



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN
COMUNICACIÓN ÓPTICA



Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

**“Caracterización estructural, morfológica, de
composición elemental y óptica de películas de Y_xO_z : Mn,
Cl depositadas por la técnica de Rocío Pirolítico”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA

Macrina Calixto Rodríguez

ASESORES: Dr. Víctor Hugo Méndez García
Dr. Manuel García Hipólito

SAN LUIS POTOSI, S. L. P. NOVIEMBRE 16, 2005.



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN
COMUNICACIÓN ÓPTICA



Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

TITULO:

**“Caracterización estructural, morfológica, de
composición elemental y óptica de películas de Y_xO_z : Mn,
Cl depositadas por la técnica de Rocío Pirolítico”**

NOMBRE DE LA ESTUDIANTE:

FIS. MACRINA CALIXTO RODRIGUEZ

COMITÉ QUE ACEPTA ESTA TESIS:

Dr. Víctor Hugo Méndez García

Dr. Manuel García Hipólito

Dr. Alfonso Lastras Martínez

Dr. Francisco J. de Anda Salazar

Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez

Se muestran cuatro firmas manuscritas sobre líneas horizontales, correspondientes a los miembros del comité de tesis mencionados a la izquierda.

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P. NOVIEMBRE 16, 2005.

Dedicatoria

Dedico este trabajo con mucho amor a mi esposo José Antonio **y a mi hija** Giselle Alejandra.

A mis papás Salvador Calixto **y** Petra Rodríguez **por su cariño y apoyo incondicional.**

A mis hermanos y familias: Roberto y Triny, Ma. Del Carmen y Genaro, Ma. Estela y Carlos, Manuela y José, Norma, Octavio, y Oscar **por el cariño que me han dado siempre.**

A todos mis sobrinos.

A mis compañeros y amigos: Andrea Navarro, Gerardo Hernández, Victor Hugo Compean, Alfredo Jiménez, Isaac Muñoz y Carlos Almaguer **por brindarme su amistad.**

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y al Instituto de Investigación en comunicación Óptica (IICO) por el apoyo económico proporcionado durante mis estudios de maestría.

Al Dr. Víctor Hugo Méndez García por la gran ayuda y disposición que siempre me brindó durante el desarrollo de este trabajo y por su amistad.

De manera muy especial agradezco al Dr. Manuel García Hipólito, del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM)-UNAM, por su excelente dirección en el desarrollo de este trabajo, por su apoyo ilimitado y por su amistad.

Agradezco al Dr. Ciro Falcony Guajardo, del CINVESTAV-IPN, con sede en el D.F, por permitir el uso de sus instalaciones y equipos empleados en la caracterización luminiscente (fotoluminiscencia y catodoluminiscencia) de los materiales motivo de esta tesis.

A la Ing. Química Leticia Baños, del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM)-UNAM, por su apoyo en las mediciones de difracción con rayos-X.

Al Dr. José Guzmán Mendoza, del IIM-UNAM, por su gran ayuda en las mediciones de EDS y Microscopia Electrónica de Barrido.

A los ingenieros, Juan García Coronel y Marcela Guerrero Cruz (CINVESTAV-IPN) por su apoyo técnico.

Resumen

Mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, se han preparado películas de óxido de itrio activadas con iones de manganeso. Las películas tienen un espesor aproximado de 5 micrones y fueron depositadas sobre sustratos de aluminio en un rango de temperaturas de 250 °C a 500 °C, con un contenido de Mn variando entre el 0% y el 20% en la solución inicial. Se ha determinado la estructura cristalina del material obtenido empleando difracción de rayos-X. Se muestran las características de la morfología superficial obtenidas por microscopía electrónica de barrido. La composición química elemental se determina por espectroscopia de dispersión de energía. Se reportan resultados sobre la emisión fotoluminiscente (PL) y catodoluminiscente (CL).

Las películas fueron preparadas a partir de cloruro de itrio y cloruro de manganeso. Se observa que la cristalinidad del material depende de la temperatura del sustrato durante el crecimiento. Para las temperaturas de sustrato de 250 °C y 300 °C se observan fases monoclínica del hidroxiclорuro de itrio, para las temperaturas de sustrato de 350 °C a 450 °C se observan fases tetragonal del oxiclорuro de itrio, mientras que para la temperatura de 500 °C las muestras adquieren la estructura cristalina cúbica del óxido de itrio. Mediante la fórmula de Scherrer se estimó el tamaño de los cristales que constituyen las películas y se observó que conforme aumenta la temperatura del depósito el tamaño de los nanocristales aumenta.

La morfología superficial se observa en general rugosa, lo cual es característico de películas crecidas en base a cloruros, aunque esta rugosidad disminuye conforme aumenta la temperatura de depósito.

El análisis de la composición química revela un aumento en los elementos itrio, oxígeno y manganeso, pero una disminución significativa de cloro conforme aumenta la temperatura.

En los espectros de excitación se observó que la mayor intensidad de emisión fotoluminiscente se obtiene excitando con una longitud de onda de 256 nm. La emisión fotoluminiscente tiene una banda centrada en 660 nm, la cual está relacionada con las transiciones radiativas ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ de los iones de manganeso. Asimismo se observó que la intensidad de la emisión PL (roja) es estimulada por la presencia de cloro en las películas.

Por medio de PL y CL se encontró que un 5% de concentración atómica de manganeso en la solución inicial es el que produce la mayor intensidad de emisión, las cuales se encuentran en 660 nm y 630 nm respectivamente.

En la emisión CL se observa que la mayor intensidad es para un voltaje de aceleración de los electrones de 15 eV y ésta emisión se encuentra en la región espectral del verde al anaranjado.

Contenido

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
1 LA TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO.....	4
1.1 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	5
1.2 CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS.....	9
2 ASPECTOS TEÓRICOS DE LA LUMINISCENCIA	12
2.1 LUMINÓFOROS BASADOS EN MATERIALES AISLANTES INORGÁNICOS.....	17
2.2 IMPUREZAS ÓPTICAMENTE ACTIVAS Y DEFECTOS.....	18
2.3 ANÁLISIS DE LAS TRANSICIONES DE BANDA ANCHA SOBRE LAS IMPUREZAS EN LOS CRISTALES.....	21
2.4 LUMINISCENCIA A PARTIR DE MATERIALES CON CONCENTRACIÓN ALTA DE IMPUREZAS.....	23
3 ASPECTOS TEÓRICOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	26
3.1 CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA CARACTERIZACIÓN.....	26
3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.....	27
3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	30
3.4 ESPECTROSCOPIA DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS, ENERGY DISPERSIVE SPECTROSCOPY)	32
3.5 FOTOLUMINISCENCIA.....	35
3.5.1 Espectrofluorímetro.....	35
3.6 CATODOLUMINISCENCIA.....	39
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	43
4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.....	49
4.3 ESPECTROSCOPIA DISPERSIÓN DE ENERGÍA.....	55
4.4 FOTOLUMINISCENCIA.....	57
4.5 CATODOLUMINISCENCIA.....	61
5 CONCLUSIONES.....	65
SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO.....	68
REFERENCIAS.....	69

INTRODUCCIÓN

Los materiales luminiscentes poseen una amplia gama de aplicaciones, tales como despliegues visuales planos, pantallas de monitor activadas mediante tubos de rayos catódicos, dosímetros termoluminiscentes, lámparas de iluminación y en general, en dispositivos electroluminiscentes [1]-[3].

Para este tipo de aplicaciones es necesario depositar películas de calidad que emitan en los tres colores básicos (azul, verde y rojo). Un material que emite en alguno de estos colores es el óxido de itrio impurificado con tierras raras [4] y con elementos de transición como el manganeso [5]. El ión manganeso (en su configuración $3d^5$) participa muy activamente en la formación de centros luminiscentes en una considerable cantidad de matrices. Las emisiones de este activador provienen de transiciones d-d y son muy dependientes de la naturaleza de la matriz y de los posibles co-activadores, así dichas emisiones pueden situarse en las regiones azul, verde, amarillo-naranja y rojo [6].

Cuando este ión se aloja en ZnS produce emisiones amarillo-naranjas (585-590 nm) que son la base de las estructuras electroluminiscentes tipo MISIM (Metal-Insulator-Semiconductor-Insulator-Metal, para la formación de imágenes en pantallas planas) [7]. Con base en lo anterior, sin duda el ion Mn^{2+} es considerado como uno de los más importantes y promisorios para la activación de la luminiscencia en varios materiales (ZnS:Mn [8], ZrO_2 :Mn [9], etc;).

Películas de óxido de itrio han sido preparadas por diversas técnicas, tales como Erosión Catódica (r.f. magnetron sputtering), Sol-Gel y Rocío Pirolítico (Spray Pyrolysis). Entre éstas, Rocío Pirolítico es una técnica relativamente simple

en su uso y probablemente la más económica para el depósito sobre áreas grandes ya que no utiliza unidades de vacío en su funcionamiento, las cuales generalmente encarecen los procesos de depósito [10]. Esta técnica ha sido empleada en el depósito de películas luminiscentes de materiales tales como: $Y_2O_3:Eu^{3+}$, Tb^{3+} , Tm^{3+} [4], $Y_3Al_5O_{12}:Tb, Eu, Ce$ [11], $Zn:O:Tb$ [12], $Zr:O_2:Tb$ [13], $Al_2O_3:CeCl_3$ [14], $Al_2O_3:Eu$ [15], $ZrO_2:Eu$ [16], etc.

Como se mencionó anteriormente, el óxido de itrio es un material muy importante e interesante desde los aspectos básicos y tecnológicos, sus propiedades químicas y su brecha óptica amplia lo hace un buen candidato como matriz para obtener materiales luminiscentes.

En la actualidad los dispositivos que hacen uso del fenómeno de la luminiscencia, encuentran numerosas aplicaciones en casi todos los ordenes de la vida cotidiana, tales como en lámparas de iluminación habitacional, en monitores de computadoras y televisión, pantallas de microscopios electrónicos, osciloscopios, pantallas intensificadoras de rayos-X en la toma de radiografías, pantallas planas, dosimetría de radiaciones, etc. Esta cualidad tiene importantes e interesantes aplicaciones en la física de radiaciones y la física médica (radiodiagnóstico, radioterapia y la medicina nuclear). Entonces, toda investigación que se haga con relación al mejoramiento de estos dispositivos, con tanta influencia en nuestras vidas, está de sobra justificado.

Además, hasta donde sabemos, películas de óxido de itrio activado ópticamente con iones de manganeso, depositadas por la técnica de Roció Piroclítico no han sido estudiadas como material luminiscente y por tanto no existen en la literatura del tema, trabajos publicados, lo cual garantiza la originalidad de los resultados obtenidos en la presente investigación.

OBJETIVOS

- Uno de los objetivos de este trabajo es el depósito de películas de óxido de itrio impurificadas con iones de manganeso mediante la técnica de Rocío Pirolítico; que posean buenas características de adherencia al sustrato, uniformidad en su espesor y con propiedades luminiscentes de buena calidad.
- También, el estudio del papel que desempeñan algunos parámetros de depósito, sobre las propiedades del material preparado, tales como la temperatura del sustrato durante el crecimiento del material y desde luego, la concentración de impurezas de manganeso en las soluciones de partida.
- Y además, la realización de un estudio comprensivo de estos materiales, que mediante una caracterización general permita entender los fenómenos físicos y físico-químicos presentes en la síntesis de los materiales. Esta caracterización estará dirigida hacia el conocimiento de las propiedades estructurales (mediante difracción de rayos-X); de composición química (vía espectroscopia de dispersión de energía); morfología superficial (por medio del microscopio electrónico de barrido) y ópticas (mediante espectroscopias de fotoluminiscencia y Cátodoluminiscencia).

Finalmente, la investigación y el estudio que se presentan en este trabajo tienen como objetivo general el de mostrar que el óxido de itrio es un material huésped (matriz) adecuado para alojar iones de manganeso y producir el fenómeno de luminiscencia.

Capítulo 1

LA TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO.

El creciente interés sobre materiales en forma de películas ha conducido a una diversificación considerable de los procesos de depósito, relacionada con las aplicaciones específicas de estos materiales. Cada proceso tiene sus ventajas y desventajas en términos de la complejidad de la realización y calidad del depósito. Desde este punto de vista, el método de rocío pirolítico es una buena técnica para obtener, en forma simple y económica películas con alta adherencia, homogeneidad y excelentes propiedades físicas [17]. El método de rocío pirolítico se denomina a la técnica que consiste en depositar películas sobre un sustrato caliente a partir de la pirólisis (la descomposición por efecto del calor) del aerosol de una solución química generada por un atomizador ultrasónico [18]-[19]. La originalidad y ventaja principal de esta técnica consisten en el proceso de atomización ultrasónica. El principio de este proceso se describe como sigue: cuando un haz de ultrasonido de alta frecuencia (10kHz-10MHz) es dirigido hacia la interfaz entre un líquido y un gas, se forma un geiser (chorro vertical) en la superficie del líquido. La altura del geiser es proporcional a la intensidad acústica, y su formación va acompañada por la generación de un rocío, resultante de las vibraciones en la superficie del líquido y la cavitación en la interfaz líquido-gas. La técnica de obtener un rocío mediante atomización ultrasónica es conocida desde hace mucho tiempo, especialmente para sus aplicaciones médicas. Sin embargo para sus aplicaciones en el depósito de películas son mucho más recientes. Esta técnica se desarrolló originalmente en el CENG (Centro de Energía Nuclear de Grenoble) quienes la patentaron en 1971 con el nombre de Técnica PiroSol y la

trabajaron por más de 10 años en una variedad amplia de aplicaciones. En particular, mediante dicha técnica se produjeron películas delgadas de notable calidad en óxidos semiconductores transparentes (In_2O_3 , SnO_2 , etc.). Desde entonces, gracias a su facilidad de control y a su fiabilidad, esta técnica se ha usado en numerosos laboratorios para obtener variados materiales en forma de películas o en forma de polvos finos con propiedades magnéticas, ópticas, semiconductoras y superconductoras [18].

1.1 Dispositivo experimental

El aparato (dispositivo experimental) usado para realizar el proceso de pirosol es relativamente simple y económico. Consiste básicamente de los siguientes elementos los cuales son indicados en la Figura 1:

1. Una cámara de acrílico y pvc de dimensiones 60 x 60 x 80 cm.
2. Generador ultrasónico comercial que opera en una frecuencia de 0.8 MHz.
3. Baño de estaño fundido (que sirve como fuente térmica para la pirólisis).
4. Controlador de temperatura.
5. Termopar.
6. Mangueras quirúrgicas de plástico.
7. Boquilla de vidrio.
8. Extractor de gases residuales.
9. Compresora de aire y sistema de filtros para limpiar dicho aire.
10. Medidor de flujo (flujómetro) del gas de arrastre.
11. Substrato.

Podemos dividir de manera general el esquema experimental en dos zonas independientes unidas por un conducto de transporte y una boquilla: la cámara de atomización y el reactor de la pirólisis. En la Figura 1 se presenta el sistema experimental utilizado en este trabajo para la obtención de las películas de óxido de itrio.

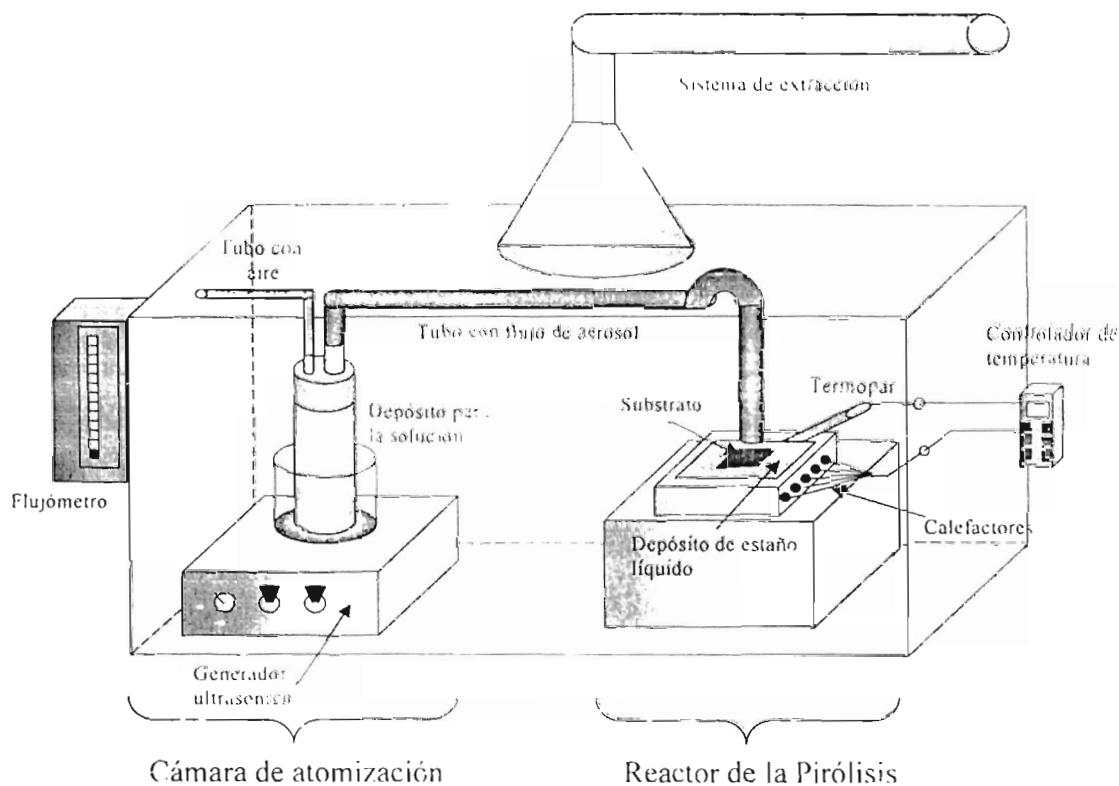


Figura 1. Diagrama del sistema experimental utilizado para el depósito de películas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

En la cámara de atomización se coloca la fuente líquida que contiene las especies químicas que tomarán parte en la reacción pirolítica que producirán el material deseado. En la base de la cámara de atomización se coloca un transductor piezoeléctrico 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 enfocan. 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 vapor 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. El rocío generado en la primera zona es conducido por un gas de arrastre (aire, nitrógeno, oxígeno, argón, hidrógeno, helio, etc.) suministrado a la cámara de atomización, se dispersan las gotas de la niebla producida y se conducen a través de una manguera hasta la boquilla a la segunda zona donde se efectúa la reacción pirolítica. La función de las mangueras y de la boquilla de vidrio es dirigir el aerosol hacia la superficie del sustrato, el cual al flotar sobre un baño de estaño fundido, adquiere la temperatura de éste. El extremo de la boquilla de vidrio se encuentra a una distancia de aproximadamente un centímetro. El estaño del baño se funde por medio de resistencias calefactoras (de cartucho) y su temperatura es medida por un termopar, además de ser electrónicamente controlada. El baño de estaño tiene dimensiones de 10 x 5 cm de lado por 3 cm de profundidad aproximadamente. En el reactor de la pirolisis se lleva a cabo la reacción pirolítica, la cual toma lugar gracias 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 del 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 son evaporados y los materiales resultantes son depositados sobre el sustrato, la cinética de la reacción depende de la naturaleza de los componentes de la solución y de la temperatura superficial del sustrato. De esta manera, las propiedades de las películas depositadas mediante el proceso pirosol dependen al menos de los siguientes parámetros experimentales; la temperatura de sustrato, la rapidez de flujo del aerosol, la distancia entre la boquilla y el sustrato y la concentración del compuesto fuente en la solución, así como del tipo de solvente utilizado [20]. El sistema de extracción tiene la función de extraer los gases residuales que como producto de las reacciones químicas se originan durante el depósito. Dependiendo de la temperatura sobre la superficie del sustrato, se pueden considerar varios

procesos de depósito. Éstos pueden describirse en forma simplificada por alguno de los cuatro esquemas de reacción que se presentan en la **Figura 2**.

Esquema A. A baja temperatura las gotas del aerosol alcanzan el sustrato en estado líquido. El solvente en el cual los materiales son disueltos se evapora lentamente dejando un precipitado fino en el sustrato.

Esquema B. Para temperaturas más altas, el solvente tiene tiempo de evaporarse antes de alcanzar el sustrato y el precipitado se impacta en el sustrato en estado sólido.

Esquema C. Para una temperatura suficientemente alta y un compuesto suficientemente volátil, la evaporación del solvente y la sublimación del precipitado ocurren consecutivamente. Los vapores obtenidos se difunden hacia el sustrato donde reaccionan químicamente en una fase gas-sólido heterogénea para dar el compuesto final, este es el caso típico de depósito por vapor químico (CVD: Chemical Vapor Deposition).

Esquema D. Para temperaturas excesivamente altas, la reacción química toma lugar antes de que los vapores alcancen el sustrato. El producto de esta reacción química (cae) sobre el sustrato en forma de polvo fino.

Aunque es posible obtener una película en cada uno de los cuatro casos descritos arriba, la adherencia es, sin embargo, muy pobre en los casos A, B, y D. La adherencia posiblemente puede mejorarse mediante apropiados tratamientos térmicos aunque el material resultante, en general, tendrá propiedades ópticas muy pobres. Por otro lado, el material obtenido mediante la reacción ilustrada por el esquema C, tiene excelente adherencia y muy alta calidad óptica sin la necesidad de subsecuentes tratamientos térmicos. Desde un punto de vista práctico, será siempre deseable mantenerse bajo las condiciones del esquema C^[17].

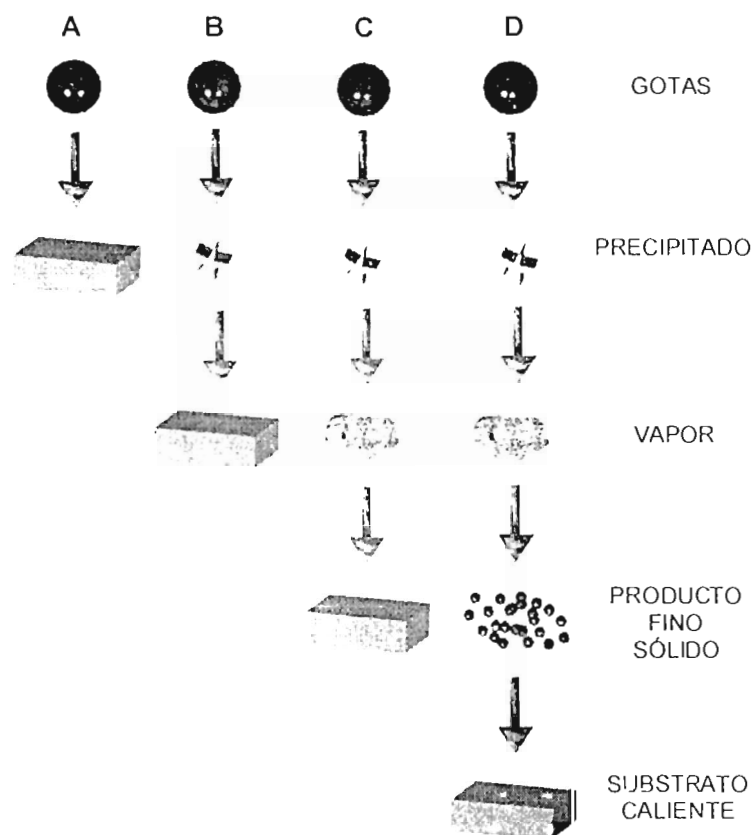


Figura 2. Esquemas de varias reacciones para el depósito en el proceso pirolítico.

1.2 Condiciones de preparación de muestras.

Para obtener películas de Y-CI-O: Mn, mediante la técnica de Rocío Pirolítico fue necesario preparar la solución a partir de la cual se realizó el depósito. La solución se prepara a partir de agua deionizada (resistividad eléctrica $18 \Omega\text{-cm}$) y se le agrega Cloruro de Itrio como base ($\text{YCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9% de pureza, ALDRICH CHEMICAL CO.) y Cloruro de Manganeso como impurificador ($\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.9% de pureza, ALDRICH CHEMICAL CO.), todo con una molaridad de 0.1M. Para cada tipo de película se prepararon un total de 6 soluciones con 100 ml de agua deionizada y 3.0336 gr. de Cloruro de Itrio. Las soluciones se diferencian en la concentración del Cloruro de Manganeso en

porcentajes atómicos de 0, 1, 3, 5, 10 y 20%, respecto del contenido del Cloruro de Itrio en la solución. El objetivo de esto fue buscar la concentración de impureza óptima para tener la mejor emisión luminiscente. Esto se hizo fijando la temperatura del sustrato y variando la concentración de la impureza en la solución utilizada en cada depósito. Los sustratos empleados fueron trozos de Aluminio de 1 cm X 1.5 cm. Las temperaturas de sustrato durante el depósito se variaron desde 250 hasta 500 °C. Los tiempos de depósito oscilaron alrededor de diez minutos. Una vez que se determinó la concentración óptima se efectuó una variación de la temperatura del sustrato durante el depósito para determinar la temperatura en la que se obtiene la mejor emisión. Los parámetros que se variaron durante el depósito fueron la temperatura de sustrato (T_s), y la concentración de impurezas. Después de una serie de experimentos realizados con la variación de estos parámetros, se encontraron los valores óptimos de los mismos, los cuales se muestran en la Tabla 2 y Tabla 3 para los crecimientos realizados.

Solución	Agua deionizada (ml)	Concentración (%) Mn	Peso en solución (gr.) de Y	Concentración molar del Y	Peso en solución (gr.) de Mn	Concentración molar del Mn
1	100	0	3.0336	0.1	0	0
2	100	1	3.0336	0.1	0.0197	0.1
3	100	3	3.0336	0.1	0.0593	0.1
4	100	5	3.0336	0.1	0.0989	0.1
5	100	10	3.0336	0.1	0.1978	0.1
6	100	20	3.0336	0.1	0.3956	0.1

Tabla 1. Condiciones de preparación de las soluciones usadas para el depósito de las películas de Y-Cl-O: Mn.

Muestra	Concentración (%) Mn	T _s (°C)	F _g (lt/min.)	t (min.)
1	0	250	10	10
2	1	250	10	10
3	3	250	10	10
4	5	250	10	10
5	10	250	10	10
6	20	250	10	10

Tabla 2. Condiciones de depósito de películas de Y-CI-O: Mn, la temperatura del sustrato fija y la concentración de la impureza como variable.

Muestra	Concentración (%) Mn	T _s (°C)	F _g (lt/min.)	t (min.)
7	5	250	10	10
8	5	300	10	10
9	5	350	10	10
10	5	400	10	10
11	5	450	10	10
12	5	500	10	10

Tabla 3. Condiciones de depósito de películas de Y-CI-O: Mn la concentración de la impureza fija y la temperatura del sustrato como variable.

Capítulo 2

ASPECTOS TEÓRICOS DE LA LUMINISCENCIA

La luminiscencia es la emisión de luz efectuada por ciertos materiales cuando están relativamente fríos, a diferencia de la luz emitida de los cuerpos incandescentes, tales como madera o carbón ardiendo, hierro fundido, y un alambre calentado por una corriente eléctrica. La luminiscencia se puede observar en lámparas fluorescentes y de Neón, en pantallas de televisión, computadoras, etc; en substancias orgánicas como el luminol o las substancias que utilizan las luciérnagas para la emisión de luz. También en fenómenos naturales como son los relámpagos o las auroras boreales. En todos estos fenómenos, la emisión de luz no proviene de materiales cuya temperatura es mayor que la ambiente, de este modo a la luminiscencia se le llama luz fría. El valor práctico de los materiales luminiscentes está en su capacidad de transformar formas de energía invisibles en luz visible.

A muy grandes rasgos, se puede decir que la luminiscencia ocurre después de que un material adecuado ha absorbido algún tipo determinado de energía. Dicha energía lleva a los átomos del material a un estado excitado, y entonces, debido a que los estados excitados son inestables, el material sufre otra transición, regresa al estado base no excitado, y la energía absorbida es liberada en forma de luz o de calor o de ambas. En la excitación intervienen únicamente los electrones de las órbitas más externas de los átomos. La eficiencia de la luminiscencia depende del grado de transformación de energía de excitación en luz, y hay

relativamente pocos materiales cuya eficiencia es suficiente para considerarlos de valor práctico.

En un sentido más estricto, el término luminiscencia se refiere a la emisión de luz que tiene lugar en un material cuando se le somete a un estímulo energético, como puede ser: radiación ultravioleta, rayos-X, electrones o iones acelerados, campos eléctricos, etc. Si el tiempo entre la introducción de la energía de excitación y la emisión de luz es muy corto (menor a 10^{-8} seg.) se habla de Fluorescencia, si éste es largo (mayor a 10^{-8} segundos, minutos o aún horas) usualmente se habla de Fosforescencia.

Todos los materiales luminiscentes tienen en común la necesidad de cierta cantidad de impurezas (átomos extraños a la red, defectos estructurales, etc.) para producir emisión de luz, estas impurezas son conocidas como activadores. La red misma es llamada matriz. Los sistemas luminiscentes pueden ser divididos en tres grandes grupos: 1) Sistemas en los cuales la absorción y la emisión de energía se efectúa en el mismo centro o sistema luminiscente; 2) Sistemas en los cuales la absorción de la energía ocurre en un centro y la emisión ocurre en otro y 3) Sistemas en los cuales el proceso anterior ocurre vía el movimiento de portadores de carga. Los materiales que presentan este tipo de luminiscencia son al mismo tiempo fotoconductores, además de que se involucran niveles de energía de los átomos de la matriz, modificados, de alguna manera, por la presencia de los átomos activadores.

Las emisiones luminiscentes involucran transiciones radiativas entre los niveles de energía de los electrones del material y la emisión es característica del material. La transición se realiza de algún nivel electrónico excitado y después de la emisión de un fotón, un nivel electrónico inferior es ocupado. Un aspecto importante del proceso de luminiscencia es como se excita el material, es decir, como se pueblan los niveles excitados ya que la intensidad de la luminiscencia depende del número de estados excitados que son poblados. Si el material es

excitado con radiación electromagnética la emisión resultante se llama *fotoluminiscencia*; la luminiscencia excitada por el bombardeo con electrones energéticos es llamada *catodoluminiscencia*, la *quimioluminiscencia* se produce excitando mediante una reacción química, *electroluminiscencia* es la emisión de luz producida al aplicar un campo eléctrico y así sucesivamente. El proceso fundamental de excitación y emisión luminiscente se ilustra en la Figura 3 para un material hipotético que tenga un esquema de niveles de energía como el mostrado en la figura.

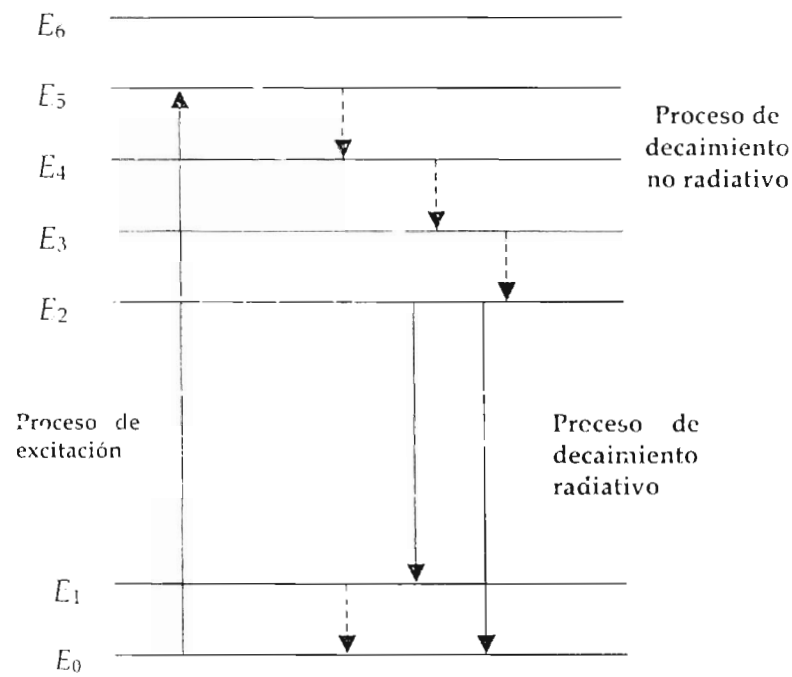


Figura 3. Proceso de excitación y emisión de un material hipotético, con el esquema de niveles de energía aquí mostrado.

El estado base tiene una energía E_0 , y E_1 a E_5 representan las energías de los estados excitados. Cuando el material se excita, de alguna manera, se presenta la transición desde E_0 a E_5 . Las brechas de energía (gaps) entre los niveles adyacentes desde E_5 a E_2 son pequeñas, mientras que aquella entre E_2 y E_1 es mayor. Si la brecha entre un nivel determinado y uno adyacente inferior del estado excitado es pequeña, entonces existe una tendencia hacia una desexcitación no radiativa mediante la emisión de un fonón, liberando la energía en forma de calor a la matriz. El decaimiento radiativo, es decir, la transición desde un nivel superior a uno inferior con la emisión de un fotón, ocurre solamente cuando el valor de la brecha energética entre estos niveles está por encima de cierto valor crítico. Consecuentemente en el caso mostrado en la Figura 3, cuando la excitación es al nivel E_5 , éste pierde energía como calor por un efecto de cascada yendo al nivel E_4 , al E_3 y terminando en el nivel E_2 . El valor de la brecha entre los niveles 2 y 1 está por encima del valor crítico de modo que se presenta el decaimiento radiativo desde el nivel 2 emitiendo un fotón y terminando en el nivel 1 ó 0. Si el decaimiento es hacia el nivel 1, entonces se da un decaimiento no radiativo hacia el estado base (nivel 0). Las dos posibles transiciones luminiscentes que se presentan aquí se pueden expresar como:

$$h\nu_1 = E_2 - E_1$$

y

$$h\nu_2 = E_2 - E_0$$

donde h es la constante de Planck y ν es la "frecuencia" de la transición.

Aquí, claramente es importante conocer no sólo la posición y naturaleza de los niveles de energía involucrados en los procesos radiativos sino también las posiciones y naturaleza de los demás niveles involucrados en los procesos de excitación, y en los procesos no radiativos mediante los cuales se alcanza el nivel radiativo. La forma más simple de investigar sobre los niveles de energía del

material es mediante la *espectroscopia de absorción*. En el estudio de la luminiscencia son igualmente importantes los procesos de absorción y de emisión de la radiación. Como ya se mencionó en el caso ilustrado por la Figura 3, para que haya luminiscencia, la brecha energética debe superar cierto valor crítico, entonces los materiales aptos para este fenómeno serían, principalmente, los semiconductores de brecha grande y los aislantes ya que ambos se caracterizan por bandas electrónicas llenas separadas por una brecha suficientemente grande adyacente a una banda electrónica no llena. En el caso de un aislante, el valor de la brecha energética corresponde a la energía de un fotón ultravioleta y la emisión de luz visible no se espera de un material puro; sin embargo, las impurezas atómicas y los defectos siempre están presentes y pueden tener niveles electrónicos separados por una brecha que corresponda a un fotón de luz visible. La luminiscencia a partir de los aislantes está casi siempre asociada con tales impurezas atómicas y defectos [21].

Muchos de los semiconductores poseen una brecha energética amplia, la cual corresponde a fotones visibles o infrarrojos. Cuando estos materiales se irradian con luz visible, se llevarán electrones de la banda de valencia a la de conducción lo que se manifiesta en un incremento en la conductividad eléctrica. En este caso, estos materiales son conocidos como *fotoconductivos*. El decaimiento de los electrones desde la banda de conducción a la de valencia podría resultar en la emisión de un fotón cuya energía corresponda a la de la brecha energética. Nuevamente, los defectos y las impurezas juegan un papel muy significativo y en gran parte la luminiscencia está asociada con ellos.

2.1 Luminóforos basados en materiales aislantes inorgánicos.

Los aislantes que actúan como matrices para impurezas ópticamente activas incluyen óxidos como TiO_2 [22], ZnO [23], MgO [24]; etc. Estos materiales se caracterizan por tener una brecha energética amplia entre la banda de valencia y la banda de conducción, el valor de la anchura de esta brecha corresponde a la de un fotón de radiación ultravioleta. Esos materiales se consideran como transparentes ya que no son afectados por la radiación visible, es decir; son ópticamente inertes.

Para ver esta característica de ser ópticamente inertes consideremos como ejemplo al NaCl . El átomo neutral de sodio tiene once electrones en el estado base de su configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Diez de esos electrones están en capas cerradas, el restante no, a éste se le conoce como electrón no apareado. Este electrón está débilmente ligado al resto del átomo y puede ser llevado al estado superior siguiente ($3p$) mediante la absorción de un fotón. De modo que el átomo de sodio, en si mismo, es ópticamente activo ya que puede ser afectado por la luz visible. Similarmente los átomos de Cl son ópticamente activos. Pero cuando estos átomos se unen para formar NaCl ellos se combinan como iones Na^+ y Cl^- . Las configuraciones electrónicas de esos iones son $1s^2 2s^2 2p^6$ y $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ respectivamente; ambos contienen electrones únicamente en capas llenas. Esos electrones están ahora fuertemente ligados y no pueden ser transportados a estados superiores mediante la absorción de radiación visible. De este modo NaCl , formado por los iones de sodio y cloro es ópticamente inerte. Este resultado se puede generalizar y decir que aunque la mayoría de átomos neutrales son ópticamente activos, al formar compuestos a partir de estos iones, dichos compuestos son ópticamente inertes.

2.2 Impurezas ópticamente activas y defectos.

Los materiales puros son, generalmente, ópticamente inertes y forman cristales duros, sin color y transparentes. Cuando son impurificados con pequeñas cantidades de iones de metales de transición se vuelven brillantemente coloreados. Por ejemplo, cuando se substituye aproximadamente el 1% de átomos de aluminio en la matriz Al_2O_3 por iones de titanio, el material adquiere un color azul profundo. La substitución de cantidades similares de cromo en lugar de aluminio resulta en un color rojo, y el material se conoce como rubí. Si el ion impurificante es níquel el cristal adquiere un color verde. La coloración en cada caso se debe a que los metales de transición mencionados son ópticamente activos [17]. La actividad óptica de los iones de transición se puede entender considerando las configuraciones electrónicas de su estado base, mostradas en la Tabla 4.

Ti^{3+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3p^6 3d$
V^{3+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$
$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$
Mn^{3+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$
$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$
$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$
Co^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$
Ni^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$
Cu^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$

Tabla 4. Configuración electrónica de los elementos de transición.

Puesto que la capa 3d requiere 10 electrones para llenarla, se observa que cada uno de esos iones tiene dicha capa parcialmente llena. Como resultado, ellos poseen niveles electrónicos cercanos al estado base y los iones son ópticamente

activos. Como ejemplo, en la Figura 4, se muestran algunos de los niveles de energía inferiores del ion Mn^{2+} [25].

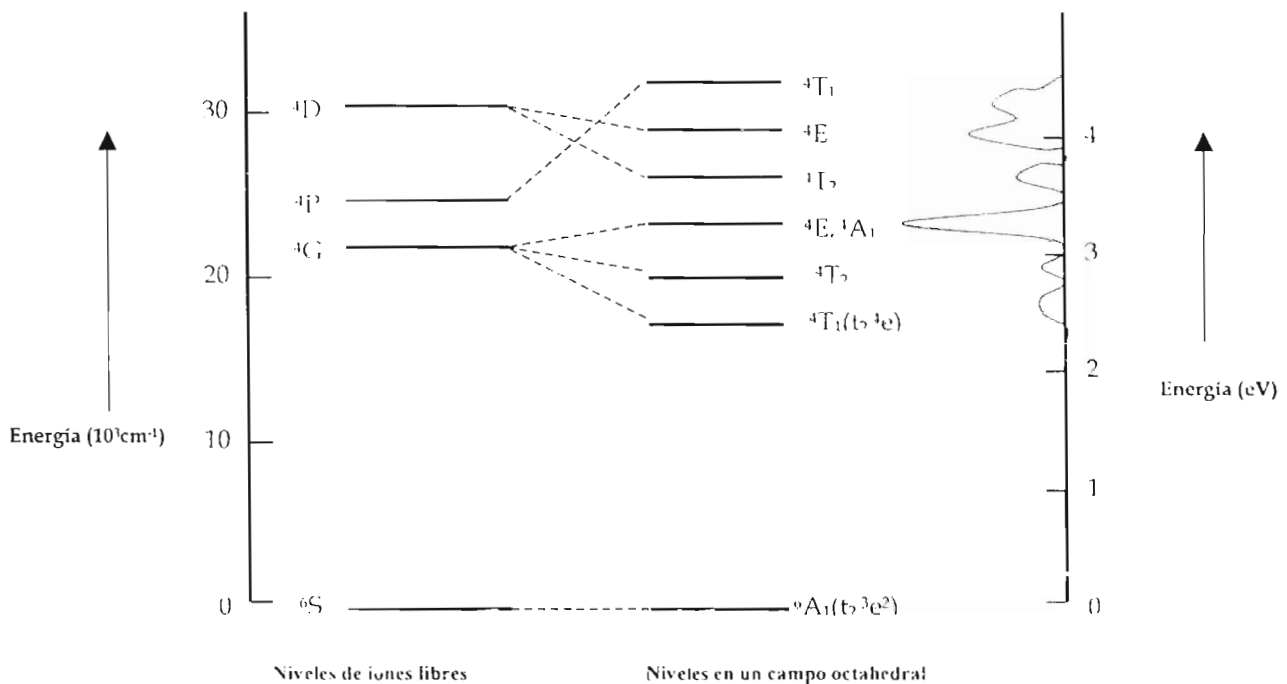


Figura 4. Niveles de energía del ion libre Mn^{2+} ($3d^5$) en una matriz típica con simetría octaédrica.

Los niveles del ion libre de Mn^{2+} son desdoblados cuando este ion es introducido en una matriz y en él ocurre absorción de radiación visible y ultravioleta. Cuando este ion es excitado a un estado de energía superior decae en forma no radiativa a los niveles excitados inmediatamente inferiores hasta que alcanza el nivel excitado más bajo 4T_1 . La brecha energética del ion de Mn^{2+} cuyo valor es 2.2 eV entre este estado y el base, es demasiado grande para brincarla mediante un proceso no radiativo, de modo que el estado 4T_1 decae (radiativamente) mediante la emisión de fotones correspondientes al amarillo-naranja. El ion Mn^{2+} es un elemento ópticamente activo empleado en varios luminóforos comerciales [26]. Los elementos de transición entran

substitucionalmente en lugares propios de iones cargados positivamente, en una gran variedad de matrices. Los óxidos son particularmente adecuados como matrices. En estas matrices los elementos de transición están en sitios rodeados por iones de oxígeno cargados negativamente. Un arreglo común tiene seis iones de oxígeno los cuales están equidistantes del ion del elemento de transición a lo largo de las direcciones $\pm x$, $\pm y$ y $\pm z$. Cuando las distancias a los seis iones de oxígeno son exactamente las mismas, el ion del elemento de transición está en un sitio de simetría octahedral perfecta. En muchas matrices de óxidos el arreglo de los seis iones de oxígeno es distorsionado y no presenta más la simetría octahedral perfecta. Si la distorsión es en la forma de una elongación o compresión a lo largo de la dirección $[111]$, **Figura 5**, el campo cristalino resultante tiene simetría trigonal, una distorsión a lo largo de la dirección $[100]$ resulta en simetría tetragonal. Distorsiones más complicadas conducen a otras simetrías. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la distorsión desde la simetría octahedral perfecta, es pequeña y la parte principal del campo cristalino electrostático tiene simetría octahedral.

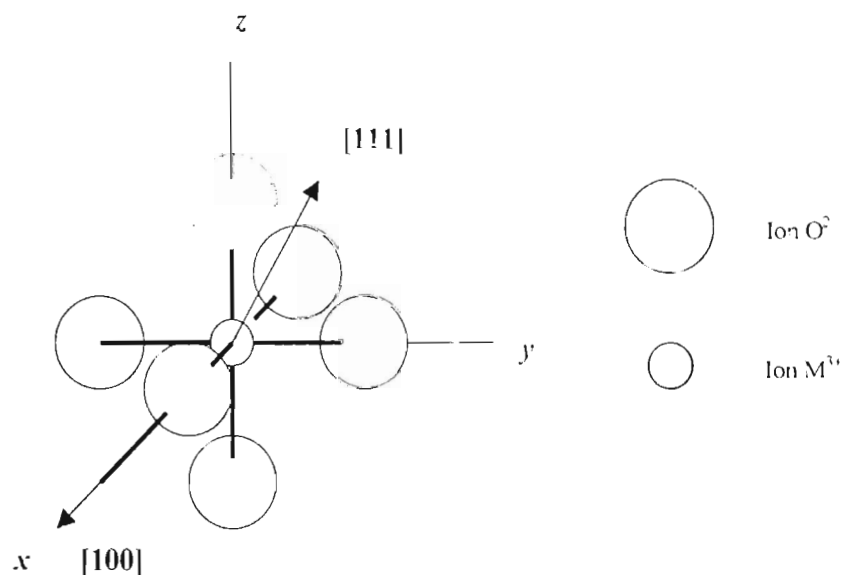


Figura 5. Situación a menudo encontrada en óxidos, el catión central (M) está rodeado por seis iones de oxígeno. Si todos los iones de oxígeno son equidistantes del catión, a lo largo de los ejes ortogonales, el ambiente del catión tiene simetría octahedral. En la mayoría de los casos, los iones de oxígeno están ligeramente desplazados de una situación de simetría octahedral perfecta.

2.3 Análisis de las transiciones de banda ancha sobre las impurezas en los cristales.

Las bandas anchas encontradas en los espectros de los iones de los cristales se deben a las transiciones ópticas en los cuales se generan muchos fonones además de las transiciones electrónicas sobre las impurezas. Tales procesos multifonónicos son indicativos del fuerte acoplamiento entre el ion y su entorno. Cuando la impureza esta en el estado base, el acoplamiento entre ella y la red tiene una cierta intensidad y esto influye sobre el arreglo promedio de los iones vecinos. Todos los iones vibran alrededor de sus posiciones promedio en cualquiera de un número grande de frecuencias vibracionales permitidas. Cuando la impureza está en un estado excitado, el acoplamiento con la red es distinto, el arreglo promedio de los vecinos puede cambiar y con esto también puede cambiar el espectro de los modos vibracionales. Además, ya que el entorno vibra en uno de esos modos, la energía electrónica de la impureza es fuertemente modulada. Obviamente, la impureza y la red son parte del mismo sistema fuertemente ligado.

Para discutir las transiciones ópticas sobre sistemas fuertemente ligados, es necesario hacer algunas aproximaciones. La primera es la aproximación de Born-Oppenheimer. Ésta dice que el movimiento vibracional del ion es tan lento en comparación con el movimiento de los electrones dentro del ion, que el estado electrónico del ion es constantemente auto-ajustado al (comparativamente lento) campo cristalino variante. Así, se debe hallar primero la solución para el movimiento vibracional de los iones, considerando las distancias a los iones vecinos como parámetros ajustables. Las funciones de onda para las impurezas debería poder ser expresadas como $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots)$ donde \mathbf{r}_i representa a los electrones de la impureza, las \mathbf{R}' s son las distancias desde la impureza a los varios iones vecinos y esas \mathbf{R}' s son considerados como parámetros que varían lentamente. Ahora, debido al amplio espectro de vibraciones de la red disponibles, es

imposible tomar en cuenta todos los posibles arreglos de los valores de \mathbf{R} cuando se resuelve para las funciones de onda electrónicas de la impureza. Así se introduce la segunda aproximación simplificadora: aquí se considera únicamente un modo de distorsión de la red y todas las distorsiones estáticas y vibracionales son de este tipo. Este modo de vibración es el "modo respiratorio" en el cual la red circundante pulsa hacia fuera y hacia dentro respecto de la impureza. Se supone que el modelo del oscilador armónico describe estas pulsaciones. Este modelo tiene la gran ventaja de que es necesario sólo un parámetro para describir la distorsión de la red. Este parámetro es la distancia desde la impureza a los iones vecinos más cercanos, y es llamada la coordenada configuracional y se le etiqueta como Q . También se supone que las vibraciones ocurren únicamente a una frecuencia ω . Las funciones de onda de la impureza pueden escribirse como $\Psi(\mathbf{r}_i, Q)$ para indicar que el campo cristalino se representa por un parámetro simple, la coordenada configuracional Q . El valor de este parámetro oscila alrededor de su valor promedio a una frecuencia ω . El valor promedio de Q puede ser diferente para diferentes estados de la misma impureza y también puede cambiar la frecuencia de vibración del "modo respiratorio". Este modelo de oscilador armónico de un solo parámetro y una sola frecuencia da una imagen muy simplificada del sistema impureza-red. Además, tiene la ventaja de que es posible representar los estados electrónicos y de la red en un diagrama de energías simple llamado *diagrama de coordenada configuracional* (DCC). El DCC donde se muestran los estados base y excitado de un sistema hipotético impureza-red se presenta en la **Figura 6**. En el eje vertical se grafica la energía y en el eje horizontal se grafica el valor de Q . Cuando la impureza está en el estado base g , la coordenada configuracional tiene un valor promedio Q_0 [21].

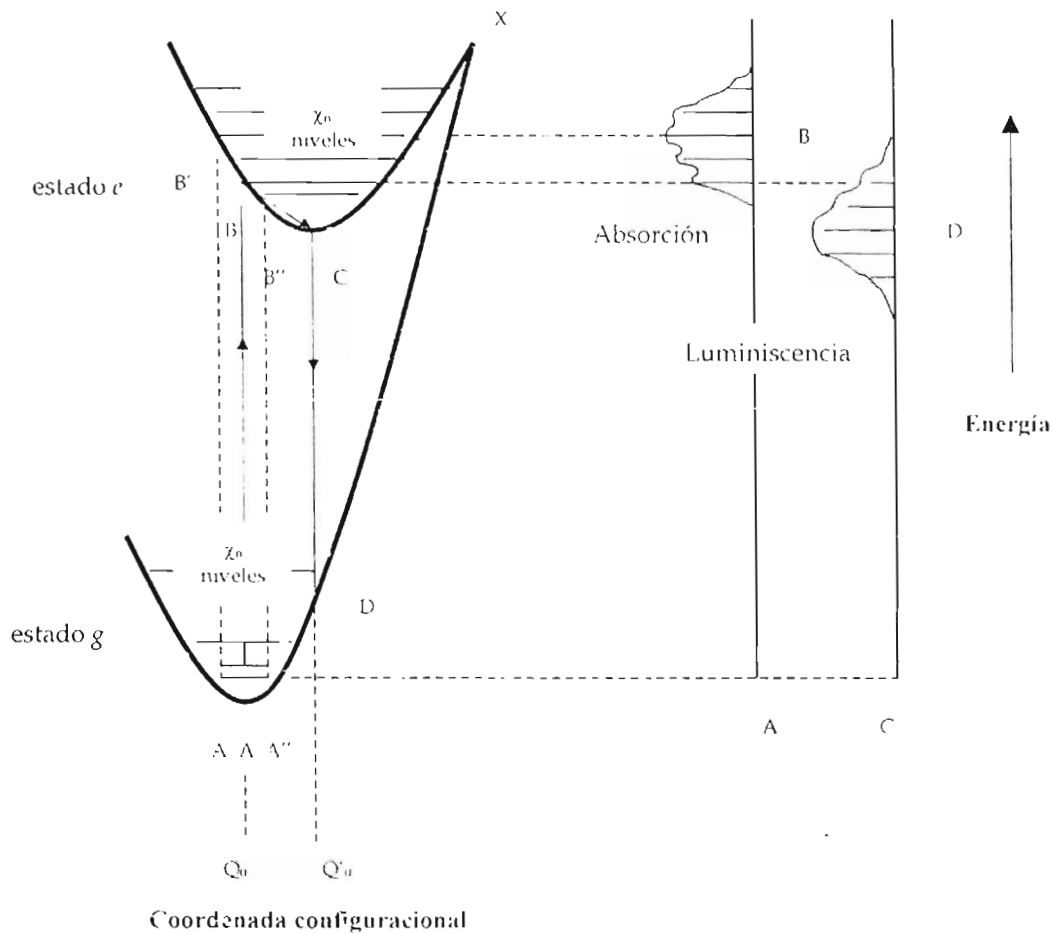


Figura 6. Diagrama que muestra la coordenada configuracional, para analizar transiciones entre los estados electrónicos *g* y *e*. A la derecha se muestran las formas teóricas de la absorción y la emisión.

2.4 Luminiscencia a partir de materiales con concentración alta de impurezas.

Se podría esperar que a mayor concentración de impurezas mayor eficiencia de la luminiscencia. Lo que se encuentra, sin embargo, es que incrementar la concentración por encima de un valor crítico puede conducir a una reducción de la luminiscencia. Esto es conocido como extinción de la luminiscencia debido a la

concentración (concentration quenching) y tiene su origen en la eficiente transferencia de energía entre los iones lo cual ocurre cuando se tienen concentraciones altas de impurezas. La probabilidad de transferencia de energía a un ion vecino de la misma especie puede ser mucho mayor que la probabilidad de decaimiento radiativo. Aún el cristal más puro y más cuidadosamente crecido tiene defectos o trazas de otros iones y la excitación puede ser transferida a esos centros. Algunos de esos centros cuando se excitan no regresan la excitación a las impurezas regulares, sino que decaen por emisiones multifónicas o por emisión de infrarrojo, y esta excitación no se manifiesta como luminiscencia visible. Esos centros son llamados sumideros de energía (quenching traps), ya que ellos quitan las excitaciones de las impurezas regulares y reducen la eficiencia de las emisiones visibles. Este proceso se muestra en la Figura 7, donde la situación se compara con el bombeo óptico y la luminiscencia de los materiales con concentraciones bajas.

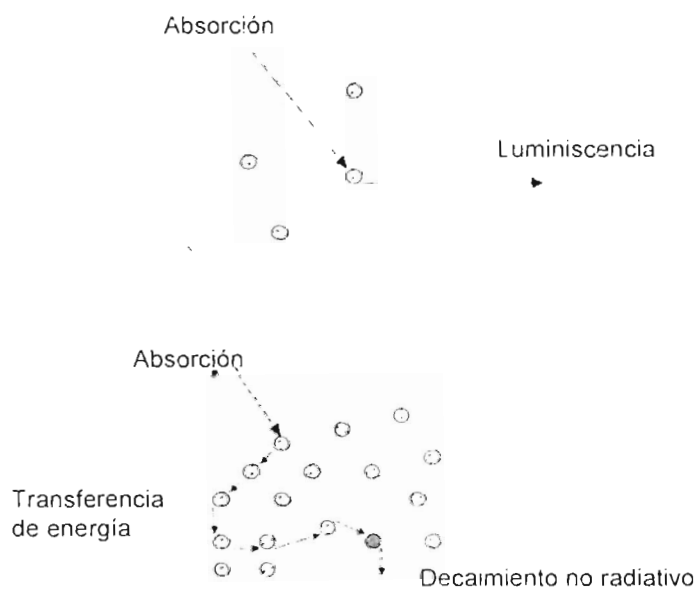


Figura 7. En materiales con concentraciones bajas de impurezas, la absorción de la radiación y la subsiguiente emisión se efectúan en el mismo ion. En materiales con concentraciones altas la energía absorbida se puede transmitir a otro ion similar más que emitir. Debido a la eficiencia en la transferencia de energía entre átomos idénticos, la excitación se puede transferir a través de muchos iones y finalmente ser atrapada en un sumidero de energía y disiparse como calor.

Para materiales con concentraciones bajas, sea τ_0 el tiempo de decaimiento para los iones excitados. En el material concentrado hay ahora otro proceso de decaimiento, transferencia de energía a sumideros y subsiguiente disipación de esa energía. Para una impureza adyacente a un sumidero, el tiempo de transferencia al sumidero será corto, para aquellos más lejanos el tiempo de transferencia será más largo, ya que la excitación tiene que viajar a lo largo de una cadena de impurezas hasta el sumidero. Sea τ_x el tiempo promedio de transferencia a un sumidero. Si se etiqueta como τ_{dec} al tiempo de decaimiento de los iones excitados en el material concentrado, entonces τ_{dec} está dado por:

$$1/\tau_{dec} = (1/\tau_0) + (1/\tau_x)$$

Las medidas del tiempo de vida juegan un papel muy importante en los estudios experimentales de la extinción de la luminiscencia por concentración (concentration quenching) [17].

Capítulo 3

ASPECTOS TEÓRICOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo presentamos algunas cuestiones básicas de las técnicas de caracterización empleadas en el presente trabajo de tesis. El análisis de las propiedades de las películas sintetizadas fue enfocado a obtener cuatro tipos de información:

1. **Estructural:** Mediante Difracción de rayos-X.
2. **Morfología superficial:** Mediante Microscopia electrónica de barrido (MEB).
3. **Composición Química:** Espectroscopia de Dispersión de Energía (FDS).
4. **Propiedades ópticas:** Fotoluminiscencia y Catodoluminiscencia.

3.1 Condiciones experimentales para la caracterización.

La estructura cristalina del material sintetizado fue analizada mediante difracción de rayos-X (XRD) utilizando un difractómetro SIEMENS D-5000 que utiliza una radiación cuya longitud de onda es 1.5406 Å proveniente de la línea k_{α} del cobre. La composición elemental de las películas obtenidas fue medida por la técnica de espectroscopia de dispersión de energía (EDS) con un microscopio electrónico LEICA-CAMBRIDGE modelo Stereoscan 440 equipado con un detector de rayos-X con ventana de berilio. Los estándares usados para las mediciones por EDS fueron los "Multielement X-ray Standard (Microspec) serial 0034, part No. 8160-53". Las imágenes de la morfología superficial de las películas se obtuvieron mediante microscopia electrónica de barrido empleando el microscopio arriba

citado. Las mediciones de fotoluminiscencia (espectros de excitación y emisión) fueron efectuadas mediante un espectrofluorímetro PERKIN-ELMER LS50B. Las características de la emisión catodoluminiscente se obtuvieron posicionando las muestras en una cámara a una presión menor o igual a 10^{-2} Torr, y sometiéndolas a la acción de un haz de electrones provenientes de un cañón de cátodo frío LUMINOSCOPE modelo ELM-2 MCA, RELION Co. El haz de electrones se deflectó a un ángulo de 90° para bombardear al material luminiscente en forma normal a su superficie. La luz emitida después de la excitación antes referida, se colecta mediante una fibra óptica, y se envía al espectrofluorímetro antes mencionado.

3.2 Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X es una técnica muy importante que ha sido usada en las tareas relacionadas con la estructura cristalina de los sólidos; incluyendo geometría y constantes de red, identificación de materiales desconocidos, orientación de monocristales y orientaciones preferenciales de policristales.

La región de los rayos-X dentro del espectro electromagnético es normalmente considerada en la región de $0.1-100\text{\AA}$. La producción de éstos ocurre cuando un haz altamente energético de electrones choca con un blanco metálico. En el trabajo de difracción, cualquier tubo de rayos-X debe contar con:

1. Una fuente de electrones.
2. Un voltaje de aceleración y
3. Un blanco metálico.

Todos los tubos de rayos-X contienen dos electrodos, un ánodo (el blanco metálico), el cual está normalmente aterrizado y un cátodo, mantenido a un potencial negativo alto, del orden de 30 a 50 kV. Los tubos de rayos-X pueden ser de filamento, el cual es la fuente de electrones, cuando éste se calienta.

Dentro de las propiedades de los rayos-X se encuentra la difracción. La interacción entre la radiación X y los electrones de los átomos de la materia, al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, da lugar al fenómeno de la dispersión. Cuando los rayos-X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado de esto es la difracción. Para que ocurra difracción de rayos-X es necesario que el espaciamiento de las capas atómicas sea aproximadamente del mismo orden que la longitud de onda de la radiación (0.1-1Å) y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera regular.

El uso de la difracción de los rayos X como técnica para analizar la estructura de los cristales data del descubrimiento de los efectos de difracción de los rayos-X en un sólido cristalino efectuado por Max von Laue en 1912 [27]. Laue predijo que los átomos de un cristal producirían la difracción de un haz de rayos-X monocromático y paralelo, originando una serie de haces difractados cuyos ángulos, direcciones e intensidades dependerían de la estructura reticular y la composición química del cristal.

W.L. Bragg estudió la difracción de rayos-X por cristales. La Figura 8 muestra un haz estrecho de radiación incidiendo sobre la superficie de un cristal con un ángulo θ . Supongamos que las ondas incidentes son reflejadas especularmente por planos paralelos de átomos en el cristal, con cada plano reflejando sólo una fracción muy pequeña de la radiación. Los haces difractados se encuentran cuando las reflexiones de planos paralelos de átomos interfieren constructivamente.

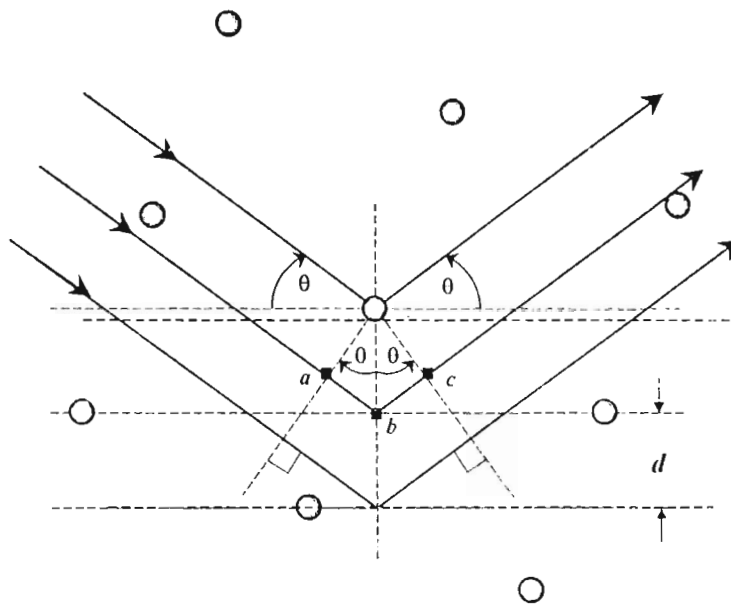


Figura 8. Deducción de la ecuación de Bragg $2d \text{sen } \theta = n\lambda$

Considere una red de planos paralelos con espaciamento interplanar d . La diferencia del camino para rayos reflejados por planos adyacentes es $2d \text{ sen } \theta$, donde θ es el ángulo de incidencia entre el plano atómico y el haz incidente. La interferencia constructiva de la radiación de planos sucesivos ocurre cuando la diferencia de camino es un número entero n de longitudes de onda λ , es decir:

$$2d \text{ sen } \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Esta es la llamada *ecuación de Bragg*.

Así la difracción puede ocurrir siempre que se satisfaga la ley de Bragg. Con la ley de Bragg se pueden determinar las direcciones particulares en las que un haz de rayos-X será difractado por un arreglo periódico de átomos, cuya periodicidad en tres dimensiones forma conjuntos de planos bien definidos y caracterizados, de acuerdo a las leyes elementales de la cristalografía, por los tres índices de Miller (hkl) y por las distancias interplanares d_{hkl} , a partir de las cuales es posible determinar la estructura y las fases presentes en el material analizado [28].

En un difractograma de rayos-X, la curva de intensidad dispersada vs. 2θ para un sólido cristalino es casi cero en todos lados excepto a ciertos ángulos donde aparecen máximos agudos y altos: estos son los haces difractados. En materiales amorfos, teniendo estructuras caracterizadas por una falta completa de periodicidad, la curva de intensidad vs. 2θ se caracterizará por no tener más que uno o dos máximos muy anchos [29].

3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

El microscopio electrónico de barrido, MEB, es un instrumento diseñado principalmente para estudiar la superficie de los sólidos a alta amplificación. Las ventajas que presenta el MEB son no solo una mayor resolución y profundidad de campo, sino también beneficios adicionales en la formación de imágenes. Las imágenes en el MEB son construidas punto por punto, de una manera similar a la usada en una pantalla de televisión. Un haz muy fino de electrones de alta energía es enfocado en un punto sobre la muestra. Esto ocasiona la emisión de electrones (con una dispersión amplia de energía) de ese punto de la superficie. Estos electrones emitidos son colectados y amplificados para dar una señal eléctrica. Si esta señal eléctrica es usada para modular la intensidad de un haz de electrones en la pantalla de un tubo de rayos catódicos, un punto de la imagen es formada sobre la pantalla del tubo de rayos catódicos. Para construir la imagen completa, el haz electrónico en el MEB es barrido sobre un área de la superficie de la muestra, mientras que el haz de la pantalla del tubo de rayos catódicos es barrido sobre un patrón geométrico similar. La imagen sobre la pantalla del tubo de rayos catódicos es entonces un mapa de las intensidades de las emisiones electrónicas provenientes de la superficie de la muestra.

La resolución es la parte más importante para cualquier microscopio, y con una muestra ideal es a lo más igual al diámetro del haz electrónico en el lugar

donde incide sobre la superficie de la muestra. La resolución en el MEB depende críticamente de la naturaleza de la muestra y del modo de operación del instrumento, una resolución de unos 15 nm es típica en el MEB. La amplificación está dada por la razón de las longitudes de los lados de la pantalla a los del patrón geométrico del barrido. Esta es normalmente variable, desde 20X hasta valores superiores a 10^5X .

Un MEB típico se presenta en la **Figura 9**, consiste de un cañón de electrones y un conjunto de lentes condensadoras múltiples que producen un haz de electrones cuya trayectoria es deflectada a varios ángulos alejados del eje óptico por un primer conjunto de bobinas electromagnéticas de barrido. Un segundo conjunto de bobinas deflectan el haz nuevamente hacia el eje óptico. Ambos conjuntos de bobinas están en el diámetro interno de las lentes finales (no mostradas en la figura). Todos los rayos pasan a través de la apertura final (FA) de las lentes finales; chocando cada uno a la vez en varios puntos de la muestra por ejemplo en las posiciones 1 a 9 de la figura. Las bobinas de barrido y los tubos de rayos catódicos son alimentados con el mismo generador de barrido, así que cada punto explorado en la muestra es único en su reproducción en el tubo de rayos catódicos y en los amplificadores de video. Estos amplificadores son alimentados con una o más de las señales resultantes de la interacción del haz electrónico y la materia (muestra en cuestión): electrones de alta energía dispersados hacia atrás (retrodispersados), electrones secundarios de baja energía y/o electrones dispersados hacia atrás, rayos-X, radiación catodoluminiscente en las regiones ultravioleta, visible e infrarrojo, todo lo cual se puede monitorear por separado o simultáneamente por medio de detectores apropiados. Finalmente cada colección de datos proporciona una imagen de la muestra ^[30].

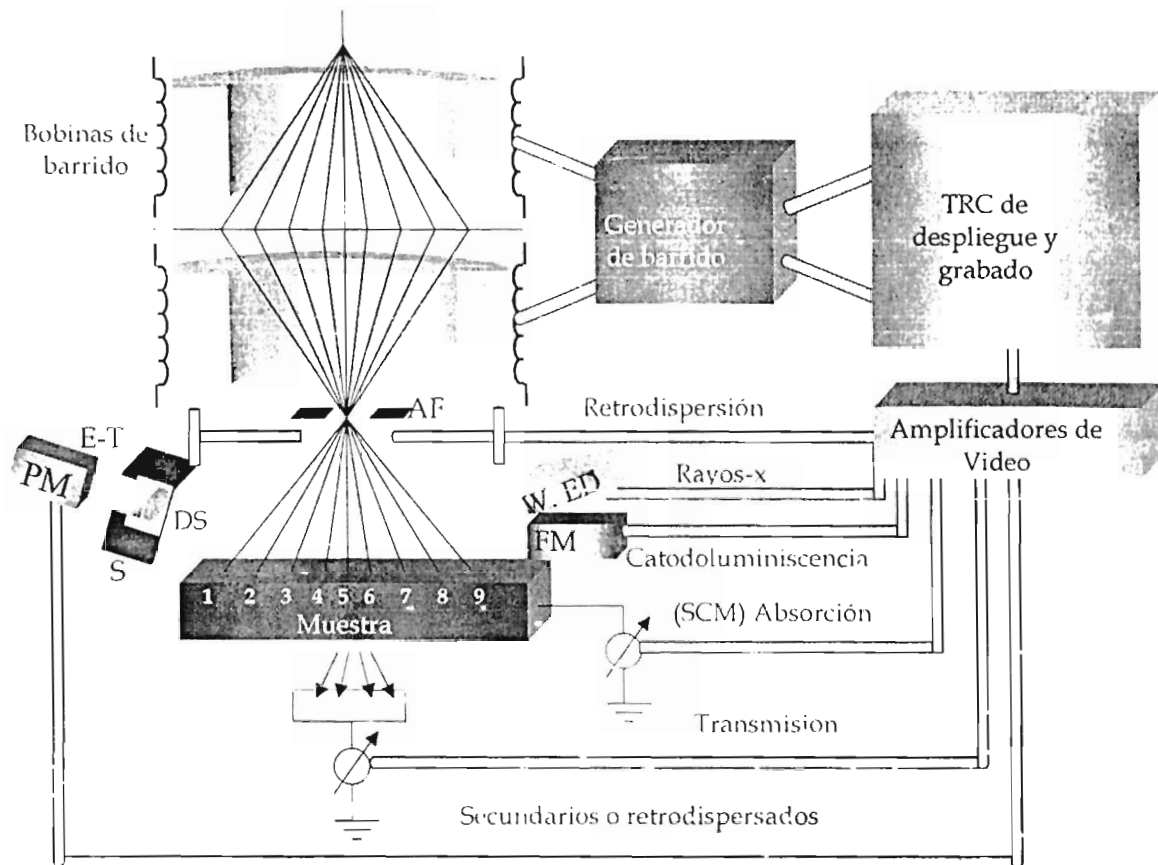


Figura 9. Formación de la imagen en un microscopio electrónico de barrido (MEB). Apertura Final (AF); detector de electrones de estado sólido (DS); detector de electrones de Everhart-Thornley (E-T); Fotomultiplicador (FM); Centellador (S); detector de Dispersión de Energía de rayos-X (EDS) y/o longitud de onda (W.ED); Tubo de rayos catódicos (TRC); Señal de corriente de la muestra (SCM).

3.4 Espectroscopia Dispersión de Energía (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy)

El microscopio electrónico de barrido está frecuentemente equipado con un espectrómetro capaz de detectar los rayos-X emitidos por la muestra durante la excitación con un haz de electrones. Estos rayos-X tienen una energía y longitud

de onda que es característica de los átomos que componen a la muestra, así al ser medidas revelan la composición elemental de la muestra.

La incidencia de un haz de electrones sobre una muestra provoca que algunos electrones sean dispersados inelásticamente, éstos a su vez depositan cierta energía en algunos átomos llevándolos a estados excitados y cuando estos átomos regresan a su estado base expulsan un fotón de rayos-X. Esto es, el haz de electrones incidente expulsa un electrón de una capa interna en un átomo y entonces un electrón de una capa externa llena este nivel, este proceso provoca la emisión de rayos- λ con una energía igual a la diferencia entre las dos capas electrónicas. Estas transiciones entre capas electrónicas pueden entenderse mejor considerando la Figura 10.

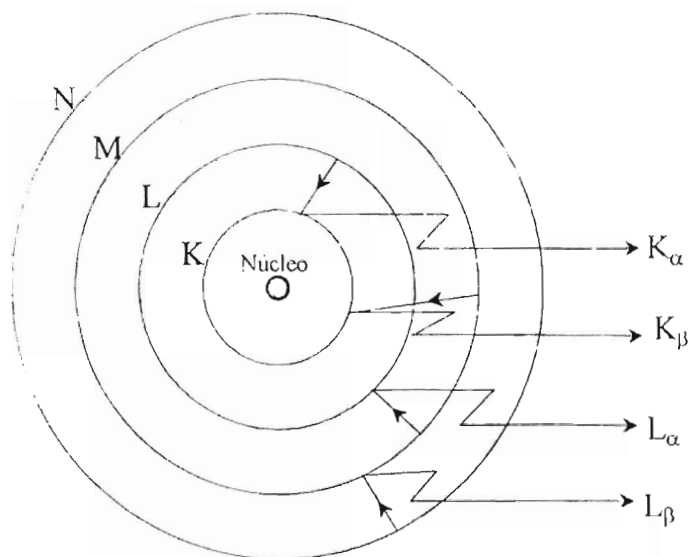


Figura 10. El origen de los rayos-X característicos de acuerdo al modelo de Bohr del átomo.

Los electrones de la capa K están más fuertemente ligados que los de la capa L, M o N, así mismo los electrones de la capa K son más energéticos que los de la capa L y éstos a su vez son más energéticos que los de la capa M. Las transiciones entre capas L a K resultan en emisión de rayos-X conocidos como K α , si la

transición es de M a K entonces se tendrán rayos-X K_{β} . La probabilidad de encontrar rayos-X K_{β} es menor que la de encontrar rayos-X K_{α} , debido a que la distancia entre capas es mayor. Por lo tanto la emisión de rayos-X K_{α} resultará en picos más prominentes que otras transiciones. De igual forma se pueden analizar las transiciones para las capas siguientes.

La parte más importante de un espectrómetro de dispersión de energía es el detector de rayos-X, el cual es un diodo de silicio impurificado con litio y un analizador de multicanales que permite separar las diferentes líneas de cada uno de los elementos que constituyen al material así como las diferentes líneas debidas al mismo elemento químico pero que provienen de transiciones entre capas diferentes. Este mismo sistema de detección permite detectar la intensidad de los rayos-X a través de una corriente eléctrica generada en el diodo, al crearse pares (electrón-hueco) de conducción cuando el haz de rayos-X incide sobre dicho diodo y al ser la corriente proporcional al número de fotones incidentes.

El análisis cualitativo de EDS permite determinar la composición elemental de la muestra y un análisis cuantitativo nos da la concentración relativa de los elementos que componen a la misma, esto es posible debido a que la intensidad de la radiación emitida es proporcional a la concentración del elemento. Estándares de referencia certificados están disponibles con datos composicionales muy precisos, con los cuales se puede "calibrar" un programa cuantitativo y con esto es posible relacionar cantidades observadas con las concentraciones conocidas. Los datos de rayos-X cuantificados para un tipo de muestra dada son comparados con estándares hasta que se obtiene el ajuste más cercano.

3.5 Fotoluminiscencia

Los aspectos teóricos de la fotoluminiscencia se dieron en el capítulo anterior. En la **Figura 11** se muestra un montaje típico para la espectroscopia de la Fotoluminiscencia (PL). La muestra se coloca en el dedo frío de un crióstato para hacer los experimentos a bajas temperaturas. Como fuente de excitación se usa un láser, frente al cual se encuentra un pulsador mecánico para obtener una excitación pulsada, la referencia de este pulsador de luz va hacia un amplificador lock-in para hacer uso de las técnicas de detección de fase. La emisión espontánea radiada por la muestra después de la excitación se colecta por medio de una lente que focaliza a la entrada de un monocromador. Acoplado al monocromador se tiene un microprocesador que permite realizar funciones de control de barrido, seleccionando la velocidad de barrido y el intervalo de longitud de onda en el cual se desea barrer. En la salida de la rendija del monocromador se coloca un tubo Fotomultiplicador adecuado para responder al visible y cercano infrarrojo. La salida del Fotomultiplicador va al amplificador lock-in el cual tiene ya la referencia de la frecuencia con la que se pulsa la luz del láser, que es la misma con la que pulsa la emisión espontánea emitida por la muestra. Finalmente, la salida del lock-in se envía hacia un graficador para obtener el espectro de fotoluminiscencia de la muestra estudiada.

3.5.1 Espectrofluorímetro.

Otro equipo que se usa frecuentemente para las mediciones de luminiscencia es el espectrofluorímetro. El diagrama esquemático del arreglo óptico del espectrofluorímetro empleado para la caracterización por fotoluminiscencia se muestra en la **Figura 12**, consta esencialmente de una fuente de excitación que es una lámpara de Xenón (1) la cual produce un pulso intenso de

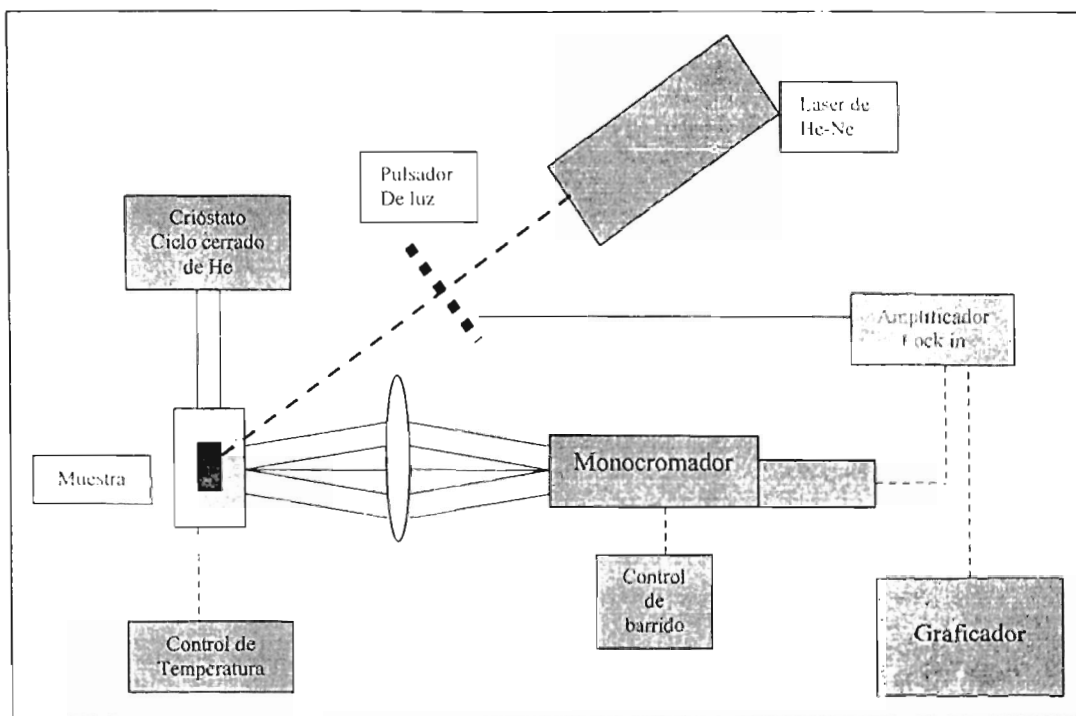


Figura 11. Diagrama esquemático del arreglo experimental usado para la medición de fotoluminiscencia

radiación de corta duración sobre el rango espectral del instrumento, la duración de este pulso de radiación se mantiene con una pequeña lámpara festón cerca de la lámpara de Xenón. La trayectoria de la radiación se muestra en la figura. La energía de la fuente es focalizada por el espejo elipsoidal (2) y reflejada por el espejo toroidal (3) hacia la rendija de entrada (4) del monocromador de excitación. El monocromador consiste en la rendija de entrada, una rejilla de difracción (5) con 1440 líneas por milímetro, un espejo esférico (6) y una rendija de salida (7). Una banda estrecha de longitud de onda emerge de la rendija de salida, con la longitud de onda central determinada por la orientación de la rejilla de difracción, la cual es controlada por un motor de paso. La mayoría del haz de excitación es transmitido a la muestra mediante la focalización del espejo toroidal (8), una pequeña porción es reflejada por un divisor de haz (9) hacia el Fotomultiplicador de referencia (10). Para una corrección de la respuesta del Fotomultiplicador de referencia, una curva de rodamina es almacenada dentro del instrumento. La

energía emitida por la muestra es focalizada por el espejo toroidal (11) hacia la rendija de entrada (12) del monocromador de emisión, el cual consiste de la rendija de entrada, un espejo esférico (13), una rejilla de difracción (14) con 1200 líneas por milímetro y la rendija de salida (15). La banda ancha de longitud de onda que sale por la rendija de salida tiene una longitud de onda central que es determinada por la orientación de la rejilla de difracción, la cual a su vez es controlada por un motor de paso. Al salir el haz de emisión del monocromador éste es llevado hacia un Fotomultiplicador (16) en donde se colecta toda la información que sale de la muestra. Las señales de los detectores son procesadas por la instrumentación electrónica del espectrofluorímetro y de ahí que puedan ser desplegadas en la pantalla de una computadora.

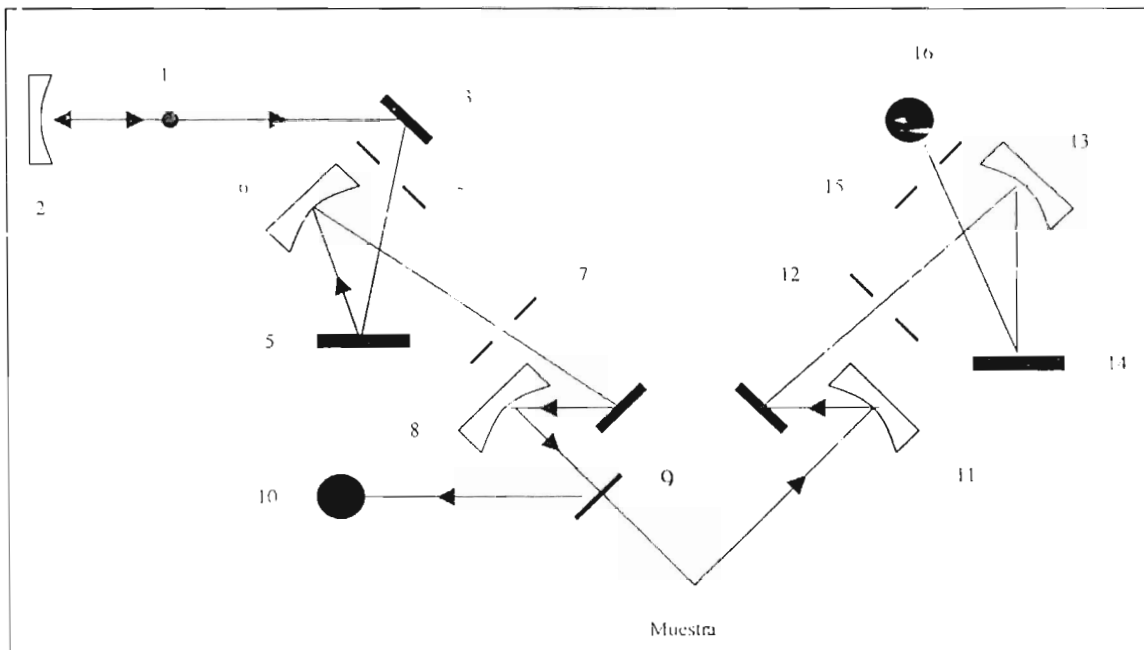


Figura 12. Diagrama esquemático del arreglo óptico del sistema de caracterización de la luminiscencia (espectrofluorímetro).

Con este sistema es posible obtener dos tipos de espectros: emisión y excitación. Para tomar un espectro de emisión es necesario primero seleccionar la longitud de onda con la que se desea excitar a la muestra, esto se hace fijando el monocromador de excitación en la longitud de onda deseada, que deberá ser preferiblemente fuertemente absorbida por la muestra; posteriormente la emisión resultante de la muestra pasa a través del monocromador de emisión, el cual barre un amplio rango de longitudes de onda para permitir observar la respuesta espectral de la emisión de la muestra sobre ese rango. A diferencia del espectro de emisión, en el espectro de excitación, el monocromador de excitación ya no permanece fijo sino que barre un rango de longitud de onda y el monocromador de emisión se fija en alguna longitud de onda específica que se desee analizar, o bien en aquella longitud de onda en la que previamente se ha observado que hay emisión de radiación. Cuando se toma un espectro de excitación la primera información que se puede obtener del mismo es la longitud de onda óptima para excitar a la muestra, la cual corresponderá al pico más intenso en el espectro de excitación, o el de mayor interés. Una vez conocida la longitud de onda óptima, ésta es usada para tomar un espectro de emisión, el cual nos da información de la respuesta de la muestra a la excitación con radiación electromagnética, además es posible conocer la longitud de onda a la que la muestra emite más eficientemente y también se pueden determinar el tipo de transiciones radiativas presentes y los niveles de energía que los originan. Al observar un espectro de emisión, generalmente se encuentra un pico intenso que sobresale de los demás, es ahí donde la respuesta luminiscente de la muestra es más favorable y por tanto es de interés conocer su comportamiento ante cambios en la longitud de onda de excitación, lo cual puede lograrse tomando un espectro de excitación, con esto finalmente es posible observar la absorción de la muestra de la radiación electromagnética que posteriormente es liberada en forma radiativa.

3.6 Catodoluminiscencia.

La Catodoluminiscencia (CL) es la emisión de luz por un material como resultado del bombardeo con electrones (rayos catódicos). Este fenómeno es tecnológicamente muy importante ya que se usa ampliamente en los dispositivos basados en tubos de rayos catódicos, tales como osciloscopios, monitores de televisión, computadoras, etc. Con el desarrollo de las técnicas de microscopia electrónica, CL ha emergido como una herramienta importante en la microcaracterización para el análisis de materiales luminiscentes. Las señales provenientes de un sólido bajo bombardeo, por ejemplo con electrones, proporcionan la información utilizada en algunas técnicas de caracterización. En la Figura 13 se puede observar el diagrama esquemático de la variedad de señales útiles que se producen en la interacción radiación-materia.

Los electrones incidentes pueden ser retrodispersados desde el espécimen con poca o ninguna pérdida de energía, o pierden su energía para producir electrones secundarios. Algunos electrones primarios, absorbidos en el material, disiparán su energía en varias excitaciones electrónicas, conduciendo a la emisión de rayos-X característicos; la generación de pares electrón- hueco, los cuales por si mismos pueden conducir a la emisión de fotones en la región del ultravioleta, visible e infrarrojo (es decir, CL); generación de electrones Auger; y efectos térmicos. En especímenes delgados los electrones transmitidos pueden dispersarse elásticamente (sin pérdida de energía) o inelásticamente (con pérdida de energía). Todos esos procesos conducen a la formación de señales que pueden usarse en la caracterización de las propiedades estructurales, químicas y electrónicas del material [31].

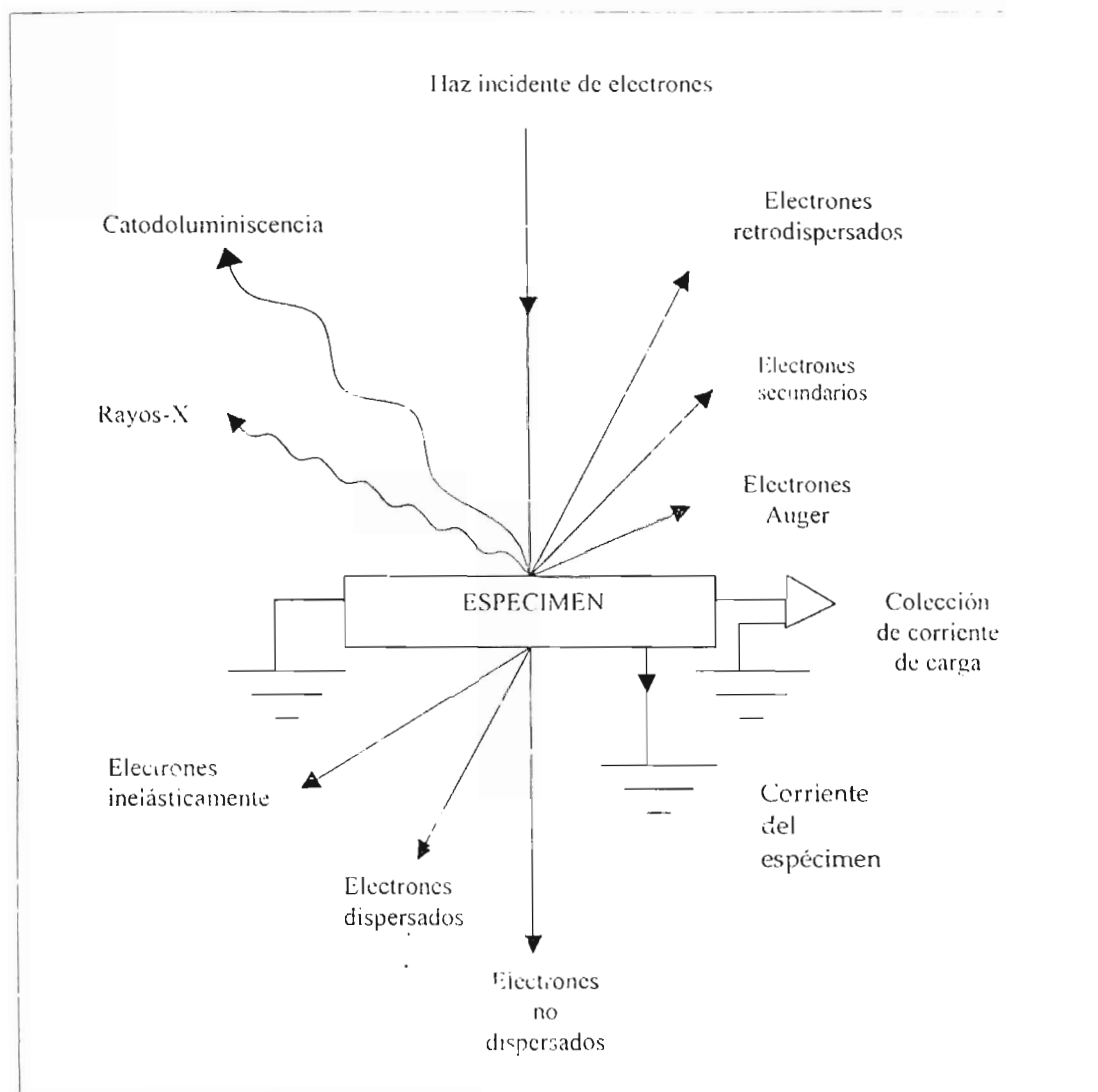


Figura 13. Diagrama esquemático de los tipos de señales que se producen a partir de la interacción de un haz de electrones y un sólido.

En general, los análisis de CL efectuados en un microscopio electrónico se dividen en microscopia y espectroscopia. En el primer caso, se pueden mostrar en la pantalla las imágenes luminiscentes o regiones de interés; en el segundo caso, se puede obtener un espectro de emisión del área seleccionada. Los mecanismos que conducen a la emisión de luz en un sólido son similares para diferentes formas de energía de excitación. CL y otros fenómenos luminiscentes tales como fotoluminiscencia (PL) dan resultados similares con algunas posibles diferencias

asociadas a los detalles de la excitación de los pares electrón-hueco, por ejemplo, en la razón de generación y el volumen de excitación. La excitación mediante haz de electrones en general conduce a la emisión por todos los mecanismos luminiscentes presentes en el semiconductor. Por otro lado, la emisión PL puede depender fuertemente de la energía del fotón de excitación, el cual puede proporcionar importante información adicional. Una ventaja de CL, 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 [17].

Los análisis de CL también pueden realizarse en una cámara simple con vacío equipada con un cañón de electrones y una ventana óptica. Aunque la ausencia de la posibilidad de barrido limita sus aplicaciones es aún muy útil. A continuación se muestra un esquema del equipo de medición de CL utilizando el espectrofluorímetro antes mencionado pero en su modalidad de bioluminiscencia. En esta modalidad se prescinde de la parte de la excitación y solamente se trabaja con la parte de la detección del espectrofluorímetro, como se muestra en la **Figura 14**, las muestras son colocadas en una cámara en donde son sometidas a una presión menor o igual a 10^{-2} Torr, ahí se excitan mediante la acción de un haz de electrones provenientes de un cañón de cátodo frío. El haz de electrones se defleca un ángulo de 90° para bombardear al material luminiscente en forma normal a la superficie. La luz emitida después de la excitación antes referida, se colecta mediante una fibra óptica y se envía al espectrofluorímetro.

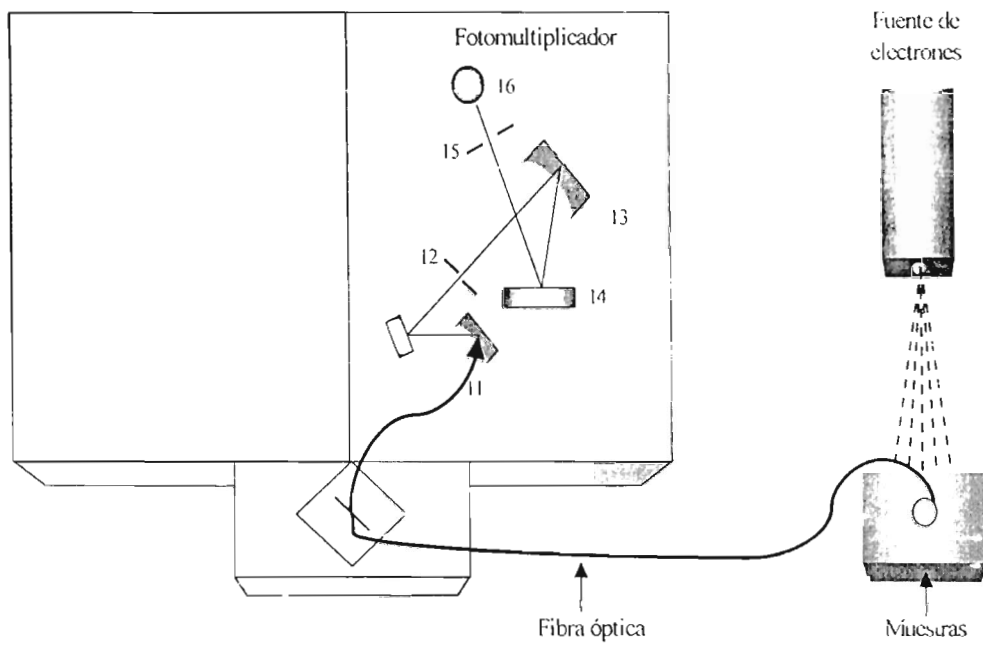


Figura 14. Diagrama óptico del sistema de caracterización de catodoluminiscencia.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

En la **Figura 15** se presentan micrografías por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) en donde se observa la morfología superficial de una película la cual fue depositada a una temperatura de substrato (T_s) igual a 250°C . Los incisos **(a)**, **(b)**, **(c)** y **(d)** corresponden a magnificaciones de 0.5 kX, 2.5 kX, 10 kX y 20 kX. Podemos observar a baja magnificación la formación de conglomerados de un radio aproximado de $30\ \mu\text{m}$. Sin embargo, al tomar magnificaciones mayores se nota que los mencionados conglomerados están formados a su vez de nanopartículas de radio $\sim 250\ \text{nm}$. Posteriormente regresaremos a la discusión de esta película. En la **Figura 15 (e)** se presenta una vista transversal (de borde o canto) de la película medida con una magnificación de 10 kX, donde se puede apreciar la uniformidad de su espesor así como la buena adherencia con el substrato.

En la **Figura 16** y **Figura 17** se presentan micrografías de las películas depositadas en función de la temperatura de substrato con una magnificación de 100 X y 500 X, respectivamente. Estas figuras muestran que la morfología superficial de las películas depende de la temperatura del substrato durante el crecimiento. En la **Figura 17** se aprecia que los depósitos presentan algunas grietas, lo cual corresponde a un material no completamente procesado debido a que la energía térmica superficial es insuficiente para la completa evaporación de los solventes y los reajustes atómicos. Al aumentar la temperatura, las grietas van desapareciendo y se llega a un material relativamente más denso y puro. Resultados similares han sido observados en el depósito de películas de ZnAl_2O_4 impurificadas con Tb por la técnica de Rocío Piroclítico ultrasónico [32].

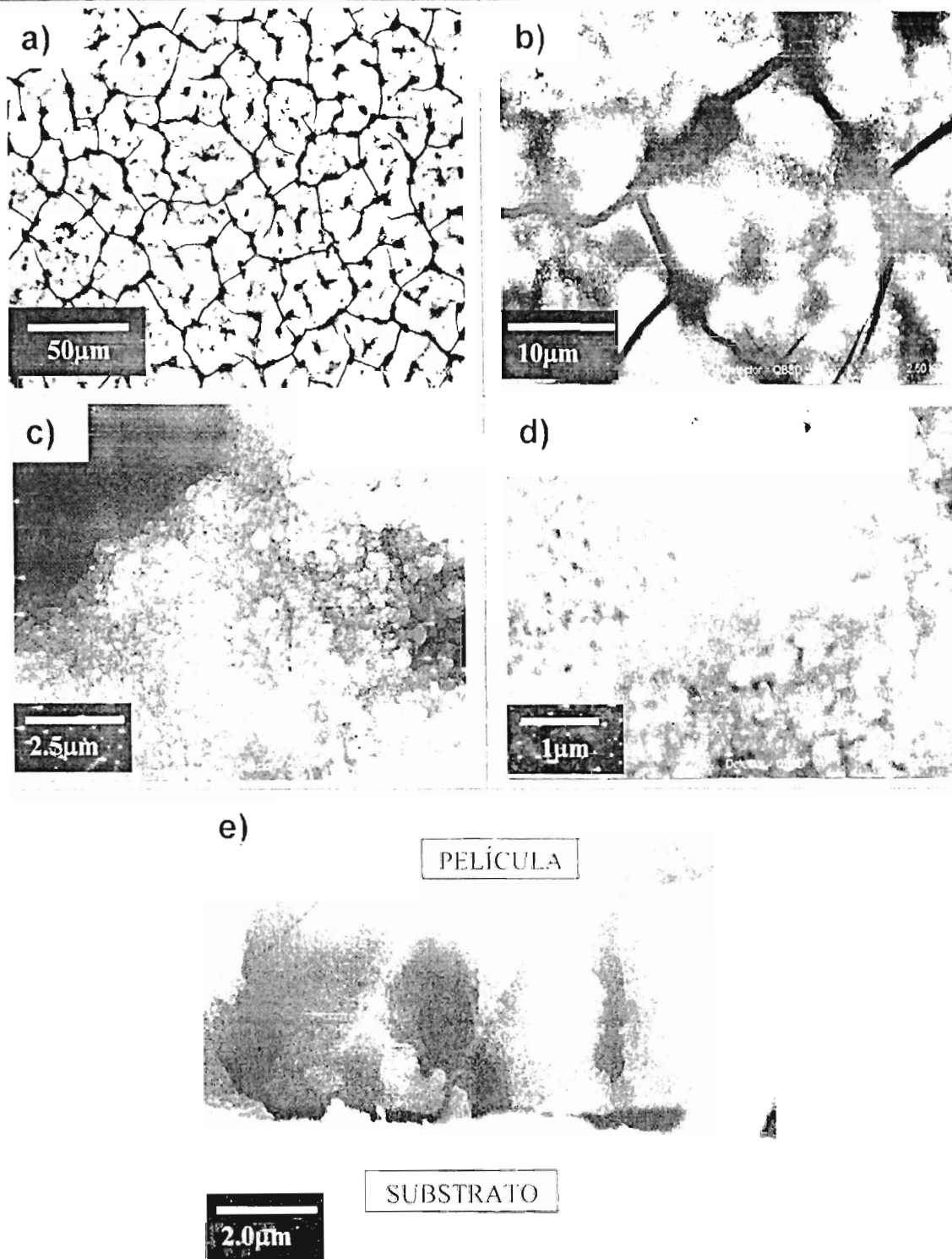


Figura 15 (a), (b), (c), (d). Micrografías obtenidas por MEB de la superficie de una película compuesta de Y-OH-Cl:Mn (Hidroxiclорuro de Itrio impurificada con Manganese) depositada a $T_s = 250\text{ }^\circ\text{C}$ y con varios grados de magnificación. (e) sección transversal de dicha película.

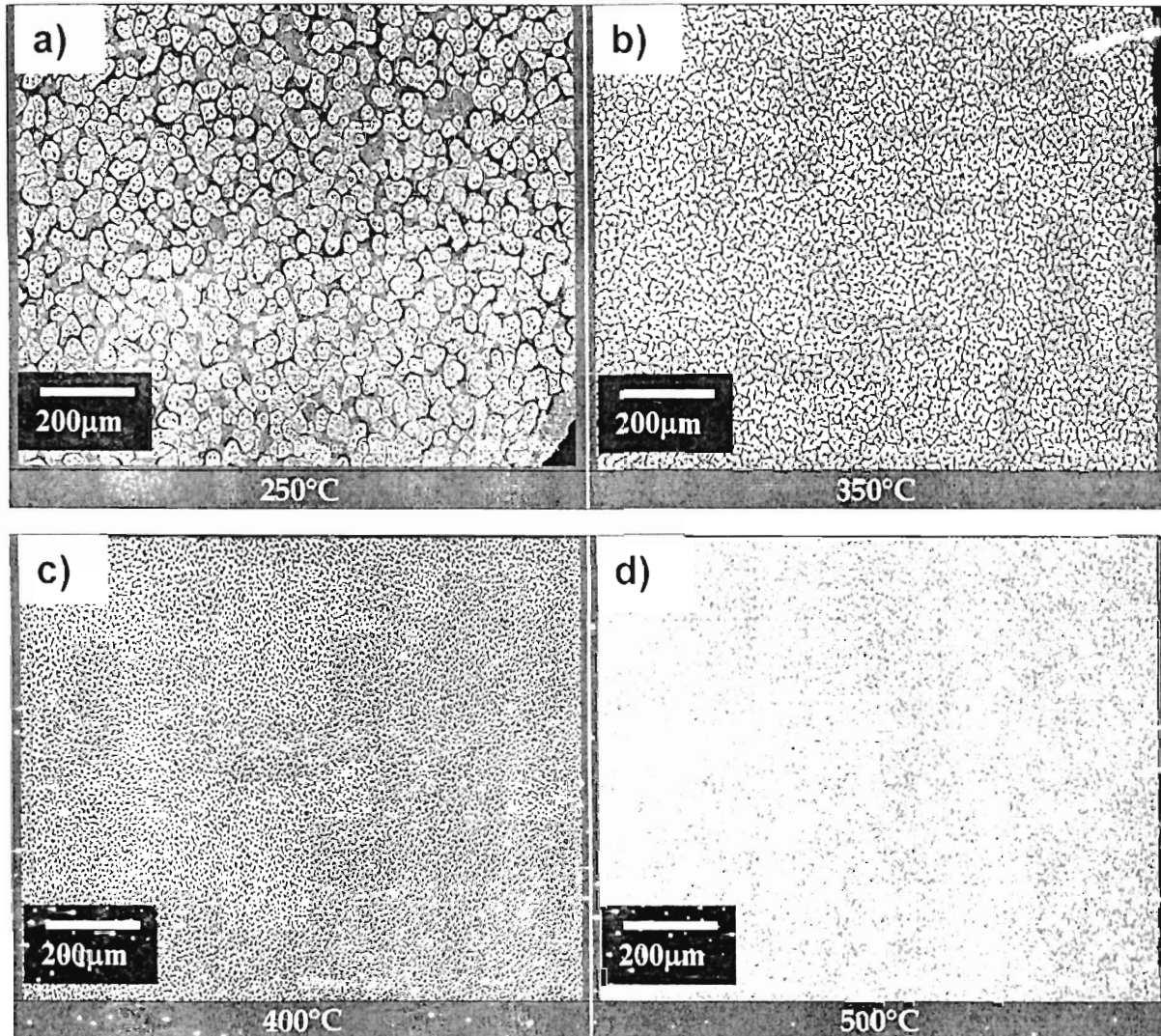


Figura 16. Micrografías de películas formadas por Y-OH-Cl (Hidroxiclورو de Itrio) ($T_s=250\text{ }^\circ\text{C}$), Y-Cl-O (Oxiclورو de Itrio) ($T_s=350\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$) y Y_2O_3 (Óxido de Itrio) ($T_s=500\text{ }^\circ\text{C}$) impurificados con iones de Manganeso con magnificación de 100X.

En la Figura 18 se muestran los perfiles de profundidad de las películas presentadas en la Figura 16. Se observa la formación de aglomerados de material o mesas, algunas de las cuales son marcadas mediante flechas. El radio promedio de las mesetas es igual a $40\text{ }\mu\text{m}$, $20\text{ }\mu\text{m}$ y $10\text{ }\mu\text{m}$ a las temperaturas de $250\text{ }^\circ\text{C}$, $350\text{ }^\circ\text{C}$ y $400\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Notemos que para $500\text{ }^\circ\text{C}$ observamos un material muy compactado con no clara definición de mesetas, tal como se mencionó anteriormente.

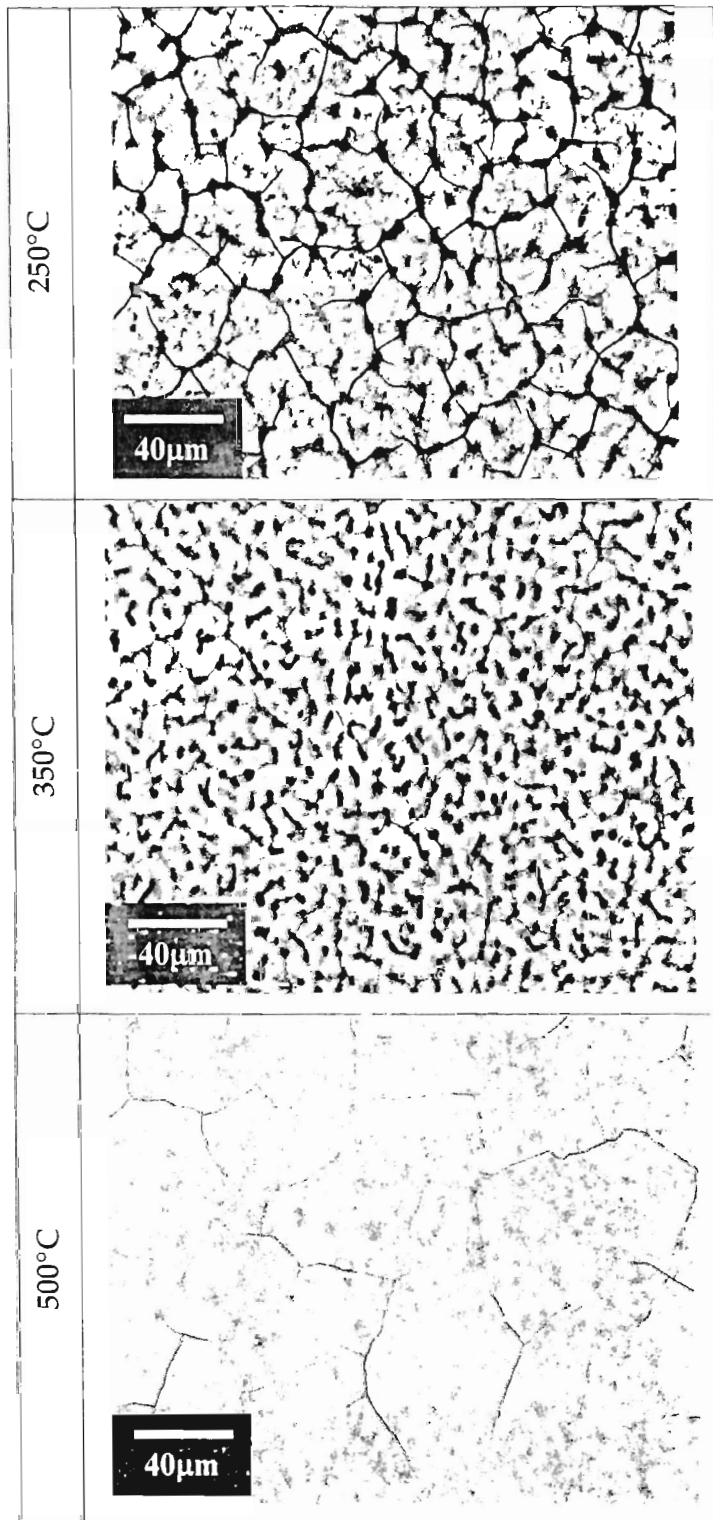


Figura 17. Morfología superficial de películas de: Hidroxicloruro de Itrio ($T_s=250\text{ }^\circ\text{C}$), Oxiclورو de Itrio ($T_s=350\text{ }^\circ\text{C}$) y Óxido de Itrio ($T_s=500\text{ }^\circ\text{C}$) impurificadas con Mn y con magnificación de 500X.

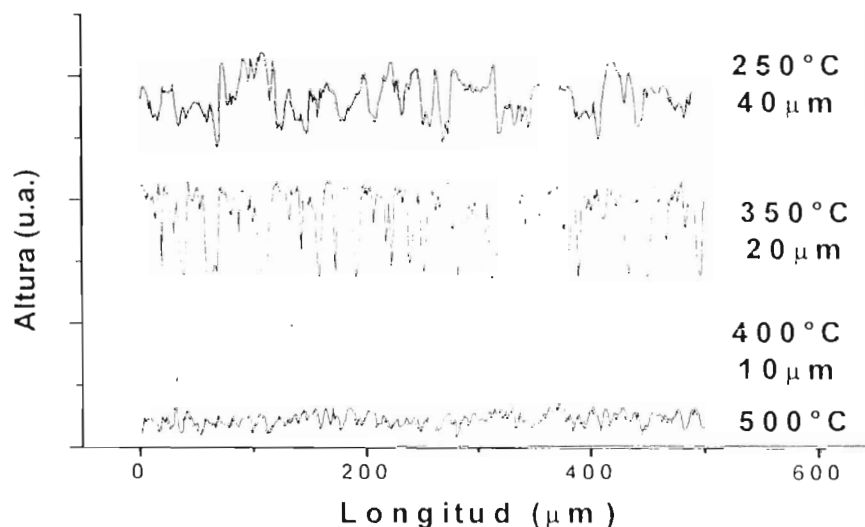


Figura 18. Perfiles de profundidad de las imágenes de MEB de las películas depositadas en función de la temperatura de sustrato.

En la **Figura 19** se muestra la morfología superficial de las películas depositadas a 250 °C, 350 °C y 500 °C y con una magnificación de 5.000 X y 20.000 X. Como se mencionó al inicio de esta sección, a 250 °C se observa la formación de nano-partículas de radio ~ 250 nm. La formación de nano-partículas en el depósito de Y_2O_3 ha sido previamente reportada [33]. Wang et.al. encontraron mediante el depósito de Rocío Piroliítico ultrasónico pulsado la formación de nano-partículas de tamaño medio 100 nm, cuyo tamaño cristalino aumenta al disminuir la razón del tiempo de pulso entre el intervalo de tiempo entre cada pulso. Además, encuentran que el tamaño de la partícula aumenta al aumentar la temperatura de horneado. En nuestras películas los efectos de la temperatura y la cinética de crecimiento en la nucleación de los precursores juegan igualmente un papel muy importante. Observemos que para 350 °C aparentemente las nanopartículas han coalescido prácticamente en su totalidad, a tal grado que para 500 °C observamos la formación de una película extremadamente plana.

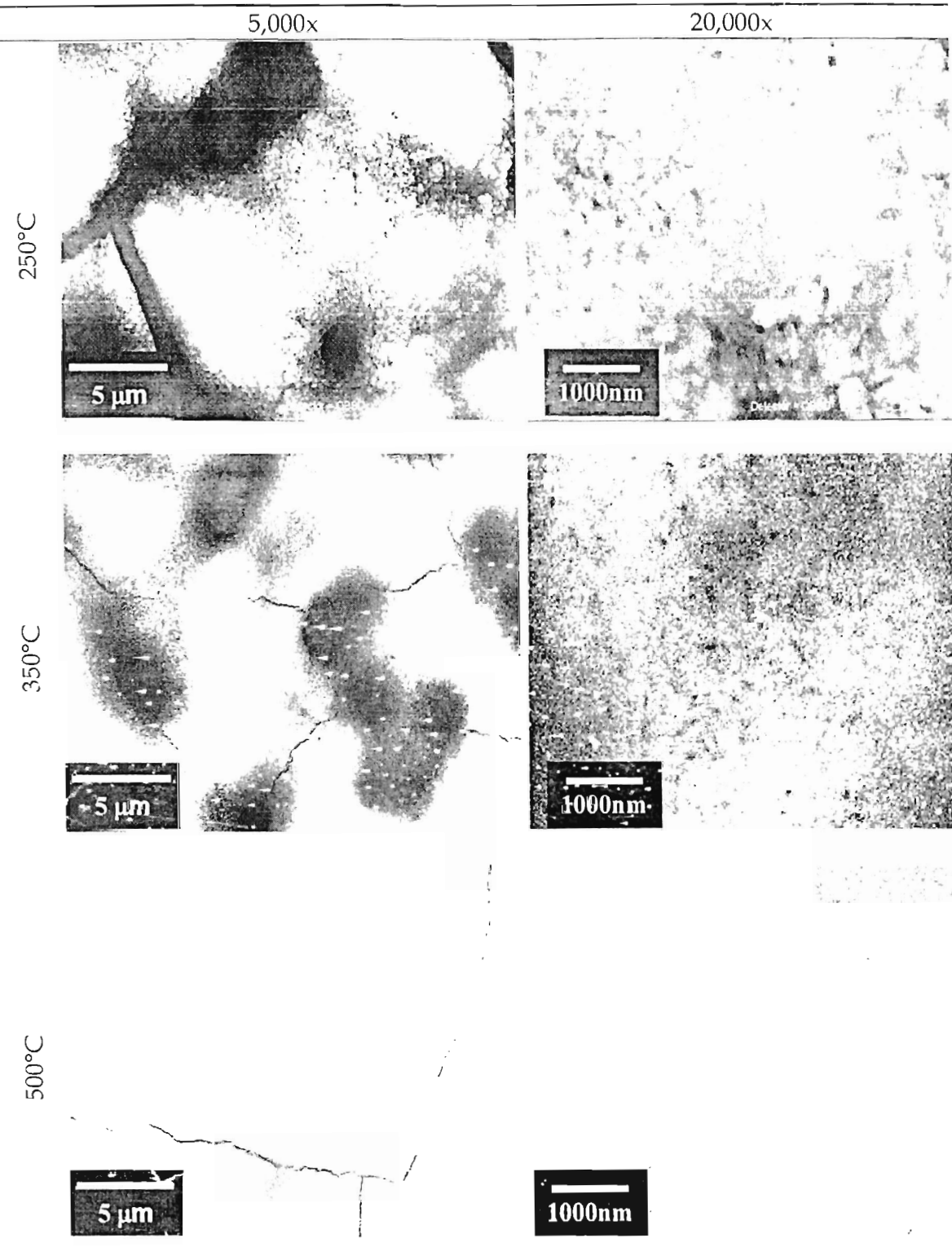


Figura 19. Morfología superficial de películas de Hidroxicloruro de Itrio ($T_s=250\text{ }^\circ\text{C}$), Oxicloruro de Itrio ($T_s=350\text{ }^\circ\text{C}$) y Óxido de Itrio ($T_s=500\text{ }^\circ\text{C}$) impurificadas con iones de Manganeso, con magnificación de 5kX y 20kX.

4.2 Difracción de rayos-X.

Las características de la estructura cristalina de las películas de óxido de itrio impurificado con iones de manganeso y compuestos de Y-Cl-O:Mn se presentan en las **Figuras 20 a 25**. Los difractogramas corresponden a muestras con un 5% atómico (5 a/o) de $MnCl_2$ en las soluciones iniciales y depositadas a 6 distintas temperaturas de sustrato: 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C y 500 °C. En las **Figuras 20 y 21** se observa que para temperaturas de sustrato menores a 300 °C el material presenta picos asociados a la fase monoclinica del Hidroxicloruro de Itrio y las principales reflexiones se encuentran en 14.02°, 23.49°, 30.23°, 34.25° y 37.78° las cuales son asignadas a las líneas (001), (101), (-111), (111) y (012) y 14.02°, 17.34°, 23.49° y 30.42° correspondientes a las líneas (001), (-101), (101) y (-111) respectivamente.

Como ya se apuntaba en la parte de MEB, para temperaturas bajas (en este caso menores a 300 °C) se obtiene un material que no ha sido completamente procesado y donde parte del solvente (agua) y de las especies precursoras (cloruros) no se han evaporado completamente y permanecen formando parte del material obtenido, en este caso Hidroxicloruro de Itrio.

Cuando se incrementa la temperatura del sustrato por encima de 350 °C como lo muestran las **Figuras 22 a 24**, aparecen picos asociados con la fase tetragonal del Oxidocloruro de Itrio. El patrón de difracción muestra reflexiones centradas en: 13.42°, 26.52°, 32.42°, 35.59°, 46.52° y 59.91° las cuales son asignadas a las líneas (001), (101), (110), (102), (200) y (212) respectivamente. En este caso, la reflexión (102) es la más intensa indicando una orientación preferencial del crecimiento de la película en esa dirección. Aquí se observa que con el aumento de temperatura de sustrato el solvente se ha evaporado completamente y no así el contenido total de cloro (ya que éste está más firmemente ligado a los iones metálicos: Y y Mn, en virtud de que los reactivos precursoros son YCl_3 y $MnCl_2$) dando origen a un material rico en Cloro como lo es el Oxidocloruro de Itrio.

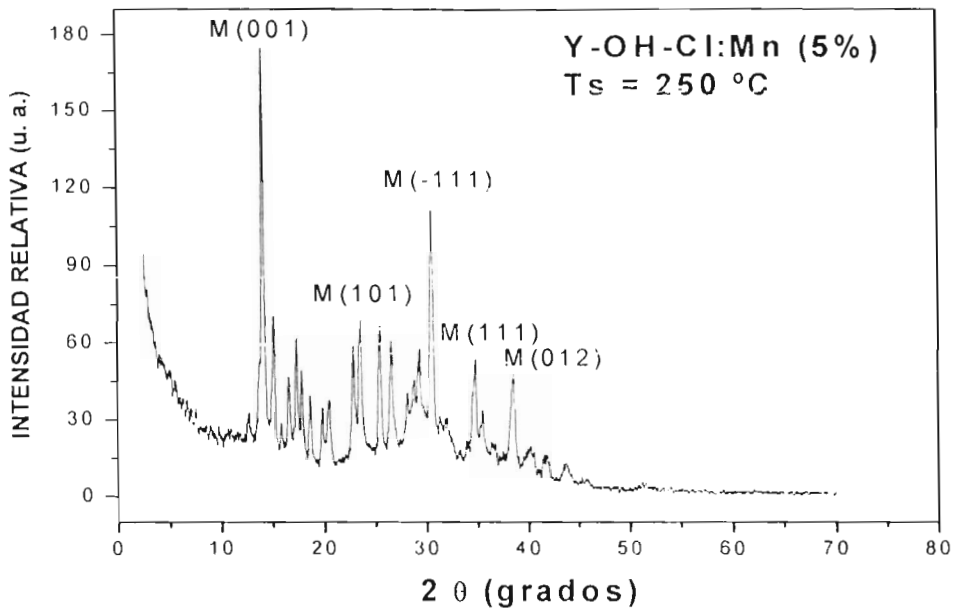


Figura 20 Difractograma de una película de Y-OH-Cl: Mn depositada a $T_s=250 \text{ }^\circ\text{C}$.

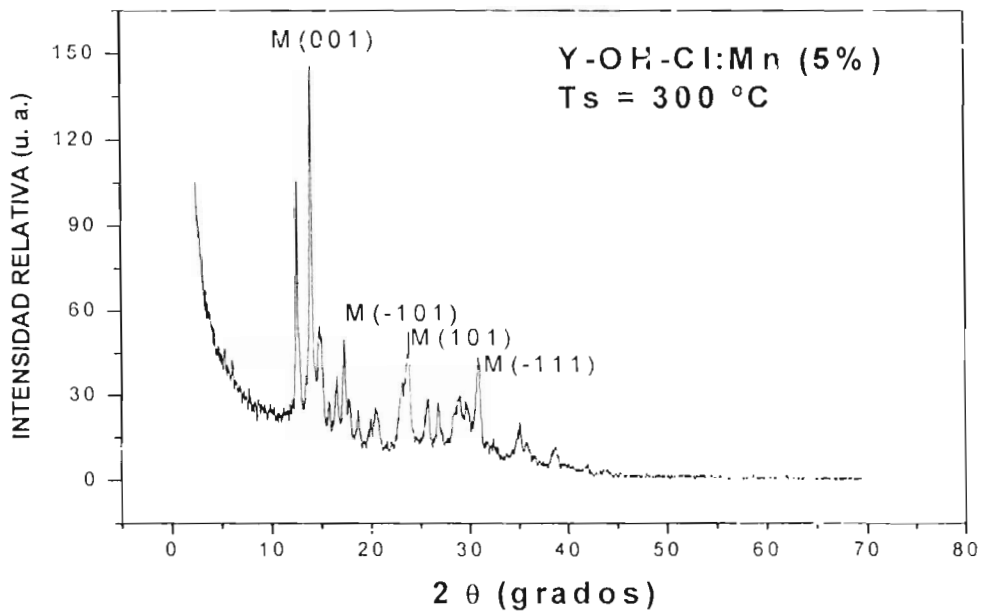


Figura 21. Difractograma de una película de Y-OH-Cl: Mn depositada a $T_s=300 \text{ }^\circ\text{C}$.

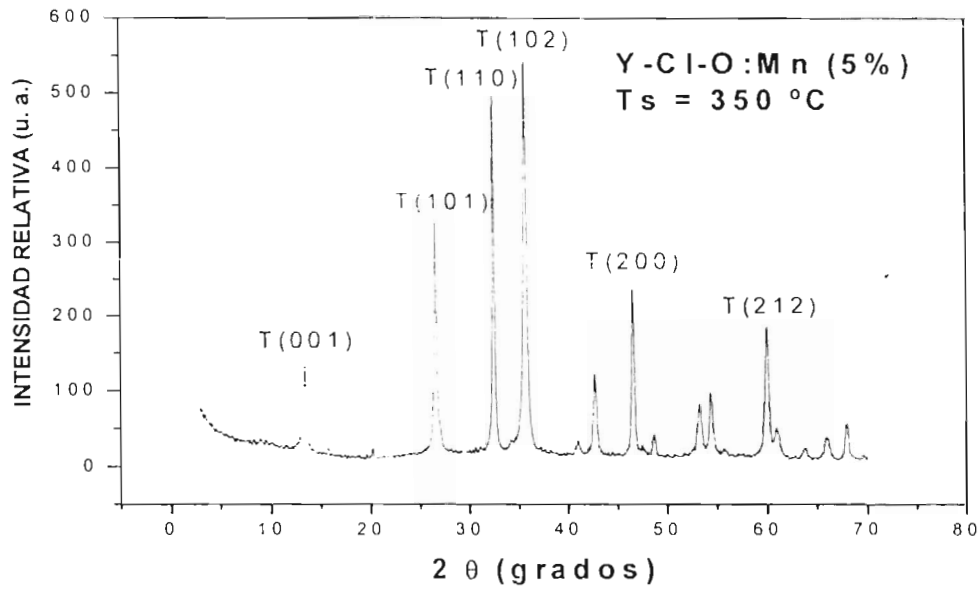


Figura 22. Difractograma de una película de Y-Cr-O: Mn depositada a $T_s=350$ °C.

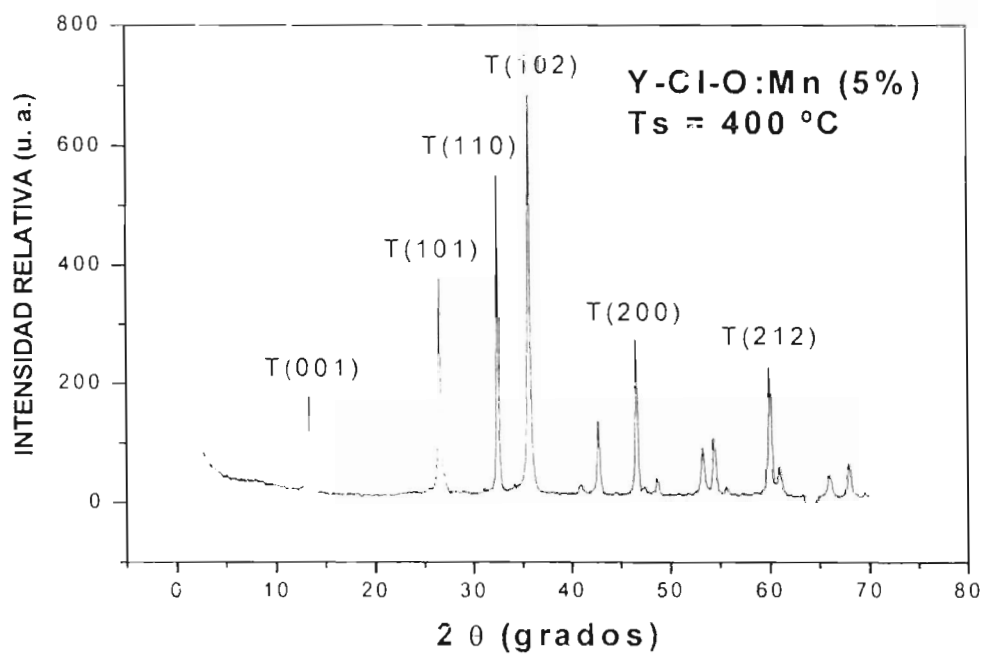


Figura 23. Difractograma de una película de Y-Cr-O: Mn depositada a $T_s=400$ °C.

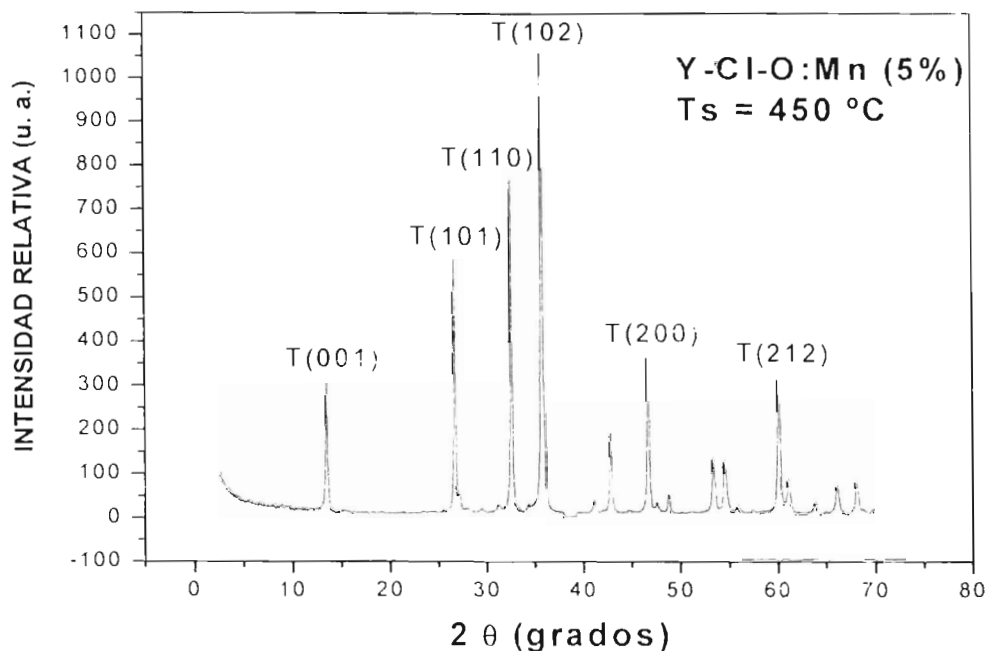


Figura 24. Difractograma de una película de Y-Cr-O: Mn depositada a $T_s=450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Cuando se incrementa la temperatura de sustrato a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ como se observa en la Figura 25, aparecen picos asociados con la fase cúbica del Óxido de Itrio. El patrón de difracción con rayos-X muestra reflexiones centradas en: 29.15° , 33.78° , 48.54° y 57.62° , las cuales se asocian a las líneas (222), (400), (440) y (622), siendo la reflexión (222) la de mayor intensidad, indicando un crecimiento preferencial del material en esta dirección.

Al aumentar la temperatura de sustrato hay un incremento en la intensidad de los picos de difracción con rayos-X y una disminución del ancho de los mismos, lo cual indica un mejoramiento en la cristalinidad del material procesado, en virtud de un crecimiento del tamaño de los cristalitas constituyentes.

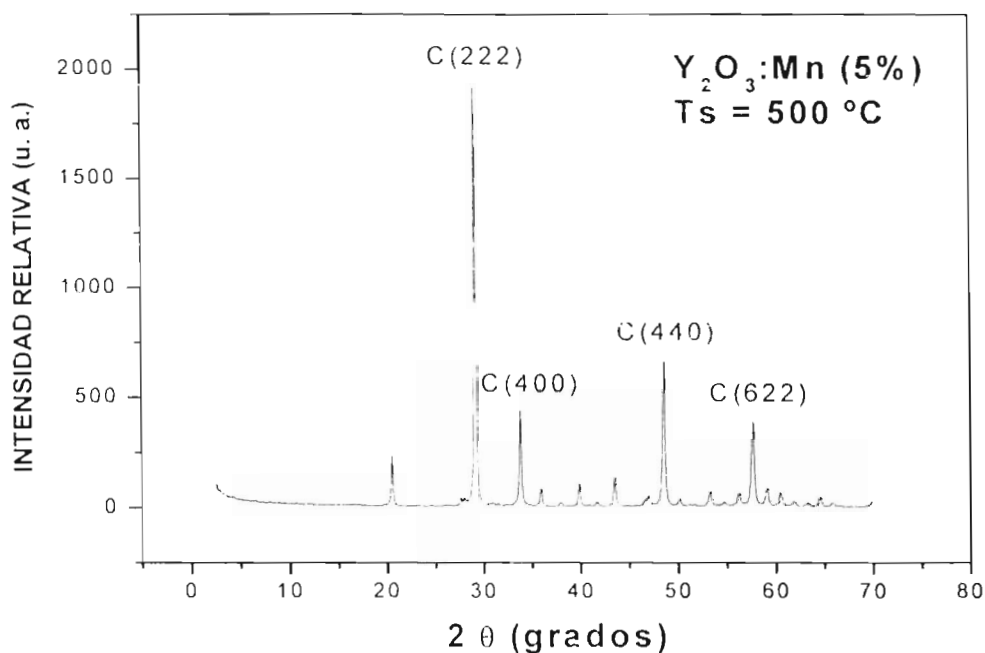


Figura 25. Difractograma de una película de $Y_2O_3:Mn$ depositada a $T_s=500\text{ }^\circ C$.

Mediante los anteriores parámetros podemos estimar el tamaño de los cristales constituyentes de nuestras películas utilizando la ecuación de Scherrer ^[34], la cual se expresa como:

$$B(2\theta) = 0.94 \lambda / L \cos \theta$$

donde $B(2\theta)$ es la anchura total en radianes sobre la escala 2θ , subtendida por la anchura media de la máxima intensidad del pico del patrón. La cantidad 0.94 es una constante numérica, λ es la longitud de onda de la radiación del difractómetro, L es el tamaño de los cristales y θ es el ángulo de Bragg.

El tamaño promedio de los cristales va desde 14 nm para las películas depositadas a baja temperatura, hasta los 40 nm para los depósitos a 500 °C. Notemos que para 250 °C las imágenes obtenidas con MEB mostraron la formación de nanopartículas de diámetro aproximado a 250 nm. Tales nanopartículas son entonces compuestas por cristales de tamaño medio ~15 nm. Otro efecto

importante es que al aumentar la temperatura de depósito, el tamaño del nanocrystal aumenta. Utilizando mediciones de AFM y rayos-x Wang et.al. reportaron partículas de tamaño medio <100 nm formadas por nanocristales <30 nm en el crecimiento de Y_2O_3 . Además, argumentan que el tamaño de las nanopartículas disminuye al aumentar la temperatura de horneado. En nuestro caso, al aumentar la temperatura de crecimiento incrementa el tamaño de los nanocristales de acuerdo a la **Figura 26**. En este caso, se observa que con el aumento de la temperatura de sustrato se presenta el fenómeno de recristalización el cual consiste en la formación de granos de mayor tamaño a expensas de aquellos de menor tamaño, es decir, a partir de algunos granos pequeños se forma un grano grande.

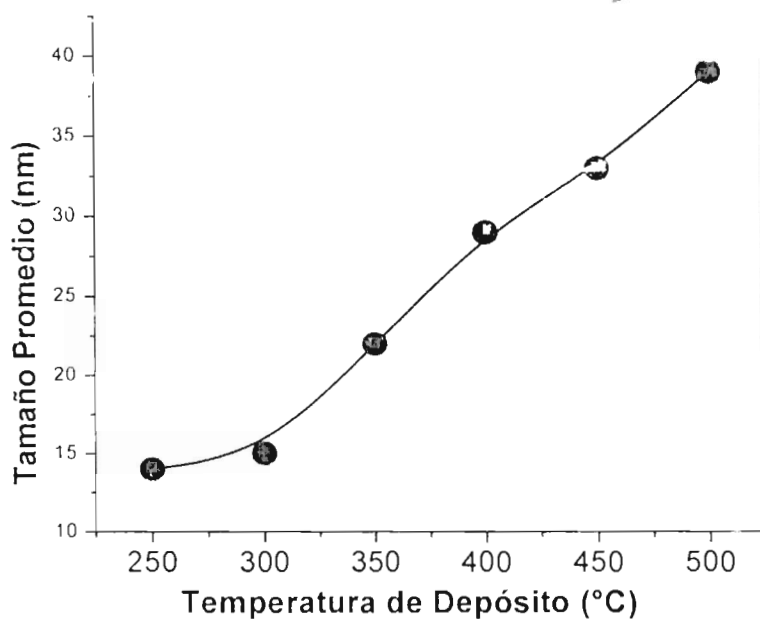


Figura 26. Tamaño promedio de los nanocristales medidos de los patrones de difracción de rayos x para las películas de Y-Cr-O: Mn depositadas en función de la temperatura.

4.3 Espectroscopia Dispersión de Energía.

La composición química de las películas de $Y_2O_3:Mn$ y compuestos basados en $Y-Cl-O:Mn$ se obtiene mediante Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS). Los resultados se muestran en las Tablas 5 y 6. En la Tabla 5 se observan las concentraciones relativas de Oxígeno, Itrio, Manganeso y Cloro presentes en las películas, manteniendo la temperatura de sustrato (T_s) constante y variando la concentración de manganeso (C_{Mn}) en la solución inicial, observándose una disminución de Oxígeno e Itrio y un aumento de Manganeso y Cloro. En la Tabla 6 se muestran las concentraciones relativas de Oxígeno, Itrio, Manganeso y Cloro presentes en las películas manteniendo la C_{Mn} constante y la T_s variable, aquí observamos un incremento en el contenido de Oxígeno, Itrio y Manganeso y una reducción de Cloro. En la Figura 27 y Figura 28 se grafican las tablas anteriores en donde se puede apreciar mejor el comportamiento descrito. De los resultados anteriores es conveniente resaltar que ha medida que aumenta la temperatura del sustrato durante el crecimiento del material se observa una disminución notable del contenido relativo del Cloro presente en las películas, lo cual más adelante se asociará con sus características luminiscentes. Además, también se observa que a medida que aumenta la temperatura del sustrato la estequiometría del material procesado se acerca cada vez más a aquella propia del Y_2O_3 , es decir un 40 % de Y y un 60 % de O, salvo por las pequeñas cantidades remanentes de Mn y Cl.

C_{Mn} (a/o)	Oxígeno	Itrio	Manganeso	Cloro
0	54.34	34.02	00.00	11.64
1	53.45	33.19	00.57	12.79
3	52.22	32.58	00.93	14.17
5	52.08	31.39	01.35	15.18
10	51.87	29.39	01.92	16.82
20	51.31	28.03	03.08	17.58

Tabla 5. Contenido del porcentaje atómico de oxígeno, itrio, manganeso y cloro en películas de $Y-Cl-O:Mn$ medidas por EDS para diferentes C_{Mn} y $T_s = 250$ °C.

T_s (°C)	Oxígeno	Itrio	Manganeso	Cloro
250	52.08	31.39	01.35	15.18
300	53.14	32.30	01.48	13.08
350	55.05	33.13	01.69	10.13
400	56.02	35.00	01.81	07.17
450	57.26	36.19	01.96	04.59
500	58.33	37.59	02.07	02.01

Tabla 6. Contenido del porcentaje atómico de oxígeno, itrio, manganeso y cloro en películas de Y-Cl-O: Mn medidas por EDS para diferentes T_s y $C_{Mn} = 5$ a/o.

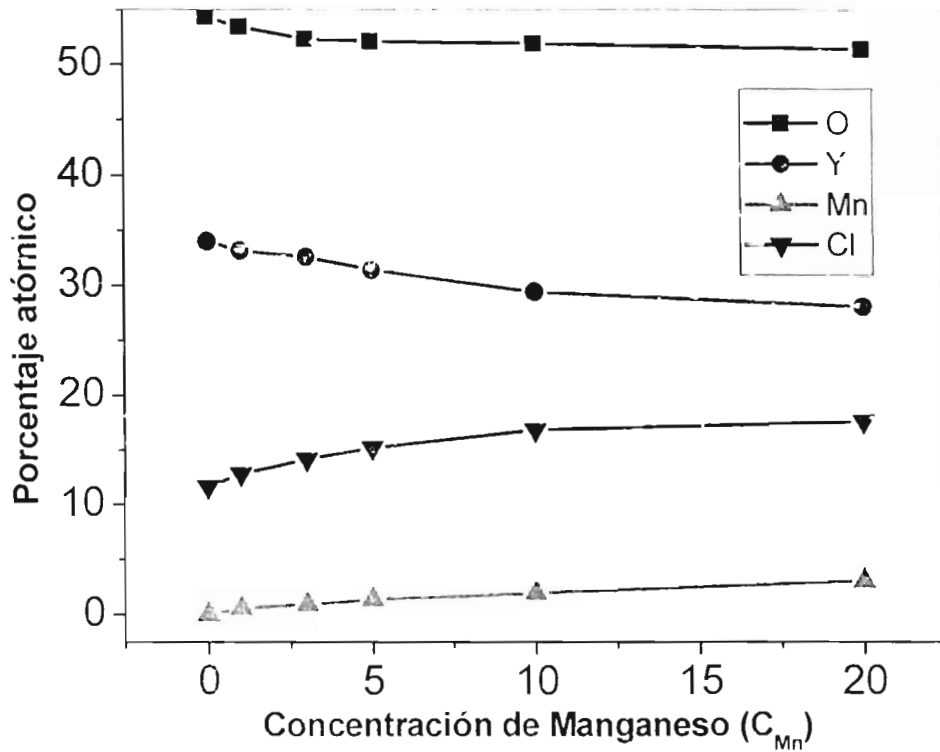


Figura 27. Gráfica del contenido de porcentaje atómico de O, Y, Mn y Cl en películas de Y-Cl-O: Mn medidas por EDS para diferente C_{Mn} y $T_s = 250$ °C.

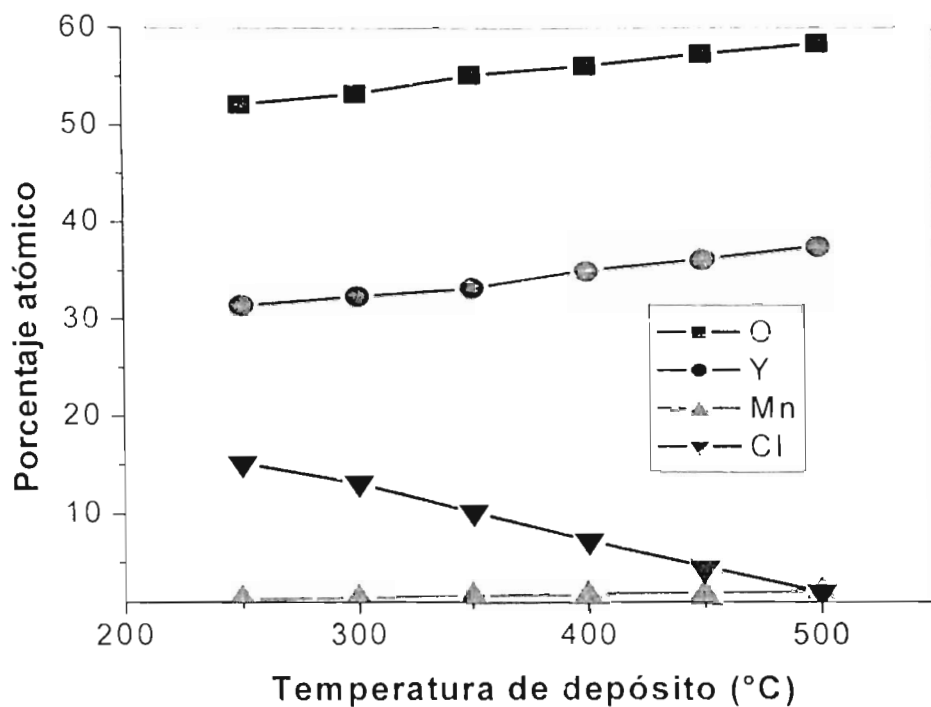


Figura 28. Gráfica del porcentaje atómico de O, Y, Mn y Cl en las películas de Y-Cl-O: Mn de acuerdo a mediciones de EDS en función de las temperaturas de depósito y $C_{Mn} = 5$ a/o.

4.4 Fotoluminiscencia.

En la Figura 29 se presenta un espectro típico de excitación, para una muestra depositada a 250 °C, con una concentración de impurezas ($MnCl_2$) del 5 a/o en la solución de partida y fijando la longitud de onda de emisión en 660 nm. En este espectro es posible observar principalmente tres bandas centradas aproximadamente en 256 nm, 295 nm y 390 nm, de los cuales la de mayor intensidad es la centrada en 390 nm seguida de la centrada en 256 nm. Decidimos emplear la radiación centrada en 256 nm para excitar los materiales obtenidos en esta investigación ya que esta radiación es prácticamente la misma que la emisión principal de las lámparas de Mercurio (254 nm, donde tienen su mayor potencia) en virtud de que comercialmente es la más usada por su economía. Usar otras

radiaciones con longitudes de onda diferentes (295 nm ó 390 nm) como fuente de excitación para la luminiscencia implica el uso de filtros lo cual encarece el proceso. Además, la diferencia en la intensidad luminiscente al excitar con radiación de 390 nm y 256 nm no es significativa lo que justifica el uso de la radiación típica del mercurio.

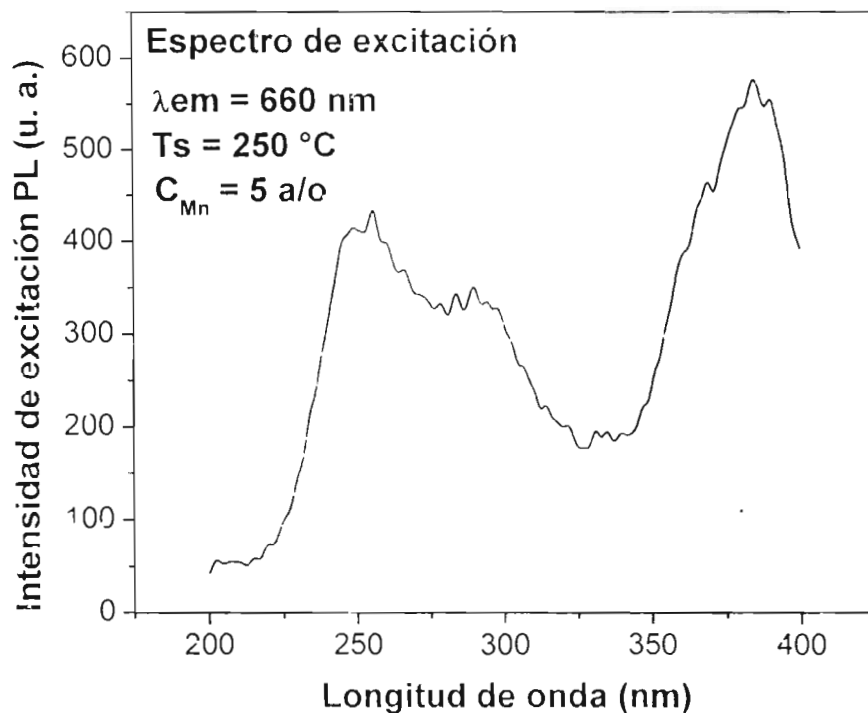


Figura 29. Espectro típico de excitación para las películas de Y-Cr-O: Mn.

En la Figura 30 se presentan los espectros de emisión para películas depositadas a 250 °C, y una longitud de onda de excitación de 256 nm en función de la concentración de impurezas (C_{Mn}). Se observan bandas centradas alrededor de 660 nm (emisión roja) y además la emisión de mayor intensidad es para la

concentración de cloruro de manganeso de 5 a/o. Estas emisiones corresponden a las transiciones electrónicas ${}^4\Gamma_1 \rightarrow {}^6A_1$ características del ión Mn^{2+} . Esta emisión roja es típica del ión Mn^{2+} cuando se encuentra rodeado de un campo cristalino fuerte en una configuración octahedral. Se observa una extinción de la intensidad de la luminiscencia en función de la concentración de las impurezas activadoras (Concentration Quenching) para valores mayores al valor óptimo arriba mencionado (5 a/o). Cuando se incorpora, en una matriz, una impureza activadora de la luminiscencia se observa que a medida que aumenta la concentración de la impureza también lo hace la intensidad de la luz producida, pero existe un límite para el cual este aumento de la intensidad se presenta. A partir de cierto valor de la concentración de impurezas (valor óptimo) la intensidad no sólo no aumenta sino que disminuye. Esto se explica considerando que para valores de la concentración menores al valor óptimo las impurezas se encuentran distribuidas en la matriz de forma que no interaccionan entre ellas ya que están suficientemente alejadas unas de otras. Cuando se sobrepasa el valor óptimo de la concentración, entonces las impurezas están tan cercanas unas de otras que se establece una interacción entre ellas llamada "Transferencia de Energía", mediante la cual la energía de excitación se transfiere de unas a otras hasta que finalmente esa energía acumulada se disipa (no radiativamente) en un sumidero de energía (algún defecto de la red), es decir, esa energía no se libera en forma de fotones (radiación visible) sino en forma de fonones (vibraciones de la red: calor). De esta forma esa pérdida de energía no radiativa se manifiesta como una disminución de la intensidad luminosa.

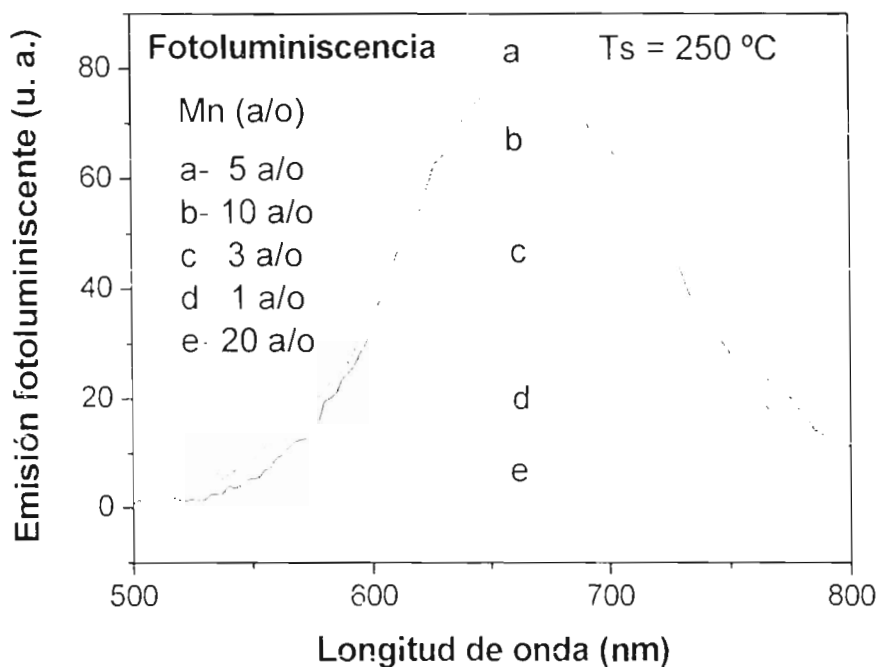


Figura 30. Emisión fotoluminiscente de películas de Y-Cl-O: Mn en función de la concentración de manganeso.

La

Figura 31 presenta los espectros de emisión, para muestras excitadas con una longitud de onda de 256 nm y con una concentración de impurezas del 5 a/o en la solución inicial, en función de la temperatura de sustratos. Aquí se observa claramente que a medida que aumenta la temperatura de sustrato disminuye la intensidad luminiscente centrada en 660 nm (emisión roja), obteniéndose la mayor intensidad para la muestra depositada a la menor temperatura de sustrato (250 °C). De los resultados de EDS, presentados en la sección anterior, se resaltó que a medida que la temperatura de sustrato aumenta el contenido relativo de Cloro disminuye notablemente (**Tabla 6**); lo que nos permite especular que existe una relación entre el contenido de Cloro presente y la intensidad luminiscente. El papel

del Cloro en el mejoramiento de la emisión luminiscente generalmente es el de actuar como un co-activador de la luminiscencia o compensador de carga para mantener la neutralidad eléctrica del compuesto final. El empleo del Cloro como co-activador del Mn para mejorar las características luminiscentes ya ha sido observado en otros materiales activados con Mn [35]-[36].

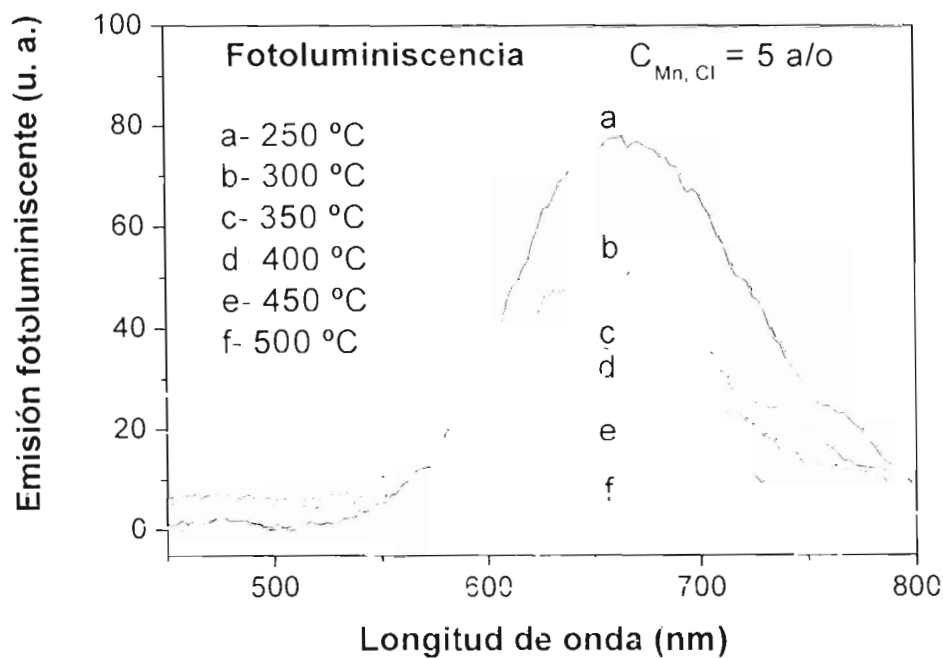


Figura 31. Intensidad de la emisión fotoluminiscente en función de la temperatura de sustrato para películas de Y-Cl-O: Mn y $C_{Mn, Cl} = 5 \text{ a/o}$

4.5 Catodoluminiscencia.

La **Figura 32** ilustra la dependencia de la intensidad de la emisión catodoluminiscente, CL, en función del voltaje aplicado en la excitación, para una muestra depositada a 300 °C y con un 5 a/o de concentración de impurezas activadoras. Las mediciones se realizaron bajo excitación en estado estacionario con voltajes de aceleración desde 10 hasta 15 kV. El espectro de emisión observado

consiste de dos bandas localizadas en la región espectral del verde (540 nm) al amarillo (570 nm). Como en el caso de la fotoluminiscencia, estas emisiones corresponden a las transiciones electrónicas ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ características del ion Mn^{2+} . La emisión verde es producida por el ion Mn^{2+} cuando se encuentra influido por un campo cristalino débil en una configuración tetrahedral. Cuando el ion Mn^{2+} se encuentra inmerso en un campo cristalino fuerte en una configuración octahedral se producen emisiones amarillo-naranjas y rojas. En este caso, el voltaje de aceleración más alto produce la mayor intensidad de la emisión. No se usaron voltajes mayores debido a limitaciones técnicas, el equipo utilizado para la excitación con electrones proporciona 15 kV como máximo voltaje de aceleración. En principio, se asume una relación entre el voltaje de aceleración de los electrones incidentes y la profundidad de penetración de los mismos dentro del material, es decir, entre mayor es el voltaje de aceleración mayor es la profundidad de penetración. Entre mayor es la penetración también mayor es el volumen de material excitado y esto se manifiesta como un incremento en la intensidad de la emisión ya que un mayor número de centros luminiscentes están contribuyendo.

En la Figura 33, se muestran los espectros de CL en función de la temperatura de sustrato con un voltaje de aceleración de los electrones de 8 kV, para una muestra con un 5 a/o de concentración de los activadores. Los espectros de emisión presentan una banda ancha centrada alrededor 620 nm con dos picos superpuestos en la región amarilla (560 nm) y en la naranja (630 nm). En esencia no se observan diferencias notables en estos espectros para este rango de temperaturas de sustrato, aunque se observa una mejor definición de los picos para la muestra depositada a 300 °C. Aquí se observan emisiones características del ion Mn^{2+} (${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$) cuando se halla en un campo cristalino fuerte con una configuración octahedral.

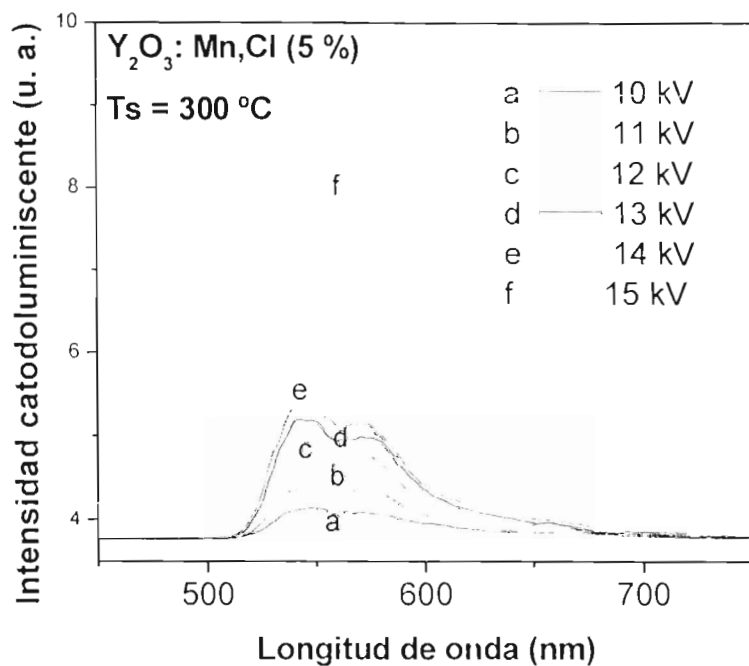


Figura 32. Espectros de catodoluminiscencia de películas de Y-Cl-O: Mn en función del voltaje acelerador de los electrones incidentes.

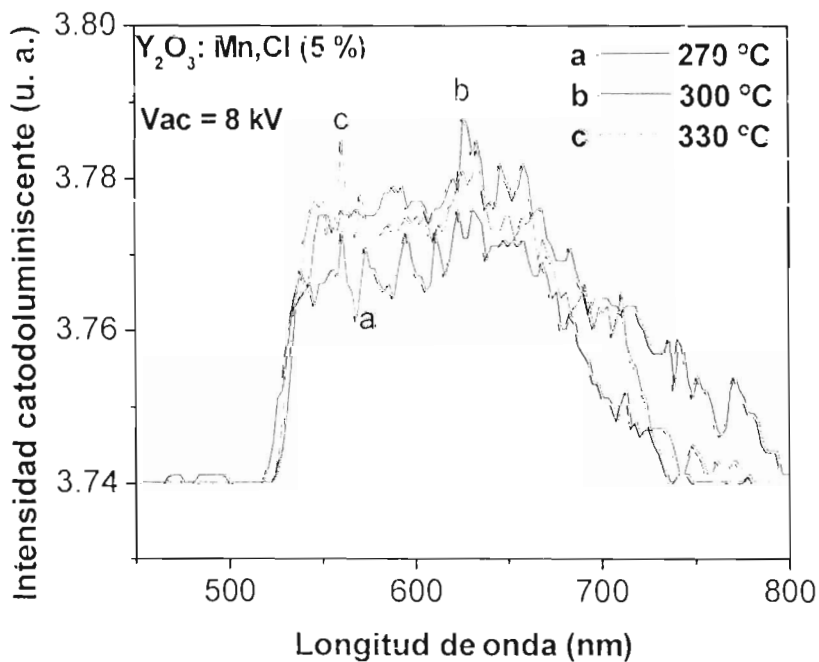


Figura 33. Espectros de catodoluminiscencia de películas de Y-Cl-O: Mn depositadas a varias temperaturas.

En la **Figura 34**, se presentan los espectros de CL en función de la concentración de los activadores, para una muestra depositada a una temperatura de sustrato de 300 °C y bajo un potencial de aceleración de 8kV. Estos espectros presentan una banda ancha centrada alrededor de 630 nm (emisión roja) la cual corresponde a las transiciones electrónicas ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ características del ión Mn^{2+} . La emisión roja es producida por el ión Mn^{2+} cuando se encuentra inmerso en un campo cristalino fuerte en una configuración octahedral. Aquí se observa una extinción de la emisión CL en función de la concentración de activadores (concentration quenching) para concentraciones mayores al máximo observado (5 a/o). Como ya se discutió en el caso de la fotoluminiscencia es comúnmente aceptado que en el caso de los materiales luminiscentes, después de una concentración óptima de impurezas activadoras, el exceso de ellas se aglutina formando cúmulos dando origen con esto a una extinción de la emisión debido a que la energía puede migrar de un centro luminiscente a otro rápidamente y eventualmente alcanzar un sumidero de energía donde puede disiparse en forma no radiativa más que por la emisión de radiación visible (fotones)

[37].

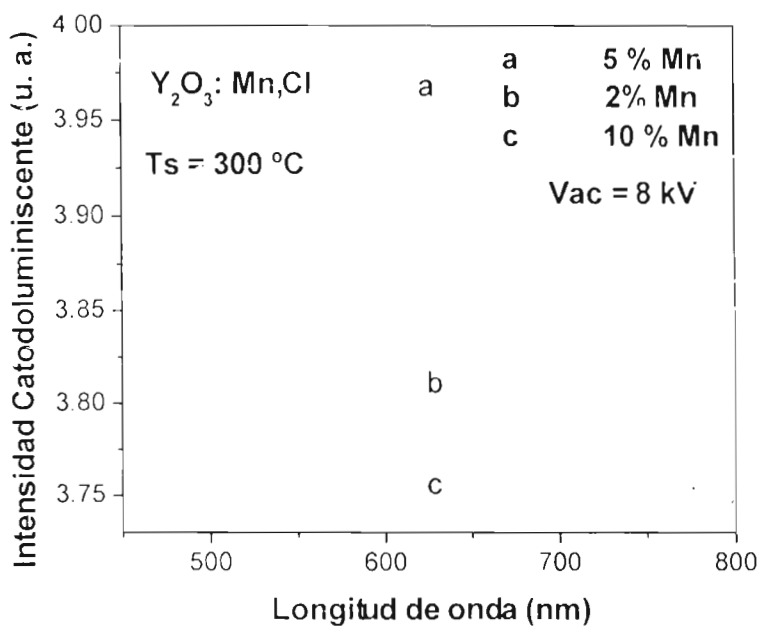


Figura 34. Espectros de catodoluminiscencia para películas de Y-Cl-O: Mn depositadas a 300°C en función de la concentración de los activadores bajo un potencial de aceleración de los electrones de 8kV.

Capítulo 5

CONCLUSIONES.

- El objetivo de este trabajo fue el de preparar óxido de itrio impurificado con iones de manganeso en forma de películas mediante la técnica de rocío pirolítico y caracterizarlas en sus propiedades estructurales, de composición química, morfología superficial y luminiscente. Además de mostrar que este material presenta el fenómeno de la luminiscencia.
- Se demostró que la técnica de Rocío Pirolítico, además de sencilla y relativamente económica, fue capaz de producir películas de buena calidad con los requerimientos adecuados para su aplicación como un material con propiedades luminiscentes. Las películas depositadas poseen buena adherencia a los sustratos utilizados, con espesor uniforme y homogeneidad en sus propiedades luminiscentes.
- Se observa que las películas depositadas presentan una superficie rugosa, sin embargo la rugosidad disminuye a medida que aumenta la temperatura de sustrato.
- A bajas temperaturas se encontró la formación de nanopartículas de radio promedio 250 nm, las cuales a su vez están compuestas por nanocristales de ~15 nm. El tamaño del cristal aumenta con la temperatura de depósito.
- El material sintetizado presenta distintas fases cristalinas. Los análisis mediante difracción de rayos-X (XRD), muestran que la cristalinidad depende de las condiciones de preparación, principalmente de la temperatura de sustrato. Los resultados de XRD indican que las películas

de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Mn}$, preparadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, muestran la fase cúbica característica del óxido de Itrio y que además es similar cualitativamente a la fase tetragonal de compuestos de $\text{Y-Cl-O}:\text{Mn}$ como los que resultan, en este caso, cuando la temperatura de sustrato es menor a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

- Por lo que respecta a las propiedades luminiscentes, a partir de la catodoluminiscencia se obtuvieron bandas de emisión en los colores verde-amarillo-naranja.
- En CL y PL se presenta una extinción de la emisión por concentración de impurezas (concentration quenching) si el contenido de éstas sobrepasa su valor óptimo (5 a/o).
- En el caso de la intensidad fotoluminiscente, se observan emisiones rojas centradas en 660 nm , estas emisiones dependen de la temperatura de sustrato.
- De los resultados de la composición química del material depositado (mediante EDS) se concluye que el contenido relativo de Cloro disminuye a medida que aumenta la temperatura del sustrato durante el depósito; paralelamente la intensidad de la emisión roja (centrada en 660 nm) también disminuye a medida que aumenta la temperatura. Este comportamiento permite conjeturar que la presencia de Cloro (en un papel de co-activador de la luminiscencia) es necesaria para originar y/o incrementar la intensidad PL, proveniente de las transiciones electrónicas del ión Mn^{2+} , en este caso en el color rojo.
- La presente investigación ha mostrado que es posible depositar películas luminiscentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Mn, Cl}$ con buena calidad mediante la técnica de Rocío Piroclítico.

- Se han sintetizado en base al óxido de itrio activado con Mn y Cl, por vez primera (de acuerdo a una exhaustiva revisión bibliográfica), luminóforos (materiales luminiscentes) en forma de películas que emiten en los colores verde-amarillo-naranja y rojo. En el ámbito de los materiales luminiscentes es poco frecuente y ventajoso obtener la emisión de varios colores empleando sólo una impureza activadora; este es el caso del manganeso el cual es sensible a la naturaleza de la matriz donde se aloja y a la forma de excitarlo.
- Finalmente, en el presente trabajo se muestra que el Y_2O_3 es una matriz adecuada para que un activador de la luminiscencia como el Mn se manifieste en emisiones multicolores. De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede concluir que se cumplió cabalmente con los objetivos planteados en esta investigación.

SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO

La investigación realizada en este trabajo es sólo el inicio en la búsqueda de un conocimiento profundo de las propiedades de los materiales sintetizados. Los resultados obtenidos son muy valiosos, sin embargo, para entenderlos mejor se requiere mayor investigación. Para un trabajo futuro sería recomendable considerar la variación de parámetros de preparación en la técnica de rocío pirolítico, que tienen influencia sobre las propiedades del material, tales como: Distancia entre la boquilla y sustrato, tipo de gas portador, tipos de sustratos, tratamientos térmicos posteriores al depósito, flujo del gas portador, tipos de solventes, molaridad o incluir en la matriz otras impurezas ya sea de tierras raras, de otros elementos de transición o de otros grupos de elementos.

Sería interesante también, intentar depositar películas de óxido de itrio en base a acetilacetonatos variando algunos parámetros, tales como la molaridad, el gas portador, el tipo de solvente, etc.

Otra muy buena opción sería sintetizar el óxido de itrio en forma de polvo con algún otro elemento de transición como impurificador a partir de nitratos como reactivo, y una vez logrado, caracterizarlo y obtener propiedades ópticas y eléctricas.

REFERENCIAS.

- [1] D. Theis, *J. of Luminescence* 23 (1981) 191.
- [2] R. Mach, G. O. Mueller, *Phys. Stat. Sol. (a)* 69 (1982)11.
- [3] Y.A. Ono, *Encyclopedia of Applied Physics* 5 (1993) 295.
- [4] Jianhua Hao, S. A. Studenikin, Michael Cocivera, *Journal of Luminescence*, 93 (2001) 313-319.
- [5] Tadatsugu Minami, Youhei Kobayashi, Tetsuya Shirai, Toshihiro Miyata and Shingo Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41* (2002) pp. L 478-L480
- [6] D. R. Vij (editor), *Luminescence of Solids*, Plenum Press, New York, 1998.
- [7] A.H. Kitai (editor) *Solid State Luminescence*, Chapman and Hall, London, 1993.
- [8] C. Falcony, M. García, A. Ortiz, and J. C. Alonso, *J. Appl. Phys.*72 (4), 1525 (1992).
- [9] M. García-Hipólito, O. Alvarez -Fregoso, E. Martínez, C. Falcony, and M. A. Aguilar -Frutis, *Opt. Mater* 20, 113 (2002).
- [10] T.T. Koda, M. J. Hampden-Smith, *Aerosol processing of Materials*, Wiley-VCH, New York, 1999, p.537.
- [11] A. Esparza, M. García, and C. Falcony, *Thin Solid Films* 325, 14 (1998).
- [12] A. Ortiz, C. Falcony, M. García, and A. Sánchez, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 20, 670 (1987).
- [13] M. Garcia-Hipólito, R. Martínez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, and C. Falcony, *J. Lumin.* 93, 9 (2001).
- [14] C. Falcony, M. García, A. Ortiz, O. Miranda, I. Gradilla, G. Soto, L. Cota-Araiza, M. H. Farias, and J. C. Alonso, *J. Electrochem. Soc.* 141, 2860 (1994).

- [15] E. Martínez, M. García, F. Ramos-Brito, O. Alvarez-Fregoso, S. López, S. Granados, J. Chávez-Ramírez, R. Martínez M., and C. Falcony, *phys. stat. sol. (b)* 220, 667 (2000).
- [16] M. García-Hipólito, E. Martínez, O. Alvarez-Fregoso, C. Falcony, and M. A. Aguilar-Frutis, *J. Mater. Sci. Lett.* 20, 1799 (2001).
- [17] Manuel García Hipólito; Tesis Doctoral: Preparación mediante la técnica de Rocío Pirolítico y caracterización estructural, morfológica, de composición elemental y luminiscente de óxido de circonio con impurezas de tierras raras (Tb y Eu) y elementos de transición (Mn); Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, 2001.
- [18] M. Langlet and J. C. Joubert in *Chemistry of Advanced Materials*, edited by C.N.R. Rao, Blackwell Science, Oxford, England, 1993, p. 55.
- [19] G. Blandenet, M. Court and Y. Lagarde *Thin Solid Films* 77(1981) 81-90.
- [20] J. W. S. Rayleigh. *The theory of Sound*, 2 Dover Publications, New York, (1945) 344.
- [21] M. D. Lump, *Luminescence Spectroscopy*, Academic Press, London, 1978.
- [22] A. Aoki, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1.191.
- [23] C.H. Lee, L. Y. Lin, *Appl. Surf. Sci.* 92 (1996) 163.
- [24] O. Stryckmans, T. Segato, P.H. Duvigneaud, *Thin Solid Films* 283 (1996) 17.
- [25] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Heildenberg, 1994.
- [26] D.R. Vij, *Luminescence of Solids*, Plenum Press, London, 1998.
- [27] Halliday | Resnick | Krane, *Física Cuarta Edición Volumen 2 Versión Ampliada*, Compañía Editorial Continental, S. A. De C. V. (1994).
- [28] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics, Seventh Edition*, Jhon Wiley & Sons, Inc. (1996)
- [29] D.B. Cullity. *Elements of X-ray diffraction Second Edition* Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1978.

- [30] A. E. Esparza García, Tesis Doctoral; Crecimiento y caracterización de películas delgadas y polvos de Al_2O_3 impurificadas con Tb y Eu; Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional, 2003.
- [31] B. G. Yacobi, D. B. Holt, Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids, Plenum Press, New York and London, 1990.
- [32] M. García-Hipólito, A. Corona-Ocampo, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, J. Guzmán-Mendoza y C. Falcony, *phys. Stat. sol. (a)* **201**, No. 1, 72-79 (2004)
- [33] W. Sheng-Yue y L. Zu-Hong, *Mat Chem. Phys.* **78** (2002) 542.
- [34] B.E. Warren, X-ray diffraction, Dover Publications, 1990.
- [35] M. García-Hipólito, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, C. Falcony, M.A. Aguilar-Frutis. "Characterization of ZrO_2 : Mn, Cl luminescent coatings synthesized by the pyrosol technique" *Optical Materials*, Vol. 20, (2002) 113.
- [36] M. García-Hipólito, C. Falcony, M.A. Aguilar-Frutis J. Azorín-Nieto "Synthesis and characterization of luminescent ZrO_2 : Mn, Cl powders", *Applied Physics Letters*, 79, No. 25 (2001) 4369-4371.
- [37] T. Hase, T. Kano, E. Nakasawa, H. Yamamoto, *Phosphors Materials for Cathode-Ray Tubes*, in: *Advances in Electronics and Electron Physics*, vol. 79. Academic Press, (1990) 271