

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES



PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DELGADAS FOTO Y CÁTODOLUMINISCENTES A BASE DE
 $ZnAl_2O_4$ ACTIVADAS CON TIERRAS RARAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

HERNÁNDEZ PÉREZ CARLOS DAVID

DIRECTOR DE TESIS:

DR. OCTAVIO ÁLVAREZ FRAGOSO

MÉXICO, D. F.

AGOSTO, 2012



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.

Índice general

Resumen	XIII
Antecedentes	XVII
Justificación	XX
Objetivos	XXII
1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico	1
1.1. Generalidades	1
1.2. Características generales del depósito	1
1.3. Atomización	2
1.4. Transporte	3
1.5. Pirólisis	3
1.6. Aspectos fundamentales	3
1.7. Proceso de reacción durante el depósito	6
1.8. Parámetros de atomización	7
1.8.1. Potencia ultrasónica	7
1.8.2. Frecuencia de excitación	8
1.8.3. El gas portador	8
1.8.4. Altura de la solución precursora	8
1.8.5. Solución de rocío	9
1.9. Parámetros de depósito	10

1.9.1. La fuente líquida	10
1.9.2. El sustrato	11
1.9.3. El gas de transporte	11
1.9.4. Temperatura de depósito	12
1.9.5. Cinética de depósito	13
1.10. Descripción del proceso de depósito de películas y del dispositivo	14
1.11. Proceso Evaporación del Solvente	15
2. Técnicas de caracterización	17
2.1. Generalidades	17
2.2. Difracción de Rayos X	18
2.2.1. Difracción de Bragg	19
2.3. Microscopio Electrónico de barrido (MEB)	20
2.4. Señales generadas por MEB	21
2.4.1. Electrones Secundarios	22
2.4.2. Electrones Retrodispersados	22
2.5. Espectroscopía de RX	23
2.6. Rayos - X característicos	25
2.7. Espectroscopía de Dispersión de Energía	26
3. Luminiscencia	29
3.1. Generalidades	29
3.2. Fundamentos de Luminiscencia	29
3.3. Absorción	30
3.3.1. Absorción intrínseca de la luz en transiciones directas	33
3.3.2. Absorción extrínseca de luz para transiciones indirectas	35
3.3.3. Absorción excitónica de luz	37
3.3.4. Absorción de luz por los portadores de carga libre	39
3.3.5. Absorción extrínseca	40
3.3.6. Absorción de la luz por la red	41
3.4. Excitación y emisión	42

3.5. Luminiscencia	43
3.5.1. Luminiscencia monomolecular de cuerpos sólidos	44
3.5.2. Luminiscencia de recombinación en semiconductores	46
3.5.3. Extinción térmica de la luminiscencia de semiconductores	47
3.6. Diagrama Configuracional	48
3.6.1. Interacción estática	50
3.6.2. Teoría del Campo Cristalino	50
3.7. Interacción dinámica	52
3.8. Forma de Bandas: El parámetro de acoplamiento Huang-Rhys	55
3.9. Principio de Frank - Condon	58
3.10. Cátodoluminiscencia	60
3.10.1. Interacción de electrones con la superficie de un sólido	61
3.10.2. Descripción fenomenológica de la penetración de electrones	62
3.10.3. Sintetización de la red de la matriz	64
3.10.4. Eficiencia de la catódoluminiscencia	65
4. Tierras Raras	67
4.1. Generalidades	67
4.2. Iones trivalentes de tierras raras	68
4.3. Diagrama de Dieke	68
4.4. Praseodimio	71
5. Resultados y discusión	73
5.1. Condiciones de preparación y caracterización de polvos	73
5.2. Detalles experimentales de los polvos	74
5.3. Estructura cristalina para polvos	74
5.4. Análisis cuantitativo de microscopia y espectroscopia de polvos	76
5.5. Condiciones de preparación y caracterización de las películas	83
5.6. Detalles experimentales para las películas	84
5.7. Estructura Cristalina para películas	84
5.8. Análisis de espectroscopia de dispersión	89

5.9. Microscopía de barrido	90
5.10. Luminiscencia	95
6. Conclusiones	99
Trabajo a Futuro	100
Apéndice A	101
Apéndice B	108
Bibliografía	112

Índice de figuras

1. Estructura de Espinela	XIX
1.1. Distribución en cantidad y volumen de gotas de agua producidas por atomización ultrasónica	5
1.2. Esquemas de reacción para depósitos hechos mediante la técnica de rocío pirolítico a diferentes temperaturas de sustrato.	7
1.3. Efecto del nivel de potencia ultrasónica sobre la atomización de una solución de butanol.	8
1.4. Efecto de la tasa del gas de arrastre sobre la atomización ultrasónica de una solución de butanol.	9
1.5. Efecto del nivel del líquido en la cámara de atomización sobre la eficiencia de la atomización de una solución de butanol.	9
1.6. Diagrama esquemático de un sistema de depósito de películas por Rocío Pirolítico.	15
2.1. Difracción de un monocristal	18
2.2. Difracción de un policristal	18
2.3. Difracción de un sólido amorfo	19
2.4. Esquema para deducir la relación de Bragg.	20
2.5. Representación esquemática de diferentes fenómenos cuando interactúa un haz de electrones con una muestra sólida.	21
3.1. Absorción intrínseca para transiciones entre bandas directas.	34
3.2. Transiciones ópticas indirectas de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.	36
3.3. Estructura de las subbandas y de las transiciones dentro de las bandas	40
3.4. Esquema de niveles de energía de un centro de impureza en un cuerpo sólido.	45

3.5. Esquema que ilustra un centro óptico AB_6 . Este centro particular consiste de un ión dopante A y alrededores B formando alrededores octaédricos.	49
3.6. Diagrama de la Coordenada Configuracional	54
3.7. Diagrama configuracional que analiza transiciones entre estados electrónicos	56
3.8. Esquema de Cátodoluminiscencia	63
4.1. Diagrama de Dieke	70
5.1. Difractograma de rayos-x del aluminato de cinc para polvos	75
5.2. $ZnAl_2O_4$	77
5.3. $ZnAl_2O_4$: Pr (0.35 at %)	77
5.4. $ZnAl_2O_4$: Pr (2.15 at %)	78
5.5. Espectro de cátodoluminiscencia para polvos $ZnAl_2O_4$ al variar la concentración de praseodimio, con voltaje acelerador 14 kV. $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$	79
5.6. Comportamiento de la intensidad Catódoluminiscente para polvos de $ZnAl_2O_4$: Pr (0.35 at a/o) sintetizados a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ como función del voltaje acelerador.	80
5.7. Espectro de excitación para polvos de $ZnAl_2O_4$:Pr (0.35 at a/o) sintetizados a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 14 hrs. $\lambda = 646\text{ nm}$	82
5.8. Espectro de emisión para polvo de $ZnAl_2O_4$: Pr (0.35 at a/o) sintetizados a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 14 hrs. $\lambda_{exc} = 257\text{ nm}$	83
5.9. Picos representativos del Aluminato de Cinc en forma de película.	85
5.10. Comparativo entre el aluminato de cinc y el óxido de cinc a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Concentración de praseodimio 1 %	86
5.11. Comparativo entre el aluminato de cinc y el óxido de cinc a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Concentración de praseodimio 1 %	87
5.12. Difractograma de Rayos-X de $ZnAl_2O_4$ para diversas concentraciones de praseodimio	88
5.13. ZnO para una concentración de 1 a/o de Pr y temperatura de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Depósito hecho sobre vidrio. . .	90
5.14. ZnO para una concentración de 1 a/o de Pr y temperatura de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Depósito hecho en metal. . .	91
5.15. Aluminato de cinc depositado a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ con el 1 a/o de Pr	92
5.16. Aluminato de cinc depositado a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ con el 1 a/o de Pr	92
5.17. Aluminato de cinc con una concentración de 0 % de Pr.	94

ÍNDICE DE FIGURAS

5.18. Aluminato de cinc con una concentración de 5 % de Pr.	94
5.19. Aluminato de cinc con una concentración de 7.5 de % de Pr.	94
5.20. Aluminato de cinc con una concentración de 10 % de Pr.	94
5.21. Espectro Fotoluminiscente para aluminato de cinc para concentraciones de 0, 5, 7.5 y 10 % de Pr. . .	95
5.22. Ajuste mediante convolución del espectro fotoluminiscente del aluminato de cinc impurificado con 7.5 % de Pr.	98

Sinodo

- Dr. Ciro Falcony Guajardo. Cinvestav, IPN.
- Dr. Pedro Bosh Giral. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.
- Dr. Octavio Álvarez Fragoso. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.
- Dr. Enrique Camarillo García. Instituto de Física, UNAM.
- Dr. Heriberto Pfeiffer Pera. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México de la cual soy parte y me siento muy orgulloso de ello. Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por brindar los espacios, los equipos y la posibilidad para desarrollarme de manera profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT por haberme otorgado la beca con registro 186355, que me permitió dedicarme a mis estudios de posgrado. Así mismo al proyecto CONACYT 129780 y al PAPIIT-UNAM IN213912-3.

Este trabajo no hubiese sido posible sin la participación de muchas personas que estuvieron en el desarrollo de mis estudios. Al Dr. Octavio Álvarez que fue el que me dio la oportunidad de entrar en el estudio de los materiales y de sus propiedades ópticas. A los integrantes del sinodo Dr. Bosch no sólo por la revisión de mi trabajo sino además por compartir su conocimiento acerca de los nuevos materiales que desarrolla. Al Dr. Falcony por permitir conocerle, por compartir buenas historias que más de una vez nos hicieron reír bastante y claro, por prestarnos sus aparatos para poder realizar las mediciones sin las cuales muy difícilmente este trabajo hubiera llegado a su fin. Al Dr. Camarillo que además de haber sido mi maestro en la Facultad de Ciencias es un gran conversador y discutiador de la física y de muchos otros temas más. Al Dr. Pfiffer del cual disfruté las pocas discusiones de ciencia que tuvimos y me hace plantearme una nueva forma de ver los problemas que se presentan en nuestros estudios pues muchas veces *no basta el caso cero o el caso infinito* sino que es importante fijarse más en *el caso 2*. Gracias a ellos a su paciencia, observaciones, su tiempo es que este trabajo llegó a un feliz término.

Definitivamente alguien que tuvo mucho que ver en mi formación científica, personal, racional y muchos otros temas más fue el Dr. Manuel García. Nada mejor que pasar los días de laboratorio, no sólo trabajando o comentando los resultados obtenidos sino contando muy buenos chistes, anécdotas y reflexiones de la ciencia y la vida. ¡Gracias Manuel! ese tiempo invertido al fin ha dado sus frutos y ha terminado en éste trabajo.

A los integrantes de mi comité tutorial. Dr. Julio Juárez y el Dr. José Manuel Saniger, que a pesar de sus apretados tiempos siempre me cedieron un espacio en su apretada agenda. Rosario Santibañez quien siempre, siempre tuvo la disponibilidad y el tiempo para ayudarme en todo lo que estaba en sus manos ¡muchas gracias Rosario! A Adriana Tejeda por su tiempo para ilustrarme en el mundo de los Rayos-X. Omar Novelo por su tiempo para la obtención de imágenes de MEB y EDS para el desarrollo de éste trabajo. Carlos Flores, por estar siempre dispuesto a experimentar con mis muestras para poderlas ver en AFM.

A mi Madre, por que sabe y sé que a pesar de todo ahí estamos para lo que se ofrezca. A mi familia. Mi Tía Dora, por todos estos años en los que hemos compartido tantas cosas. A Sergio que sé que siempre podré contar con el independientemente de donde nos encontremos uno resecto del otro. A VK que me ha permitido estar con ella en los momentos más felices y más difíciles y además por ver através los ojos de Diego la esperanza de un mundo mejor y que me hace cuestionarme ¿Cuándo perdimos la inocencia de preguntarnos y sorprendernos diario? Y claro, al *bollo* que tendrá la gran fortuna de pertenecer a nuestra familia.

A la Familia Santillán Don Rubén, Doña Ángela y Meche que han tenido el detalle de abrirme las puertas de su casa y sus corazones.

A mis amigos de hoy y siempre, los que apesar de los tiempos, no se han ido y siguen y espero seguirán ahí: Liliana Luna, Eduardo Téllez, Rodrigo Téllez, Nacho Martínez, Haydeé González y Alejandro Romero. Sepan que su amistad es de las cosas más valiosas que poseo.

A mis amigos del Instituto que hacen muy llevadera la vida en el: Alejandro Arellano, Magali Ugalde, Alejandro Ortiz, Cristina Romero, Javier Arregín y Beatriz de la Mora.

Y finalmente y no por ello menos importante a Gloria Santillán por que con ella he conocido muchas cosas que desconocía, que me ha abierto la puerta de su casa y la de su corazón. Que me ha enseñado que nunca es o será tarde para cimentar algo tan grande y divertido como lo que tenemos hasta el día de hoy. Gracias por compartir ésta parte de tu vida conmigo. Gracias, gracias, gracias.

Resumen

Se sintetizaron y caracterizaron, tanto películas como polvos de aluminato de cinc impurificadas con el ión trivalente Pr^{3+} mediante las técnicas de Rocío Pirolítico Ultrasónico y evaporación del solvente respectivamente. Los materiales precursores, en el caso de los polvos fueron: en solución al 0.05 molar de nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Sigma-Aldrich (98 %), nitrato de aluminio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) Riedel - de Haën y diversas concentraciones de nitrato de praseodimio hexahidratado ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Alfa Aesar (99 %) y metanol (CH_3OH) como solvente. Para el caso de las películas, se utilizaron cinc acetato dihidratado ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Baker Analyzed Reagent al 99.8 % y tricloruro de aluminio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Sigma-Aldrich ReagentPlus al 99 %, en éste caso se utilizó agua desionizada como solvente.

Para los polvos, después de un tratamiento térmico a 600 °C durante 14 hrs, se obtuvo el material. La estructura cristalina del material se determinó por la técnica de difracción de rayos - x (DRX), con ayuda de ésta, se determina que corresponde a la ganhita de fórmula $X\text{Al}_2\text{O}_4$ (ICCD Card File No 065-3104) [71]. Éste material presenta una estructura cúbica centrada en las caras con grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$. Se calculó el parámetro de red obteniéndose $a = 8.0534 \pm 0.03 \text{ \AA}$ el cual se encuentra en concordancia con el valor reportado [81] $a = 8.087 \text{ \AA}$. El patrón de difracción de RX muestra que las reflexiones se encuentran centradas en 31.6, 37.2, 42.4, 45.0, 49.4, 56.0, 59.7 y 65.6 grados (2θ) que corresponden a los planos de difracción (200), (311), (222), (400), (313), (422), (511) y (440) respectivamente. La reflexión más intensa se presenta en el plano (311). El cálculo para determinar el tamaño de cristal indica que éste es de aproximadamente 15 nm. Los espectros de catodoluminiscencia para distintas concentraciones del ión dopante indican que a 14 kV exhiben bandas centradas en 494, 535, 611, 646 y 733 nm las cuales están asociadas a las transiciones electrónicas $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$, del ión de praseodimio.

Resumen

Para los espectros de fotoluminiscencia, se observan características semejantes a las obtenidas por catódoluminiscencia.

Las imágenes de SEM indican que aunque la concentración del ión activador se incrementa gradualmente, ese no es un factor que modifique la morfología superficial del material, ya que, la rugosidad que presentan los polvos no cambia de manera significativa, al aumentar la concentración de praseodimio.

Con respecto a las películas, se calculó el parámetro de red, obteniéndose un valor de $a = 8.0925 \pm 0.03 \text{ \AA}$ el cual se encuentra en concordancia con los valores reportados, por otro lado, se puede observar que el ZnAl_2O_4 presenta una fase que corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras con grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (ICCD Card File No 065-3104) [71] de la misma manera que en los polvos. El patrón de difracción de Rayos-X (RX), indica que los picos de difracción se encuentran aproximadamente centrados en 31.3, 36.8, 44.8, 55.7, 59.3 y 65.1 grados, con 2θ de referencia. Para estos ángulos los planos de difracción corresponden a: (220), (311), (400), (422), (511) y (440). El plano donde se presenta la máxima difracción corresponde al representado por el (311). Asimismo, vía la ecuación de Scherrer, se obtuvo que el tamaño promedio de cristal es de 35 nm a partir de los picos (220) y (311) que si lo comparamos con el tamaño de los polvos, resulta ser más grande como consecuencia de las diferentes técnicas de preparación, pues los polvos se obtuvieron vía evaporación de solvente, mientras que las películas se obtuvieron mediante la técnica de rocío pirolítico. Con respecto de los resultados de sus propiedades ópticas encontramos que las películas tienen una banda ancha que tiene un óptimo de emisión en 576 nm que corresponde a un amarillo pálido y cuya transición electrónica viene dada por $^3\text{P}_1 + ^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$. El valor obtenido como máximo es el resultado de la deconvolución de la gráfica y que permite la suma de los valores de los máximos de las gaussianas centradas en 519, 572, 632 y 661 nm que respectivamente corresponden a las transiciones $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ y $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$. Las imágenes de SEM indican que aunque la concentración del ión activador se incrementa gradualmente, ese no es un factor que modifique la morfología superficial del material. Ya que, como se muestra, la rugosidad que presentan las películas no cambia de manera significativa, al aumentar la concentración de praseodimio.

Antecedentes

Las películas luminiscentes en la actualidad presentan diversas aplicaciones, tales como: en lámparas de iluminación, detectores de rayos ultravioleta, pantallas para osciloscopios, televisores, monitores para Pc's, señalización luminosa y despliegues visuales. [1], [2].

Para tales aplicaciones es necesario tener películas con áreas suficientemente grandes, de buena calidad (cristalina, densidad, etc) y que emitan en los colores primarios (azul, verde, rojo). En años recientes se ha observado que los colores obtenidos a partir de materiales activados con iones de tierras raras son estables y de buena intensidad luminiscente, lo que ha llevado a un estudio considerable de materiales activados con estos iones.

Existen diversas técnicas que permiten la preparación de películas luminiscentes, entre las cuales se encuentran: Erosión catódica (Espureo, sputtering), evaporación térmica, depósito químico en fase de vapor asistido por un plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD), epitaxia de haces moleculares (Molecular Beam Epitaxy, MBE), epitaxia de capas atómicas (Atomic Layer Epitaxy, ALE) etc. Las técnicas mencionadas podrían ser una opción, para preparar las películas, sin embargo, se presentan dificultades de tipo técnico y/o económico ya que la mayoría de ellas, requieren de sistemas de vacío caros, los depósitos suelen ser sobre pequeñas superficies, etc [3], [4], [5].

En los últimos años, se ha venido aplicando un proceso para el depósito de películas luminiscentes llamado *Rocío Pirolítico Ultrasónico* que resulta ser una opción ventajosa para tal propósito. Esta técnica sobresale, de las mencionadas anteriormente, por ser apta para depósitos sobre áreas grandes, lo que tiene como ventaja su aplicación en la industria, además de su facilidad de manejo y sobre todo, su bajo costo. Esta técnica se ha empleado en forma exitosa en la preparación de películas luminiscentes de materiales como: ZnO:Tb [6], ZnO:In [7], ZnS:Mn [8],

Antecedentes

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ [9], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:CeCl}_3$ [10], ZnO:Li [11], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{+3}$ [12] y en el depósito de películas conductoras y óxidos con características dieléctricas [13].

Por otro lado, en el caso de los polvos luminiscentes sus propiedades que los caracterizan están determinadas por: el tamaño, forma y el empaquetamiento de sus partículas. Existen diferentes tipos de preparación de polvos, que ponen de manifiesto diversas propiedades, algunas de ellas se basan en reacciones químicas que permiten el control sobre sus propiedades fisicoquímicas como lo son: el tamaño de partícula, forma de partícula, cantidad de área por unidad de peso, energía de superficie, estructura superficial, etc. Entre éstas técnicas podemos mencionar una, en particular, conocida como proceso de evaporación del solvente, que presenta ciertas ventajas como lo son: técnica relativamente fácil de implementar, distribución homogénea de los componentes en la etapa líquida lo cual permite una distribución homogénea de los mismos, se puede escalar a niveles industriales y resulta relativamente fácil controlar las características del polvo como lo pueden ser: tamaño, forma, estructura, composición química, etc.

Los compuestos que tienen la fórmula química AB_2O_4 se les conoce con el nombre de *Espinelas*. Estos tienen paquetes cerrados de iones O^{-2} (que se colocan en las esquinas de un tetraedro) con los cationes A y B distribuidos en medio de sitios tetra y octaédricos. Los posibles arreglos de A y B son que A ocupe la mitad de los sitios octagonales mientras que B ocupa un octavo de los sitios tetragonales. La estructura resultante de esta distribución es llamada *Espinela Normal*. Inversamente, los iones de B pueden ocupar la mitad de los sitios octaédricos con A y el resto de los iones de B distribuidos en los sitios tetragonales. Este arreglo da lugar a la estructura inversa que se conoce como espinela. En particular, el aluminato de cinc pertenece al grupo II-III. En éstos grupos se tiene que el catión en éste caso A es divalente mientras que el catión B es trivalente [80]. En la actualidad se sabe que el aluminato de cinc posee estructura cúbica cuya banda de energías prohibida es de 3.8 eV [14], [15], esto indica que el aluminato de cinc es transparente a la luz cuya longitud de onda sea menor a 320 nm haciéndolo útil en elementos opto-electrónicos en el ultravioleta. Asimismo se ha reportado que la más baja temperatura a la que se forma tal compuesto es de 400 °C, teniendo estructura inversa para temperaturas menores de 900 °C; además, es técnicamente utilizado como cerámica, material electrónico y catalítico. Sus propiedades ópticas y catalíticas dependen en forma crucial del tipo y tamaño del cristal formado (microestructura) [16], [17].

Antecedentes

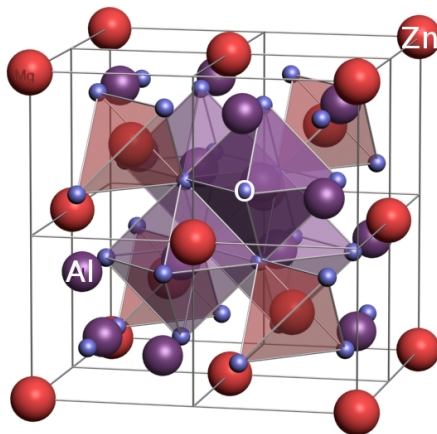


Figura 1: Estructura de Espinela

La peculiaridad de las propiedades de las tierras raras, se basa en su configuración electrónica teniendo como consecuencia una gran semejanza en sus propiedades químicas. El Eu^{+3} es un caso típico para caracterizar las propiedades, ópticas de los iones de tierras raras en diversas matrices. Se han realizado estudios con la matriz ZnAl_2O_4 impurificada con Eu^{+3} obteniéndose excelentes resultados en sus propiedades ópticas [18]. Desde el punto de vista de las aplicaciones, la de mayor importancia son las lámparas de iluminación a base de fosfatos [19], [20].

Sobre las propiedades luminiscentes del aluminato de cinc impurificado con samario, terbio y europio se han realizado algunos estudios elaborando el compuesto en forma de polvos [22]. Sobre este mismo compuesto en forma de película, se han reportado sus propiedades generales [21]. La preparación de materiales en forma de polvos o de películas luminiscentes presentan propiedades que dependiendo de su aplicación permitirá mejor el uso de unos o de otros, por ejemplo, las películas delgadas comparadas con los polvos presentan ciertas ventaja como lo son: mejor estabilidad térmica, buena adhesión al sustrato, poseen propiedades uniformes a través del área cubierta, etc. [23].

El presente trabajo tiene como objetivo principal: sintetizar y caracterizar tanto películas como polvos de ZnAl_2O_4 luminiscentes activadas con iones de praseodimio trivalente, ya que, de acuerdo con los resultados reportados en la literatura, este compuesto ya ha sido elaborado con samario, terbio y europio, dando como resultado

Antecedentes

películas luminiscente en verde y rojo y sobre polvos existe, de acuerdo a lo indagado, escasa información.

El Pr^{+3} pertenece al grupo de las tierras raras y se utilizará debido a que en principio, presenta un conjunto de transiciones ópticamente activas -desde el punto de vista luminiscente- que en la matriz del compuesto ZnAl_2O_4 generaría los tres colores básicos: azul, verde y rojo, lo cual permitirá lograr, en principio, un compuesto luminiscente -ajustando la concentración del Pr^{+3} - que emita en cualquiera de los tres colores básicos.

El depósito se hará mediante la técnica de rocío pirolítico en el caso de las películas y mediante el proceso de evaporación del solvente para los polvos. La caracterización se centrará en la estructura cristalina, topografía superficial, composición química, fotoluminiscencia y catodoluminiscencia del material. Esto último se llevará a cabo en términos del voltaje aplicado, la temperatura de sustrato y porcentaje de impurezas en la matriz de ZnAl_2O_4 . Se introducirán diferentes concentraciones de la impureza Pr^{+3} en la matriz; para cada concentración se variará la temperatura en la región que comprende las temperaturas de 450 a 650 °C y para cada una de las muestras se medirá la luminiscencia para determinar la longitud de onda es más intensa tal propiedad. Esta caracterización permitirá obtener las diversas propiedades del material preparado en función de las concentraciones de Pr^{+3} , temperaturas del sustrato y de los voltajes de aceleración catodoluminiscente, y así, concluir cuales son sus aplicaciones más ventajosas.

Justificación

El aluminato de cinc es un material importante e interesante desde el punto de vista básico y tecnológico, debido a sus propiedades de estabilidad térmica y química aunado a su amplia brecha óptica por lo que se podría utilizar como matriz para la obtención de materiales luminiscentes. La Técnica de Rocío Pirolítico que se empleará para el depósito de los materiales propuestos presenta diversas ventajas sobre otras técnicas como lo son: facilidad de operación, versatilidad para el depósito de una gran variedad de materiales, depósitos sobre áreas grandes y sobre todo su bajo costo.

En la actualidad el fenómeno luminiscente se encuentra en muchas de las aplicaciones de la vida cotidiana como lo pueden ser: lámparas de iluminación habitacional, señalización en tablero de automóviles, en monitores de computadoras y televisión, pantallas de microscopios electrónicos, osciloscopios, láseres, pantallas intensificadoras de Rayos X, en la toma de radiografías, pantallas planas, dosimetría de radiaciones, etc. De modo que, toda la investigación que pueda hacerse con el objetivo de mejorar estos dispositivos, se encuentra más que justificado.

Con la incorporación de iones de tierras raras (Pr^{+3}) se pretende lograr una emisión representativa para su posible aplicación. Por otro lado, de acuerdo a nuestra indagación los resultados de la investigación planteada serían los primeros en la literatura del tema; lo que garantiza la originalidad del trabajo y la contribución a la generación de nuevos conocimientos tanto básicos como aptos para su aplicación.

En general, de la revisión bibliográfica, se pueden resaltar los siguientes puntos:

Justificación

- a) No hay trabajos en los cuales se estudie el ZnAl_2O_4 en forma de película y polvos impurificados con praseodimio trivalente
- b) No se conoce cómo varía la composición química de éste material en función de las condiciones térmicas y de preparación del depósito.
- c) Solo recientemente se ha estudiado la fotoluminiscencia de praseodimio, en forma de polvos para el ZrO_2 [24].

Como finalidad, la siguiente investigación tiene por objetivo, mostrar que **el aluminato de cinc es una matriz adecuada para alojar iones de praseodimio trivalente y producir el fenómeno de la luminiscencia con emisión en alguno de los colores primarios**. Lo anterior contribuye al descubrimiento de nuevos materiales y a la generación de nuevos conocimientos.

Objetivos

Uno de los objetivos del trabajo además de caracterizar el material es comparar la eficiencia óptica del aluminato de cinc en forma de polvos y de películas.

El objetivo principal de este trabajo es la obtención tanto de películas como polvos de aluminato de cinc puras e impurificadas con iones de praseodimio trivalente, mediante la técnica de **Rocío Pirolítico Ultrasónico** para el caso de las películas y mediante el **proceso de evaporación del solvente** para el caso de los polvos. Para las películas se sugiere que posean buenas características de adherencia al sustrato de depósito, de espesor uniforme y sobre todo propiedades luminiscentes en los colores básicos. Mientras que para los polvos se requiere buena calidad en términos de intensidad luminiscente, composición química y estabilidad química. Así mismo, una caracterización general de éstos materiales que permita una mejor comprensión de los fenómenos físicos y fisico-químicos que se presentan en la síntesis de estos materiales así como las propiedades luminiscentes.

La caracterización estará enfocada al conocimiento de las propiedades estructurales, utilizando para ello difracción de RX; de composición elemental mediante espectroscopia de dispersión de energía; de morfología superficial usando microscopía electrónica de barrido y finalmente las propiedades ópticas mediante las espectroscopias de fotoluminiscencia y catodoluminiscencia.

La caracterización incluirá, el estudio de la influencia que juegan algunos parámetros de depósito como los son: la temperatura a la cual se encuentra el sustrato cuando se lleva a cabo el depósito, la concentración de activadores de la luminiscencia en la solución inicial y el voltaje acelerador para la determinación de las condiciones de saturación catódoluminiscente.

Objetivos

Capítulo 1

Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

1.1. Generalidades

El creciente interés de materiales obtenidos en forma de películas delgadas, ha dado origen a una gran variedad de técnicas para su depósito tanto para el ámbito científico como para las posibles aplicaciones. Cada una de éstas técnicas presentan ventajas y desventajas en términos de la complejidad de realización así como de la calidad del depósito. Desde ésta perspectiva, la **Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico** es un excelente método para la obtención de películas delgadas por la simplicidad con la cual pueden ser obtenidas además, de que éstas presentan buena adherencia, homogeneidad y con excelentes propiedades físicas además de ser una técnica muy económica.

1.2. Características generales del depósito

La técnica de Rocío Pirolítico o Pirosol se basa en el transporte y subsecuentemente en la pirólisis de un aerosol generado por un atomizador ultrasónico. La originalidad y ventajas de esta técnica están en el proceso de atomización ultrasónica el cual se describe a continuación.

Cuando un haz ultrasónico de alta frecuencia (100 kHz-10MHz) se hace incidir sobre una interfase gas-líquido, se origina un geiser y al mismo tiempo se produce un aerosol en la superficie del líquido. La altura del geiser es proporcional a la intensidad acústica y a ciertas propiedades del líquido (presión de vapor, viscosidad y tensión superficial) [25].

Capítulo 1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

El aparato utilizado para realizar el proceso Pirosol es relativamente simple y económico. Consiste esencialmente de dos zonas independientes unidas por un conducto de transporte y una boquilla: la cámara de atomización y el reactor de la pirólisis. El rocío generado en la primera zona es conducido por un gas de arrastre a través de una boquilla a la segunda zona donde se realiza la pirólisis sobre un sustrato a determinada temperatura. El producto de la reacción pirolítica consiste, en general, en una capa delgada de material cuya composición, adherencia y morfología dependen de las condiciones experimentales de depósito. Una de las características que hacen simple a esta técnica es el hecho de no usar la tecnología del vacío (generalmente cara), solamente se utiliza un sistema de extracción para retirar los gases residuales de las reacciones químicas efectuadas.

1.3. Atomización

En la cámara de atomización se coloca la fuente líquida que contiene las especies químicas que tomarán parte en la reacción pirolítica que producirá el material deseado. En la base de la cámara de atomización se colocará un transductor pizoeléctrico cerámico. Al aplicar un voltaje de alta frecuencia a la cerámica se observa la formación de un geiser en la superficie del líquido, donde las ondas acústicas se forman. La intensidad del geiser puede variarse como función del voltaje manteniendo fija la frecuencia (en un valor cercano a la frecuencia de resonancia de la cerámica). La atomización del líquido se logra cuando la amplitud de las vibraciones acústicas excede un cierto valor, considerado como valor umbral. Justo por encima de este valor umbral el valor producido es intermitente y corresponde a una desintegración irregular del geiser. Para valores mayores al umbral, las emisiones de vapor se vuelven continuas, uniformes y obviamente de interés práctico.

Se utiliza una referencia para asegurar la estabilidad del nivel del líquido en la cámara y para la medición *in-situ* del volumen del líquido atomizado. Por otro lado el transductor piezoeléctrico consiste de una cerámica circular de 30 mm de diámetro sujeta entre dos electrodos y cubierta con una capa protectora de laca. Este transductor piezoeléctrico opera de un modo transversal de vibración. La cerámica generalmente es de titanato de bario o circonato de plomo, materiales que son capaces de resistir un alto nivel en su potencia de excitación. En modo transversal las cerámicas tienen una frecuencia constante del orden de 1500 Hz la cual, para su espesor de aproximadamente 2 mm, define frecuencias de resonancia de 750-800kHz, esta frecuencia puede aumentarse empleando cerámicas más delgadas y disponiendo de un generador que opere a mayores frecuencias.

Capítulo 1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

1.4. Transporte

Mediante un gas de transporte suministrado a la cámara de atomización, se dispersan las gotas de la niebla producida y se conducen hasta la boquilla frente al sustrato donde se efectuará la reacción pirolítica que dará origen al material deseado en forma de película. La razón de flujo del gas portador es uno de los parámetros que permiten controlar el gasto de la solución a rociar. El valor del gasto del gas portador generalmente no excede de 15 litros por minuto. Las boquillas generalmente son de forma cilíndrica de vidrio o de cuarzo y sus dimensiones varían entre 10 y 20 cm de longitud y 0.5 y 2.5 cm de diámetro. En la parte inicial de la boquilla se agrega una entrada para la inyección de un segundo gas de arrastre, lo cual tiene dos ventajas

- 1.- Permite facilidades para el uso de gases de diferente naturaleza, ajustando su concentración mediante rotámetros o flujómetros.
- 2.- Permite efectuar un barrido más eficiente sobre el sustrato caliente sin alterar el gasto del flujo del gas portador inicial y por lo tanto la tasa de la solución.

1.5. Pirólisis

La reacción pirolítica, la cual determina la cinética del depósito, se efectúa cuando el rocío entra en contacto con el sustrato caliente. El sistema de calentamiento es un baño de estaño fundido cuya temperatura puede variarse y es monitoreada con ayuda de un termopar de *Chromel-Alumel* colocado dentro del estaño y en las proximidades del sustrato flotando en la superficie del estaño

1.6. Aspectos fundamentales

Una breve síntesis de los principios que gobiernan el proceso pirosol, darán alguna indicación sobre la importancia de los parámetros experimentales que se involucran.

La irradiación ultrasónica sobre un líquido por encima de cierto umbral de potencia conduce a la atomización en finas gotas formando un aerosol. La existencia de una correlación entre la longitud de onda de la capilaridad (λ_c) en

Capítulo 1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

la superficie del líquido y el diámetro promedio de las gotas atomizadas (D) es uno de los principios fundamentales de la atomización ultrasónica

$$D = \alpha \lambda_c \quad (1.1)$$

donde α es una constante.

Con base en la ecuación de Kelvin [26] que relaciona la longitud de onda λ_c de las vibraciones con la frecuencia de excitación ν tenemos que

$$\lambda_c^3 = \frac{2\pi\sigma}{\rho\nu^2} \quad (1.2)$$

donde σ es la tensión superficial y ρ es la densidad de la solución.

Además Lang [27] estableció la relación existente entre el diámetro de las gotas del aerosol generado y la frecuencia de excitación

$$D = k \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho\nu^2} \right)^{1/3} \quad (1.3)$$

donde k es una constante. Si el valor de $k = 0.34$ tenemos que la expresión 1.3 se puede transformar en

$$D = 0,34 \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho\nu^3} \right)^{1/3} \approx \left(\frac{\pi\sigma}{4\nu\rho^2} \right)^{1/3} \quad (1.4)$$

es decir, el diámetro D de las gotas atomizadas viene dado aproximadamente por

$$D = \left(\frac{\pi\sigma}{4\nu\rho^2} \right)^{1/3} \quad (1.5)$$

En la figura 1.1 se presentan las curvas experimentales obtenidas para el caso del agua, en donde el diámetro más probable de las gotas atomizadas varía de 2 a 30 micras cuando la frecuencia cambia de 3 MHz a 70 KHz. Para una frecuencia de operación que generalmente es del orden de 800 KHz, este diámetro es de alrededor de 4 micras. Además de la dependencia con la frecuencia, también se puede apreciar una distribución más angosta de los diámetros en términos del número y volumen de las gotas atomizadas. Esto constituye la principal ventaja del método de atomización ultrasónica, ya que mientras más uniformidad se tenga en el diámetro de las gotas del aerosol, mejores características tendrá el recubrimiento obtenido.

Capítulo 1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

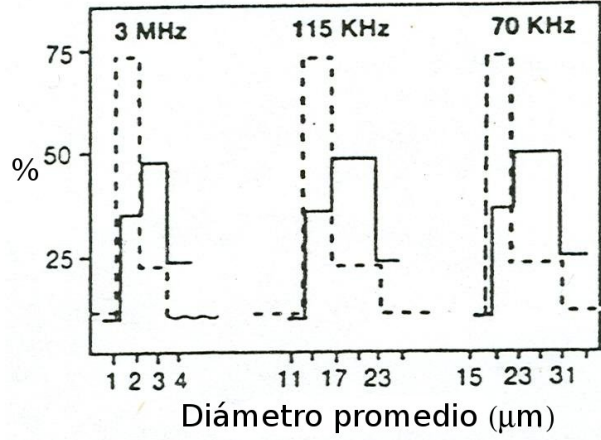


Figura 1.1: Distribución en cantidad y volumen de gotas de agua producidas por atomización ultrasónica

Los resultados anteriores muestran que en el caso del agua, el diámetro de las gotas atomizadas depende no solamente de la frecuencia de excitación, sino también de las características del líquido irradiado, como la tensión superficial y su densidad.

Lo mismo se puede decir de la cantidad de aerosol producido; se ha demostrado que para una razón de flujo del gas de arrastre y un nivel de potencia ultrasónico constantes, la producción de aerosol varía de acuerdo a la siguiente relación [28]

$$r = \frac{P_s}{\eta\sigma} \quad (1.6)$$

donde P_s representa la presión de vapor saturado del líquido, σ es la tensión superficial y η es la viscosidad dinámica. Por lo tanto es posible predecir la cinética de atomización de un líquido si se conocen sus propiedades físicas.

Capítulo 1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

1.7. Proceso de reacción durante el depósito

Dependiendo de la temperatura a la que se encuentre el sustrato, y manteniendo fijos los demás parámetros involucrados en esta técnica, se pueden considerar cuatro esquemas de depósito. La descripción siguiente permitirá determinar cual de ellas es óptima en este tipo de proceso.

a) Esquema 1.

A temperaturas bajas (300°C) el solvente usado, no se vaporiza totalmente; las gotas caerán en el sustrato en estado líquido. El solvente en el que los componentes originales se disuelven, evaporará lentamente dando lugar a un material no bien procesado y de mala calidad.

b) Esquema 2.

A temperaturas un poco más altas (450°C), parte de los solventes tienen tiempo para evaporarse parcialmente antes de caer al sustrato, y el precipitado en estado sólido choca con el sustrato, obteniéndose cúmulos de las especies precursoras dando origen nuevamente una película de mala calidad.

c) Esquema 3.

A temperaturas suficientemente altas (del orden de 650°C) y componentes precursores lo suficientemente volátiles, la vaporización de los solventes y la sublimación de los precipitados ocurren sucesivamente. Los vapores se extienden hacia el sustrato, donde reaccionan químicamente en fase gas-sólido dando finalmente lugar al compuesto deseado. Esto es lo que se conoce como un caso típico de Depósito Químico en Fase de Vapor (CVD por sus siglas en inglés). En general, en este caso, la calidad de las películas es la óptima, debido a que es aquí donde la reacción de los vapores con el sustrato se lleva a cabo.

d) Esquema 4.

A temperaturas aún mayores, las reacciones químicas que producen los materiales finales tienen lugar antes de que el vapor haga contacto con el sustrato. El producto de esta reacción química cae en el sustrato en forma de un polvo fino ya procesado más que formando una película.

En los cuatro casos anteriores (Figura 1.2), se tienen diversos tipos de depósito, sin embargo la adherencia es muy pobre en los casos *A*, *B* y *D*. Los depósitos obtenidos en *C*, los cuales están relacionados con los procesos de reacción de la fase de vapor permiten tener un óptimo resultado pues ahí se obtiene el máximo de adherencia, alta calidad óptica y en la mayoría de los casos se obtendrá una mejor cristalización de la película.

Capítulo 1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

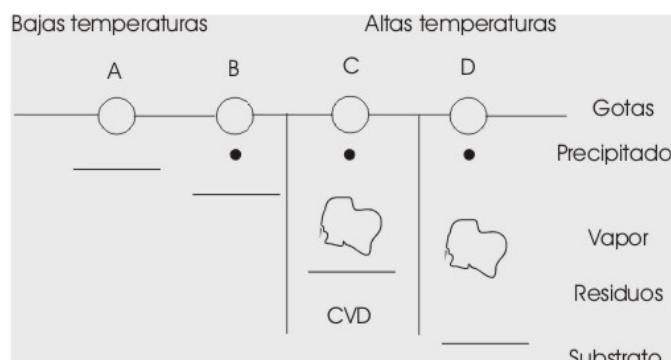


Figura 1.2: Esquemas de reacción para depósitos hechos mediante la técnica de rocío pirolítico a diferentes temperaturas de sustrato.

Desde el punto de vista práctico, siempre será deseable mantenerse bajo las condiciones del esquema *C*. Por lo tanto al proceso de rocío pirolítico se le clasifica entre las técnicas de *CVD*. Es clara la ventaja de tener una región estrecha de tamaños de gotas en el proceso de depósito de piroso. Una región más amplia de tamaños de gotas produce un rompimiento de las gotas mayores sobre el sustrato dando un depósito de acuerdo a los esquemas *A* o *B*, mientras que las gotas más finas probablemente reaccionen químicamente antes de llegar al sustrato, dando como resultado un depósito en forma de polvo de acuerdo al esquema *D*. En ambos casos, la calidad del depósito, en términos de homogeneidad y aspecto óptico, se deteriora. Inversamente las gotas de tamaño homogéneo probablemente reaccionen bajo las mismas condiciones de temperatura, produciendo un depósito homogéneo de acuerdo a la reacción del esquema *C* debido al control estricto de los parámetros experimentales.

1.8. Parámetros de atomización

1.8.1. Potencia ultrasónica

Una vez alcanzado el umbral de generación, la cantidad de rocío producido se vuelve una función creciente de la potencia aplicada a la cerámica. De este modo, este parámetro se convierte en el mejor método de controlar el gasto de flujo de solución. Véase Figura 1.3.

Capítulo 1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

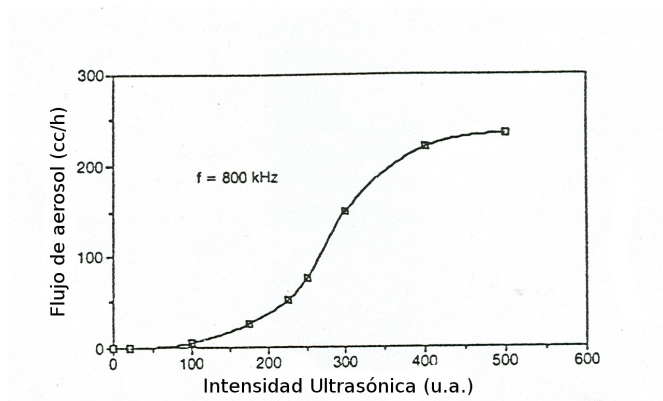


Figura 1.3: Efecto del nivel de potencia ultrasónica sobre la atomización de una solución de butanol.

1.8.2. Frecuencia de excitación

La frecuencia de vibración cerámica debe de ser cercana a su frecuencia de resonancia para obtener una producción óptima de rocío (frecuencia de aproximadamente 800 kHz). Dada la estrechez del pico de resonancia, la frecuencia debe de ser finamente controlada y, si es necesario, reajustarla durante el proceso de depósito.

1.8.3. El gas portador

El gasto de flujo de solución también es una función creciente del gas del flujo del gas portador. Este gasto de flujo de gas no debe de exceder 15 lt/min ya que un valor superior, la turbulencia inducida por la inyección de este gas puede ensanchar el tamaño de las gotas producidas y precipitarlas sobre las paredes del atomizador, dando origen por lo tanto, a una reducción del rocío transportado. Véase figura 1.4.

1.8.4. Altura de la solución precursora

La altura del líquido se ajusta mediante alguna referencia. Para el líquido por atomizar y para cada geometría de la cámara se puede definir una altura h_0 correspondiente a la máxima producción de rocío, figura 1.4. Para una altura de líquido superior a h_0 la eficiencia de la atomización disminuye debido a una absorción de ondas acústicas a través del líquido en exceso.

Capítulo 1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

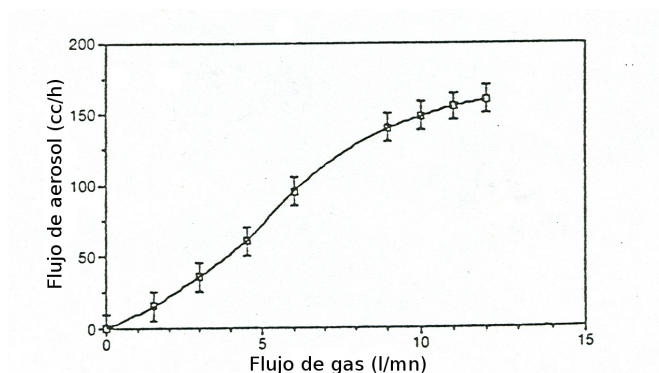


Figura 1.4: Efecto de la tasa del gas de arrastre sobre la atomización ultrasónica de una solución de butanol.

Para los líquidos con una altura menor que h_0 , el gas portador rasante en la superficie del líquido no es suficiente para arrastrar todo el rocío atomizado; a menor nivel menor cantidad de rocío transportado: el gasto del flujo de solución es controlado esencialmente por el gasto del flujo del gas transportador.

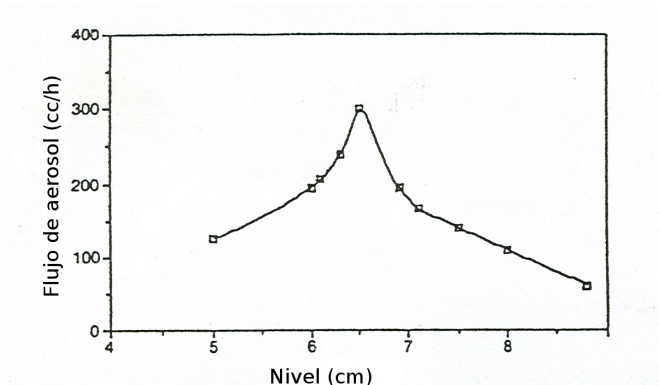


Figura 1.5: Efecto del nivel del líquido en la cámara de atomización sobre la eficiencia de la atomización de una solución de butanol.

1.8.5. Solución de rocío

Como ya se ha mencionado, las propiedades físicas de la solución (presión de saturación, tensión superficial y viscosidad) juegan un papel importante en el rendimiento de la atomización. En la figura 1.5 se ilustra el efecto de

Capítulo 1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

la naturaleza del líquido sobre la razón de atomización es una función creciente de r (definida en la ecuación 1.6). La tabla uno, muestra claramente que esta razón puede cambiar por varios ordenes de magnitud dependiendo de la naturaleza del líquido. Cuando sea posible usar varios líquidos, la selección final se hará obviamente, por aquel que permita la mayor tasa de rocío.

Tabla 1. Propiedades físicas, a temperatura ambiente, de algunos solventes usados en la disolución de los materiales fuente.

Solvente	Presión de vapor P_s (mm Hg)	Viscosidad η (cp)	Tensión superficial σ (dinas/cm)	$r = \frac{P_s}{\eta\sigma}$
Butanol	4.7	2.95	24.6	0.06
Agua	23.8	1.00	72	0.33
Etanol	43.6	1.19	22.75	1.6
Metanol	95.7	0.58	22.6	7.3
Acetona	185	0.32	23.7	24.3

La eficiencia de atomización depende no sólo de la naturaleza del solvente sino también de la concentración del soluto y su temperatura, los cuales tienen una influencia directa sobre las propiedades físicas del líquido. Durante los primeros minutos de la atomización se tiene un aumento en la temperatura del líquido lo que produce un aumento en la producción de gotas y como consecuencia un cambio en las condiciones experimentales durante el depósito. Este efecto adverso puede remediarse calentando el líquido previamente al depósito o incluir un calentador permanente en la cámara de atomización.

1.9. Parámetros de depósito

La elección de los parámetros relacionados con los aspectos químicos son de vital importancia ya que éstos determinarán en buena parte las condiciones de las reacciones químicas, las cuales a su vez gobiernan los procesos durante el depósito.

1.9.1. La fuente líquida

La selección de la fuente líquida precisa de un compromiso óptimo entre el soluto y el solvente. En particular, este compromiso debe de tomar en cuenta lo siguiente

Capítulo 1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

- a) Satisfactoria compatibilidad soluto-solvente y estabilidad alta de la solución a temperatura y presión ambiente permitiendo que el aerosol sea transportado sin descomponerse;
- b) evaporación del solvente y sublimación del soluto a temperaturas suficientemente bajas comparadas con la de la pirólisis promoviendo así un CVD

1.9.2. El sustrato

La elección del sustrato depende fuertemente de sus propiedades térmicas ya que a las temperaturas de depósito debería permanecer estable tanto química como mecánicamente. Desde el punto de vista térmico, debe tener un alto punto de fusión y un coeficiente de expansión térmica compatible con aquel del material que se va a depositar sobre el.

Por otro lado, la morfología superficial y la microestructura del material depositado dependen, en buena medida, sobre su naturaleza química, cristalográfica y, naturalmente, de las condiciones generales de depósito; pero además, dependen también de la naturaleza del sustrato. El estado superficial de los sustratos del tipo amorfo o policristalino inducen el crecimiento de materiales policristalinos debido a su gran cantidad de centros de nucleación para el crecimiento. El crecimiento de un material cristalino sobre un sustrato monocristalino, en general es más lento que sobre un sustrato policristalino ya que la superficie del primero tiene menos defectos y ofrece pocos sitios de nucleación para el crecimiento. En algunos casos el uso de un sustrato monocristalino propicia un crecimiento epitaxial, sobre todo cuando existe un perfecto acoplamiento entre los parámetros de la red cristalina del sustrato y del material en crecimiento.

1.9.3. El gas de transporte

El criterio que se considera, principalmente, en la elección del gas transportador es la compatibilidad con éste y la reacción química a realizar. Es conveniente el uso de gases que contengan oxígeno cuando el material en crecimiento sea un óxido. Cuando no sea éste el caso, el uso de gases inertes es más conveniente. Finalmente, dependiendo del tipo de solvente utilizado y de la temperatura del sustrato durante el depósito, es recomendable el uso de gases inertes para disminuir el riesgo de reacciones violentas y explosiones entre los componentes de la solución precursora.

Capítulo 1. Técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico

1.9.4. Temperatura de depósito

Como en cualquier proceso químico activado térmicamente, la temperatura juega un papel crucial en el control de la reacción durante el proceso de depósito. La temperatura de depósito, es decir, la temperatura de la superficie del sustrato se controla esencialmente por

- 1.- El sistema de calentamiento: que determina en forma crítica la homogeneidad de la temperatura en la superficie del sustrato.
- 2.- Flujo del gas portador y rocío producido: que tienden a enfriar substancialmente la superficie del sustrato, especialmente cuando la superficie del sustrato es perpendicular a la dirección del flujo del rocío producido, y
- 3.- La naturaleza del sustrato: que determina la magnitud del gradiente de temperatura, a través del espesor del sustrato y que depende directamente de su conductividad térmica.

Es claro que el valor óptimo de la temperatura para un depósito adecuado depende de los otros parámetros de depósito. En numerosos casos esta temperatura se determina *empíricamente* y es generalmente dependiente de la naturaleza y concentración de los compuestos de la solución fuente, de la naturaleza del gas transportador, de la geometría del reactor de atomización, etc. Esto puede entenderse más claramente considerando que la técnica de rocío pirolítico involucra un depósito químico de vapor (CVD), el cual puede dividirse en tres pasos

- 1.- Evaporación del solvente y del soluto en la vecindad de la superficie del sustrato: la cinética de esta reacción depende de la naturaleza de los componentes de inicio y de la temperatura del sustrato.
- 2.- Transporte de las especies a la superficie por cubrir y evacuación de los residuos de la reacción: esto involucra una interdifusión en fase gaseosa de especies y productos de reacción, un proceso en el cual la cinética esta esencialmente relacionada a la cinética del gas de transporte y a la cinética de la reacción superficial.
- 3.- Reacción de las especies sobre la superficie del sustrato: esto conlleva a descomposiciones sucesivas de los componentes fuente, difusión superficial de cúmulos y rearrreglos estructurales de esos átomos; la cinética de esta reacción está obviamente relacionada con la temperatura de la superficie del sustrato.

La energía térmica suministrada por el sistema de calentamiento se distribuye entre los fenómenos arriba mencionados. Al variar un parámetro externo, cualquiera de estos procesos puede modificarse, la energía entregada por el sustrato es entonces distribuida en las otras fases de la reacción. La reacción química implicada puede ser

Capítulo 1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

intercambiar reacciones de oxidación o reducción. Por ejemplo, en el caso de depósito de un óxido, la reacción de oxidación será activada por la presencia de oxígeno o aire. La energía térmica se transferirá a la disociación de los componentes fuente o a la difusión superficial de los átomos, resultando o en un depósito grueso o en un material constituido de granos grandes. Por último, varios de los parámetros experimentales referidos anteriormente se fijan de manera que se obtiene una temperatura superficial que

- 1.- Induzcan condiciones para un proceso en fase de vapor (CVD), garantizando películas con excelente propiedades de adherencia, densidad y calidad óptica;
- 2.- Se produzca un material con morfología superficial y microestructura homogénea que son, un prerequisite para obtener películas con buenas propiedades físicas.

1.9.5. Cinética de depósito

Son dos las categorías de parámetros que probablemente más influyen en la cinética de depósito

- a) La cantidad del elemento precursor transportado por unidad de tiempo.
- b) La temperatura de la superficie del sustrato La temperatura óptima se determina fundamentalmente apartir de las propiedades del depósito. Si esta se mantiene constante con la razón de flujo del gas portador, la razón de crecimiento del depósito tiene la forma

$$\frac{de}{dt} = \lambda_c \quad (1.7)$$

donde de/dt es la razón de crecimiento durante el depósito, c es la concentración de la solución fuente, d es la razón de rocío y λ es una constante que depende de la temperatura y razón del flujo del gas de arrastre.

Esta relación expresa la proporcionalidad entre la cantidad del compuesto transportado y la cantidad de material depositado, por unidad de tiempo para una temperatura y una razón de flujo de gas de arrastre dados. Esta relación también nos muestra que si mantenemos constante la concentración de la solución fuente durante el depósito, se puede controlar el crecimiento de la película mediante el ajuste de la razón del flujo del rocío, es decir, ajustando la fuente de excitación ultrasónica. Dependiendo de las condiciones experimentales, la razón de depósito varía de unos

Capítulo 1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

cuantos cientos de angstroms a unos cuantos micrómetros por hora. El grosor final del depósito, raramente excede unos cuantos micrómetros como resultado de la fragilidad de la película para grandes grosores. Esta fragilidad da origen a rupturas o *cracks* de la película como resultado del inevitable esfuerzo térmico el cual aparece en el depósito, especialmente cuando, el sustrato se enfría al término de una reacción. Este esfuerzo puede ser evitado si el coeficiente de expansión térmica del sustrato y de la película son el mismo en determinados intervalos de temperatura, una condición que desafortunadamente ha sido raramente observada.

1.10. Descripción del proceso de depósito de películas y del dispositivo

Una vez generado el aerosol, éste es transportado hacia el sustrato caliente, para este propósito se introduce en el recipiente que contiene la solución y el aerosol un flujo de gas, con el objeto de arrastrar el aerosol a través de los conductos y dirigirlo hacia la superficie del sustrato caliente. En el sistema de calentamiento se lleva a cabo la reacción pirolítica la cual se realiza debido a que el sustrato se mantiene a cierta temperatura predeterminada. El sistema de calentamiento del sustrato es un parámetro importante, ya que determina críticamente la homogeneidad de la temperatura de la superficie del sustrato. El papel principal de dicho sistema de calentamiento es el de suministrar a los sustratos la temperatura adecuada para el depósito. Al entrar en contacto el aerosol con el sustrato caliente, la mayoría de los solventes se evaporan y los componentes químicos resultantes son depositados sobre el sustrato generando la película cuya cinética de reacción depende de la naturaleza de los componentes de la solución y de la temperatura superficial del sustrato [29].

De esta manera, la tasa de depósito de una película con el proceso pirosol y sus propiedades, dependen al menos de los siguientes parámetros experimentales: la temperatura del sustrato, la rapidez de flujo del aerosol y del gas de arrastre, la distancia entre la boquilla y el sustrato y la concentración del compuesto fuente en la solución, así como del tipo de solvente utilizado.

El sistema experimental a utilizar en este trabajo para la obtención de películas de aluminato de cinc se muestra en la figura 1.5.

En el cual se genera el aerosol de la solución que es transportado a través de las mangueras de plástico y la boquilla de vidrio hacia la superficie del sustrato, el cual se encuentra sobre el baño de estaño. La función de las mangueras y de la boquilla es dirigir el aerosol hacia la superficie del sustrato, el cual al encontrarse sobre

Capítulo 1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

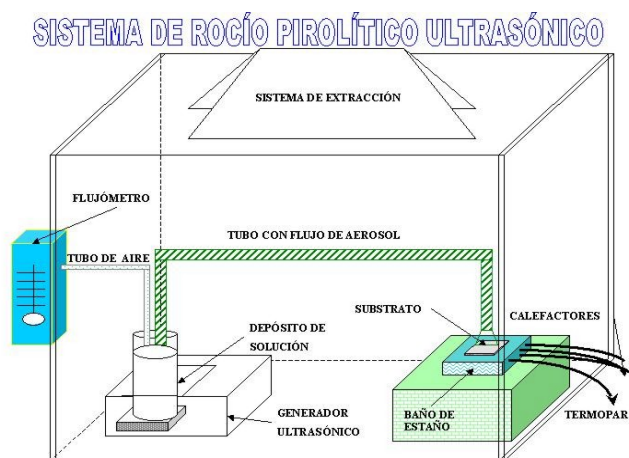


Figura 1.6: Diagrama esquemático de un sistema de depósito de películas por Rocío Pirolítico.

el estaño adquiere la temperatura de éste. El extremo de la boquilla, normalmente, se encuentra a una distancia de 1.5 cm del sustrato. El aire proveniente de la compresora tiene por objeto extraer y arrastrar el aerosol de la solución de la cámara de generación y dirigirlo hacia la superficie del sustrato caliente, así como, suministrar oxígeno a la reacción. El extractor sacará los gases residuales que, como producto de las reacciones químicas, se originan durante el depósito.

1.11. Proceso Evaporación del Solvente

Primeramente describiremos lo que es el proceso hidrotérmico y lo asociaremos con nuestro método. La aplicación más conocida, comercialmente hablando, del proceso hidrotérmico consiste en el procesamiento del Al_2O_3 . La síntesis hidrotérmica ha sido utilizada para la producción de una amplia variedad de polvos cerámicos de importancia comercial. Las reacciones de éste tipo presentan ciertas características que las hacen superiores comparadas con otras como por ejemplo: nucleación homogénea, transformaciones de fase. Esto permite la preparación de materiales cerámicos complejos, como pueden ser aislantes, partículas metálicas de tamaño, forma y pureza química controlada, etc. Los dos procesos hidrotérmicos convencionales para aplicaciones son lixiviación y precipitación. La lixiviación hidrotérmica puede ser usada para extraer selectivamente impurezas de un material.

Capítulo 1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

El proceso hidrotérmico en el proceso de cerámicas, generalmente se resume como sigue:

- Síntesis de reacción hidrotérmica; síntesis de compuestos por la reacción de materiales precursores en presencia de una solución hidrotérmica,
- Crecimiento de cristales vía el proceso hidrotérmico; el cristal crece de un compuesto el cual es difícilmente soluble en una solución ordinaria que se encuentra por debajo de su temperatura de ebullición, con la ayuda del aumento de la solubilidad en la solución hidrotérmica,
- Tratamiento hidrotérmico; purificación y mejora de materiales preparados por otros métodos en presencia de una solución hidrotérmica.

La síntesis hidrotérmica, puede aplicarse en la producción de polvos cerámicos en un proceso acuoso para la preparación de cristales y polvos cerámicos anhidros. El proceso hidrotérmico puede ser fácilmente diferenciado de otros procesos cerámicos tales como la coprecipitación/calcinación y el proceso de sol-gel por las temperaturas y presiones usadas en la síntesis de reacción. Típicamente las temperaturas del proceso hidrotérmico se encuentran entre el punto de ebullición del agua y la temperatura crítica de 374 °C, mientras que el intervalo de presiones tiene como máxima cota 15 MPa. Por estas características el proceso hidrotérmico reemplaza a las técnicas de calcinación, coprecipitación y técnica de sol-gel.

En nuestro caso, la obtención de polvos presenta características semejantes a las del proceso hidrotérmico, tal y como se explica a continuación. Inicialmente se prepara la solución con el material que se desea obtener, dicha solución involucra los solutos y el solvente citados en el resumen. Una vez preparada la solución se coloca sobre la parrilla con el objetivo de que se evapore el solvente y quede sólo el material deseado; después para eliminar el solvente remanente, se coloca el recipiente, que sirvió para la preparación de la solución, sobre una cama de estaño. Al final de éste proceso se obtiene el polvo, el cual posteriormente es pulverizado en un mortero de manera tal que se obtenga un polvo finalmente procesado. Para completar el proceso, éste se coloca en una mufla con el fin de asegurar la total deshidratación y sinterización del compuesto. Este último proceso consiste de un periodo de tiempo de aproximadamente 16 hrs.

Capítulo 2

Técnicas de caracterización

2.1. Generalidades

Las características generales de un material, como pueden ser sus propiedades morfológicas, ópticas, mecánicas, eléctricas, etc., se encuentran relacionadas con la composición y estructura cristalina del mismo. Debido a que resulta de gran interés analizarlas, tales propiedades pueden estudiarse mediante diversas técnicas como son: la difracción de Rayos-X para la estructura cristalina, Microscopía electrónica de barrido para la topografía superficial (SEM), Espectroscopía de dispersión de energía (EDS) para su composición química, etc. Generalmente la microestructura de una película depende de los parámetros de depósito, los cuales influyen sobre los fenómenos siguientes: movilidad en la superficie de las gotas esparcidas como es en nuestro caso, la formación de grupos de granos y finalmente el proceso de sinterización y recrystalización [13]; la recrystalización sólo es posible cuando las temperaturas permiten complementar las reacciones químicas.

Las películas depositadas por el método de rocío pirolítico son en algunos casos policristalinas con un tamaño de grano del orden de micras o amorfas, pero en general depende de las condiciones de depósito [29]. El tamaño de grano puede ser modificado por los tipos de componentes y las condiciones utilizadas en la reacción pirolítica. Como se mencionó en el capítulo uno, los esquemas de depósito siempre nos permitirán encontrar alguno que resulte ser óptimo, cuando este es el caso, las películas por lo general tienen una alta adherencia, mecánicamente se vuelven duras, libres de hoyos y estables con el tiempo y la temperatura.

Capítulo 2. Técnicas de caracterización.

2.2. Difracción de Rayos X

Para determinar la estructura atómica de los sólidos se utilizan los métodos de difracción. La clasificación de estos métodos se da de acuerdo con el tipo de radiación que se utiliza. Existen los métodos de RX, difracción de electrones y difracción de neutrones. Todos estos métodos se basan en los principios generales de la difracción de las ondas o partículas a través de una sustancia cristalina, que para aquellas a veces la hace de red de difracción peculiar, cuyo parámetro es igual en orden de magnitud a la distancia interatómica media ($\sim 10^{-10}$ m).

Para obtener la figura de difracción es esencial que la longitud de onda de la radiación empleada sea comparable con esta distancia interatómica media. En el difractograma de Rayos - X, se utilizan rayos con una longitud de onda desde 0.7×10^{-10} hasta 3×10^{-10} m; para el difractograma de electrones se utilizan longitudes de onda de 3×10^{-12} hasta 6×10^{-12} m, mientras que para difractogramas de neutrones la longitud de onda es del orden de 10^{-10} m.

Por la figura de difracción de electrones se puede inmediata y cualitativamente tener una idea del estado estructural del sólido. Si la figura de difracción de electrones es un conjunto de reflejos puntuales, obtenidos al dispersarse la radiación en determinados sistemas de planos cristalográficos $\{h,k,l\}$, el sólido se encuentra en un estado monocristalino (véase figura 2.1); si la figura de difracción es un conjunto de anillos concéntricos, el sólido se encuentra en un estado policristalino (véase figura 2.2); finalmente, si en la figura de difracción hay un halo difuso, o dos como máximo, el cuerpo se encuentra en estado amorfo (véase figura 2.3).

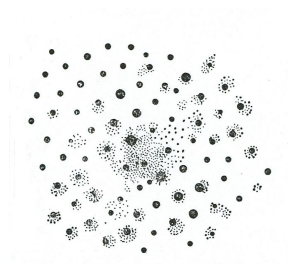


Figura 2.1: Difracción de un monocristal

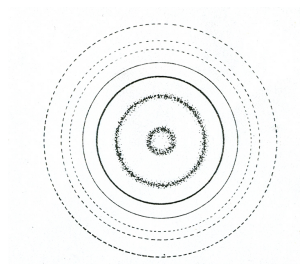


Figura 2.2: Difracción de un policristal

Para el caso de la difracción de RX, el espectro que se obtiene, puede ser:

- a) Una banda ancha, lo cual indica que el material es amorfo,

Capítulo 2. Técnicas de caracterización.

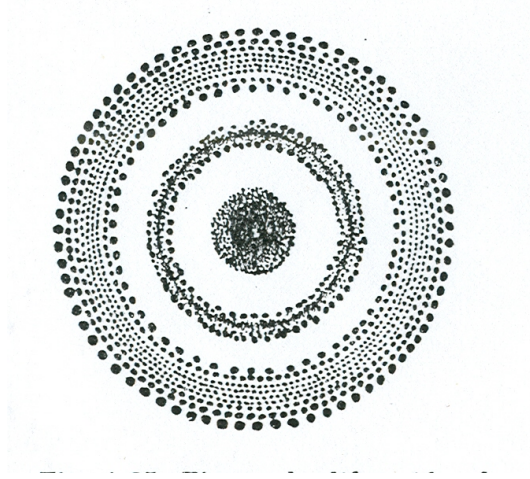


Figura 2.3: Difracción de un sólido amorfo

- b) Un conjunto de picos bien definidos, lo cual indica un material policristalino y,
 - c) Un solo pico bien definido, lo cual indica que se tiene un material altamente orientado o bien monocristalino
- este tipo de difractogramas se explican a partir de la difracción de Bragg.

2.2.1. Difracción de Bragg

Supóngase que sobre un cristal, que podemos figurarnos formado por una familia de planos atómicos paralelos que se encuentran a iguales distancias d entre sí (figura 2.4), incide bajo un ángulo θ un haz paralelo de RX monocromáticos de longitud de onda λ . Los rayos paralelos 1 y 2, reflejados en los planos atómicos bajo un ángulo también θ (porque en la reflexión especular el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión) interfieren, es decir, se refuerzan o debilitan uno a otro en dependencia de la diferencia del camino óptico entre ellos. Si la diferencia es:

$$\Delta = (AB + BC) - AD \quad (2.1)$$

es igual a un número entero n de longitudes de onda λ , se observa un máximo de interferencia como lo muestra la figura 2.4. puede verse que esto ocurre cuando

$$\Delta = n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

Capítulo 2. Técnicas de caracterización.

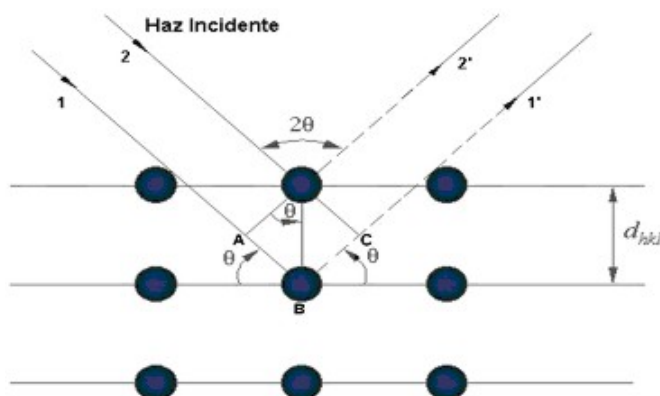


Figura 2.4: Esquema para deducir la relación de Bragg.

La ecuación 2.2, al cumplirse surge un máximo de interferencia que es precisamente la ecuación de Bragg. Conociendo los ángulos de reflexión de Bragg θ , que se determinan por la figura de difracción, se pueden calcular las distancias entre los planos d y, por ellas, los índices de interferencia hkl . Esta es la técnica que vamos a utilizar en éste trabajo de tesis.

2.3. Microscopio Electrónico de barrido (MEB)

Este instrumento está diseñado para estudiar la morfología superficial de los sólidos, permitiendo, obtener imágenes de alta resolución de la superficie de los objetos sólidos. Sin embargo, también nos permite realizar análisis de estructuras relativamente grandes, del orden de micras, cuando el microscopio se trabaja a bajas ampliaciones. Una ventaja que nos brinda el microscopio electrónico de barrido es su gran profundidad de enfoque, ya que se pueden observar superficies en relieve obteniendo imágenes de aspecto tridimensional. Dentro de la versatilidad de este aparato, nos ofrece la obtención de imágenes a partir de electrones secundarios y electrones retrodispersados. Esto, da la posibilidad de tener información de la topografía y de la composición química de la muestra con sólo utilizar el detector adecuado.

Capítulo 2. Técnicas de caracterización.

2.4. Señales generadas por MEB

La versatilidad del microscopio electrónico de barrido, se deriva en gran medida, de la variedad de señales que son generadas simultáneamente como resultado de las complejas interacciones entre los electrones y la muestra. Estas interacciones pueden proporcionarnos información sobre la composición química de la muestra, su topografía, etc. Los procesos resultantes de estas interacciones pueden dividirse en dos partes [30]

- Los procesos de dispersión elásticos, los cuales afectan las trayectorias del haz de electrones al interior de la muestra, pero sin alterar la energía cinética de éstos, como en el caso de los electrones retrodispersados.
- Los procesos de dispersión inelásticos, que dan como resultado una transferencia de energía del haz de electrones a los átomos de la muestra, dando lugar a la generación de electrones secundarios, electrones Auger, Rayos - X característicos, fonones, etc.

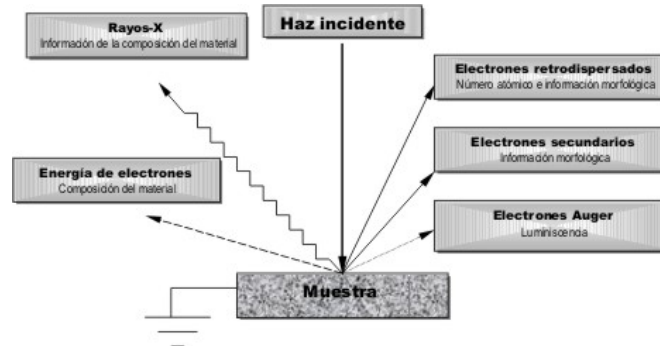


Figura 2.5: Representación esquemática de diferentes fenómenos cuando interactúa un haz de electrones con una muestra sólida.

Dos de las radiaciones comúnmente utilizadas en la generación de imágenes en un SEM son los electrones secundarios y los retrodispersados. Cada uno de ellas nos proporciona información complementaria, ya que mientras los electrones secundarios nos proporcionan imágenes cuyos contrastes están relacionados con la topografía de la superficie, en las imágenes de los electrones retrodispersados los contrastes nos indican cambios en la composición de la muestra.

Capítulo 2. Técnicas de caracterización.

2.4.1. Electrones Secundarios

Los electrones secundarios son aquellos electrones que son arrancados de la superficie de la muestra durante la interacción inelástica de los electrones del haz incidente con la superficie de la muestra. Los **electrones secundarios** se definen bajo bases puramente energéticas, todos los electrones emitidos por la muestra con energías menores de 50 eV son considerados **electrones secundarios**. La utilización de estos electrones para generar imágenes constituye la principal aplicación de los microscopios electrónicos de barrido. La señal más comúnmente usada en el SEM es la que proviene de los electrones secundarios.

2.4.2. Electrones Retrodispersados

Los electrones retrodispersados son electrones que pertenecen al haz electrónico que incide sobre la muestra y posteriormente emergen de ella. Estrictamente hablando, la retrodispersión se refiere a un evento de dispersión elástica en la cual la trayectoria del electrón es modificada por más de 90° con respecto de la dirección de incidencia, de tal manera que el electrón dispersado se propaga hacia atrás dentro del mismo hemisferio que contiene el haz incidente. Los electrones retrodispersados proporcionan una señal extremadamente útil en la formación de imágenes de SEM, ya que estos responden a la composición química de la muestra, proporcionándonos un contraste composicional basado en el número atómico de los elementos presentes en la muestra.

Tanto los electrones retrodispersados como los electrones secundarios pueden llegar al centellador y ser detectados por el mismo detector al mismo tiempo. Esto implicaría que podríamos tener una imagen compuesta por las dos señales, pero si se apaga el voltaje polarizador (voltaje bias) aplicado sobre el centellador o si se aplica un pequeño voltaje negativo sobre el colector, los electrones secundarios serán excluidos y la señal obtenida incluirá solamente a los electrones retrodispersados.

Para las muestras que se analizan por SEM se debe de tomar en cuenta la naturaleza eléctrica del material, si éste es una película aislante se debe de 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 pintura conductora en la interfase película - substrato. Cuando el material es un aislante y se deposita sobre un aislante,

Capítulo 2. Técnicas de caracterización.

esto por necesidades del material para futuras aplicaciones o porque el sustrato 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 pintura conductora o bien con un recubrimiento por evaporación, que puede ser de oro, plata o carbón.

2.5. Espectroscopía de RX

En la discusión de la formación de imágenes en el microscopio electrónico de barrido, pasó a segundo término la señal de RX generada por la interacción del haz electrónico con la muestra, sin embargo, esta señal resulta de particular importancia dado que de ella proviene la información acerca de la composición química de la muestra.

El análisis químico en el SEM, se realiza midiendo la energía y la distribución de intensidades de la señal de Rayos - X generada por el haz de electrones, a partir de una pequeña área de la superficie de la muestra. Por este motivo, esta técnica recibe el nombre de Microanálisis. El propósito del microanálisis es llevar a cabo un análisis químico de un volumen muy pequeño del material, del orden de $1\mu\text{m}^3$ [31].

Cuando el haz de electrones se hace incidir sobre la muestra, los átomos de cada uno de los elementos químicos presentes emiten un espectro característico de Rayos - X, dando lugar a un espectro combinado, el cual puede ser analizado para determinar la presencia de todos y cada uno de los elementos químicos en la muestra. Esto es lo que se conoce como análisis cualitativo.

Una vez que los elementos constituyentes han sido identificados, la cantidad de cada uno de ellos puede ser determinada, comparando las intensidades de los Rayos - X provenientes de la muestra desconocida, con las intensidades de los RX de una muestra patrón. Esto se conoce como análisis cuantitativo.

El espectro de RX emitidos por un material sobre el cual se hace incidir un haz de electrones acelerados, se origina en su mayor parte, por las interacciones inelásticas entre los electrones incidentes y los átomos del material. Este espectro incluye por un lado, la radiación generada a partir de una distribución continua de intensidades como función de la longitud de onda y por otro lado, el espectro característico representado por una serie de picos de intensidad variable en longitudes de onda discretas.

Capítulo 2. Técnicas de caracterización.

La desaceleración experimental por los electrones incidentes al interactuar con los fuertes campos electromagnéticos del núcleo de los átomos de la muestra, es el origen continuo de Rayos - X. La pérdida de energía sufrida por los electrones en tal desaceleración es emitida como un fotón de energía electromagnética. Esta radiación es conocida como radiación continua o radiación de fondo.

Dado que la naturaleza de esta radiación es completamente al azar, el electrón puede perder cualquier cantidad de energía en un solo evento de desaceleración. Entonces la radiación emitida puede tomar cualquier valor desde cero, hasta el valor total de la energía del electrón, dando lugar a un espectro electromagnético continuo.

La energía del fotón de Rayos - X emitido en la desaceleración, viene dada por

$$\Delta E = h\nu \quad (2.3)$$

donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia del fotón de Rayos - X.

Obviamente, la máxima energía posible del fotón no puede exceder la energía del electrón incidente E_0 por lo tanto

$$\Delta E_{max} = E_0 = h\nu_{max} = eV = \frac{hc}{\lambda_0} \quad (2.4)$$

donde e es la carga del electrón, V es el voltaje acelerador y ν_{max} es la frecuencia máxima de los fotones emitidos. Por lo tanto, podemos determinar la mínima longitud de onda λ_0 , para cada voltaje acelerador

$$\lambda_0 = \frac{eV}{hc} \quad (2.5)$$

Esta longitud de onda será la que se asocie al fotón de Rayos - X emitido cuando el electrón se detenga totalmente después de la primera colisión. Sin embargo existe una alta probabilidad de que los electrones no pierdan toda su energía en una sola colisión, sino que sufran varias colisiones con sus correspondientes pérdidas de energía, antes de detenerse en la muestra; cada pérdida de energía vendrá acompañada de la emisión de un fotón cuya energía

Capítulo 2. Técnicas de caracterización.

estará dada por la relación $h\nu < h\nu_{max}$ por lo cual el espectro estará formado de una distribución continua de energías.

2.6. Rayos - X característicos

Cuando un haz de electrones se hace incidir sobre una muestra, también se produce un espectro de líneas, el cual se superpone al espectro continuo de Rayos - X. Las longitudes de onda de este espectro de líneas son independientes de la energía de los electrones incidentes y de hecho estas líneas aparecerán solamente si los correspondientes niveles de energía son excitados. Un electrón incidente puede interactuar con las capas atómicas internas, arrancando un electrón y creando una vacancia en la capa. El átomo es entonces ionizado y se mantiene en un estado excitado de energía. El átomo regresa a su estado base permitiendo transiciones de electrones de las capas externas que vengan a ocupar los huecos dejados en las capas internas.

Las energías de los electrones en las capas atómicas están perfectamente definidas con valores característicos de la especie de átomos. La diferencia de energía de la transición es por lo tanto, un valor característico, y este exceso de energía puede ser liberado por el átomo de dos maneras:

- 1) En un proceso Auger: en donde las diferencias en las capas de energía pueden ser transmitido a otro electrón de una capa exterior, sacándolo del átomo como un electrón con una energía cinética específica, y
- 2) en un proceso de Rayos - X característicos, en donde la diferencia de energía es expresado como un fotón de radiación electromagnética que está perfectamente definido en energía, en contraste con la radiación electromagnética continua, la cual produce fotones que abarcan un continuo de energía

La relación entre la energía de las líneas de emisión de los Rayos - X característicos y el número atómico de los elementos en la muestra fue demostrado por Moseley. Encontró que la frecuencia de los Rayos - X, ν y el número atómico Z de los elementos de la muestra están relacionados por

$$\nu = A(Z - \sigma)^2 \tag{2.6}$$

donde σ y A son parámetros que dependen de la serie de donde proceden las líneas espectrales [32].

Capítulo 2. Técnicas de caracterización.

La manera sistemática en la cual las energías de las líneas de Rayos - X característicos que son emitidos por diferentes elementos, varían con el número atómico del elemento, puede ser explicada si se considera los estados de energía en los cuales un átomo dado puede existir. Los electrones en un átomo ocupan niveles de energía específicos, estos arreglos de electrones se rigen por el **Principio de Exclusión de Pauli**, el cual impone la restricción de que dos electrones en un átomo no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos y por lo tanto la misma energía. Entonces cada electrón tiene un único conjunto de números cuánticos que lo describe, lo cual da como resultado que los estados electrónicos atómicos sean acomodados en capas ($H, K, L, \dots$ etc), las cuales a su vez están divididas en subcapas ($L_I, L_{II}, L_{III}, \dots$ etc).

Cada una de las energías de los fotones de Rayos - X emitidos está definida por un símbolo que identifica la transición de la cual proviene. La notación de Siegbahn es la más utilizada en la espectroscopía de Rayos - X. En esta notación la primera letra, por ejemplo K, L, M , identifica el nivel originalmente excitado y se utilizan letras griegas minúsculas digamos α, β etc. para identificar el tipo de transición ocurrida. Por ejemplo, la radiación K_α se produce a partir de una transición de la capa L a la capa K , mientras que K_β , resulta de la transición de la capa M a la capa K . Como ya se ha mencionado, las capas se subdividen en subcapas de energías ligeramente diferentes. Estas subdivisiones son indicadas mediante subíndices numéricos, en donde el número l indica la intensidad relativa más grande. Por ejemplo, la radiación K_α de cobre está dividida en K_{α_I} con energía de 8.048 KeV y que corresponde a una transición de la subcelda L_{III} , y K_{II} cuya energía es de 8.028 KeV la cual corresponde a una transición desde la subcapa L_{II} .

Es importante hacer notar que la energía que se requiere para producir un estado de ionización, siempre será mayor que la energía de la radiación emitida asociada. Esto se debe a que la vacancia inicial se crea por el hecho de que un electrón es arrancado completamente del átomo, el cual es un proceso que requiere energía más grande que la involucrada en cualquier transición electrónica subsiguiente.

2.7. Espectroscopía de Dispersión de Energía

La espectroscopia de dispersión de energía, es una técnica de análisis 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

Capítulo 2. Técnicas de caracterización.

se generan RX cuya energía depende de los átomos que la produce. La intensidad de los RX es proporcional a la fracción de la masa de la muestra que representa la cantidad de ese elemento en la misma. Los RX provenientes de la muestra se detectan con un espectrofotómetro el cual los convierte en pulsos eléctricos proporcionales a las energías características de los RX. El cálculo de la fracción de masa de la muestra que representa cierto elemento en el espécimen, se realiza comparando la intensidad de los RX provenientes del elemento, con los estándares de materiales con una composición química conocida y que involucra al elemento en cuestión.

Los RX 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 es posteriormente ocupado por algún electrón de alguna capa más externa, la diferencia de energía entre los dos estados electrónicos involucrados en el proceso se traduce en un fotón de RX. De aquí que cada elemento emite RX con cierta energía que los caracteriza, esto debido a que cada elemento tiene una configuración diferente.

Esta técnica es sensible para elementos cuyo número atómico esté entre el número atómico del Berilio (^4Be) y el del Uranio (^{92}U), y ello se debe a la existencia de una capa K . El límite de la detección está alrededor de 0.1 % - 2 % en el 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 200 mm de diámetro en su sección transversal expuesta, aunque puede llegar a colocarse muestras de hasta 300 mm de diámetro, con ciertas restricciones de movimiento. Por lo regular las muestras se limitan a una superficie de 50 mm de diámetro. Estas muestras deben de 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, ésta 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 [33].

Capítulo 2. Técnicas de caracterización.

Capítulo 3

Luminiscencia

3.1. Generalidades

Los materiales que presentan luminiscencia tienen una gran popularidad debido a sus interesantes propiedades físicas, además de su impacto tecnológico e industrial. Como ejemplo, podemos mencionar algunas de las aplicaciones más comunes que van desde el laboratorio hasta la casa, estas son lámparas luminiscentes en gran variedad así como tubos de rayos catódicos que son utilizados en radares y pantallas de diversos tipos. En la actualidad este campo se ha desarrollado ya que ha crecido la necesidad de que tales materiales pueden usarse para convertir, cierto tipo de energía, en luz visible. La investigación de estos materiales se centra en obtener luminiscencia eficiente, principalmente, en los tres colores primarios: verde, rojo y azul.

3.2. Fundamentos de Luminiscencia

Con la aplicación del esquema de la teoría de bandas a la interpretación de la luminiscencia, y especialmente con la aplicación de la teoría del campo cristalino, se ha podido deducir que la teoría de la luminiscencia está sustentada de una manera rigurosa, en teorías más generales del estado sólido. Dos grupos de teorías se pueden distinguir claramente para sustentar el fenómeno luminiscente y son: la espectroscopia y la física de semiconductores. Las teorías en las cuales la espectroscopia está involucrada pueden hacer referencia a la teoría del campo cristalino, orbitales moleculares y teoría de bandas. Los niveles y las bandas de energía consideradas dentro del sistema de referencia de tales teorías, sirven como base para la interpretación del espectro luminiscente de iones y cristales

Capítulo 3. Luminiscencia.

hasta el punto en el cual los mismos niveles y bandas describen el espectro de absorción de iones y cristales. Diversos tipos de luminiscencia en cristales son de la misma naturaleza como lo son los diferentes espectros de absorción (espectro de campo cristalino, espectro de transferencia de carga, espectro de tierras raras, metales de transición, etc.). En resumen los esquemas de niveles de energía estarán sujetos a corrimientos de niveles (en el modelo del diagrama de configuraciones), emisión y radiación debido a transiciones, duración de la luminiscencia, etc. Los conceptos sobre los cuales se basa la teoría de bandas de semiconductores es necesaria para la interpretación de los tipos de luminiscencia mencionados anteriormente cuando éstos ocurren no solamente por la excitación de una impureza o de los iones del cristal mismo, sino por la ionización interna, es decir, arrancar un electrón de la capa de conducción y/o la transferencia de energía de otros iones o defectos del cristal.

3.3. Absorción

Un espectro de absorción provee la información de las longitudes de onda que son absorbidas por el material muestra, dentro de una región del espectro electromagnético que sean de interés. Este se toma variando la longitud de onda de la luz que se hace pasar a través de la muestra, ésta se utiliza para promover transiciones entre los niveles electrónicos del material, comúnmente empezando por el estado base, o con vibraciones reticulares de la red, lo cual depende de la energía 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 electrónica.

Del espectro de absorción se puede obtener información acerca de los modos vibracionales 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 viene expresada de la manera siguiente [34]

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\alpha(\nu)l} \quad (3.1)$$

donde $I_0(\nu)$ es la intensidad del haz transmitido en ausencia de las especies absorbentes, $\alpha(\nu)$ es el coeficiente de absorción del medio para luz de una frecuencia ν y l es la longitud del camino recorrido por la luz en la muestra. La dependencia del factor de absorción respecto de la frecuencia $\alpha(\nu)$ o de la longitud de onda $\alpha(\lambda)$ se llama espectro de absorción de la sustancia. Para especies absorbentes como iones o moléculas en solución, la Ley de Lambert - Beer tiene la forma

Capítulo 3. Luminiscencia.

$$I(\nu) = I_0(\nu)10^{-\varepsilon(\alpha)cl} \quad (3.2)$$

donde $\varepsilon(\alpha)$ es el coeficiente de extinción molar y c es la concentración de las especies absorbentes en mol por litro.

El coeficiente de absorción integrado se relaciona con la sección eficaz de una transición mediante la siguiente expresión

$$\int \alpha(\nu) d\nu = \frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0 mc} \left(\frac{E_{loc}}{E_0} \right) f_{ab} d\nu = N\sigma \quad (3.3)$$

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 ¹ para una emisión espontánea A_{ab} mediante la siguiente ecuación

$$\sigma(\nu) = \frac{A_{ab}g_b c^2 g(\nu - \nu_0)}{g_a 8\pi n^2 \nu^2} \quad (3.4)$$

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 $g(\nu - \nu_0)$ viene dada por:

$$\sigma(\nu) = \frac{A_{ab}g_b c^2 g(\nu - \nu_0)}{g_a 8\pi n^2 \nu^2} \quad (3.5)$$

El modo de vibración f_{ab} para una transición se relaciona con el coeficiente de absorción integrado mediante la siguiente expresión

$$g(\nu - \nu_0) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta\nu} e^{-\frac{4 \ln 2 (\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu^2}} \quad (3.6)$$

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

$$\int \alpha(\nu) d\nu = \frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0 mc} \left(\frac{E_{loc}}{E_n} \right) f_{ab} \quad (ED) \quad (3.7)$$

¹Véase apéndice A

Capítulo 3. Luminiscencia.

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

$$\int \alpha(\nu) d\nu = \frac{Ne^2n}{4\pi\epsilon_0mc} f_{ab} \quad (MD) \quad (3.8)$$

que se conoce como La ecuación de Smakula [35]; donde $\alpha(\nu_0)$ es el máximo coeficiente de absorción en cm^{-1} y $\Delta\nu$ es el ancho de la banda a la mitad de su máximo en eV . Para $g(\nu - \nu_0)$ con la forma de Lorentz la constante 0.87×10^{17} se reemplaza por 1.27×10^{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 3.3 - 3.8 se puede obtener la probabilidad de transición A_{ab} , el modo de vibración f_{ab} , la sección eficaz $\sigma(\nu)$ 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. En ambos casos la luz sufre dispersión difusa de manera notable, de tal forma que la intensidad del haz transmitido es cercana a cero, aún si la luz no es absorbida. Para este tipo de muestra una alternativa para tomar el espectro de absorción es a partir del espectro de reflexión difusa. 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 o los modos de vibración de las transiciones que presentan, esto se debe a que no se conoce el camino óptico l a través de la muestra.

Por lo tanto, el espectro de absorción total se compone de los espectros de absorción de distintos centros de absorción. Al interactuar los electrones con el material (en este caso un semiconductor) con la radiación electromagnética deben de cumplirse dos leyes: la ley de la conservación de la energía y la ley de conservación del momento cristalino. Si el electrón, hasta interactuar con un cuanto de luz (un fotón) de energía $h\nu$ y momento cristalino $\hbar\vec{k}$, tenía la energía E y momento cristalino $\vec{p}$, y después de interactuar tiene E' y $\vec{p}'$, estas leyes se escriben de la forma

$$E' = E + \hbar\nu \quad \text{y} \quad \vec{p}' = \vec{p} + \hbar\vec{k} \quad (3.9)$$

Capítulo 3. Luminiscencia.

La absorción de la radiación en los semiconductores puede estar vinculada con la variación del estado energético de los electrones libres o enlazados con los átomos, así como con la variación de la energía vibratoria (oscilante) de los átomos de la red. Debido a esto en los semiconductores se distinguen cinco tipos fundamentales de absorción óptica

- a) Intrínseca
- b) Excitónica
- c) Portadores de carga libres
- d) Extrínseca
- e) De luz por la red cristalina

3.3.1. Absorción intrínseca de la luz en transiciones directas

Si un semiconductor absorbe un cuanto de energía los electrones de la banda de valencia, adquiriendo una energía suplementaria, que supera o es igual a la anchura de la banda prohibida, transita a la banda de conducción, tal absorción se llama intrínseca. Al estudiar la absorción intrínseca de un semiconductor hay que tener en cuenta la estructura de sus bandas de energía. Los semiconductores conocidos actualmente de acuerdo con la configuración de las bandas de energía se dividen en dos tipos fundamentales. En el primero de ellos la energía mínima de la banda de conducción, caracterizada por el vector de onda $\vec{k}_{min}$ y la energía máxima de la banda de valencia determinada por el vector de onda $\vec{k}_{max}$, están dispuestos en un mismo punto de **la Zona de Brillouin**² (generalmente en el punto $\vec{k} = 0$). En otras palabras en los semiconductores $\vec{k}_{max} = \vec{k}_{min}$. En el segundo tipo de sustancias los extremos de la banda de conducción y de la banda de valencia se encuentran para distintos $\vec{k}$, de manera que en este caso $\vec{k}_{max} \neq \vec{k}_{min}$.

Las transiciones de los electrones por la banda prohibida ocurrirán antes que nada entre los estados energéticos correspondientes al máximo de la banda de valencia y al mínimo de la banda de conducción, es decir, para valores del momento cristalino o del vector de onda próximos a cero. Véase figura 3.1.

²En la banda energética permisible del cristal hay N estados energéticos, a los que corresponde los valores de las componentes del momento cristalino $p_i = \frac{2\pi\hbar}{L_i} n_j$ $i = x, y, z; j = 1, 2, 3$. A estos valores del momento cristalino les corresponde en el sistema de coordenadas (p_x, p_y, p_z) cierta región que se llama **Primera Zona de Brillouin**

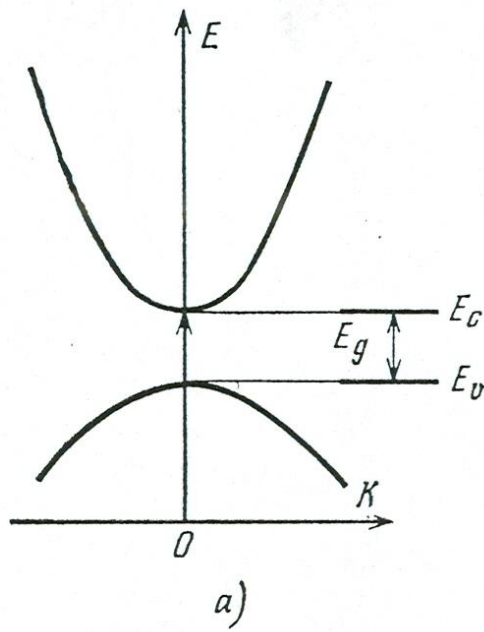


Figura 3.1: Absorción intrínseca para transiciones entre bandas directas.

Capítulo 3. Luminiscencia.

El vector de onda de un fotón es muy pequeño en comparación con el número de onda de un electrón puesto que la longitud de onda del electrón en el cristal cuando la energía del electrón correspondiente a 300 K , es aproximadamente de $5 \times 10^{-7} \text{cm}$, al tiempo que λ_F es del orden de 10^{-1} - 10^{-5} , debido a esto se puede despreciar el vector de onda del fotón de la ecuación 3.9. Por eso

$$\vec{k}' = \vec{k} \quad (3.10)$$

o bien

$$\Delta k = \vec{k}' - \vec{k} = 0 \quad (3.11)$$

La correlación 3.11 se le llama *Regla de selección para transiciones electrónicas* e indica que, durante la interacción del electrón del semiconductor con el campo de radiación sólo son posibles tales transiciones. Estas transiciones se han llamado *transiciones verticales o directas*. Las transiciones ópticas verticales permitidas existirán cuando la banda de valencia del semiconductor se forma de los estados s de átomos individuales, y la banda de conducción, de estados p .

3.3.2. Absorción extrínseca de luz para transiciones indirectas

En ciertos casos hay factores que *suavizan* la ecuación 3.11, gracias a lo cual se hacen accesibles también las *transiciones no verticales*, aunque la probabilidad de tales transiciones es mucho menor que la probabilidad de transiciones directas. A diferencia de las transiciones directas, éstas ocurren sin conservación del *cuasimpulso* del electrón. La ley de conservación del momento aquí se asegura mediante la interacción del electrón en el proceso de transición no sólo en el campo de radiación, sino también con las oscilaciones de la red. En otras palabras *las transiciones no verticales se producen con la emisión o la absorción de un fonón*. Estas transiciones determinan la absorción, dispuesta del lado de onda larga en el límite de la absorción intrínseca, debida a las transiciones directas. Al calcular el factor de absorción para las transiciones indirectas que van acompañadas por la absorción o la emisión de un fonón, se puede proceder del modo siguiente. La transición indirecta se examinará como una transición que ocurre a través de una serie de estados virtuales intermedios, que tienen un pequeño tiempo de vida. En este caso la ley de conservación de la energía se cumple para toda transición en conjunto, mientras que el impulso se conserva para la transición al estado virtual.

Capítulo 3. Luminiscencia.

Por simpleza supongamos que la transición indirecta tiene lugar desde el estado inicial $k_1 = 0$ hasta el final con $k_2 = k_{min}$ (transición 2' en la figura 3.2)

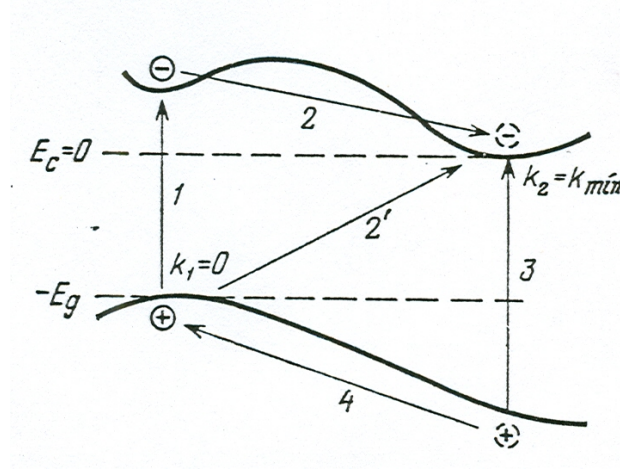


Figura 3.2: Transiciones ópticas indirectas de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

Para tal transición, que ocurre con la emisión o la absorción de un fonón, son posibles dos caminos. El electrón que se encuentra cerca del extremo superior de la banda de valencia con $k_1 = 0$, siendo excitado por la luz pasa a la banda de conducción, ocupando allí un estado con igual vector de onda (transición 1 en la figura 3.2). A causa de tal transición en la banda de valencia queda un hueco con $k_1=0$. Sin embargo el electrón de conducción con $k_1=0$ tiene una energía mayor que la energía correspondiente al extremo inferior (fondo) de la banda de conducción, por eso, éste en un intervalo de tiempo muy pequeño cumple la transición al estado próximo al mínimo de energía $k_2 = k_{min}$, absorbiendo o emitiendo en este caso un fonón con vector de onda k_{min} (transición 2 en la figura 3.2). Además, también es posible otra transición. Absorbiendo un cuanto de luz, el electrón transita verticalmente de un estado que se encuentra en lo profundo de la banda de valencia a un estado de la banda de conducción con $k_2 = k_{min}$ (transición 3 en la figura 3.2). En consecuencia, en la banda de valencia queda un hueco en la profundidad, que transita del estado $k_1=0$ cerca del extremo superior de la banda de valencia, absorbiendo o emitiendo en este caso un fonón (transición 4 en la figura 3.2). Si la energía del fonón la designamos por E_p , la energía mínima del cuanto de luz, necesaria al electrón para cumplir la transición indirecta (transición 2' en la figura 3.2) en el caso de absorción del fonón se determina por la igualdad

Capítulo 3. Luminiscencia.

$$h\nu = E_g - E_p, \quad (3.12)$$

y en el caso de emisión del fonón

$$h\nu = E_g + E_p \quad (3.13)$$

Por lo tanto, la absorción de un cuanto de luz, que ocurre con la absorción de un fonón, es posible cuando

$$h\nu > E_g - E_p \quad (3.14)$$

y la emisión del fonón tendrá lugar sólo cuando

$$h\nu > E_g + E_p \quad (3.15)$$

3.3.3. Absorción excitónica de luz

Cuando un semiconductor absorbe la luz es posible una excitación tal del electrón de la banda de valencia, que éste no transita a la banda de conducción, y forma con él un hueco combinado. A este sistema se le llama excitón. Los excitones son estados estables sólo a temperaturas relativamente bajas, donde la energía de enlace de los excitones es mayor que la energía térmica del material, por lo que la luminiscencia por parte de éstos es observada sólo a temperaturas menores o iguales a 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 cuando se da la luminiscencia banda - banda.

Si las dimensiones del excitón son grandes en comparación con la constante de red, la interacción del electrón con el hueco se puede presentar como la interacción coulombiana de dos cargas puntuales, disminuida $\varepsilon\varepsilon_0$, donde ε_0 es la constante dieléctrica, ε es la permitividad relativa del cristal.

Capítulo 3. Luminiscencia.

Supongamos que $\vec{r}_e$ y $\vec{r}_h$ son los vectores que determinan la posición del electrón y el hueco, y m_e^* y m_h^* sus masas efectivas.³ En tal caso la Ecuación de Schrödinger para el electrón y el hueco interactuante tiene la forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \right] \psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = E_{ex} \psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \quad (3.16)$$

donde ∇_e^2 y ∇_h^2 son los *laplacianos* en las coordenadas de electrón y de hueco, E_{ex} es la energía del excitón.

Si se introduce el vector del centro de gravedad $\vec{R}$, que caracteriza la posición del par electrón-hueco, y el vector de la posición del electrón con respecto al hueco $\vec{r}$ como

$$\vec{R} = \frac{m_e^* \vec{r}_e + m_h^* \vec{r}_h}{m_e^* + m_h^*} \quad \vec{r} = \vec{r}_e + \vec{r}_h \quad (3.17)$$

la ecuación 3.16 en las nuevas coordenadas tendrá la forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M^*} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m_r^*} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \right] \psi(\vec{R}, \vec{r}) = E_{ex} \psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (3.18)$$

donde $M^* = m_e^* + m_h^*$ es la masa efectiva del excitón; m_r^* es la masa efectiva reducida del electrón y del hueco. Así mismo, se puede demostrar que la energía del excitón viene dada por

$$E_{ex} = \frac{\hbar^2 k_{ex}^2}{2M^*} - \frac{R'}{n^2} \quad (3.19)$$

En condición de isotropía de m_e^* , m_h^* , ϵ y si, la transición óptica es directa y se cumple para $k = 0$, el excitón se caracteriza por la serie hidrogenoide de las líneas de absorción que satisfacen la correlación

$$h\nu = h\nu_\infty - \frac{R'}{n^2} \quad (3.20)$$

donde $h\nu_\infty$ coincide con la anchura de la banda prohibida para $k = 0$.

³La masa efectiva refleja la influencia del potencial periódico de la red sobre el electrón en el cristal bajo la acción de la fuerza exterior, es decir, el electrón en promedio se mueve como si estuviera libre bajo la acción de la fuerza externa si su masa fuera m^* .

Capítulo 3. Luminiscencia.

3.3.4. Absorción de luz por los portadores de carga libre

Al iluminar un semiconductor con la luz de la longitud de onda correspondiente a los electrones de la banda de conducción y los electrones que no llenan del todo la banda de valencia pueden transitar dentro de una banda de un nivel a otro. Tales transiciones dentro de la banda de los portadores de carga ocurren con la alteración de la regla de selección. En virtud de la conservación del momento ellas se producen sólo cuando junto con la absorción del fotón tiene lugar la absorción o la emisión del fonón. Por eso la absorción de los electrones libres se puede examinar con los métodos que se emplean para las transiciones indirectas. Sin embargo, los resultados son los mismos si la determinación del factor de absorción por electrones libres se produce a base de la correlación para la conductividad en un campo eléctrico de alta frecuencia [36].

La absorción dependiente de este proceso se observa más allá del borde de absorción intrínseca cuando las concentraciones de los portadores de carga en los semiconductores son bastante grandes. Esta absorción aumenta suavemente con la longitud de onda hasta longitudes de onda muy grandes del orden de $\sim 100 \mu\text{m}$. El coeficiente de absorción para una longitud de onda dada es en este caso proporcional a la concentración de portadores de carga. Esta absorción recibe el nombre de *no selectiva*.

Los cálculos muestran que el coeficiente de absorción por los portadores de carga libres viene determinado por la conductividad de la sustancia

$$\alpha = \frac{\sigma}{c\varepsilon_0 n} \quad (3.21)$$

Aquí c es la velocidad de la luz y n el índice de refracción del medio.

La conductividad de la sustancia depende del tiempo de relajación τ , determinado por el mecanismo de dispersión. De esta forma sobre el coeficiente de absorción de los portadores de cargas libres ejerce influencia el mecanismo de dispersión. En efecto, en los semiconductores, la dispersión de los fonones acústicos ocasionan una absorción que varía como $\lambda^{1,5}$, en los fonones ópticos $\lambda^{2,5}$ y en las impurezas ionizadas, como $\lambda^{3,5}$. Si en la sustancia tienen lugar los tres tipos de dispersión, el coeficiente de absorción por los portadores libres es igual a una suma de tres términos:

Capítulo 3. Luminiscencia.

$$\alpha(\lambda) = A\lambda^{1,5} + B\lambda^{2,5} + C\lambda^{3,5} \quad (3.22)$$

en la que A , B y C son ciertas constantes.

Además de la absorción por los portadores libres no selectiva puede observarse la *selectiva*. Ésta hace que surjan bandas de absorción relativamente estrechas. La banda de valencia de la mayoría de los semiconductores consta de tres subbandas separadas a causa de la interacción spín-órbita (ver figura 3.3).

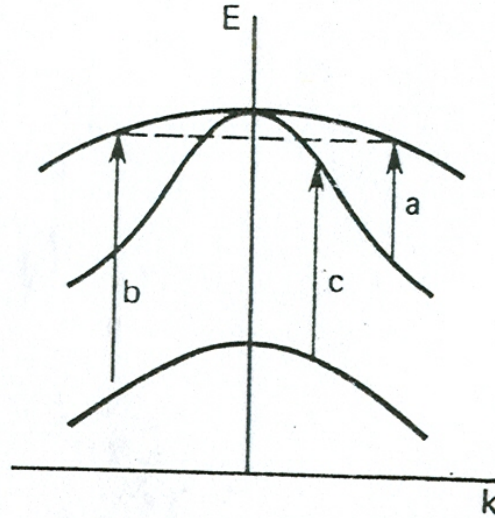


Figura 3.3: Estructura de las subbandas y de las transiciones dentro de las bandas

Por eso en los semiconductores en los que el vértice de la banda de valencia está ocupado por huecos son posibles tres tipos de transiciones relacionadas con la absorción de fonones. En la figura 3.3 estos tres tipos de transiciones se representan por medio de las flechas a, b, c . La regla de selección se cumple en estas transiciones directas.

3.3.5. Absorción extrínseca

La absorción óptica que da lugar a la ionización o a la excitación de centros de impureza en el cristal, se llama extrínseca. Si en la red cristalina del semiconductor existe una impureza donadora o aceptora, al iluminar un

Capítulo 3. Luminiscencia.

semiconductor con la correspondiente longitud de onda se observa una banda o una franja de absorción, realizada por las transiciones de los electrones con niveles de energía de donadores a la banda de conducción o transiciones de electrones de la banda de valencia a los niveles aceptores. Puesto que la energía de ionización de impureza es menor que la energía necesaria para la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, las bandas de absorción extrínseca se disponen tras el extremo de la absorción fundamental.

Además de los estados fundamentales, los centros de impureza pueden tener también niveles de energía de excitación, cuya energía se determina por la expresión

$$E_d = -\frac{13,52Z^2}{\epsilon^2} \left(\frac{m^*}{m}\right) \frac{1}{n^2} \quad (3.23)$$

donde $n = 1, 2, 3, \dots$. La excitación de los electrones de impureza, es decir, la transición de un electrón del estado base al excitado, da lugar a la aparición de la absorción, en cuyo caso se observarán varias bandas.

3.3.6. Absorción de la luz por la red

Si la absorción óptica de un semiconductor está vinculada con la variación de la energía oscilante de átomos de su red, tal absorción se llama absorción de la luz por red. Debido a que la red puede absorber la energía del campo electromagnético de radiación sólo para determinados valores de la energía del fotón, su espectro se caracteriza por una serie de picos de absorción, que generalmente se superponen en la absorción por portadores libres. La intensidad y la posición de las bandas de absorción de la red **no se altera con la variación de la concentración de impureza en ella** en una magnitud de 10^{18}cm^{-3} . Esta absorción **no depende tampoco de la concentración de imperfecciones del cristal del semiconductor**, si ella no es mayor que 10^{19}cm^{-3} .

La absorción de la luz por la red, normalmente se observa en los cristales iónicos o en aquellos en los cuales el enlace interatómico es en cierto grado iónico. Estos cristales se pueden considerar como un conjunto de dipolos eléctricos. Dichos dipolos pueden absorber energía de la radiación electromagnética (luminosa). La absorción es máxima cuando la frecuencia de radiación sea igual a la de las vibraciones naturales o propias de los dipolos. La absorción de la luz, dependiente de la excitación de vibraciones en la red cristalina, se llama absorción por la red. Este tipo de absorción se observa en la región infrarroja remota del espectro. La ley de conservación del cuasi-impulso impone que los fonones tomen parte en la absorción de la red. En efecto, sólo pueden ser absorbidos aquellos fotones

Capítulo 3. Luminiscencia.

cuyo impulso sea igual al cuasi-impulso de los fonones. El impulso del fotón h/λ es despreciable comparado con el cuasi-impulso del fonón, que puede llegar a tener el valor h/a . La ley de conservación del cuasi-impulso sólo se cumple en el caso de ser emitidos dos o más fonones. Todo esto hace que la estructura del espectro de absorción por la red sea muy complejo.

La absorción de la luz por los cristales determina el color de éstos. Por ejemplo, muchos dieléctricos a la temperatura ambiente son ópticamente transparentes. Esta transparencia esta condicionada por la ausencia en ellos de transiciones electrónicas o vibraciones en la región el visible del espectro. La región visible se extiende desde 740 hasta 360 nm, lo que corresponde al intervalo de energías desde 1.7 hasta 3.5 eV. Esta energía de radiación es insuficiente para hacer pasar los electrones de la banda de valencia a la de conducción (si la anchura de la banda prohibida es mayor que 3.5 eV). El estudio de los espectros de absorción proporciona una información muy amplia acerca de las bandas energéticas de los sólidos, de los estados de impureza, defectos y vibraciones de la red.

3.4. Excitación y emisión

El espectro de excitación y el de emisión, son dos tipos de espectros luminiscentes que se obtienen cuando se realiza espectroscopía. 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. Éste 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. El espectro da información de la posición de los estados excitados, al igual que el espectro de absorción, sólo que el de excitación da la posición sólo de aquellos estados que al ser poblados con electrones, estos decaen de tal forma que permiten la emisión en una longitud de onda determinada. De las diferencias entre los espectros de absorción y excitación se pueden buscar los mecanismos de excitación y decaimiento de la excitación del material en estudio.

Un espectro de emisión informa 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 su longitud de onda, cuando a éste de le hace incidir luz de cierta longitud de onda fija. Usualmente la luz empleada para la excitación es de la región UV-Visible, pero también puede emplearse radiación

Capítulo 3. Luminiscencia.

electromagnética de mayor o menor energía, correspondientes a UV medio - UV lejano o IR respectivamente.

La intensidad de emisión viene dada por

$$I_{em}(\nu) = I_0(\nu)q(1 - 10^{-\varepsilon(\nu)cl}) \quad (3.24)$$

donde q es la eficiencia cuántica ⁴ del proceso luminiscente, $\varepsilon(\nu)$ es el coeficiente de extinción molar, c es la concentración de las especies absorbentes en mol/lit y l el camino óptico recorrido en la muestra. Cuando el producto $\varepsilon(\nu)cl$ es *pequeño*, la intensidad de emisión varía linealmente con la concentración de centros luminiscentes. Para valores altos de $\varepsilon(\nu)cl$ (cuando el 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 [37]. Cuando $\varepsilon(\nu)c$ es muy grande (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 delgada capa que en un bulto, y tener un mayor número de canales para decaimiento no radiante el estado excitado del centro, lo que se interpreta como aniquilamiento por concentración. 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.

3.5. Luminiscencia

En los semiconductores que se encuentran en estado de excitación se puede observar la emisión de radiación electromagnética, es decir de luminiscencia. Tal estado de la sustancia se puede producir por distintos medios. Para la *fotoluminiscencia* la radiación aparece gracias a la energía absorbida de la luz. La luminiscencia originada al bombardear la muestra con electrones se llama *catódoluminiscencia*. La luminiscencia también se puede observar al excitar la sustancia con RX o con rayos γ , protones, partículas α y β (llamada *radioluminiscencia*). La radiación puede ocurrir bajo la acción de un campo eléctrico (*electroluminiscencia*) o debido a la acción mecánica sobre la sustancia (*triboluminiscencia*), así como en procesos químicos y biológicos (*quimio* y *bioluminiscencia*).

⁴Número de fotones emitidos / Número de fotones absorbidos

Capítulo 3. Luminiscencia.

La luminiscencia, como cualquier otra radiación electromagnética, se caracteriza por la intensidad, la composición espectral, la polarización, la coherencia y la duración de la luminiscencia residual. Y solamente este último carácter distingue la luminiscencia de todos los otros tipos de radiación de desequilibrio o forzada; su duración es del orden del periodo de oscilaciones luminosas ($\approx 10^{-15}\text{s}$). En el caso de la luminiscencia los procesos de absorción de radiación están separados por procesos intermedios, lo que da lugar a una existencia prolongada de la luminiscencia después de interrumpirse la excitación. En los semiconductores se distinguen tres tipos de fotoluminiscencia:

- a) Monomolecular
- b) Metaestable
- c) Recombinación

La radiación monomolecular y la metaestable de los cuerpos sólidos ocurre cuando la absorción y la radiación de la luz tienen lugar dentro del centro de impureza. La radiación por recombinación de los semiconductores surge al recombinarse el electrón con el hueco directamente o por el centro de recombinación, que aquí actúa como centro de iluminación. La radiación de recombinación puede surgir también durante la absorción de la luz por excitón. También en este caso los actos de absorción y de radiación están separados por el proceso de transmisión de energía en el cristal a una distancia del orden de muchas constantes de la red cristalina.

3.5.1. Luminiscencia monomolecular de cuerpos sólidos

Los espectros de la luminiscencia de cuerpos sólidos, es decir, la dependencia de la intensidad de la luminiscencia respecto de la energía del fotón emitido o de la longitud de onda, se diferencian de los correspondientes espectros de los átomos aislados de impureza por dos rasgos fundamentales. En primer lugar, la radiación de los cuerpos sólidos generalmente se observa en forma de bandas anchas; en segundo lugar, su espectro de luminiscencia, como regla está desplazado en dirección de las ondas largas en comparación con el espectro de absorción, más precisamente están desviados los máximos de estas bandas. Éstas particularidades de las propiedades ópticas de los cuerpos sólidos deben su origen a la interacción del centro de luminiscencia con el campo de la red cristalina. Cuando el centro interactúa con el medio circundante su energía potencial se compone de la atracción coulombiana, la interacción de cambio y de la atracción de Van der Waals. Debido a estas fuerzas de interacción los niveles atómicos de impureza de los estados fundamental U_o y excitado U_b serán casi moleculares como se muestra en la figura 3.4.

Capítulo 3. Luminiscencia.

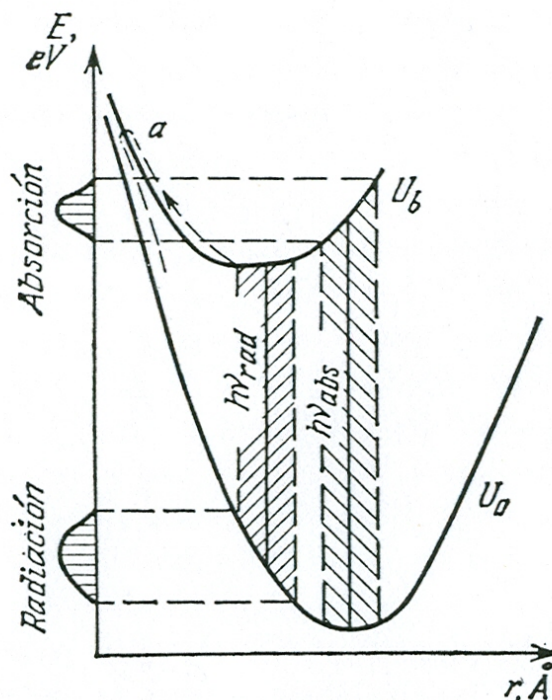


Figura 3.4: Esquema de niveles de energía de un centro de impureza en un cuerpo sólido.

En esta situación es posible la absorción de luz por la impureza, debido a lo cual el electrón pasa del nivel fundamental U_o al excitado U_b . La transición inversa espontánea del electrón del nivel excitado del centro irá acompañada por la radiación, que si se tiene en cuenta el llenado de los niveles oscilantes por los electrones en los estados fundamental y excitado, el conjunto de fotones correspondientes forma las bandas de absorción y de radiación que en la figura 3.4. se muestran sobre el eje de coordenadas, o sea, la escala de la energía. La duración de la luminiscencia del cuerpo sólido se determinará por el tiempo de vida del electrón en el estado excitado del centro. Ella es constante y no depende de los factores externos y, en particular, para la radiación dipolar de los átomos del orden de 10^{-8} s. Cuando la luminiscencia tiene lugar por acción de factores externos sobre la impureza excitada, que le comunica energía de activación, esta luminiscencia se llama *metaestable*. Esta radiación retarda con respecto del estado de excitación en un tiempo igual a la duración de permanencia del electrón en el nivel metaestable de la impureza. Ella no es constante y depende de la temperatura.

Capítulo 3. Luminiscencia.

3.5.2. Luminiscencia de recombinación en semiconductores

Se ha mencionado que la absorción de la luz por un semiconductor puede ocasionar la generación de un electrón en la banda de conducción y de un hueco en la banda de valencia. Si la transición entre las bandas es directa, los vectores de onda de estos portadores de carga son iguales $\vec{k}'=\vec{k}$. Los portadores de carga así formados participan en los procesos de dispersión, como resultado de lo cual durante el tiempo de relajación (de 10^{-10} a 10^{-12} s) el electrón desciende hasta el fondo de la banda de conducción y el hueco se eleva hasta el techo de la banda de valencia. Cuando se recombinan se genera un fotón, es decir se produce emisión de luz. Las transiciones de los electrones de la banda de conducción a la de valencia pueden ser directas e indirectas (lo mismo que las transiciones durante la absorción de la luz). La expresión que describe la velocidad de recombinación r en equilibrio termodinámico, o sea, para la cantidad de pares electrón - hueco que se combinan por segundo en un metro cúbico es:

$$r = \frac{8\pi k^3 T}{c^2 h^2} \int_0^\infty \frac{\alpha n^2 U}{e^U - 1} dU \quad (3.25)$$

en la que $U = h\nu/kT$. Esta expresión puede utilizarse para hallar la forma del espectro de radiación de recombinación a una temperatura dada si se conoce la dependencia $\alpha(h\nu)$. En conjunto, la dependencia de la intensidad de la radiación respecto de $h\nu$ es una curva con un máximo.

En los semiconductores, con estructura compleja de las bandas energéticas, son posibles las transiciones indirectas de los electrones de la banda de conducción a la de valencia acompañadas de la emisión de un fotón. En este caso la recombinación del electrón libre y el hueco se desarrolla con la participación de un fonón, lo que asegura la conservación del cuasi - impulso. Lo más probable es que el fonón sea emitido. Si en el semiconductor se desarrollan procesos de recombinación entre bandas tanto directas como indirectas, en el espectro de radiación se observan dos bandas de luminiscencia.

En los semiconductores extrínsecos, donde como impureza pueden actuar no sólo átomos extraños, sino también distintos generos de defectos tales como: dislocaciones, perturbación de la periodicidad cristalina en la superficie del semiconductor. Juegan un papel importante en los procesos de luminiscencia los centros locales, cuyos niveles de energía caen en la banda prohibida del semiconductor. En tales casos la luminiscencia va especialmente a través de los centros locales de recombinación. Los niveles de recombinación electrón - hueco se caracterizan por las secciones eficaces de captura de electrones σ_e y de huecos σ_h . Las trampas y los niveles donadores tienen gran probabilidad

Capítulo 3. Luminiscencia.

de captura de electrones de la banda de conducción, sin embargo para estos niveles es prácticamente imposible el intercambio con la banda de valencia, es decir $\sigma_e \gg \sigma_h$. Si el nivel no está ocupado por el electrón, entonces éste es una trampa electrónica, si el nivel está ocupado por el electrón, en ese caso es donador.

En el centro de recombinación el nivel de energía puede estar dispuesto cerca de la banda de conducción estos centros se diferencian de las trampas por la situación algo más profunda de los niveles y el proceso de captura del hueco de la banda de valencia. A pesar de que este proceso es menos probable en comparación con la captura del electrón de la banda de conducción, sin embargo tiene una magnitud notable ($\sigma_e > \sigma_h$). De acuerdo con estas suposiciones al principio tiene lugar la captura del electrón de la banda de conducción por el nivel local, y después se produce la recombinación con radiación del electrón localizado y del hueco de la banda de valencia.

En otro modelo de luminiscencia, el nivel localizado está dispuesto algo más arriba que la banda de valencia y tiene gran probabilidad de captura del hueco ($\sigma_h > \sigma_e$), pero al mismo tiempo tiene una probabilidad notable de captura del electrón de la banda de conducción. La radiación luminiscente surge al recombinarse el electrón libre de la banda de conducción con el hueco capturado por este nivel.

En el tercer modelo se consideran dos niveles de impureza, el nivel fundamental, dispuesto cerca de la banda de valencia y el nivel excitado, dispuesto algo más bajo que la banda de conducción. En este caso el nivel fundamental tiene gran probabilidad de captura del hueco, y el excitado, gran probabilidad de captura del electrón. Después de ambas capturas tiene lugar la transición del electrón del nivel excitado al fundamental, acompañada por la radiación de luz.

3.5.3. Extinción térmica de la luminiscencia de semiconductores

En los semiconductores la intensidad de la luminiscencia disminuye al elevarse la temperatura, es decir, se observa la extinción térmica de la radiación. Si por P_r se designa la probabilidad de radiación de la luz, que no depende de la temperatura, y por P_{nr} , la probabilidad de transición sin radiación el rendimiento de la luminiscencia será igual a la relación

$$\eta = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}} \quad (3.26)$$

Capítulo 3. Luminiscencia.

De esta correlación se deduce que la extinción térmica de la luminiscencia de los semiconductores tiene lugar porque al aumentar la temperatura, se incrementa la probabilidad de emisión de fonones. La extinción de la luminiscencia molecular de los cuerpos sólidos, cuando la absorción y la radiación de la luz ocurren en un centro, puede explicarse del modo siguiente. Al absorber un cuanto de luz el electrón del centro, pasando al nivel excitado, a alta temperatura puede caer en el nivel de energía oscilante, correspondiente a la disposición próxima de las curvas de potencial U_0 y U_b (punto a en la figura 3.4). Después el electrón pasa al estado fundamental sin radiación. Esta transición se muestra en la figura 3.4 con la flecha a trazos. Para tal mecanismo de extinción térmica el rendimiento de la luminiscencia se describirá por

$$\eta = \frac{1}{1 + Ce^{-\frac{E^*}{kT}}} \quad (3.27)$$

Aquí C es una constante; E^* es la energía de activación necesaria para la transición del electrón del estado excitado al punto dispuesto cerca de las curvas de potencial U_0 y U_b . La extinción térmica de la luminiscencia de un semiconductor, debida a la recombinación de portadores libres a través de un centro local, también puede ser descrita por la ecuación 3.27. En el caso de recombinación con radiación de portadores libres la extinción térmica de la luminiscencia se puede describir por la ecuación

$$\eta = \frac{1}{1 + CT^g} \quad (3.28)$$

donde C y g son constantes; T es la temperatura absoluta. Al deducir esta correlación se utilizó la teoría de recombinación directa sin radiación del electrón de la banda de valencia y el hueco de la banda de valencia.

3.6. Diagrama Configuracional

Una variedad, tanto de aplicaciones como de propiedades ópticas en los materiales, depende de la presencia de un *centro ópticamente activo*. Estos centros consisten de iones que pueden ser intencionalmente introducidos en el cristal durante su proceso de crecimiento, o por defectos de la red que son creados por varios métodos. Ambos tipos de centros localizados proveen ciertos niveles de energía en el interior de la banda prohibida (GAP) del material, lo cual permite que haya, en la medida de lo posible, algún tipo de transición óptica, que puede ser radiativa o no

Capítulo 3. Luminiscencia.

radiativa. Las características ópticas de un centro dependen del tipo de dopante, así como de la simetría del sitio en la cual es incorporado.

Consideremos un ión dopante A (el *ión central*) colocado en un punto de la red, rodeado por un arreglo de seis iones B (*iones ligantes*), separados entre ellos una distancia a del ión A . Los iones ligantes B están localizados en las esquinas de un octaedro, como se muestra en 3.5. El conjunto compuesto de un ión A y de seis iones ligantes B constituyen una pseudomolécula, AB_6 , la cual llamaremos *centro*.

Este es un arreglo común para iones ópticos en sólidos, llamado arreglo octaédrico, y que usaremos **sólo como referencia** para el desarrollo de nuestra teoría. Por supuesto, existen muchos otros arreglos alrededor del ión A como puede ser el tetraédrico por ejemplo, pero la estrategia para resolver cada caso particular es bastante similar a la que hemos seleccionado como referencia.

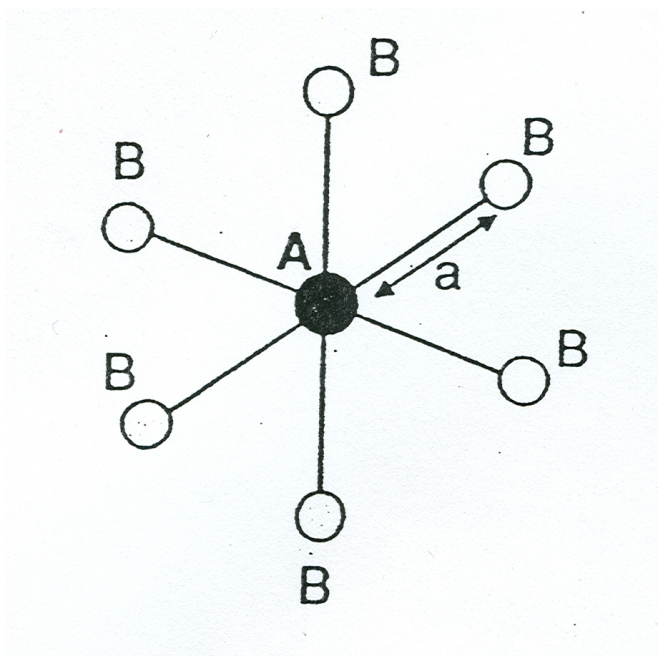


Figura 3.5: Esquema que ilustra un centro óptico AB_6 . Este centro particular consiste de un ión dopante A y alrededores B formando alrededores octaédricos.

Capítulo 3. Luminiscencia.

3.6.1. Interacción estática

Consideremos nuestro centro AB_6 para determinar los niveles de energía. Supongamos una situación en la cual la red es totalmente rígida (no vibrante). Se sabe que los niveles de energía de A son modificados (corridos y desdoblados) por la influencia de los iones ligantes B a través del campo eléctrico que este produce en el sitio de A . Este campo eléctrico estático se conoce como *Campo Cristalino*.

Para considerar las bandas de absorción y emisión óptica del centro AB_6 , debemos de determinar primero los niveles de energía E_i , resolviendo la ecuación de Schrödinger

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad (3.29)$$

donde H representa el Hamiltoniano que incluye las diferentes interacciones de los electrones de valencia en el centro AB_6 y ψ_i son las eigenfunciones del centro. Dependiendo del tipo particular de centro, podemos utilizar cualquiera de los dos procesos siguientes para resolver esta última expresión: *Teoría del campo cristalino* o *Teoría de los orbitales moleculares*. En el presente desarrollo ahondaremos más en el primer método, por ser más sencillo extender las ideas que nos interesan además de ser un tratamiento más formal.

3.6.2. Teoría del Campo Cristalino

En la teoría del campo cristalino, los electrones de valencia corresponden al ión A y el efecto de la red es considerado a través del campo electrostático creado por los alrededores de los iones B en la posición A . Este campo electrostático es denominado *El Campo Cristalino*. Entonces se asume que los electrones de valencia están localizados en el ión A y que la carga del ión B no penetra en la región ocupada por esos electrones de valencia. Entonces el Hamiltoniano se puede escribir como

$$H = H_{FI} + H_{CF} \quad (3.30)$$

donde H_{FI} es el Hamiltoniano relacionado con el *ión libre* A (en una situación ideal en la cual los iones A están aislados) y H_{CF} es el Hamiltoniano de *campo cristalino*, el cual toma en cuenta la interacción entre los electrones de valencia de A con el campo cristalino electrostático creado por los iones de B . El Hamiltoniano del campo cristalino también puede escribirse como

Capítulo 3. Luminiscencia.

$$H_{CF} = \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad (3.31)$$

donde $eV(r_i, \theta_i, \psi_i)$ es la energía potencial creada por los seis iones B en la posición r_i, θ_i, ψ_i del i -ésimo electrón de valencia del ión A . Como es de esperarse la suma se extiende para todos los electrones de valencia.

Para aplicar la teoría de perturbaciones el hamiltoniano, del electrón libre generalmente se escribe como

$$H_{FI} = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \quad (3.32)$$

donde H_0 es el hamiltoniano de campo central, H_{ee} es el término que toma en cuenta todas las interacciones debido a la interacción coulombiana entre los electrones externos, y H_{SO} representa la interacción spin-órbita sumada de todos esos electrones.

Dependiendo de la intensidad del campo dentro del cristal, el término H_{CF} en comparación con los términos del Hamiltoniano H_{IF} , se pueden considerar diferentes aproximaciones para resolver la ecuación de Schrödinger por métodos perturbativos, a saber:

- 1.- **Campo Cristalino Débil:** $H_{CF} \ll H_{SO}, H_{ee}, H_0$. En este caso los niveles de energía del ión libre A son ligeramente perturbados por el campo cristalino. Las funciones de onda del electrón libre son entonces usadas como funciones base al aplicar la teoría de perturbaciones, H_{CF} es el Hamiltoniano de la perturbación bajo los estados $^{2S+1}L_J$ (donde S y L son la interacción de momento angular spin-órbita y $J = L + S$). **Esta aproximación generalmente se aplica para describir los niveles de energía de los iones de tierras raras trivalentes**, así, para esos iones, los electrones de valencia de la capa $4f$ son apantallados por los electrones exteriores de las capas $5s^2 5p^6$.
- 2.- **Campo Cristalino Intermedio:** $H_{SO} \ll H_{CF} < H_{ee}$. En este caso, el campo cristalino es tan intenso como la interacción spin-órbita, pero es todavía menos importante que la interacción entre los electrones de valencia. Aquí el campo cristalino es considerado como una perturbación en el término ^{2S+1}L . Esta aproximación se aplica a los iones de los metales de transición en algunos cristales.
- 3.- **Campo Cristalino Fuerte:** $H_{SO} < H_{ee} < H_{CF}$. En esta aproximación, el término del campo cristalino domina sobre la interacción spin-órbita y electrón-electrón. Esta aproximación se aplica a los iones de metales de transición en algunos alrededores cristalinos.

Capítulo 3. Luminiscencia.

3.7. Interacción dinámica

En la descripción anterior, se ha considerado únicamente que los centros ópticos están en estado de reposo. En nuestro modelo de referencia (centro óptico AB_6) esto significa que los iones A y B están en posiciones rígidas. Sin embargo en un cristal real, nuestro centro es parte de una red vibratoria y por lo tanto los vecinos de A no son estáticos, sino dinámicos. Sin embargo, el ión A también puede participar en las vibraciones propias de la red.

Para entender los efectos de la dinámica en los espectros ópticos, debemos de considerar que el ión A está *acoplado* con la vibración de la red. Esto significa que los iones vecinos B pueden vibrar alrededor de posiciones promedio y esto influye en los estados electrónicos del ión A . Además, los alrededores también se pueden ver afectados por el cambio en los estados electrónicos del ión A . Por ejemplo, cuando el ión A cambia su estado electrónico, los iones ligantes B puede adoptar una nueva posición promedio y la naturaleza de sus vibraciones alrededor de esa nueva posición promedio en general no es la misma que la del estado inicial.

Consideraremos ahora el acoplamiento ión-red, de modo que analizaremos el sistema completo ión-sistema de red, de manera que el Hamiltoniano estático dado por 3.30 debe de ser remplazado por

$$H = H_{FI} + H_{CF} + H_L \quad (3.33)$$

Donde H_L es el Hamiltoniano que describe la red (la energía cinética y potencial de la red) y $H_{CF} \equiv H_{CF}(\vec{r}_i, \vec{R}_l)$ es el Hamiltoniano del campo cristalino, el cual ahora depende de $\vec{r}_i$ (las coordenadas del electrón de valencia del ión A) y $\vec{R}_l$ (las coordenadas del ión B). Por consiguiente, a diferencia del caso estático, el término del campo cristalino se acopla con los movimientos electrónicos y iónicos. De hecho las eigenfunciones son ahora funciones que dependen de las coordenadas electrónicas y iónicas, $\psi \equiv \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_l)$ ($l = 1, 2, \dots, 6$ para el centro AB_6). La solución de la ecuación de Schrödinger, es ahora mucho más complicada y algunas aproximaciones deben de ser consideradas y ahora se deben de tomar en cuenta los diferentes fuerzas de acoplamiento.

Para un *acoplamiento débil* entre el ión A y la red, el campo cristalino es muy débil ($H_{CF} \approx 0$) y entonces los movimientos electrónicos y iónicos son prácticamente independientes entre ellos. En este caso los bordes de las bandas son débiles y además, algunas veces, se observan bandas que corresponden a transiciones electrónicas puras. Esas bandas adicionales son debidas a la participación del ión A en los modos vibracionales de la red, el cual lleva

Capítulo 3. Luminiscencia.

a la modulación de las bandas de absorción y emisión.

Para un *acoplamiento fuerte* las bandas de emisión, corresponden a una sola transición en la red estática, aparece fuertemente ensanchada como resultado del acoplamiento de un fonón. Para tomar en cuenta este tipo de acoplamiento, debemos de tomar en cuenta una herramienta que permite una descripción más general llamada **Modelo de Diagrama Configuracional**. El Diagrama Configuracional (DC) está basado en dos hipótesis importantes, a saber:

- a) **Aproximación Adiabática:** Esta considera que el ión se mueve lentamente en comparación con los electrones de valencia, para que los movimientos electrónicos se lleven a cabo en una coordenada nuclear dada (los electrones se mueven sin percibir cambio en las posiciones nucleares). Esta aproximación es razonable en el sentido de que el núcleo es mucho más pesado que los electrones. Dentro de la aproximación adiabática, los movimientos nucleares y electrónicos pueden resolverse independientemente, lo cual permite dibujar la energía electrónica en términos de las distancias entre los iones $A - B$. En otras palabras, esto significa que las eigenfunciones pueden factorizarse como sigue

$$\psi = f(\vec{r}_i, \vec{R}_l) \chi(\vec{R}_l) \quad (3.34)$$

donde la $f(\vec{r}_i, \vec{R}_l)$ son las funciones electrónicas para el caso estático (en las coordenadas $\vec{R}_l$) y la $\chi(\vec{R}_l)$ son las funciones de onda que considera el movimiento de los iones.

- b) **Modo vibracional representativo:** Esta segunda aproximación se centra en un modo *ideal* de vibración de todos los posibles que pudiese haber. Generalmente se escoge el modo llamado de *Respiración*, en el cual los iones ligantes B se expanden *hacia adentro y hacia afuera* del ión central A . En este caso necesitamos solo una coordenada nuclear, llamada *Coordenada Configuracional* Q , que corresponde a la distancia $A - B$. Sin embargo, se sabe que hay un número muy grande de modos vibracionales en la red. Entonces, en general, la coordenada configuracional puede representar el promedio de la amplitud de uno de esos modos o quizás una combinación lineal de varios de ellos.

En cualquier caso, bajo esa hipótesis, las eigenfunciones dadas por la ecuación 3.34 son simplificadas como:

$$\psi = f(\vec{r}_i, Q) \chi(Q) \quad (3.35)$$

Capítulo 3. Luminiscencia.

La solución de la ecuación de Schrödinger para nuestra coordenada [38] dan como resultado los estados de las curvas para el estado base o inicial i y el estado excitado f (final) representadas de manera esquemática por la figura 3.6. Las curvas en estos diagramas representan la energía potencial de la interacción interiónica (potencial de Morse), mientras que las líneas horizontales en cada curva representa un conjunto discreto de energías (estados fonónicos). Debe de notarse que la posición de equilibrio de las coordenadas Q_0 y Q'_0 son diferentes para el estado base y para el estado excitado; y también que a distancias cerca de la posición de equilibrio, las curvas del potencial interinióco pueden aproximarse por parábolas de acuerdo con la aproximación del oscilador armónico.

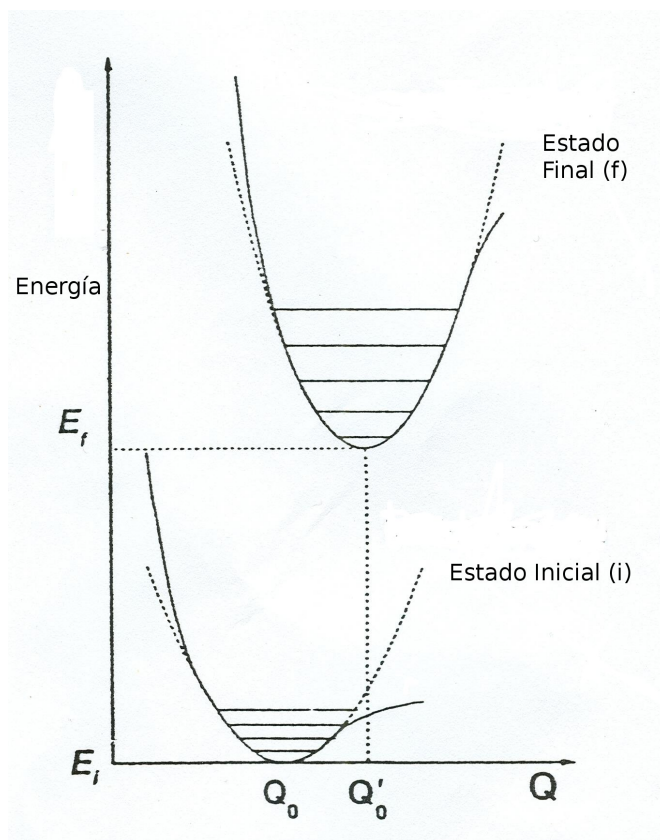


Figura 3.6: Diagrama de la coordenada configuracional del centro oscilante AB_6 en el *modo respiratorio*. Las curvas punteadas son las parábolas que se pueden considerar a partir de la aproximación del oscilador armónico. Las líneas horizontales están llenas de estados fonónicos.

Capítulo 3. Luminiscencia.

En esta aproximación, los iones B vibran de manera armónica alrededor de una posición de equilibrio y, consecuentemente, la energía potencial interiónica, $E_i(Q)$ y $E_f(Q)$, del estado base y del estado excitado vienen dadas por

$$E_i(Q) = E_i + \frac{1}{2}M\Omega^2(Q - Q_0)^2 \quad (3.36)$$

$$E_f(Q) = E_f + \frac{1}{2}M\Omega^2(Q - Q_0)^2 \quad (3.37)$$

donde M es la masa efectiva oscilante y Ω_i y Ω_f son las frecuencias características del estado base y del estado excitado, respectivamente. Esas frecuencias se consideran diferentes, ya que el centro puede vibrar a frecuencias diferentes en el estado base como en el estado excitado.

Los niveles de energía discretos se bosquejan como líneas horizontales en cada curva potencial de la figura 3.6 son consistentes con los niveles de energía cuantizada (niveles fonónico) de un oscilador armónico. Para cada oscilador armónico de frecuencia ν , las energías fonónicas permitidas vienen dadas por

$$E = (n + 1/2)h\nu \quad (3.38)$$

donde $n = 0, 1, 2, \dots$. Cada uno de esos estados están descritos por una función de oscilador armónico $\chi_n(Q)$, y la probabilidad de encontrar un electrón en Q en el n -ésimo estado vibracional viene dado por $|\chi_n(Q)|^2$

3.8. Forma de Bandas: El parámetro de acoplamiento Huang-Rhys

Ahora nos concentraremos en la forma de las bandas ópticas de absorción y emisión, como consecuencia del ya discutido acoplamiento fuerte entre el ión y la red. Para ello, consideraremos dos estados electrónicos del centro que hemos venido estudiando, en el cual el estado inicial i y final f están ambos descritos por osciladores armónicos de la misma frecuencia Ω y con un mínimo en Q_0 y Q'_0 respectivamente como lo muestra la figura 3.7.

Considerando la aproximación adiabática, las transiciones entre dos estados vibracionales debe ocurrir tan rápidamente de manera tal que la coordenada Q no cambie. Esto se conoce como *El Principio de Frank - Condon* (que se discutirá en la siguiente sección) y que indica que las transiciones entre los estados i y f pueden ser representados por flechas verticales, como la misma figura 3.7. Supongamos que nuestro sistema se encuentra en el

Capítulo 3. Luminiscencia.

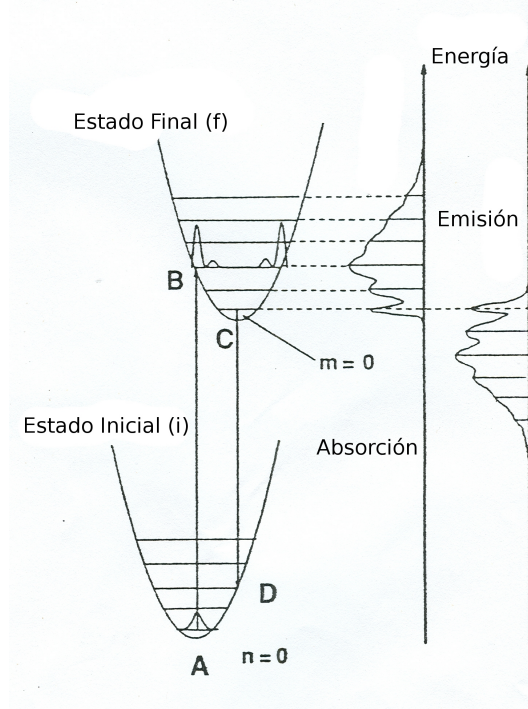


Figura 3.7: Un diagrama de coordenada configuracional con el cual se analizan transiciones entre dos estados electrónicos. Se suponen los osciladores con la misma frecuencia Ω para ambos estados. La descripción de las bandas de absorción y emisión se bosquejan con la condición $0 \rightarrow m$ (absorción) y $n \leftarrow 0$ (emisión) relativos a las probabilidades de transición. Por simplicidad, el mínimo de esas parábolas, Q_0 y Q'_0 , no son representadas.

cero de la temperatura absoluta (0 K), entonces en el nivel $n = 0$ hay solo un fotón que se encuentra en ese nivel y todas las transiciones de absorción inician de este nivel en el estado base a diferentes niveles en el estado excitado, como en la figura $m = 0, 1, 2, \dots$. Tomando en cuenta la ecuación 3.35, la probabilidad de absorción del estado $n = 0$ a un estado m varía como

$$P_{ij}(n = 0 \rightarrow m) \propto |\langle f(Q) | H_{int} | i(Q) \rangle|^2 \times |\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2 \quad (3.39)$$

donde H_{int} es el Hamiltoniano de la interacción entre la luz y los electrones de valencia del ión A , y $i(Q)$ y $f(Q)$ son las funciones electrónicas del estado base y del estado excitado respectivamente. Si suponemos que esas funciones electrónicas no varían significativamente comparando sus valores en Q_0 , podemos escribir la expresión previa como

Capítulo 3. Luminiscencia.

$$P_{ij}(n = 0 \rightarrow m) \propto |\langle f(Q_0)|H_{int}|i(Q_0)\rangle|^2 \times |\langle \chi_m(Q)|\chi_0(Q)\rangle|^2 \quad (3.40)$$

donde el término $\langle f(Q_0)|H_{int}|i(Q_0)\rangle$ corresponde al elemento de matriz en el caso estático (red rígida) y el término $|\langle \chi_m(Q)|\chi_0(Q)\rangle|^2$ da la probabilidad de la absorción relativa debido al traslape entre las funciones vibracionales $\chi_0(Q)$ y $\chi_m(Q)$.

En general la probabilidad de absorción P_{ij} a 0 K involucra una suma de probabilidades del estado base vibracional $n = 0$ a todos los estados excitados m , y esta se puede escribir como

$$P_{ij} \propto \sum_m |\langle f(Q_0)|H_{int}|i(Q_0)\rangle|^2 \times |\langle \chi_m(Q)|\chi_0(Q)\rangle|^2 = |\langle f(Q_0)|H_{int}|i(Q_0)\rangle|^2 \quad (3.41)$$

El único efecto de la dinámica de la red es un cambio en la banda, pero no en la probabilidad total de absorción.

La figura 3.7 nos muestra la forma de las bandas de absorción (y emisión) como una curva envolvente para diferentes transiciones $n = 0 \rightarrow m = 1, 2, 3, \dots$ ($m = 0 \rightarrow n = 1, 2, 3, \dots$). La transición $n = 0 \leftrightarrow m = 0$ es llamada **Línea Cero Fonón**, que ocurre sin la participación fonónica [39]. Ésta línea de absorción cero fonón coincide con la línea de emisión cero fonón. El máximo en la banda de absorción ocurre para una energía particular para el cual el factor de traslape es máximo, esto se indica por la flecha AB en la figura 3.7. Ésta corresponde a una transición de A (la posición de equilibrio en el estado base $n=0$), donde la amplitud de probabilidad es máxima, a B donde la amplitud de probabilidad es también máxima. Siguiendo la misma línea de razonamiento, la intensidad máxima de emisión ocurre a la energía que corresponde a la flecha CD en la figura 3.7. Como se muestra en ésta figura, el máximo en el pico de emisión ocurre a baja energía en el bajo de absorción. Esto explica el **Corrimiento Stokes**. El **Corrimiento Stokes** es un hecho importante, como evitar un fuerte traslape entre las bandas de absorción y emisión. De otro modo, la luz emitida podrá ser reabsorbida por el centro emisor.

El corrimiento Stokes es generalmente medido en términos del desplazamiento lateral de las parábolas el estado base y el estado excitado. $\Delta Q = Q'_0 - Q_0$ (Figura 3.6); un corrimiento Stokes amplio entre el estado base y el estado excitado indica una fuerte diferencia en el acoplamiento entre la red y el electrón de esos dos estados electrónicos. Una manera de cuantificar la diferencia de acoplamiento entre el electrón y la red, es con un parámetro adimensional S , llamado **Parámetro de Huang - Rhys**, definido como:

Capítulo 3. Luminiscencia.

$$\frac{1}{2}M\Omega^2(\Delta Q) = S\hbar\Omega \quad (3.42)$$

éste es una medida del corrimiento Stokes (o desplazamiento entre las parbolas del estado base y el estado excitado). De hecho de 3.7 se puede demostrar que

$$E_a - E_e = 2\frac{1}{2}M\Omega^2(\Delta Q)^2 - 2\frac{1}{2}\hbar\Omega = (2S - 1)\hbar\Omega \quad (3.43)$$

donde $E_a - E_e$ es la energía del corrimiento Stokes, E_a es la energía en la máxima absorción y E_e es la energía en la máxima emisión.⁵

La forma de la banda absorción (emisión) a 0 K puede ser estimada de la expresión 3.39 si el cuadrado de la integral de traslape de las funciones armónicas, $|\langle\chi_m(Q)|\chi_0(Q)\rangle|^2$, es conocida para cada nivel excitado m . Usando las funciones de onda del oscilador armónico, esas funciones de traslape pueden ser expresados como función de S :

$$|\langle\chi_m(Q)|\chi_0(Q)\rangle|^2 = e^{-S} \times \frac{S^m}{m!} \quad (3.44)$$

De esta manera, se puede predecir la intensidad relativa de cada línea de absorción $0 \rightarrow m$, usando esta expresión junto con la expresión 3.40

$$I_{0 \rightarrow m} = e^{-S} \times \frac{S^m}{m!} \quad (3.45)$$

Debemos de recordar que de acuerdo con 3.41 la intensidad de absorción total es independiente de S . Así, el factor e^{-S} (el cual corresponde a $I_{0 \rightarrow 0}$) representa una fracción de la intensidad de absorción tomada por la línea cero fonón, mientras que la intensidad $I_{0 \rightarrow 1} = e^{-S} \times S$ representa la fracción de la intensidad de la transición relacionada con al $0 \rightarrow 1$. $I_{0 \rightarrow 2} = e^{-S} \times S^2/2$ representa la fracción de la intensidad de la transición relacionada con al $0 \rightarrow 2$, y así sucesivamente [40].

3.9. Principio de Frank - Condon

La estructura vibracional de una transición electrónica suele interpretarse en términos del principio de Frank - Condon, que dice: *Debido a que la masa del núcleo es mucho mayor que la del electrón, una transición electrónica es mucho más rápida que la respuesta de los núcleos*. Es decir, cuando se produce una transición electrónica los

⁵La ecuación 3.42 no es correcta para un acoplamiento débil. Para ese caso $S \approx 0$ y entonces $E_a = E_e$, esta en desacuerdo con esta expresión. La expresión 3.44 puede ser considerada válida solo para $(2S - 1) \geq 0$; esto es, $E_a - E_e > 0$

Capítulo 3. Luminiscencia.

núcleos tienden a permanecer en su posición durante este proceso. Supongamos que inicialmente la molécula está en su estado vibracional fundamental del estado electrónico más bajo. En esa situación, los núcleos oscilan entorno a su posición de equilibrio r_1 . Si en esa situación se produce una absorción de radiación que excite a la molécula a un estado electrónico superior, lo que nos indica este principio es que el sistema irá a un estado vibracional tal que tenga alta probabilidad de encontrarse en r_2 . La distancia entre los núcleos permanece inalterada durante la transición electrónica. Véase figura 3.7.

Por supuesto, varios estados vibracionales en la vecindad del mostrado en la figura también tendrá probabilidad apreciable de que los núcleos estén separados una distancia r_2 . Por lo tanto también habrá transiciones a esos estados pero con una probabilidad más baja. Para estudiar cuantitativamente las transiciones eléctricas dipolares hay que evaluar la integral entre el estado inicial y el estado final del operador que induce dicha transición, que es el momento dipolar eléctrico. Éste es la suma de los momentos dipolares asociados a todos los electrones y a todos los núcleos

$$\vec{\mu} = -e \sum_i \vec{r}_i + e \sum_I Z_I R_I \quad (3.46)$$

donde los vectores se miden desde el centro de carga de la molécula. La intensidad de la transición es proporcional al cuadrado del módulo del elemento de matriz $\vec{\mu}$ entre los estados inicial y final de la transición. Si identificamos a un estado de la molécula por un número cuántico ϵ , que identifica su estado electrónico, y otro ν , que identifica sus estado vibracional, el estado inicial será $|\epsilon_i, \nu_i\rangle$ y el estado final $|\epsilon_f, \nu_f\rangle$. La intensidad de una transición será

$$\langle \epsilon_f, \nu_f | \vec{\mu} | \epsilon_i, \nu_i \rangle = -e \sum_j \langle \epsilon_f, \nu_f | \vec{r}_j | \epsilon_i, \nu_i \rangle + e \sum_I Z_I \langle \epsilon_f, \nu_f | \vec{R}_I | \epsilon_i, \nu_i \rangle \quad (3.47)$$

Como r_j se refiere a las coordenadas de los electrones, no afectan a las vibraciones de los núcleos si aceptamos la aproximación adiabática. Por el mismo motivo, las coordenadas R_I sólo afectan a las vibraciones nucleares y no a los electrones. Por tanto

$$\langle \epsilon_f, \nu_f | \vec{\mu} | \epsilon_i, \nu_i \rangle = -e \sum_j \langle \epsilon_f | \vec{r}_j | \epsilon_i \rangle \langle \nu_f | \nu_i \rangle + e \sum_I Z_I \langle \epsilon_f | \epsilon_i \rangle \langle \nu_f | \vec{R}_I | \nu_i \rangle \quad (3.48)$$

Además, como los estados electrónicos son ortogonales el segundo sumando se anula, con lo que queda

$$\langle \epsilon_f, \nu_f | \vec{\mu} | \epsilon_i, \nu_i \rangle = -e \sum_j \langle \epsilon_f | \vec{r}_j | \epsilon_i \rangle \langle \nu_f | \nu_i \rangle = \vec{\mu}_{\epsilon_i, \epsilon_f} \times S(\nu_i, \nu_f) \quad (3.49)$$

Capítulo 3. Luminiscencia.

El factor $S(\nu_i, \nu_f)$ es la integral de traslape entre el estado vibracional inicial y el final. La intensidad de la transición será proporcional a $|S(\nu_i, \nu_f)|^2$ que es el factor característico de la transición y se conoce con el nombre de **Factor de Frank - Condon**.

Una vez que se ha alcanzado el estado vibracional final del estado electrónico excitado, el sistema se puede desexcitar de dos formas: desactivación radiativa y desactivación no radiativa. En la primera, la molécula se desexcita emitiendo un fotón. En la segunda el exceso de energía se transfiere en forma de vibración, rotación y traslación a las moléculas del entorno. En estos procesos, la energía de excitación se reduce transfiriéndola al entorno en forma de calor.

3.10. Cátodoluminiscencia

La cátodoluminiscencia, es la emisión de luz como resultado del bombardeo con electrones. Este fenómeno es tecnológicamente muy importante ya que se usa ampliamente en los dispositivos basados en los tubos de rayos catódicos, tales como: osciloscopios, monitores de TV y computadoras, etc. Con el desarrollo de las técnicas de microscopía electrónica, la catódoluminiscencia ha sido una herramienta importante en la microcaracterización para el análisis de materiales luminiscentes.

En general los análisis de cátodoluminiscencia efectuados en un microscopio electrónico, se divide en microscopía y espectroscopía. En el primer caso, se pueden mostrar en pantalla las imágenes luminiscentes o regiones de interés; en el segundo caso, se puede obtener un espectro de emisión del área seleccionada.

La catódoluminiscencia ofrece un método de microcaracterización de materiales luminiscentes sin contacto directo y relativamente *no destructiva*. A menudo se considera que un análisis es no destructivo si la integridad física no se altera. Sin embargo, en ciertos casos la irradiación con electrones puede ionizar o crear defectos y así alterar las propiedades electrónicas del material en forma temporal o permanente. Los mecanismos que conducen a la emisión de luz en un sólido son similares para diferentes formas de energía de excitación. La catódoluminiscencia y otros fenómenos luminiscentes tales como las fotoluminiscencia da resultados similares con algunas posibles diferencias asociadas con los detalles de la excitación de los pares electrón - hueco. La excitación mediante haz de electrones en general conduce a la emisión por todos los mecanismos luminiscentes presentes en un semiconductor; por otro

Capítulo 3. Luminiscencia.

lado, la emisión fotoluminiscente puede depender fuertemente de la energía del fotón de excitación, el cual puede proporcionar importante información adicional. Una ventaja de la catódoluminiscencia, además de la alta resolución espacial, es su habilidad para obtener información para diferentes profundidades del cuerpo del material variando la energía del haz electrónico. Para entender los factores que limitan la eficiencia y otras características de los *phosphors*, es necesario considerar cómo la energía de los electrones es convertida en fotones, es decir, los procesos por los cuales los electrones incidentes entregan su energía a los centros luminiscentes [41].

3.10.1. Interacción de electrones con la superficie de un sólido

Como en los procesos ópticos, los electrones sobre una superficie sólida son reflejados, dispersados o absorbidos por el sólido [42]. Además cuando tienen suficiente energía cinética, más de unas cuantas decenas de eV, pueden crear un número substancial de electrones secundarios dentro del sólido. De los electrones secundarios, aquellos que pueden superar la función de trabajo escapan a vacío.

Cuando el haz electrónico llega a la superficie de un sólido se pueden producir tres procesos

- (a) Pueden abandonar la superficie después de dispersiones elásticas sin pérdidas de energía;
- (b) similar al caso anterior pero con una pérdida de energía o
- (c) penetración al sólido produciendo una cascada de fonones y electrones secundarios internos, algunos de los cuales escapan al vacío.

Los electrones que han sufrido dispersión elástica y han invertido su dirección son llamados *electrones reflejados*, mientras que aquellos que abandonan la superficie después de que han perdido alguna fracción de su energía como producto de dispersión inelástica se conocen como *electrones redifundidos*. El número total de electrones emitidos de las tres categorías por cada electrón incidente es comúnmente llamado *campo secundario* y se denota por la letra δ .

Para cualquier material δ depende del voltaje de aceleración de los electrones incidentes. El campo, inicialmente se incrementa excepto para voltajes muy pequeños donde la mayoría de los electrones incidentes son simplemente reflejados. Después de pasar por un máximo el campo finalmente disminuye a medida que aumenta el voltaje. El incremento inicial resulta de un incremento en el número promedio de secundarios creados por la alta energía de

Capítulo 3. Luminiscencia.

cada electrón incidente. Aún a voltajes altos los electrones primarios penetran más profundamente en el sólido y muchos de los secundarios creados se pierden antes de llegar a la superficie, produciendo que así disminuya δ .

Para calcular la eficiencia real de la cátodoluminiscencia, se debe excluir la energía de los electrones reflejados y redifundidos, los cuales no contribuyen a la luminiscencia. La razón del número de esos electrones al de los electrones incidentes es conocida como *la redifusión* o *el factor de retrodispersión* y se denota como η_t . Por definición es la fracción $(1 - \eta_t)$ de los electrones primarios que contribuyen a la catodoluminiscencia. El factor η_t no depende fuertemente de la energía de los electrones primarios, se incrementa con la medida ponderada del número atómico Z de un *phosphor*, como en la siguiente expresión empírica

$$\eta_t = \frac{1}{6} \ln Z - 1/4 \quad (3.50)$$

3.10.2. Descripción fenomenológica de la penetración de electrones

La mayoría de los electrones primarios penetran en el sólido y pierden su energía interactuando con los electrones y los núcleos del medio. Enrenberg y Franks [43] estudiaron la penetración de un haz electrónico observando la cátodoluminiscencia en un cristal ver figura 3.8.

A voltajes de aceleración relativamente bajos el volumen luminiscente tiene una forma semiesférica. A voltajes altos, se confina a un canal estrecho a la entrada del cristal y termina en un volumen cercanamente esférico. Esto indica que un electrón con energía baja tiene una mayor probabilidad de disipación de energía por distancia unitaria de penetración.

Las trayectorias de múltiples dispersiones de los electrones en un sólido se pueden visualizar mediante un cálculo por el método de Montecarlo [44]. La reducción de la corriente J incidente del haz, o la atenuación del número de electrones primarios con profundidad x en un sólido viene dada por

$$J = J_0 e^{-\frac{\alpha}{x}} \quad (3.51)$$

donde $\alpha = b\rho/E^2$.

Capítulo 3. Luminiscencia.

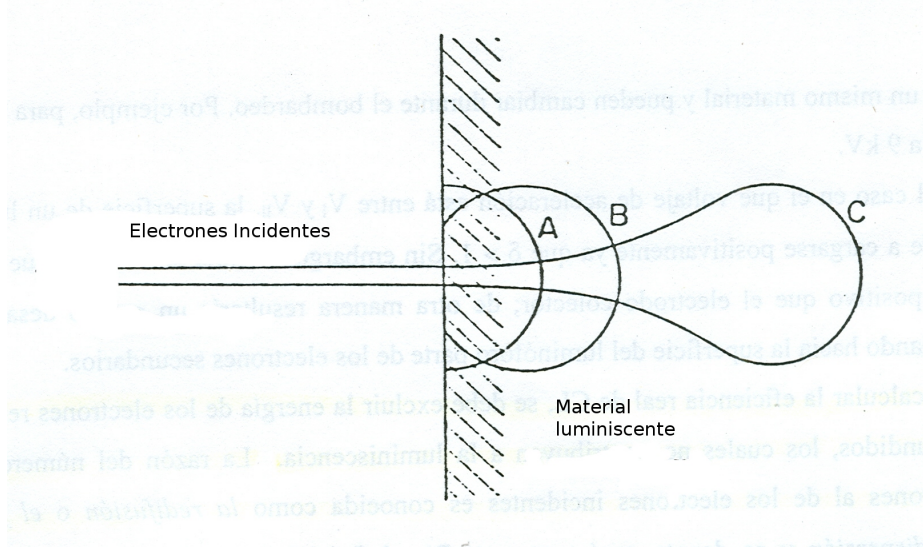


Figura 3.8: Esquema de las envolventes luminiscentes dentro de un *phosphor* excitado por un haz de electrones. A, B y C corresponden a las energías crecientes del haz primario

Aquí J_0 es la densidad de corriente en la superficie, K es la energía cinética de los electrones después de penetrar la distancia x , ρ es la densidad del sólido y b es una constante que depende de las características del sólido. Se puede demostrar que la energía de disipación de un electrón en un sólido viene expresada por la ecuación de Bethe [45]

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi N Z e^4}{E} \ln \left(\frac{E}{E_i} \right) \quad (3.52)$$

donde E es la energía cinética de los electrones primarios a una profundidad x , N representa las densidades de los electrones en el sólido, Z es el número atómico medio del material y E_i son las energías promedio de ionización de todos los átomos constituyentes. Como puede deducirse de la ecuación 3.31, la pérdida de energía, representada por $-dE/dx$, se incrementa al disminuir E .

La relación entre la energía de un electrón y la profundidad de penetración x , se expresa frecuentemente con una relación empírica llamada *Ley de Thomson - Whiddington* y que viene expresada por

Capítulo 3. Luminiscencia.

$$E = E_0 \left[1 - \left(\frac{x}{R} \right) \right]^{1/2} \quad (3.53)$$

Donde E_0 es la energía de los electrones primarios y R es una constante característica del material. A una profundidad $R=x$ la energía se reduce a cero. A esta profundidad se le conoce como *alcance* de los electrones. De acuerdo con esta relación, es interesante notar que $-dE/dx$ se incrementa monótonamente con x . Para E_0 en el intervalo de 1 a 10 keV, R esta dada como función de los parámetros del material mediante la relación empírica

$$R = 25 \frac{A}{\rho} \left(\frac{E_0}{Z^{1/2}} \right)^n \quad (3.54)$$

con

$$n = 1,2(1 - 0,29 \log_{10} Z)$$

ρ es la densidad volumétrica, A es el peso molecular y Z es el número atómico o el número de electrones por molécula del material. Si la energía E_0 se da en keV, R se obtiene en nanómetros. Cuando E_0 disminuye la cátodoluminiscencia cae a cero para valores de cierto voltaje umbral. Muy por encima del umbral la intensidad de la cátodoluminiscencia tiene una dependencia casi lineal con E_0 . Sin embargo, para valores de E_0 suficientemente altos, la luminiscencia se puede incrementar en razones menores que la lineal si el haz penetra el *phosphor* y llega al substrato.

3.10.3. Sintetización de la red de la matriz

La migración y la combinación radiativa de los pares hueco - electrón conducen a la cátodoluminiscencia. Este proceso es similar a la fotoluminiscencia que ocurre bajo la energía de excitación de la brecha energética. La fotoluminiscencia a menudo ocurre mediante la irradiación con luz cuya longitud de onda corresponde a la absorción de la matriz. Esta es una evidencia de la transferencia de energía de la matriz a los activadores, frecuentemente llamada *Host sensitization*.

En materiales que exhiben fotoconductividad, la energía se transfiere de la matriz a los activadores mediante el transporte de electrones y huecos. En otros caso, la matriz de materiales no impurificados tienen sus propios centros

Capítulo 3. Luminiscencia.

compuestos de sitios vacantes o grupos atómicos localizados, que comúnmente se llaman complejos moleculares. Así, la energía se puede transferir de *tales centros luminiscentes de la matriz* a los activadores incorporados intencionalmente vía la transferencia de energía resonante en lugar de los mecanismos de transporte de los portadores. La energía puede transferirse del donador al aceptor sin la emisión de luz si hay un buen acoplamiento de energía entre los dos [46].

3.10.4. Eficiencia de la catódoluminiscencia

La eficiencia de la energía catódoluminiscente se expresa generalmente como

$$\eta = (1 - \eta_t)Y_l h\nu_p S \quad (3.55)$$

donde η_t es el factor de retrodispersión, ν_p es la frecuencia promedio de los fotones emitidos, S es la eficiencia de recombinación radiativa excitada por los pares termalizados y Y_l es el *campo cuántico límite* de la creación de pares definido como la razón del campo cuántico $n(E)$ a la energía E del electrón primario:

$$Y_l = \frac{\langle n(E) \rangle}{E} \quad (3.56)$$

De acuerdo a esta definición, Y_l es el inverso de la energía promedio ξ disipada en crear un par electrón - hueco. Estudios sobre detectores de radiación en semiconductores han proporcionado una relación empírica $\xi = \beta E_g$ donde β es aproximadamente $3E_g$.

Van Roosbroek [46] usó un modelo estadístico para calcular Y_l . En este modelo se simula la división de la energía del electrón en dos procesos competitivos: creación de pares y pérdida por la emisión de fonones. Se supone constante la razón de la tasa de pérdida por emisión de fonones a la tasa de creación de pares y además independiente de la energía del electrón. Sin embargo, este no es realmente el caso. La pérdida por emisión de fonones ópticos se incrementan a medida que la energía del electrón disminuye y compite con la dispersión ionizante en la región de energías de unas pocas veces el tamaño del umbral de ionización.

Capítulo 3. Luminiscencia.

El modelo se basa en muchas simplificaciones, pero Robbins [47] encontró que el modelo trabaja en predecir la eficiencias máximas de los *phosphors* típicos en coincidencia razonable con las eficiencias observadas. Es empíricamente conocido que los materiales que tienen una frecuencia alta de los fonones ópticos en el IR no muestran eficiencias altas de luminiscencia. Este hecho puede indicar que la pérdida por emisión de fonones está dominada por la interacción electrostática a largo alcance en esos materiales. Los fonones de frecuencia alta también pueden causar relajación no radiativa en un activador, haciendo que disminuya S en la expresión para la eficiencia. La eficiencia de muchos *phosphors* se ha determinado por comparación con los ya medidos.

Hablando en forma general, la eficiencia depende de la densidad de corriente de excitación y de la temperatura. La degradación de la eficiencia al incrementar la densidad de corriente es llamada *saturación de la brillantez* y la degradación con la temperatura es llamada *extinción por medios térmicos* [48], [49].

Capítulo 4

Tierras Raras

4.1. Generalidades

La mayoría de las aplicaciones se basa en la incorporación de iones ajenos en cristales. Recordando nuestro modelo de referencia AB_6 (véase figura 3.5), en esta molécula A puede representar el ión ajeno a la red, mientras que B representa los iones ligantes de la red. Estos iones externos, son incorporados a la red mediante algún procedimiento que puede ser de crecimiento, difusión, implantación, etc.

En principio, todos los elementos de la tabla periódica pueden ser usados para ser incorporados como iones dentro de los cristales. Sin embargo, sólo un número de elementos han sido usados como centros ópticos activos; en otras palabras sólo un número determinado de elementos puede ser incorporado en forma de ión para generar centros ópticos activos y aumentar los niveles de energía dentro del GAP, separados debido a los tipos de interacción que puede haber como lo son electrón- electrón o spin-órbita como se mencionará más adelante. Los centros más relevantes en términos de las aplicaciones tecnológicas (aunque no son los únicos) están basados en iones que corresponden a metales de transición y las tierras raras. Sin embargo el análisis de los iones de metales de transición y de las tierras raras son muy ilustrativos, ya que ellos presentan características completamente diferentes debido a su configuración electrónica: los iones de metales de transición presentan actividad óptica en la capa 3d, mientras que los iones de tierras raras presentan actividad óptica en su capa 4f, ambas son capas semillenas. Los centros ópticamente activos también pueden ocurrir como resultado de los defectos estructurales. Esos defectos son generalmente llamados *centros de color*.

Capítulo 4. Tierras raras.

4.2. Iones trivalentes de tierras raras

Los iones de tierras raras, son generalmente utilizados para aplicaciones como *phosphors*, láseres amplificadores y se denominan *iones lantánidos*. Estos iones se forman por la ionización de un número localizado de átomos en la tabla periódica después del lantano. Estos átomos generalmente son incorporados en cristales como cationes divalentes o trivalentes. En iones trivalentes los electrones de las capas 5d, 6s y algunos 4f son removidos y entonces los iones de $(RE)^{3+}$ presentan transiciones entre subniveles de energía de las $4f^n$.

4.3. Diagrama de Dieke

Los iones trivalentes de los lantánidos tienen una configuración electrónica $5s^25p^64f^n$, donde n varía del 1 (Ce^{3+}) al 13 (Yb^{3+}) e indica el número de electrones en la capa semillena 4f. Los electrones $4f^n$ son, de hecho, los electrones de valencia que son responsables de las transiciones ópticas.

Tabla 1. El número de electrones 4f (n) en iones trivalentes de los lantánidos

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

Capítulo 4. Tierras raras.

La tabla 1 nos muestra el número de electrones de valencia en la capa 4f para cada ión trivalente para la serie de los lantánidos.

Esos electrones de valencia son protegidos por los 5s y 5p. Por este efecto de apantallamiento, los electrones de valencia de los iones trivalentes de tierras raras son levemente afectados por los iones ligantes del cristal; una situación que corresponde al caso de *campo cristalino débil*, el cual fue discutido en la sección 3.6.2. Por consiguiente, el término de la interacción spin - órbita del Hamiltoniano del ión libre predomina bajo el Hamiltoniano del término del campo cristalino. Esto causa los $^{2S+1}L_J$ de los iones $(RE)^{3+}$ que son debilmente perturbados cuando esos iones son incorporados en los cristales. El efecto del campo cristalino es el de producir un despreciable corrimiento en la energía de esos estados y causar un desdoblamiento adicional. Sin embargo, el aumento de este corrimiento y el desdoblamiento de energía es mucho más pequeño que el desdoblamiento spin - órbita, y entonces, el espectro óptico de $(RE)^{3+}$ son justamente similares a aquellos para los iones libres. Sin embargo, esto implica que las características principales de los iones de $^{3+}$ son similares entre un cristal y otro. De hecho, la interpretación del espectro luminiscente y de absorción de iones lantánidos $^{3+}$ en cristales está basado en una medida sistemática de medidas espectrales realizadas en un red huésped particular. Esos espectros fueron obtenidos por Dieke y sus colaboradores (1968) y proporcionan un conocido diagrama de niveles de energía, el llamado *Diagrama de Dieke* que se muestra en la figura 4.1

El ancho de cada estado indica la magnitud del campo cristalino, mientras que el centro de gravedad de cada multiplete da la localización aproximada de su correspondiente nivel de energía de ión libre $^{2S+1}L_J$.

Por supuesto, el desdoblamiento, el centro de gravedad y los niveles de energía del $^{2S+1}L_J$ para un ión de $(RE)^{3+}$ puede cambiar levemente cuando se incorpora en distintas redes huésped, pero las características generales y sus diagramas de niveles de energía permanecen sin un cambio significativo. De acuerdo a su degeneración, el máximo número de desdoblamientos de cada multiplete es $(2J + 1)$ para J entero, o $(J + 1/2)$ para J semi-entero ¹. Sin embargo, el número real de componentes es determinado por la simetría local alrededor del ión en el cristal.

¹Esto es debido al llamado *Teorema de Kramer*, el cual establece que todos los niveles de energía electrónica contienen un número impar de electrones sean por lo menos doblemente degeneradas

Capítulo 4. Tierras raras.

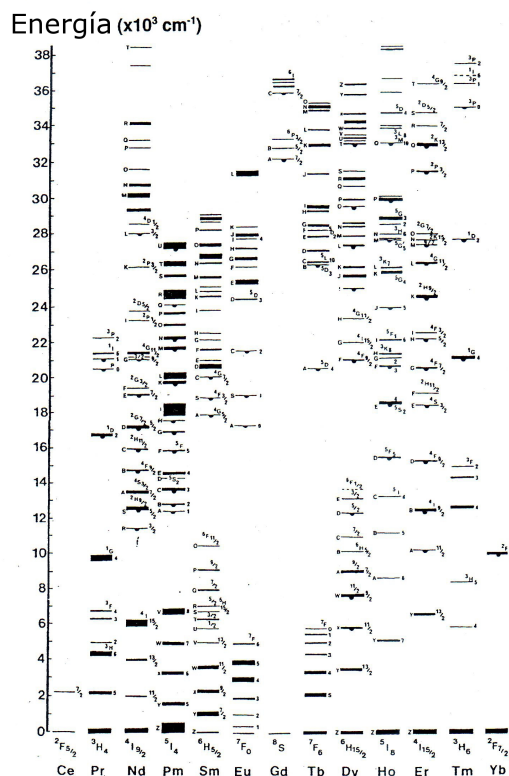


Figura 4.1: Un Diagrama de niveles de energía para lantánidos trivalentes en LaCl_3

El diagrama de Dieke también proporciona información útil con la cual predecir y/o hacer la asignación propia del espectro de emisión correspondiente al ión trivalente de tierras raras en cristales. De la figura 4.1 se puede observar que algunos estados de energía están marcados con un semi-círculo debajo de ellos. Esos estados marcados corresponden a *niveles que emiten luz* (niveles para lo cuales se produce el fenómeno de luminiscencia). Por otro lado, los niveles que no contienen este semi-círculo debajo son aquellos para los cuales la emisión de luz no se observa, como ya se explicó en la sección 3.3.2.

Capítulo 4. Tierras raras.

4.4. Praseodimio

Los iones de tierras raras han sido utilizados extensamente como activadores en diversos materiales que sirven como matriz anfitriona. El ión de praseodimio en su estado trivalente es un buen representante de una amplia clase de iones de tierras raras y de complejas propiedades espectroscópicas que exhiben cuando se encuentran alojadas en redes huesped. Se sabe que el Pr^{3+} muestra propiedades interesantes como ión activador para la luminiscencia, porque su nivel de energía contiene varios multipletes metaestables, como por ejemplo $^3P_{0,1,2}$, 1D_2 y 1G_4 .

Por mencionar algunos ejemplos, éste ión emite luminiscencia con eficiencia comparable para dos estados excitados (3P_0 y 1D_2) en soluciones [50], y para tres estados excitados (3P_0 , 1D_2 y 1G_4) en sólidos [51], [52], [53]. El ión trivalente de praseodimio en sólidos, presenta un esquema de niveles de energía poco preciso, con varias bandas de energía de varias magnitudes y de varios estados metaestables que emiten luz en diversos colores. El complejo espectro de emisión ha hecho de éste ión un buen candidato para varias aplicaciones como ión laser [54], contador cuántico infrarojo [55], avalancha de iones [55], [56] y en divisor de fotones entre otros [57].

La configuración electrónica del ión de Pr^{3+} es [(capas cerradas) + $4f^2$]. El número total de estados cuánticos es $4f^2$ es 91. La interacción electrón - electrón crea los términos **LS**: 3H , 3F , 1G , 1D , 1I , 3P y 1S . La interacción del tipo spin - órbita desdobla los subniveles J de la interacción **LS** pero mezcla los estados con la misma J y diferentes **L** y **S**. Por otro lado, es bien sabido que los iones de praseodimio trivalente cuando son colocados en alrededores de tipo cristalino exhibe una rica la línea de espectros de emisión que originan de transiciones dentro de los estados de la configuración $4f^2$. La paridad permitida dan origen a las transiciones de dipolo eléctrico $4f5d \rightarrow 4f^2$ que dan lugar a bandas intensas de emisión con un tiempo de decaimiento rápido, aproximadamente de μs . Por consiguiente, los compuestos del praseodimio merecen un interés especial como materiales de centelleo eficientes rápidos [58], [59].

Se han realizado estudios sobre las transiciones $5d^14f^{n-1} - 4f^n$ del Pr^{3+} en cristales [60], [61], [62]. Este estado configuracional se presenta debido al acoplamiento de las configuraciones $4f^1$ y $5d^1$. Las transiciones $5d - 4f$ son transiciones de paridad permitida y por lo tanto las bandas de absorción y luminiscencia son atribuidas a las transiciones que son intensas, substancialmente anchas y el corrimiento Stokes de luminiscencia se extiende varios cm^{-1} [63]. Los niveles $4fn - 15d$ de iones trivalentes de tierras raras son generalmente localizados en energías $> 50\,000\text{ cm}^{-1}$ arriba del nivel base $4f^n$ y en el caso del praseodimio, debido a la gran energía de separación entre

Capítulo 4. Tierras raras.

el nivel más bajo $5d$ y un nivel $4f$, el decaimiento no radiativo es menos probable y la fluorescencia $5d - 4f$ puede ser observada [64].

Entre todos los iones de tierras raras, solamente el ión de Pr^{3+} (y su banda) tiene una característica única, que es debido a la separación cercana de la energía entre el nivel más bajo de la configuración $4f5d$ y el nivel $^1\text{S}_0$ de la configuración $4f^2$ [65].

El color de la emisión del Pr^{3+} depende fuertemente de la matriz aceptora. Por ejemplo, si la emisión se origina del nivel $^3\text{P}_0$ esta puede ser verde ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$) [66], pero las líneas rojas también pueden ser muy fuertes ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$) [66], [67], [68], [69], [70]. El tiempo de decaimiento del $^3\text{P}_0$ es corto para un ión de tierras raras ($10\mu\text{s}$), además, la fuerza del campo cristalino determina de una manera más específica el esquema de los niveles de energía y la metaestabilidad de varios de esos niveles.

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1. Condiciones de preparación y caracterización de polvos

Cuando se lleva a cabo un proceso de caracterización, resulta importante tener siempre el óptimo de los parámetros que involucra la técnica en particular, ésto claramente tiene el objetivo de procesar un material que sea óptimo con las características que se desean obtener, esto en función de la aplicación que se le desee dar. Como se ha mencionado en los antecedentes, en el caso de los polvos se requiere una buena respuesta en: intensidad de emisión luminiscente, eficiencia luminosa, uniformidad en tamaño y forma de partícula, composición química, estructura cristalina y estabilidad química. Mientras que, para las películas se requiere alta adherencia al sustrato, mecánicamente estables, uniformidad en la composición química, valores elevados de intensidad luminiscente con respecto de la cantidad de Pr^{3+} , etc.

En nuestros procesos para la obtención de polvos y películas, un parámetro que resultó fundamental para la obtención del material fue la temperatura. Por ejemplo en el caso del método de evaporación del solvente, el material obtenido se sometió a un recalentamiento térmico durante 14 hrs a 600 °C, mientras que para las películas las variaciones de temperatura del sustrato fueron desde 500 hasta 650 °C cada depósito se realizó durante 10 minutos. Además, para los procesos ópticos, la variación en la concentración de praseodimio es fundamental, como a continuación se describe.

Capítulo 5. Resultados y discusión

5.2. Detalles experimentales de los polvos

En ésta investigación se obtuvo el aluminato de cinc en polvo a partir de los siguientes precursores, en solución al 0.05 molar $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich (98 %), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ Riedel - de Haën y diversas concentraciones de nitrato de praseodimio $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Alfa aesar (99 %) y metanol como solvente como se muestra en la tabla 1. Se reportan las medidas en moles. Para el caso del Pr^{3+} se muestran tanto los porcentajes como su equivalente en moles. Como ya se ha mencionado, los polvos se preparan a partir de un proceso de evaporación del solvente, para obtener una muestra preliminar de los polvos procesados. Como segundo paso, estos polvos iniciales se pulverizan utilizando un mortero con el fin de obtener un polvo fino. Para evitar residuos del solvente, en los polvos obtenidos mediante la pulverización en el mortero, se somete a un tratamiento térmico que en promedio dura 14 hrs. La temperatura fue de 600 °C.

Tabla 1. Compuestos en forma molar para polvos.

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$		$\text{Al}(\text{NO}_3)_2$		CH_3OH		
1.95 mol		1.78 mol		70 ml		
		0.5 %	1 %	3 %	5 %	10 %
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	0.027	0.054	0.16	0.27	0.54	mol

5.3. Estructura cristalina para polvos

Después de llevarse a cabo el tratamiento térmico, se identificó mediante la técnica de difracción de RX, la estructura cristalina del aluminato de cinc, como se muestra en la figura 5.1. Del diagrama se puede observar que el ZnAl_2O_4 presenta una fase que corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras con grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ (ICCD Card File No 065-3104) [71].

Capítulo 5. Resultados y discusión

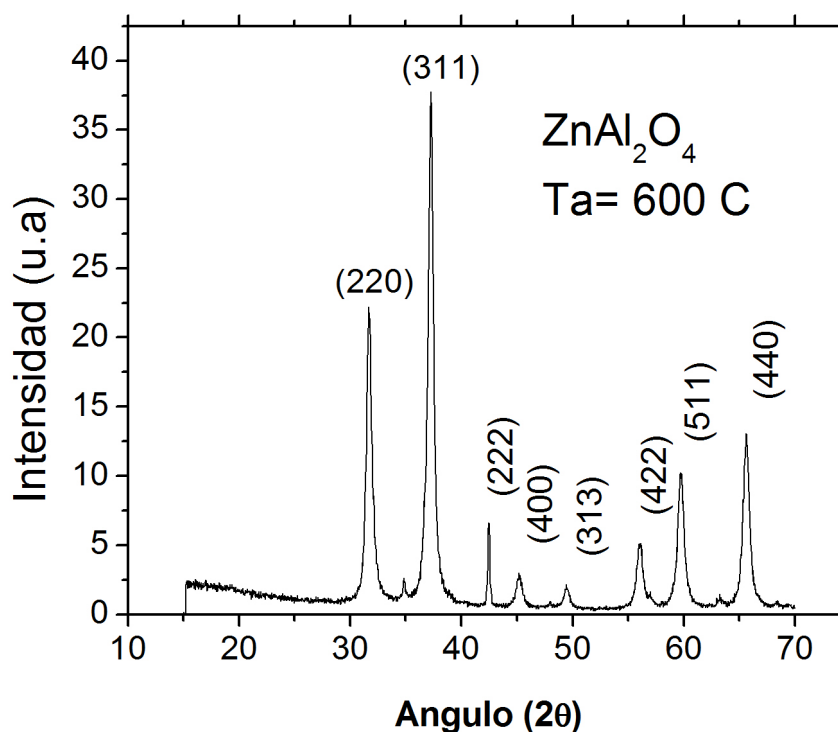


Figura 5.1: Difractograma de rayos-x del aluminato de cinc para polvos

La presencia de trazas de ZnO de baja intensidad se observan en los ángulos de 35 y 62 grados respectivamente. Los picos de difracción ponen de manifiesto la recrystalización del material y el crecimiento del tamaño de cristal como consecuencia del proceso anterior de tratamiento térmico del material. Se calculó el parámetro de red, obteniéndose un valor de $a = 8.053 \pm 0.03 \text{ \AA}$ el cual se encuentra en concordancia con los valores reportados $a = 8.087 \text{ \AA}$. En la figura 5.1 se puede observar que los picos de difracción se encuentran centrados en 31.6, 37.2, 42.4, 45.0, 49.4, 56.0, 59.7 y 65.6 grados, con 2θ de referencia. Para éstos ángulos los planos de difracción corresponden a: (220), (311), (222), (400), (313), (422), (511) y (440). Como la misma figura lo muestra, el plano donde se presenta la máxima difracción corresponde al representado por el (311), que indica claramente que el máximo de difracción se da en ese plano. Así mismo vía la ecuación de Scherrer y usando los picos (220) y (311) respectivamente se calculó el tamaño promedio de cristal, éste es del orden de 15 nm.

Capítulo 5. Resultados y discusión

5.4. Análisis cuantitativo de microscopia y espectroscopia de polvos

Mediante la técnica de EDS, se llevó a cabo el análisis químico de las muestras. Las medidas realizadas por ésta técnica, para polvos de ZnAl_2O_4 sintetizados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y con concentraciones de praseodimio: 0, 0.5, 1, 3, 5 y 10 (at %), se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Análisis de EDS de la cantidad de praseodimio, antes y después del tratamiento térmico.

Concentración (Pr)	Oxígeno	Cinc	Aluminio	Praseodimio
0	56.51	15.14	28.35	0
0.5	57.12	15.31	27.34	0.23
1	57.91	15.03	26.71	0.35
3	58.87	14.51	25.76	0.86
5	59.12	14.72	24.93	1.23
10	59.82	13.67	24.36	2.15

La tabla muestra la relación existente entre el oxígeno, cinc, aluminio y praseodimio presentes al finalizar el proceso de preparación del material y se encuentra en función de la concentración del ión activador. Se observa una relativa disminución del aluminio al aumentar la concentración de praseodimio. Por otro lado, la concentración de cinc se mantiene constante, sin embargo la concentración de oxígeno se incrementa en función de la cantidad del impurificante agregado a los precursores. De estas anotaciones, se puede mencionar probablemente los iones de praseodimio entran en lugar de los iones de aluminio. Con la tabla anterior lo que si podemos enfatizar es lo siguiente: primeramente que el Pr^{3+} si se ha integrado al aluminato de cinc y dos, que al irse incrementando la concentración de Pr^{3+} también se incrementa su integración al compuesto. Debido a la diferencia de radio iónico que existe entre estos dos iones, la sustitución que se lleva a cabo en el compuesto hace que la red inicial, probablemente se deforme lo cual promueve nueva transiciones electrónicas.

Capítulo 5. Resultados y discusión

Las micrografías de MEB muestran que la forma de los polvos, no siguen un patrón determinado como se muestra en las figuras 5.2 a 5.4

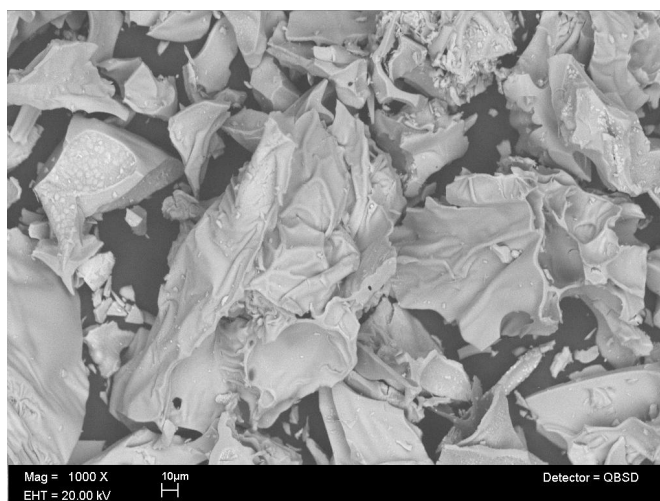


Figura 5.2: ZnAl₂O₄

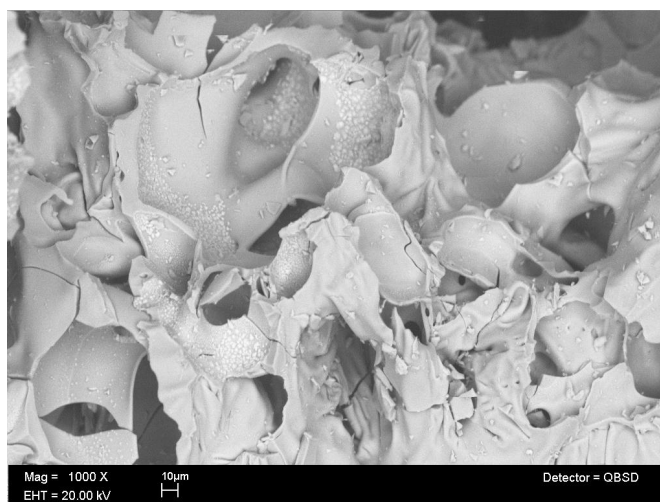


Figura 5.3: ZnAl₂O₄: Pr (0.35 at %)

Capítulo 5. Resultados y discusión

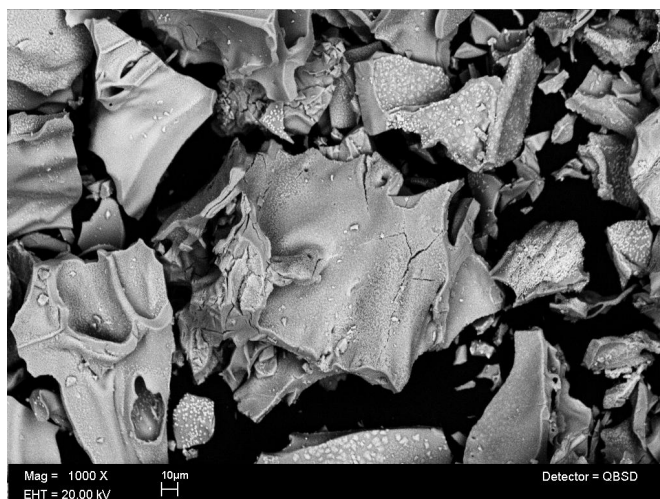


Figura 5.4: ZnAl_2O_4 : Pr (2.15 at %)

Las micrografías mostradas corresponden a polvos de aluminato de cinc tanto de forma pura como con impurificaciones a saber: las figuras 5.2, 5.3 y 5.4 corresponden al material mencionado anteriormente para concentraciones de 0.00, 0.35 y 2.15 at % respectivamente. Éstas micrografías muestran que existe una gran variedad de conglomerados de partículas que forman el polvo debido al proceso de trituración en el mortero así como el proceso de recalentamiento a una temperatura de 600 °C. Éstos conglomerados muestran una amplia variedad de formas y tamaños, que en promedio tiene un tamaño igual o mayor a los 15 μm . Por otro lado, pueden observarse morfologías cavernosas para estos polvos, además la concentración de praseodimio, no es un factor importante para las características morfológicas de los polvos, ya que como se indica en los pies de figura de cada una, la concentración de praseodimio varía sin alterar la morfología.

La figura 5.5 muestra el espectro de catoluminiscencia para el ZnAl_2O_4 : Pr en forma de polvos. Como un primer caso se provocan variaciones en la concentración de praseodimio con la temperatura de recalentamiento de las muestras fue de 600 °C y el voltaje acelerador se mantuvo constante a 14 kV

Capítulo 5. Resultados y discusión

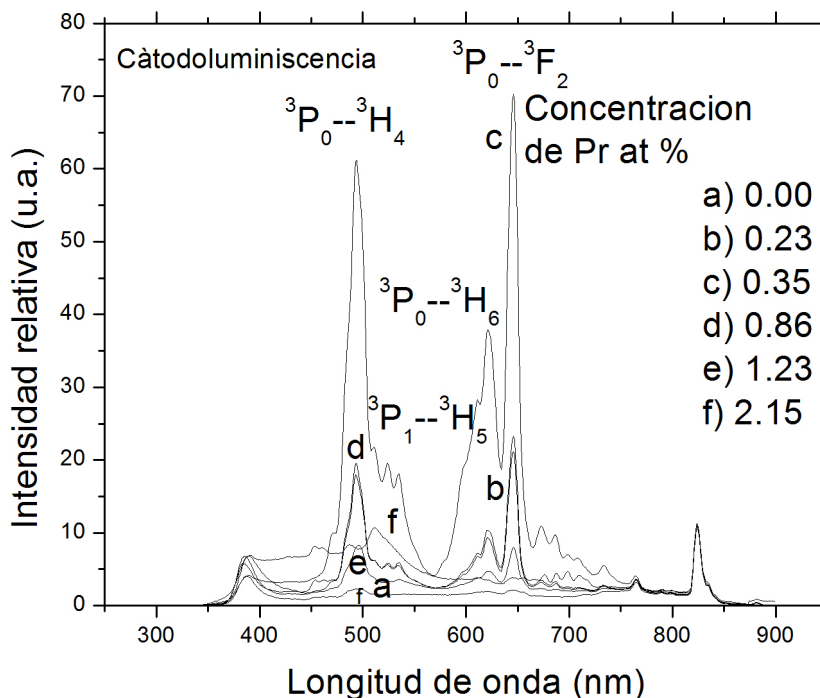


Figura 5.5: Espectro de cátodoluminiscencia para polvos ZnAl_2O_4 al variar la concentración de praseodimio, con voltaje acelerador 14 kV. $T = 600^\circ\text{C}$

Este espectro, muestra bandas que se encuentran centradas en 494, 535, 611, 646 y 733 nm, las cuales están asociadas a las transiciones electrónicas específicas del ión de praseodimio: $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ y $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$ respectivamente. La emisión más intensa se presenta en 646 nm. De hecho, de la misma gráfica se puede notar que a medida que aumenta la concentración de praseodimio aumenta la intensidad catodoluminiscente hasta cierta concentración pues para concentraciones mucho mayores de 0.35 at% se observa el efecto de saturación [42]. Probablemente la migración por transferencia de energía entre los activadores de tierras raras puede ser tan eficiente, que puede llevar la energía a un centro de aniquilamiento distante que puede existir en un cierto punto del material luminescente de manera tal que va disminuyendo su intensidad de la emisión.

Capítulo 5. Resultados y discusión

La Figura 5.6 muestra el espectro catódoluminiscente como función del voltaje en el intervalo de 4 a 14 kV en pasos de 2 keV. Para éste caso la concentración del ión de praseodimio, en los precursores iniciales fue del 1 a/o (obteniéndose al final del proceso 0.35 a/o, de acuerdo a los análisis de EDS). La temperatura a la cual se llevó a cabo el recocido fue 600 °C. El espectro de emisión, sigue mostrando la misma forma aún cuando cambia el valor del voltaje acelerador, éste muestra las cinco bandas características del ión trivalente de praseodimio mencionadas anteriormente. La intensidad total de la emisión es más grande para un voltaje de aceleración más alto y no demuestra ningún efecto de la saturación en el intervalo del voltaje estudiado.

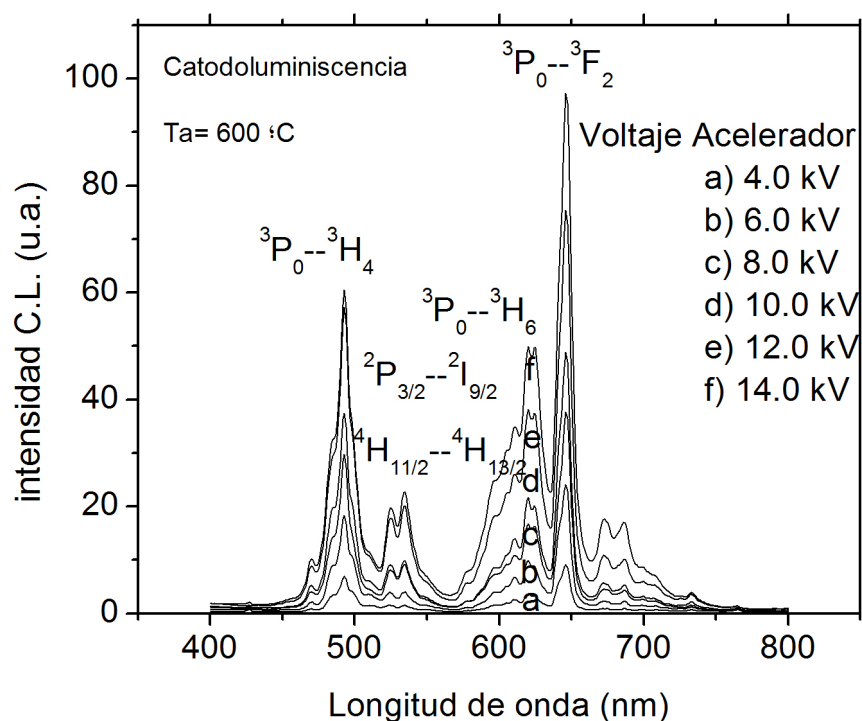


Figura 5.6: Comportamiento de la intensidad Catódoluminiscente para polvos de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{Pr}$ (0.35 at a/o) sintetizados a 600 °C como función del voltaje acelerador.

El haz de electrones incidente interactúa con los átomos de la muestra. Debido a éste tipo de interacción tales electrones son significativamente dispersados. Los electrones que penetran sobre la muestra y debido a la intensidad con la que llegan, generan electrones secundarios o bien excitan electrones de la capa de valencia hacia la banda

Capítulo 5. Resultados y discusión

de conducción dando lugar a pares electrón-hueco [72]. La cantidad de electrones secundarios y/o pares electrón-hueco depende de la energía de los electrones incidentes y de la naturaleza de la muestra; debido a esto, el área de interacción entre los electrones y la muestra también se puede ir incrementado, como consecuencia de ello y debido a la interacción que hay en mayores volúmenes del material se obtiene una intensidad luminiscente mucho más marcada del activador debido a una excitación de mayor número de iones de Pr^{3+} . La emisión rojiza, que presentan éstos polvos, puede ser apreciada a simple vista, en la cámara de cátodoluminiscencia.

La figura 5.7 indica el espectro de excitación de polvos de aluminato de cinc con un porcentaje atómico de 0.35 at %. Del espectro mostrado, es clara una banda ancha centrada en 257 nm y algunos picos centrados en 300, 322, 363, 382 y 396 nm. El borde de la banda debe proceder de la absorción de la matriz, es decir, de transición electrónica banda-banda de los grupos de aniones AlO_6 en la red huésped ZnAl_2O_4 . Comportamientos similares se han observado en $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ [73]. Es probable que los picos centrados en 300, 322, 363, 382 y 395 nm se deban a la transferencia de carga (CTT, por sus siglas en inglés) de los aniones de coordinación (O^{2-}) al ión de praseodimio o bien a las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{(n-1)}5d$ del ión de praseodimio. Por otro lado, es bien sabido que las transiciones interconfiguracionales en las tierras raras se llevan a cabo de dos maneras diferentes: por CTT y $4f^2 \rightarrow 4f5d$. La CTT se presenta en los iones de tierras raras tales como Eu^{3+} y Sm^{3+} . En algunos iones trivalentes de tierras raras los iones tienden a volverse iones tetravalentes como en el caso del Pr^{3+} y el Tb^{3+} , la $4f \rightarrow 5d$ la banda de absorción de la región ultravioleta se observa frecuentemente [42]. Probablemente, la banda de absorción centrada en 237 nm, puede asociarse a la transición $4f \rightarrow 5d$ de los iones de Pr^{3+} en la matriz del aluminato de cinc como ya se mencionó. Además, no se observa ninguna transición $4f \rightarrow 4f$ de absorción en el espectro de la excitación, debido a que las reglas de selección prohíben éstas transiciones. La longitud de onda utilizada para excitar los polvos fue 257nm.

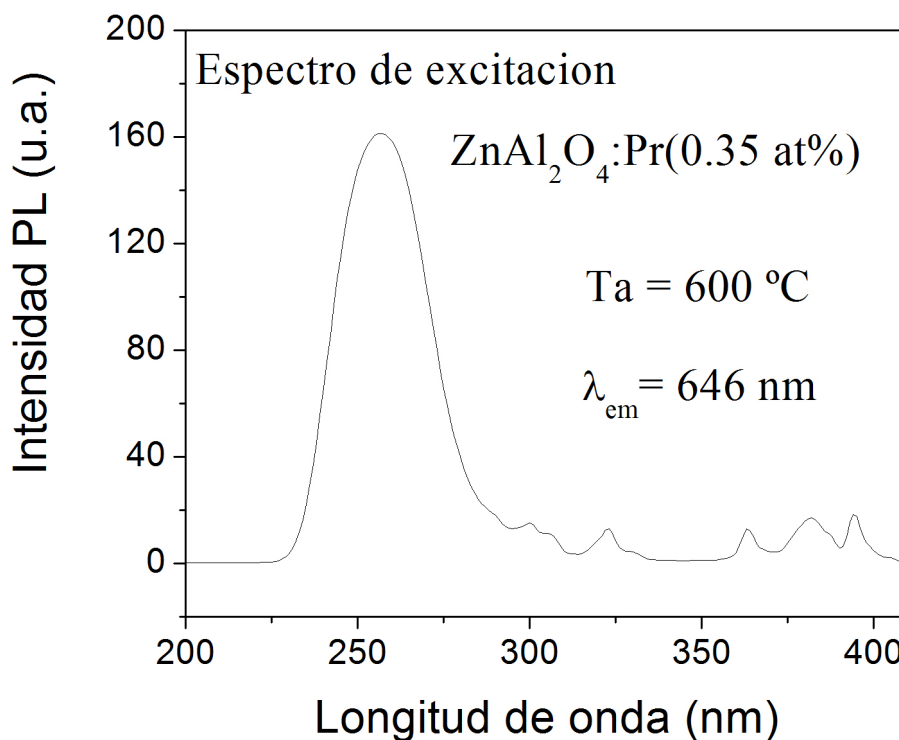


Figura 5.7: Espectro de excitación para polvos de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ (0.35 at a/o) sintetizados a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 14 hrs. $\lambda_{\text{em}} = 646 \text{ nm}$.

La figura 5.8 muestra el espectro de emisión fotoluminiscente de polvos de aluminato de cinc. Como puede observarse, éste espectro es muy similar al presentado para el caso catodoluminiscente. La emisión rojiza fotoluminiscente se puede apreciar a simple vista, cuando las muestras son excitadas por una longitud de onda de 254 nm provenientes de una lámpara UV de 4 watts de potencia. Esto pone de manifiesto que la intensidad luminiscente es muy eficiente, para ésta concentración de praseodimio en el aluminato de cinc. Todos éstos resultados ya han sido publicados [79]. Se anexa al final de la tesis este artículo publicado.

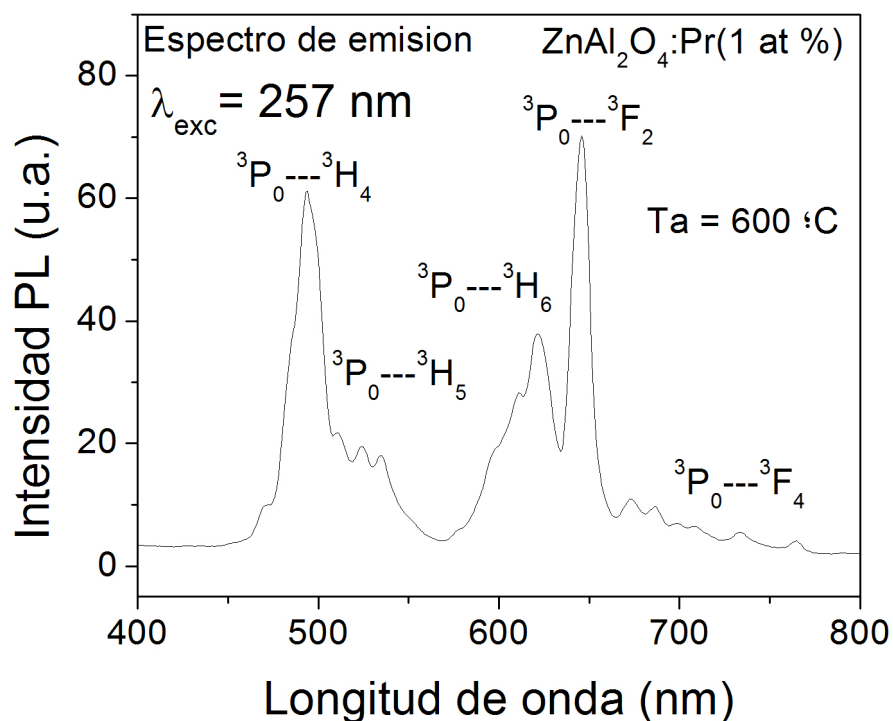


Figura 5.8: Espectro de emisión para polvo de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ (0.35 at a/o) sintetizados a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 14 hrs. $\lambda_{\text{exc}} = 257 \text{ nm}$.

5.5. Condiciones de preparación y caracterización de las películas

Como ya se ha mencionado, el proceso de caracterización lleva consigo la optimización de los parámetros involucrados como es por ejemplo la temperatura, con el fin de obtener las mejores propiedades del material que se desea procesar. Para el caso de las películas, así como en el caso de los polvos, se necesitan ciertas características sobre éstas de manera tal que garanticen un depósito uniforme, ya que como es bien sabido las películas deben de presentar alta adherencia al sustrato, deben ser mecánicamente estables, tener uniformidad en la composición química, valores elevados de intensidad luminiscente con respecto de la cantidad de Pr^{3+} .

Capítulo 5. Resultados y discusión

De la misma manera que en el caso de los polvos, en la obtención de películas, un parámetro que resultó fundamental para su obtención fue la temperatura. En éste caso el proceso de Rocío Pirolítico Ultrasónico, fue la ruta para la obtención de las películas de aluminato de cinc. Las variaciones de temperatura del substrato fueron desde 500 hasta 650 °C con la finalidad de saber cómo reacciona éste material al aumentar la temperatura. Además, para los procesos ópticos, la variación en la concentración de praseodimio es fundamental, como a continuación se describe.

5.6. Detalles experimentales para las películas

En ésta investigación se obtuvo el aluminato de cinc en forma de películas mediante la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico. La obtención del material se llevó a cabo a partir de los siguientes precursores, en solución al 0.05 molar $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich (98 %), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Riedel - de Haën y diversas concentraciones de $\text{PrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Aldrich al 99.9 % y agua desionizada como solvente.

Tabla 3. Compuestos en forma molar para películas.

Zn(NO ₃) ₂		Al(NO ₃) ₂		H ₂ O	
1.57 mol		2.48 mol		70 ml	
		0 %	5 %	7.5 %	10 %
PrCl ₃	0.0	0.15	0.23	0.30	mol

5.7. Estructura Cristalina para películas

A diferencia de los polvos, en la obtención de las películas no fue necesario un tratamiento térmico, pues el depósito del material se realizó sobre un substrato el cual descansaba sobre una cama de estaño que nos permite garantizar la homogeneidad de la temperatura a la cual se llevaron a cabo los depósitos, los intervalos variaron en 50 °C. Del difractograma de RX se puede observar que el ZnAl_2O_4 presenta una fase que corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras con grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ (ICCD Card File No 065-3104) [71]. Además, éste mismo gráfico nos muestra, que a diferencia de los polvos, las películas presentan los picos correspondientes

Capítulo 5. Resultados y discusión

al aluminato de cinc, más no todos los picos representativos, sino sólo algunos esto como consecuencia de la forma de obtención del material; por otro lado que al ir aumentando la temperatura comienza la recristalización del material, ésto puede observarse al notar un cambio en la intensidad de los picos correspondientes a los planos de difracción. Se calculó el parámetro de red, obteniéndose un valor de $a = 8.0925 \pm 0.03 \text{ \AA}$ el cual se encuentra en concordancia con los valores reportados $a = 8.087 \text{ \AA}$. En la figura 5.9 se pueden observar los picos de difracción se encuentran aproximadamente centrados en 31, 37, 44, 55, 60 y 65 grados, con 2θ de referencia. Para éstos ángulos los planos de difracción corresponden a: (220), (311), (400), (422), (511) y (440). El plano donde se presenta la máxima difracción corresponde a representado por el (311). Así mismo, vía la ecuación de Scherrer, se obtuvo que el tamaño promedio de partícula es de 35 nm y se obtuvo a partir de los picos (220) y (311).

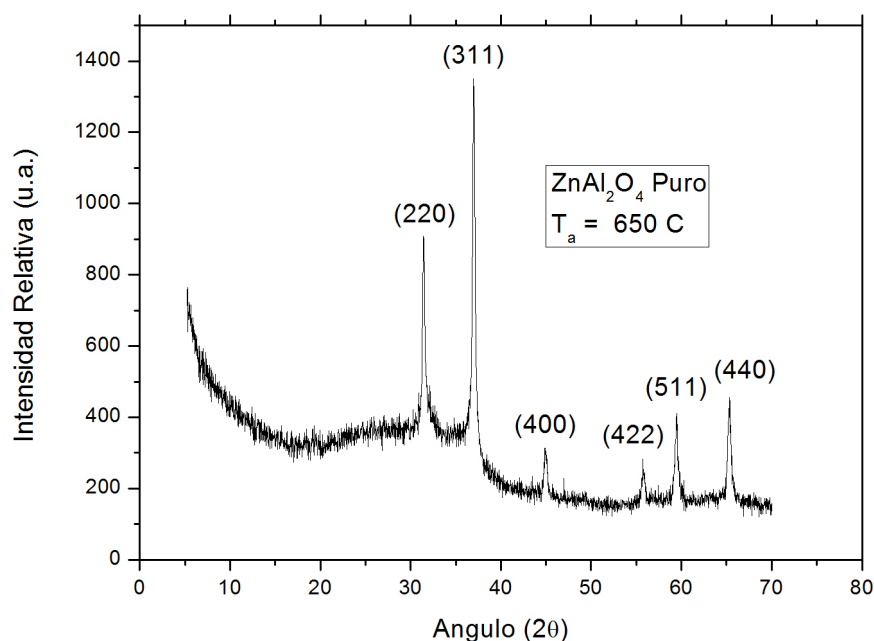


Figura 5.9: Picos representativos del Aluminato de Cinc en forma de película.

Capítulo 5. Resultados y discusión

Para evitar confusiones y poner en claro que lo hemos obtenido experimentalmente corresponde al aluminato de cinc y no óxido de cinc como muchas veces se piensa se hace una comparación entre el óxido de cinc y el aluminato para una temperatura representativa de 550 °C y 600 °C, además de involucrar el cambio de temperaturas éste comparativo también se realiza para una concentración de praseodimio. Véase figuras 5.10 y 5.11

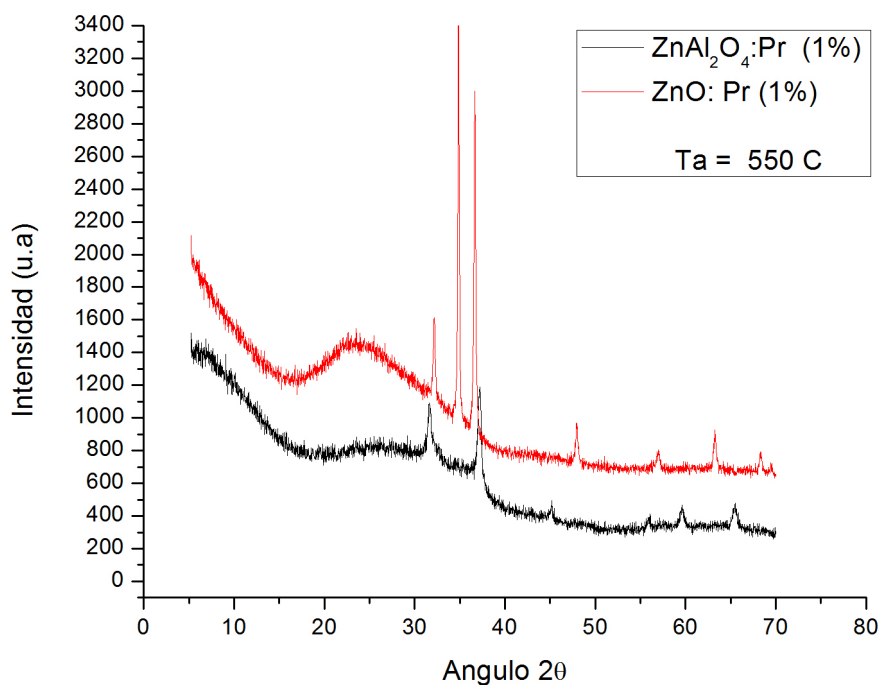


Figura 5.10: Comparativo entre el aluminato de cinc y el óxido de cinc a 550 °C. Concentración de praseodimio 1 %

Capítulo 5. Resultados y discusión

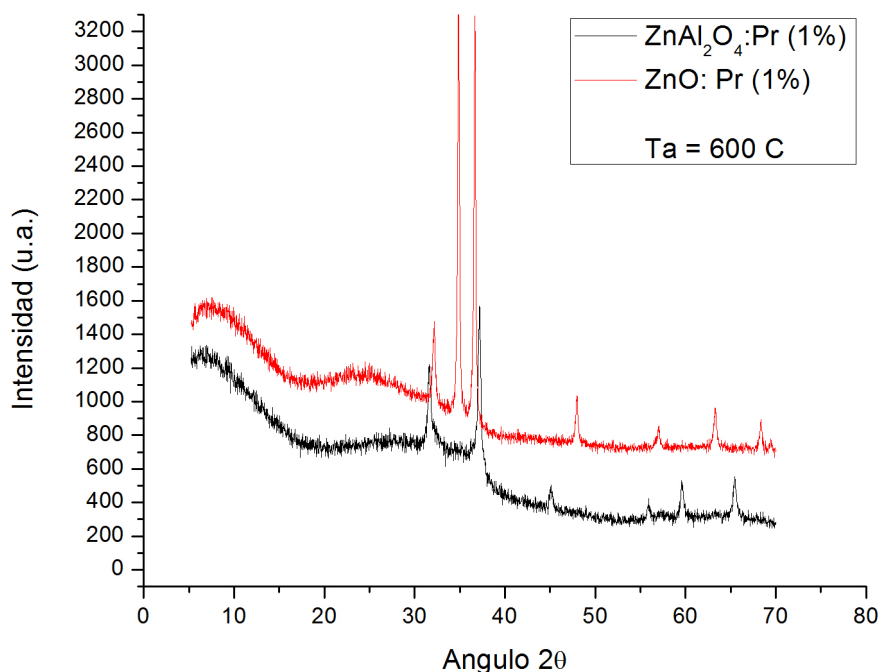


Figura 5.11: Comparativo entre el aluminato de cinc y el óxido de cinc a 600 °C. Concentración de praseodimio 1 %

Para preparar la solución del óxido de cinc se usó el precursor el indicado en la sección de detalles experimentales para las películas. Como puede notarse de los difractogramas de las figuras 5.10 y 5.11, las intensidades relativas entre ambos materiales, difieren por varios cientos. Esto puede explicarse como sigue: al momento de realizarse el depósito sobre el sustrato caliente, la energía térmica que se encuentra presente sobre la superficie de éste, permite la formación de una fase que, energéticamente, es más probable para el óxido de cinc con respecto del aluminato de cinc. Parece ser que la cinética de crecimiento es mucho menor para la fase de éste último por eso los cambios en la temperatura, aunque se realizan en intervalos cortos, permite el predominio del óxido con respecto del aluminato eso explica el por qué las contribuciones del ZnO son poco significativa. Es decir, al realizar los depósitos inicialmente se favorece la fase del ZnO sin embargo, al aumentar la temperatura se observa que esa fase deja de ser energéticamente favorable para dar paso a la fase del aluminato de cinc. Así, podemos garantizar

Capítulo 5. Resultados y discusión

mediante éstos difractogramas que el material obtenido es estrictamente el aluminato de cinc tal y como se había planteado.

Los difractogramas de RX mostrados anteriormente, están realizados para los compuestos con una fracción de ión dopante correspondiente al 1 %. Según hemos discutido, tenemos claramente la fase del material estudiado, así como su comparativo con el que, algunas veces se le confunde. Analicemos ahora el comportamiento estructural del aluminato de cinc cuando se le agregan diversos porcentajes del ión dopante preseodimio. Veamos como es el comportamiento del material según se vaya realizando el depósito con las condiciones experimentales anteriormente expuestas.

Para comenzar nuestro análisis consideremos la figura 5.12

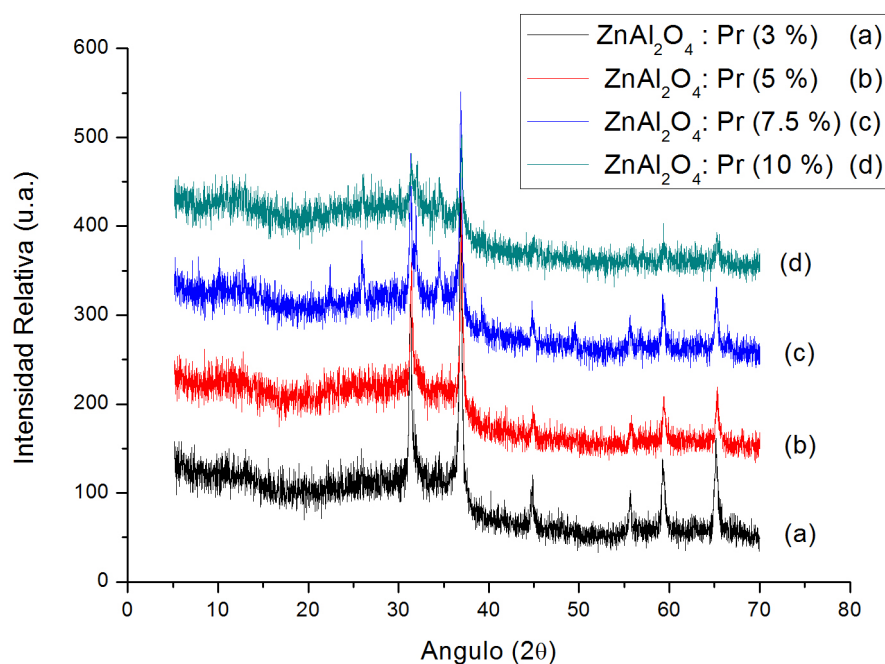


Figura 5.12: Difractograma de Rayos-X de ZnAl₂O₄ para diversas concentraciones de praseodimio

Capítulo 5. Resultados y discusión

Como el mismo diagrama lo muestra, el añadir concentraciones del ión dopante el efecto que tiene se muestra claramente, la estructura inicial correspondiente al aluminato de cinc, conforme aumenta la concentración va tendiendo a formar la fase del óxido de cinc de manera que dada una concentración de praseodimio, para éste caso 10 % lo que tenemos es un predominio del óxido de cinc. Mientras que abajas concentraciones lo que tenemos es una manifestación clara del aluminato de cinc. Esto nos indica que en un determinado momento lo que tenemos es una coexistencia de fases; por ejemplo a la concentración de 7.5 % lo que se observa es que aunque aún predomina la estructura del aluminato de cinc, la fase del óxido de cinc se encuentra presente de una manera minoritaria. Entonces podemos presuponer que la coexistencia de las fases del alumintao de cinc y del óxido de cinc se debe de manifestar de alguna manera. Dichas consecuencias las discutiremos más adelante en el apartado correspondiente a la luminiscencia.

5.8. Análisis de espectroscopia de dispersión

De la misma manera que para el análisis de los polvos, para las películas se realizaron también mediciones de EDS. Las medidas realizadas por ésta técnica, para películas de ZnAl_2O_4 sintetizados a 600 °C y con concentraciones de praseodimio: 0, 5, 7.5 y 10 (at %), se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Análisis de EDS para películas de Aluminato de cinc a distintas concentraciones a temperatura fija 600 °C

Concentración (Pr)	Oxígeno	Cinc	Aluminio	Praseodimio
0	56.87	22.61	20.22	0
5	57.13	22.6	18.99	1.52
7.5	58.01	22.2	18.81	1.64
10	58.9	21.8	18.63	1.76

La tabla muestra la relación existente entre el oxígeno, cinc, aluminio y para las distintas concentraciones de praseodimio. De estos datos podemos hacer las siguientes observaciones: El contenido de oxígeno, se mantiene prácticamente constante independientemente de la concentración del ión dopante, lo cual nos da un indicio de que al llevarse a cabo la reacción pirolítica, parte del oxígeno que hay en el ambiente es utilizado para la formación

Capítulo 5. Resultados y discusión

del compuesto. Por otro lado observamos la disminución en las concentraciones del cinc y del aluminio mientras, como se esperaba, el praseodimio se va incrementando conforme al porcentaje añadido. De la tabla mostrada puede notarse que la concentración inicial de praseodimio no se incorpora totalmente a la red, de hecho, puede notarse que se incorpora entre 15 y 30 del porcentaje original, la razón es que el cloruro de praseodimio se hidroliza incluso antes de ser incorporado a la solución que será sometida al proceso de rocío pirolítico. Además, considerando que cuando se lleva a cabo el depósito éste se realiza sobre una superficie caliente, esto garantiza que, al entrar en contacto la solución con praseodimio con dicha superficie, el excedente de agua se desprende en forma de vapor obteniéndose así una baja concentración de praseodimio.

5.9. Microscopía de barrido

A continuación discutiremos los resultados de microscopía electrónica. Para llevar a cabo éste análisis haremos un comparativo entre las muestras de óxido de cinc y el aluminato de cinc para poder discernir entre ellas y verificar que lo que se ha obtenido experimentalmente corresponde al material en cuestión y así marcar las claras diferencias entre el aluminato y el óxido de cinc. Ambos materiales, como se ha mencionado arriba fueron preparadas bajo *las mismas condiciones experimentales* es decir, se han usado los mismos precursores, cantidad dopante, intervalos de temperatura, así como la atmósfera sobre la cual se realiza el experimento. Consideremos inicialmente la figura 5.13

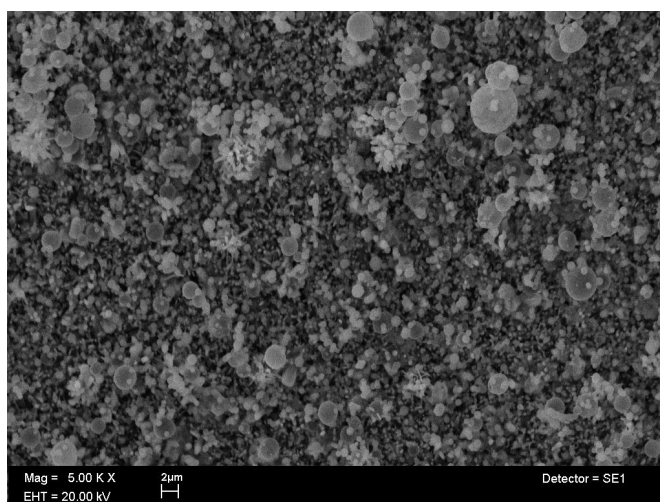


Figura 5.13: ZnO para una concentración de 1 a/o de Pr y temperatura de 550 °C. Depósito hecho sobre vidrio.

Capítulo 5. Resultados y discusión

Como se espera en éstos análisis los dos materiales deben de presentar características totalmente distintas. Para las mismas condiciones de corriente y voltaje en el microscopio electrónico de barrido. Empezaremos con el ZnO, como se puede observar, se presentan conglomerados del material repartidos de forma bastante regular, incluso pueden observarse estructuras tipo *erizo* las cuales se encuentran de forma binaria con *racimos* de partículas esféricas. Por otro lado, pueden observarse cúmulos de tipo circular que también se encuentran repartidos de manera regular a lo largo de la superficie de la muestra. Para las películas depositadas en vidrio y en acero puede verse que existen en diversos tamaños, esto puede deberse a la manera en la cual se obtuvo el material además del tipo de sustrato. Si observamos la figura 5.14 y la comparamos con la imagen 5.13, se observa que las muestras depositadas sobre un sustrato metálico son más compactas comparada con aquellas que se depositaron sobre el vidrio. Resulta claro que la causa es la conductividad de cada uno de éstos sustratos además de que en general lo que tenemos en el sustrato es un gradiente de temperaturas y no una temperatura uniforme como se esperaría aún cuando éstos descansan sobre una cama de estaño, que en teoría, proporcionan la misma temperatura. Considerando esto y las imágenes mostradas, podemos decir que son éstas las causas que dan el difractograma de RX característico de éste material, el cual es bien conocido.

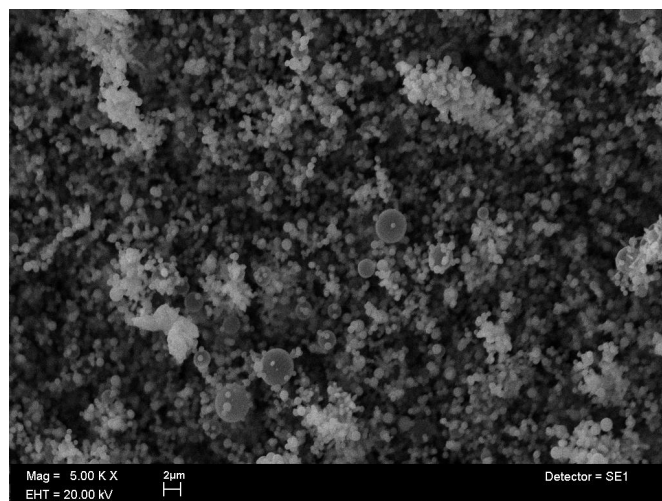


Figura 5.14: ZnO para una concentración de 1 a/o de Pr y temperatura de 550 °C. Depósito hecho en metal.

Capítulo 5. Resultados y discusión

Ahora consideremos las figuras 5.15 y 5.16. Estas micrografías corresponde al depósito de aluminato de cinc con 1 a/o de praseodimio en un sustrato de vidrio.

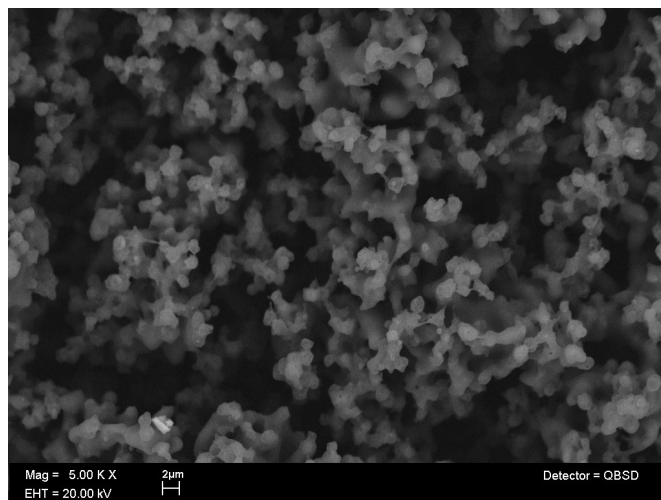


Figura 5.15: Aluminato de cinc depositado a 550 °C con el 1 a/o de Pr

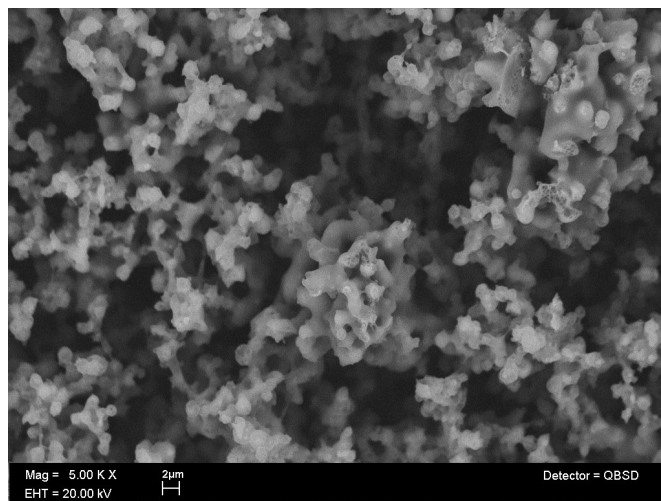


Figura 5.16: Aluminato de cinc depositado a 600 °C con el 1 a/o de Pr

La figura 5.15 muestra el depósito que se realizó a una temperatura de 550 °C. Como puede observarse de la imagen, éstas muestras presentan características interesantes a saber: las imágenes de electrones secundarios

Capítulo 5. Resultados y discusión

y retrodispersados permiten apreciar la distribución del material como homogénea; conforme aumenta el voltaje acelerador podemos observar que esta morfología esta compuesta de cúmulos que presentan estructuras variadas, sin embargo, puede notarse que las estructuras con esférica son predominantes, a su vez, éstas presentan estructuras cavernosas. Si comparamos éstos resultados con los presentados en la figura 5.16 podemos notar que conforme aumenta la temperatura de depósito la compactación del material se mantiene constante. La explicación a éste hecho es lo siguiente: cuando se incrementa la temperatura del sistema la cama de estaño, que es parte fundamental del equipo de depósito, requiere de un tiempo de aproximadamente cinco minutos, para conseguir una temperatura medianamente uniforme (no olvidar el gradiente de temperatura) una vez alcanzado esto se lleva a cabo el depósito del material. Como la temperatura ha aumentado, eso nos indica que la cinética de crecimiento también ha cambiado en comparación con la que se tenía anteriormente, la consecuencia directa de éste hecho es que el crecimiento del material se realiza de manera más acelerada en el mismo intervalo de tiempo que en el depósito anterior eso permite una mayor la presencia del material y por tanto una mayor compactación superficial. Notamos que la presencia de estructuras cavernosas se incrementan de manera proporcional al aumentar la densidad del material. Sabemos que esto ocurre así, por la diferencia notable que existe en los difractogramas de RX, pues a la temperatura de 600 °C los picos de difracción son mucho más intensos que aquellos que se observan cuando la temperatura es de 550 °C, es decir, la cristalización del material es mayormente favorecida por el incremento en la temperatura.

Consideremos ahora la siguiente secuencia de fotografías de aluminato de cinc depositadas a 650 °C con diversas concentraciones de praseodimio.

Capítulo 5. Resultados y discusión

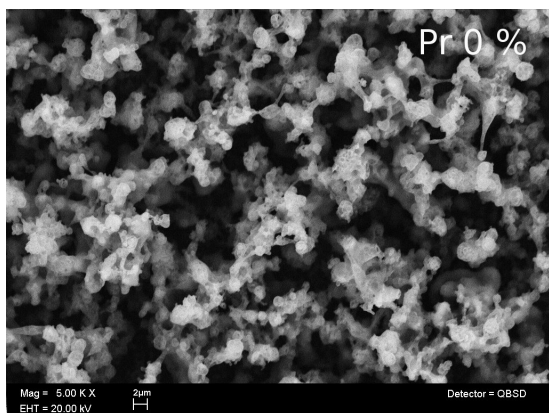


Figura 5.17: Aluminato de cinc con una concentración de 0 % de Pr.

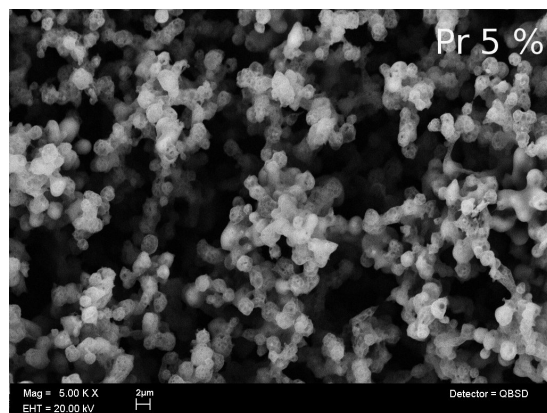


Figura 5.18: Aluminato de cinc con una concentración de 5 % de Pr.

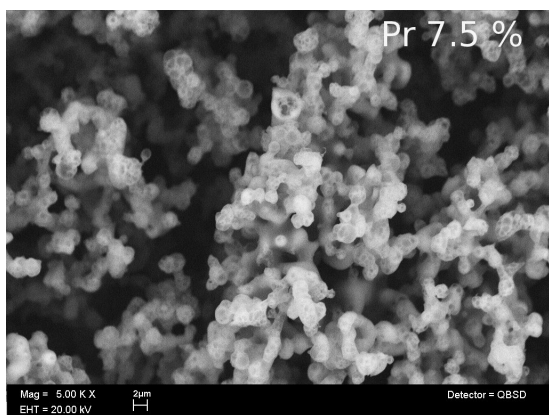


Figura 5.19: Aluminato de cinc con una concentración de 7.5 de % de Pr.

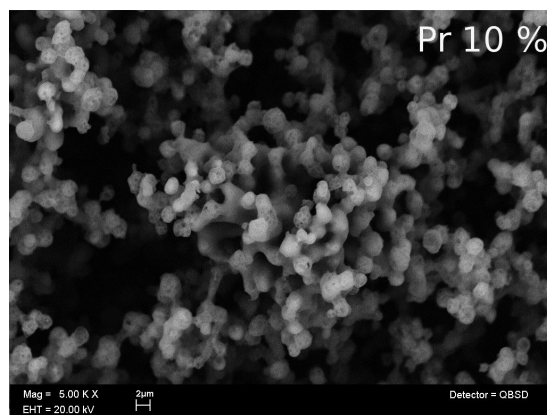


Figura 5.20: Aluminato de cinc con una concentración de 10 % de Pr.

Como se ve en esta secuencia de figuras 5.17-5.20, independientemente de la concentración de Pr que rebase el 1 a/o, la morfología del material se mantiene básicamente similar. Estas fotos corresponden a un voltaje de 20 kV.

Capítulo 5. Resultados y discusión

5.10. Luminiscencia

Con respecto de los análisis de luminiscencia tenemos la figura 5.21.

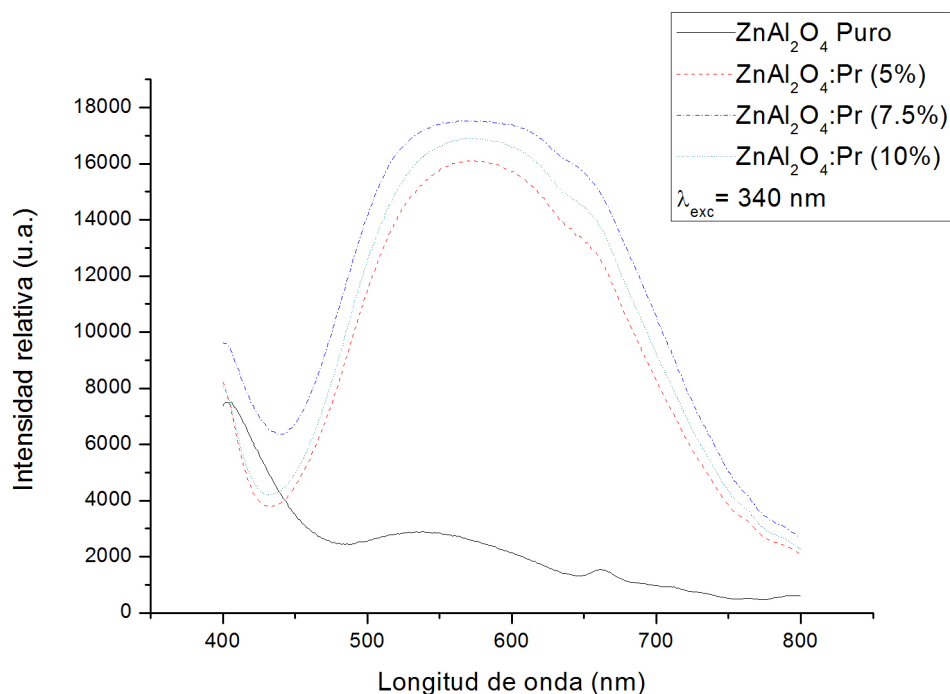


Figura 5.21: Espectro Fotoluminiscente para aluminato de cinc para concentraciones de 0, 5, 7.5 y 10 % de Pr.

Esta gráfica muestra la fotoluminiscencia de aluminato de cinc a diversas concentraciones de praseodimio. Asimismo se indagó la mejor longitud de onda que excita a éste material obteniéndose $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$.

Como puede observarse del espectro, el comportamiento de la emisión luminiscente tiene la misma forma para las diferentes concentraciones de Pr. A excepción de la primera línea, que corresponde al aluminato de cinc en su forma pura, los demás espectros corresponden al aluminato con la cantidad de praseodimio indicada. Así mismo puede verse que el óptimo luminiscente corresponde al 7.5 % y es sobre esa gráfica donde vamos a enfocar nuestros análisis.

Capítulo 5. Resultados y discusión

¿Cuál es la razón de éste comportamiento con respecto a la luminiscencia?

Primeramente, analizaremos los RX del aluminato de cinc de manera pura. Como puede observarse, la fase del material se comienza a cristalizar conforme aumenta la temperatura de depósito, obteniéndose el óptimo de ésta cristalización a una temperatura de 650 °C. Por otro lado, se realizaron los depósitos del aluminato de cinc con determinadas concentraciones de praseodimio a saber: 3 %, 5 %, 7.5 %, 10 %. Como lo mostraron los análisis de RX la temperatura óptima que garantiza la formación de la fase del aluminato de cinc corresponde a 650°C, basados en ese criterio, el depósito del material dopado se llevó a cabo a dicha temperatura. Al realizar el análisis de Rx de estas muestras observamos el siguiente comportamiento como lo mostró la figura 5.12: Puede notarse que a bajas concentraciones de praseodimio la fase correspondiente al aluminato se mantiene de forma inalterada. Sin embargo, en la concentración, que a partir de lo que ahora denominaremos **concentración crítica** y que corresponde al porcentaje de 7.5 % de praseodimio se comienza a poner de manifiesto la estructura del óxido de cinc. Como lo muestra la misma gráfica, se puede notar que al aumentar la concentración de praseodimio, la fase del óxido antes citado comienza a hacerse presente, sin ser predominante en el punto donde la emisión es la óptima, ahora bien ¿Qué consecuencias tiene esto? Eso es lo que discutiremos a continuación.

Partiendo del hecho evidente de que contamos con la fase del aluminato de cinc, podemos pensar lo siguiente: cuando agregamos concentraciones del ión dopante, es claro, que no toda esa cantidad se deposita, de hecho se deposita entre un 15 y 30 por ciento, justo como lo muestran los resultados de espectroscopia de energía de dispersión, es decir se incorpora una **proporción mínima**; de modo tal que al ir aumentando la concentración del ión dopante, también se va incrementando esa proporción mínima, correspondiente al porcentaje que teóricamente se añadió del ión dopante.

Respecto a los resultados de RX, el aluminato de cinc en su fase pura esta presenta la fase cúbica centrada en las caras. Al añadir concentraciones de 3 hasta 7.5 % de praseodimio, dicha fase se mantiene sin embargo al rebasar la **concentración crítica** comienza a mostrarse la fase del óxido de cinc. Como se explicó en la sección de Estructura Cristalina, dicha forma del material citado tiene en sus vértices a los átomos de Cinc, mientras que en sus interiores se encuentran tanto los átomos de Aluminio como los de Oxígeno. El radio atómico de cada uno de éstos elementos es de 142, 118 y 60 pm respectivamente; por otro lado tenemos que el radio atómico del praseodimio es de 244 pm entonces observando estos datos podemos decir que, al formarse inicialmente la estructura de aluminato de cinc

Capítulo 5. Resultados y discusión

en su forma pura tenemos de manera indiscutible la fase mencionada anteriormente, sin embargo, al incorporarse a la solución el ión dopante podemos ver, en el difractograma correspondiente Figura 5.12, que en una proporción pequeña de tal dopante la estructura no se ve modificada, sin embargo cuando la concentración aumenta (a partir de 10 % de Pr) la fase que se tenía inicialmente se modifica para dar lugar a la fase correspondiente del ZnO, esto se debe principalmente a que el ión entra de manera intersticial en la red, de manera tal que al aumentar la concentración del ión ópticamente activo, la red se va distorsionando. De modo tal que si tomamos las proporciones correspondientes a los radios atómicos encontramos los siguientes resultados: 1.71, 2.06 y 4.06 para el cinc, aluminio y oxígeno respectivamente, lo cual justifica una distorsión muy amplia de la red cristalina y que permite deducir que, al incrementarse la concentración de praseodimio, la red pasa de ser aluminato de cinc a óxido de cinc tal y como se muestra en los difractogramas de RX. Por otro lado, hay que recordar que el depósito se esta llevando a cabo a una temperatura determinada, de manera tal que, esa combinación de factores permite, energéticamente, la formación de la fase de ZnO que es la que aparece en los difractogramas a partir de las concentraciones superiores a 7.5 %, de manera tal que tenemos una coexistencia de dos fases y son esas fases las que contribuyen a las propiedades ópticas del material, de hecho eso explica el ancho de la curva que se ha obtenido experimentalmente en las mediciones de fotoluminiscencia.

Basados en la figura 5.21 realizaremos, la convolución para ajustar las longitudes de onda que permiten explicar el ensanchamiento del espectro luminiscente. Realizando, tal operación encontramos el siguiente resultado mostrado en la figura 5.22:

Capítulo 5. Resultados y discusión

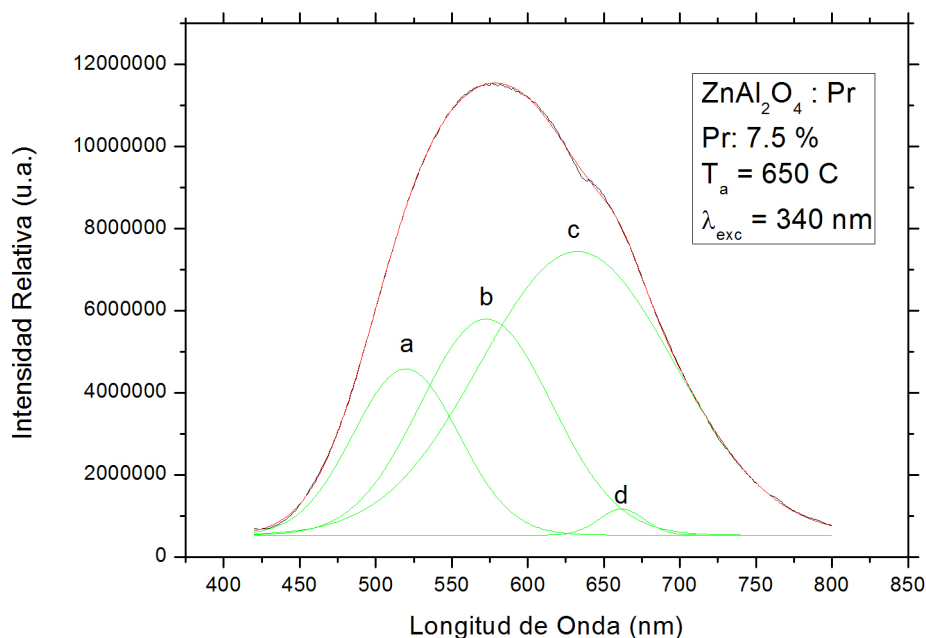


Figura 5.22: Ajuste mediante convolución del espectro fotoluminiscente del aluminato de cinc impurificado con 7.5 % de Pr.

De la gráfica anterior podemos realizar las siguientes observaciones: el promedio de los ajustes corresponden a la gráfica en rojo y esta asociado a la convolución de la curva, la cual tiene un óptimo de emisión en 576 nm que corresponde a un amarillo pálido y cuya transición electrónica viene dada por $^3\text{P}_1 + ^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$ [74] .

Al valor obtenido como máximo es el resultado de la deconvolución de la gráfica y que permite la suma de los valores de los máximos de las gaussianas centradas en 519 (a), 572 (b), 632 (c) y 661 (d) nm que respectivamente corresponden a las transiciones $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ [75], [76], [77] $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ [76], $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ [78] y $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ [75]. Podemos deducir que el fenómeno cooperativo es importante en éste desarrollo y es causa de los comportamientos estructurales del material a medida que aumenta la concentración de praseodimio en la solución.

Por otro lado, es de resaltar que dicho ajuste presenta un coeficiente de correlación $r^2 = 0.999900615$ lo cual demuestra que el ajuste realizado es óptimo en términos de los valores obtenidos y analizados anteriormente.

Capítulo 6

Conclusiones

Se estudiaron las propiedades estructurales y ópticas del aluminato de cinc en forma de polvos y de películas delgadas impurificadas con Pr^{3+} . La obtención de los polvos se realizó mediante la evaporación del solvente, mientras que las películas se obtuvieron mediante la técnica de rocío pirolítico. Se variaron las concentraciones de praseodimio en ambos casos.

Los difractogramas de los polvos obtenidos presentan ocho picos correspondientes a la fase gahnita del aluminato de cinc, además dichos polvos presentan un tamaño de grano de 15nm calculado vía la ecuación de Scherrer. Para los polvos obtuvimos que el máximo de intensidad cátodoluminiscente corresponde a 646 nm que esta asociado con la transición electrónica $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ que corresponde a un color rojizo. Notamos, además que el máximo de intensidad luminiscente se encuentra para una concentración de 0.5% de praseodimio y 14 kV. Las películas obtenidas presentan seis picos correspondientes a la fase de aluminato de cinc, dichas películas presentan un tamaño de grano de 35 nm; por otro lado, la envolvente de las gaussianas centradas en 519, 572, 632 y 661 nm nos da el máximo de intensidad cátodoluminiscente corresponde a 576 nm que está asociado a la transición electrónica $^3\text{P}_1 + ^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$ y que corresponde a un color amarillo pálido consecuencia de un fenómeno cooperativo. Los espectros de emisión son idénticos tanto Foto como en Cátodoluminiscencia.

Por otro lado es claro que la morfología de polvos difiere ampliamente del caso de las películas. Como consecuencia de la pulverización, lo que observamos de las micrografías, es que tenemos una gran cantidad de conglomerados

Capítulo 6. Conclusiones

cavernosos que no presentan ninguna regularidad mientras que en el caso de las películas notamos que se presentan estructuras tipo racimo, que se muestran distribuidas a lo largo de la micrografía. La razón de ésto último se debe a que las películas crecen sobre substrato de vidrio mientras que los polvos son triturados en un mortero. En ambos casos, polvos y películas, el aluminato de cinc presenta una estructura cúbica centrada en las caras con grupo espacial $Fd3m$. Además, en ambos casos las diversas concentraciones de Pr no modifican su morfología.

Se lograron caracterizar de manera estructural, superficial y sus propiedades ópticas de Aluminato de Cinc impurificadas con praseodimio que es un material que no se había estudiado anteriormente, lo cual garantiza su originalidad y su contribución hacia nuevos conocimientos.

Trabajo a Futuro

- Impurificar la matriz con iones de tierras raras no estudiados (Ce, Dy, etc).
- Impurificar la matriz con iones de metales de transición no estudiados.
- Complementar los análisis de éstos materiales empleando las técnicas de XPS, resonancia magnética nuclear, etc.
- Emplear otras técnicas para la obtención del material impurificado con ión Pr^{3+} y comparar con los resultados obtenidos.
- Mejorar la eficiencia óptica.
- Utilizar coactivadores y analizar la respuesta óptica en nuestro material con respecto de estos coactivadores.
- Variar la concentraciones de Pr^{3+} así como de los coactivadores para buscar obtener una emisión blanca.
- Buscar las aplicaciones directas de nuestros materiales a nivel industrial.

Trabajo a Futuro

Apéndice A

A continuación se presenta la deducción de los estados cuantizados del oscilador armónico.

La condición necesaria para que exista un movimiento armónico, es la presencia de una fuerza recuperadora que actúe llevando al sistema a su configuración de equilibrio cuando este está distorsionado; la inercia de las masas del sistema les obliga a sobrepasar el equilibrio, y el sistema oscilará indefinidamente si no hay ningún proceso de disipación.

En el caso particular de un movimiento armónico simple la fuerza recuperadora F sobre una partícula de masa m es lineal; esto es, F es proporcional al desplazamiento de la partícula de su posición de equilibrio, de manera que

$$F = -kx$$

A esta relación se le conoce normalmente como *Ley de Hooke*. De acuerdo con la segunda ley de movimiento $F = m\ddot{x}$, y así

$$m\ddot{x} = -kx \tag{6.1}$$

que toma la forma

$$\ddot{x} + \frac{k}{m}x = 0 \tag{6.2}$$

Existen diversos modos de expresar la solución de la ecuación (2), siendo conveniente tomar

$$x = A \cos(2\pi\nu t + \phi) \tag{6.3}$$

donde

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \tag{6.4}$$

Apéndice A

es la frecuencia de oscilación, A su amplitud y ϕ el ángulo de fase, es una constante que depende del valor de x en el tiempo $t=0$.

La importancia del oscilador armónico simple tanto en la Física Clásica como en la Física Moderna, no se debe a un comportamiento estricto de la *Ley de Hooke*, sino al hecho de que las fuerzas recuperadoras siguen esta ley para valores pequeños de x .

La energía potencial $V(x)$ que corresponde a una fuerza cumple la ley de Hooke, se puede hallar calculando el trabajo necesario para llevar una partícula desde $x=0$ a $x=x_0$ actuando contra la fuerza. El resultado es

$$V(x) = - \int_0^{x_0} F(x) dx = \frac{1}{2} kx^2 \quad (6.5)$$

Si la energía del oscilador es E , la partícula vibra entre $x=A$ y $x=-A$, donde E y A están relacionados mediante $E=\frac{1}{2}kA^2$.

Aún antes de hacer un cálculo detallado se puede anticipar tres modificaciones, debidas a la escala microscópica, a esta descripción clásica.

- Habrá un espectro discreto de energías, es decir, tendrá solo ciertos valores.
- La energía más baja no será $E=0$, sino un valor definido, $E=E_0$
- Habrá una cierta probabilidad de que la partícula pueda *atravesar* la barrera de potencial, esto es, salir de los límites A y $-A$.

La ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico para un potencial de la forma $V(x)=\frac{1}{2}kx^2$ es:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{m}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2}kx^2 \right) \psi = 0 \quad (6.6)$$

Para simplificar la ecuación (6) se introducen magnitudes adimensionales

$$y = 2\pi \sqrt{\frac{m\nu}{h}} x \quad (6.7)$$

y

$$\alpha = \frac{2E}{h\nu} \quad (6.8)$$

donde ν es la frecuencia de la oscilación dada por la ecuación (4). Al realizar estas sustituciones lo que esencialmente se ha hecho, es cambiar las unidades en que x y E estaban expresadas, a unas unidades más apropiadas, en este caso sin dimensiones. Con estas condiciones la ecuación de Schrödinger en función de y y α toma la forma

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} + (\alpha - y^2) \psi = 0 \quad (6.9)$$

Apéndice A

Para resolver la ecuación (7), empezamos encontrando una forma asintótica que debe tener ψ cuando $y \rightarrow \pm \infty$. Si cualquier función de onda f debe representar una partícula real localizada en el espacio, su valor debe aproximarse a cero a medida que y se aproxima a infinito de manera que si consideramos a $f(y)=\psi(y)$ tenemos entonces que $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2 dy$ sea una cantidad finita y no nula. Escribimos la ecuación (7) como

$$\frac{d^2\psi/dy^2}{(y^2 - \alpha)\psi} = 1 \quad (6.10)$$

cuando $y \rightarrow \infty$, $y^2 \gg \alpha$ y tenemos

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \frac{d^2\psi/dy^2}{y^2\psi} = 1 \quad (6.11)$$

Una función ψ_{∞} que satisface (11) es

$$\psi_{\infty} = e^{-\frac{y^2}{2}} \quad (6.12)$$

puesto que

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \frac{d^2\psi_{\infty}/dy^2}{y^2\psi} = \lim_{y \rightarrow \infty} (y^2 - 1) e^{-\frac{y^2}{2}} = y^2 e^{-\frac{y^2}{2}} \quad (6.13)$$

La ecuación (12) es la forma asintótica requerida de ψ .

Se puede ahora escribir

$$\psi = f(y)e^{-\frac{y^2}{2}} \quad (6.14)$$

donde $f(y)$ es una función de y que hay que hallar. Sustituyendo la función ψ de la ecuación (13) en (9) se obtiene

$$\frac{d^2f}{dy^2} - 2y\frac{df}{dy} + (\alpha - 1)f = 0 \quad (6.15)$$

que es la ecuación diferencial que cumple la función f . No es necesario averiguar el comportamiento de la función ψ cuando $y \rightarrow \infty$; solamente si $\psi \rightarrow 0$ cuando $y \rightarrow \infty$ puede ψ ser una función de onda físicamente aceptable. Debido a que $f(y)$ está multiplicada por $e^{-\frac{y^2}{2}}$, ψ cumplirá con la condición con tal que

$$\lim_{y \rightarrow \infty} f(y) \leq e^{\frac{y^2}{2}} \quad (6.16)$$

Un método adecuado para comparar el comportamiento asintótico de $f(y)$ y $e^{\frac{y^2}{2}}$ es expresar este último como una serie de potencias y examinar la razón entre los sucesivos coeficientes de cada una de las series a medida que $n \rightarrow \infty$. Si consideramos la fórmula de recursión

$$A_{n+2} = \frac{2n+1-\alpha}{(n+2)(n+1)} A_n \quad (6.17)$$

Apéndice A

resulta que tomando el límite se obtiene

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{A_{n+2}}{A_n} = \frac{2}{n} \quad (6.18)$$

Por otro lado

$$e^z = 1 + z + \frac{z^2}{2!} + \frac{z^3}{3!} + \dots \quad (6.19)$$

podemos expresar $e^{\frac{y^2}{2}}$ como una serie de potencias de la forma

$$e^{\frac{y^2}{2}} = 1 + \frac{y^2}{2} + \frac{y^4}{2^2 \cdot 2!} + \frac{y^6}{2^3 \cdot 3!} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^{\frac{n}{2}} \left(\frac{n}{2}\right)!} y^n = \sum_{n=0}^{\infty} B_n y^n \quad (6.20)$$

La razón entre los coeficientes sucesivos B_{n+2} y B_n da

$$\frac{B_{n+2}}{B_n} = \frac{1}{n+2} \quad (6.21)$$

En el límite cuando $n \rightarrow \infty$ esta razón se hace

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{B_{n+2}}{B_n} = \frac{1}{n} \quad (6.22)$$

Así los coeficientes sucesivos en las series de potencias de f disminuye en una forma más lenta que la serie de potencias de $e^{\frac{y^2}{2}}$, lo cual significa que $f(y)e^{\frac{y^2}{2}}$ no se anula cuando $y \rightarrow \infty$.

Hay un modo simple de resolver este dilema. Si la serie que representa f termina en un cierto valor de n , de manera que todos los coeficientes A_n son cero para los valores de n más alto que este, ψ tenderá a cero cuando $y \rightarrow \infty$ a causa del factor $e^{-\frac{y^2}{2}}$. En otras palabras, si f es un polinomio con un número finito de términos en lugar de una serie infinita, entonces es aceptable. De la fórmula de recurrencia (16) esta claro que si

$$\alpha = 2n + 1 \quad (6.23)$$

para cualquier valor de n , entonces $A_{n-2}=A_{n-4}=A_{n-6}=\dots=0$, que es lo que deseabamos.

La ecuación (22) solamente tiene en cuenta una secuencia de coeficientes, bien la secuencia de valores pares de n que parte de A_1 . Si n es par debe cumplirse que $A_1 = 0$ y solamente aparecen en el polinomio de potencias pares, mientras que si n es impar, debe cumplirse que $A_0=0$ y solamente aparecen las potencias impares.

La expresión (22) es la condición necesaria y suficiente para que la ecuación

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} - (y^2 - \alpha)\psi = 0 \quad (6.24)$$

Apéndice A

tenga soluciones que satisfagan las diversas exigencias que debe cumplir ψ de la definición de α ecuación (7) tenemos que

$$\alpha_n = \frac{2E}{h\nu} = 2n + 1 \quad (6.25)$$

o bien

$$E = (n + 1/2) h\nu \quad (6.26)$$

La energía de un oscilador armónico está por tanto, cuantizada en múltiplos de $h\nu$ donde ν es la frecuencia clásica de oscilación, y h es la constante de Planck. Los niveles de energía están aquí regularmente espaciados. Notemos que cuando $n = 0$

$$E_0 = 1/2 h\nu \quad (6.27)$$

que es el valor más bajo de la energía que puede tener el oscilador. Este valor se llama *energía de punto cero* porque a medida que la temperatura se aproxima a cero grados Kelvin, un oscilador armónico en equilibrio con su medio se aproximaría a una energía $E = E_0$ y no a $E = 0$.

Apéndice A

Apéndice B

Notación espectroscópica y teoría cuántica

El estado de un electrón en un átomo se caracteriza por tres números cuánticos n , m , l y un número cuántico de espín, s . El primer número cuántico (llamado también número cuántico principal) determina la distribución radial de la probabilidad de encontrar un electrón en ese radio y es el principal determinante de la energía del electrón.

El segundo número cuántico l , puede tomar cualquier valor entero desde cero hasta $n-1$ y determina el momento angular orbital el cual estrictamente es

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \cong l\hbar$$

El tercer número cuántico m , describe la orientación del momento angular con respecto a un campo externo y puede tomar cualquiera de los valores enteros $2l+1$ entre $-l$ y l . El número cuántico de espín s , se refiere al momento angular del espín del electrón mismo y es siempre $1/2$, pero puede tener diferentes direcciones con respecto al momento angular orbital, teniendo como consecuencia diferentes momentos angulares totales.

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

s	p	d	f	g	h	i
0	1	2	3	4	5	6

Apéndice B

Como un ejemplo de aplicación consideremos la configuración $1s^2 2s$ significa que hay dos electrones en la primera celda (o capa) con $n=l$, $l=0$ con sus espines en direcciones opuestas y un electrón en la segunda capa $n=2$, $l=0$.

Cada electrón en un átomo con muchos de ellos está en un *estado* diferente (tiene un conjunto diferente de números cuánticos). Este es el *Principio de Exclusión de Pauli*. Sin embargo, diferentes estados pueden tener la misma energía, en este caso los estados se denominan *degenerados*. Si se aplica un campo eléctrico externo, entonces los diferentes electrones tendrán diferentes componentes del momento angular a lo 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.

El momento angular total (J) de un átomo con varios electrones externos se obtiene sumando vectorialmente los momentos angulares individuales para dar el número cuántico total L (el cual debe ser entero) y luego sumando vectorialmente los espines electrónicos para dar un número cuántico S (el cual puede ser entero o semi-entero). Los valores L , S y J pueden ser desarrollados de varias maneras posibles por electrones con diferentes valores individuales de l y el conjunto de estados los cuales dan todos los mismos valores de L , S y J es conocido como la *multiplicidad* del término y es numéricamente igual a $2J+1$. Cada uno de esos $2J+1$ modos tiene una diferente orientación del vector de momento total el cual puede dar diferentes energías en presencia de un campo externo.

Los átomos multielectrónicos se describen por un símbolo utilizando letras mayúsculas tales como 4F_3 donde el superíndice 4 es el valor de $2S+1$, F representa al vector L de acuerdo con la secuencia

S	P	D	F	G	H	I
0	1	2	3	4	5	6

y el subíndice el valor de J . Debería notarse que hay $2S+1$ posibles configuraciones diferentes de los espines del electrón. Si $2S+1=1$, el término es llamado singlete, si $2S+1=2,3, \dots$ el término es llamado doblete, triplete, etc.

Apéndice B

Históricamente la notación anterior fue inventada para describir el caso donde el momento angular orbital se combina independientemente de los espines del electrón. L y S son constantes independientes, excepto que ellas deben combinarse para dar un valor constante de J , y esta situación es llamada inapropiadamente *acoplamiento L - S ó Russell-Saunders*. La misma notación es sin embargo, usada en el caso donde la órbita y el spín de un electrón particular interactúan. El momento angular total del átomo es constante y la suma de los valores individuales de J . Esto es llamado *el acoplamiento j - j*

Apéndice B

Bibliografía

- [1] H.W. Leverentz, *An introduction to luminescence of solids*, John Wiley and Sons inc., 1950.
- [2] J.Woods, *WideGap II-IV compounds for opto-electronic applications* Electronic material series,1. Chapman and Hall, London 1992 Edit by H.E.Ruda Cap XII.
- [3] Materials Science and Technology, *A comprehensive treatment, Processing of metals and alloys*, **vol.15**, editor K.A. Jackson,1996.
- [4] Materials Science and Technology, *A comprehensive treatment, Processing of metals and alloys*, **vol.16**, editor K.A. Jackson,1996.
- [5] Physics of thin films, *Contemporary Preparative Techniques*, Edited by Marice H. Francombe and John L. Voseen, edit. Academic Press., **vol.14**,1989.
- [6] A. Ortiz, C. Falcony, M. García y A. Sánchez, *J.Phys.D.*, 20 (1987) 670.
- [7] A. Ortiz, M. García and C. Falcony, *Thin Solid Films*, 207 (1991) 175.
- [8] C. Falcony, M. García, A. Ortiz and J.C. Alonso, *J.Appl.Phys*, 72 (1992) 1525.
- [9] Falcony, C., Ortiz, A., Dominguez,J.M., Farías, H.M., Cota-Araiza, L., and Soto,G., *J.Electrochem. Soc.*, Vol. 139, 273 (1992).
- [10] C. Falcony, M. García, A. Ortiz, O. Miranda, I. Grardilla, G. Soto, L. Cota-Arianza, M.H Farías and J.C. Alonso, *J.Electrochem Soc.* 141 (1994) 2860.
- [11] A. Ortiz, C. Falcony, J. Hernández A., M. García and J.C. Alonso, *Thin Solid Films*, 293 (1997) 103.

Bibliografía

- [12] Ramos Brito F, Tesis Profesional, *Caracterización de películas delgadas luminiscentes de óxido de aluminio con impurezas de Europio trivalente, preparadas por la Técnica de Rocío Pirolítico con generación neumática*.1998. Facultad de Ciencias, UNAM.
- [13] K.L. Chopra, R.C. Kainthla, D.K. Pandya, and A.P. Thakoor, *Physics of Thin Films*, vol. 12 (1982) 167. Edited by G. Hass, M.H. Framcombe and J.L. Vossen.
- [14] S. Mathur, M. Vieth, M. Hass, H. Shen, N. Lercef, and V. Huch, *J.Am.Ceram Soc.*, **84** (9) 1921 (2001)
- [15] S.K. Sampath, D.G Kanhere and Ravindra, *J. Phys. Condens. Matter***11** (1999) 3635.
- [16] A.K. Adak, A. Pathak, P. Pramanik, *Journal of Materials Science Letters* **17** (1998) 559.
- [17] W. Strek, P. Dern, A. Bednarkiewics, M. Zawadki, J. Wrzyszc, *Journal of Alloys and Compounds*, **300/301** (2000) 456.
- [18] M. García-Hipólito, C.D. Hernández-Pérez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, J.Guzmán-Mendoza, C. Falcony, *Optical Materials*, **22** (2003)345.
- [19] Rare Earths, *Spectroscopic properties of triply ionized lanthanides in transparent host crystals*, C.A.Morrison and R.P. Leavitt. Editorial Complutense, primera edición 1998. Capítulo 46.
- [20] Rare Earths, *Chemistry and Physics of R-actived phosphors*, G. Blasse. Editorial Complutense, primera edición 1998. Capítulo 34.
- [21] H. Matsui, C.N. Xu and H. Tateyama, *Appl. Phys Lett*, **78** (2001) 1068.
- [22] M. Zawadski, J. Wrzyszc, W. Strek and D. Hreaniak, *Journal of Alloy and Compounds*, **323/324**
- [23] G.A. Hirata, J. McKittrick, M. Ávalos-Borja, J.M. Siqueros and D. Devlin, *Appl. Surface Science*, **113/114** (1997) 509.
- [24] F. Ramos-Brito, M. García-Hipólito, R. Martínez-Martínez, E. Martínez-Sánchez and C. Falcony, *J.Phys. D: Appl. Phys.*, **37** (2004) L13-L16.
- [25] G. Blandenet, M. Court and Y. Lagarde, *Thin Solid Films*, **77** (1981) 81-90.
- [26] J.W.S. Rayleigh. *The theory of sound*, 2. Dover Publications, New York, p.344 (1945).

Bibliografia

- [27] R.J. Lang, *J. Acoust. Soc. Am.*, **34**, 156 (1964).
- [28] E. L. Gershenzont & O.K. Eknadosyants. *Sov. Phys Acous*, **10**, 156 (1964).
- [29] M. Langlet and J.C. Joubert in *Chemistry of Advance Materials*, Edited by C.N.R Rao, Blackwell Science, Oxford, England, 1993, p.55.
- [30] P.J. Goodhew and F.J. Humphreys, *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis Ltd., England 1988.
- [31] D.R. Beaman and J.A. Isasi, *Electron Beam Microanalysis*, SPT 506, ASTM, 1972, USA.
- [32] R.E. Ferrell and G.G. Paulson, *Energy Dispersive Analysis of X - Ray Spectra Generated in the SEM*, Orteg Inc., 1973, USA.
- [33] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P.E. Echln, D.C. Joy, C. Fiori, *Scanning Electron Microscopy and X - Ray Microanalysis*, Plenum Press, 1981, New York.
- [34] D.R. Vij (Ed.), *Luminescence of solids*, Plenum, New York, 1998.
- [35] D. Curie, *Luminescence Cristalline*, Dunod, Paris, 1960.
- [36] P.V. Pavlov, A.F. Jojlov, *Física del estado sólido*, Editorial MIR, 1987.
- [37] C.M. De Mello Doneg, A. Meijerink, G. Blasse, *J.Lumines.*, **62**, 189 (1994)
- [38] B. Henderson, G.F. Imbush, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Claredon Press, Oxford, 1989.
- [39] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [40] J. García Solé, L.E. Baus, D. Jaque, *An introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley and Sons, Ltd, 2005.
- [41] B.G. Yacobi, D.B. Holt, *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*, Plenum Press, New York, 1990.
- [42] T. Hase, T. Kano, E. Nakasawa, H. Yamamoto, *Phosphors Materials for Cathode- Ray Tubes*, in: *Advance in Electronics Physics*, **vol. 79**. Academic Press, (1990)217.
- [43] W. Ehrenberg, J. Franks, *Ptoc. Phys. Soc.* **B66** (1953) 1057.
- [44] R. Shimizu, k. Murata, *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 387.

Bibliografia

- [45] H.A. Bethe *Ann. Phys.* **5**, (1930) 325.
- [46] W. Van Roosbroeck, *Phys. Rev.* **139A**, (1965) 1702.
- [47] D.J. Robbins, *J. Electrochem. Soc.* **127**, (1980) 2694.
- [48] V.D. Meller, F.C. Palilla, *J. Electrochem.* **116**, (1969) 535.
- [49] B. Kazan, *Displays*, April, (1985) 85.
- [50] E.B. Sveshnikova, N.T. Timofeev, *Opt. Spektroskopya* **48** (1980) 503.
- [51] H.Dornauf, J.Heber, *J.Lumin* **20** (1979) 271.
- [52] V.P. Dotsenko, N.P. Efryushina, I.V. Berezovskaya, *Opt. Spektroskopya* **79** (1995) 105.
- [53] W. Strek, J. Legendziewicz, E. Lukowiak, K. Maruszewski, J. Sokolnicki, A.A. Boiko, M. Borzechowska, *Spectrochim. Acta A* **A54** (1998) 2215.
- [54] A. Kaminskii, *Crystalline Lasers*, CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [55] J.S. Chivian, W.E. Case, D.D. Eden, *Appl. Phys. Lett.* **35** (2)(1979) 124.
- [56] M.E. Koch, A.W. Kueny, W.E. Case, *Appl. Phys. Lett.* **56** (12)(1990) 1083.
- [57] W.W. Piper, J.A. deLuca, F.S. Ham, *J.Lumin.* **8** (1974) 344.
- [58] C. Dujardin, C. Pedrini, J.C. Gcon, A.G. Petrosyan, A.N. Belsky, A. Vasilev, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 5229.
- [59] A.J. Wojtowicz, W. Drozdowski, D. Wisniewki, J. L. Lefaucheur, Z. Galazka, Z. Gou, T. Lukasiewicz, J. Kisielewski, *Opt. Mater* **28** (2006) 85.
- [60] J. Enrlich, P.F. Moulton, R.M. Osgood Jr., *Opt. Lett* **4** (1979) 117.
- [61] M.Nikl, *Phys.Stat.Sol.(a)* **178** (2000) 595.
- [62] P.Dorenbos, *J.Lumin* **91** (2000) 91.
- [63] S.P. Chernov, L.I. Devyatkov, O.N, A.A. Kaminskii, V.V, Mikhailin, S.N. Rudnev, T.V. Uvarova, *Phys. Status Solidi (a)*, **88** (1985)K 169.

Bibliografía

- [64] M.J. Weber, *Solid State Commun*, **12** (1973)741.
- [65] F.You, S. Huang, C.Meng, D. Wang, J. Xu, Y. Huang, G. Zhang, *J. Lumin*, 122-123 (2007) 58.
- [66] J.C. Gâcon, K.Horchani, A.Jouini, C.Dujardin, I. Kamenskikh, *Opt. Mater.* **28** (2006) 14.
- [67] P.Boutinaud, R. Mahiou, E. Cavalli, M. Bettinelli, *J.Limin.* **122-123** (2007) 430.
- [68] F. Ramos-Brito, C. Alejo-Armenta, M. García-Hipólito, E. Camarillo, J. Hernández A, H. Murrieta S, C. Falcony, *Opt.Mater.* (2008), Volume 30, Issue 12, August 2008, Pages 1840–1847.
- [69] P.Boutinaud, R.Mahioua, E. Cavallib, M.Bettinellc, *Opt.Mater.* (2007), Volumes 122–123, January–April 2007, Pages 430–433.
- [70] I. Soklska, S. Kück, *Chem. Phys.* **270** (2001) 355.
- [71] L. Vegard and A. Borlaug, Avh. Nor. Vidensk.- Akad. Oslo, Mat.-Naturvidensk. KI., volume No, page 5 (1943)
- [72] L. Ozawa, *Cathodoluminescence: Theory and applications* Kodansha, Ltd. Tokio, Japan and VCH publishers, New York, USA, 1990, Chap 2.
- [73] B. Cheng, S. Qo, H.Zhou, Z. Wang. *Nanotechnology*, 17 (2006) 2982.
- [74] F.Ramos-Brito, C. Alejo-Armenta, C. Alejo-Armenta, M. García-Hipólito, E. Camarillo, J. Hernández A, H. Murrieta S, C. Falcony, *et al Opt. Mater.*, 30 (2008) 1840-1847.
- [75] F.Ramos-Brito, H.Murrieta *et al*, Photoluminescent doped zirconia powders, *J.Phys. D: Appli. Phys.* **39** (2006) 2079-2083.
- [76] F. Ramos-Brito, M. García-Hipólito *et al*, Characterization of luminescent praseodymium-doped ZrO₂ coatings deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Phy. D: Appl. Phys.* **40** (2007) 6718-6724.
- [77] J. Lian, X. Sun, J. Li, X. Li., Synthesis, characterization and photoluminescence properties of (Gd_{0.99}, Pr_{0.01})₂O₃ sub-microphosphor by homogeneous precipitation method, *Opt.Mater.* **33** (2011) 596-600.
- [78] S. Zhuo, M. Shao, L. Cheng, R. Que, D. Ma and S. Lee., Superface-enhanced fluorescence of praseodymium ions (Pr³⁺) on silver/silicon nanostructure., *Applied Physics letters* **96**, 103108 (2010).

Bibliografía

- [79] C.D. Hernández-Pérez, M. García-Hipólito, M.A. Álvarez-Pérez, O. Álvarez-Fregoso, F. Ramos-Brito and C. Falcony., Luminescent characteristics of praseodymium-doped zinc aluminate powders., *Phy. Stat. Solidi A* No.2 417-422 (2010).
- [80] N.J. van der Lagg, M.D. Snel, P.C.M.M. Magusin, G. de With., Structural, elastic, thermophysical and dielectric properties of zinc aluminate (ZnAl_2O_4)., *Journal of the European Ceramic Society* 24(2004) 2417-2424.
- [81] H.St.C., O'Neill and Dollase, Crystal structures and cation distributions in simple spinels from powder XRD structural refinements: MgCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , Fe_3O_4 and the temperature dependence of the cation distribution in ZnAl_2O_4 ., *Phys. Chem. Minerals* (1994) 20 : 541-555.

Luminescent characteristics of praseodymium-doped zinc aluminate powders

C. D. Hernández-Pérez¹, M. García-Hipólito¹, M. A. Álvarez-Pérez², O. Álvarez-Fregoso^{*,1}, F. Ramos-Brito³, and C. Falcony⁴

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70-360 Coyoacán, 04510 México, DF, Mexico

² Facultad de Odontología, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70-360 Coyoacán, 04510 México, DF, México

³ Laboratorio de Materiales Optoelectrónicos, DIDE, Centro de Ciencias de Sinaloa, Av. De las Américas No. 2771 Nte. Col. Villa Universidad, Culiacán, Sinaloa, 80010 México, C.P., Mexico

⁴ Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Física, PO Box 14-7400, 7000 México, DF, Mexico

Received 5 March 2009, revised 26 September 2009, accepted 30 September 2009

Published online 17 November 2009

PACS 61.05.cp, 68.37.Hk, 78.55.Hx, 78.60.Hk, 81.15.Rs

* Corresponding author: e-mail oaf@servidor.unam.mx, Phone: 0155 56224649, Fax: 0155 56161371

In this research, we report the cathodoluminescence (CL) and preliminary photoluminescence (PL) properties of praseodymium-doped zinc aluminate powders. $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Pr}$ powders were synthesized by a very simple chemical process. X-ray diffraction spectra indicated a cubic spinel crystalline structure with an average crystallite size of 15 nm. CL properties of the powders were studied as a function of the praseodymium concentration and electron-accelerating potential. In this case, all the cathodoluminescent emission spectra showed main peaks located at 494, 535, 611, 646, and 733 nm, which were

associated to the electronic transitions $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$, and $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$ of the Pr^{3+} ions, respectively. A quenching of the CL, with increasing doping concentration, was observed. Also, an increment on cathodoluminescent emission intensity was observed as the accelerating voltage increased. The PL emission spectrum showed similar characteristics to those of the CL spectra. The chemical composition of the powders, as determined by energy dispersive spectroscopy, is also reported. In addition, the surface morphology characteristics of the powders are shown.

© 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction In recent years, the studies on luminescent materials have gained more and more attention. Some types of materials that are important for this phenomenon are spinel structures. These materials comprise a very large group of structurally related compounds [1–4], many of them are of considerable technological or geological importance [5]. Spinel structures exhibit a wide range of electronic and magnetic properties [4]. The normal spinel is a typical example of a material with the general formula $(\text{X})[\text{Y}]_2\text{O}_4$, where X and Y are divalent and trivalent ions, respectively, and the () and [] refer to the 8 tetrahedrally coordinated A sites and 16 octahedrally coordinated B sites, respectively, within the cubic cell. This material shows a close-packed face centered cubic structure with $Fd\bar{3}m$ space group symmetry [3] with wide bandgaps >3.5 eV. In particular, ZnAl_2O_4 presents a bandgap of 3.8 eV [6], which

makes it transparent for light possessing wavelengths >320 nm [7], these characteristics allow it to be used as a host lattice for applications in thin-film electroluminescent displays [8], mechanical–optical stress sensors, and stressing imaging device [9]. On the other hand, this material has good catalytic properties such as cracking, dehydration, and dehydrogenation [10–12]. The spinel zinc aluminates have been widely used as ceramic, electronic materials in the chemical and petrochemical industries [13, 14], and more recently as transparent conductors. A few years ago, there was marked interest in the development of rare-earth (RE)-doped oxide-based phosphors for field emission displays (FEDs) because of their excellent chemical stability under electron bombardment, their relative high emission intensity, and their color-rendering index properties. Some attention has been paid to the luminescence properties of

ZnAl_2O_4 -gahnite face-centered cubic with spatial group $Fd3m$ crystalline phase (ICCD Card File No. 065-3104). The presence of a crystalline ZnO trace is observed too, and it is evidenced from the low-intensity XRD peaks centered at 35° and 62° . The sharp profiles of the XRD peaks make evident the recrystallization and the consequent grain-growth process experienced by the material as a result of the annealing treatment. The calculated lattice parameter: $a = 8.0534 \pm 0.03 \text{ \AA}$, for cubic spinel phase in the samples annealed at 600°C , is in good concordance with the reported value $a = 8.087 \text{ \AA}$. XRD patterns show peaks centered approximately at 32° , 37° , 42° , 45° , 49° , 56° , 60° , and 66° (2θ), that correspond to the diffracting planes: (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 1 3), (4 2 2), (5 1 1), and (4 4 0), respectively. A crystalline size average value of 15 nm was obtained by the Scherrer formula over (2 2 0) and (3 1 1) peaks.

Table 1 shows the EDS measurements for $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$ powders. This table summarizes the relative chemical content of oxygen, zinc, aluminum, and praseodymium present in the final powders as a function of the relative content of $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ into its corresponding precursor mixture. The $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ relative content values were 0, 0.5, 1, 3, 5, and 10 at.%. A reduction in the relative content of aluminum was observed with a slight increase in the relative contents of oxygen and praseodymium, when the $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ value increases. Under these conditions, the relative content of zinc stays practically constant. According to these results, the praseodymium ions probably substitute the aluminum ions in the host lattice.

Figure 2 shows SEM micrographs of representative undoped and doped ZnAl_2O_4 powders. Specifically, Fig. 2a–c shows the morphology of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ (0.00 at.%), $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ (0.35 at.%), and $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ (2.15 at.%) powders, respectively. All SEM images show the irregular agglomeration adopted by the particles that form the powders. These agglomerates show a wide variety of forms and sizes, in general, all present sharp edges and sizes higher than $50 \mu\text{m}$, which are mainly due to the grinding process.

Figure 3 shows the behavior of the CL measurements on $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$ powders as a function of doping concentration. The accelerating voltage of the electron beam was

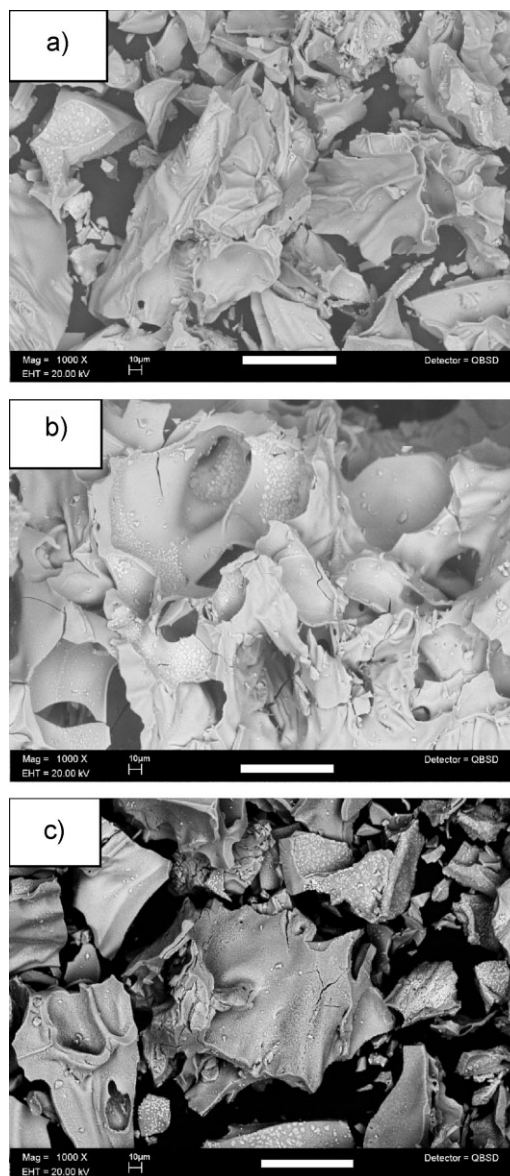


Figure 2 SEM micrographs for the surface morphologies of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ powders: (a) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ (0 at.%), (b) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ (0.35 at.%), and (c) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ (2.15 at.%). The white bars represent $50 \mu\text{m}$.

Table 1 Atomic percent of the oxygen, zinc, aluminum, and praseodymium in the praseodymium-doped ZnAl_2O_4 powders as measured by EDS for different $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ concentrations in the start mixture. In this case, the annealing temperature was 600°C .

$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ (at.%)	oxygen	zinc	aluminum	praseodymium
0	56.51	15.14	28.35	00.00
0.5	57.12	15.31	27.34	00.23
1	57.91	15.03	26.71	00.35
3	58.87	14.51	25.76	00.86
5	59.12	14.72	24.93	01.23
10	59.82	13.67	24.36	02.15

14 kV. The resulted emission spectra exhibit some dominant bands centered at 494, 535, 611, 646, and 733 nm, which are associated to the electronic transitions $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$, and $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$ of the Pr^{3+} ion, respectively. The strongest peak emission occurs at 646 nm. In fact, as the Pr^{3+} concentration increases the CL intensity also increases, but for doping concentration values higher than 0.35 at.% (as measured by EDS) a quenching effect is observed. The probable migration of the excitation by resonant energy transfer between the RE activators can be so efficient that it may carry the energy to a distant ion killer existing at some point of the luminescent material decreasing their emission intensity. Furthermore, aggregation of doping

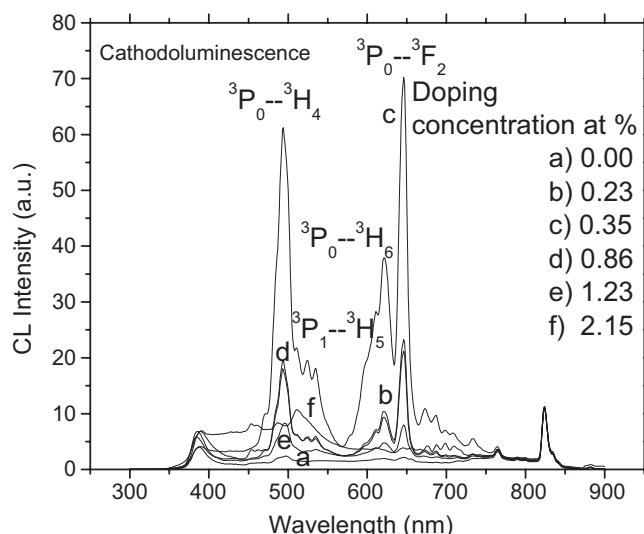


Figure 3 CL spectra for $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ powders at different doping concentrations under 14 kV electron-accelerating voltage. $T_a = 600^\circ\text{C}$ annealed for 14 h.

activators at high concentrations may change some activators to quenchers and induce a related concentration quenching effect [34].

Figure 4 presents the CL measurements on the $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$ (0.35 at.%) powder making variations in the electron-accelerating voltage. The measurements were obtained under steady-state excitation. The accelerating voltage was varied in the range from 4 to 14 kV. The shape of the emission spectra remains unaffected by the electron-accelerating voltage effect. All spectra show the same five main bands associated to trivalent praseodymium ions as was mentioned above. However, the overall emission intensity is larger for higher electron-accelerating voltage, showing no saturation effect in the voltage range studied.

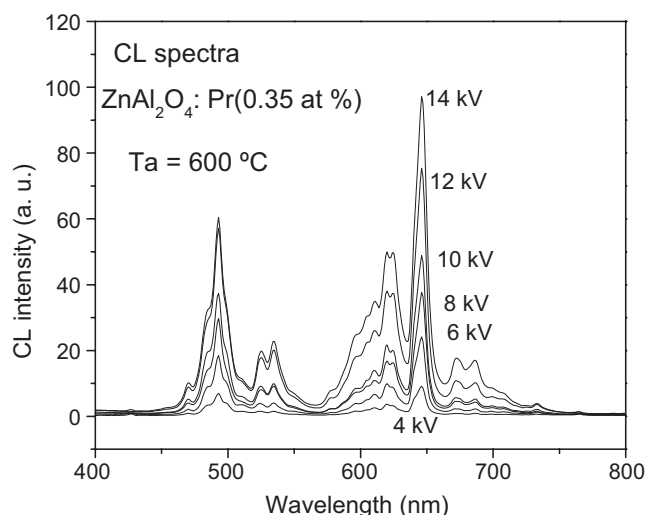


Figure 4 Behavior of CL emission intensity for $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ (0.35 at.%) powders synthesized at $T_a = 600^\circ\text{C}$, for 14 h, as a function of the electron-accelerating voltage.

In CL spectroscopy, incident electrons interact with specimen atoms and are significantly scattered by them (rather than penetrating the sample in a linear fashion). Electrons that penetrate the sample can eject bound electrons, generating secondary electrons, or excite a valence electron to the conduction band, creating electron-hole pairs [35]. The quantity of secondary electrons and/or electron-hole pairs produced by an incident electron depends on its energy and the nature of the sample. The recombination of electron-hole pairs can produce photon emission. Therefore, as the electron-accelerating voltage increases, the penetrating electrons can produce more electron-hole pairs, due to the interaction with a larger volume of the luminescent material, to result in an increase of the CL intensity. Also, the production of secondary electrons is important to the CL-generation process, since they can generate electron-hole pairs along the entire electron zigzag path during its energy dissipation, which may be many micrometers in length [36]. The CL orange-reddish emissions could also be appreciated with the naked eye in normal room light, through the window of the CL chamber. The above-mentioned observation is a rough indication of the strength of the CL emissions.

Figure 5 shows the excitation spectrum for the $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$ (0.35 at.%) powder at a monitored wavelength of 646 nm. There is a marked wide band centered at 257 nm and small peaks centered at 300, 322, 363, 382, and 395 nm. The broad band peaked at 257 nm may originate from the absorption of the matrix, namely, the band-to-band electronic transition of AlO_6 anion groups in the host lattice (ZnAl_2O_4), similar behavior has been observed in $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ [37]. Probably, the small peaks centered at 300, 322, 363, 382, and 395 nm arise from the charge-transfer transition (CT) from coordination anions (O^{2-}) to the RE ions (Pr) or from the $4f^2 \rightarrow 4f5d$ transition of Pr^{3+} ion. Further experiments are now underway to give definitive assignments to these excitation bands.

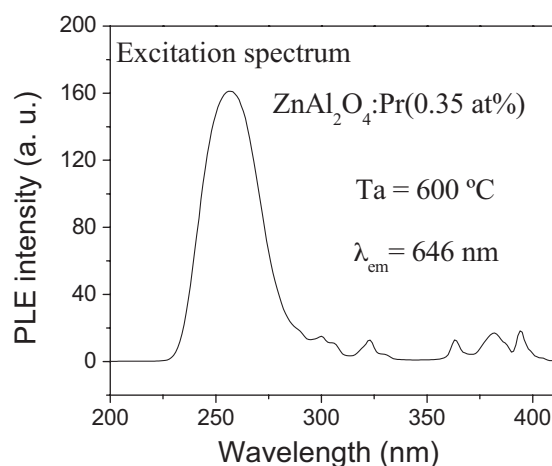


Figure 5 Excitation spectrum for $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ (0.35 at.%) powders synthesized at 600°C for 14 h ($\lambda_{\text{em}} = 646\text{ nm}$).

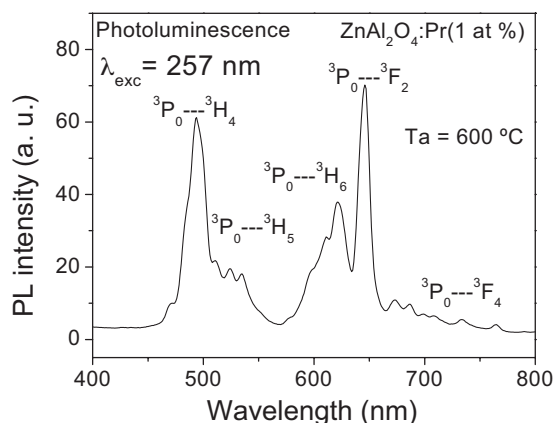


Figure 6 PL emission spectrum for $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ (0.35 at.%) powders synthesized at 600 °C for 14 h ($\lambda_{\text{exc}} = 257$ nm).

The higher PL emission intensity under 257 nm excitation indicates more efficient energy transfer from the aluminate group toward the Pr^{3+} ions into the matrix. The CT transitions are present in RE ions, such as Eu^{3+} and Sm^{3+} , which are likely to be reduced. Furthermore, for trivalent RE ions having a clear tendency to become tetravalent, such as Pr^{3+} and Tb^{3+} , the $4f \rightarrow 5d$ absorption band in the ultraviolet (UV) region is often observed [38]. Radiation with 257 nm wavelength was used to excite these powders.

Figure 6 shows the PL emission spectrum. The characteristics of this spectrum are very similar to those obtained for the CL measurements. An orange-reddish PL emission could easily be appreciated with the naked eye in normal room light, from $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}$ samples when excited with a 4 W UV-mercury lamp (254 nm), which gives an idea, if not quantitatively at least qualitatively, of the strength of the PL emission.

4 Conclusions Intense visible reddish CL and PL emissions from praseodymium-doped ZnAl_2O_4 powders, synthesized by a simple chemical process, have been observed. XRD analysis on these powders showed that polycrystalline cubic phase of the ZnAl_2O_4 (gahnite) and small traces of crystalline ZnO are present in the powder. Using the Scherrer formula, an average crystallite size of 15 nm was estimated. The CL emission of the studied powders showed the characteristic peaks associated to intra-4f-shell transitions of Pr^{3+} ions. A CL emission intensity quenching was induced by increasing the doping concentration above its optimum value (0.35 at.%, as measured by EDS). Also, a continuous increase of the CL emission intensity was observed, as the electron-accelerating voltage increased. PL emission spectrum (excited by a wavelength of 257 nm) showed similar luminescent characteristics as compared to CL emission spectra. Therefore, this material could be a good candidate to be used in both applications involving photon- or electron-beam excitations.

Once again, it was confirmed that zinc aluminate is an efficient host lattice for RE ions as active centers to generate strong CL and PL luminescent emissions. Finally, it should

be stressed that there are no reports in the literature, to the best of our knowledge, about the CL and PL characteristics of orange-reddish-emitting praseodymium-doped zinc aluminate powders.

Acknowledgements The authors thank L. Baños for XRD measurements and O. Novelo for SEM and EDS measurements. The technical support from M. Guerrero, Z. Rivera, and R. Reyes is also grateful. This research was supported by funds from DGAPA-PAPIIT-UNAM, project IN200808 to MAPP.

References

- [1] E. J. Verwey and E. L. Heilmann, *J. Chem. Phys.* **15**, 174 (1947).
- [2] E. W. Gorter, *Philips Res.* **9**, 295 (1954).
- [3] R. J. Hill, J. R. Criag, and G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.* **4**, 317 (1979).
- [4] R. E. Vandenberghe and E. deGrave, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 3, edited by G. J. Long, and F. Grandjean (Plenum Press, New York, 1989), p. 59.
- [5] D. L. Anderson, *Science* **223**, 347 (1984).
- [6] S. K. Sampath, D. G. Kanhere, and R. Pandey, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 3635 (1999).
- [7] S. Mathur, M. Veth, M. Hass, H. Shen, N. Lecerf, V. Huch, S. Hufner, R. Haberkorn, H. P. Beck, and M. Jilaib, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 1921 (2001).
- [8] G. Mueller, *Electroluminescence II, Semiconductors and Semimetals*, Vol. 65 (Academic Press, San Diego, 2000).
- [9] H. Matsui, C.-N. Xu, and H. Tateyama, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1068 (2001).
- [10] S. K. Sampath and J. F. Cordano, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 649 (1988).
- [11] W. S. Hong, L. C. De Jonghe, X. Yang, and M. N. Rahaman, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 3217 (1995).
- [12] A. K. Adak, A. Pathak, and P. Pramanik, *J. Mater. Sci. Lett.* **17**, 559 (1998).
- [13] T. El-Nabarawy, A. A. Attia, and M. N. Alaya, *Mater. Lett.* **24**, 319 (1995).
- [14] B. S. Girgis, A. M. Youssef, and M. N. Alaya, *Surf. Technol.* **10**, 105 (1980).
- [15] J. F. Suyver, P. G. Kik, T. Kimura, A. Polman, G. Franzo, and S. Coffa, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **148**, 497 (1999).
- [16] H. J. Lozykowski, W. M. Jadwisieniczak, and I. Brown, *J. Appl. Phys.* **88**(1), 201 (2000).
- [17] G. J. Kutcher, C. Burman, and R. Mohan, *Int. J. Rat. Oncol., Biol. Phys.* **20**, 127 (1991).
- [18] F. M. Khan, *The Physics of Radiation Therapy* (Williams and Wilkins, London, 1984).
- [19] C. K. Bomford, *Text Book of Radiotherapy*, 5th edition (Churchill Livingstone Medical Division of Longman Group, Elsevier Science Ltd., Edinburgh, United Kingdom, 1993).
- [20] S. Koti, K. R. Reddy, V. G. Kakani, and D. Zhao, *J. Exp. Bot.* **56**(412), 725 (2005).
- [21] G. A. Cardarelli, S. N. Rao, and D. Cail, *Med. Phys.* **18**(2), 282 (1991).
- [22] P. A. Tanner, C. S. K. Mak, and M. D. Faucher, *Chem. Phys. Lett.* **343**, 309 (2001).
- [23] E. Martínez-Sánchez, M. García-Hipólito, J. Guzmán, F. Ramos-Brito, J. Santoyo-Salazar, R. Martínez-Martínez, O.

- Alvarez-Fregoso, M. Ramos-Cortés, J. Mendez-Delgado, and C. Falcony, *Phys. Status Solidi A* **202**, 102 (2005).
- [24] W. Strek, P. Deren, A. Bednarkiewicz, M. Zawadzki, and J. Wrzyszc, *J. Alloys Compd.* **300/301**, 456 (2000).
- [25] M. Zawadzki, J. Wrzyszc, W. Strek, and D. Hreniak, *J. Alloys Compd.* **323/324**, 279 (2001).
- [26] M. García-Hipólito, A. Corona-Ocampo, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, J. Guzmán-Mendoza, and C. Falcony, *Phys. Status Solidi A* **201**, 72 (2004).
- [27] M. García-Hipólito, C. D. Hernández-Pérez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, J. Guzmán-Mendoza, and C. Falcony, *Opt. Mater.* **22**, 345 (2003).
- [28] Z. Lou and J. Hao, *Thin Solid Films* **450**, 334 (2004).
- [29] S. F. Wang, F. Gu, M. K. Mü, X. F. Cheng, W. G. Zou, G. J. Wang, S. M. Wang, and Y. Y. Zhou, *J. Alloys Compd.* **394**, 255 (2005).
- [30] C. C. Yang, S. Y. Chen, and S. Y. Cheng, *Powder Technol.* **148**, 3 (2004).
- [31] J. C. Gâcon, K. Horchani, A. Jouini, C. Dujardin, and I. Kamenskikh, *Opt. Mater.* **28**, 14 (2006).
- [32] S. P. Chernov, L. I. Devyatkov, O. N. Ivanova, A. A. Kaminskii, V. V. Mikhailin, S. N. Rudnev, and T. V. Uvarova, *Phys. Status Solidi A* **88**, K 169 (1985).
- [33] M. García-Hipólito, J. Guzmán-Mendoza, E. Martínez, O. Alvarez-Fregoso, and C. Falcony, *Phys. Status Solidi A* **201**(7), 1510 (2004).
- [34] T. Hase, T. Kano, E. Nakasawa, and H. Yamamoto, *Phosphor Materials for Cathode-Ray Tubes*, in: *Advances in Electronics and Electron Physics*, Vol. 79, edited by P. W. Hawkes (Academic Press, New York, 1990), p. 271.
- [35] L. Ozawa, *Cathodoluminescence: Theory and Applications* (Kodansha, Ltd., Tokyo, Japan and VCH Publishers, New York, USA, 1990), chap. 2.
- [36] S. Myhajlenko, *Luminescence of Solids*, edited by D. R. Vij (Plenum Press, New York, 1998), chap. 4.
- [37] B. Cheng, S. Qo, H. Zhou, and Z. Wang, *Nanotechnology* **17**, 2982 (2006).
- [38] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer, Berlin, 1994), pp. 27–28.