegan y cubren estas partículas. De la figura 38a se observa que el espesor promedio de la película es de un orden entre 10 y $12\mu\text{m}$, mostrando alta rugosidad y porosidad ya que es una película compuesta en su mayoría por la unión de las partículas de polvo de circonia. La rugosidad que se alcanza a apreciar en la fotografía es de por lo menos $4\mu\text{m}$.

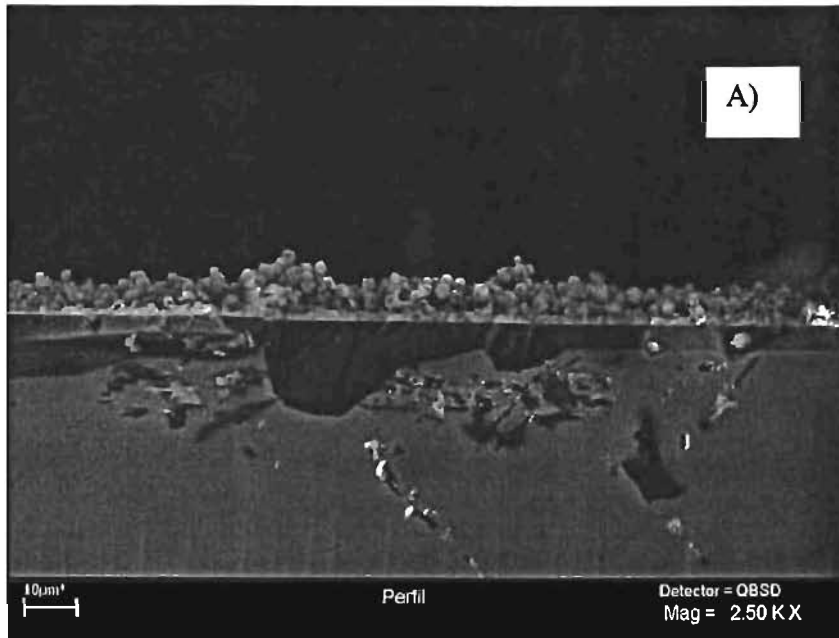


Figura 38. Microfotografías de perfil para la película de circonia preparada a 500°C a diferentes magnificaciones. A) 2500 X y B) 10000 X .

2.2.2.2. Análisis de composición química. EDS.

Es importante aclarar que previo al análisis se realizó un secado de las películas, sometiéndolas a una temperatura de 300°C durante 180 minutos, esto con la finalidad de no cuantificar el oxígeno proveniente de las moléculas de vapor de agua.

Por los resultados de morfología presentados previamente, se tiene que la superficie de todas las películas que se prepararon a temperaturas mayores o iguales a 400 está cubierta de esferas de material cuyo diámetro oscila entre 2 y 3 micras, de las cuales se encontraron por lo menos tres tipos. Al hacer un análisis químico por EDS a los tres tipos de esferas, éstas resultaron con composiciones drásticamente diferentes, un tipo de estas cumple satisfactoriamente con la razón atómica entre los iones de Zr y O para formar ZrO_2 , mientras que los otros dos tipos resultan ser óxidos de circonio ricos en circonio. En la tabla 4 se muestran los resultados del análisis químico para estos tres tipos de esferas en la película de $ZrO_2: 0.36Pr^{3+}$, es evidente que para la esfera que aparece de un color claro en la microfotografía, los contenidos de oxígeno y circonio corresponden prácticamente a la formación de ZrO_2 activa con praseodimio y cloro. Los resultados del análisis de XRD para ésta película muestran una circona con estructura cúbica lo cual se asocia en principio a estas esferas. El contenido químico de los otros dos tipos de esferas muestra que prácticamente éstas son un agregado de circonio con cierto contenido de oxígeno, praseodimio y cloro. Debido a la alta tendencia que tiene el circonio a absorber oxígeno, por lo que en la siderurgia se usa para eliminar el oxígeno y el nitrógeno del acero fundido, podría pensarse que estas esferas son material que no a terminado de procesarse u oxidarse, ya que tienen un alto contenido de circonio respecto al contenido de oxígeno y de los otros elementos.

Tabla 4. Composición química por EDS para tres diferentes tipos de esferas que se encuentran en la superficie de la película de $ZrO_2:0.36Pr^{3+}$. Preparada a $T= 450^\circ C$.

Tipo de esfera	Oxígeno	Zirconio	Praseodimio	Cloro	ZrO_x <X>
Clara	67.52	29.93	0.33	2.23	2.26
Oscura	24.86	67.18	0.73	7.23	0.37
Reventada	14.82	79.38	1.13	4.67	0.187

En la tabla 5 se presentan los resultados de composición química para las películas de ZrO_2 en función de la temperatura del sustrato. Los resultados que se muestran en la tabla son el promedio de tres mediciones que se tomaron en diferentes puntos de la película (centro y dos extremos) sobre un área de $500(\mu m)^2$. De la tabla se aprecia que conforme la temperatura del sustrato aumenta, los porcentajes de circonio y cloro disminuyen, de tal forma que aumenta el contenido de oxígeno en la muestra. La razón entre iones de Zr y O para la circona obtenida a una temperatura de 500°C es de 1 de Zr por 1.35 de O, lo cual indica que se tiene un óxido de circonio rico en circonio, el cual todavía presenta rastros de cloro.

Los resultados de composición química que se muestran en la tabla 5, es el promedio de la composición química de esferas en la superficie de la película, por ello parece ser que en el análisis se tiene mayor contribución por las esferas de óxido de circonio rico en circonio, lo

que indica entonces que el número de estas por unidad de área es aun mayor que las esferas que cumplen satisfactoriamente con la razón entre iones de Zr y O para la formación de ZrO_2 .

Tabla 5. Composición química por EDS de películas de ZrO_2 en función de la temperatura del sustrato. Películas obtenidas a partir de cloruros por medio de rocío pirolítico ultrasónico. Los resultados que se muestran en la tabla son el promedio de tres mediciones en diferentes puntos de la película.

Temperatura del sustrato	Oxígeno	Zirconio	Praseodimio	Cloro	ZrO_x <x>
400	53.96	43.34	0	4.03	1.24
450	53.36	42.80	0	3.85	1.25
500	55.61	41.45	0	2.94	1.34

En la tabla 6 se muestran los resultados de composición química para películas de circonia activada con praseodimio trivalente, estas películas que se obtienen a partir de una solución precursora en base a cloruros con 1% de $PrCl_3$. Los resultados que se presentan en esta tabla son los resultados de un promedio de tres mediciones en diferentes zonas de la película, en el centro y dos extremos de la misma. En la tabla 7 se presentan los resultados de donde se obtiene la tabla 6, se aprecia que la dispersión entre los contenidos de oxígeno, circonio, praseodimio y cloro para las diferentes zonas no es muy grande, lo cual habla de la distribución homogénea de los tres tipos de esferas en la superficie de la película.

Tabla 6. Composición química por EDS para películas de $ZrO_2:XPt^{3+}$ en función de la temperatura del sustrato. Películas obtenidas a partir de cloruros por medio de rocío pirolítico ultrasónico. Los resultados que se muestran en la tabla son el promedio de tres mediciones en diferentes puntos de la película. La solución precursora empleada fue cloruros en etanol con 1% $PrCl_3$.

Temperatura del sustrato (°C).	Oxígeno	Zirconio	Praseodimio	Cloro	ZrO_x <x>
300	67.91	25.42	0.08	6.62	2.67
350	53.57	39.37	0.33	6.73	1.36
400	52.74	41.86	0.28	5.12	1.26
450	52.57	42.87	0.36	4.20	1.23
500	52.06	44.81	0.47	2.66	1.16

De la tabla 6 podemos ver que la película de circonia activada con 0.47 a/o de Pr^{3+} preparada a 500°C, presenta un contenido de circonio, oxígeno y cloro semejante a la de circonia preparada bajo las mismas condiciones, lo cual indica semejanza en la estequiometría de ambas películas. En la misma tabla se aprecia que el contenido de oxígeno y circonio para la película preparada a 300°C es muy cercano al requerido por la estequiometría del ZrO_2 , sin embargo estas películas muestran una estructura amorfa y un alto contenido de cloro, lo cual parece indicar que la mayor parte del material no ha sinterizado, como se puede apreciar en la morfología de la película (figura 37). Para temperaturas mayores a 300°C se nota que los contenidos de praseodimio y de circonio se incrementan con el aumento de la temperatura del sustrato, mientras que el de cloro disminuye y el de oxígeno prácticamente se mantiene constante. El decremento en el contenido del cloro se asocia con la reacción de los materiales precursores, y la separación y evaporación del cloro de las moléculas precursoras. Aunado a la reacción de los materiales precursores con el incremento en la temperatura del sustrato, se tiene el hecho

de que los iones ahora tienen la energía térmica suficiente para su movilidad en el sustrato, y la probabilidad de encontrar un sitio estable (sitio de nucleación) aumenta, lo que justifica el aumento en el contenido de Pr y Zr, estos iones se mueven y llegan a formar enlaces con el fin de acomodarse en estructuras estables y de la mas baja energía posible en el tiempo que tienen entre gota y gota, esto origina la tendencia hacia una película libre de esfuerzos, lo que se manifiesta como una película libre de grietas, como se puede apreciar en las microfotografías para películas a $T = 350^{\circ}\text{C}$, (figura 37) donde las grietas prácticamente han desaparecido. Para $T \geq 400$ no se aprecian grietas en la película y se nota la aparición de polvo en la superficie, cuya forma de partícula es prácticamente esférica.

Tabla 7. Composición química por EDS para películas de $\text{ZrO}_2:\text{XP}^{3+}$ en función de la temperatura del sustrato. Películas obtenidas a partir de cloruros por medio de rocío pirolítico ultrasónico. Los resultados que se muestran en la tabla son tres mediciones en diferentes puntos de la película. La solución precursora empleada fue cloruros en etanol con 1% PrCl_3 .

Temperatura del sustrato ($^{\circ}\text{C}$).	Oxígeno	Zirconio	Praseodimio	Cloro
300	67.73/67.67/68.32	25.77/25.62/24.87	0.08/0.07/0.00	6.42/6.64/6.81
350	55.86/52.27/52.59	37.98/39.89/40.23	0.11/0.35/0.52	6.06/7.49/6.65
400	52.40/53.19/52.62	42.33/41.17/42.08	0.38/0.23/0.22	4.89/5.41/5.07
450	52.78/54.66/50.26	42.71/41.45/44.45	0.17/0.15/0.76	4.33/3.74/4.53
500	53.02/51.17/51.98	44.13/45.23/45.08	0.30/0.65/0.45	2.55/2.95/2.49

En la tabla 8 se presentan los resultados de composición química para las películas de circonia activada con praseodimio trivalente en función del porcentaje de PrCl_3 en la solución precursora. Las películas que aquí se presentan son las que se prepararon a una temperatura del sustrato de 450°C . No para todos los porcentajes de PrCl_3 en la solución precursora que aquí se manejaron, se logró formar una película en la superficie del sustrato a $T = 500^{\circ}\text{C}$, en la mayoría de estos la tasa de depósito era muy pobre, a tal grado que prácticamente no quedaba material en el sustrato, esta es la razón por la cual no se presenta la composición química de las películas preparadas a 500°C , en función del contenido de PrCl_3 en la solución precursora, aún y cuando la película de $\text{ZrO}_2: 0.47 \text{ a/o Pr}^{3+}$ preparada a 500°C , es la que presenta mayor intensidad luminiscente. Sin embargo, la película que le sigue en intensidad es la de $\text{ZrO}_2: 0.36\text{Pr}^{3+}$ preparada a 450°C , y a esa temperatura si se logra crecer películas en el sustrato para todos los porcentajes de PrCl_3 que aquí se manejaron, esta es la razón de la tabla 8. En esta tabla no se observa una relación clara entre los contenidos de circonio y oxígeno y el porcentaje de PrCl_3 en la solución precursora. Se observa que conforme se incrementa el contenido de PrCl_3 en la solución, aumenta el contenido de Pr^{3+} en el material, permaneciendo prácticamente constante el contenido de cloro. La película preparada a partir de la solución con un 16% de PrCl_3 es la que resulta mas cercana a la razón 1 a 2 entre átomos de circonio y oxígeno en ZrO_2 , sin embargo los resultados de XRD para esta película indican que esta es poco cristalina, de lo que se concluye que existe homogeneidad en el tipo de esferas que cubren la superficie, siendo estas de circonia amorfa rica en circonio, praseodimio y cloro. Para el caso de la película preparada a partir de una solución con 4% de PrCl_3 se observa que la razón entre átomos de circonio y oxígeno es uno a uno, muy lejana a ser 1 a 2, sin embargo los resultados de XRD para esta película indican la presencia de circonia cúbica, lo que se

resuelve con la existencia de varios tipos de esferas en la superficie, en mayor proporción las de óxido de circonio carente de oxígeno.

Tabla 8. Composición química por EDS para películas de $ZrO_2:XP_{r^{3+}}$ en función del contenido de $PrCl_3$ en la solución precursora. Películas obtenidas a partir de cloruros por medio de rocío pirolítico ultrasónico. Los resultados que se muestran en la tabla son el promedio de tres mediciones en diferentes puntos de la película. Las películas se depositaron a una temperatura de 450°C.

Porcentaje de $PrCl_3$ en la solución precursora.	Oxígeno	Circonio	Praseodimio	Cloro
1	52.57	42.87	0.36	4.20
2	50.15	45.18	0.87	3.80
4	47.95	45.48	2.32	4.24
8	50.16	41.86	3.47	4.51
16	55.39	35.40	4.38	4.83

2.2.2.3. Estructura cristalina. XRD.

El análisis de estructura cristalina se hace mediante la técnica de difracción de rayos-x a ángulo razante. Se observa que el material cristaliza en su fase cúbica. Las otras fases ya conocidas de la circona no se hacen presentes en ninguna de las películas aquí preparadas.

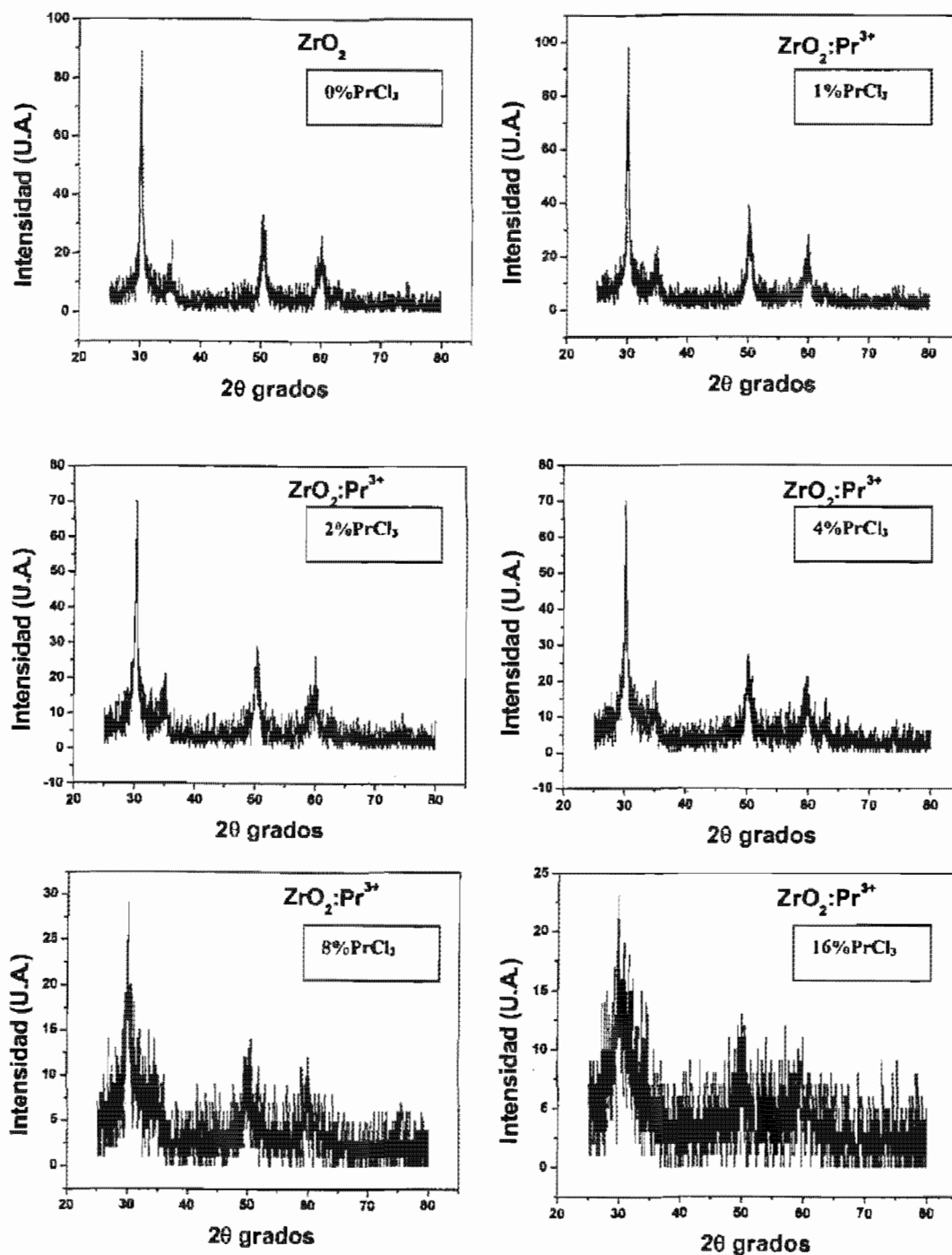


Figura 39. Difractograma de rayos-x para circona en función del porcentaje de $PrCl_3$ en la solución precursora, 0%, 1%, 2%, 4%, 8% y 16%. En estos se muestra la evolución de la estructura cúbica en función de la concentración de $PrCl_3$.

En la figura 39 se presentan los difractogramas para las películas de ZrO_2 activadas con diferentes porcentajes de praseodimio, preparadas a una temperatura del sustrato de $450^\circ C$, estos muestran la evolución de la estructura cristalina de la película de circona en función del porcentaje de $PrCl_3$ en la solución precursora. Se puede apreciar que la estructura cristalina cúbica se mantiene prácticamente sin cambio alguno para las películas preparadas a partir de soluciones con un contenido de 0, 1, 2 y 4% de $PrCl_3$, salvo por una reducción del 15% en la intensidad de los picos de difracción para las películas obtenidas con soluciones a 2 y 4% de $PrCl_3$, lo que indica que disminuye la cantidad de material cristalino. En este caso, como el análisis de rayos-x es a ángulo razante, se tiene que prácticamente el análisis se realiza sobre las esferas que están en la superficie de la película, figura 38b, por lo que el decremento en la intensidad de los picos se asocia con la disminución del número de esferas por unidad de área, que presentan estructura cúbica, y el ligero aumento en el ancho de los picos con posible tamaño de grano cristalino mas pequeño. Los difractogramas para las películas que se obtienen de una solución precursora con 8% y 16% de $PrCl_3$, presentan los mismos picos en el espectro de difracción, solo que poco intensos y mucho mas anchos, lo que indica una disminución drástica en la cristalinidad de la película (menor número de partículas del polvo de color claro en la superficie) y un decremento del tamaño de grano cristalino, por otro lado, del análisis de morfológico y químico se observa que en el material tienden a predominar las esferas oscuras que tienen un alto contenido de Zr^{4+} , Pr^{3+} y Cl, de aquí que se concluya que este -

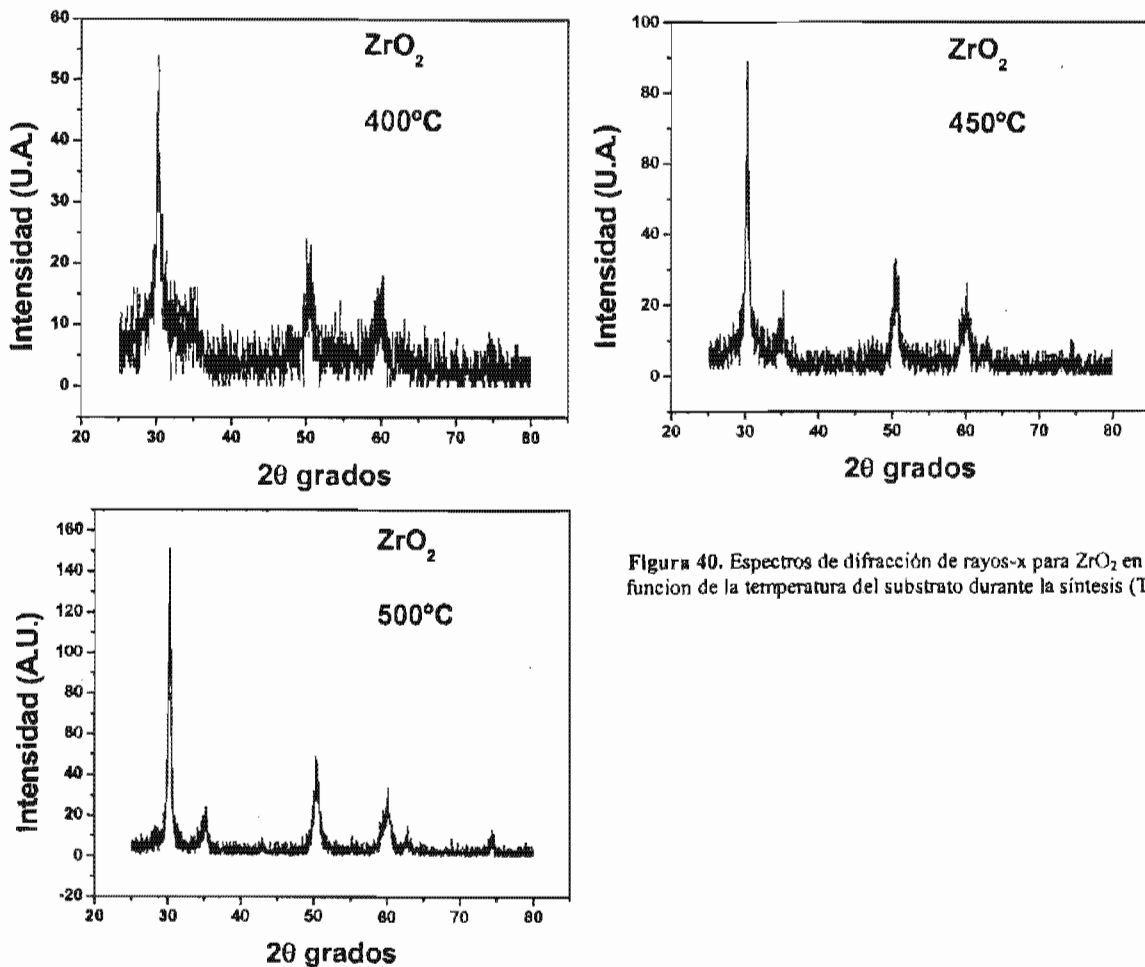


Figura 40. Espectros de difracción de rayos-x para ZrO_2 en función de la temperatura del sustrato durante la síntesis (T_s)

tipo de esferas no presentan una estructura cristalina definida. Al parecer, debido a la distribución homogénea que se tiene de los materiales precursores en la solución precursora, el alto contenido de PrCl_3 en la solución precursora, se refleja como un alto contenido del mismo en cada gota, por lo que aparentemente cada una de estas necesita de más energía para activar la reacción, lo cual afecta la cinética de reacción de cada gota en su camino al sustrato, llegando a este como una esfera de material carente de oxígeno y rico en circonio, praseodimio y cloro.

En la figura 40 se muestra la evolución de la estructura cristalina para la película de circonia en función de la temperatura del sustrato en el momento de la síntesis (T_s). Se puede observar que los picos en el difractograma se vuelven más angostos y aumentan en intensidad con el incremento de T_s , lo que indica que aumenta la cantidad de material cristalino en la película a medida que T_s crece. En este caso como el análisis de difracción de rayos-x es a ángulo rasante, la estructura cristalina se debe a las esferas en la superficie de la película figura 37, por lo que el aumento en la cantidad de material cristalino en la película, se refiere al aumento en la superficie de la película del número de esferas que presentan estructura cristalina cúbica. Lo anterior indica que conforme T_s aumenta, la razón de producción de esferas de circonia con estructura cúbica también aumenta. Por otro lado, de los estudios de morfología presentados, en la superficie de la película se observa que el número de esferas de color claro por unidad de área aumenta con el incremento de T_s y de los estudios de composición química, se tiene que el contenido químico de Zr y O en estas esferas se ajusta de manera favorable a la razón entre iones del ZrO_2 , lo que conduce a pensar que estas esferas presentan una estructura cristalina cúbica. El aumento en la producción de esferas claras en función del incremento de T_s , se observa en las microfotografías tomadas por SEM para las películas preparadas a $T_s \geq 350^\circ\text{C}$ (figura 37). A temperaturas bajas $T_s < 350^\circ\text{C}$, la energía térmica no es suficiente para que se complete la reacción química y se de la producción del polvo fino antes de que los vapores, producto de la reacción de los materiales precursores, lleguen al sustrato, en estos casos predomina el depósito de la película en base a gotas que llegan y se estrellan en el sustrato, el resultado es una película formada por un material poco cristalino con tendencia a estructura cúbica y que cuenta con un alto contenido de cloro lo cual parece indicar que gran parte del material no se ha terminado de procesar.

En la figura 41 se muestran los espectros de difracción de rayos-x para las diferentes películas de circonia activada que se obtuvieron de una solución con 1% de PrCl_3 , empleando diferentes valores para la temperatura del sustrato. Prácticamente se observa el mismo comportamiento de la estructura cristalina respecto a T_s que se obtiene para la circonia no-activada, y esto en principio se debe al bajo porcentaje de praseodimio que se incorpora en el material, va de 0.08 a/o para 300°C hasta 0.47 a/o para 500°C . Mediante EDS se obtuvo que la razón entre los contenidos de oxígeno y circonio en las esferas claras, que aumentan en número por unidad de área conforme se incrementa T_s , se ajusta de manera satisfactoria a la razón entre iones Zr y O para ZrO_2 , también se encuentra que estas esferas presentan un contenido de 0.33 a/o de Pr^{3+} . La incorporación de estos iones en la estructura cristalina de la circonia, como ya se había comentado en la sección de análisis de estructura cristalina de los polvos de esta tesis, se da de manera sustitucional por iones de Zr^{4+} dando origen a vacancias de oxígeno para compensar la falta de carga.

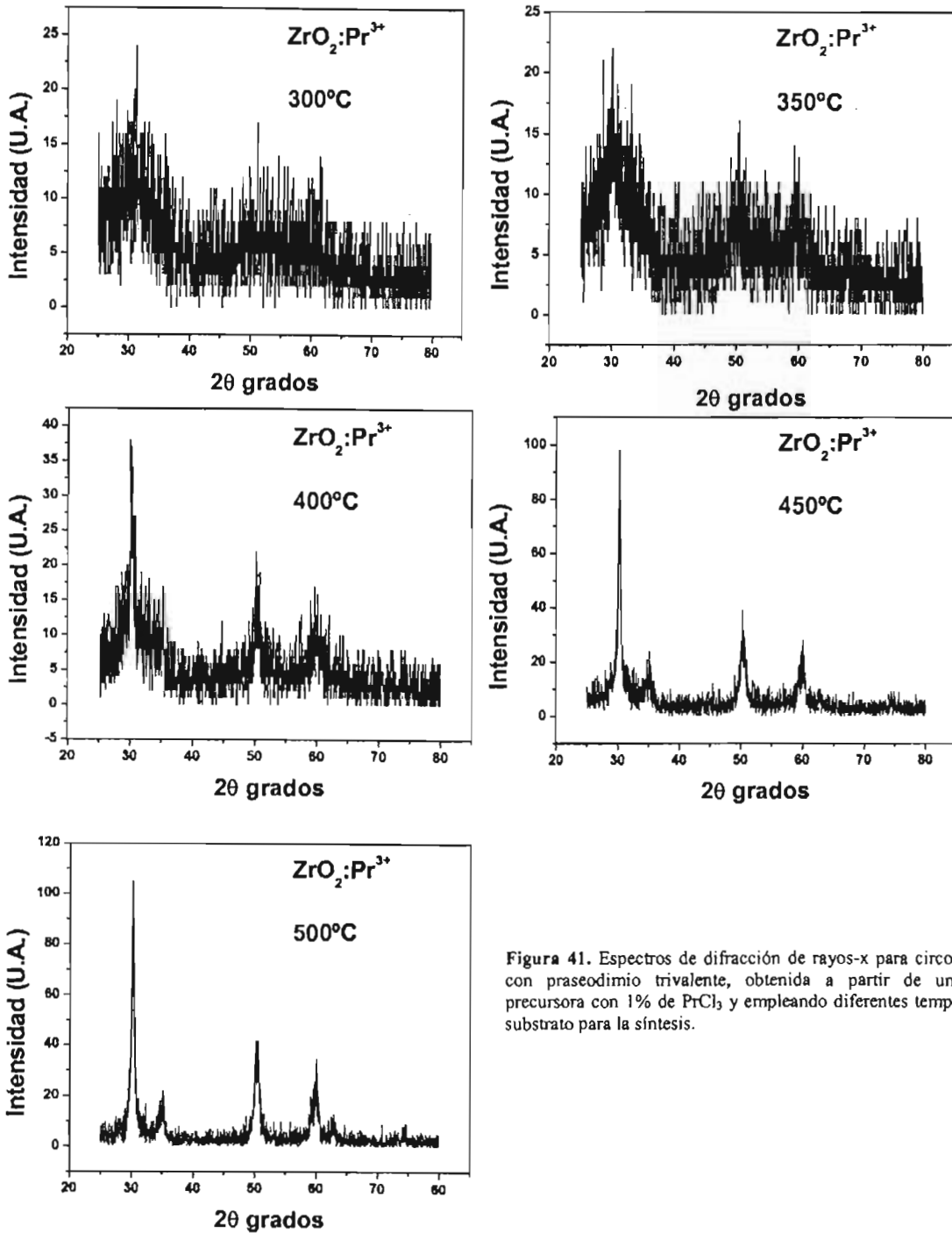


Figura 41. Espectros de difracción de rayos-x para circona activada con praseodimio trivalente, obtenida a partir de una solución precursora con 1% de PrCl_3 y empleando diferentes temperaturas del sustrato para la síntesis.

El tamaño de grano cristalino para el polvo que se tiene en la superficie de la película varía con los cambios en la temperatura del sustrato así como con el porcentaje de praseodimio en la solución precursora. La tabla 9 muestra el tamaño de grano cristalino para los polvos en la superficie de las películas, en función de T_s y de la concentración de PrCl_3 en la solución precursora. El tamaño de grano para todos los casos se obtuvo aplicando la fórmula de Scherrer $t = (0.9\lambda)/(B\cos\theta_B)$ para el pico centrado en $2\theta \approx 30^\circ$, donde B es el ancho del pico centrado en $2\theta_B$ y λ la longitud de onda de los rayos-x incidentes, en este

caso 1.54 ángstrom. En la tabla 9a se tienen los resultados para los polvos en las películas de ZrO_2 y de $ZrO_2:Pr^{3+}$ (1% de $PrCl_3$ en solución precursora) en función de la temperatura del sustrato. En ambos casos se observa que el tamaño de grano cristalino aumenta con el incremento en la temperatura del sustrato, también se nota que el valor para el tamaño de grano cristalino más alto que se obtiene es de 19.13nm y corresponde tanto para ZrO_2 como para $ZrO_2:Pr^{3+}$, solo que se obtienen a dos temperaturas diferentes, a 500°C y 450°C respectivamente. En la tabla 9b se presenta el tamaño de grano cristalino en función de la concentración de $PrCl_3$ en la solución precursora, para películas preparadas a $T_s = 450^\circ C$. Se observa que el tamaño de grano cristalino disminuye con el aumento en la concentración de $PrCl_3$, el valor más grande se obtiene para 1% de $PrCl_3$ en la solución precursora, aún mayor que para el de 0% de $PrCl_3$.

Tabla 9: Tamaño de grano cristalino para los polvos que se depositaron en la superficie de las películas de circonita. El tamaño de grano cristalino está en función de la temperatura del sustrato (tabla 9a) y de la concentración de $PrCl_3$ en la solución precursora (tabla 9b).

Tabla 9a	Temperatura T_s (°C).	Tamaño de grano cristalino de ZrO_2 (nm)	Tamaño de grano cristalino de $ZrO_2:Pr^{3+}$ (nm). (1% de $PrCl_3$ en solución precursora)	Tabla 9b	Contenido de $PrCl_3$ en la solución precursora. (%)	Tamaño de grano cristalino de $ZrO_2:XP_r^{3+}$ (nm) $T_s = 450^\circ C$
	300		2.57		0	18.28
	350		6.53		1	19.13
	400	15.23	12.85		2	17.14
	450	18.28	19.13		4	15.82
	500	19.13	17.88		8	8.57
					16	3.74

2.2.2.4 Fotoluminiscencia.

Los resultados luminiscentes que se obtienen de las “películas”, o mejor dicho, del polvo depositado en la superficie de las películas, son similares a los obtenidos para los polvos preparados por la técnica de co-precipitación. Aún y cuando se continuará hablando de películas, debe tenerse en cuenta que se habla de la propiedad fotoluminiscente de los polvos que componen la película (figura 37). Los espectros fotoluminiscentes de todas las películas aquí preparadas presentan la misma forma, salvo por los cambios en intensidad de emisión. Entre todas las películas preparadas, la de $ZrO_2: 0.47Pr^{3+}$ es la que presenta mayor intensidad de emisión, lo cual se asocia al hecho de que es la que presenta mayor cantidad de material cristalino en la superficie (mayor número de esferas cristalinas en la superficie), como se hizo notar en la sección de estructura cristalina. Por lo anterior en esta sección se presenta solo los resultados para el polvo depositado en la película de $ZrO_2:0.47Pr^{3+}$ y el análisis de los espectros se refiere a la analogía con los resultados obtenidos para los polvos por co-precipitación. La película de $ZrO_2: 0.47Pr^{3+}$ se obtuvo a una temperatura de $500^\circ C$ y a partir de una solución precursora con 1% de $PrCl_3$.

En la figura 42 se tiene el espectro de emisión de la película para dos longitudes de onda de excitación ($286nm$ y $330nm$), en el espectro se marcan como falsos dos picos centrados en $400nm$ y $768nm$, los cuales provienen de cualquiera de los tres espectrofluorímetros empleados para la medición (Perkin Elmer LS55, LS50B y SPEX), se intenta minimizar el problema empleando un filtro de corte en $400nm$, para cortar el pico de $385nm$ y a su vez su armónico en $768nm$, sin embargo el filtro de corte que se empleó no corta la caída de la emisión y es por eso que aparece el pico en $400nm$. La caída del espectro de emisión en $385nm$ se prolonga hasta $600nm$. Restando las señales propias del espectrofluorímetro, se obtiene un espectro casi idéntico al que presentan los polvos obtenidos por coprecipitación (figura 25). Por lo que al parecer el espectro de emisión no se ve alterado con el cambio en el tamaño y la forma de partícula del polvo, ya que a diferencia de los polvos sinterizados por la técnica de coprecipitación, los obtenidos por Rocío Pirolítico Ultrasónico, tiene un tamaño y forma de partícula uniforme, siendo esferas con diámetro de $3\mu m$. Las transicio-

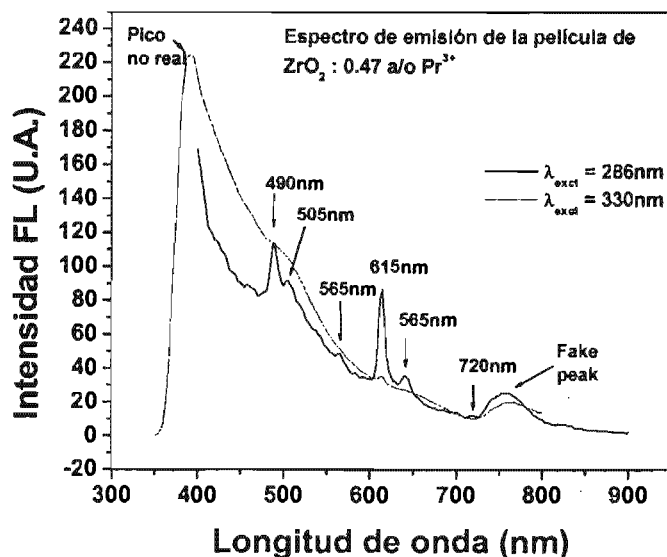


Figura 42. Espectro de emisión fotoluminiscente de la película compuesta por polvos de $ZrO_2: 0.47Pr^{3+}$. línea sólida $\lambda_{exc} = 286nm$, línea punteada $\lambda_{exc} = 330nm$.

nes asociadas a los picos en el espectro de emisión fueron: $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ para 490 y 505nm, $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ para 565nm, $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ para 615nm, $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ para 645nm y $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ para 720nm.

En la figura 43 se muestran los espectros de excitación correspondientes a las emisiones centradas en 488nm y 615nm, la primera asociada a la emisión intrínseca de la red superpuesta con la emisión del ión praseodimio asociada a la transición $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ y la segunda a $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$. En ambos espectros aparece el pico en 385nm proveniente del espectrofluorimetro. Restando éste pico se obtiene que estos espectros son prácticamente los mismos que se presentan en la figura 25, para las mismas emisiones (615nm y 490nm) provenientes de los polvos obtenidos por coprecipitación. Por lo que al parecer al igual que la emisión no es afectada con el cambio en el tamaño y forma de las partículas del polvo, tampoco el mecanismo de excitación de los polvos lo es. Por esto se concluye que el mismo análisis que se hizo de los espectros de emisión y excitación en la sección de fotoluminiscencia, para polvos obtenidos a partir de coprecipitación, aplica para este tipo de polvos.

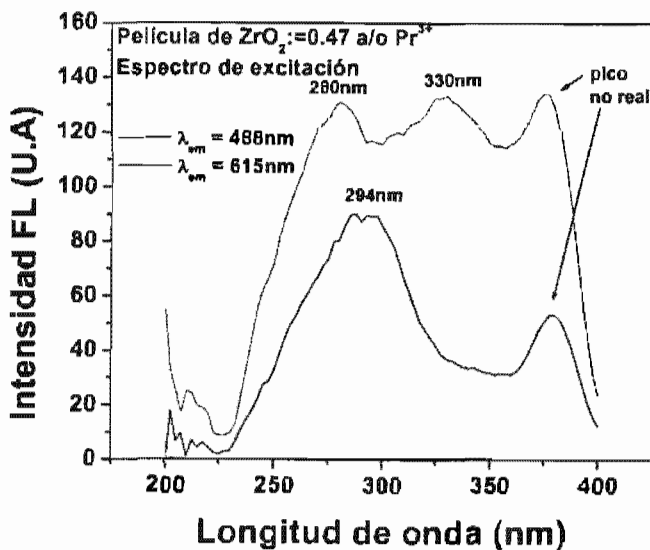


Figura 43. Espectro de excitación de los polvos de $ZrO_2:Pr^{3+}$ que forman la superficie de la película $ZrO_2:0.47 \text{ a/o } Pr^{3+}$. Línea sólida $\lambda_{em} = 615\text{nm}$, Línea punteada $\lambda_{em} = 488\text{nm}$.

La disminución en el tamaño de partícula de los polvos, la distribución tan cerrada en el tamaño de partícula y su forma esférica tan uniforme, permiten en principio tener un área expuesta a la radiación mayor, que la que se tiene con los polvos de partículas grandes, este hecho se refleja como una emisión por unidad de masa del material mas intensa, para polvos de partículas pequeñas.

Referencias. Capítulo 2.

- ¹Tani E, Yoshimura M and Somiya S, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 C181, 1981.
- ²Ramos-Brito F, García-Hipólito M, Martínez-Martínez R, Martínez-Sánchez E, and Falcony C, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) L13-L16.
- ³García-Hipólito, Falcony C, Aguilar-Frutis M.A., and Azorín-Nieto, *Applied Physics Letters*, Vol 79, N° 25 (2001) 4369-4371.
- ⁴García-Hipólito M, Álvarez-Fregoso O, Martínez E, Falcony C, and Aguilar-Frutis M. A, *Optical Materials* 20 (2002) 113-118.
- ⁵Ping Li, Wei Chen I, ad Penner-Hahn James, *Phys. Rev. B*, Vol 48, N° 14, 1993.
- ⁶Jiahe Liang, Xin Jiang, Ge Liu, Zhaoxiang Deng, Jing Zhuang, Fuli Li and Yadong Li, *Materials Research Bulletin* 38, pp. 161-168, 2003.
- ⁷D. B. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, second edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1978.
- ⁸Subbarao E. C, *Science and Technology of Zirconia*, *Advances in Ceramics*, Vol. 3, The American Ceramic Society, Inc. p. 1-24, 1981.
- ⁹E. De la Rosa-Cruz, L. A. Díaz-Torres, P. Salas, R. A Rodríguez, G. A. Kumar, M. A. Meneses, J. F. Mosiño, J. M. Hernández, and O. Barbosa-García. *J. Appl. Phys.*, Vol. 94, N° 5, 2003.
- ¹⁰Phillippi C. M, and Mazdiyasi K. S, *J. Of The Amer. Ceram. Soc.* Vol 54, N°5. 1971.
- ¹¹Morcillo Rubio J, *Espectroscopía Infrarroja*, serie de química, monografía 12, Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Washington D.C. 2da edición 1981.
- ¹²Maczka M, Lutz E. T. G, Verbeek H. J, Oskam K, Meijering A, Hanuza J, Stuiyinga M, *J. Of Phys. And Chem. Of Solid* 60 (1999) 1909-1914.
- ¹³Asher I. M, Papanicolau B, and Anastassakis E, *J. Phys. Chem. Solids*, 1976, Vol. 37, pp. 221-225.
- ¹⁴García-Hipólito M, Álvarez-Fregoso O, Martínez E, Falcony C, Aguilar-Frutis M. A, *Optical Materials* 20 (2002) 113-118.
- ¹⁵Falcony C, García M, Ortiz A, Alonso J. C, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 1525.
- ¹⁶Sarver J. F, *J. Of Electrochem. Soc.* Vol. 113, N°2, 1996.
- ¹⁷Millers D, Grigorjeva L, Opalińska A, Łojkowski, *Solid State Phenomena* Vol. 94 (2003) pp. 135-140.
- ¹⁸Aguilar-Frutis M, García M, and Falcony C, *Appl. Phys. Lett.*, Vol 72, N°14, 1998.
- ¹⁹French, Glass, Ohuchi, Xu and Ching, *Phys. Rev. B. Condensed Matter*, Vol. 49, N°8, 1994.
- ²⁰Savoini B, Muñoz Santiuste J. E, and González R, *Phys. Rev. B.* Vol. 56, N°10. 1997.
- ²¹G. C. Aümuller, W. Köstler, B. C. Grabmaier and R. Frey, *J. Phys. Chem. Solids* Vol. 55. N° 8, pp. 767-772 1994.
- ²²Blasse G and Grabmaier B C 1994 *Luminescent Materials* (Berlin: Springer) pp 27-8.
- ²³Savoini B, Muñoz Santiuste J. E, González R, and Chen Y, *J. Lumin.* 72 715, 1997.
- ²⁴Dexpert-Ghys, Faucher M, and Caro P, *J. Of Sol. State Chem.*, Vol. 54, 174-192, 1984.
- ²⁵Moune O. K, Faucher M. D, Jayasankar C. K and Lejus A. M, *J. Of Lumin.* 85 (1999) 59-70.
- ²⁶Dieke G. H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earths Ions in Crystals*, John Wiley and Sons, New York 1968.
- ²⁷Yacobi B. G, Holt D. B, *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*, Plenum Press, New York, 1990.

Conclusiones.

En este trabajo se sintetizó y caracterizó un nuevo material luminiscente, óxido de zirconio activado ópticamente con praseodimio trivalente. Este material se obtuvo en forma de polvo y película por las técnicas de coprecipitación y de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU) respectivamente. La caracterización del material se hizo en cuanto a morfología superficial, estructura cristalina, composición química, y propiedades ópticas de: absorción, excitación y emisión.

En primer lugar, se mostró que ambos procesos, el de Coprecipitación y el de RPU, además de sencillos y relativamente económicos, fueron capaces de producir polvos y películas de buena calidad con los requerimientos adecuados para su aplicación como un material con propiedades luminiscentes sobresalientes. Las películas depositadas resultaron del empaquetamiento de pequeñas esferas del material, con un diámetro promedio (distribución bastante cerrada) de un par de micras, éstas películas poseen fuerte adherencia al sustrato utilizado, con espesor uniforme y homogeneidad en sus propiedades luminiscentes. Mientras que los polvos resultaron compuestos por partículas con forma de hojuelas de superficie lisa y lados afilados, con un diámetro promedio de alrededor de 50 μ m. De lo anterior se sigue que en un sentido estricto, por ambas técnicas se preparó el material en forma de polvo logrando con la técnica de RPU controlar la forma y tamaño de las partículas que lo componen. Se logró establecer los valores óptimos para los parámetros de las técnicas de preparación, con los cuales se obtienen polvos de circona activada con praseodimio trivalente con alta emisión luminiscente, químicamente estables ante radiación UV y electrónica ($V = 20\text{kV}$) así como a altas temperaturas (1200°C) y que además presentan una composición química uniforme a lo largo de las partículas que lo componen.

De todos los polvos aquí preparados después de variar: a) temperatura de síntesis, b) porcentaje de praseodimio, y c) sales precursoras y algunos otros parámetros de las técnicas de preparación, los que emiten con mayor intensidad bajo radiación UV o electrónica y son químicamente estables ante estas radiaciones, son los preparados por coprecipitación a partir de cloruros y tratados térmicamente a 950°C durante 120 minutos, estos presentan una composición química: O (58.98^{a/o}), Zr (40.49^{a/o}), Pr³⁺ (0.53^{a/o}) y Cl (0.00^{a/o}) con una estequiometría aproximada de Zr_{1-0.013}O_{1.44}:Pr³⁺_{0.013} y una estructura policristalina compuesta por fases monoclinica/cúbica-tetragonal en una razón de 29.6%/70.4% y con tamaño promedio de grano cristalino 26nm/25nm.

En el caso de la circona sin activar aquí obtenida, esta presenta una banda de energías prohibidas (banda gap) de 5.05eV y la incorporación del ión de praseodimio en el material no altera dicho ancho, éste introduce estados fuertemente localizados que propician la emisión luminiscente de tipo localizada del material en la región del visible del espectro electromagnético, 490, 507, 536, 567, 590, 615, 645, 722.5 y 742.5nm. Siendo la emisión centrada en 615nm la más intensa correspondiente a la transición ¹D₂ - ³H₄ del ión Pr³⁺, independientemente si se excita con fotones o electrones, lo que indica una recombinación preferencial de los pares electrón-hueco a través de estos niveles. Así mismo la incorporación del ión praseodimio propicia la aparición de una banda de estados agregados (EB) en la banda gap de la circona, asociada a la disminución del tamaño de grano

cristalino y a la desorientación dispersa entre los mismos. Entre esta banda de estados y los estados propios del ión Pr^{3+} se suscita una transferencia electrónica, finalizando en una recombinación radiativa a través de los niveles del praseodimio, de tal forma que la banda EB sirve como un colector de carga para el ión Pr^{3+} , lo cual representa un aumento en el área de captura electrónica específica, que permite aumentar la intensidad de emisión por parte del ión y con ello la eficiencia luminiscentes del material.

El nuevo material luminiscente resulta ser foto, catodo y termoluminiscente con espectros de emisión análogos entre si, lo que indica que en los tres casos los pares electrón-hueco siguen los mismos mecanismos de recombinación.

Los resultados indican que el mecanismo de estabilización de la fase cúbica-tetragonal se da con la incorporación de iones de Pr^{3+} por iones de Zr^{4+} aunado a la generación de vacancias de oxígeno para compensar el desequilibrio de cargas. Los resultados de espectroscopia UV-VIS sitúan al ión praseodimio en al menos dos sitios, que en concordancia con el mecanismo de estabilización corresponden a sitios del Zr, donde el sitio C_2 es posiblemente uno de ellos.

Mediante la técnica de RPU se logra una mejoría en las características del nuevo luminóforo, se uniformiza la forma y el tamaño de partícula, logrando a su vez una composición química O (67.52%/o), Zr (29.93 %/o), Pr (0.33 %/o) y Cl (2.23 %/o) con una estequiometría $\text{Zr}_{1-0.08}\text{O}_{2.08}:\text{Pr}^{3+}_{0.01}\text{Cl}_{0.07}$ más cercana a la estequiometría deseada ($\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:\text{Pr}^{3+}_x$). Así mismo los resultados luminiscentes obtenidos para estos evidencian conservación de la forma del espectro de emisión y un aumento en la intensidad de emisión por unidad de material irradiado, respecto al polvo $\text{Zr}_{1-0.013}\text{O}_{1.44}:\text{Pr}^{3+}_{0.013}$. Se cree que en este caso el cloro sirve como coactivador, sin embargo resta un estudio detallado para cualquier aseveración. Una desventaja que presenta RPU relativa a coprecipitación es menor tasa de producción.

Desde el punto de vista de estructura cristalina, se logró establecer un proceso mediante el cual se puede obtener circona en tres de sus fases cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica, así como una fase compuesta por monoclinica/cúbica-tetragonal a diferentes porcentajes relativos para esta última.

En cuanto a la emisión intrínseca en 490nm que presenta la circona no activa al ser irradiada con luz UV o electrones, requiere de un estudio mas detallado, en principio ésta se atribuye a estados fuertemente localizados en su gap que se deben a los defectos superficiales de los pequeños cristales que componen al material policristalino.

Finalmente, se puede concluir, con base en los resultados arriba expuestos, que por medio de la técnica de Coprecipitación se ha producido materiales de alta calidad en cuanto a sus propiedades estructurales, de composición elemental y luminiscentes. En cuanto al tamaño de partícula del polvo y la homogeneidad en la forma de las partículas que lo componen se logra una destacada mejoría al emplear la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico, preservando las características luminiscentes de los polvos. Con ello se ha producido un material de muy buena calidad en sus propiedades estructurales, de composición elemental, topografía superficial y luminiscentes. La circona se ha constituido en una matriz excelente

para iones de tierras raras (Pr^{3+}) como centro activo emisor de luz, en este caso se ha obtenido un nuevo luminóforo que emite en más de un color ya que presenta bandas situadas en longitudes de onda correspondientes al azul, verde y rojo. Y por vez primera se presentan los conocimientos generados por esta investigación sobre los materiales arriba mencionados. Después de lo cual puede afirmarse que se ha cumplido cabalmente con los objetivos planteados al inicio de este trabajo. Algunos de los resultados de esta investigación se han publicado en una revista científica de circulación internacional, otros resultados están siendo integrados en manuscritos por enviarse a su posible publicación, también a revistas internacionales con arbitraje estricto.

Recomendaciones y sugerencias para trabajo futuro.

La investigación realizada en este trabajo es sólo el inicio en la búsqueda de un conocimiento más profundo de las propiedades de los materiales sintetizados. Los resultados obtenidos son muy valiosos, sin embargo, para entenderlos mejor se requiere mayor investigación. Se recomienda para un trabajo futuro, considerar la variación de parámetros de preparación, en la técnica de RPU, que tienen influencia sobre las propiedades del material, tales como:

- Distancia entre la boquilla y el substrato.
- Tipo de gas portador (oxígeno, nitrógeno, argón, etc.).
- Tipos de substratos (sólo se usó vidrio).
- Tratamientos térmicos posteriores al depósito (los cuales podrían influir notablemente sobre las características del material).
- flujo de gas portador.
- Tipos de solventes (acetona, iso-propanol, metanol, benceno, tolueno, etc.).
- Adición de co-activadores de la luminiscencia (Sb, Pb, Cu, Ce, etc.).
- Reactivos químicos de partida (acetatos, nitratos, etóxidos, butóxidos, etc.).
- Gasto de solución de rocío.
- Molaridad y acidez de las soluciones.
- Incluir en esta matriz (circonia) otras impurezas ya sea de tierras raras (Sm, Ce, Gd, Dy, Nd, etc.) elementos de transición (Cr, Ni, etc.) o de otros grupos de elementos (Cu, Bi, Sb, etc.).

Se desea incluso realizar modificaciones en la técnica de RPU con el fin de disminuir el radio promedio de las partículas que componen al polvo, hasta llevarlas a dimensiones nanométricas, con la finalidad de tener un polvo compuesto por monocristales nanométricos. El cual se espera tenga una eficiencia luminiscente superior así como cambios en la forma del espectro de emisión.

Respecto a la caracterización del material, en específico sobre las propiedades luminiscentes, sería recomendable obtener información sobre los tiempos de vida media de los estados excitados; realizar estudios que determinen la posible transferencia de energía entre la matriz y las impurezas; obtener la eficiencia de los procesos luminiscentes del material preparado en términos cuantitativos y efectuar mediciones de la emisión CL a temperaturas bajas (mucho menores a la ambiente), para descartar las influencias fonónicas, sobre las propiedades ópticas, inherentes a los valores relativamente altos de la temperatura ambiente. Continuar de manera sistemática con el estudio termoluminiscente del material en función de los parámetros de preparación de la técnica. Realizar un estudio detallado del proceso luminiscente que origina la emisión intrínseca de la circonia

Asimismo continuar con el estudio sobre la forma precisa en que las impurezas se incorporan en la matriz (substitucional o intersticial y los sitios que ocupan). También estudios de composición química que permitan dilucidar si la composición elemental es homogénea a través de las partículas del polvo (espesor). Además, investigar como se

realiza la compensación de carga al insertar los activadores y como influyen éstos en la estabilización de las distintas fases cristalinas presentadas por la circona (a estas temperaturas relativamente bajas).

Sin duda alguna, es necesario proseguir y realizar estudios más completos de Termoluminiscencia e irradiar estos materiales con otro tipo de radiaciones ionizantes, tales como rayos gama, rayos beta, rayos-X de alta y baja energía, neutrones, etc. y determinar su posible aplicación en la dosimetría de estas radiaciones.

Dadas las propiedades ventajosas (en cuanto a su transparencia -en la región visible del espectro electromagnético- y planaridad superficial) presentadas por películas de circona depositadas con base en acetilacetonatos^{*}, sería interesante intentar depositar películas de circona con impurezas de Pr e investigar su posible aplicación en despliegues visuales planos donde son vitales las características antes mencionadas.

El planteamiento y la conciencia del trabajo a futuro esbozado indican que la investigación realizada en esta tesis, no es un trabajo aislado ni intrascendente, sino el primer paso de toda una línea de investigación.

^{*} M. Aguilar-Frutis, G. Reyna-García, M. García-Hipólito, J. Guzmán-Mendoza, C. Falcony. "Optical, structural and electrical characteristics of high dielectric constant zirconium oxide thin films deposited by spray pyrolysis". *J. of Vacuum Science and Technology A*, **22**, No.4, (2004) 1319-1325.