

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
UNIDAD LEGARIA

**“SÍNTESIS DE UN CENTELLADOR
DE BaHfO₃:Tb”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA:

YOLANDA JIMÉNEZ FLORES

DIRECTORES DE TESIS:

DR. TEODORO RIVERA MONTALVO
DR. JOSÉ GUZMÁN MENDOZA

MÉXICO D.F. 2013

DEDICATORIA.

A mi familia...

Sin la ayuda de Dios y de todo el amor que siento por ustedes, esto que es mi fascinación, no valdría la pena...

Porque seguimos en el camino...

Esmeralda Yolanda Flores López.
Vicente Ricardo Jiménez Verduzco.
Ricardo Jiménez Flores.
Isaac Jiménez Jiménez.
Andrea Jiménez Jiménez.
Fam. Flores.
Fam. Jiménez.



SIP-14-BIS

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México D.F. siendo las 13:00 horas del día 21 del mes de Junio del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis titulada:

"SINTESIS DE UN CENTELLADOR DE BaHfO₃:Tb"

Presentada por el alumno:

JIMÉNEZ
Apellido paterno

FLORES
Apellido materno

YOLANDA
Nombre(s)

Con registro:

B	1	1	1	3	1	8
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dr. Teodoro Rivera Montalvo

Dr. José Guzmán Mendoza

Dr. José Bruno Rojas Trigos

Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

Dr. Fernando Trejo Zárraga

DIRECCION
PRESENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. José Antonio Calderón Arenas
CICATA - IPN U. LEGARIA
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día **21** del mes de **Junio** del año **2013**, la que suscribe **Yolanda Jiménez Flores** alumna del Programa de **Maestría en Tecnología Avanzada**, con número de registro **B111318**, adscrita al **Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria**, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de **Dr. Teodoro Rivera Montalvo** y **Dr. José Guzmán Mendoza** y cede los derechos del trabajo titulado **SÍNTESIS DE UN CENTELLADOR DE BaHfO₃:Tb**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de la autora y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **yolandajimenezflores@gmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Yolanda Jiménez Flores.

Agradecimientos.

Al Instituto Politécnico Nacional, donde encontré un nuevo hogar y pese al largo camino, en mi corazón retumba “*orgullosamente Politécnico*”.

Al CICATA-IPN Unidad Legaria, por permitirme continuar y refinar mi gusto por la ciencia y contribuir a mi desarrollo personal y académico.

A CONACYT, proyecto

A CINVESTAV (Departamento de Física) y a la UAM Iztapalapa (Departamento de Física), por siempre tener las puertas abiertas y ser una digna institución de colaboración.

Al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI), a la Secretaria de Investigación y Posgrado (SIP) y a la Comisión de Operación y Fomento de Actividades Académicas (COFAA) del I.PN.

Al Dr. Teodoro Rivera Montalvo, por su apoyo, confianza en mi persona, y por la oportunidad de brindarme su amistad; además de enseñarme un buen camino dentro de la física médica.

Al Dr. José Guzmán Mendoza, por su apoyo y gran orientación y los buenos cursos que impartió durante la realización de este proyecto, además de la confianza y amistad.

A los Dres. Y Dras. Miguel A. Aguilar Frutis, Gilberto Alarcón, Ciro Falcony, José Antonio Calderón Arenas, Fernando Trejo, Ernesto Marín Moares, José Bruno Rojas, Ángeles Mantilla, Edilso Reguera, Mónica Jaime, Adela Lemus, Miguel Méndez, Antonio Díaz, Gustavo A. Juárez García, Gracias por ser parte de esta experiencia ya que de cada uno de ustedes me llevo un aprendizaje muy importante en mi desarrollo académico y un gran gusto por conocerlos y tenerles una enorme confianza.

Al personal del PTA Leticia Cardona, Laura Vega, Pablo Méndez, Andrés Bautista, por su amable trato y su invaluable amistad.

A mis Amigos: Leticia Peña, Patricia Serrano, Rosalba Álvarez, Mayra De León, Bricia Romero, Ligia Hernández, Laura Palacios, Elisa Lugo, Mercedes Sánchez, Amanda García, Ivonne Lozano, Alma Ramos, Jorge Pérez, Edgar Gómez, César Román, Hermenegildo Maldonado, José Juan Reyes, Ángel Cifuentes, Enrique Cedeño, Uriel Nogal.

A mi súper compañero de aventuras y soporte en los días tristes, pero siempre a mi lado apoyándome y dándome ánimos, compartiendo muchas alegrías llenas de risas y cariño sincero Erwin Gómez Martínez.

INDICE

INDICE.....	I
INDICE DE FIGURAS	III
INDICE DE TABLAS	V
RESUMEN.	VI
ABSTRACT.....	VII
ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO.	¡Error! Marcador no definido.
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	¡Error! Marcador no definido.
ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN	9
PREGUNTA CIENTÍFICA.....	9
OBJETIVOS.....	10
OBJETIVO GENERAL.....	10
OBJETIVOS PARTICULARES.....	10
CAPÍTULO II. FUNDAMENTO TEÓRICO	11
COMPOSICION DEL ATOMO.....	11
Teoría de Dalton.....	11
Ley de Avogadro.....	12
La tabla periódica	13
El átomo nuclear de Rutherford.....	14
El átomo de Bohr.....	16
El núcleo atómico.....	18
Líneas espectrales	19
ABSORCION Y EMISION DE ENERGIA DEL ATOMO.....	22
ABSORCIÓN	22
Emisión:.....	24
PROCESOS DE INTERCAMBIO ENERGÉTICO.	25
IONIZACIÓN	25
FLUORESCENCIA.....	26
EFECTO AUGER.....	27
ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO:	27
INTERACCION DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA.....	28

RAYOS X.....	32
EFECTOS EN EL ORGANISMO, EFECTOS DETERMINISTICOS, Y ESTOCASTICOS. ¡Error! Marcador no definido.	
LUMINISCENCIA:	36
MODELOS Y MECANISMOS QUE EXPLICAN EL FENÓMENO DE LUMINISCENCIA.	37
PROBABILIDAD DE ABSORCIÓN.....	38
CONCIDERACIONES GENERALES PARA ABSORCIÓN DE ENERGÍA.....	41
DIAGRAMA DE DIEKE.....	41
FÓSFOROS	46
CENTROS LUMINISCENTES	47
CENTROS DE COLOR	48
TIERRAS RARAS.....	49
TIEMPOS DE VIDA MEDIA.....	51
MATERIALES LUMINISCENTES Y SUS APLICACIONES	51
CAPÍTULO III. MÉTODOS Y TÉCNICAS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.....	53
MÉTODO DE DEPÓSITO POR ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.	53
ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA.	56
DIFRACCION DE RAYOS X	58
ESPECTROSCOPIA FOTOLUMINISCENTE.....	61
CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	63
DEPÓSITO DE PELÍCULAS.....	64
SUSTRATO Y REACTIVOS PRECURSORES.	63
DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE DEPÓSITO..... ¡Error! Marcador no definido.	
CONDICIONES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS DEPÓSITOS.	65
CAPÍTULO V. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	70
CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.	72
CARACTERIZACIÓN DE COMPOSICIÓN QUIMICA.....	70
CARACTERIZACION LUMINISCENTE.....	76
TIEMPO DE DECAIMIENTO	78
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES.....	83

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 John Dalton.....	11
Figura 2 Simbolismo original de Dalton para las reacciones que forman compuestos simples.	12
Figura 3 Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro	13
Figura 4 Dmitri Ivánovich Mendeléiev	14
Figura 5 Ernest Rutherford.....	15
Figura 6 Modelo Atómico de Rutherford.....	15
Figura 7 Niels Henrik David Bohr.....	16
Figura 8 Representación del átomo conforme a la teoría de Bohr.....	17
Figura 9 Experimento de Rutherford.	18
Figura 10 Representación de las Líneas Espectrales.	20
Figura 11 Absorción y emisión de energía.	23
Figura 12 Líneas de emisión del átomo de Hidrógeno.....	24
Figura 13 Ionización y Excitación del átomo	25
Figura 14 Proceso de Ionización.....	25
Figura 15 Proceso de Excitación.....	26
Figura 16 Proceso de Fluorescencia.....	26
Figura 17 Fluorescencia o Efecto Auger	27
Figura 18 Espectro Electromagnético.	28
Figura 19 Efecto Fotoeléctrico	30
Figura 20 Efecto Compton.....	31
Figura 21 Proceso de producción del par.....	32
Figura 22 Relatos del descubrimiento.....	33
Figura 23 Producción de Rayos X al interior de un tubo.....	34
Figura 24 Espectro de Rayos X filtrado y no filtrado.....	35
Figura 25 Transiciones electrónicas	37
Figura 26 Proceso de luminiscencia	40
Figura 27 Mecanismo de emisión	40
Figura 28 Diagrama de Diecke.....	42
Figura 29 Modelo de coordenada configuracional.	43
Figura 30 Diagrama de la coordenada configuracional.....	44
Figura 31 Representación del proceso de luminiscencia.....	47
Figura 32 Diagrama de las transiciones de un proceso de luminiscencia general.....	48
Figura 33 Centro de color en un cristal iónico	49
Figura 34 Ubicación de las Tierras raras en la tabla periodica.....	49
Figura 35 Ejemplos de materiales luminiscentes.....	52
Figura 36 Detectores de centelleo.....	52
Figura 37 Interacción de radiación ionizante con el centellador.....	53
Figura 38 Microscopía por dispersión de energía.....	57
Figura 39 Detector del Microscopio electrónico de barrido	58
Figura 40 Difracción de rayos X.....	59

Figura 41 Espectrofluorímetro Edimburgh Instruments F900	62
Figura 42 Vidrio porta objetos	63
Figura 43 Tina de Ultrasonido y plástico parafilm.....	64
Figura 44 Balanza electrónica	65
Figura 45 Sistema de rocío pirolítico ultrasónico.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 46 Microscopio Electrónico de Barrido	¡Error! Marcador no definido.
Figura 47 Micrografía de la película de BaHfO ₃ :Tb, a temperatura de depósito de 450°C con 10% de Impurificante a 2500X	73
Figura 48 Micrografía de la película de BaHfO ₃ :Tb, a temperatura de depósito de 500°C con 10% de Impurificante a 2500X	73
Figura 49 EDS de películas impurificadas al 10%	70
Figura 50 EDS de películas impurificadas al 05%	71
Figura 51 EDS de películas impurificadas al 15%	72
Figura 52 Espectroscopio Edimburgh Instruments F920 UAM Iztapalapa.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 53 Espectro de Excitación de las películas de BaHfO ₃ :Tb, con una $\lambda=543\text{nm}$	¡Error! Marcador no definido.
Figura 54 Espectro de excitación de 280nm a 450nm	¡Error! Marcador no definido.
Figura 55 Espectro de excitación de 300nm a 400nm	¡Error! Marcador no definido.
Figura 56 Espectro de excitación para las películas impurificadas de BaHfO ₃ :Tb al 10% depositadas a diferentes temperaturas. $\lambda = 543\text{nm}$	¡Error! Marcador no definido.
Figura 57 Espectro de Excitación con $\lambda=543\text{nm}$ y espectro de emisión con $\lambda=339\text{nm}$	76
Figura 58 Espectro de Emisión de la película BaHfO ₃ :Tb impurificada al 10% y depositada a 500°C.	77
Figura 59 Espectro de emisión de las películas intrínsecas e impurificadas al 05, 10 y 15% a una temperatura de 550°C con una $\lambda=262\text{nm}$ de excitación.....	78
Figura 60 Películas depositadas a diferentes temperaturas y con 10% de impurificante.	78
Figura 61 Gráfica Tiempo de decaimiento	79
Figura 62 Ajuste exponencial de la gráfica de tiempo de vidas medias.....	80
Figura 62 Gráfica de medición de las vidas medias del BaHfO ₃ :Tb.	81

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Tabla Periódica de Mendeléiev (1869)	14
Tabla 2 Tabla de series espectrales	20
Tabla 3 Números Cuánticos	22
Tabla 4 Efectos en el organismos debidos a radiación ionizante [4] ... ¡Error! Marcador no definido.	
Tabla 5 Tierras Raras o Lantánidos.....	50
Tabla 6 Modelos de Principales de Crecimiento de Películas.	54
Tabla 7 Micrografías de BaHfO ₃ :Tb ³⁺ impurificadas al 10% a diferentes temperaturas.....	74
Tabla 8 Micrografías de BaHfO ₃ :Tb ³⁺ impurificadas al 05,10 y 15%, depositadas a diferentes temperaturas.....	75
Tabla 9 Porcentajes atómicos presentes en la muestra de BaHfO ₃ :Tb Impurificadas al 10%.....	70
Tabla 10 Porcentajes atómicos presentes en la muestra de BaHfO ₃ :Tb Impurificadas al 05%.....	71
Tabla 11 Porcentajes atómicos presentes en la muestra de BaHfO ₃ :Tb Impurificadas al 15%.....	71
Tabla 12 Parámetros de lectura para tiempos de vidas medias.	69

RESUMEN.

Con una contribución a la evolución de la ciencia y la tecnología en el avance de los centelladores para uso de las radiaciones ionizantes en el área de aplicación en radiodiagnóstico médico, se presenta este trabajo de síntesis y caracterización luminiscente, de películas delgadas de BaHfO₃ impurificadas con terbio, depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Para la obtención de las películas se utilizaron como precursores HfCl₂ al 98% marca Alfa Aesar, BaCl₃ marca J.T. Baker, y TbCl₃ marca Alfa Aesar; con agua desionizada como solución disolvente. La concentración del ión terbio fue de 5, 10 y 15 % atómico de TbCl₃ con respecto a la cantidad de la solución precursora compuesta por HfCl₂ y BaCl₃. La temperatura de depósito se varió la de 400°C, 450°C, 500°C y 550°C. Para la obtención de películas delgadas mediante la técnica de Rocío Pirolítico se fijaron parámetros: la distancia entre boquilla y el sustrato fue de 5 mm, el flujo del aire de arrastre de 15 lph la frecuencia del generador ultrasónico a 0.8 Hz y el tiempo de depósito de cada película fue de 15 min.

Una vez obtenidas las películas depositadas sobre sustratos de vidrio, se analizó la composición química y la morfología en el microscopio electrónico de barrido (MEB) del CICATA LEG. Las características estructurales fueron determinadas mediante la técnica de difracción de rayos X. Mientras que para determinar las propiedades fotoluminiscentes, se usó un espectrofluorímetro marca Edinburgh Instruments modelo FL920 de la UAM-I.

Las micrografías obtenidas muestran la formación de microestructuras en forma de ramificaciones con algunas estructuras esféricas, esto a temperaturas de 400°C y 450°C, mientras que a 500°C y 550° solo se presentan en su mayoría ramificaciones. El análisis mediante la técnica de Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS) muestran que los elementos presentes en las películas son: Ba, Hf, O y Tb.

Los espectros de emisión de las películas de BaHfO₃:Tb muestran picos centrados en 489, 543, 586, 590, y 622 nm que corresponden a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ características del Tb³⁺. El pico centrado en 543 nm fue el más intenso correspondiente a la emisión en color verde en el espectro electromagnético

Los espectros de tiempos de decaimiento fueron obtenidos con el mismo equipo de espectrofluorimetría pero con la fuente de Xe en modo pulsado, estos muestran un decaimiento que se ajusta a un modelo matemático de tipo exponencial, que muestra tres componentes; en la primera se puede observar que corresponde a un decaimiento rápido del orden de nanosegundos, en la segunda presenta un decaimiento del orden de microsegundos mientras que el tercer componente se ajusta a un decaimiento del orden de los milisegundos estos corresponden a los tiempos de decaimiento de un centellador.

Las películas delgadas de BaHfO₃:Tb depositadas sobre sustratos de vidrio utilizando el método de Rocío Pirolítico Ultrasónico tienen propiedades funcionales necesarias para ser utilizadas como un centellador de un agente excitante.

ABSTRACT

With a contribution to the evolution of science and technology in the advancement of the scintillators for use of ionizing radiation in the area of medical radiology application, this paper presents synthesis and characterization of luminescent thin films doped BaHfO₃ terbium, deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique. These films were deposited on glass substrates IACSA mark sample holder, with dimensions of 1.5 cm, with a thickness of 1.2mm, the cleaning of these substrates was carried out with the corresponding protocol in order to eliminate any contamination.

As HfCl₂ precursor reagents were used 98% Alfa Aesar, JT brand BaCl₂ Baker, Alfa Aesar and TbCl₃, with deionized water as the solution solvent, dopant concentrations varied at 5, 10 and 15 atomic% TbCl₃ regarding the amount of the precursor solution composed BaCl₂ HfCl₂ and also was varied deposition temperature 400 ° C, 450 ° C, 500 ° C and 550 ° C and to analyze whether there are changes in the crystallinity of the system.

As mentioned, the technique will deposit was Ultrasonic spray pyrolysis, and this allows to set the deposition parameters, which are: the distance between the nozzle and the substrate was 5 mm, the air flow 15 trawl generator frequency 1ph Ultrasonic 0.8 Hz and deposition time of each film was 15 min.

After obtaining the films deposited on glass, morphological composition was analyzed by electron microscopy (SEM) of CICATA LEG. The micrographs show the formation of microstructures in the form of spherical structures with some branches, that at temperatures of 400 ° C and 450 ° C, while at 500 ° C and 550 ° only occur mostly ramifications. With this same team performed the analysis of elemental composition present in the films, with the technique of Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) results show that the elements present in the films are: Ba, Hf, O, Tb and Cl

To analyze the photoluminescent properties, we used a spectrofluorimeter Edinburgh Instruments model FL920 mark UAM-I, which was obtained with the excitation spectrum of 318nm 262nm emission presenting, 339nm, 368nm and 378nm 351nm, this emission was the 262nm most intense and this was obtained emission spectra, which show peaks centered at 489, 543, 586, 590, and 622 nm corresponding to transitions $\rightarrow 7F_6 \rightarrow 5D_4$, $5D_4 \rightarrow 7F_5$, $7F_4 \rightarrow 5D_4$, $5D_4 \rightarrow Tb_3 + 7F_3$ characteristics. The peak centered at 543 nm was the most intense emission corresponding to the green in the electromagnetic spectrum

The decay time spectra were obtained with the same equipment but with spectrofluorometry Xe source in pulsed mode, these show a decay that fits a mathematical model of exponential type, showing two components: the first one can observe which corresponds to a rapid decay of the order of nanoseconds, while the second component is adjusted to a decay millisecond these correspond to the decay times of a scintillator.

BaHfO₃ synthesis: Tb made on glass substrates by the spray pyrolysis method Ultrasonic have the required functional properties to be used as a scintillator of a stimulating agent.

INTRODUCCIÓN

Se han propuesto nuevos centelladores inorgánicos con impurezas de tierras raras, ya que presentan buena respuesta luminiscente [1]. Uno de los nuevos centelladores que está siendo investigado es el $\text{BaHfO}_3:\text{Ce}^{3+}$, y como uso se propone la aplicación en equipos de radiodiagnóstico. [2]

La luminiscencia que presenta es en mayor parte debido a los iones de cerio, el cual forma parte del grupo de las tierras raras o lantánidos, la emisión máxima del cerio se presenta en 400nm aproximadamente, es decir, está dentro del rango visible. Algunas de las síntesis para la obtención del $\text{BaHfO}_3:\text{Ce}^{3+}$, requieren temperaturas de calcinación muy altas, aproximadamente de hasta 1000°C hasta 1750°C por 2 horas [3, 4].

Sin embargo, del grupo de elementos de las tierras raras, comprende 13 elementos conocidos, los cuales presentan sus espectros de absorción y de emisión constituidos por un gran número de bandas en la región UV-VIS-NIR; las cuales corresponden principalmente a transiciones intraconfiguracionales entre estados $4f^n$. Dichos espectros, dependen críticamente de la composición química de la matriz en la que se encuentran inmersos. La estructura que los rodea, las electronegatividades de los iones, sus energías de ionización, las valencias y sus radios iónicos, son determinantes en las intensidades de las bandas de absorción y de emisión.

Por lo tanto surge el interés de preparar películas BaHfO_3 impurificadas con el ion terbio utilizando la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasonico.

Para cubrir la meta planteada, el trabajo se estructuró de la siguiente manera; en la introducción, se relata el interés e importancia de llevar a cabo la síntesis y caracterización de las películas de óxido de bario y Hafnio impurificadas con terbio depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (RPU); esto como innovación del uso de esta técnica para la síntesis del $\text{BaHfO}_3:\text{Tb}$.

En el Capítulo I. Se describen los conceptos empleados que permitieron a comprender los fenómenos observados y nos permitieron entender los resultados obtenidos. También en este capítulo se describe la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, las ventajas de utilizar esta técnica, y las técnicas caracterización empleadas para el desarrollo de este trabajo.

En el Capítulo II. Se describe el desarrollo experimental llevado a cabo para la obtención de las películas delgadas de $\text{BaHfO}_3:\text{Tb}$.

En el Capítulo III. Se presentan la discusión y análisis de los resultados de la tesis, se muestran las gráficas, tablas y figuras que describen los resultados más relevantes e interesantes obtenidos, así como comentarios del trabajo.

Finalmente en el capítulo IV se presentan las conclusiones y se proponen una serie de recomendaciones para la corrección de algunos aspectos de las técnicas empleadas para trabajos futuros.

JUSTIFICACIÓN

El entendimiento de los procesos luminiscentes que ocurren en los materiales sólidos con iones del grupo de las tierras raras (TR^{3+}) incorporados, es una parte importante en el desarrollo de materiales o dispositivos ópticos. Cuando a un sólido (cristal, vidrio o polímero) se le incorporan iones lantánidos trivalentes, como también se conoce al grupo de las tierras raras, estos les pueden proporcionar propiedades ópticas invaluable para su aplicación tecnológica. Algunos de estos materiales han tenido importantes aplicaciones tecnológicas, como son las guías de onda Óptica, las fibras amplificadoras. Los centelladores son materiales sólidos que se utilizan para convertir la energía radiante en luz. La luminiscencia que exhiben estos materiales hace posible entender y conocer, entre otros fenómenos, el comportamiento de los convertidores de frecuencia y otros procesos que dependen de las interacciones Ópticas ion-ion y de las interacciones del ion lantánido con sus alrededores. Considerando que el ion terbio tiene propiedades luminiscentes, además la matriz HfO_2 tiene también propiedades luminiscentes, hemos propuesto a la matriz de $BaHfO_3$ como un material huésped para ser utilizado como un material centellador. Por consiguiente surge la pregunta científica.

PREGUNTA CIENTÍFICA

¿La matriz de $BaHfO_3$ será adecuada para atrapar el ión terbio y presentar luminiscentes?

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL.

El objetivo principal de este trabajo es sintetizar películas delgadas de BaHfO₃ impurificadas con Tb mediante la técnica de Rocío Pirofítico Ultrasónico, y obtener sus propiedades luminiscentes.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Sintetizar películas delgadas de BaHfO₃ intrínsecas
2. Obtener películas delgadas de BaHfO₃ intrínsecas variando la temperaturas de depósito
3. Sintetizar películas delgadas de BaHfO₃ impurificadas con Tb
4. Sintetizar películas delgadas de BaHfO₃:Tb variando la concentración del impurificante
5. Determinar la composición química del BaHfO₃:Tb mediante la técnica de EDS.
6. Caracterizar morfológicamente las películas del BaHfO₃:Tb a través de las técnicas de microscopia electrónica de barrido (MEB).
7. Determinar su estructura mediante difracción de rayos X
8. Analizar sus propiedades fotoluminiscentes de las películas delgadas de BaHfO₃:Tb

CAPÍTULO I. FUNDAMENTO TEÓRICO

COMPOSICION DEL ATOMO

La materia es un conjunto organizado de partículas unidas entre sí por enlaces más o menos fuertes y está compuesta por átomos y moléculas.

En la filosofía de la antigua Grecia, la palabra "átomo" se empleaba para referirse a la parte de materia más pequeño que podía concebirse. Esa "partícula fundamental", por emplear el término moderno para ese concepto, se consideraba indestructible. De hecho, átomo significa en griego "no divisible". El conocimiento del tamaño y la naturaleza del átomo avanzó muy lentamente a lo largo de los siglos ya que la gente se limitaba a especular sobre él.

Con la llegada de la ciencia experimental en los siglos XVI y XVII los avances en la teoría atómica se hicieron más rápidos. Los químicos se dieron cuenta muy pronto de que todos los líquidos, gases y sólidos pueden descomponerse en sus constituyentes últimos, o elementos. Por ejemplo, se descubrió que la sal se componía de dos elementos diferentes, el sodio y el cloro, ligados en una unión íntima conocida como compuesto químico.

Teoría de Dalton

John Dalton, profesor y químico británico, estaba fascinado por el rompecabezas de los elementos. A principios del siglo XIX estudió la forma en que los diversos elementos se combinan entre sí para formar compuestos. Aunque muchos otros científicos, empezando por los antiguos griegos, habían afirmado ya que las unidades más pequeñas de una sustancia eran los átomos, se considera a Dalton como una de las figuras más significativas de la teoría atómica porque la convirtió en algo cuantitativo. Dalton mostró que los átomos se unían entre sí en proporciones definidas. Las investigaciones demostraron que los átomos suelen formar grupos llamados moléculas. Cada molécula de agua, por ejemplo, está formada por un único átomo de oxígeno (O) y dos átomos de hidrógeno (H) unidos por una fuerza eléctrica denominada enlace químico.

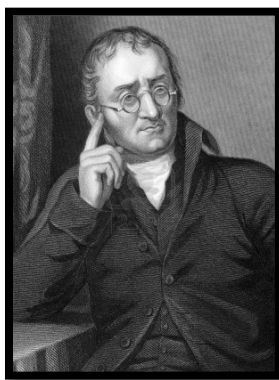


Figura 1 John Dalton
Químico y físico británico (1766 – 1844)

Todos los átomos de un determinado elemento tienen las mismas propiedades químicas. Por tanto, desde un punto de vista químico, el átomo es la entidad más pequeña que hay que considerar. Las propiedades químicas de los elementos son muy distintas entre sí; sus átomos se combinan de formas muy variadas para formar numerosísimos compuestos químicos diferentes. Algunos elementos, como los gases nobles helio y argón, son inertes; es decir, no reaccionan con otros elementos salvo en condiciones especiales. Al contrario que el oxígeno, cuyas moléculas son diatómicas (formadas por dos átomos), el helio y otros gases inertes son elementos monoatómicos, con un único átomo por molécula. [3]

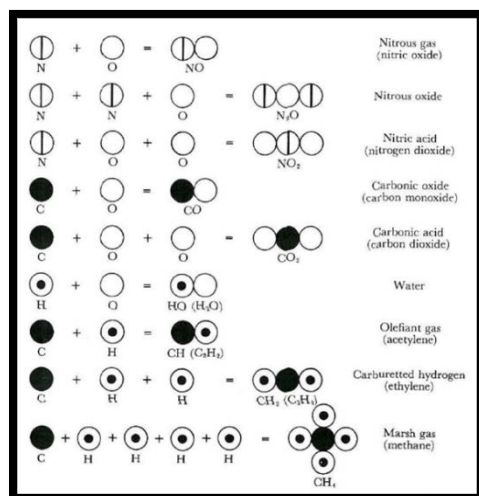


Figura 2 Simbolismo original de Dalton para las reacciones que forman compuestos simples.
Símbolos modernos aparecen por debajo de ellos. Los nombres de la derecha son propuestos por Dalton.

Los átomos se pueden asociar para construir moléculas por medio de enlaces químicos. Materia es todo aquello que ocupa un espacio y tiene forma; la materia existe en tres formas físicas: sólida, líquida y gaseosa.

Ley de Avogadro

El estudio de los gases atrajo la atención del físico italiano Amadeo Avogadro, que en 1811 formuló una importante ley que lleva su nombre. Esta ley afirma que dos volúmenes iguales de gases diferentes contienen el mismo número de moléculas si sus condiciones de temperatura y presión son las mismas.

De la ley de Avogadro se desprende que las masas de un volumen patrón de diferentes gases (es decir, sus densidades) son proporcionales a la masa de cada molécula individual de gas. Si se toma el carbono como patrón y se le asigna al átomo de carbono un valor de 12,0000 unidades de masa atómica (u), resulta que el hidrógeno tiene una masa atómica de 1,0079u, el helio de 4,0026, el flúor de 18,9984 y el sodio de 22,9898. En ocasiones se habla de "peso atómico" aunque lo correcto es

"masa atómica". La masa es una propiedad del cuerpo, mientras que el peso es la fuerza ejercida sobre el cuerpo por acción del campo gravitatorio.



Figura 3 Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro
Físico y químico italiano, (1776 1856)

El descubrimiento de estas masas atómicas fraccionarias pareció invalidar la hipótesis de Prout [3] hasta un siglo después, cuando se descubrió que generalmente los átomos de un elemento dado no tienen todos la misma masa. Los átomos de un mismo elemento con diferente masa se conocen como isótopos. En el caso del cloro, existen dos isótopos en la naturaleza. Los átomos de uno de ellos (cloro 35) tienen una masa atómica cercana a 35, mientras que los del otro (cloro 37) tienen una masa atómica próxima a 37. Los experimentos demuestran que el cloro es una mezcla de tres partes de cloro 35 por cada parte de cloro 37. Esta proporción explica la masa atómica observada en el cloro.

Durante la primera mitad del siglo XX era corriente utilizar el oxígeno natural como patrón para expresar las masas atómicas, asignándole una masa atómica entera de 16. A principios de la década de 1960, las asociaciones internacionales de química y física acordaron un nuevo patrón y asignaron una masa atómica exactamente igual a 12 a un isótopo de carbono abundante, el carbono 12. Este nuevo patrón es especialmente apropiado porque el carbono 12 se emplea con frecuencia como patrón de referencia para calcular masas atómicas mediante el espectrómetro de masas. Además, la tabla de masas atómicas basada en el carbono 12 se aproxima bastante a la tabla antigua basada en el oxígeno natural.

La tabla periódica

A mediados del siglo XIX, varios químicos se dieron cuenta de que las similitudes en las propiedades químicas de diferentes elementos suponían una regularidad que podía ilustrarse ordenando los elementos de forma tabular o periódica. El químico ruso Dmitri Mendeléiev propuso una tabla de elementos llamada tabla periódica, en la que los elementos están ordenados en filas y columnas de forma que los elementos con propiedades químicas similares queden agrupados.



Figura 4 Dmitri Ivánovich Mendeléev
Químico ruso, (1834-1907)

Según este orden, a cada elemento se le asigna un número (número atómico) de acuerdo con su posición en la tabla, que va desde el 1 para el hidrógeno hasta el 92 para el uranio, que tiene el átomo más pesado de todos los elementos que existen de forma natural en nuestro planeta. Como en la época de D. Mendeléev no se conocían todos los elementos, se dejaron espacios en blanco en la tabla periódica correspondientes a elementos que faltaban. Las posteriores investigaciones, facilitadas por el orden que los elementos conocidos ocupaban en la tabla, llevaron al descubrimiento de los elementos restantes. Los elementos con mayor número atómico tienen masas atómicas mayores, y la masa atómica de cada isótopo se aproxima a un número entero, de acuerdo con la hipótesis de Prout. [3]

Período	Gruppe I. R ⁰	Gruppe II. R ⁰	Gruppe III. R ⁰ ^b	Gruppe IV. RH ^a R ⁰ ^a	Gruppe V. RH ^a R ⁰ ^a	Gruppe VI. RH ^a R ⁰ ^a	Gruppe VII. RH ^a R ⁰ ^a	Gruppe VIII. R ⁰ ^a
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Su=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199.
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	

Tabla 1 Tabla Periódica de Mendeléev (1869)

El átomo nuclear de Rutherford

El descubrimiento de la naturaleza de las emisiones radiactivas permitió a los físicos profundizar en el átomo, que según se vio consistía principalmente en espacio vacío. En el centro de ese espacio se encuentra el núcleo, que sólo mide, aproximadamente, una diezmilésima parte del diámetro del átomo. Rutherford dedujo que la masa del átomo está concentrada en su núcleo. También postuló que los electrones, de los que ya se sabía que formaban parte del átomo, viajaban en órbitas

alrededor del núcleo. El núcleo tiene una carga eléctrica positiva; los electrones tienen carga negativa. La suma de las cargas de los electrones es igual en magnitud a la carga del núcleo, por lo que el estado eléctrico normal del átomo es neutro.



Figura 5 Ernest Rutherford.

Físico y químico neozelandés (1871-1937)

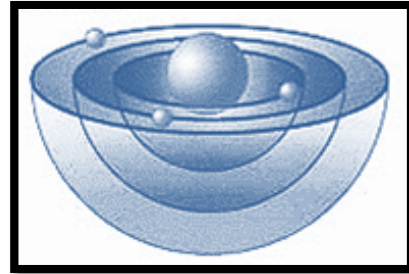


Figura 6 Modelo Atómico de Rutherford

El átomo de Bohr

Para explicar la estructura del átomo, el físico danés Niels Bohr desarrolló en 1913 una hipótesis conocida como teoría atómica de Bohr; supuso que los electrones están dispuestos en capas definidas, o niveles cuánticos, a una distancia considerable del núcleo. La disposición de los electrones se denomina configuración electrónica. El número de electrones es igual al número atómico del átomo: el hidrógeno tiene un único electrón orbital, el helio dos y el uranio 92.



Figura 7 Niels Henrik David Bohr
Físico danés (1885–1962)

Las capas electrónicas se superponen de forma regular hasta un máximo de siete, y cada una de ellas puede albergar un determinado número de electrones. La primera capa está completa cuando contiene dos electrones, en la segunda caben un máximo de ocho, y las capas sucesivas pueden contener cantidades cada vez mayores. Ningún átomo existente en la naturaleza tiene la séptima capa llena. Los "últimos" electrones, los más externos o los últimos en añadirse a la estructura del átomo, determinan el comportamiento químico del átomo.

Todos los gases inertes o nobles (helio, neón, argón, criptón, xenón y radón) tienen llena su capa electrónica externa. No se combinan químicamente en la naturaleza, aunque los tres gases nobles más pesados (criptón, xenón y radón) pueden formar compuestos químicos en el laboratorio. Por otra parte, las capas exteriores de los elementos como litio, sodio o potasio sólo contienen un electrón. Estos elementos se combinan con facilidad con otros elementos (transfiriéndoles su electrón más externo) para formar numerosos compuestos químicos. De forma equivalente, a los elementos como el flúor, el cloro o el bromo sólo les falta un electrón para que su capa exterior esté completa. También se combinan con facilidad con otros elementos de los que obtienen electrones.

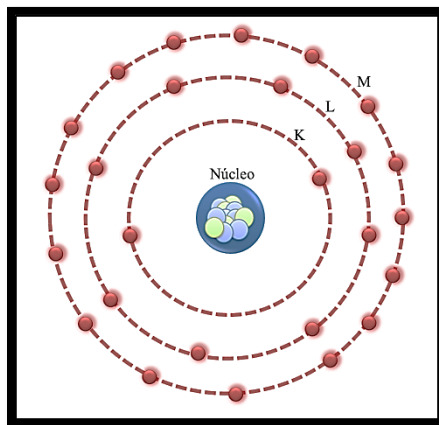


Figura 8 Representación del átomo conforme a la teoría de Bohr.

Las capas atómicas no se llenan necesariamente de electrones de forma consecutiva. Los electrones de los primeros 18 elementos de la tabla periódica se añaden de forma regular, llenando cada capa al máximo antes de iniciar una nueva capa. A partir del elemento decimonoveno, el electrón más externo comienza una nueva capa antes de que se llene por completo la capa anterior. No obstante, se sigue manteniendo una regularidad, ya que los electrones llenan las capas sucesivas con una alternancia que se repite. El resultado es la repetición regular de las propiedades químicas de los átomos, que se corresponde con el orden de los elementos en la tabla periódica. [4]

El modelo atómico de Bohr se basa en dos postulados fundamentales:

- 1.- los electrones orbitales pueden girar alrededor del núcleo solamente a ciertos radios fijos, llamadas órbitas. Esos radios son tal que el momento angular de giro de los electrones son múltiplos enteros de $h/2\pi$, esto es, $mvr=h/2\pi$, donde m es la masa del electrón, v es su rapidez tangencial de revolución, h es la constante de Planck y n es un número entero positivo.
- 2.- Un fotón es emitido sólo cuando un electrón pasa de una órbita de mayor energía a otra de menor. La energía del fotón es igual a la diferencia entre los niveles de energía de los electrones en sus dos orbitas. Para la descripción completa de un átomo es necesario especificar cuatro *números cuánticos*, los cuales tienen valores para cada electrón orbital. [5]

Resulta cómodo visualizar los electrones que se desplazan alrededor del núcleo como si fueran planetas que giran en torno al Sol. No obstante, esta visión es mucho más sencilla que la que se mantiene actualmente. Ahora se sabe que es imposible determinar exactamente la posición de un electrón en el átomo sin perturbar su posición. Esta incertidumbre se expresa atribuyendo al átomo una forma de nube en la que la posición de un electrón se define según la probabilidad de encontrarlo a una distancia determinada del núcleo. Esta visión del átomo como "nube de probabilidad" ha sustituido al modelo de sistema solar.

El núcleo atómico

En 1919, Rutherford expuso gas nitrógeno a una fuente radiactiva que emitía partículas alfa. Algunas de estas partículas colisionaban con los núcleos de los átomos de nitrógeno. Como resultado de estas colisiones, los átomos de nitrógeno se transformaban en átomos de oxígeno. El núcleo de cada átomo transformado emitía una partícula positivamente cargada. Se comprobó que esas partículas eran idénticas a los núcleos de átomos de hidrógeno. Se las denominó protones. Las investigaciones posteriores demostraron que los protones forman parte de los núcleos de todos los elementos.

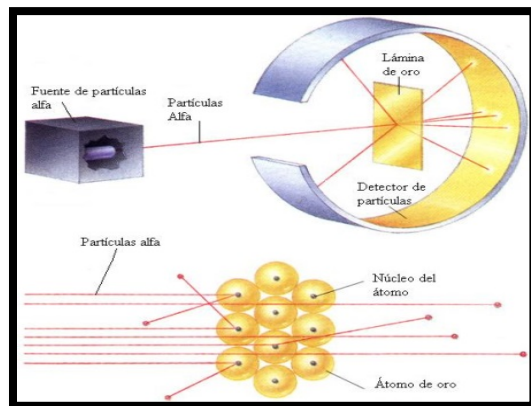


Figura 9 Experimento de Rutherford.

No se conocieron más datos sobre la estructura del núcleo hasta 1932, cuando el físico británico James Chadwick (foto) descubrió en el núcleo otra partícula, el neutrón, que tiene casi exactamente la misma masa que el protón pero carece de carga eléctrica. Entonces se vio que el núcleo está formado por protones y neutrones. En cualquier átomo dado, el número de protones es igual al número de electrones y, por tanto, al número atómico del átomo.

Los isótopos son átomos del mismo elemento (es decir, con el mismo número de protones) que tienen diferente número de neutrones. En el caso del cloro, uno de los isótopos se identifica con el símbolo ^{35}Cl , y su pariente más pesado con ^{37}Cl . Los superíndices identifican la masa atómica del isótopo, y son iguales al número total de neutrones y protones en el núcleo del átomo. A veces se da el número atómico como subíndice, como por ejemplo ^{17}Cl .

Los núcleos menos estables son los que contienen un número impar de neutrones y un número impar de protones; todos menos cuatro de los isótopos correspondientes a núcleos de este tipo son radiactivos. La presencia de un gran exceso de neutrones en relación con los protones también reduce la estabilidad del núcleo; esto sucede con los núcleos de todos los isótopos de los elementos situados por encima del bismuto en la tabla periódica, y todos ellos son radiactivos. La mayor parte de los núcleos estables conocidos contiene un número par de protones y un número par de neutrones.

Líneas espectrales

Uno de los grandes éxitos de la física teórica fue la explicación de las líneas espectrales características de numerosos elementos. Los átomos excitados por energía suministrada por una fuente externa emiten luz de frecuencias bien definidas. Si, por ejemplo, se mantiene gas hidrógeno a baja presión en un tubo de vidrio y se hace pasar una corriente eléctrica a través de él, desprende luz visible de color rojizo. El examen cuidadoso de esa luz mediante un espectroscopio muestra un espectro de líneas, una serie de líneas de luz separadas por intervalos regulares. Cada línea es la imagen de la ranura del espectroscopio que se forma en un color determinado. Cada línea tiene una longitud de onda definida y una determinada energía asociada. La teoría de Bohr permite a los físicos calcular esas longitudes de onda de forma sencilla. Se supone que los electrones pueden moverse en órbitas estables dentro del átomo. [3]

Uno de los grandes éxitos de la física teórica fue la explicación de las líneas espectrales características de numerosos elementos. Los átomos excitados por energía suministrada por una fuente externa emiten luz de frecuencias bien definidas. Si, por ejemplo, se mantiene gas hidrógeno a baja presión en un tubo de vidrio y se hace pasar una corriente eléctrica a través de él, desprende luz visible de color rojizo. El examen cuidadoso de esa luz mediante un espectroscopio muestra un espectro de líneas, una serie de líneas de luz separadas por intervalos regulares. Cada línea es la imagen de la ranura del espectroscopio que se forma en un color determinado. Cada línea tiene una longitud de onda definida y una determinada energía asociada. La teoría de Bohr permite a los físicos calcular esas longitudes de onda de forma sencilla. Suponiendo que los electrones sólo pueden moverse en órbitas estables dentro del átomo.

Mientras un electrón permanece en una órbita a distancia constante del núcleo, el átomo no irradia energía. Cuando el átomo es excitado, el electrón salta a una órbita de mayor energía, a más distancia del núcleo. Cuando vuelve a caer a una órbita más cercana al núcleo, emite una cantidad discreta de energía que corresponde a luz de una determinada longitud de onda. El electrón puede volver a su órbita original en varios pasos intermedios, ocupando órbitas que no estén completamente llenas. Cada línea observada representa una determinada transición electrónica entre órbitas de mayor y menor energía.

En muchos de los elementos más pesados, cuando un átomo está tan excitado que resultan afectados los electrones internos cercanos al núcleo, se emite radiación penetrante (rayos X). Estas transiciones electrónicas implican cantidades de energía muy grandes.

Los físicos del Siglo XIX, consideraron a la espectroscopia como una herramienta muy poderosa para la realización de análisis químicos y físicos, cuantitativos. La espectroscopía experimental se comenzó a estudiar desde la mitad del S. XIX. Entonces ya se había observado que tanto el espectro de emisión como el espectro de absorción, del átomo de hidrógeno y de los átomos en general, están constituidos por líneas o bandas estrechas en frecuencias (o longitudes de onda) características. Algunos átomos tienen espectros muy complicados comparados con el del átomo de hidrógeno que es, relativamente, el más simple. En esa época el problema experimental era el de correlacionar las distintas líneas y bandas observadas en los espectros con la naturaleza química de la sustancia emisora, tarea que no fue nada fácil aún después del surgimiento de la mecánica cuántica; sin embargo hoy en día se cuenta ya con los espectros característicos de cada elemento que existe en la naturaleza y que forman la tabla periódica. Fue descubierto entonces, que las longitudes de onda

presentes en un espectro atómico caen dentro de determinados conjuntos llamados series espectrales.

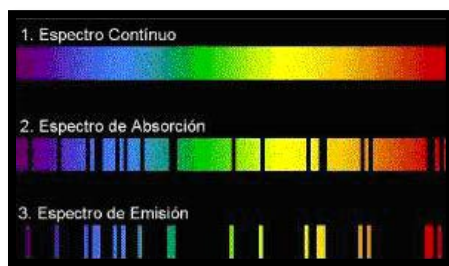


Figura 10 Representación de las Líneas Espectrales.

La primera de estas series espectrales fue encontrada por Balmer en 1885, una ecuación empírica para explicar el arreglo regular espacial entre líneas del espectro de emisión del átomo de hidrógeno. [6], [7]

$$\nu = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

En donde ν es el número de onda de una línea particular, R es la constante de Rydberg y $n = 3, 4, 5, \dots$

Posteriormente se encontraron teóricamente, series similares para átomos más complejos, las cuales llevan el nombre de acuerdo a sus descubridores:

NOMBRE DE LA SERIE	FECHA DE DESCUBRIMIENTO	VALORES DE n_1 y n_2	REGIÓN DEL ESPECTRO
Lyman	1906-19014	$n_1 = 1, n_2 = 2, 3, 4, \dots$	Ultravioleta
Balmer	1885	$n_1 = 2, n_2 = 3, 4, 5, \dots$	Ultravioleta - Visible
Paschen	1908	$n_1 = 3, n_2 = 4, 5, 6, \dots$	Infrarrojo Cercano
Brackett	1922	$n_1 = 4, n_2 = 5, 6, 7, \dots$	Infrarrojo Intermedio
Pfund	1924	$n_1 = 5, n_2 = 6, 7, 8, \dots$	Infrarrojo Lejano

Tabla 2 Tabla de series espectrales.

El tratamiento cuantitativo de los datos espectroscópicos se hizo posible hasta después del desarrollo de la Mecánica Cuántica, a finales del Siglo XIX y principios del S. XX. La espectroscopía atómica fue, de hecho, la primera que proporcionó evidencias directas experimentales, a partir de las cuales se derivaron los distintos postulados de la Mecánica Cuántica. En 1900, Planck, en su estudio de la radiación del cuerpo negro, encontró que las leyes de la radiación no se podían explicar con bases puramente termodinámicas. Planck planteó la hipótesis de que la absorción y la emisión de energía por la materia no se podían efectuar de manera continua, sino en forma de “cuantos” finitos de energía, $E = h\nu$ ($h = 6.625 \times 10^{-34}$ Joule-seg, cte. de Planck).

Con su teoría atómica Bohr, 1913, obtuvo un espectacular logro para explicar el origen de las líneas espectrales. Para explicar el hecho de que el átomo de hidrógeno emite sólo en ciertas frecuencias

características, Bohr postuló que, en los átomos, los electrones ocupan estados o niveles con ciertos valores de energía (o de frecuencias) bien definidos. La causa de que un átomo emita luz es que el electrón, estando en un nivel de energía superior E_s , cae a un estado de energía inferior E_i , de tal manera que:

$$E_s - E_i = \Delta E = h\nu$$

en donde E_s y E_i son los niveles de energía superior e inferior, respectivamente. En esta forma cuando ocurre dicha transición electrónica, se emite un fotón de energía $h\nu$. Inversamente, el átomo puede absorber un fotón e ir desde el estado electrónico base a un estado de energía mayor. Bohr (1913) desarrollo un modelo teórico para el espectro del átomo de hidrógeno, en el cual pudo derivar la constante de Rydberg cuyo resultado fue,[6] [7]

$$R = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{ch^2} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

sustituyendo m_e , la masa del electrón, e la carga eléctrica, c la velocidad de la luz y h la constante de Planck, el resultado es de $1.097 \times 10^7 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$.

Hubo otras modificaciones al trabajo sobre la estructura atómica de Bohr hasta que Schrödinger (1926), incorporando las propiedades de onda y de partícula de la radiación electromagnética y el principio de incertidumbre de Heisenberg, desarrolló la forma teórica de la Mecánica Cuántica tal y como la conocemos hasta ahora, para describir el comportamiento de los sistemas microscópicos.

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E + V)\Psi = 0$$

en donde m es la masa del electrón $V = -e^2/r$ la energía potencial debida a la interacción electrostática y r es la distancia entre el electrón y el núcleo. Ψ , es la función de onda total, que describe la probabilidad de que un electrón se encuentre en cierto estado.

Usualmente, es conveniente expresar la función de onda total Ψ en coordenadas polares; ya que ésta se puede expresar matemáticamente como un producto de la parte *radial* \mathbf{R} y la parte angular así

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

De manera que la ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas, es

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{\partial \left(\sin \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right)}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \phi} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E + V)\Psi = 0$$

Esta ecuación es la ecuación diferencial de la función de onda Ψ , del electrón en un átomo de hidrógeno; la cual, bajo ciertas condiciones, especifica totalmente del comportamiento del electrón. El desarrollo para la solución de esta ecuación se encuentra en varios libros de Mecánica Cuántica o de la Teoría de la estructura atómica, y no es el caso de exponerla aquí. Lo que sí es importante mencionar es que al resolver la anterior, resulta que se requieren cuatro números cuánticos, incluyendo el del spin para describir al electrón en un átomo de hidrógeno, en lugar del único número cuántico de la teoría de Bohr.

Para la nomenclatura utilizada en este campo, es suficiente considerar los cuatro números cuánticos fundamentales denominados usualmente por n , l , m_l , y m_s ; estos son, a saber, los números cuánticos principal, azimutal, magnético y de espín. El número cuántico principal n , como su nombre lo indica, es el índice principal de la energía de un electrón y n toma todos los valores enteros desde la unidad al infinito (en cuyo caso, el electrón se ha removido del átomo, quedando éste ionizado). Para los otros números cuánticos tenemos.

SÍMBOLO	NOMBRE	VALOR
n	Número cuántico Total	1, 2, 3, ...
l	Número cuántico orbital	0, 1, 2, ... (n - 1)
m_l	Número cuántico magnético	-l, l+1, ... 0, ... +l
m_s	Número cuántico de espín	-1/2, +1/2

Tabla 3 Números Cuánticos

El conjunto de los cuatro valores de los números cuánticos n, l, m_l, m_s , define una probabilidad de enlace entre el electrón y el núcleo y, en virtud del *principio de exclusión* de Pauli, “solo puede haber un electrón en una posibilidad dada”.

Las energías de enlace disminuyen, de forma general, de una capa a la siguiente y, en el interior de una misma capa, de una subcapa a la siguiente. En el estado fundamental, los electrones ocupan las posiciones disponibles que corresponden a las energías más elevadas. Las distintas capas que corresponden a los valores 1, 2, 3, 4, ... de n se designan por las letras K, L, M, N, ... Las distintas subcapas que corresponden a los valores 0, 1, 2, 3, ... $n-1$ de l se designan por las letras $s, p, d, f, g, h, ...$ precedidas de una cifra que represente el valor de n para la capa que se considera.

Las órbitas de los electrones están divididas en capas y subcapas. La configuración más estable del átomo es cuando las subcapas de electrones están completas y los átomos que tienen subcapas externas no completas tratan de ganar o perder electrones para tener una configuración estable, transformándose en iones negativos o positivos. La energía de ionización de un elemento es la energía necesaria para remover un electrón de sus átomos.

ABSORCION Y EMISION DE ENERGIA DEL ATOMO.

Este fenómeno se describe cuando el fotón cumple determinadas características es absorbido por el material, estamos hablando de fotones de luz visible, infrarrojo o del ultravioleta. El fenómeno de absorción es el par virtual que absorbe energía de movimiento (cantidad de movimiento).

ABSORCIÓN

La absorción es el fenómeno inverso de emisión, ya que es el mismo nivel energético, con fenómeno opuesto.

1. En la reflexión son aquellos fotones que chocan con el electrón, es decir están en el mismo nivel energético.
2. En la refracción, los fotones de más energía son los que más se desvían (observación, arco iris), eso quiere decir que son los más influenciados por los electrones. Eso significa que los

fotones pasan por debajo de los electrones (nivel de energía), ya que los fotones con más energía son los más afectados.

3. Así, es evidente que, la absorción, tiene que ser de fotones que pasan por encima del electrón o del protón (creación de pares) (por encima en el nivel energético).

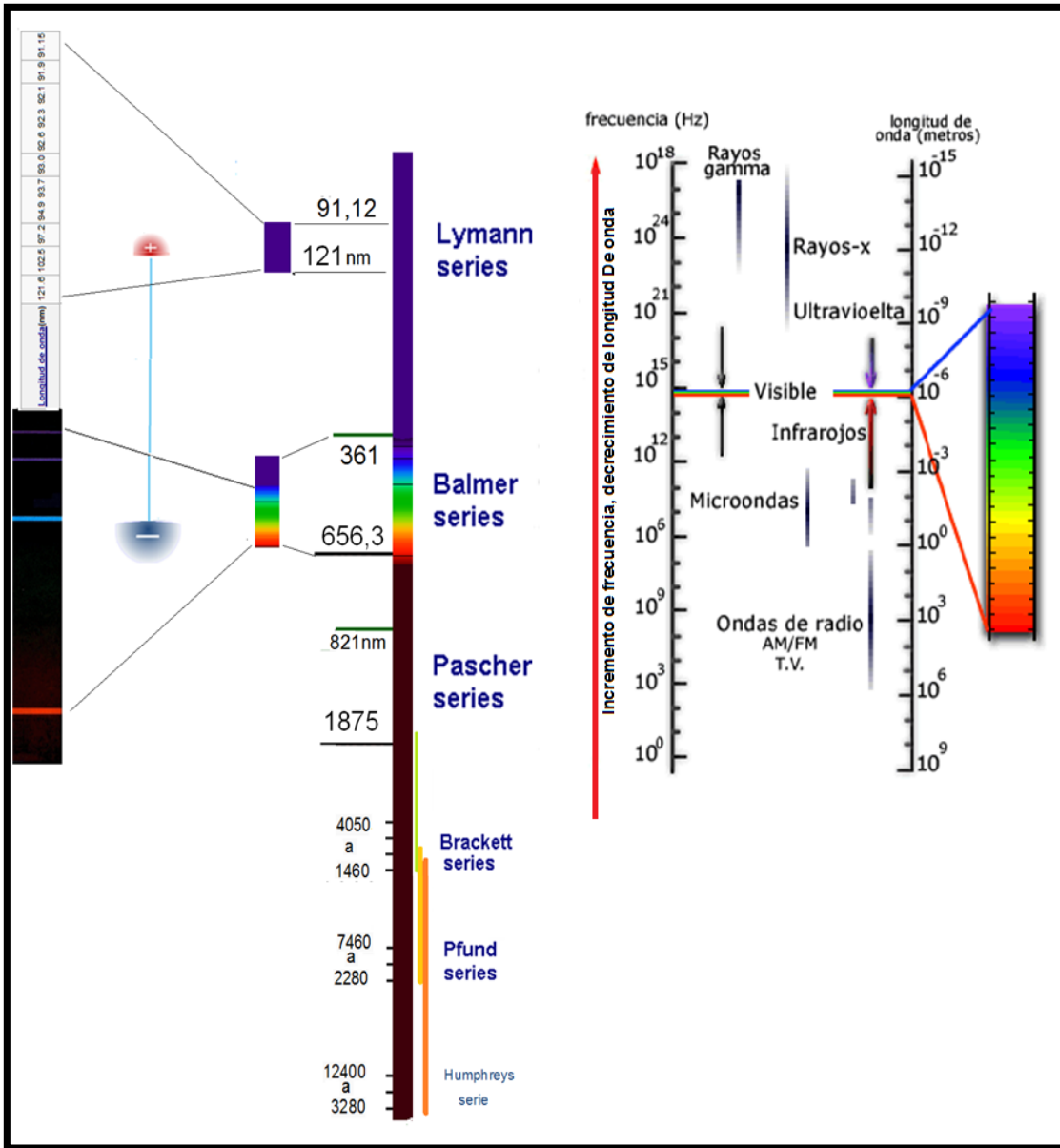


Figura 11 Absorción y emisión de energía.

En la creación de pares de antipartículas, la creación de las partículas resultantes depende de la energía del fotón generador. Cuando el umbral energético no alcanza a un electrón-positrón, hablamos de “pares virtuales” de “partículas inestables”, que se transforman en aceleración y frenado en la cuarta dimensión de la partícula en cuestión, lo que conocemos como absorción.

Aunque no es fácil imaginar cómo se produce el fenómeno, es evidente que la emisión es el salto (oscilación) de una partícula. Y la absorción es un salto en sentido inverso.

Recordemos que la energía es un desnivel energético, lo que podríamos imaginarlo como un desnivel gravitacional (comparación), lo que conocemos como potencial. Así como un cuerpo recibe un potencial y sube en el nivel, o lo baja generando la energía correspondiente. Lo que conocemos como “aceleración-frenado”, en un sentido o en otro.

Esta es la razón por la cual podemos arriesgarnos a decir que la absorción y la emisión, es una oscilación o (‘aceleración-frenado’), una variación del nivel potencial energético.

Emisión:

Las líneas de emisión y de absorción son coincidentes. Así si hacemos pasar luz de todas las longitudes de onda por un gas de determinado elemento, obtenemos rayas negras en determinadas longitudes de ondas en el espectro. Lo interesante es que si excitamos un gas de ese mismo elemento (mediante una corriente de electrones), encontramos que en la emisión de fotones de este elemento, es SÓLO de fotones que corresponden a la longitud de las rayas negras del experimento anterior.[3]

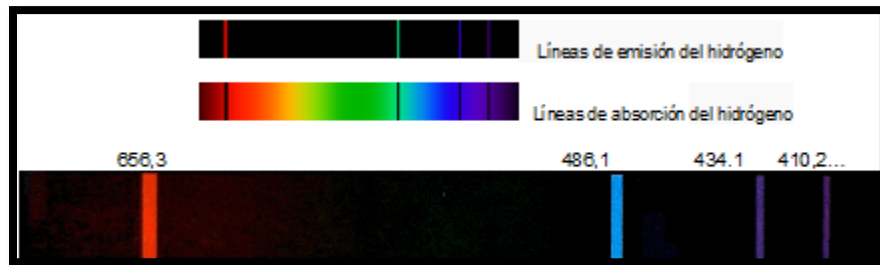


Figura 12 Líneas de emisión del átomo de Hidrógeno.

La emisión de fotones por excitación del hidrógeno, serie de Balmer (el átomo más simple) es del electrón, no del átomo ni del protón, cada partícula sólo emite un fotón de acuerdo a su energía.

Cuando un electrón de 328,15 nm, absorbe un fotón, NO se transforma en uno de 486.1 nm, si así fuera, cuando lo emite, se transformaría en una más bajo y no hay en esa serie; para que esto sucediese tendría que haber un espectro de absorción sin emisión. Y así cuando absorbe un fotón, NO se transforma como se creía; porque no coincide con la observación.

PROCESOS DE INTERCAMBIO ENERGÉTICO.

Existen cuatro procesos de intercambio energético relacionados con la estructura electrónica de los átomos: la ionización y la excitación, que son consecuencia de la absorción de energía, la fluorescencia y el efecto Auger, que son la consecuencia de emisión de energía.

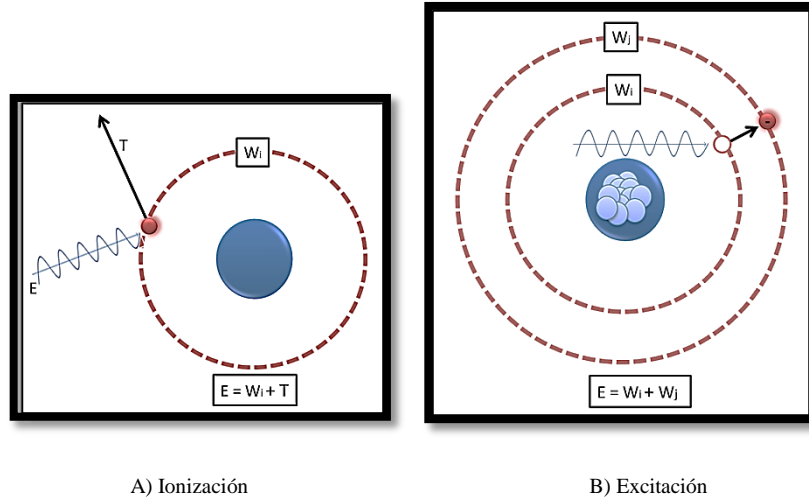


Figura 13 Ionización y Excitación del átomo

IONIZACIÓN

W es la energía de enlace del electrón orbital que se requiere dar al electrón y dejarlo inmóvil, a una distancia tal que escape totalmente a la influencia del núcleo y esta energía es representada por $W=Ze^2/2r$, donde Ze representa la carga positiva del núcleo que contiene Z protones y e es la carga negativa del electrón. Cuando una estructura electrónica absorbe una cantidad de energía E suficiente para romper el enlace de uno de sus electrones, éste queda liberado y se dice entonces que hay *ionización*. [4]

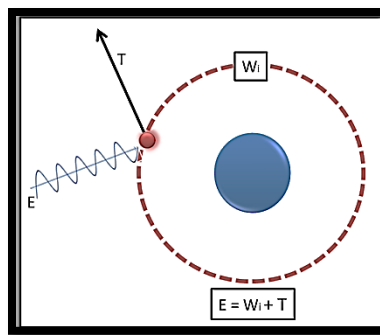


Figura 14 Proceso de Ionización

EXCITACIÓN

Ocurre cuando una estructura electrónica ha absorbido una cantidad de energía E insuficiente para romper uno de sus enlaces. Las cantidades E que una estructura puede absorber de esta forma son discontinuas. Éste fenómeno se puede representar como: un electrón cuya energía de enlace W_i absorbe E , cantidad inferior a W_j ; entonces posee una nueva energía de enlace W_j . este fenómeno solo es posible si existe un lugar libre en la órbita de orden j . Este mecanismo afectará a los electrones más situados en las órbitas próximas a la periferia y ya que los electrones más periféricos son responsables de las propiedades.

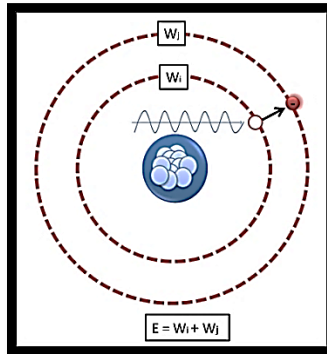


Figura 15 Proceso de Excitación

FLUORESCENCIA

Un átomo que ha experimentado una ionización o excitación se encuentra en un estado inestable que corresponde a un exceso de energía con relación al estado fundamental. El átomo tiende a volver al estado fundamental liberando la energía absorbida. En la *fluorescencia* esa liberación se efectúa por la emisión inmediata de uno o varios fotones. No se libera más que un fotón si el lugar que ha quedado libre por la ionización es ocupado por un electrón libre y el fotón tiene la energía $E=W$. también se libera un solo fotón de energía $E = W_i - W_j$ solo si es el electrón sobre el que se ha efectuado la excitación regresa a su lugar original. Se liberan varios fotones de energía E_1, E_2, \dots si el regreso al estado fundamental se efectúa progresivamente por una cascada de transiciones orbitales que afectan a varios electrones.[4]

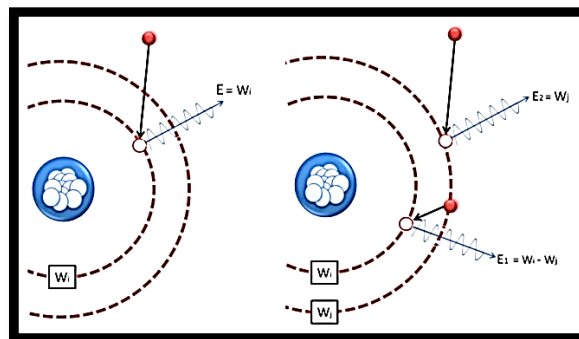


Figura 16 Proceso de Fluorescencia

EFECTO AUGER

Puede ocurrir después de que una ionización afecte a un electrón de orden i , y la energía W_i que el átomo debe liberar para recuperar su estructura energética fundamental, no aparezca en forma de fotón de fluorescencia. La energía que se puede liberar durante la transición de un electrón de la capa j hacia la capa inferior a $W_i - W_j$. Entonces este segundo electrón es expulsado con una energía cinética T tal que $T = (W_i - W_j) - W_x$. Este efecto es mucho más importante que la fluorescencia para los elementos ligeros de los sistemas biológicos, y puede representar el 90% del mecanismo de emisión de energía durante el retorno al estado fundamental. Después de producirse el *efecto Auger*, el átomo se encuentra ionizado de nuevo. Esta segunda ionización, que afecta a una energía de enlace menor que la correspondiente a la perturbación original, implica la emisión de un fotón de fluorescencia o bien un nuevo efecto Auger.

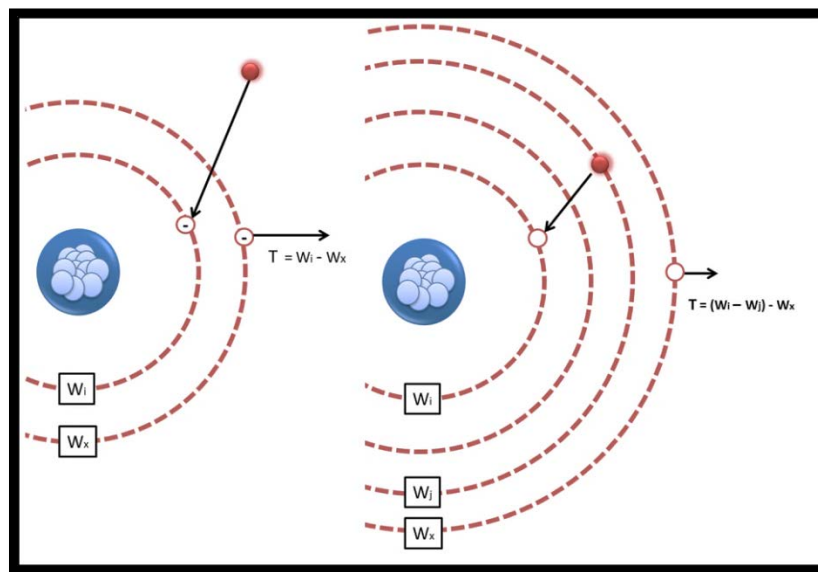


Figura 17 Fluorescencia o Efecto Auger

ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO:

El conjunto de todas las radiaciones electromagnéticas constituyen un espectro continuo de gran amplitud denominado espectro electromagnético. Comprende desde las ondas de radio hasta los Rayos X, γ , pasando por las microondas, los rayos infra rojos, luz visible y rayos ultravioletas. Las longitudes de onda, frecuencias y energías son muy diferentes para las distintas clases de radiación electromagnética.

Para este estudio nos enfocaremos en los rayos X y gamma.

Rayos X: Tienen una frecuencia que se extiende desde 2.4×10^{16} Hz hasta 5×10^{19} Hz. Su longitud onda es extremadamente corta, la mayoría más pequeñas que un átomo. Sus energías van desde 100 eV hasta 0.2 MeV son suficiente para que los fotones de Rayos X interaccionen con la materia casi como balas de energía.[8]

Rayos Gamma: se trata de las radiaciones electromagnéticas con la longitud de onda más corta y la energía más elevada. 10^4 eV hasta 10^{19} eV, emitidas por partículas que están sujetas a transiciones dentro del núcleo atómico. Un fotón individual de rayo gamma lleva tanta energía que puede detectarse con muy poca dificultad. [8]

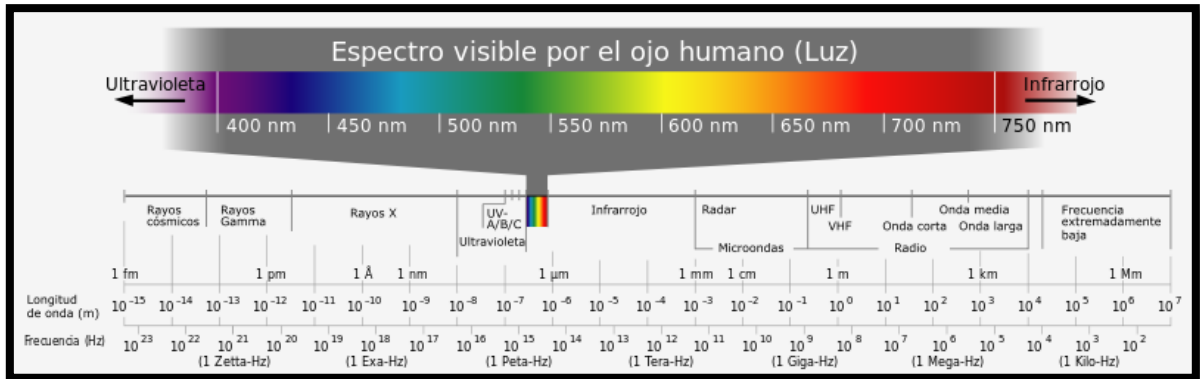


Figura 18 Espectro Electromagnético.

INTERACCION DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA

Una de las características de las radiaciones es su capacidad para penetrar en la materia e interactuar con los átomos constituyentes de la misma. En estas interacciones, la radiación pierde parte de su energía, o la totalidad, que es absorbida por el medio material que está atravesando. Esta transferencia de energía es la causa de los distintos efectos producidos por las radiaciones, tales como efectos biológicos sobre la materia viva. Por otra parte, los diferentes métodos de detección y medida de la radiación se basan en su interacción con determinados materiales.[9]

El paso de la radiación electromagnética por la materia se caracteriza por la ley de absorción exponencial:

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x}$$

Donde

$I(x)$ es la intensidad residual del haz después de haber atravesado un espesor x

I_0 es la intensidad inicial del haz (*fotones/s*)

μ es una constante de proporcionalidad que depende de la energía E de la radiación y de la naturaleza del material. Recibe el nombre de *coeficiente lineal de atenuación* o simplemente *coeficiente de atenuación* y tiene dimensiones del inverso de la longitud.

Una magnitud de uso común para expresar la atenuación de un haz de radiación es el semiespesor, o sea, el ancho de absorbente necesario para reducir la intensidad a la mitad.

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\mu x$$

Y haciendo $\frac{I}{I_0} = \frac{1}{2}$ tenemos:

$$\mu = \frac{0.693}{x_{1/2}}$$

Donde $x_{1/2}$ es el semiespesor.

De la ecuación anterior surge que:

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{0.693}{(x_{1/2})\rho}$$

Donde $\mu_m = \frac{\mu}{\rho}$ recibe el nombre de *coeficiente másico de atenuación*. Se expresa habitualmente en cm^2 . [10]

La interacción de la radiación electromagnética con la materia es compleja debido a que en el caso de los fotones son partículas sin carga eléctrica y por lo tanto no pueden ionizar directamente, pero sí de forma indirecta mediante electrones secundarios que se liberan en los procesos de interacción. Los principales procesos de interacción de los fotones con la materia son tres:

EFECTO FOTOELÉCTRICO:

Tiene lugar cuando un fotón de la radiación incidente cede su energía a un electrón de un átomo del absorbente, sacándolo de su órbita y transmitiéndole energía cinética. La interacción se produce con electrones de las capas más internas del átomo y precisa que la energía $h\nu$ del fotón sea superior, o por lo menos igual, a la energía de extracción del electrón. En este proceso el fotón desaparece y se producen un par de iones, el electrón liberado (fotoelectrón) y el átomo ionizado [11]

La energía del fotoelectrón está dada por

$$E_f = h\nu - \Phi$$

Donde Φ es la función de trabajo, que es la energía mínima necesaria para extraer al fotoelectrón.

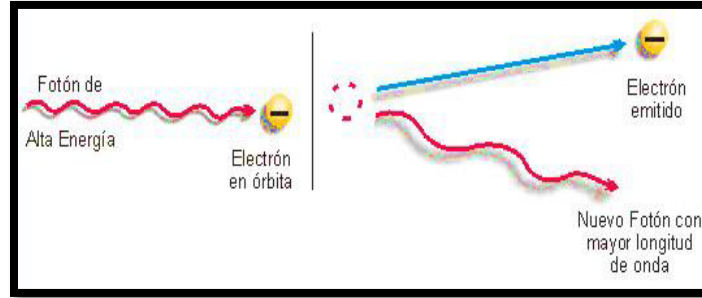


Figura 19 Efecto Fotoeléctrico

Cuanto mayor sea la longitud de onda de la radiación, es decir, cuanto menor sea su energía mayor será la absorción por efecto fotoeléctrico. Así pues, se trata de una forma de absorción característica de las radiaciones de baja energía (menor a unos 50 keV) [11]

EFFECTO COMPTON:

El efecto Compton se produce cuando un fotón de energía relativamente alta interacciona con un electrón de las capas más externas de un átomo del absorbente, cediéndole parte de su energía para sacarlo de la órbita y transmitirle energía cinética. Este efecto es una colisión elástica entre un fotón y un electrón libre. En esta colisión es posible que toda la energía de los fotones sea transferida al electrón si no se conserva la energía y la cantidad de movimiento. Puesto que no puede ser transferida toda la energía del fotón, éste debe ser dispersado con una energía menor que el fotón incidente. Únicamente la diferencia de energía entre el fotón incidente y el dispersado es transferida en cualquier colisión puede ser calculada aplicando las leyes de conservación de energía y de la cantidad de movimiento a la situación que se muestra en la figura

Para que la energía se conserve se debe tener:

$$\frac{hc}{\lambda} + m_0c^2 = \frac{hc}{\lambda'} + m_0c^2$$

Y para que se conserve la cantidad de movimiento:

$$\frac{h}{\lambda} = \frac{h}{\lambda'} \cos \theta + mv \cos \phi$$

$$\frac{h}{\lambda} = \frac{h}{\lambda'} \sin \theta + mv \sin \phi$$

Las dos soluciones de estas ecuaciones muestran que el cambio en la longitud de onda del fotón será:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0c} (1 - \cos \theta)$$

La relación entre ángulos será:

$$\cot \frac{\theta}{2} = \left(1 + \frac{h}{\lambda m_0 c} \right) \tan \phi$$

La ecuación anterior muestra que el electrón no puede ser dispersado a ángulos mayores de 90°. El electrón de Compton disipa su energía cinética de la misma manera que una partícula beta y es una de las partículas ionizantes primarias producidas por la radiación gamma.

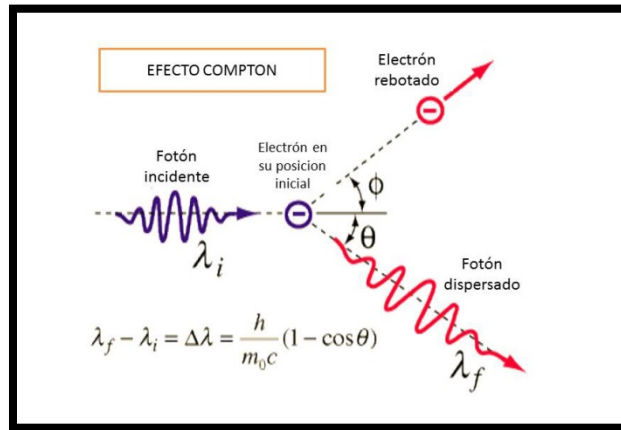


Figura 20 Efecto Compton.

Cuando la interacción tiene lugar por efecto Compton, el principal determinante de la atenuación en la densidad de masa de los tejidos y no la composición atómica del material. Por tanto, el predominio de una u otra forma de interacción está en función de la energía utilizada. Con energías fónicas de hasta 50keV predominará el efecto fotoeléctrico. Entre 50 y 70keV se producen tanto fenómenos de interacción fotoeléctrica como dispersión Compton y a partir de 100keV predomina el efecto Compton.

La radiación dispersa producida en la interacción de Compton no aporta información útil para la imagen radiográfica además es importante descartar que esta radiación dispersa es la principal responsable de la irradiación no deseada que recibe el personal ocupacionalmente expuesto en los servicios de radiodiagnóstico.[12]

PRODUCCION Y ANIQUILACION DE PARES DE PARES

Además de los efectos fotoeléctricos y de Compton hay otro proceso en donde los fotones pierden su energía en interacciones con la materia, a saber, el proceso de la producción de la *producción del par*. La producción del par es también un ejemplo excelente de la conversión de energía radiante de masa en reposo, así como en energía cinética. En este proceso, un fotón de alta energía pierde toda su energía al chocar con un núcleo, creando un electrón y un positrón (*el par*) y dotándolos de energía cinética K . y K_+ .

La energía tomada por el rebote del pesado núcleo es insignificante, en tal forma que el balance relativista de energía puede representarse como:

$$h\nu = (m_0c^2 + K_-) + (m_0c^2 + K_+)$$

Aquí, $2m_0c^2$ es la energía (en reposo) necesaria para crear el par de positrón y electrón cuyas masas (en reposo) son iguales. Aunque K_- y K_+ son aproximadamente iguales, el positrón tiene una energía cinética algo mayor que el electrón. Esto se debe a la interacción de Coulomb del par con el núcleo (cargado positivamente), que provoca una aceleración del positrón, alejándose del núcleo, y una desaceleración del electrón.

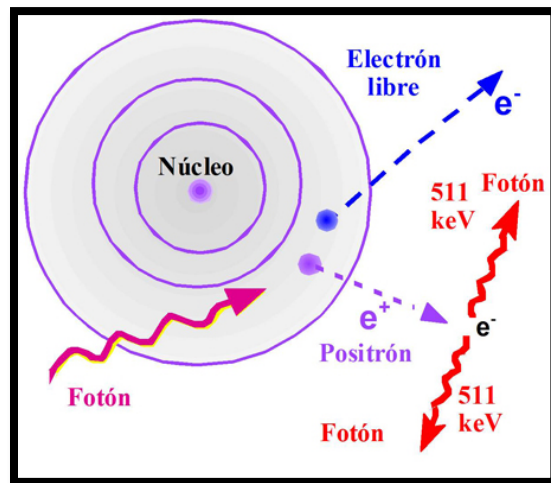


Figura 21 Proceso de producción del par.

El proceso de creación de pares consiste en la transformación de un fotón en un par electrón-positrón. Para que se cumpla la conservación del momento, esto solo puede ocurrir en presencia de un tercer cuerpo, generalmente un núcleo. Además el fotón debe tener una energía de al menos 1.022 MeV. [5]

El balance energético del proceso de creación de pares es:

$$h\nu - 1.02\text{MeV} = E_{e^+} + E_{e^-}$$

El electrón y el positrón pierden sus energías cinéticas a través de excitaciones e ionizaciones. Finalmente el positrón se recombina con un electrón y se desintegran emitiendo dos fotones de 0.51 MeV cada uno.

Un fotón no puede desaparecer simplemente en el espacio vacío, creando un par mientras se desvanece, sino que se necesita la presencia de una partícula pesada para conservar en el proceso tanto de la energía como la cantidad de movimiento. La carga se conserva automáticamente, ya que el fotón no tiene carga y el par de partículas creadas tampoco.

RAYOS X

En 1895 el físico **Wilhelm Conrad Röntgen**, se encontraba realizando experimentos para analizar la fluorescencia violeta de los rayos catódicos, para los cuales utilizaba un dispositivo llamado **tubo de Crookes**. Pero un efecto inesperado le llamó la atención: un sutil resplandor amarillo-verdoso sobre un cartón con una solución de cristales de platino-cianuro de bario. Esto le incitó a realizar algunas pequeñas pruebas para ver qué estaba ocurriendo.

Röntgen comenzó por alejar la solución cada vez más, comprobando que el resplandor se mantenía. Infirió que se trataba de una radiación muy penetrante pero invisible al ojo humano. Los **experimentos** continuaron por varias semanas para intentar comprender las propiedades de estos **rayos**, hasta ahora nunca estudiados, lo que desembocó en un nuevo descubrimiento. Al intentar hacer una **fotografía** comprobó que las placas estaban veladas.

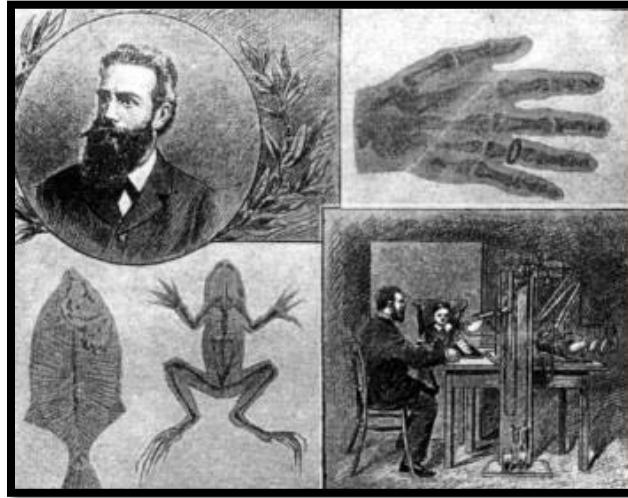


Figura 22 Relatos del descubrimiento

De W. Roentgen

Este nuevo evento le llevó a pensar a **Röntgen** que los **rayos** influían en la emulsión fotográfica, lo que desencadenó nuevas pruebas. Pronto comprobó que los rayos atravesaban la materia e impresionaban su forma en la **fotografía**. Al tiempo decidió experimentar con el cuerpo humano. Su esposa expuso su mano a los rayos y la colocó sobre la placa. Obtuvieron así la primera radiografía del cuerpo humano (incluyendo su anillo!), un avance que revolucionaría posteriormente la medicina.

Röntgen decidió llamar a su descubrimiento “rayos incógnita”, o “rayos X“. Sus estudios tuvieron un alto impacto en la comunidad científica, obteniendo en 1901 el Premio Nobel de Física. Thomas Edison descubrió rápidamente que las pantallas de wolframato de calcio producían imágenes más brillantes, y se le atribuye el diseño y fabricación del primer fluoroscopio disponible comercialmente. En sus inicios, fueron muchas las predicciones de que las imágenes en movimiento obtenidas mediante fluoroscopia remplazarían completamente a las radiografías estáticas de rayos X, pero la superior calidad diagnóstica de éstas evitaron que se cumplieran tales expectativas.

PRODUCCIÓN DE RAYOS X:

Las partículas cargadas como los electrones pierden su energía cuando pasan a través de la materia por interacción con los electrones de los átomos o con el núcleo atómico. Los electrones liberados en el filamento (cátodo) son acelerados por la diferencia de potencial eléctrica (tensión eléctrica) aplicada entre el ánodo y el cátodo para producir rayos X al interactuar con el blanco.

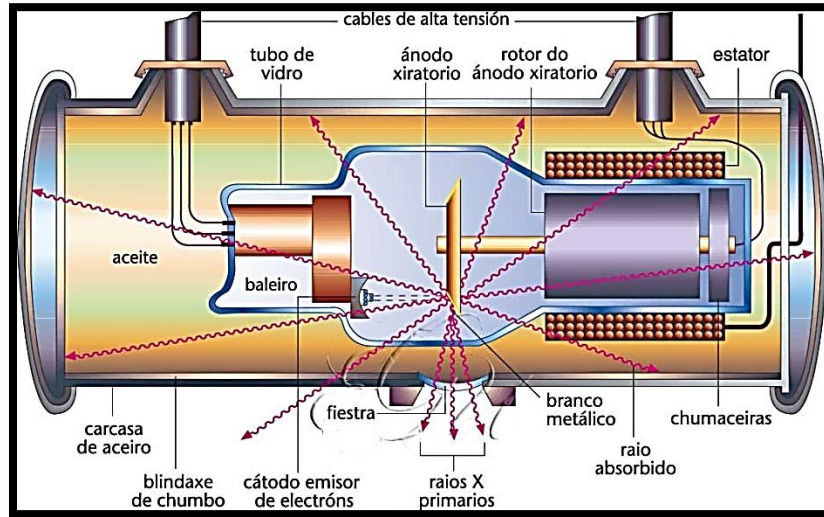


Figura 23 Producción de Rayos X al interior de un tubo

Al interactuar el haz de electrones con el blanco, la energía cinética de los electrones se transforma en energía térmica (calor) y la energía electromagnética (rayos X). el 99% de la energía cinética se transforma en calor y sólo el 1% se convierte en rayos X.

Existen dos procesos físicos por los cuales se producen rayos X:

1. La producción de rayos X ocurre como resultado de la interacción electrostática de los electrones del cátodo con los electrones orbitales de los átomos del blanco (rayos X característicos)
2. Producción de rayos X debido a una aceleración de los electrones del cátodo en la interacción con las cargas positivas del núcleo atómico (Bremsstrahlung).

Ambas formas de producción de rayos X se producen simultáneamente en el momento de la exposición al hacer un estudio radiológico.

Los rayos X se propagan en línea recta y su capacidad de penetración en la materia depende de la diferencia de potencial eléctrico aplicado y la intensidad (número de fotones / unidad de área) está en función de la corriente de electrones en el tubo por tiempo (mAS) que afecta la densidad óptica en la imagen radiológica.

ESPECTRO DE LOS RAYOS X

El espectro de energía del haz de rayos X resulta de la superposición de un espectro continuo (rayos X bremsstrahlung) y de un espectro de líneas (rayos X característicos)

El espectro del haz en el blanco tiene la forma de una línea recta y es un haz no filtrado que tiene energías desde casi cero hasta el potencial eléctrico máximo aplicado

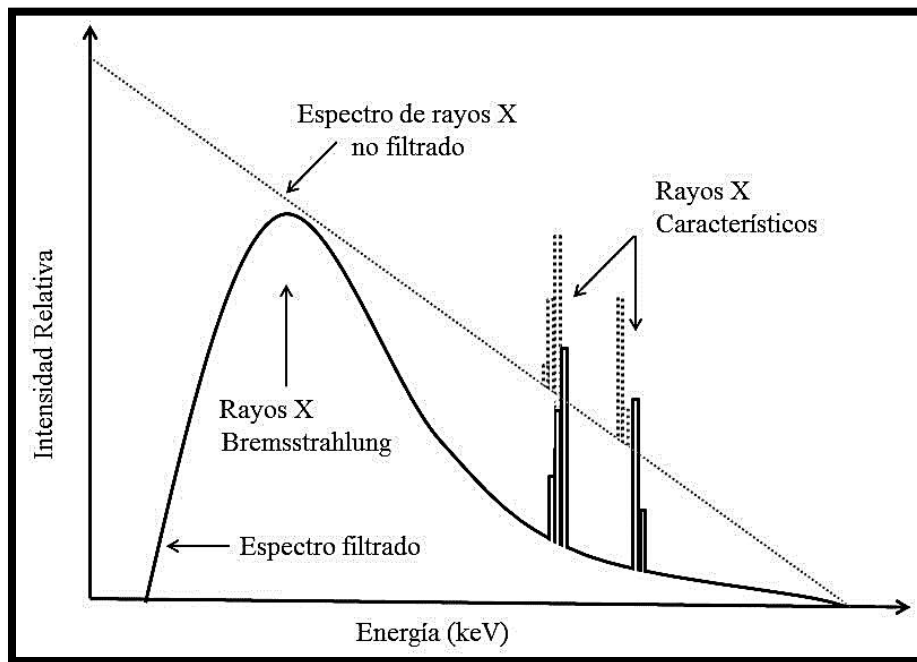


Figura 24 Espectro de Rayos X filtrado y no filtrado.

Sin embargo, el haz para estudios radiológicos después de pasar por la filtración inherente y adicional se convierte en un haz filtrado.

La forma del espectro de rayos X empleado en radiología para obtención de imágenes es un haz filtrado compuesto por los rayos X bremsstrahlung y característicos se observa en la figura 24, la forma y posición del espectro

LUMINISCENCIA:

Luminiscencia

El fenómeno de la luminiscencia es el proceso en el cual los electrones de una sustancia son excitados por cierta energía externa, y estos al retornar a su estado fundamental emiten radiación en este proceso ocurren pérdidas de energía debido a múltiples fenómenos, lo cual provoca que la radiación emitida sea de menor a la energía de excitación. Las emisiones en el fenómeno de luminiscencia no solo incluyen a ondas electromagnéticas en la región visible (de 400 a 700nm), sino también a ambos extremos de esta región, es decir, el ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano.[13]

La emisión de la radiación después del proceso de excitación, se da en tiempos característicos, lo cual permite subdividir a los procesos luminiscentes en 2 grupos.

En la **Fluorescencia** el tiempo entre la excitación y la emisión es de $<10^{-8}$ segundos. En los materiales, fluorescentes la emisión cesa tan pronto como se retira la fuente de excitación.

En la **Fosforescencia** la emisión continúa con un tiempo de $>10^{-8}$ segundos después de la excitación. Los materiales fosforescentes continúan emitiendo radiación luminiscente por un tiempo considerable después de retirar la fuente de excitación.

De acuerdo al origen de la excitación del material, es posible clasificar el proceso luminiscente en varios tipos.

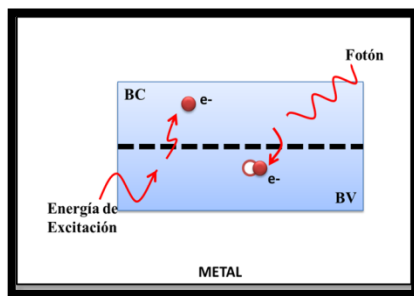
- La **Bioluminiscencia**, es la emisión de luz por ciertos organismos vivos, la cual, es producida por reacciones bioquímicas. La bioluminiscencia en los animales es un proceso químico complejo en el que la proteína luciferina acompañada de la enzima luciferasa, la molécula energética ATP y el oxígeno genera la luz bioluminiscente.
- En la **Cátodoluminiscencia** la fuente de excitación son electrones acelerados, generalmente a altas energías, y son las colisiones de estos con los átomos del material, lo que da origen a las transiciones electrónicas.
- La **Electroluminiscencia** es un proceso en el cual la emisión se da como respuesta a un campo eléctrico o bien a una corriente eléctrica que fluye a través del material.
- La **Fotoluminiscencia** emplea como fuente de excitación fotones con un rango de energía generalmente ubicado en el UV. La interacción de los fotones con los electrones del material, generan transiciones electrónicas que al des-excitar el material, se emitirá radiación luminiscente.
- En la **Termoluminiscencia** se emplea radiación térmica para calentar el material y que este emita luz debido a la recombinación de pares electrón-hueco que se encontraban confinados en trampas, y que fueron generados en primera instancia algún otro proceso.

MODELOS Y MECANISMOS QUE EXPLICAN EL FENÓMENO DE LUMINISCENCIA.

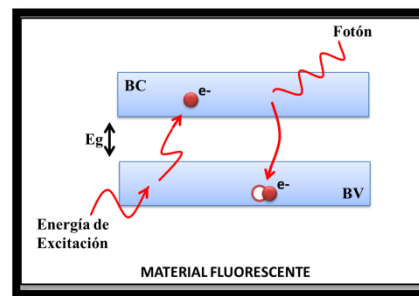
La teoría de bandas de energía permite explicar las diferencias entre metales, semiconductores y aislantes. En los primeros, todos los fenómenos ocurren en una banda parcialmente ocupada por electrones, en los semiconductores y aislantes, los fenómenos físicos de interés se deben a transiciones electrónicas que se producen entre las bandas de valencia y de conducción.

En los semiconductores y aislantes la luminiscencia ocurre cuando radiación incidente excita electrones de la banda de valencia (**BV**) para pasar a través de la brecha de energía y haciéndolos llegar finalmente a la banda de conducción. Los electrones excitados se quedan brevemente en los niveles superiores de energía. Cuando los electrones regresan a la banda de valencia, emiten fotones. Si la longitud de onda de estos fotones está dentro del espectro visible, aparecerá la luminiscencia.

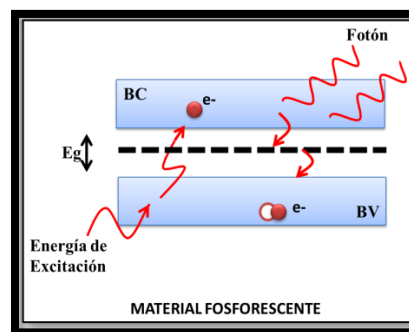
En ciertos materiales cerámicos y semiconductores la brecha de energía entre las bandas de valencia y de conducción es tal que un electrón que pase a través de esta brecha producirá un fotón dentro del espectro visible.



a) En los metales no ocurre luminiscencia



b) La fluorescencia ocurre cuando existe una brecha de energía



c) La fosforescencia ocurre cuando los fotones son emitidos durante cierto tiempo, debido a trampas de donadores en la brecha de energía

Figura 25 Transiciones electrónicas

PROBABILIDAD DE ABSORCIÓN

Para conocer la probabilidad de que un sistema absorba energía, debemos introducir P_{if} , que es la probabilidad de inducir una transición óptica desde un estado inicial i a uno final f , la cual es proporcional a $|\langle \psi_f | H | \psi_i \rangle|^2$, donde ψ_f el elemento de matriz y ψ_i son las eigenfunciones del estado base y excitado respectivamente, y H es el hamiltoniano de interacción entre la luz incidente y el sistema.

Si la transición es de naturaleza dipolar eléctrica, el hamiltoniano toma la forma: $H = p H = \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$, donde \mathbf{p} es el momento dipolar eléctrico, definido como $\mathbf{p} = \sum_i e \mathbf{r}_i$, siendo \mathbf{r}_i , la posición del i -ésimo electrón de valencia, y \mathbf{E} es el campo eléctrico de la radiación incidente. Normalmente solo un electrón que cambia de estado es considerado en la transición óptica, entonces $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}$ y $\mathbf{E} = (\mathbf{r}, t)$.

Si asumimos que la longitud de onda de la radiación electromagnética es mucho más grande en relación con las dimensiones ópticas, entonces en este caso, el campo eléctrico no cambia dentro del volumen atómico, por lo que:

$$H_{if}^0 = \vec{E}_0 \cdot \vec{\mu}_{if}$$

Donde E_0 es el valor en el núcleo y

$$\vec{\mu}_{if} = \langle \psi_f | e \vec{r} | \psi_i \rangle = e \int \psi_f^* \vec{r} \psi_i dV$$

El término anterior describe al elemento de matriz del momento dipolar eléctrico. Si θ es el ángulo entre \mathbf{E}_0 y $\boldsymbol{\mu}_{if}$, el cuadrado del elemento de matriz:

$$|H_{if}^0|^2 = E_0^2 |\vec{\mu}_{if}|^2 \cos^2 \theta$$

Asumiendo que la onda incidente interactúa con los centros cuyos vectores $\boldsymbol{\mu}_{if}$ están orientados al azar respecto al vector \mathbf{E}_0 , podemos considerar el promedio de la ecuación anterior sobre todas las posibles orientaciones. Tomando en cuenta que $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$ obtenemos:

$$\langle |H_{if}^0|^2 \rangle = \frac{1}{3} E_0^2 |\vec{\mu}_{if}|^2$$

Entonces la expresión para la probabilidad de absorción del sistema con un centro de dos niveles es:

$$P_{if} = \frac{\pi}{3nh^2c_0\epsilon_0} I |\vec{\mu}_{if}|^2 \delta(\Delta\omega)$$

La interacción de los electrones principalmente por medio del acoplamiento de los campos magnéticos generados por el movimiento de los espines o de los orbitales es determinada según la siguiente notación: *momento angular orbital* $\mathbf{L} = \left[\sqrt{l(l+1)} \right] \frac{h}{2\pi}$

La energía de una especie polieléctrica y su momento angular orbital está determinado por el **número cuántico orbital resultante** L , que se obtiene directamente a partir de los valores de l para los electrones individuales; como el momento angular tiene magnitud $(2l+1)$ y orientaciones espaciales (número de valores de m_l), es necesaria la suma vectorial de los valores individuales de l .

La suma algebraica de los valores m_l para los electrones individuales da el número cuántico magnético orbital resultante M_L y el componente del momento angular de espín resultante:

$$\mathbf{S} = \sqrt{S(S+1)} \frac{h}{2\pi}$$

M_S se obtiene por la suma algebraica de los valores m_s para los electrones individuales. Un electrón con $s=1/2$ tiene $S=1/2$ con $M_S=+1/2$ o $-1/2$. Para cualquier valor de S , hay $(2S+1)$ valores de M_S . La cantidad $(2S+1)$ es la **multiplicidad** del término donde S es el número cuántico de espín total. Los términos para los cuales $(2S+1)=1, 2, 3, 4, \dots$ (Correspondientes a $S=0, 1/2, 1, 3/2, \dots$), se denominan singletes, dobletes, tripletes, cuatripletos, ...

- **Reglas de selección de espín:** $\Delta S = 0$. Las transiciones pueden ocurrir desde un estado singlete a singlete o triplete a triplete, pero un cambio en la multiplicidad de espín está prohibido.
- **Regla de selección de Laporte:** Debe haber un cambio de paridad $\Delta l = \pm 1$. Las transiciones permitidas son $s \rightarrow p, p \rightarrow d, d \rightarrow f$, transiciones prohibidas son $s \rightarrow s, p \rightarrow p, d \rightarrow d, f \rightarrow f, s \rightarrow d, p \rightarrow f$, etc.

Una transición prohibida por espín se convierte en permitida sí, por ejemplo un estado singlete se mezcla en alguna medida con un estado triplete. Esto es posible por acoplamiento espín-órbita.

Las transiciones inconfiguracionales $4f^n (f \rightarrow f)$ están prohibidas por las reglas de selección o de paridad. Sin embargo, la mayoría de estas transiciones son parcialmente permitidas por el carácter dipolar eléctrico resultante de la combinación de éstos orbitales $4f$ con algunos orbitales de diferente paridad ($5d$) lo cual es posible debido a las componentes desiguales del campo cristalino presentes cuando un ión de tierra rara ocupa un sitio cristalográfico sin simetría de inversión. La red cristalina huésped puede ocasionar que gran número de transiciones sean transiciones dipolares eléctricas. [13].

Un sistema consiste en un hueco latente y un centro de color, después llamado activador. Por ejemplo consideremos el famoso material luminiscente $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ (Ruby) y el $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$. Los huecos son Al_2O_3 y Y_2O_3 , y los iones activadores Cr^{3+} y Eu^{3+} .

El proceso de luminiscencia en este sistema es el siguiente. La radiación de excitación es absorbida por el activador, arrancándolo del estado base (**A**) del estado de excitación regresa al estado base emitiendo radiación.

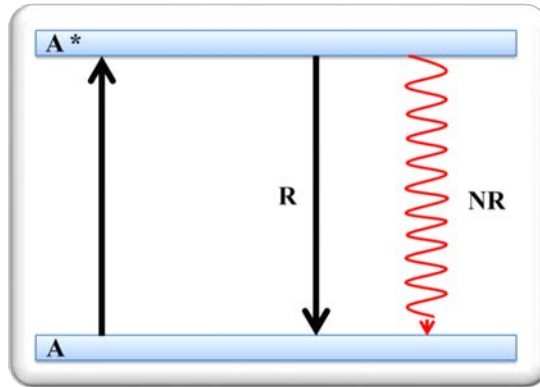


Figura 26 Proceso de luminiscencia

En algunos materiales luminiscentes la situación es mucho más complicada que la antes descrita, porque la radiación de excitación no es absorbida por el activador. Por ejemplo, se puede alojar otro tipo de ion huésped. Este ion puede absorber la energía de excitación y subsecuentemente transfiere la energía al activador.

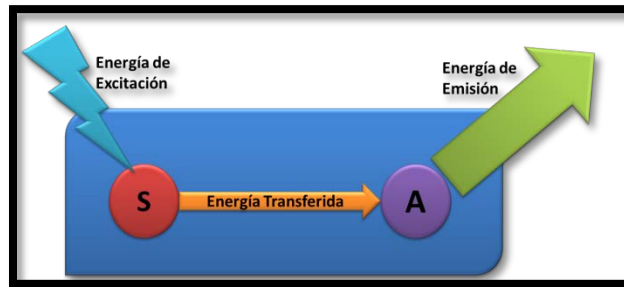


Figura 27 Mecanismo de emisión

El proceso físico más importante en un material luminiscente es:

- La **Absorción** (Excitación) el cual puede tener lugar en el activador en otro ion, o en el hueco latente.
- La **Emisión** del activador.
- La **No Radiatividad** al regresar el estado base, un proceso que reduce la eficiencia de la luminiscencia del material.
- La **Energía transferida** entre los centros luminiscentes.

Ahora nos enfocaremos en los materiales que convierten Rayos X en luz Visible. Un reciente descubrimiento en este campo es la introducción de fósforos en piedras. Estos materiales tienen una especie de “memoria” para contabilizar los rayos X que han sido absorbidos a un punto de la pantalla. Escaneando la pantalla irradiada con un láser rojo (infra rojo), la luminiscencia visible es estimulada. Esta intensidad es proporcional a la cantidad de rayos X absorbidos.

Un ejemplo de carácter más especializado, podemos mencionar el caso de los rayos X de Tomografía computarizada. Este método de la radiología médica genera imágenes de sección transversal del interior del cuerpo humano. Además de la fuente de rayos X, la componente clave del detector consiste de cerca de 1000 piezas de un sólido luminiscente (cristal o cerámicos) los cuales son conectados a fotodiodos o multiplicadores. El material luminiscente presenta propiedades de forma definida en orden para ser aceptable a esta aplicación.

Después de este ejemplo de fotografías de rayos X, se puede notar que la radiación α y γ también pueden ser detectadas por materiales luminiscentes, los cuales en este caso son llamados **centelladores**.

El rango de aplicación para diagnóstico médico (por ejemplo la tomografía por emisión de positrones PET) en medicina nuclear y física de altas energías.

CONSIDERACIONES GENERALES PARA ABSORCIÓN DE ENERGÍA

Un material luminiscente sólo emitirá radiación cuando la energía de excitación es absorbida, este proceso de absorción se analiza con excitación de radiación ultravioleta.

Considerando un espectro óptico de absorción de un material luminiscente se debe notar líneas estrechas y definidas, una banda amplia que demuestre máximo.[13]

DIAGRAMA DE DIEKE

El diagrama de Dieke fue elaborado en 1968 por Dieke y colaboradores, en la actualidad se emplea para predecir de manera aproximada la longitud de onda de una determinada transición $(^2s^{+1})L_J \rightarrow (2s+1)L_{J'}$ de un elemento lantánido de las tierras raras (TR^{3+}) presente en cualquiera que sea la red cristalina huésped y para la asignación de transiciones particulares $(^2s^{+1})L_J \rightarrow (^2s^{+1})L_{J'}$ de cualquier grupo de líneas de un espectro de absorción o emisión. La figura muestra la energía de los estados $(^2s^{+1})L_J$ de las TR^{3+} en el $LaCl_3$ y es la base de la interpretación de los espectros de absorción y emisión de los iones trivalentes de las tierras raras, cuyas mediciones se obtuvieron incorporado TR^{3+} en la red cristalina.

Las tierras raras son iones que se caracterizan por tener incompleta la capa electrónica $4f$. la órbita $4f$ están cubiertos en sus alrededores por los orbitales $5s^2$ y $5p^6$. Para ello la influencia de la matriz huésped en las transiciones ópticas de la configuración $4f^n$ es pequeña, pero esencial.

En el diagrama de dieke se presenta la parte sustancial de los niveles de energía originados por las configuraciones $4f^n$ como una función de n de los iones trivalentes. El ancho de las

En el diagrama de nivel energético $(^2s^{+1})L_J$ del ión libre es ubicado según el centro de gravedad de cada multiplete, el ancho de cada estado indica la magnitud del desdoblamiento de los niveles $(^2s^{+1})L_J$ de los TR^{3+} varía ligeramente cuando son incorporados en redes cristalinas.

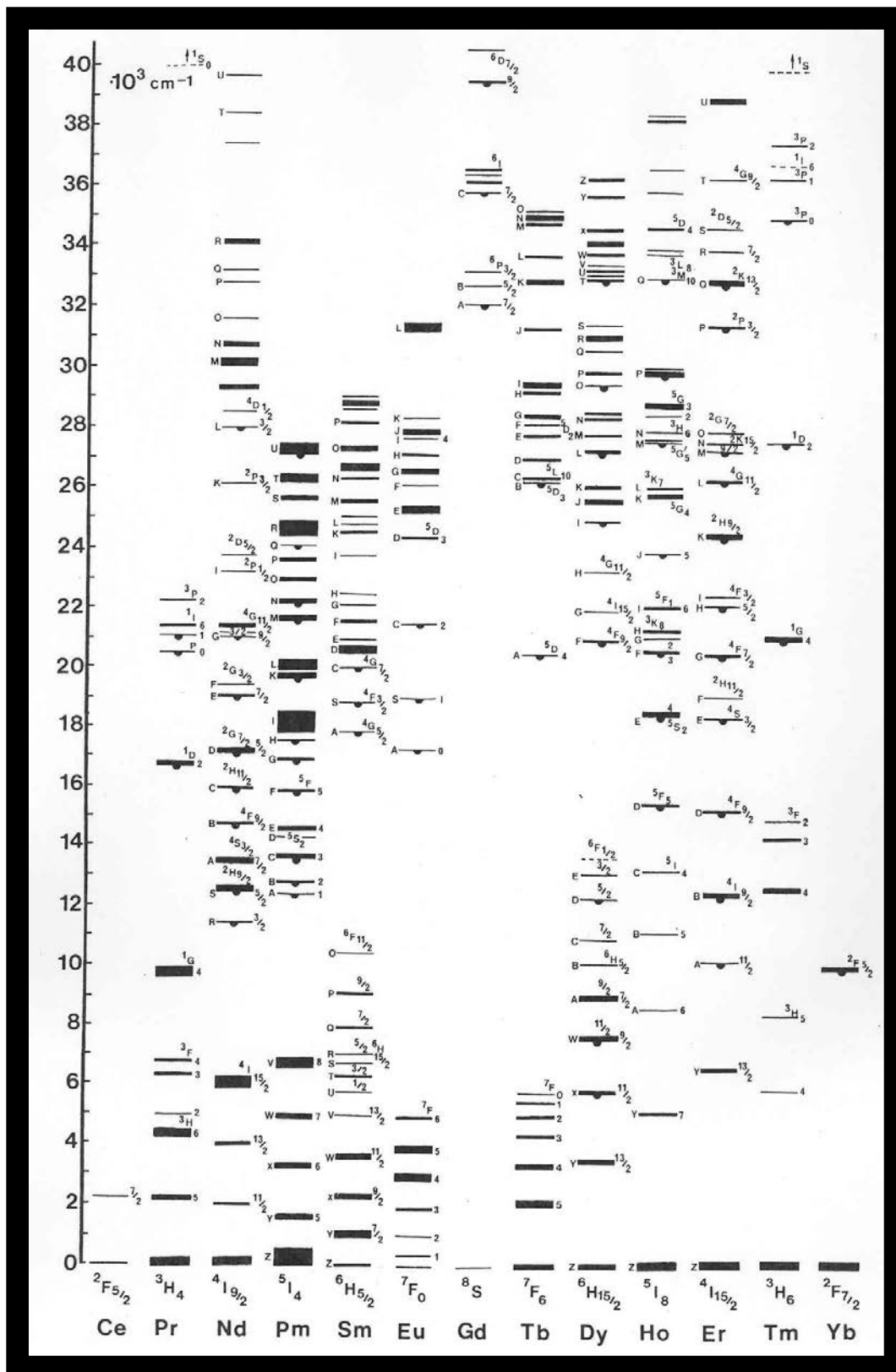


Figura 28 Diagrama de Diecke

MODELO DE LA COORDENADA CONFIGURACIONAL

El modelo de la coordenada configuracional (CC) fue propuesto por Von Hippel en 1936, éste permite describir cualitativamente los espectros de absorción y emisión del proceso luminiscente mediante un diagrama en el cual se representan las curvas de energía potencial para el estado base y excitado del centro luminiscente en función de una coordenada configuracional que frecuentemente es la distancia internuclear, que describe los modos de vibración del centro luminiscente involucrado, como se observa en la Figura.29.

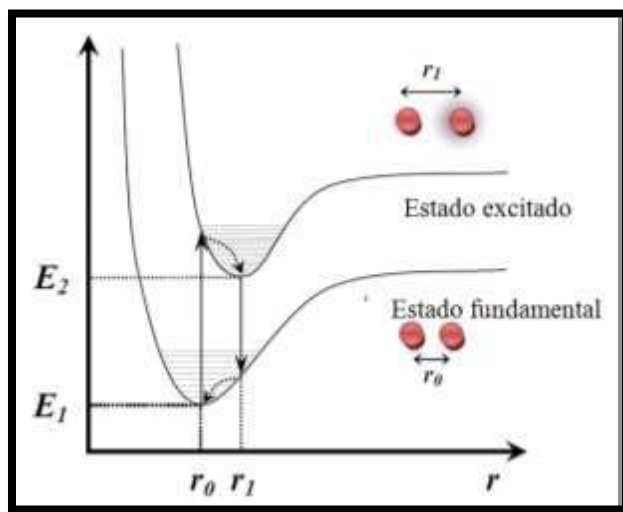


Figura 29 Modelo de coordenada configuracional.

En este tipo de diagramas se supone que las fuerzas que unen al centro luminiscente con los iones de su alrededor en el sólido obedecen la ley de Hooke. De esta forma la energía es una función cuadrática del desplazamiento de la posición de equilibrio y de ahí la forma parabólica de las curvas mostradas.

El modelo de la CC representa los cambios de las coordenadas nucleares de todos los iones de la red que constituyen el centro luminiscente. Si se compara el movimiento de los electrones con el del núcleo se puede ver que éstos se mueven 10³ veces más rápido. Por lo que se considera que un electrón siempre ocupa un estado de energía estacionario correspondiente con cada posición del núcleo y que éste vibra con el potencial determinado por el electrón.

El modo local de vibración de la red que influye más en la energía electrónica es aquel en el cual los iones que rodea al ion activador en el centro vibran, manteniendo la simetría total, tomando en cuenta sólo este modo de vibración, el diagrama CC puede aproximarse a unidimensional.

Las vibraciones entre el centro luminiscente y los átomos vecinos (ligandos) son representadas mediante parábolas que se relacionan con la ley de Hooke, donde la fuerza restauradora es proporcional al desplazamiento, según la ecuación

$$F = -k(r - r_0)$$

La energía potencial dependiente de la distancia entre el centro luminiscente y los ligandos es:

$$E = -\frac{1}{2} k(r - r_0)^2$$

Donde r_0 es la distancia de equilibrio (mínima distancia) entre el centro luminiscente y los ligados. Cuánticamente la energía potencial es expresada:

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

Donde n es el número cuántico principal y ν es la frecuencia del oscilador armónico cuántico.

La separación r_0 es la distancia internuclear en el estado fundamental, r_1 es la distancia internuclear en el estado excitado, ilustrado en la Figura 27. El modelo puede ser empleado para explicar las transiciones electrónicas de las impurezas en la red cristalina.

En la Figura 28 se muestran las curvas de energía potencial del centro luminiscente activo en función de la coordenada configuracional, que representa la distancia de separación promedio de equilibrio entre los iones de la impureza y los iones vecinos de la red cristalina huésped, esta distancia es afectada por los distintos modos vibracionales de la red. es la posición de equilibrio para el estado básico del centro luminiscente, si este absorbe energía, pasará al estado excitado en la posición . La transición \rightarrow dibujada con una línea vertical apuntando hacia arriba, ocurre en un tiempo pequeño comparado con el tiempo necesario para que el núcleo del centro luminiscente se mueva apreciablemente en la red (principio de Franck-Condon).

Después de que el centro ha alcanzado el estado **B**, se relaja hacia la posición de equilibrio representada por **C** y cede su exceso de energía en forma vibracional a la red. Una vez que el centro ha alcanzado la posición de equilibrio **C** en el estado excitado, puede regresar al estado fundamental en la posición **D** por medio de la emisión de energía electromagnética (luz). En **D**, el centro se relaja hacia la posición de equilibrio **A** y cede de nuevo su energía en forma fonónica.

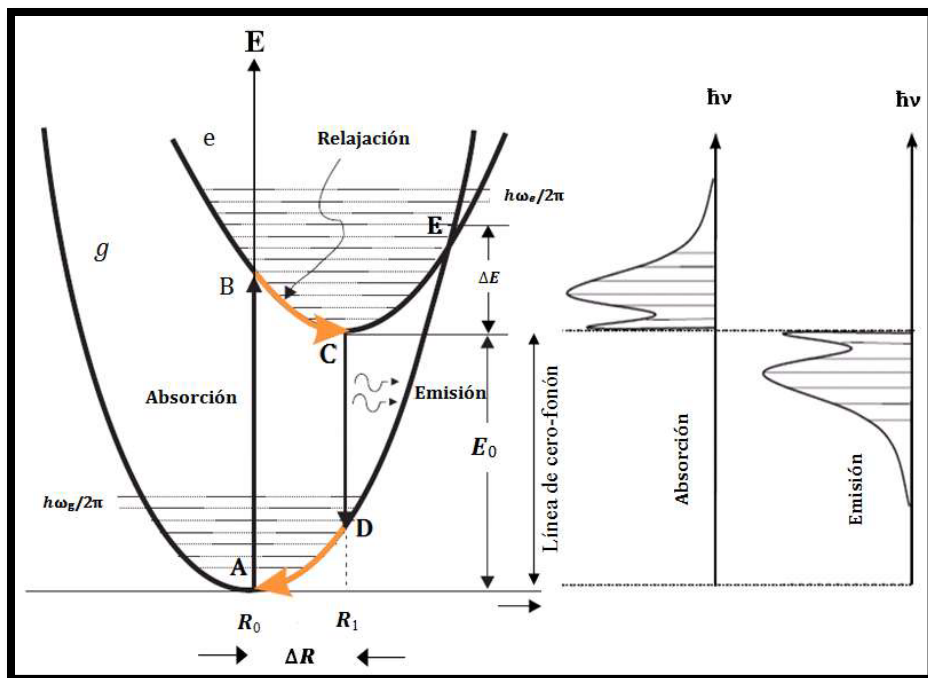


Figura 30 Diagrama de la coordenada configuracional

La energía emitida en forma de fotones por el centro luminiscente siempre es menor que la energía absorbida, debido a la liberación de energía por el centro luminiscente, tanto en el estado excitado como en el estado fundamental, a la red cristalina. Esta diferencia de energía se conoce como

“*corrimiento de Stokes*” y puede proporcionar información sobre la interacción entre el ion activador y los iones vecinos; la interacción entre ellos determina la curvatura de las curvas configuracionales de los estados fundamental y excitado del centro luminiscente, así como su desplazamiento relativo a lo largo del eje coordenado.

Las transiciones electrónicas de un estado a otro, los procesos de absorción y emisión, en las curvas de energía potencial, están determinados por el principio de Franck-Condon y pueden ser descritas por líneas verticales debido a que estas transiciones son tan rápidas que los núcleos no se mueven durante la transición. El tiempo para una transición entre dos estados electrónicos es del orden de 10^{-6} s, que es mayor que el periodo vibracional del núcleo (10^{-13} s). Durante el tiempo en que un electrón experimenta una transición, al núcleo se le considera como estacionario. [14]

Las transiciones de absorción y emisión se muestran como flechas verticales en la Figura 30, el punto mínimo de energía del estado excitado R_1 se corre hacia afuera debido a que las funciones de onda de los estados excitados son más extendidas que las de los estados base. El estado final de la transición de absorción se encuentra en un punto de mayor energía que el mínimo en el estado excitado.

El tiempo de vida del estado excitado es del orden de 10^{-8} s en el caso de transiciones permitidas y es mucho más largo que el periodo de vibración de la red, por lo que después de que la absorción ha terminado, la relajación hacia el punto de energía mínima en el estado excitado tiene lugar acompañada de la emisión de fonones.

El proceso de luminiscencia según el diagrama de coordenada configuracional es el siguiente:

- Excitación: El centro luminiscente (activador) absorbe parte de la radiación de excitación y pasa al nivel menos energético del estado fundamental al nivel más energético del estado excitado.
- Relajación del estado excitado: En el estado excitado, el activador pasa del nivel más energético al menos energético entregando la energía a sus alrededores en forma de vibraciones de red. No ocurre emisión de fotones. Se presentan bandas de absorción y emisión (lado derecho de la Figura 30), el ancho de las bandas se debe a los acoplamientos de los estados electrónicos con los diferentes modos vibracionales de la red. [14]
- Emisión: Del estado excitado de menor energía, el activador pasa al nivel más energético del estado fundamental presentando una emisión espontánea, conocida como retorno radiativo, que da origen al proceso luminiscente.
- Relajación del estado fundamental: En el estado fundamental, el activador pasa del nivel más energético al menos energético del estado fundamental.

Las transiciones del nivel vibracional más bajo del estado fundamental al nivel vibracional más bajo del estado excitado se conoce como línea de cero-fonón, las líneas de absorción y emisión ocurren a la misma frecuencia.

En el espectro de absorción habrá una banda correspondiente a las transiciones eléctricas cuyas energías son más altas que la línea de cero-fonón. En los espectros de emisión habrá una banda correspondiente a las transiciones de más baja energía que dicha línea. Los picos aparecen lejos de la línea cero-fonón debido a las diferencias R_0 y R_1 .

Un diagrama CC además de explicar porque la longitud de onda de la radiación emitida siempre es mayor que la de absorción, también puede explicar cómo la eficiencia de emisión de un material luminiscente puede decrecer radicalmente al aumentar la temperatura a la cual se realiza el proceso.

Considerando que el sistema luminiscente se encuentra en la posición **C** del estado excitado, como se indica en la Figura 30, la temperatura del sólido en el cual se encuentra incorporado aumenta considerablemente de modo que es capaz de alcanzar la posición **E**. A partir de esta posición puede entonces caer al estado fundamental sin emitir fotones. Este proceso “Quenching” térmico es conocido también como destrucción térmica luminiscente o aniquilamiento de la luminiscencia por efecto de la temperatura y puede competir con la emisión de luz y hacer que la eficiencia emisora del centro luminiscente disminuya.

FÓSFOROS

La definición de fósforo no ha sido bien definida y depende de su uso. En un amplio sentido, la palabra fósforo es equivalente a “material sólido luminiscente”. Los fósforos se componen generalmente de una matriz anfitrión o huésped, pura inerte (óxido aislante o semiconductor) y de una pequeña cantidad de impureza intencionalmente agregada, llamada activador [15], que suelen ser iones de metales de transición o iones de tierras raras. Dichos materiales son elegidos por su eficiencia para transformar la luz ultravioleta en luz visible, principalmente; y porque su comportamiento se deteriora poco con el incremento de la temperatura y con el transcurso del tiempo [16].

En ocasiones el material luminiscente es dopado con un segundo tipo de impureza que actúa como sensibilizador, que absorbe la radiación excitante y luego transfiere esta energía al activador. En algunos casos, la presencia de algunas impurezas en la red cristalina pueden suprimir el efecto luminiscente de los activadores, a estas impurezas se le llama inhibidores. La inhibición de la luminiscencia debido a la presencia de ciertas impurezas es explicado por el efecto Poison: la energía transferida desde un sensibilizador o un activador a un sitio de Poison en el cual la energía es repartida a la estructura del anfitrión en forma de energía vibracional.

Si el material anfitrión y las concentraciones del activador son fijos, las propiedades físicas de los fósforos tales como el área superficial, la cristalinidad, la pureza de fases y la distribución del activador en la matriz juegan un rol crucial en la modulación de las características luminiscentes. Esas propiedades del material pueden ser controladas por las condiciones de preparación: temperatura, concentración del precursor, flujo del gas y recocido posterior. Especialmente, las condiciones de preparación y temperatura de recocido tienen mayor influencia en la intensidad de la luminiscencia de las partículas del fósforo.

Los fósforos se clasifican en tres grupos dependiendo de las características del color (rojo, verde y azul) que generan. Las partículas de fósforos generadas por rocío pirolítico tienen una gran ventaja en la obtención de morfología esférica, comparada con la forma de las partículas convencionales del proceso de estado sólido.

La alta densidad de empaquetamiento y uniformidad de las películas para dispositivos visualizadores finales se predicen y esto podría ayudar en el futuro a alcanzar alta intensidad fotoluminiscente en productos finales. La reacción de estado sólido convencional se utiliza principalmente para preparar partículas de fósforo, pero tiene una gran desventaja en el control de la morfología de la partícula. El rocío pirolítico es atractivo porque produce partículas de forma esféricas con mayor homogeneidad y sin agregados de partículas. En la actualidad, la generación de partículas de fósforo por rocío pirolítico ha incrementado la atención de sus aplicaciones en paneles de pantallas de plasma (PDP) y lámparas fluorescentes. El rocío pirolítico es ampliamente utilizado

en la generación de partículas esféricas a micro y nano escala. Para mejorar la cristalinidad de las partículas de fósforo, son necesarios dos hornos en serie, el primer horno ayuda a la formación de partículas primarias y el segundo horno aumenta la cristalización del material.

CENTROS LUMINISCENTES

Los fósforos consisten de una matriz anfitriona, también llamada red huésped que contiene una pequeña cantidad de impurezas (metales de transición ó tierras raras) incorporadas intencionalmente a las cuales se les llama activador o dopante, que actúa como centro luminiscente en la matriz anfitrión. Cuando una fuente de excitación golpea las partículas del fósforo, experimentan un proceso de luminiscencia: absorción, excitación, relajación y emisión.

El fenómeno luminiscente es generado por los activadores en la red huésped o puede ser causada por un centro de color, el primer fenómeno consiste en la excitación de los electrones de las impurezas, seguida de la emisión cuando los electrones regresan a su estado inicial. También puede presentarse cuando la absorción ocurre en un sensibilizador y la emisión ocurre en el activador después de una transferencia de energía, el sensibilizador puede ser la matriz, como se ilustra en la Figura 31

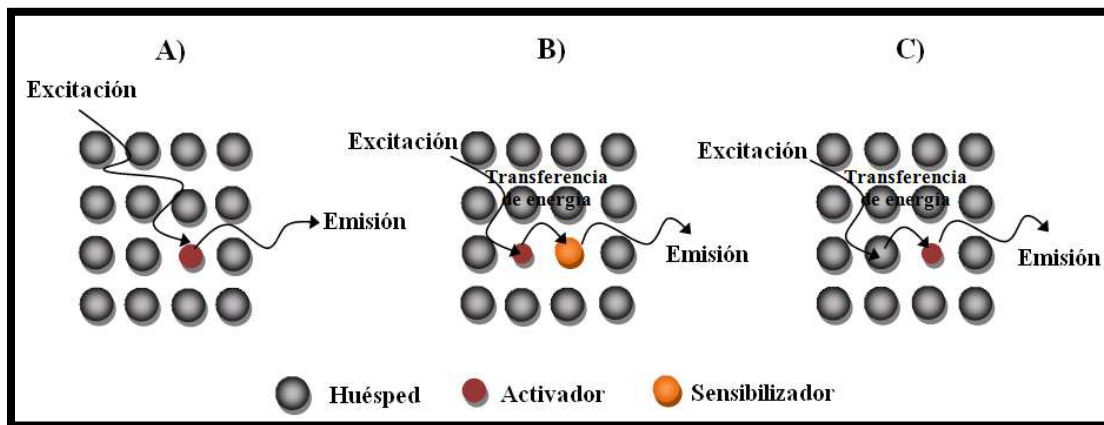


Figura 31 Representación del proceso de luminiscencia.

- A) Un activador en una red cristalina huésped,
- B) activador y sensibilizador en una red cristalina huésped,
- C) Red cristalina huésped actúa como sensibilizador y transfiere la energía al activador.

Para un material luminiscente con niveles energéticos del estado inicial E_0 y E_1 y niveles energéticos del estado excitado E_2 , E_3 , E_4 y E_5 , como se muestra en la Figura, cuando el material absorbe algún tipo de energía, se presenta una transición del nivel E_0 al E_5 . En el retorno de los niveles E_5 a E_2 se presentan transiciones no radiativo en forma de un fonón ya que la diferencia de energía entre ellos es pequeñas, en las transiciones entre el nivel E_2 y E_1 o entre E_2 y E_0 ocurre la emisión de un fotón debido a que la diferencia de energía está por encima de cierto valor crítico, la transición entre los niveles E_1 y E_0 es un decaimiento no radiativo.

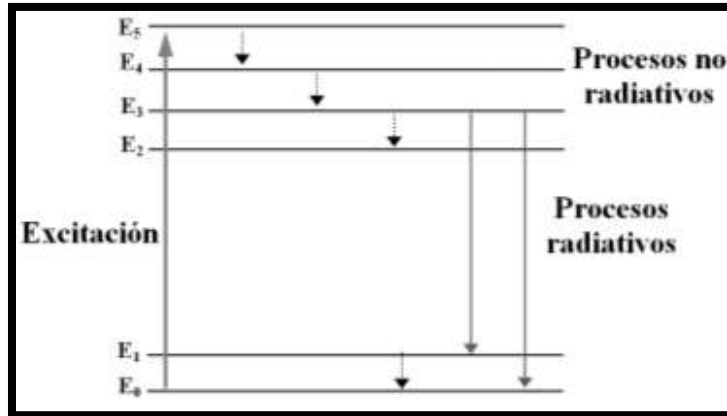


Figura 32 Diagrama de las transiciones de un proceso de luminiscencia general.

CENTROS DE COLOR

Los centros de color pueden formarse por defectos puntuales intrínsecos como vacancias e intersticios ópticamente activos en cristales, estos defectos pueden originarse por impurezas presentes en la red cristalina o por introducción intencional, los defectos generan diversos mecanismos en el material, suelen absorber luz en la región del visible coloreando al cristal que en principio es transparente, por lo que son llamados centros de color.

Algunos mecanismos que crean centros de color son:

- a) por introducción de impurezas químicas,
- b) por introducción en exceso de iones metálicos,
- c) por radiación: rayos X, rayos γ , bombardeo de electrones y neutrones,
- d) por medio de electrólisis [http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/18973/Capitulo1.pdf]. Los centros de color más comunes son:

- Centro F: Consiste en el atrapamiento de un electrón que ha quedado ligado a una vacante de ión negativo.
- Centro V: Consiste en el atrapamiento de un electrón que ha quedado ligado a una trampa de huecos.
- Centro V_k: Se obtiene cuando un hueco positivo es auto-atrapado en un par de iones negativos.
- Centro V₃: Consiste en una molécula de halógeno neutra que ocupa el sitio de un ión de halógeno.
- Centro R: Tres vacancias de ión negativo que atrapan tres electrones, también es llamado centro F₃.

Cuando un electrón es atrapado en una vacancia aniónica, que puede ser generada por un exceso de iones metálicos en la red huésped, la ausencia de un ión negativo produce una vacancia positiva, que puede albergar a un electrón, cuando un electrón ocupa esa vacancia, se genera un espectro de niveles de energía consistente de una serie de líneas ópticas de absorción, debidas al acoplamiento entre el electrón atrapado en la vacancia y las vibraciones de la red huésped.

Los cristales perfectos son aislantes incoloros con band gap en la región del ultravioleta, sin embargo es común encontrar cristales coloreados, lo cual se relaciona con la presencia de vacancias

en el cristal. Estos defectos son llamados centros de color o centros F (de la palabra alemana Farbe que significa color), ilustrados en la Figura

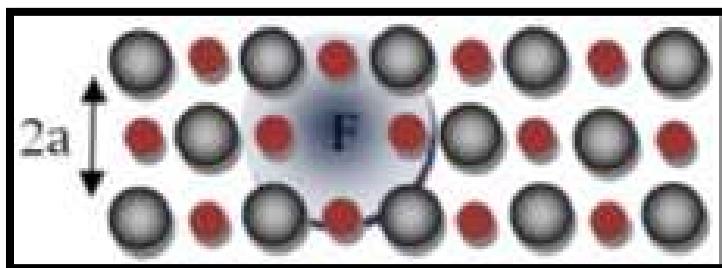


Figura 33 Centro de color en un cristal iónico

TIERRAS RARAS.

Las tierras raras están constituidas por un grupo de 17 elementos del grupo 3 de la tabla periódica: escandio, itrio, lantano y los lantánidos. La serie de los metales lantánidos (designados por Ln) está formada en el bloque f por 14 elementos (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) considerados conjuntamente con los actínidos como metales de transición interna. El lantano (La) es un metal del grupo 3, pero su similitud química con los elementos Ce-Lu, hace que sea clasificado normalmente con los lantánidos

Tabla periódica de los elementos

																		58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 Pm 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tm 70 Yb 71 Lu													
																		LANTANIDOS Lantánidos los elementos químicos de las "tierras raras"													
1 H	2 He																	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne						
11 Na	12 Mg																	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar								
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf														
73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																		
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr															
																		90 Th 91 Pa 92 U 93 Np 94 Pu 95 Am 96 Cm 97 Bk 98 Cf 99 Es 100 Fm 101 Md 102 No 103 Lr													
																		ACTINIDOS													

Figura 34 Ubicación de las Tierras raras en la tabla periódica

Las propiedades de las tierras raras están íntimamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas $[Xe]4f^n$, indicadas en la Tabla 11, que son orbitales con gran poder de penetración que se encuentran apantallados por los orbitales más externos $5s^2$ y $5p^6$ y como consecuencia de ello presentan el efecto del campo del cristal, resultante de la interacción con los iones vecinos, sumamente bajo [17], que justifica las propiedades magnéticas y ópticas características que presentan estos elementos y los compuestos de los que forman parte.

Las tierras raras se caracterizan por un llenado progresivo de las capas 4 o 5, tomando la siguiente configuración electrónica general: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^n$. Debido a que la capa 4 requiere 14 electrones para llenarse, se puede ver que estos iones tienen configuración electrónica de capa parcialmente llena, por lo que son electrones ópticamente activos.

Z	Elemento	Configuración electrónica	Configuración TR ³⁺
57	Lantano	$4f^0 5d^1 6s^2$	$4f^0$
58	Cerio	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1$
59	Praseodimio	$4f^3 5d^0 6s^2$	$4f^2$
60	Neodimio	$4f^4 5d^0 6s^2$	$4f^3$
61	Prometio	$4f^5 5d^0 6s^2$	$4f^4$
62	Samario	$4f^6 5d^0 6s^2$	$4f^5$
63	Europio	$4f^7 5d^0 6s^2$	$4f^6$
64	Gadolinio	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7$
65	Terbio	$4f^9 5d^0 6s^2$	$4f^8$
66	Disproso	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	$4f^9$
67	Holmio	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	$4f^{10}$
68	Erbio	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	$4f^{11}$
69	Tulio	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	$4f^{12}$
70	Yterbio	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	$4f^{13}$
71	Lutecio	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14}$

Tabla 4 Tierras Raras o Lantánidos

Desde el punto de vista energético, la ionización más allá de TR³⁺ no es posible, por lo que el estado de oxidación característico en la fila La-Lu es 3+ y su química fundamental es la del ion Ln³⁺.

Las TR³⁺ poseen propiedades ópticas generales que los distinguen de los demás iones cuando son incorporados a matrices sólidas, entre ellas:

- Las transiciones intraconfiguracionales se llevan a cabo en la región visible y ultravioleta del espectro electromagnético.
- Las bandas de absorción y de emisión asociadas a dichas transiciones son muy estrechas y sus posiciones son poco sensibles a la red que los contiene.
- Las vidas medias son relativamente largas.
- Las intensidades relativas de emisión varían fuertemente debido a ciertas reglas de selección que se estiman en la relación de ramificación (branching ratio) definida como la razón de una transición radiativa específica desde un nivel dado entre la suma de todas las transiciones radiativas específicas desde ese nivel.

Las vidas medias son largas y la alta densidad de niveles de energía que poseen hace que presenten absorciones y emisiones en un amplio rango del espectro electromagnético.

El espectro de los iones trivalentes de tierras raras que es debido a transiciones $f \rightarrow f$ compone de un gran número de líneas o bandas en la región UV—Vis-IR del espectro electromagnético. Los TR³⁺ presentan transiciones ópticas relativamente eficientes dentro del nivel 4, el cual es insensible a la influencia de los alrededores debido al efecto de apantallamiento. La mayoría de los TR³⁺ producen luminiscencia eficiente con espectros compuestos por líneas asociadas con la transición en la región visible a infrarroja.

TIEMPOS DE VIDA MEDIA.

Cabe mencionar que cuando se estudian los procesos luminiscentes cuando un haz de luz incide sobre las muestras en estudio, es muy importante determinar el tiempo de decaimiento (“vida media”) de las emisiones observadas, tanto fluorescentes como fosforescentes; las cuales caracterizan a cada sistema particular.

Para determinar la vida media de una transición radiativa observada en el sistema, es indispensable contar con una fuente de excitación pulsada con una longitud de onda resonante a la absorción del material; y así obtener la gráfica de la evolución temporal de la señal luminiscente.

Para un decaimiento puramente exponencial la dependencia de la señal luminiscente con el tiempo, está dada por:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right)$$

siendo τ la vida media de la señal Luminiscente. El valor experimental de la vida media se obtiene graficando el logaritmo natural de la intensidad de la señal luminiscente contra el tiempo, resultando una línea recta cuya pendiente es el inverso del valor de la vida media.

En general la forma del decaimiento de la señal luminiscente nos proporciona información sobre la presencia de procesos de transferencia de energía, así como también la contribución de varios centros emisores a la banda de emisión observada. En este último caso, cada tipo de Centro emisor posee un τ_i característico y la señal luminiscente estará dada por:

$$I = I_0 \sum \exp - \left(\frac{\tau}{t}\right)$$

Los pares de electrones y positrones se producen en la naturaleza mediante fotones de rayos cósmicos, y en el laboratorio mediante fotones de bremsstrahlung provenientes de aceleradores de partículas.[5]

Para compuestos fluorescentes que emitan fotones con energías desde el UV hasta el infrarrojo cercano, los tiempos típicos de decaimiento del estado excitado se encuentran entre 0.5 a 20 nanosegundos.[18]

MATERIALES LUMINISCENTES Y SUS APLICACIONES

Los fósforos se han utilizado para aplicaciones en lámparas fluorescentes y dispositivos de visualización; los cuales han sido producidos sobre todo por la técnica convencional de reacción de estado sólido, en la que se requieren temperaturas de reacción altas y tiempo de calentamiento largo para obtener una fase pura de las partículas de los multicomponentes y las partículas aglomeradas de forma irregular son inevitables. Por lo tanto el proceso de molienda es necesario en la técnica de estado sólido.

Estas condiciones del proceso disminuyen el brillo de las partículas del fósforo. Recientemente, extensos esfuerzos se dieron en la producción de partículas de fósforos por rocío pirolítico para obtener un tamaño y morfología uniforme. [19],[20].

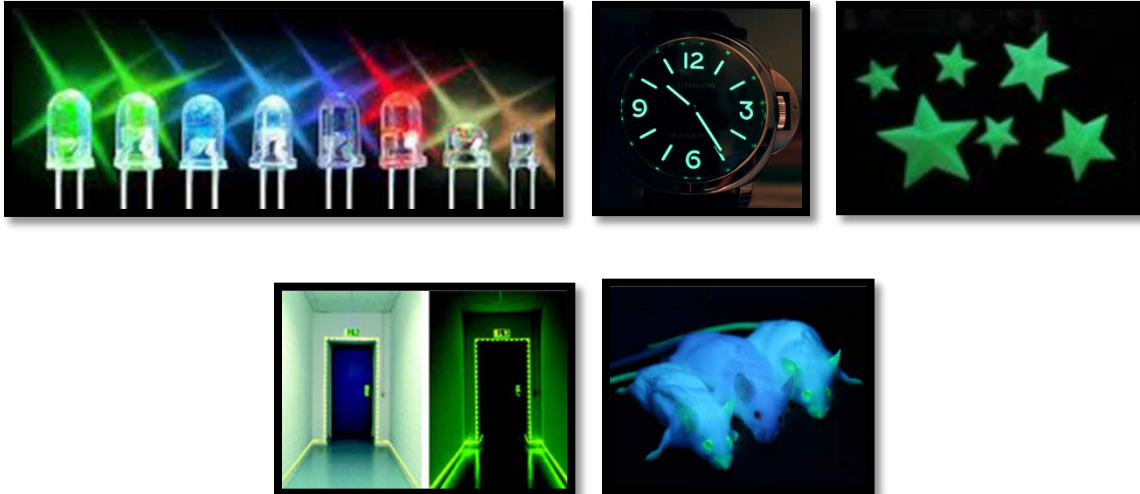


Figura 35 Ejemplos de materiales luminiscentes.

Los detectores centelleadores hacen uso de que ciertos materiales, cuando son expuestos a radiación ionizante, emiten un pequeño destello de luz, es decir un centelleo. Este fenómeno ocurre cuando la radiación interactúa con la materia, excitando e ionizando un gran número de átomos y moléculas, las cuales al volver a su estado fundamental, se desexcitan emitiendo fotones con rango de energía en el espectro visible o en los alrededores de él.



Figura 36 Detectores de centelleo.

La mayoría de los materiales transparentes producen una pequeña cantidad de luz de centelleo cuando sobre ellos incide radiación ionizante. Sin embargo, en algunos pocos la conversión de energía de excitación a luz es eficiente: a estos los llamamos materiales centelleadores. En ellos, podemos distinguir dos procesos de emisión de luz: fluorescencia y fosforescencia.

Por un lado, la fluorescencia es un proceso instantáneo, hablando en la escala de tiempos de transiciones atómicas. Este fenómeno ocurre cuando la emisión de luz en el orden de los 10 ns posteriores a la interacción de la radiación con el material. Por el otro, si la emisión es retardada al proceso lo llamamos fosforescencia. El retardo, generado porque la excitación de la radiación incidente dio lugar a un estado meta estable, puede durar minutos o hasta horas, dependiendo del material.

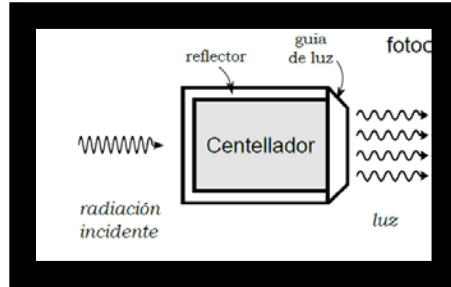


Figura 37 Interacción de radiación ionizante con el centellador.

La radiación ionizante interactúa con el material centellador, transfiriendo parte de su energía (o toda) como ionización y excitación.

Parte de la energía absorbida es liberada en forma de luz visible, a través de los mecanismos de centelleo.

Mediante reflectores, guías de luz y/o fibras ópticas, la luz emitida se la encausa hacia el fotodetector.

TÉCNICAS DE SÍNTESIS

Hay varias técnicas utilizadas para preparar materiales para las diferentes aplicaciones, entre las técnicas de síntesis se tiene la de rocío pirolítico ultrasónico.

MÉTODO DE DEPÓSITO POR ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.

En el siglo XVII comienza el uso de las películas con fines decorativos; los artistas de esa época pintaban objetos cerámicos con una disolución de sal de plata, que después calentaban, causando la descomposición de dicha sal y quedando en la superficie del objeto una delgada película de plata.

En la actualidad la investigación de materiales en forma de película delgada es de relevante importancia debido a sus aplicaciones en las industrias de alta tecnología. Como en microelectrónica, comunicaciones, óptica, catálisis, revestimientos, generación y conversión de energía. [21]

El concepto de película delgada no está formalmente definido, debido a que la mayoría de películas delgadas interactúan con ondas, su grosor es considerado delgado en dependencia del orden de la longitud de onda de la perturbación con la que interactúa, así una estructura rocosa plana de algunos metros de grosor es considerada una película delgada si interactúa con una onda de sonido, [22]. Para el caso de la tecnología actual, el espesor de una película delgada es del orden de la longitud de onda de la luz visible (350-700 nm). En el ámbito científico más estricto el espesor de una película delgada para ser considerada como tal es menor a 1000 nm. [23]

Las propiedades de las películas con frecuencia son diferentes a las propiedades de un material en bulto, debido a una particular propiedad geométrica: la gran relación área/volumen que poseen (una de las dimensiones, el espesor, es muy pequeña en comparación con el largo y ancho).

Las películas con baja densidad de empaquetamiento son estructuralmente débiles.

Además de las propiedades exclusivas que debe tener una película para el fin a que será destinada, para ser útil un material en forma de película debe ser:

- Químicamente estable en el entorno en que se usará
- Químicamente pura o de composición química controlada
- Buena adherencia al sustrato
- Tener espesor uniforme
- Tener baja densidad de imperfecciones, ser homogénea

Debido a que una película es inherentemente frágil, depende del sustrato para su apoyo estructural. A fin de lograr dicho apoyo, la película debe unirse a éste por fuerzas interfaciales intensas que pueden ser de naturaleza química, es decir, una reacción química en la superficie que conecte la película al material subyacente.

Cuando se deposita un óxido metálico sobre vidrio, las redes de ambos se combinan en la interfaz para formar una zona de composición intermedia. En algunos casos, la unión de ambos se basa únicamente en fuerzas intermoleculares de Van del Waals y electrostáticas (fisisorción) [24]

Durante el depósito de la película, en la superficie del sustrato se originan diversos eventos que son ilustrados en la Figura 1. El depósito general de películas sobre un sustrato sigue los siguientes pasos:

1. Fuente de partículas a depositar
2. Transporte de partículas al sustrato
3. Condensación de las partículas en el sustrato.

El crecimiento de las películas depende de la temperatura del sustrato y de la velocidad de depósito, debido a que aumenta la cantidad de las partículas y por consecuencia el espesor de la película.




En Isla (Volmer-Weber)	Capa por capa (Frank-Van der Merwe)	Mixto (Stranski-Krastanov)
		
<p>Los átomos o moléculas de la película tienen mayor fuerza de cohesión que de adherencia al sustrato. La difusión se lleva a cabo lentamente</p>	<p>Presentan buena adherencia al sustrato; la difusión se lleva a cabo rápidamente y presenta alta calidad cristalina.</p>	<p>Inicia el proceso como capa por capa, seguida por la formación tridimensional de islas debido a un cambio energético.</p>

Tabla 5 Modelos de Principales de Crecimiento de Películas.

La temperatura de depósito es un parámetro de gran influencia en la morfología, particularmente en el tamaño de grano, influyendo en la tensión entre la película y el sustrato.

Muchas películas de óxidos necesitan que el sustrato se encuentre a más de 200 °C para lograr propiedades mecánicas y ópticas deseables.

Las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de las películas han sido mejoradas dependiendo del tipo de aplicación que se les dará, con el desarrollo de diferentes técnicas de depósito, con la impurificación del material a depositar, con la aplicación de tratamientos térmicos durante y después del crecimiento, etc.

DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE DEPÓSITO.

El sistema de depósito de rocío pirolítico ultrasónico para el depósito de las películas delgadas se muestra en la siguiente figura.



Figura 38 Sistema de rocío pirolítico ultrasónico.

1. **Humidificador ultrasónico comercial:** humidificador ultrasónico Vitallys Plus. VUH-5 con 0.8 MHz como frecuencia de operación constante.
2. **baño de estaño:** Se utilizó estaño electrolítico. El sistema de calentamiento es monitoreado por un termopar cromel-alumel colocado en la interfaz entre el soporte del calentador y del sustrato.
3. **Gas de arrastre:** se empleó aire filtrado.
4. **Manguera transportadora y boquilla:** la primera es tubo plástico con dimensiones de: 75 cm de longitud y 2 cm de diámetro interno. La boquilla es de vidrio con dimensiones de 15 cm de largo con 1.5 cm de diámetro interior en la parte final.
5. **Cámara de extracción de gases residuales:** está construida por ventanales corredizos que impiden se difumen al exterior los gases residuales producidos durante las reacciones, en la parte superior se encuentra el sistema de ductos que extraen dichos gases y son

transportados a un sistema de filtros donde se retienen la mayor parte de contaminantes antes de ser emitidos a la atmósfera.

6. **Controlador de temperatura:** posee una sensibilidad de $\pm 10^\circ \text{C}$.
7. **Flujómetro:** de la marca KING Instrument Company GPM-Liquid-Sp.
8. **Substrato:** *vidrio porta objetos SUPERIOR*, de dimensiones: 76 x 26 mm, 1.2mm de espesor, cortado en trozos de 1.0 x 1.5cm. colocados sobre un pedazo de oblea silicio, para evitar que el estaño se adhiera al sustrato.
9. **Cámara de acrílico:** De dimensiones 100x60x60 cm aproximadamente que alberga a los dispositivos para llevar a cabo la reacción pirolítica. El controlador de temperatura y flujómetro están fuera de ella.
10. **Contenedor de plástico para depositar la solución precursora:** Que tiene una marca al nivel en que debe ser llenado para que el volumen de la solución a atomizar sea el óptimo (60 ml aproximadamente).

TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para estudiar las características morfológicas, estructurales y funcionales de los materiales obtenidos y observar sus propiedades funcionales se tienen las siguientes técnicas que nos ayudan a identificar y valorar las características de los materiales:

ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA.

Para estudiar en gran detalle la superficie de los sólidos, se cuenta con un aparato llamado microscopio electrónico de barrido (MEB) el cual, a diferencia de los microscopios ópticos, utiliza la interacción de electrones con la superficie bajo estudio para formar una imagen de ella. La microscopía electrónica de barrido se basa en algunos de los procesos que tienen lugar al hacer interaccionar un haz muy fino de electrones de alta energía con un material. Como resultado de esta interacción, la superficie puede emitir electrones reflejados, transmitidos, Auger y retrodispersados. Con estos últimos, es posible obtener imágenes de la morfología superficial de una muestra dada. La intensidad de los electrones retrodispersados es muy sensible al ángulo de incidencia del haz. Cabe señalar que los electrones Auger son útiles para determinar cuantitativamente la composición de la muestra analizada.

Las imágenes en un microscopio electrónico de barrido se obtienen al barrer un haz de electrones enfocado en la superficie del material que se desea analizar. Se sigue un patrón de líneas paralelas sobre la superficie y se miden los electrones secundarios o retrodispersados que son emitidos desde la superficie de la muestra. La corriente de electrones se colecta y amplifica. La variación en la intensidad de la señal, que resulta del barrido del haz a través de la muestra, forma un mapa de intensidades con lo cual se forma una imagen.

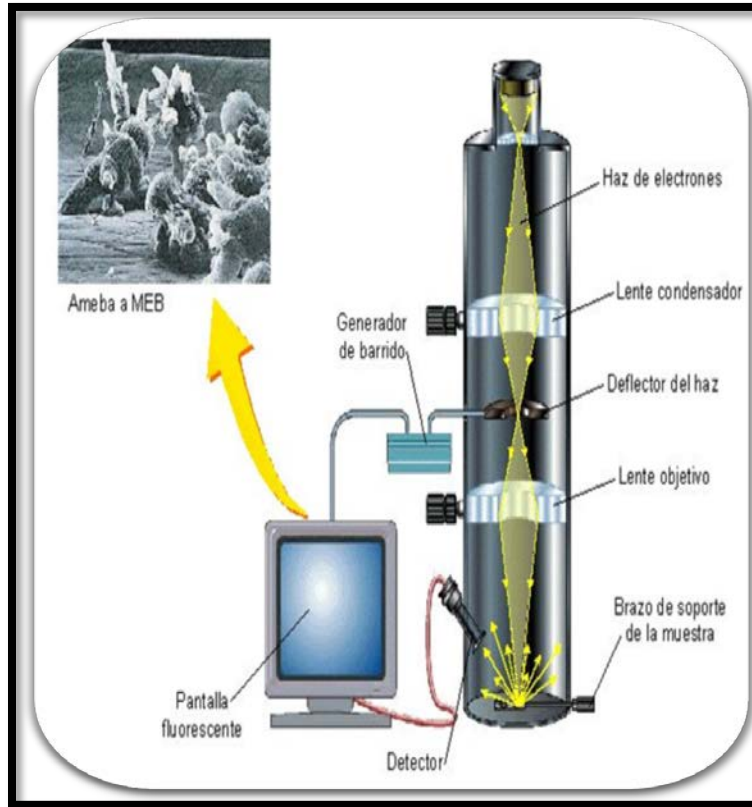


Figura 39 Microscopía por dispersión de energía.

La técnica de caracterización EDS utiliza los rayos X característicos provenientes de una muestra para identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en ella. Consiste en bombardear al objeto con electrones primarios los cuales si tienen la energía apropiada generan la emisión de rayos X característicos provenientes de la muestra bajo análisis. Cuando el haz de electrones de alta energía interactúa con la muestra, expulsa electrones de las capas internas dejando vacancias. Con esto se tiene un átomo ionizado el cual regresa a su estado fundamental emitiendo fotones de rayos X característicos. Estas transiciones electrónicas en forma de fotones de rayos X corresponden a transiciones entre capas externas y la capa K. Esta espectroscopía se realiza habitualmente en un microscopio electrónico. El componente principal de un espectrómetro EDS es un detector de estado sólido el cual produce por cada fotón incidente un pulso de voltaje proporcional a su energía. Cada vez que un fotón de rayos X incide sobre el detector se crea una pequeña corriente producto de la remoción de un electrón del detector hecho generalmente de silicio. Cada electrón eyectado consume una energía de alrededor de 3.8 eV suministrada por el haz de rayos X. Por lo tanto, un fotón de rayos X que tuviera una energía inicial de 7.471eV (Ni $K\alpha$) producirá una corriente de 1.966 electrones. Así, la energía inicial de cada fotón de rayos X se podrá determinar midiendo la cantidad de corriente producida. Con esta información, se podrá construir un histograma que cuenta el número de fotones de rayos X existentes en cada valor particular de energía.

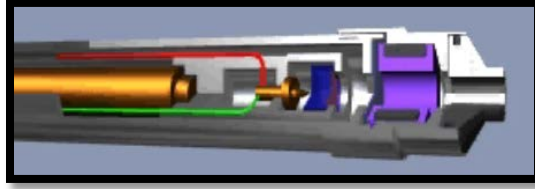


Figura 40 Detector del Microscopio electrónico de barrido

La energía e intensidad de los rayos X característicos del material, depende de la composición de la muestra. Estos rayos X se captan en un sensor que convierte a esta señal en un voltaje que es proporcional a la energía del fotón de rayos X.

DIFRACCION DE RAYOS X

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Los rayos X interactúan con los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino.

La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

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

La difracción de rayos en muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

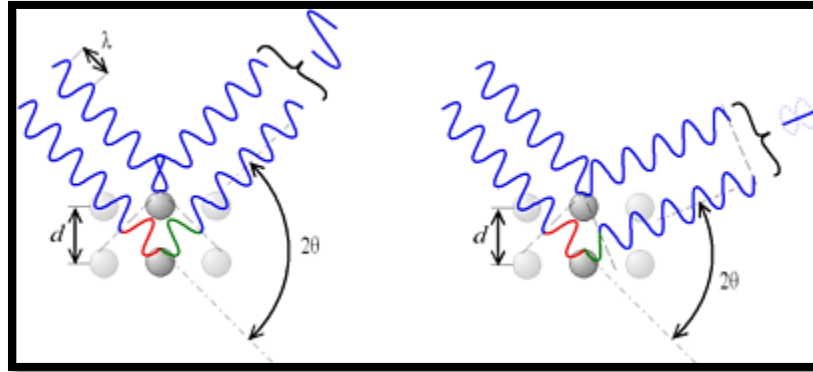


Figura 41 Difracción de rayos X

La idea de que los cristales eran una repetición periódica de un grupo de moléculas ya existía anteriormente a que Wilhelm Conrad Röntgen descubriera los rayos-X en 1895. Aunque las distancias típicas entre los planos de la red cristalina se desconocían, se sabía que debían ser muy pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz visible. Esto le dio al físico alemán Max von Laue la idea de utilizar cristales de sulfato de cobre para determinar si los rayos X se componían de partículas u ondas: dedujo que, si fueran ondas, deberían generar un patrón de difracción al atravesar los cristales. Los experimentos se realizaron en 1912, con la ayuda de Walter Friedrich y Paul Knipping, ambos antiguos estudiantes de Röntgen. Estos experimentos confirmaron la presencia de difracción cristalina.

En los tubos de rayos X, se aplica un voltaje para acelerar un haz de electrones producidos por calentamiento de un filamento de wolframio (el cátodo). Los electrones acelerados colisionan contra un material metálico (el ánodo) y durante la consiguiente desaceleración emiten *radiación de Bremsstrahlung* de espectro continuo, es decir, compuesta de múltiples longitudes de onda. El ánodo absorbe parte de los rayos X emitidos por los electrones y emite a su vez rayos X de las longitudes de onda características del metal. Por ejemplo, un ánodo de cobre emite principalmente en la longitud de onda de 1,5405 Å. La radiación de *Bremsstrahlung* y otras líneas de emisión características menos intensas se filtran con un metal absorbente. En el ejemplo del ánodo de cobre, se utiliza níquel, que es bastante transparente a los rayos X de 1,5405 Å pero absorbe eficazmente la radiación a longitudes de onda menores, obteniéndose un haz de rayos X bastante monocromático.[29]

Existen varios tipos de detectores usados en los experimentos de cristalografía. El detector bidimensional más usado durante mucho tiempo fue la película fotográfica, actualmente reemplazada por otros detectores más sensibles a los rayos X.

Existen tres métodos para medir la difracción de rayos X:

- el método de Laue,
- el método de rotación y
- el método de polvo o de Debye-Scherrer.

Método de Laue.

Patrón de difracción obtenido por el método de Laue en transmisión: las reflexiones dispuestas a lo largo de una curva son generadas por una misma longitud de onda.

Consiste en hacer incidir en un cristal un espectro continuo de rayos X, de tal manera que para cada longitud de onda se cumple la ley de Bragg para diferentes puntos de la red recíproca. Esto posibilita medir todas o casi todas las reflexiones sin cambiar la orientación del cristal. Existen dos variantes del método de Laue: transmisión y reflexión. En el método de Laue por transmisión, el cristal se emplaza entre la fuente de rayos X y el detector. En método de reflexión, el detector se encuentra entre la fuente y el cristal, para detectar los haces difractados hacia atrás.

A pesar de ser el método utilizado en los primeros experimentos cristalográficos, el método de Laue se usaba muy poco para la determinación de estructuras debido principalmente a la baja intensidad de la radiación de espectro continua producida por los tubos de rayos X en comparación con la emisión característica monocromática.

Para la aplicación de esta técnica se utiliza radiación X, definida por su banda de frecuencias, que ésta comprendida entre la de la radiación ultravioleta y la de los rayos γ . Este tipo de radiación se produce cuando una partícula de masa pequeña pero altamente energética (con una elevada energía cinética) incide en un elemento material. La colisión produce una perturbación en la materia y parte de la energía se dedica a producir radiación X.

Métodos de rotación de cristal

Se hace incidir un haz de rayos X monocromáticos sobre un cristal, que rota a una velocidad constante alrededor de un eje perpendicular a los rayos X. La rotación del cristal causa que todos los puntos de la red recíproca atraviesen consecutivamente la esfera de Ewald, logrando así medir las reflexiones necesarias. Existen diferentes variantes de este método. En el método de Weissenberg se usa una cámara de forma cilíndrica rodeando al cristal tal que el eje de rotación del cristal coincide con el eje del cilindro. La cámara se traslada a medida que el cristal gira para que las reflexiones estén separadas. En el método de precesión, la cámara es plana, y rota alrededor de un eje paralelo al eje de rotación del cristal. En ambos métodos se usa una pantalla para medir solo una sección bidimensional de la red recíproca en cada imagen.

Método de polvo cristalino.

En el método de polvo cristalino o de Debye-Scherrer, el cristal a analizar es pulverizado de tal manera que forme un conjunto de microcristales en todas las posibles orientaciones de la red recíproca. Con esta geometría todas las reflexiones se pueden medir en un solo patrón de difracción, consistente en círculos, uno para cada reflexión. Aunque el método de rotación de cristal resulta en valores más exactos de la intensidad de las reflexiones, el método de polvo es a veces la única opción cuando el material a estudiar no forma monocristales de un tamaño suficiente para producir difracción detectable. Este método se usa mayoritariamente cuando no es necesario determinar la estructura; por ejemplo, en el análisis de minerales presentes en una muestra.

ESPECTROSCOPIA FOTOLUMINISCENTE.

Es una técnica espectroscópica de caracterización óptica que permite analizar los niveles electrónicos de los materiales proporcionando información sobre propiedades tales como identificación de transiciones, ancho de la banda prohibida, energías de ionización, naturaleza de los defectos presentes [78], determinación de la presencia de determinados grupos funcionales llamados —luminóforos], cuantificación de su número, establecer su distribución en diferentes poblaciones y determinar el entorno químico de estos grupos.

La presencia o ausencia de luminóforos, que son responsables de la aparición de la luminiscencia, se lleva a cabo con el seguimiento de la “aparición/desactivación” de estos grupos durante la síntesis de un material o tratamiento posterior, su evolución temporal y la llegada a un estado estacionario.

La técnica de fotoluminiscencia permite estudiar las propiedades luminiscentes de las películas, es una técnica no destructiva, que no altera ni modifica el material, posee alta sensibilidad y gran rapidez de análisis. Utiliza un haz de luz de suficiente energía como para excitar los centros luminiscentes del material a estudiar. Observando el espectro de la luz emitida, al igual que otras características como el tiempo de decaimiento, es posible determinar el mecanismo que originó la emisión y entender la naturaleza del centro luminiscente.

La técnica no requiere de un ambiente de presión y temperatura controlado estrictamente. Es una técnica de no contacto, ya que la muestra es foto estimulada. Pueden analizarse materiales con alta resistividad, aunque la limitante de la técnica está en su dependencia con los procesos radiativos, pues, los materiales en los que predominan procesos no radiativos, son difíciles de analizar.

La técnica de fotoluminiscencia consiste en hacer incidir un haz de luz de determinada longitud de onda, generalmente radiación ultravioleta visible (200-800 nm) sobre la muestra, la radiación absorbida causa que los electrones del material pasen de su estado fundamental a estados excitados permitidos (transiciones electrónicas), cuando estos electrones regresan a sus estados fundamentales, la energía liberada emitida en forma de luz (proceso radiativo) relacionada con la diferencia entre los niveles de energía implicados en la transición electrónica se asocia con la cantidad de procesos radiativos y no radiativos generados al retornar al estado fundamental. El estado excitado puede sufrir desactivación de varias maneras.

Se pueden distinguir tres procesos fotoluminiscentes:

1. Creación de pares electrón-hueco por la absorción de la luz incidente.
2. Recombinación radiativa de los pares electrón-hueco.
3. Escape de la radiación de recombinación de la muestra debido a la excitación de pares electrón-hueco por luz,

la mayor desviación del estado de desequilibrio está en la superficie de la muestra, lo cual provoca una concentración de portadores en equilibrio que se va difundiendo hacia el centro de la muestra, en este proceso de difusión los portadores disminuyen debido a la recombinación que se produce en el trayecto.

En el proceso de absorción, los portadores libres formados (electrón y hueco) se dispersan, dando lugar a que durante el tiempo de relajación el electrón descienda al fondo de la banda de conducción y el hueco suba al techo de la banda de valencia.

La recombinación con la radiación directa del electrón y del hueco tiene lugar en semiconductores muy puros y de estructura cristalina perfecta. En semiconductores extrínsecos, pueden actuar, no solo como impurezas sino como átomos extraños, de distinto género de defectos, dislocaciones y perturbaciones de la periodicidad cristalina en la superficie.

Los espectros de fotoluminiscencia son obtenidos en el espectrofluorímetro como el de la Figura 30, que consiste en una fuente de excitación que puede ser una lámpara o un láser seguido por unas lentes que dirigen la luz hasta el monocromador de excitación con el fin de seleccionar la longitud de onda de excitación adecuada que incide sobre la muestra. La luz emitida es dirigida hacia el monocromador de emisión mediante una lente óptica y luego al detector.

En un experimento de fotoluminiscencia típico como el que se muestra en la Figura 31, es posible capturar la emisión como resultado de la recombinación, haciendo uso de una lente que la colecta y orienta hacia un espectrofotómetro, en cuya salida se tiene un detector (fotomultiplicador), que traduce la señal óptica en eléctrica y cuya intensidad es medida por un amplificador lock-in, esta medida es llevada a un sistema de adquisición de datos, donde la señal se convierte a digital y finalmente se genera un espectro cuyo eje vertical corresponde a la señal luminosa y el eje horizontal es la longitud de onda.

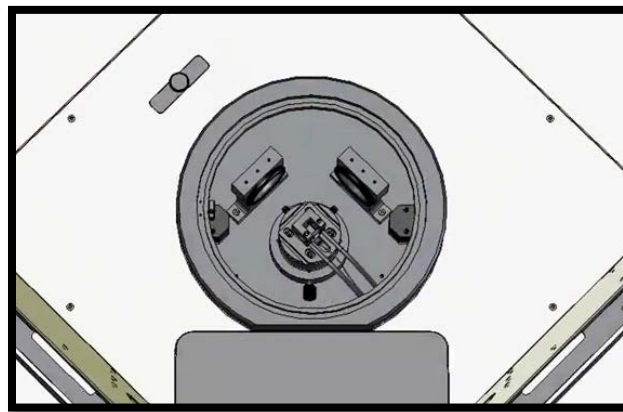


Figura 42 Espectrofluorímetro Edinburgh Instruments F900

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

SUSTRATO Y REACTIVOS PRECURSORES.

Se empleó como sustrato *vidrio porta objetos SUPERIOR*, de dimensiones: 76 x 26 mm, 1.2mm de espesor, cortado en trozos de 1.0 x 1.5cm.

Los reactivos precursores para el (BaHfO₃) fueron:

- HfCl₂ al 98% marca Alfa Aesar,
- BaCl₃ al 99% marca JT Baker,

El reactivo precursor del Tb fue:

- TbCl₃ al 99% marca Aldrich.

Para la preparación de las soluciones se usó como disolvente agua desionizada.

LIMPIEZA Y PREPARACIÓN DEL SUSTRATO.

Este procedimiento se emplea con el objetivo de remover cualquier tipo de impureza o, contaminación iónica, metálica u orgánica remanente que pudiera afectar las propiedades y calidad de los depósitos.



Figura 43 Vidrio porta objetos

Para este procedimiento se requirieron los siguientes reactivos:

Extran, Acetona, Etanol (pureza 99.6% marca J,T,Baker), Metanol (pureza 99.9% marca J.T. Baker), Isopropanol (pureza 99.84% marca J.T. Baker).

1. Los sustratos se colocan con pinzas en una base de polímero con ranuras y se introducen en un vaso de precipitados; se les cubre con Extran al 20% y se enjuagan con agua desionizada.
2. Se retiró el agua y se cubren con suficiente acetona sometiéndose a la tina de ultrasonido por 10 minutos; nuevamente se enjuaga con agua desionizada.

3. Se retiró el agua y se cubre con suficiente Etanol sometiéndose a la tina de ultrasonido por 10 minutos; nuevamente se enjuaga con agua desionizada.
4. Se retiró el agua y se cubre con suficiente Metanol sometiéndose a la tina de ultrasonido por 10 minutos; nuevamente se enjuaga con agua desionizada.
5. Se retiró el agua y se cubre con suficiente Isopropanol sometiéndose a la tina de ultrasonido por 10 minutos; nuevamente se enjuaga con agua desionizada.

Finalmente los substratos se almacenan en el vaso de precipitados con embebidos en agua desionizada y cubiertos con Parafilm (adhesivo plástico), y mantenerlos en un lugar fresco lejos de contaminación ambiental.



Figura 44 Tina de Ultrasonido y plástico parafilm.

DEPÓSITO DE PELÍCULAS

La técnica de rocío pirolítico es un método relativamente simple para producir gran cantidad de partículas de manera continua mientras haya un horno reactor de alta temperatura, un gas de arrastre y un precursor, la morfología de la partícula formada es esférica y así aumenta la densidad de empaquetamiento y uniformidad superficial, además del aumento en la intensidad fotoluminiscente (FL) por lo que pueden ser aplicadas a dispositivos de pantallas planas [23], [24]

PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES PRECURSORAS.

Se prepararon varias soluciones 0.05 M de BaHfO_3 , disolviendo 4.8075g de reactivo precursor de bario en agua desionizada, aforando a 150ml en un matraz Erlenmeyer de 500ml de capacidad, mezclando con un agitador magnético por 5 minutos; bajo las mismas condiciones se disolvió 3.6639g del reactivo precursor de bario.

Para las preparaciones de BaHfO_3 con diferentes porcentajes se mezclaron alícuotas de 60ml, con variaciones de 10% en los precursores.

Para la preparación de las soluciones con terbio, se tomaron alícuotas de 60ml de la solución 40/60 de BaHfO_3 y se disolvieron 0.0896 g de precursor de terbio mezclando con un agitador magnético.

Todos los reactivos fueron pesados en una balanza analítica Sartorius CP64.



Figura 45 Balanza electrónica

CONDICIONES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS DEPÓSITOS.

Se describen las condiciones experimentales para los depósitos a continuación.

Parámetros de Atomización.

Características del Soluto:

- ◆ El reactivo precursor utilizado para el óxido de hafnio y bario (BaHfO) fueron 4.8075g de Cloruro de Hafnio Dihidratado, al 98% marca Alfa Aesar; y 3.6639g de Cloruro de Bario al 99% Dihidratado marca J.T. Baker.

Características del Impurificante:

- ◆ El reactivo precursor utilizado para el Impurificante fue Cloruro de Terbio, al 99% marca Aldrich, en alícuotas de 05%, 10% y 15%
 - ◆ Para el 05% se utilizaron 0.0448g
 - ◆ Para el 10% se utilizaron 0.0896g
 - ◆ Para el 15% se utilizaron 0.1344g
- Y se disolvieron en la solución de cloruro de hafnio y cloruro de vario de 60ml.

Características de Disolvente:

- ◆ Agua desionizada.

Volumen de la solución precursora:

- ◆ Se determinó que 60 ml es el volumen óptimo que debe mantenerse constante en el contenedor de la solución con los reactivos precursores a atomizar.

Frecuencia Ultrasónica:

- ◆ 0.8 Hz.

Potencia Ultrasónica:

- ◆ 31.0 watts.

Tasa de flujo del aerosol:

- ◆ 10 litros por minuto.

Parámetros de Transporte del Aerosol.

Gas de arrastre:

- ◆ Aire filtrado.

Tasa de flujo de gas de arrastre:

- ◆ 10 litros por minuto.

DETERMINACION DE LA COMPOSICIÓN QUIMICA.

Mediante la espectroscopía por dispersión de energía (EDS) se determinó el porcentaje de cada elemento presente en las películas, con un detector de Si-Li marca Oxford modelo Pentafet instalado en el microscopio electrónico de barrido de CICATA LEGARIA. Este microscopio es de marca Cambridge-Leica modelo Stereo-Scan 440, las condiciones bajo las cuales se realizaron las mediciones son:

- Voltaje acelerador 20kV.(para poder comparar con la base de datos)
- Distancia de trabajo 10mm.
- Tiempo de adquisición 100 segundos.

CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.

Para determinar la morfología de las películas delgadas de BaHfO₃ impurificadas con terbio se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio marca Cambridge-Leica modelo Stereo-Scan 440. Este dispositivo se puede observar en la figura 46.



Figura 46 Microscopio Electrónico de Barrido

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

Las películas se montan en sobre un soporte que admite 4 películas para ser analizadas en el microscopio, una vez colocadas en el microscopio, se debe esperar a que haga vacío la cámara que contiene a las películas, y se programan los parámetros correctos para proceder a hacer el análisis, en este caso, se utilizó 20kV y se analizaron las muestras a 500X, 100X, 2500X y 5000X, para observar que el depósito sobre el sustrato fuese homogéneo.

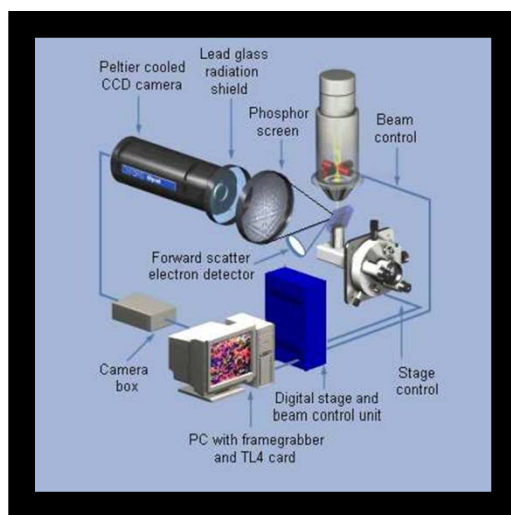


Figura 47 Esquema de posición para análisis estructural en el MEB.

CARACTERIZACION LUMINISCENTE.

Para determinar los espectros de excitación y de emisión de las películas delgadas de BaHfO₃:Tb se utilizó un equipo Edimburgh Instruments F920, un espectrómetro de fluorescencia totalmente que establece el estado de la técnica estándar para alta precisión y sensibilidad, se realizó en el laboratorio de espectrometría de la UAM Iztapalapa. Las películas se colocan sobre un soporte para que tengan una posición vertical y puedan cubrir el rango de energía de excitación proveniente del monocromador, como lo indica el siguiente esquema.

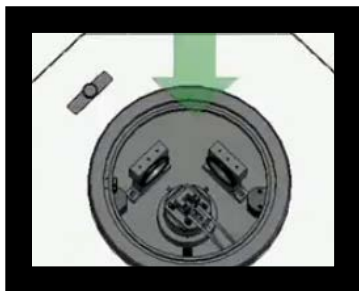


Figura 48 Colocación de las muestras en el espectrofluorímetro.

Para obtener el espectro de emisión, se expuso la muestra a una longitud de onda de 543nm con el objetivo de encontrar las longitudes de onda a las que la película presenta emisión y así determinar los picos mayor emisión.

La caracterización luminiscente en función del tiempo de vida media con un Con el software que controla el instrumento permite el análisis del experimento desde el escritorio. El FLS920 se puede configurar para incluir uno, dos o tres modos de funcionamiento. Las opciones disponibles son un módulo de estado estacionario, un módulo de conteo de fotones simples correlacionado con el tiempo (TCSPC) de vidas entre 10ps - 50µs y una escala (MCS) Módulo de vidas entre 400 ns multicanal - 10s. Tiempos de vida de fluorescencia se miden por TCSPC, mientras que los tiempos de vida de fosforescencia se miden por los MCS.

Para las pruebas de luminiscencia, se empleó una lámpara de Xenón (Xe900) con emisión continua; y con esta lámpara de excitación se obtuvieron los resultados de excitación y emisión de las películas de BaHfO₃:Tb; para las pruebas de tiempo de decaimiento se empleó la misma lámpara pero en modo pulsado y un detector de conteo.

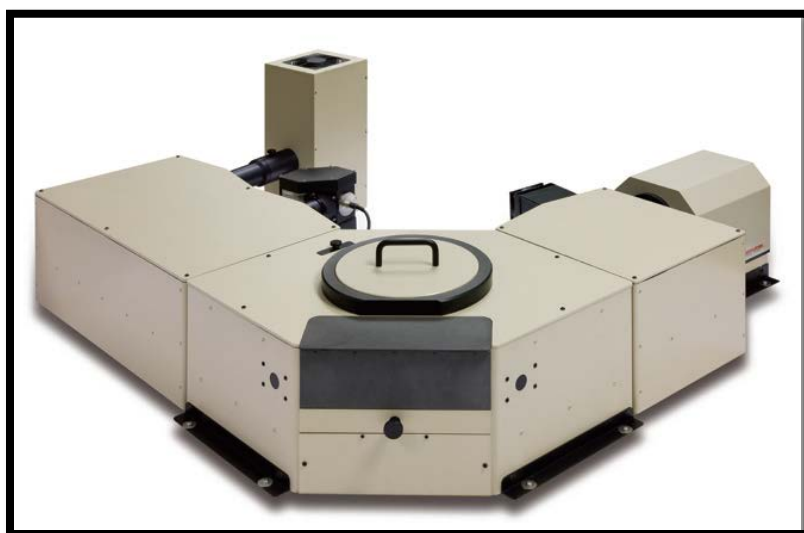


Figura 49 Espectroscopio Edimburg Instruments F920 UAM Iztapalapa.

Las películas se colocan en una base de plástico que permite una posición vertical para ser expuestas al haz de excitación proveniente de la lámpara de Xenón y difractada por un monocromador que permite discriminar las diferentes longitudes de onda con las que se excita a la película, para obtener resultados cualitativos de la intensidad luminiscente.

Para determinar la vida media de las transiciones observadas en el material, es necesario contar con una fuente de excitación pulsada con una longitud de onda resonante a la absorción del material; y así obtener la gráfica de la evolución temporal de la señal luminiscente. En este experimento se utilizó el mismo espectrómetro FLS920 de fluorescencia totalmente automatizado.

El software que controla el instrumento, permite el análisis en la pantalla y de forma global manipular parámetros y analizar datos. En este caso, se utilizó la misma lámpara de xenón pero en modo pulsado y se encontraron los siguientes parámetros para obtener un espectro de vida media óptimo.

<i>Parámetros para determinar el tiempo de decaimiento</i>			
Longitud de onda de excitación	$\lambda=262\text{nm}$	Rango de tiempo	20ms
Fuente de Excitación	Xe	Número de canales	4000
Ancho de banda monocromador	0.20nm	Retardo de disparo de la lámpara	0.050ms

Tabla 6 Parámetros de lectura para tiempos de vidas medias.

CAPÍTULO III. RESULTADOS

COMPOSICIÓN QUÍMICA.

Los resultados obtenidos mediante la espectroscopía por dispersión de energía (EDS) muestran la presencia de Ba, Hf, O, Tb y de Cl. En la siguiente tabla se presentan los porcentajes atómicos de Bario, Hafnio, Oxígeno, Terbio y Cloro que se encuentran presentes en las películas.

Temperatura [°C]	Porcentaje Atómico (%)				
	Ba	Hf	O	Tb	Cl
400	9.83	15.98	51.07	1.53	21.6
450	14.17	13.33	39.49	1.25	31.76
500	12.94	13.89	42.96	1.36	28.85
550	11.07	16.08	48.05	1.48	23.32

Tabla 7 Porcentajes atómicos presentes en la muestra de BaHfO₃:Tb Impurificadas al 10%

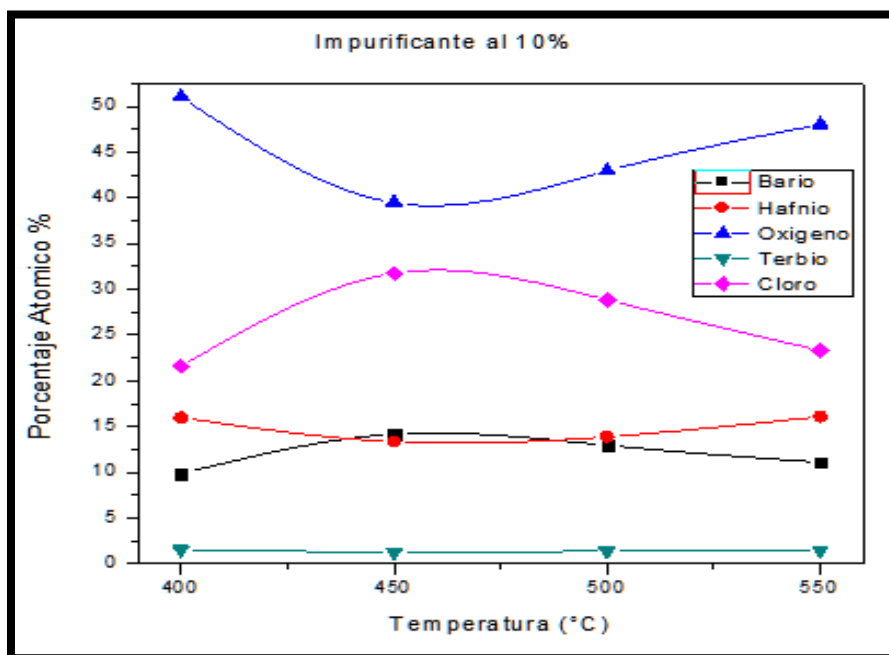


Figura 50 EDS de películas impurificadas al 10%

En esta comparación observamos que la presencia del cloro es muy alta a una temperatura de 450°C, pero disminuye con el aumento de la temperatura de depósito; de las películas impurificadas al 10% de terbio, se observa que la que mejor cumple la estequiometría es la depositada a una temperatura de 500°C, con una relación Hf/Ba de 1.07, el oxígeno en una relación de 3.2 y el terbio con una concentración de 0.12; de esta película podemos deducir que tenemos buen resultado para el BaHfO₃: Tb impurificado al 10%.

Se presentan las comparaciones de los porcentajes de impurificante al 05% y 15% para analizar si alguna otra muestra se asemeja a la estequiometria buscada.

Temperatura [°C]	Porcentaje Atómico (%)				
	Ba	Hf	O	Tb	Cl
400	12.86	14.35	43.14	0.75	28.91
450	12.07	15.50	45.78	0.81	25.84
500	10.71	16.74	48.64	0.71	23.2
550	13.24	13.52	45.56	0.75	26.93

Tabla 8 Porcentajes atómicos presentes en la muestra de BaHfO₃:Tb Impurificadas al 05%

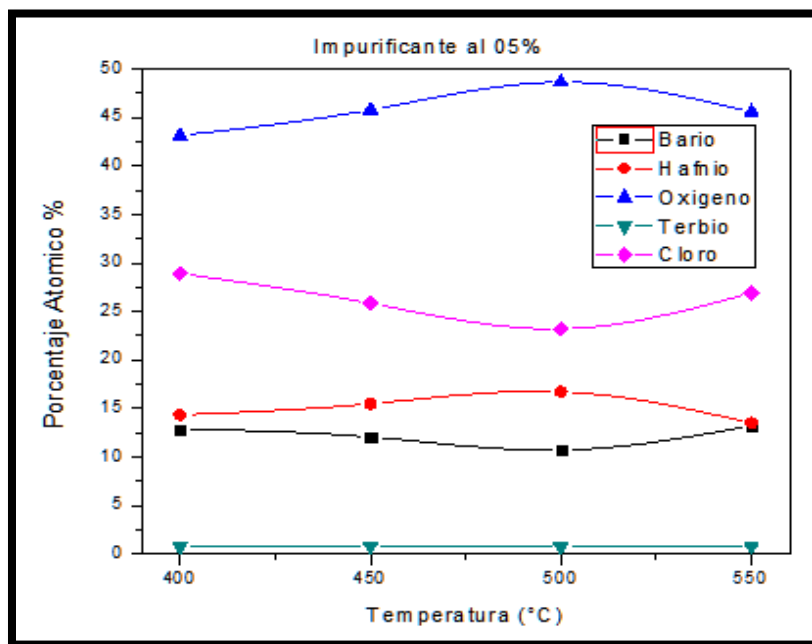


Figura 51 EDS de películas impurificadas al 05%

Para esta comparación observamos que la presencia de cloro aumenta respecto al incremento de temperatura; pero disminuye a 500°C de depósito; de las películas impurificadas al 05% de terbio, se observa que la que mejor cumple la estequiometria es la depositada a una temperatura de 550°C, con una relación Hf/Ba de 1.02, el oxígeno en una relación de 3.4 y el terbio con relación de 0.07; podemos deducir que tenemos resultado aproximado para el BaHfO₃: Tb impurificado al 05%. Finalmente se analizan los resultados de las películas impurificadas al 15%.

Temperatura [°C]	Porcentaje Atómico (%)				
	Ba	Hf	O	Tb	Cl
400	16.61	11.04	33.00	1.94	37.4
450	10.51	14.95	48.01	2.16	24.37
500	7.50	15.91	56.20	2.43	17.96
550	12.72	14.5	43.79	2.06	26.93

Tabla 9 Porcentajes atómicos presentes en la muestra de BaHfO₃:Tb Impurificadas al 15%

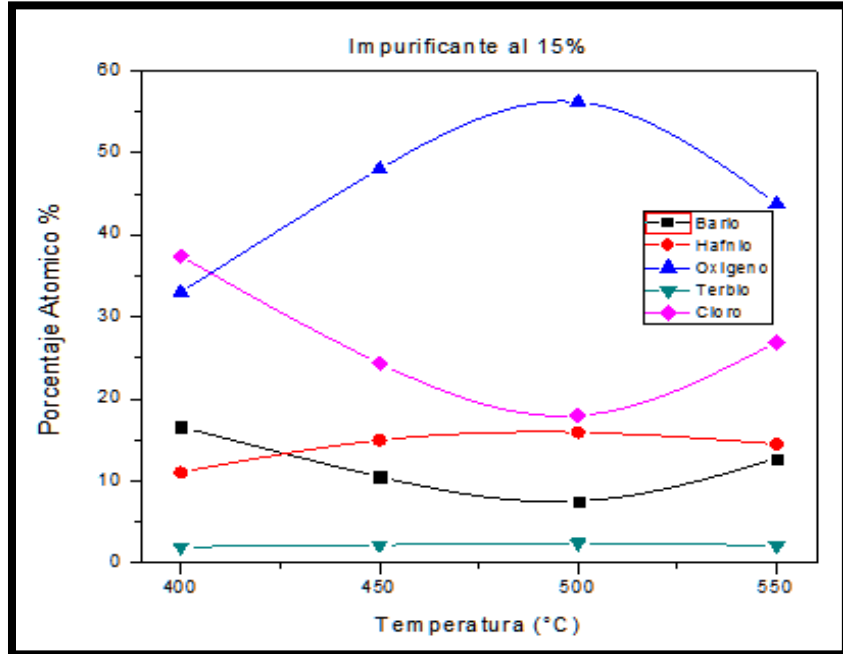


Figura 52 EDS de películas impurificadas al 15%

En esta última comparación observamos que la presencia de cloro disminuye respecto al incremento de temperatura; pero aumenta a 550°C de depósito; pero el Hf, Ba, O y Tb se asemejan la estequiometría buscada.

De las películas impurificadas al 15% de terbio, se observa que la que mejor cumple la estequiometría es la depositada a una temperatura de 550°C, con una relación Hf/Ba de 1.13, el oxígeno en una relación de 3.2 y el terbio con relación de 0.2; podemos deducir que tenemos un resultado aproximado para el BaHfO₃: Tb impurificado al 05%.

De estos resultados, se muestra que el aumento de temperatura mejora la estequiometría, pero desafortunadamente en todas las muestras tenemos presencia de Cloro, el cual se encuentra fuera de los objetivos buscados, recordemos que el sustrato de depósito es vidrio, por lo que no fue recomendable aumentar la temperatura de depósito a 600°C.

CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.

Se observó la morfología superficial de las películas intrínsecas de óxido de hafnio e impurificadas con disprosio por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB). Los resultados se muestran a continuación, las micrografías de barrido de las películas intrínsecas depositadas a 400 °C (Figura 33); 450 °C (Figura 34); 500 °C (Figura 35) y a 550 °C (Figura 36); tomadas a ampliaciones de 500X, 1000X, 2500X y 5000X.

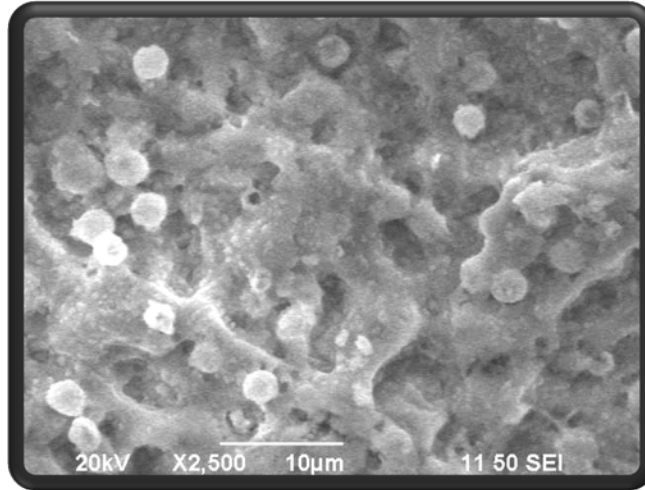


Figura 53 Micrografía de la película de BaHfO₃:Tb, a temperatura de depósito de 450°C con 10% de Impurificante a 2500X

Las micrografías de las películas de BaHfO₃ depositadas a una temperatura desde 400 °C hasta 550°C muestran la formación de una microestructura rugosa y porosa en forma de venas, como se aprecia en la Figura anterior, esto como consecuencia del impacto del material en fase vapor sobre el sustrato caliente, debido a que la energía térmica del sustrato no es suficiente para que se lleve a cabo eficientemente la reacción pirolítica. En general, la película depositada presenta una distribución homogénea del material sobre toda la superficie del sustrato, no presenta grietas, y tiene buena adherencia al sustrato.

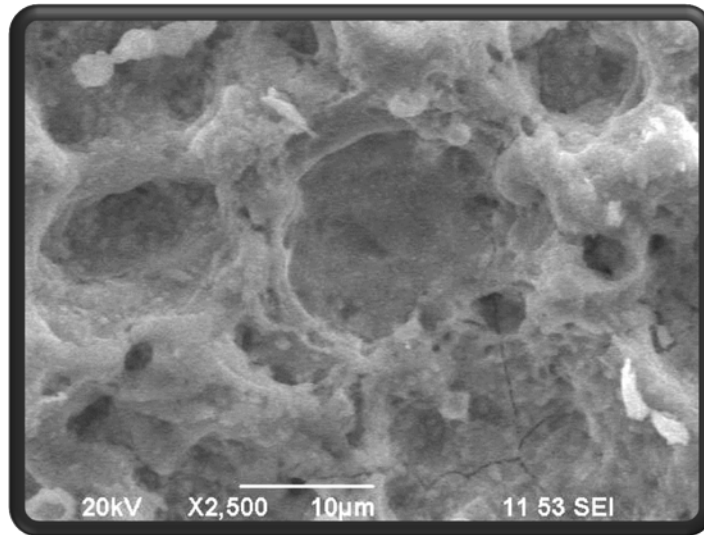


Figura 54 Micrografía de la película de BaHfO₃:Tb, a temperatura de depósito de 500°C con 10% de Impurificante a 2500X

Con el incremento de la temperatura de depósito, las películas siguen siendo uniformes, rugosas y con disposición homogénea del material sobre toda la superficie del sustrato. No presentan grietas, se favorece la adherencia al sustrato, disminuye la porosidad y son más compactas. A la temperatura de depósito de 400 °C la película formada aparece menos porosa, debido a que la reacción pirolítica es favorecida con el incremento de la energía térmica en la superficie del sustrato, el material se presenta en forma de una película de óxido más compacta.

A medida que es incrementada la temperatura de depósito, se observa que las películas presentan una superficie más cerrada, compacta y con partículas esféricas de mayor tamaño.

En la Figura anterior se observa la micrografía a 2,500 aumentos de la película intrínseca depositada a 500 °C en la cual se aprecia una elevada rugosidad por el aumento de la cantidad de partículas esféricas sobre la superficie de la película. Debido al aumento de energía térmica, mayor cantidad de gases residuales tratan de salir de la superficie de la película, pero con la llegada de más flujo de aerosol, las burbujas de gases no se liberan de la superficie de la película y quedan distribuidos sobre ella.

En la siguiente Tabla se presenta la evolución de la microestructura de las películas de BaHfO₃ impurificadas con terbio, a temperaturas de depósito de 400, 450, 500 y 550 °C, las micrografías que se muestran fueron tomadas a 500, 1000, 2500 y 5000 aumentos.

TEMPERATURA [°C]	Micrografía BaHfO ₃ :Tb ³⁺ impurificadas al 10%			
	Amplificación			
	500X	1000X	2500X	5000X
400				
450				
500				
550				

Tabla 10 Micrografías de BaHfO₃:Tb³⁺ impurificadas al 10% a diferentes temperaturas

Para determinar si el impurificante tiene alguna influencia significativa sobre la microestructura de las películas, se tomaron micrografías con concentraciones del 05, 10 y 15% de reactivo dopante, para compararlas.

Temperatura de depósito [°C]	Micrografías de películas BaHfO ₃ :Tb impurificadas al 05% (2500X)	Micrografías de películas BaHfO ₃ :Tb impurificadas al 10% (2500X)	Micrografías de películas BaHfO ₃ :Tb impurificadas al 15% (2500X)
400			
450			
500			
550			

Tabla 11 Micrografías de BaHfO₃:Tb³⁺ impurificadas al 05,10 y 15%, depositadas a diferentes temperaturas

En general se observan películas rugosas, con el material depositado distribuido uniformemente cubriendo toda la superficie del sustrato (espesor uniforme), prevaleciendo un crecimiento de tipo nodular para las películas crecidas a temperaturas mayores a 400 °C; la presencia de morfologías con gran área superficial es una característica importante para optimizar varias propiedades físicas como la intensificación de la luminiscencia. Las películas se observan adheridas al sustrato, ya que no se observó ningún levantamiento en la superficie.

CARACTERIZACION ESTRUCTURAL

Esta caracterización se realizó en el laboratorio de difracción de rayos X en CICATA LEGARIA, las películas se colocan en el porta muestras parte del equipo de DRX y se procura que el área superficial de la película cubra el barrido del haz de rayos X.

CARACTERIZACION LUMINISCENTE.

En la siguiente figura se muestra el espectro de excitación y de emisión de las películas delgadas excitadas a una longitud de onda de 339nm.

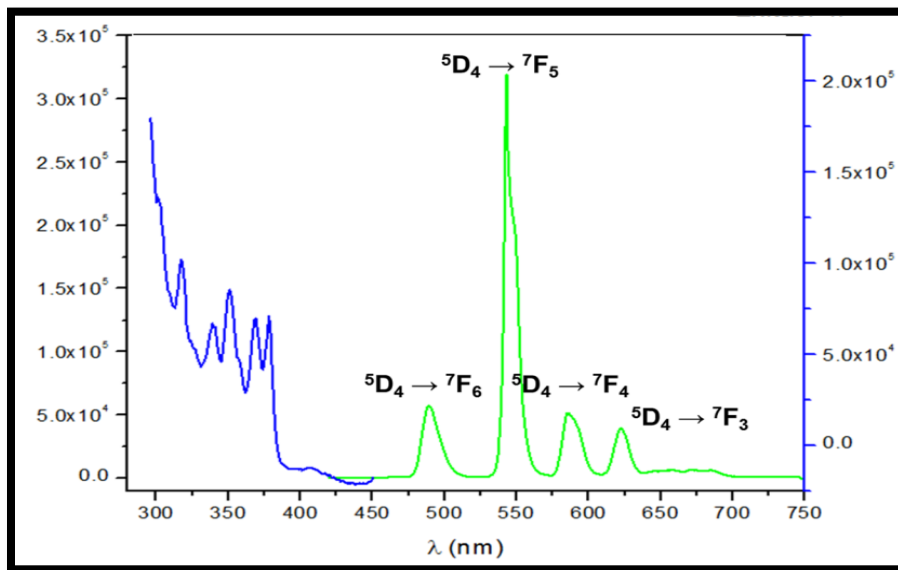


Figura 55 Espectro de Excitación con $\lambda=543\text{nm}$ y espectro de emisión con $\lambda=339\text{nm}$.

Para las películas de $\text{BaHfO}_3:\text{Tb}$ se observó que la longitud de onda de excitación de $\lambda=262\text{nm}$, se presenta mayor intensidad que con la de $\lambda=339\text{nm}$; como se observa en la siguiente figura.

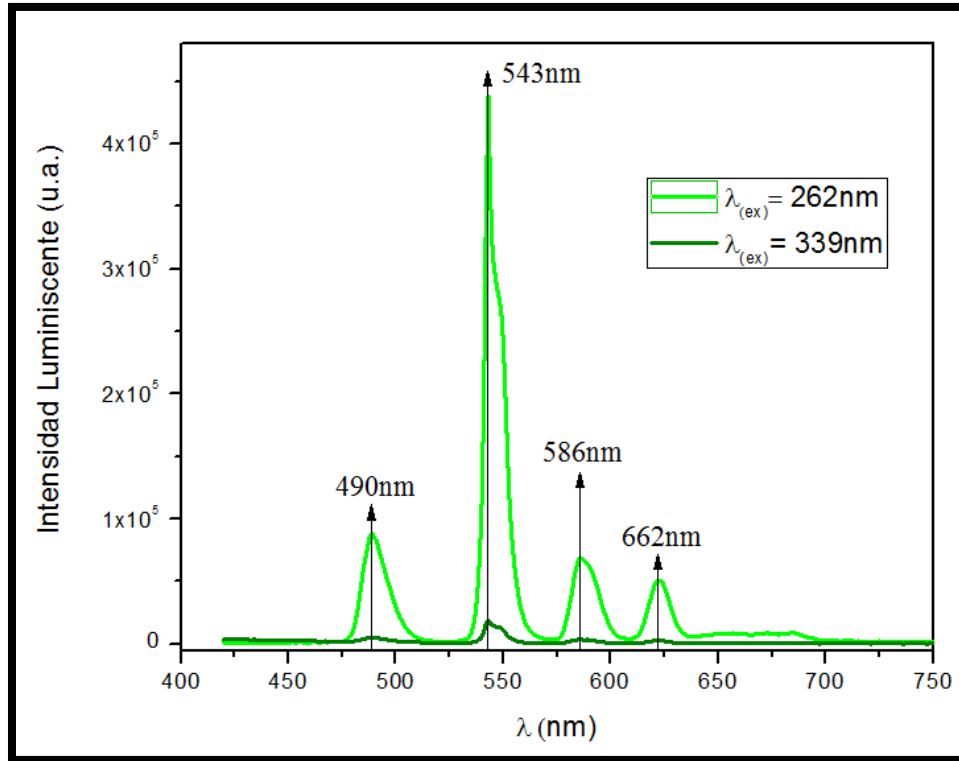


Figura 56 Espectro de Emisión de la película BaHfO₃:Tb impurificada al 10% y depositada a 500°C.

A continuación se presentan comparaciones de las películas intrínsecas e impurificadas con longitudes de onda de Excitación de $\lambda_{(ex)} = 262\text{nm}$.

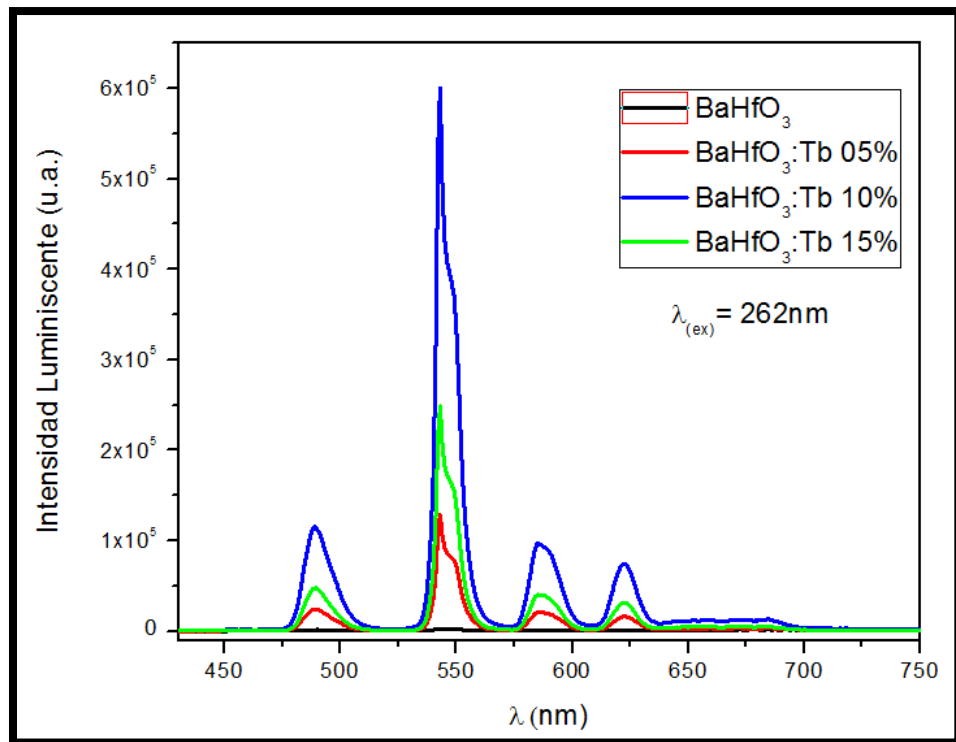


Figura 57 Espectro de emisión de las películas intrínsecas e impurificadas al 05, 10 y 15% a una temperatura de 550°C con una $\lambda=262\text{nm}$ de excitación.

Del espectro anterior se observa que al excitar las películas con una longitud de onda $\lambda=262\text{nm}$, podemos observar un efecto Quenching entre la emisividad de las películas impurificadas al 10% y las de 15%, esto indica que existe una saturación del dopante en la matriz y repercute en la disminución de la luminiscencia ya que las emisiones provenientes de excitar a la película pueden ser resultado de varios mecanismos, como es transferencia de energía dentro de la matriz.

Con esto, proseguimos a estudiar la emisividad debido a los cambio de temperatura y porcentaje de las películas impurificadas.

Este espectro nos indica que con el aumento de temperatura, la intensidad de emisión es favorecida con el incremento de la temperatura de depósito de las películas, debido a que los iones de Tb^{3+} se distribuyen e incorporan óptimamente en la matriz huésped, también podemos observar que la distancia interatómica de la matriz huésped y el impurificante es suficiente y de este modo no se impide la transferencia luminiscente entre ellos.

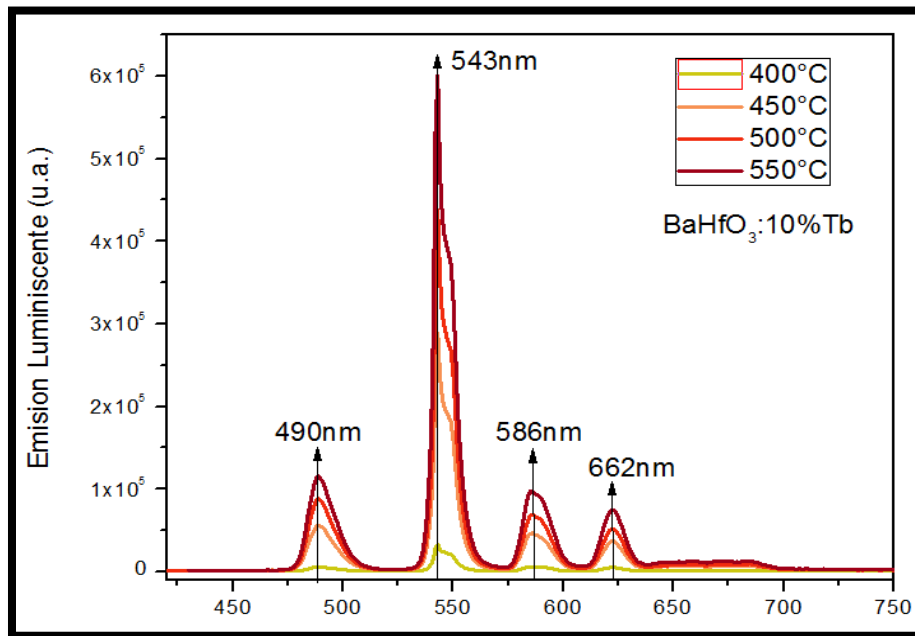


Figura 58 Películas depositadas a diferentes temperaturas y con 10% de impurificante.

TIEMPO DE DECAIMIENTO

Para observar el modo de decaimiento del proceso de emisión fotoluminiscente de las películas delgadas de $\text{BaHfO}_3:\text{Tb}$, la muestra se sometió a una longitud de onda de excitación de $\lambda=262\text{nm}$

ya que a esta longitud de onda las películas emiten con una intensidad máxima; y el tiempo de apertura por cada canal en el multicanal fue de $5.0\mu\text{s}/\text{ch}$, con un total de 4000 canales.

La figura 61 corresponde a la gráfica de tiempos de decaimiento. Esta gráfica muestra las emisiones que presentan las películas debido a la excitación pulsada proveniente de la lámpara de Xenón.

La gráfica presenta una forma exponencial debido a que al excitar por primera vez la muestra, esta emite cierto número de fotones que son registrados en el primer canal, el registro del segundo canal disminuye en comparación al primero, porque el tiempo de relajación de la muestra es muy pequeño y no todos los electrones excitados regresan a su estado base; este proceso se repite en cada registro de conteo para cada canal, es por ello que la respuesta detectada tiende a cero esto significa que se ha saturado la respuesta de excitación de la muestra.

Una vez obtenida la gráfica de vidas medias, se realiza el ajuste exponencial para que de esta manera se pueda encontrar el tiempo de decaimiento. Para realizar el ajuste de la curva obtenida, se discriminaron los primeros 20 canales.

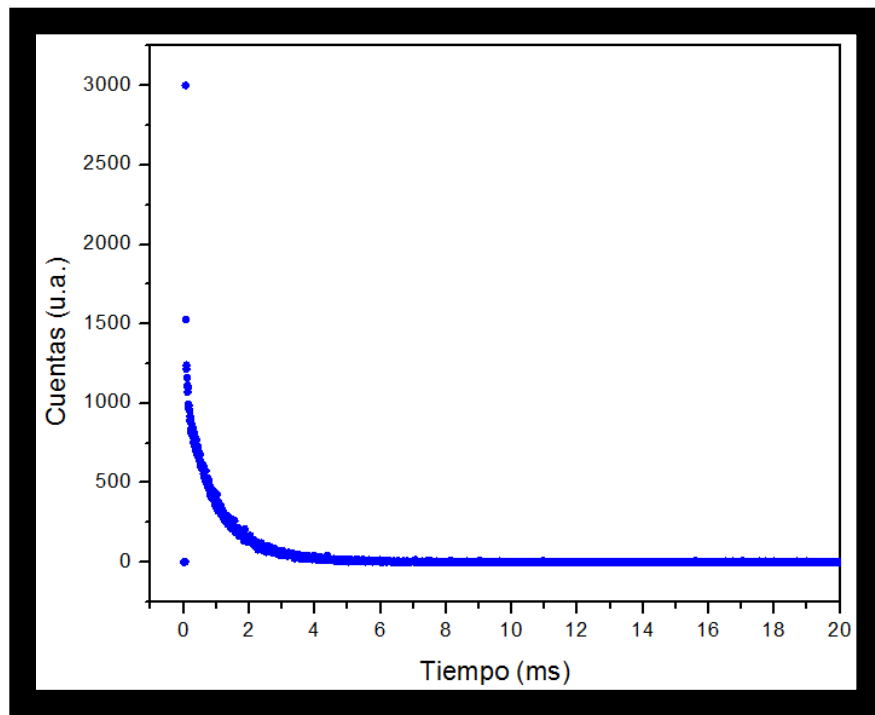
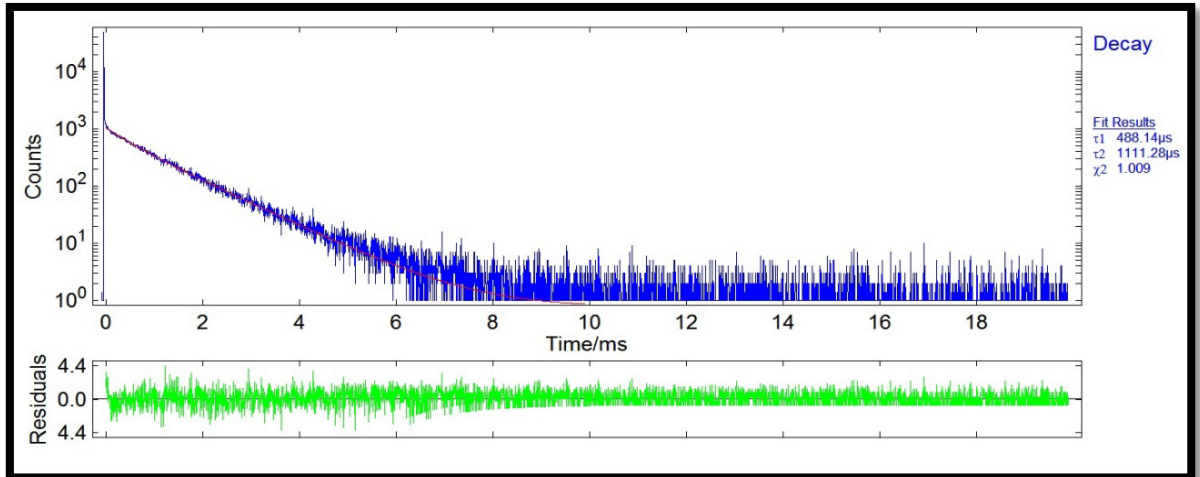


Figura 59 Gráfica Tiempo de decaimiento

El ajuste se realizó con el software integrado en el equipo de espectrometría Edimburgh Instruments F920. Se utilizó la siguiente ecuación para llevar a cabo el ajuste.

$$R(t) = B_1 e^{\left(\frac{-t}{\tau_1}\right)} + B_2 e^{\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)}$$



CAMBIE LA FIGURE

Figura 60 Ajuste exponencial de la gráfica de tiempo de vidas medias.

De esta manera con los datos obtenidos, se determina la siguiente ecuación de acuerdo a la ley de decaimiento.

$$I(t) = 308.114 \exp\left(\frac{-t}{4.88 \cdot 10^{-4} \text{s}}\right) + 735.732 \exp\left(\frac{-t}{1.111 \cdot 10^{-3} \text{s}}\right)$$

Donde χ^2 es igual a 1.009.

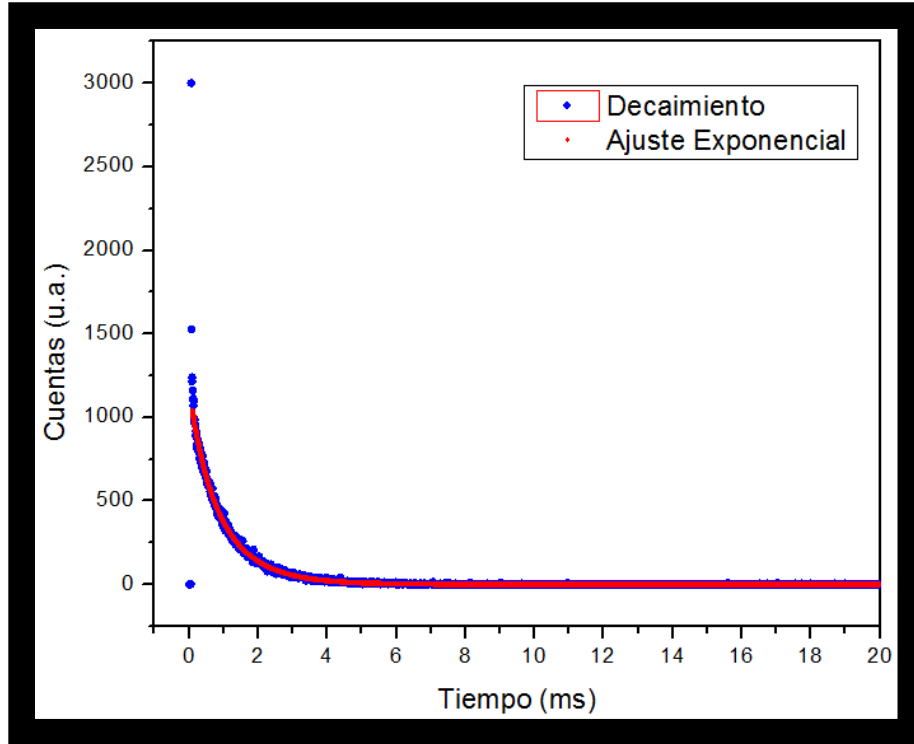


Figura 61 Gráfica de medición de las vidas medias del BaHfO₃:Tb.

Si analizamos de manera microscópica y ajustamos a tiempos cortos como se muestra en la siguiente figura, podemos observar que el proceso de emisión ocurre en tres etapas, la primera de ellas se lleva a cabo en tiempos de orden de nanosegundos este proceso, en la figura XXXX este proceso es representado por la línea azul, en la siguiente etapa se lleva a cabo del orden de microsegundos, en la figura XXXX se observa este proceso mediante la presentación de la línea de color rojo, mientras que en la tercera etapa el proceso de emisión se presenta en el orden de los milisegundos, el cual concuerda con el proceso de emisión del ión terbio y en la figura se describe mediante la línea verde.

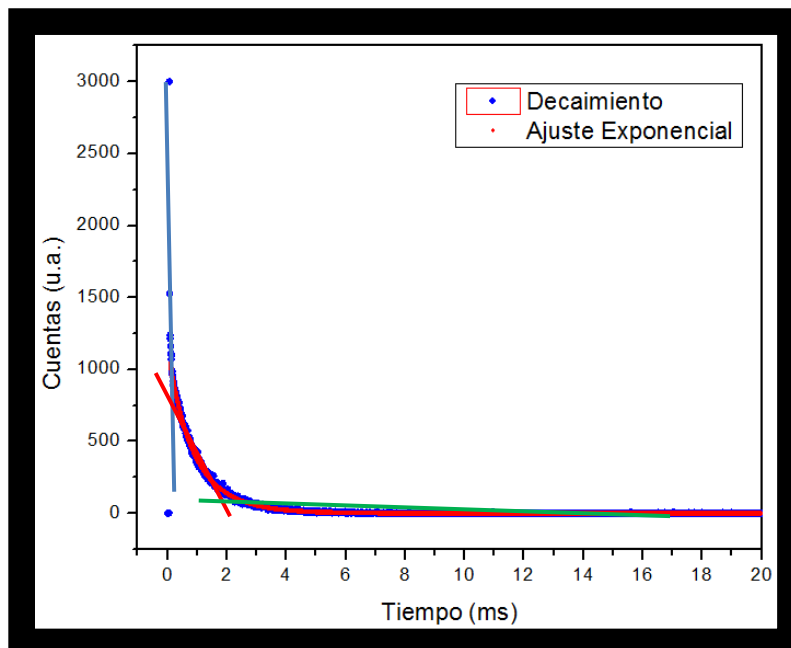


Figura 62 Gráfica de análisis del decaimiento del espectro de emisión de BaHfO3:Tb.

Las transiciones electrónicas ocurridas en este experimento, son fenómenos discontinuos, un electrón "salta" de un nivel energético a otro con enorme rapidez, usualmente en tiempos menores al nanosegundo, absorbiendo o liberando esta diferencia de energía entre niveles en forma de radiación electromagnética, incluyendo aquella que corresponde al espectro visible.

Las absorciones y liberaciones de energía se producen en forma de unidades discretas o cuantizadas, "fotones". La estadística de las transiciones electrónicas se ajusta a una distribución de Poisson y el tiempo de decaimiento resulta, en promedio, ajustado la ecuación exponencial anterior. La constante de tiempo de decaimiento oscila entre los nanosegundos y un par de segundos.

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES.

El objetivo principal del trabajo fue cumplido ya que se logró la síntesis de películas de BaHfO₃ intrínsecas e impurificadas con Tb mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, que en recientes investigaciones y en la presente se demuestra que es una técnica de operación sencilla, aunque haya muchos parámetros a controlar, no requiere unidades de vacío por lo que es una técnica rentable y lo más importante, permite producir películas con buena calidad óptica, alta tasa de depósito en gran área superficial, características que hacen de esta técnica candidata a ser empleada a nivel industrial.

La caracterización de la morfología superficial de la películas se determinó por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB), se obtuvieron micrografías de las películas depositadas observándose la formación de una microestructura en forma de esferas reticuladas a bajas temperaturas de depósito de 400 °C y 450°C; como consecuencia del impacto del material en fase líquida sobre el sustrato; se apreciaron películas porosas y rugosas con espesor y distribución uniforme del material depositado y con buena adherencia al sustrato, en cambio a temperaturas de 500 y 550 °C, en la morfología desaparecen las formas esféricas, pero se conserva la porosidad uniforme. No se logró seguir aumentando la temperatura de depósito, porque el sustrato usado fue vidrio.

Las micrografías obtenidas de las películas impurificadas con 5%,10 % y 15% atómico de terbio en la solución precursora, mostraron poca diferencia en comparación entre ellas, presentando un crecimiento de tipo nodular.

La composición elemental se determinó mediante espectroscopia por dispersión de energía (EDS). En los espectros obtenidos con las películas impurificadas con 5%, se muestra la presencia de cloro en las películas, con un comportamiento que va disminuyendo con el aumento de la temperatura en un rango de 400°C hasta 500°C, en las impurificadas con el 10%, la tendencia del cloro a disminuir es a partir de los 450°C y en las impurificadas con el 15%, su menor concentración presente es a los 500°C, después aumenta inesperadamente.

Las propiedades luminiscentes se evaluaron por medio de espectros de emisión fotoluminiscentes (FL) observándose que la mayor intensidad de emisión FL se presenta en las películas depositadas a 500 °C. A la concentración de dopante de 10 % atómico de Tb en la solución precursora, la intensidad de emisión FL es máxima, presentándose picos de emisión FL centrados en 490nm, 543nm, 586nm, 624nm, que corresponden a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ características del Tb³⁺. El pico centrado en 543 nm es el más intenso, estos se obtuvieron con una longitud de excitación de $\lambda=262\text{nm}$.

De la comparación de los espectros correspondientes a las películas impurificadas con las tres diferentes concentraciones de terbio, se encuentra que entre el 10% y 15% de Terbio, se presenta un efecto de saturación repercutiendo en la disminución de la intensidad luminiscente.

Con el aumento de la temperatura en el sistema de depósito, la emisión de las películas impurificadas al 10% se ve favorecida.

Como conclusión, se logró por primera vez la incorporación de impurezas de Tb³⁺ a la matriz de BaHfO₃, sintetizándose películas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, las cuales presentaron: rugosidad, deposición uniforme del material en toda el área del sustrato, espesor promedio de 10 micras y emisión fotoluminiscente, por lo cual el Hafnato de Bario es un material interesante para ser utilizado como red huésped de TR³⁺ activadores de la luminiscencia, el terbio es

un ion trivalente que fue empleado como dopante para dar origen a un material luminiscente que emite en la zona del color verde del espectro electromagnético, el presente trabajo es original y único, debido a que no se han reportado otros estudios en los que se realice el depósito de películas luminiscentes de $\text{BaHfO}_3:\text{Tb}^{3+}$ por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

BIBLIOGRAFIA:

- [1] M. J. Lynch, Rare Earth X-Ray Scintillator Compositions, United States Patent # 6093347. 2000
- [2] E. Van Loef, William M. Higgins, "Scintillation Properties of SrHfO₃: Ce³⁺ and BaHfO₃: Ce³⁺. IEEE 2006
- [3] LBrowm, Preparation and Microestructure of BaHfO₃:Ce³⁺, <http://www.research-degree-thesis.com/showinfo-71-727594.html>
- [4] J.M. Nedelec, Sol-Gel Processing of Nano structured Inorganic Scintillating Materials, Review article, Journal of nanomaterials, 2007
- [5] R. Reisfeld, in: Sfrucfure and Bonding, Vol. U, (Springer-Verlag, New York, 1973) pp. 53-98.53-98.
- [6] (Hetch E., Óptica, Editorial Pearson. 3a ed. 2000)
- [7] "Fisicanet". recopilación sobre la evolución del modelo atomico, http://www.fisicanet.com.ar/quimica/estructura_atmica/ap04_precipitados.php
- [8] (E. GAONA, Física de la Radiología y Seguridad Radiológica, Distribuidora y Editorial Mexicana S.A. DE C.V.) pp 42-45) 2006
- [9] (R. RESNICK, Conceptos de Relatividad y Teoría Cuántica, LIMUSA NORIEGA EDITORES, pp 155-165 2000)
- [10] Edward Uhler Condon and George Hiram Shortley, The Theory of Atomic Spectra, (Cambridge at the University Press, 1970).
- [11] Robert D. Cowan, The Theory of Atomic Structure and Specira (Univ. California., John C Slater, Quatnm ThwG of Atomic Stnietun, (Mc Graw-Hill Book)
- [12] (Hetch E., Óptica, Editorial Pearson. 3a ed. 2000)
- [13] Ortega Aaramburu X., Radiaciones Ionizantes (Utilización y Riesgos). Instituto de Tecniques Energetiques (INTE), 2a ed. (1996))
- [14] Faiz M, Khan Ph., Physics of Radiation Therapy. Lippincott Williams. 3th ed. (2003)
- [15] Cabrero Fraile, imagen radiológica principios físicos e instrumentación, Elsevier 1a ed. (1990)
- [16] National Research Council (U.S) Committee on Radiation Source Use and Replacement, Mational Academies Press, (2008)).
- [17] (G. BLASSE, B:C: Grabmaier. Luminescents Materials.Springer-Verlag, (1994).)
- [18] M. Fox. Optical properties of solids. Oxford University &Co LTD. 1970].
- [19]Shionoya S, Yen WM, Phosphor handbook. CRC Press, Ney York, (1999)]
- [20] J. C. Anderson, K. D. Leaver, et. al. Ciencia de los Materiales. Limusa Noriega editores, México (1998) 702 p.].

- [21] R. Sáez Puche, C. Cascales, P. Porcher y P. Maestro. Tierras raras: materiales avanzados. Anales de la Real Sociedad Española de Química, (2000).
- [22] Albani, J.R., Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy, Wiley-Blackwell (2007).
- [23] Sukwon Jung, Yun Chan Kang, Jung Hyeun Kim. Generation of phosphor particles for photoluminescence applications by spray pyrolysis. J Mater Sci. 42:9783-9794, (2007).D. W.
- [24] Abraham, M. M. Frank, and S. Guha, Applied Physics Letters 87, 252502, (2005).
- [25] A. Z. Moshfegh, H. V. Känel, S. C. Kashyap, M. Wuttig. Physics and Technology of thin Films. IWTF 2003. Proceedings of the International Workshop.
- [26] http://www.canalsocial.net/GER/ficha_GER.asp?id=6080&cat=fisica
- [27] PSE 449/PHYS 549 primavera de 2000
<http://www.uccs.edu/~tchriste/courses/PHYS549/549lectures/intro.html>
- [28] <http://www.textoscientificos.com/quimica/peliculas-finas>.
- [29] Luger, Peter (1980) (en inglés). Modern x-ray analysis on single crystals. Walter de Gruyter