



“CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS Y
POLVOS DE Al_2O_3 IMPURIFICADAS CON Tb Y Eu”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

EN LA ESPECIALIDAD DE

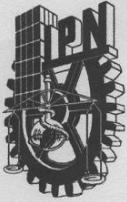
TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA

ANEIDA ENOÉ ESPARZA GARCÍA

DIRECTORES DE TESIS: DR. CIRO FALCONY
DR. MIGUEL ANGEL AGUILAR FRUTIS

MÉXICO D. F., MARZO DE 2003



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 11:00 horas del día 24 del mes de junio del 2003 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis de grado titulada:

“Crecimiento y caracterización de películas delgadas y polvos de Al₂O₃ impurificados con Tb y Eu”

Presentada por el alumno:

Esparza

Apellido paterno

García

materno

Aneida Enoé

nombre(s)

Con registro:

9	9	0	6	8	8
---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN TECNOLOGIA AVANZADA

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

LA COMISION REVISORA

El Director de Tesis

[Signature]
Dr. **Ciro Falcony Guardado**

El Coodirector de Tesis

[Signature]
Dr. **Miguel Angel Aguilar Frutis**

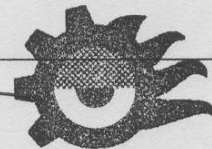
[Signature]
Dra. **Rocío Alejandra Muñoz Hernández**

[Signature]
Dr. **José Antonio Calderón Arenas**

[Signature]
Dr. **Carlos Vázquez López**

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

[Signature]
Dr. **José Antonio Díaz Góngora**



**CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA
DEL IPN**

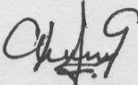


INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSTRADO E INVESTIGACION

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 27 del mes Noviembre del año 2003, el (la) que suscribe Aneida Enoé Esparza García alumno (a) del Programa de Posgrado en Tecnología Avanzada con número de registro 990688, adscrito a CICATA-IPN, Legaria, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Ciro Falcony, Dr. Miguel Frutis y cede los derechos del trabajo intitulado "Crecimiento y caracterización de películas delgadas y polvos de Al_2O_3 impurificadas con Tb y Eu" 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 del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección aneyda_e@yahoo.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Aneida Enoé Esparza García

Nombre y firma

Para Ury.....



Agradecimientos

Pretender agradecer en estas líneas a todas las personas que de una u otra manera me han brindado su apoyo para la realización de este trabajo de tesis sería tal vez una tarea un tanto difícil ya que me considero una persona afortunada que ha recibido el apoyo de muchísima gente, sin embargo quisiera hacer mención de algunos de ellos y para los que no se encuentren en estas líneas, debido a mi falta de memoria y que me han apoyado va mi más sincero agradecimiento también. Gracias mil.

Agradezco al Instituto Politécnico Nacional, al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo de investigación.

Agradezco el apoyo brindado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través del proyecto G37858-E cuyo responsable es el Dr. Ciro Falcony.

Quisiera agradecer en primer lugar al Dr. Ciro Falcony por su excelente dirección en este trabajo de tesis, no tengo palabras para expresarle mi gratitud por el apoyo ilimitado que me ha brindado desde hace varios años ya, encontré en él a un gran maestro, un ejemplo a seguir, a una gran persona tanto en el plano académico como en el personal, mil gracias por todas sus enseñanzas y sobre todo por su amistad.

Al Dr. Miguel Angel Aguilar Frutis por su dirección en este trabajo de tesis, por sus sugerencias, por su apoyo, sus valiosos comentarios, seguimiento en este trabajo y por su amistad.

A Manuel García por su muy valiosa ayuda en el crecimiento de las películas y polvos y en la caracterización óptica de los mismos, por el seguimiento en el desarrollo de este trabajo, por sus valiosos comentarios y sugerencias y por las discusiones en torno al trabajo de donde sin duda alguna surgieron valiosas ideas que me ayudaron a realizar este trabajo de tesis, así mismo le agradezco su amistad y compañerismo.

A los Doctores Carlos Vázquez, Antonio Calderón, Rocío Muñoz y José Luis Jiménez, integrantes del jurado, por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo de tesis, por su apoyo, comentarios y sugerencias.

A mis compañeros del laboratorio: Alejandro Morales, Roberto Tito, Rafael Martínez, Francisco Ramos, José Guzmán, Jorge Rosas, Rosario, Gabriela Reyna, José Chávez y de manera especial a Manuel García, Miguel Frutis, Milan Jergel y Jesús Araiza por todo su apoyo, su amistad y por todos los buenos momentos de convivencia que surgieron día a día en el laboratorio.

Al Sr. Juan García Coronel por su asistencia en aspectos técnicos relacionados con el acondicionamiento del sistema de depósito por Rocío Pirolítico.

A José de Jesús Araiza Ibarra por su amistad y compañerismo durante mi estancia en el doctorado, sin duda el apoyo que me brindó fue muy importante en todo momento.

Al Dr. Máximo López López por su apoyo, comentarios, sugerencias y por su amistad. Mil gracias por haber estado pendiente de mi en los momentos que más necesité.

A Marcela Guerrero por su asistencia en el laboratorio de química, por el apoyo brindado en las caracterizaciones por Difracción de Rayos-X y Transmisión en la región UV-Visible. Quisiera además agradecerle de manera muy especial todo el apoyo que me dio durante la realización de mi trabajo de tesis y que me sigue dando hasta ahora, mil gracias por tu amistad.

A José Guzmán y Ana Bertha Soto por el apoyo brindado en las mediciones de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y en la caracterización de Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS). A Rogelio Fragoso por su asistencia en las mediciones de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

A mis compañeros y amigos: Efraín Rojas, Luis Mariano Hernández, Maribel Ríos, Said Aranda, Cuauhtémoc Campuzano, Zacarías Rivera, Rubén Cordero, Omar Miranda y Dionisio Morales por su amistad, su apoyo en los momentos precisos y por los buenos momentos que compartimos en muchas ocasiones. Siempre serán mis grandes amigos.

A las secretarias Leticia Cardona, Rosemary Ovando, Mariana del Castillo, Diana García y Esther Vargas por su apoyo y amistad.

Y por último, pero no menos importante, deseo expresar mi más sentido agradecimiento a mi esposo, compañero y amigo Víctor H. Méndez, no me cabe la menor duda de que sin tu apoyo no me hubiera sido posible llegar hasta este punto, mil gracias por estar a mi lado, por tu comprensión, paciencia y confianza en todo momento.

A mi hijo Ury Russell quien con su llegada dio otro sentido a mi vida.

A mis papás Rubén Esparza y María Elena García, a mis hermanos Isvi Rubén, Abdiel Irad, Ileri Yazmín, a mis sobrinos Kaleb y Leonardo por todo el amor y apoyo incondicional que me han dado toda mi vida. Ustedes junto con mi esposo e hijo son ciertamente el eje que sostiene mi vida. Gracias de todo corazón.

A Dios por darme vida, salud, amor y por haberme permitido dar otro paso más en mi camino.



Resumen

Las propiedades luminiscentes del Al_2O_3 impurificado con Tb y Eu han sido investigadas para películas y polvos de este material. Las películas de Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ fueron crecidas mediante la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico usando acetilacetatos de aluminio, terbio y europio como materiales precursores y con una temperatura de depósito desde 400 a 600°C en intervalos de 50°C. Las características catodoluminiscentes y fotoluminiscentes a temperatura ambiente de las películas se estudiaron en función de parámetros del crecimiento tales como la temperatura del sustrato y la concentración de la impureza. La morfología superficial de las películas fue analizada mediante Microscopía de Fuerza Atómica y por medio de Difracción de Rayos-X se examinaron las características estructurales. La composición química se determinó empleando la Espectroscopía de Dispersión de Energía(EDS). Se utilizaron las técnicas de Elipsometría y Transmisión en la región UV-Visible para obtener información adicional acerca de los espesores y porcentaje de transmisión de las películas. En el caso de los polvos, estos fueron preparados mediante la técnica de coprecipitación usando nitrato de aluminio, fluoruro de terbio y cloruro de europio como materiales precursores y tratados térmicamente a temperaturas de 500, 700 y 900°C. La caracterización estructural de los polvos se llevó a cabo mediante el análisis por Difracción de Rayos-X, la caracterización morfológica se hizo con Microscopía Electrónica de Barrido y la Espectroscopía de Dispersión de Energía permitió analizar la composición química de los mismos. Por otro lado, las técnicas de Catodoluminiscencia y Fotoluminiscencia se emplearon para la caracterización óptica, las propiedades luminiscentes se estudiaron en función de la concentración de impureza y en función de la temperatura de recocido de los polvos. Los resultados obtenidos para ambos se resumen a continuación.

Películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$

Las películas de óxido de aluminio intrínsecas e impurificadas con terbio o europio presentaron amorficidad para todo el rango de temperaturas estudiadas y una alta transparencia en la región UV-Visible (una transmisión mayor al 87% fue obtenido tanto para las películas impurificadas con Tb como aquellas impurificadas con Eu). Por otro lado las mediciones de Microscopía de Fuerza Atómica mostraron que la superficie de las películas es en general plana, valores bajos de rugosidad promedio fueron obtenidos (del

orden de 14Å para las películas impurificadas con Tb y de 4Å para las impurificadas con Eu).

La luminiscencia de las películas impurificadas con Tb o Eu presentó características espectrales típicas de transiciones radiativas entre los niveles de energía electrónicos asociados con los estados ionizados 3+ de estos iones. En particular, los espectros de catodoluminiscencia y fotoluminiscencia de las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ mostraron cuatro picos bien definidos, centrados en 490, 547.5, 590 y 622.5nm, los cuales están asociados a transiciones entre los niveles de energía electrónicos $^5\text{D}_4$ a $^7\text{F}_6$, $^7\text{F}_5$, $^7\text{F}_4$ y $^7\text{F}_3$ del Tb^{3+} . El pico luminiscente de mayor intensidad fue el asociado con la transición $^5\text{D}_4$ a $^7\text{F}_5$ y se encuentra centrado en 547.5nm, por lo que la emisión de luz de este tipo de películas es de color verde predominantemente. La luminiscencia de estas películas presentó un máximo para una concentración de porcentaje atómico de terbio igual a 0.1, correspondiendo a una concentración del 5% de Tb introducido en la solución química de partida y para concentraciones mayores que ésta la emisión disminuyó observándose un fenómeno de extinción de la emisión o fenómeno de “quenching”. Las temperaturas de depósito a las que se obtuvo un máximo en la luminiscencia fueron 500°C para CL y 450°C para PL. Los espectros de CL y PL de las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ presentaron 5 picos centrados en 535, 590, 612.5, 650 y 697.5nm, los cuales corresponden a transiciones radiativas dentro de los niveles del ion de europio, en particular a aquellos niveles asociados con las transiciones $^5\text{D}_1$ a $^7\text{F}_1$, y $^5\text{D}_0$ a $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$, $^7\text{F}_3$ y $^7\text{F}_4$. La emisión de luz de estas películas fue de color rojo, el pico de mayor intensidad se encuentra centrado en 612.5nm y corresponde a una transición entre los niveles $^5\text{D}_0$ a $^7\text{F}_2$. La emisión óptima de luminiscencia fue alcanzada con una concentración del 5% de Eu introducida en la solución química de partida (0.1 a/o) y un fenómeno de aniquilación o “quenching” para concentraciones mayores fue observado también; 450°C fue la temperatura de depósito a la que se obtuvo una luminiscencia máxima en el caso de PL y para CL fue 500 C.

Polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$

Los patrones de Difracción de Rayos-X de los polvos mostraron que los polvos de Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ son amorfos para las tres temperaturas de recocido que fueron estudiadas. Se observó sin embargo un pico ancho que tiende a reducirse a medida que se aumenta la temperatura de recocido, indicando que podría estarse dando lugar a algún grado de ordenamiento del material sin llegar a la cristalización total. En el caso del $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$, a medida que se aumenta la temperatura de recocido el material va cristalizando, obteniéndose a 900°C picos asociados con la fase corindón (α -Alumina) y algunos otros asociados con las fases TbOF y $\text{Tb}_3\text{Al}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$, siendo la fase corindón y la del fuorato de terbio las predominantes.

Los resultados de la Espectroscopía de Dispersión de Energía mostraron que en general el valor de la razón de (O/Al) es mayor que el valor que debe obtenerse para el

óxido de aluminio estequiométrico (1.5), lo que podría indicar un material de baja densidad o un material poroso.

El análisis de la morfología de los polvos realizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido mostró que existe una gran variedad en cuanto a la forma y el tamaño de las partículas y que estas características son debidas al procedimiento manual de molido implementado para la obtención de los polvos. En el caso de los polvos impurificados con Tb fue posible identificar además la formación de algunos cristales pequeños a la temperatura de recocido más alta.

Las emisiones tanto catodoluminiscente como fotoluminiscente exhibieron características espectrales típicas de transiciones radiativas entre los niveles de energía electrónicos del Tb^{3+} y del Eu^{3+} , al igual que en las películas. En particular, para los polvos de óxido de aluminio impurificados con Tb se obtuvieron picos asociados con las transiciones entre los niveles 5D_3 a 7F_5 y 7F_4 , 5D_4 a 7F_6 , 7F_5 , 7F_4 y 7F_3 del ion de terbio. En este caso la máxima emisión de catodoluminiscencia fue alcanzada a una temperatura de recocido de $900^\circ C$ y la concentración de Tb a la que se obtuvo la mayor emisión fue 10% de Tb introducido en la mezcla de partida. La emisión máxima fotoluminiscente de estos mismos polvos se encontró alrededor del 15% de Tb presente en la mezcla de partida y para una temperatura de recocido de $700^\circ C$. En cuanto a las características de CL y PL de los polvos impurificados con Eu, los espectros mostraron picos asociados con transiciones entre los niveles 5D_1 a 7F_1 y 5D_0 a 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 y 7F_4 del ion de europio, la mayor emisión de luminiscencia tanto para CL como para PL se obtuvo con un 10% de Eu introducido en la mezcla de partida y a una temperatura de recocido de $900^\circ C$ para CL y $700^\circ C$ para PL.

Cabe mencionar que los resultados originales que surgieron de la presente investigación han dado lugar a 3 publicaciones de carácter internacional y dos de carácter nacional, cuyas referencias se citan al final de la tesis, además de presentaciones de trabajos en diversos congresos de carácter nacional. Esta investigación pretende aportar una contribución al estudio de los materiales luminiscentes, especialmente en el área de la luminiscencia aplicada a la industria de los despliegues visuales de pantallas planas y a los dispositivos electroluminiscentes.



Abstract

Luminescent properties from Tb- or Eu-doped Al_2O_3 thin films and powders have been investigated. Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films were grown by Ultrasonic Spray Pyrolysis technique using terbium, europium and aluminum acetylacetonates as precursors within 400 to 600°C deposition temperature range in steps of 50°C. Room temperature cathodoluminescent and photoluminescent characteristics of the films were studied as a function of deposition parameters such as substrate temperature and impurity concentration. Surface morphology of the films were observed by Atomic Force Microscopy technique and the structural characteristics were analyzed with X-Ray Diffraction. Chemical composition was measured using Energy Dispersive Spectroscopy. Additional information related to the thickness and transmission percentage of the films was obtained through Ellipsometry and Transmission Spectroscopy in the UV-Visible region of the electromagnetic spectra. The powders were made by coprecipitation technique using aluminum nitrate, terbium fluoride and europium chloride as precursors at annealing temperatures of 500, 700 and 900°C. The structural characterization of the powders was carried out with the analysis of X-Ray Diffraction measurements and Energy Dispersive Spectroscopy allowed the analysis of powders chemical composition. On the other hand, Cathodoluminescence and Photoluminescence techniques were employed on the optical characterization, the luminescent properties of the powders were studied as a function of dopant concentration and as a function of annealing temperature. The results obtained for powders and thin films are cited below.

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films

Intrinsic, Tb- or Eu-doped aluminum oxide thin films were amorphous in the range of temperatures studied they also showed very high transparency in the UV-Visible region (a percent transmission above 87% was obtained for Tb-doped aluminum oxide thin films as well as Eu-doped). On the other hand, Atomic Force Microscopy measurements showed that the surface of the films had low roughness values (around 14Å for Tb-doped films and 4Å for Eu-doped films).

The luminescence of Tb- or Eu-doped thin films exhibited spectral characteristics typical of radiative transitions between electronic energy states associated to the 3+ ionized states of these ions. In particular, cathodoluminescence and photoluminescence spectra from $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ thin films showed four well defined peaks, located at 490, 547.5, 590 and 622.5nm that are associated with interlevel transitions between electronic energy levels of

Tb³⁺ (⁵D₄ to ⁷F₆, ⁷F₅, ⁷F₄ y ⁷F₃). The luminescent peak of highest intensity was associated to the ⁵D₄ to ⁷F₅ transition and is located at 547.5nm, because of this, the emission from these films is mainly green. The emission intensity showed a maximum at 0.1 Tb atomic concentration corresponding to 5% Tb concentration in the spraying solution, at higher dopant concentrations a quenching phenomena was observed. A maximum in the luminescence emission was obtained at 500°C deposition temperature for CL and 450°C for PL. The Al₂O₃:Eu cathodoluminescence and photoluminescence spectra exhibited five peaks centered at 535, 590, 612.5, 650 and 697.5nm that are associated to radiative transitions among the Eu levels, specifically to those associated to the transitions ⁵D₁ to ⁷F₁, and ⁵D₀ to ⁷F₁, ⁷F₂, ⁷F₃ and ⁷F₄. These films showed a dominant red light emission, the highest intensity peak was centered at 612.5nm and is related to the ⁵D₀ a ⁷F₂ interlevel transition. Optimum luminescence emission was reached at 5% Eu concentration in the spraying solution (0.1 a/o), a quenching phenomena was also observed at higher concentrations; 450°C was the deposition temperature at which a maximum in the luminescence emission was reached for PL and in the case of CL the deposition temperature was 500°C.

Al₂O₃:Tb and Al₂O₃:Eu powders

X-ray diffraction patterns from the powders showed that Al₂O₃ and Al₂O₃:Eu powders are amorphous for the three annealing temperature studied. However, a broad peak that tend to be reduced as the annealing temperature is raised, was observed, indicating that some ordering degree could be taking place at the highest annealing temperature used, without getting to a total crystallization. In the case of Al₂O₃:Tb powders it was observed that as long as the annealing temperature is increased a crystallization process in the material begin, at 900°C annealing temperature we were able to observe diffraction peaks associated to the corundum phase (α -Alumina) and some other peaks related to TbOF and Tb₃Al₂Al₃O₁₂ phases, being the corundum and terbium fluorate phases the dominant ones.

Energy Dispersive Spectroscopy results showed that (O/Al) ratio is higher, in general, than the value that has to be obtained for stequiometric aluminum oxide (1.5), which is an indicative of low density or porous material.

The analysis of surface morphology of the powders was carried out by Scanning Electron Microscopy, the results showed that there is a great variety in the size and shape of the particles due to the manual milling procedure employed to obtain the powders. Besides, in the case of Tb-doped powders it was possible to identify small crystals present at the highest annealing temperature.

Cathodoluminescent and photoluminescent emissions exhibited spectral characteristics typical of radiative transitions among the Tb³⁺ and Eu³⁺ electronic energy levels as in the thin film case. For Tb-doped powders the luminescent peaks obtained were associated to transitions between electronic energy levels of Tb³⁺ (⁵D₃ to ⁷F₅ and ⁷F₄, ⁵D₄

to 7F_6 , 7F_5 , 7F_4 and 7F_3). In this case, the maximum cathodoluminescence emission was reached at 900°C annealing temperature and 10% terbium concentration introduced in the start mixture was the concentration at which we obtain the highest emission. On the other hand, the maximum photoluminescence emission was obtained with 15% terbium concentration in the start mixture and 700°C annealing temperature. With respect to the CL and PL characteristics of Eu-doped aluminum oxide powders, the spectra showed luminescent peaks related to transitions between the levels 5D_1 to 7F_1 and 5D_0 to 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 and 7F_4 of europium ion, most of the cathodoluminescence as well as photoluminescence emission was obtained with 10% Eu introduced in the start mixture and for an annealing temperature of 900°C for CL and 700°C for PL.

It is worth to mention that the original results obtained from the current research have gave as a result the publication of 3 articles of international character and 2 of national character, whose references are cited at the end of the thesis, as well as presentations on several national meetings. This research attempt to give a contribution to the study of luminescent materials, especially to the area of luminescence applied to electroluminescent devices and flat pannel display industry.

Contenido



Resumen	IV
Abstract	VII
Glosario	XIV
Lista de Figuras	XXI
Lista de Tablas	XXVIII
Capítulo 1. Introducción	1
Antecedentes	3
Justificación	4
Objetivo	4
Capítulo 2. Aspectos Teóricos	6
2.1 Microscopía Electrónica de Barrido	7
2.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	8
2.2.1 Interacción Punta-Muestra	9
2.2.2 Parámetros de medición importantes	10
2.3 Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)	11
2.3.1 Origen de la señal de rayos-X	12
2.3.2 Detección y procesamiento de la señal de rayos-X	13
2.3.3 Análisis cuantitativo de EDS	14
2.4 Difracción de rayos-X	16
2.4.1 Métodos de difracción	18
2.5 Fotoluminiscencia	20
2.5.1 Introducción	20

2.5.2 <i>Clasificación de la fotoluminiscencia en los sólidos</i>	21
2.5.3 <i>Características de la luminiscencia de centros localizados</i>	25
2.5.4 <i>Luminiscencia extrínseca de tipo localizado</i>	27
2.6 Catodoluminiscencia	34
2.6.1 <i>Aspectos fundamentales</i>	35
2.6.2 <i>Procesos de luminiscencia en los sólidos</i>	38
2.6.3 <i>Generación de la catodoluminiscencia</i>	39
2.7 Elipsometría	42
2.7.1 <i>Los ángulos elipsométricos Delta y Psi $\{\Delta, \Psi\}$</i>	42
2.8 Transmisión en la región UV-Visible	47
Capítulo 3. Detalles Experimentales	51
3.1 Depósito por Rocío Piroclítico	52
3.2 Depósito de las películas	55
3.3 Preparación de polvos	58
3.4 Técnicas de Caracterización	59
3.4.1 <i>Fotoluminiscencia</i>	59
3.4.2 <i>Catodoluminiscencia</i>	61
3.4.3 <i>Difracción de rayos-x</i>	62
3.4.4 <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	62
3.4.5 <i>Microscopía de fuerza atómica (AFM)</i>	63
3.4.6 <i>Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)</i>	63
3.4.7 <i>Espectroscopía de transmisión en la región ultravioleta-visible</i>	63
3.4.8 <i>Elipsometría</i>	64
Capítulo 4. Resultados Experimentales y Discusión	65
4.1 Películas de Al₂O₃	66
4.1.1 <i>Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)</i>	66

4.1.2 <i>Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)</i>	66
4.1.3 <i>Difracción de rayos-X</i>	68
4.1.4 <i>Catodoluminiscencia y Fotoluminiscencia</i>	69
4.2 Películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$	72
4.2.1 <i>Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)</i>	72
4.2.2 <i>Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)</i>	72
4.2.3 <i>Difracción de Rayos-X</i>	75
4.2.4 <i>Catodoluminiscencia y Fotoluminiscencia</i>	76
4.2.5 <i>Espectroscopía de Transmisión en la región UV-Visible y Elipsometría</i>	79
4.3 Películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$	81
4.3.1 <i>Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)</i>	81
4.3.2 <i>Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)</i>	81
4.3.3 <i>Difracción de Rayos-X</i>	83
4.3.4 <i>Catodoluminiscencia y Fotoluminiscencia</i>	84
4.3.5 <i>Espectroscopía de Transmisión en la región UV-Visible y Elipsometría</i>	88
4.4 Polvos de Al_2O_3	90
4.4.1 <i>Difracción de Rayos-X y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i>	90
4.4.2 <i>Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)</i>	92
4.4.3 <i>Catodoluminiscencia y Fotoluminiscencia</i>	93
4.5 Polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$	95
4.5.1 <i>Difracción de Rayos-X y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i>	95
4.5.2 <i>Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)</i>	98
4.5.3 <i>Catodoluminiscencia y Fotoluminiscencia</i>	99
4.6 Polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$	103
4.6.1 <i>Difracción de Rayos-X y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i>	103
4.6.2 <i>Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)</i>	106
4.6.3 <i>Catodoluminiscencia y Fotoluminiscencia</i>	107

	Contenido
Capítulo 5. Conclusiones	111
5.1 Películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$	111
5.2 Polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$	113
Capítulo 6. Trabajo a Futuro	115
REFERENCIAS	117
Publicaciones originadas por este trabajo de tesis	122



Glosario

Absortividad o Absorbancia

Capacidad de un material de absorber una fracción de la radiación que incide sobre él.

Acetilacetatos

Compuestos de tipo organometálico cuya fórmula general se expresa como $M^x(C_5H_7O_2)_x$ donde M representa al ión metálico y x su valencia. Este tipo de compuestos se usan frecuentemente como materiales fuente para el depósito de películas delgadas por la técnica de Rocío Pirolítica.

Activador

Defecto estructural o ión de distinta especie a los componentes de la matriz que propicia o genera la emisión de radiación, principalmente visible, después de una excitación previa.

Catodoluminiscencia

Fenómeno de emisión de luz a partir de un material que ha sido sometido a un bombardeo con un haz de electrones (rayos catódicos). Este fenómeno es ampliamente usado en los modernos dispositivos basados en tubos de rayos catódicos, tales como osciloscopios, monitores de computadoras, microscopios electrónicos, pantallas de televisión, etc.

Centros de Recombinación y Trampas

Al excitar de alguna manera a un material luminiscente, los portadores de carga producidos (electrones y huecos) pueden ser atrapados en determinados sitios o niveles electrónicos por un cierto tiempo. Si después de la captura de un portador de determinado tipo (electrón o hueco), la probabilidad de re-excitación es mayor que la captura de un portador de tipo opuesto entonces el sitio es una trampa. Si por el contrario, la captura de un portador de un tipo es seguida por la captura de un portador del tipo opuesto entonces el sitio es predominantemente un centro de recombinación. (En el centro de recombinación se “aniquilan” el electrón y el hueco dando origen a la emisión de un fotón). En otras palabras, para una trampa, la sección transversal de captura de un tipo de portador es mucho mayor que aquella para el tipo opuesto, mientras que un centro de recombinación tiene una sección transversal de captura grande para ambos tipos de portadores.

Ciencia de Materiales

Disciplina científica íntimamente relacionada con la investigación, que tiene por objetivo el conocimiento básico de la estructura interna, las propiedades y el procesamiento de los materiales.

Coactivador

Ion que se incorpora a un material luminiscente con el objeto de mejorar el rendimiento de la emisión de luz. El coactivador generalmente cumple la misión de compensador de carga, para alcanzar la neutralidad eléctrica del material luminiscente. Además, puede también absorber energía, la cual transfiere al activador el que generalmente la disipa en forma de transiciones radiativas (emisión de fotones, más que de fonones).

Composición Elemental

Esta se refiere a la cantidad relativa entre los elementos que constituyen un determinado compuesto químico. Por ejemplo en el Al_2O_3 , la composición es de dos átomos de aluminio y tres átomos de oxígeno, o bien, un 40% de aluminio y un 60% de oxígeno.

Compuesto organometálico

Aquel compuesto químico formado por una parte orgánica (radical carbonado) y un metal. Como ejemplos tenemos a los β -diquetonatos y a los pentanedionatos o acetilacetatos que se emplean como materiales de partida para el depósito de películas por diversas técnicas, entre ellas el Rocío Pirolítico.

Diagrama de Coordenada Configuracional

En el proceso luminiscente, diagrama donde se muestran las curvas de energía potencial de un centro absorbente como función de una coordenada configuracional (la cual generalmente representa la distancia entre el centro luminiscente y algún ion vecino, la cual varía debido a los modos de vibración del centro considerado)

Difracción de Rayos-X

Dispersión o interferencia constructiva de fotones de rayos-X debida a la estructura cristalina de un material. Con ayuda de la Ley de Bragg se obtiene la información estructural disponible en este fenómeno del material bajo estudio.

Difractograma

Espectro que se obtiene mediante un difractómetro y que resulta de la difracción de rayos-X al incidir éstos sobre un material. A partir de este espectro es posible obtener información sobre la estructura cristalina de los materiales.

Difractómetro

Aparato de barrido electromecánico empleado para obtener un patrón de difracción de rayos-X de un determinado material.

Electrón

Partícula subatómica de carga negativa, se localiza en orbitales alrededor del núcleo atómico de carga positiva.

Elipsometría

Es una técnica que permite medir en forma precisa y confiable el índice de refracción y el espesor de una película delgada transparente depositada sobre un sustrato sólido. Dicha técnica se basa en medidas de los cambios de polarización que experimenta un haz de luz elípticamente polarizado al reflejarse sobre una superficie. En condiciones óptimas de

limpieza de la superficie reflejante es posible determinar las constantes ópticas del material bajo estudio.

Espectro de Excitación

Gráfica que muestra la dependencia entre la intensidad relativa de la emisión de luz de un material luminiscente como función de la longitud de onda de excitación. En algunos casos, la información proporcionada por un espectro de excitación es semejante a aquella proporcionada por el espectro de absorción.

Espectro de Emisión

Una vez que un material luminiscente ha sido excitado de alguna manera, se observa luz proveniente de la relajación del material. A la gráfica de la intensidad de la luz emitida en función de las longitudes de onda de dicha luz se le conoce como espectro de emisión.

Estado Base

Estado cuántico de más baja energía.

Estado Excitado

Cuando un material luminiscente absorbe energía de algún tipo, se observa que algunos electrones sufren transiciones a niveles energéticos superiores al nivel fundamental (estado base), al conjunto de dichos niveles de mayor energía se le llama estado excitado.

Estructura cristalina

Disposición de los elementos constitutivos de un material que en general, se acomodan mediante un patrón regular y repetitivo.

Fluorescencia

Proceso que sigue al de la absorción de la radiación u otra forma de energía, por un material y que consiste en la emisión de luz dentro de los límites de 10^{-8} segundos después de quitar a la fuente de excitación.

Fonón

La energía de vibración mecánica de una red cristalina está cuantizada. En este caso, al “cuanto” (quantum) de dicha energía se le llama fonón en analogía al fotón de las ondas electromagnéticas. Las ondas elásticas en los cristales constituidas de fonones. Las vibraciones térmicas en los cristales son fonones térmicamente excitados.

Fosforescencia

Proceso de absorción de energía por un material luminiscente y la subsecuente emisión de la luz que persiste más allá de 10^{-8} segundos, minutos o aún horas, después de cesar la excitación.

Fósforo

Material luminiscente, generalmente constituido por una red cristalina o amorfa (matriz) y una o varias impurezas (activadores y coactivadores de la luminiscencia). Algunos ejemplos son $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$, donde el óxido de aluminio es la matriz y el ion terbio es el

activador; $ZrO_2:Mn,Cl$, aquí la matriz es el óxido de circonio y el manganeso es el activador y el cloro es el coactivador.

Fotoluminiscencia

Fenómeno posterior al de la absorción de fotones (ultravioleta, rayos-X, visible, etc.) por un material y que consiste en la emisión de luz de longitudes de onda mayores respecto a aquellas de la radiación absorbida.

Fotón

Cuanto o quantum de radiación electromagnética con una determinada longitud de onda. Dependiendo de su energía pueden corresponder a radiaciones ultravioleta, rayos-X, visible, etc.

Impurezas

Defectos cristalinos nativos o átomos o cúmulos de éstos que se incorporan intencionalmente o no a una determinada red y que pueden modificar sus características originales.

Indices de Miller

Conjunto de números enteros que se emplea para caracterizar a un plano cristalino.

Índice de Refracción

Relación entre el valor de la velocidad de la luz en el vacío y su valor en otro medio de interés. El valor de este índice puede dar información sobre la densidad y en determinadas circunstancias, la composición de un material.

Ion

Especie química con carga, debida a la adición o remoción de uno o más electrones a un átomo neutral.

Luminiscencia

Emisión de radiación electromagnética, generalmente en la porción cercana ultravioleta, visible y cercana infrarrojo del espectro, a partir de un fósforo que ha sido excitado previamente de alguna manera.

Luz

Radiación electromagnética en la región visible del espectro electromagnético. La longitud de onda de esta radiación se encuentra aproximadamente entre los 400nm y los 700nm. Esta es la radiación detectada por el ojo humano.

Matriz

Es la red (cristalina o no) que aloja a los activadores y coactivadores de la luminiscencia. Por ejemplo, en el $Al_2O_3:Tb$, el óxido de aluminio es la matriz.

No cristalino o Amorfo

Arreglo de átomos que carecen de orden de largo alcance.

Números Cuánticos

Conjunto de cuatro números cuánticos necesarios para caracterizar cada electrón en un átomo. Estos son el número cuántico principal n , el número cuántico secundario l , el número cuántico magnético m , y el número cuántico de espín m_s .

Películas

Una película es un material preparado en forma de una capa de relativamente escaso espesor. Por el valor de su espesor las películas se clasifican en delgadas y gruesas. No existe un valor del espesor perfectamente definido para esta clasificación. Sin embargo, películas con espesores mayores a 10 micras son consideradas como gruesas y menores a este valor como películas delgadas. Aún más, hay quien considera que películas delgadas son aquellas cuyo espesor es menor a 1 micra. En este punto no hay consenso. En numerosos casos, cuando un material se prepara en forma de película presenta ventajas respecto del mismo material preparado en volumen. Entre las principales se encuentran: ahorro de material, ahorro de espacio y de energía para la activación de sus propiedades. Todo lo anterior se pone de manifiesto principalmente, cuando se fabrican dispositivos electrónicos (en forma de películas) constituidos de resistores, capacitores, inductores, conductores, aislantes, transistores, circuitos electrónicos integrados, contactos eléctricos transparentes, superconductores, estructuras electroluminiscentes, etc. En la actualidad, es evidente una tendencia hacia la miniaturización de los dispositivos y aparatos electrónicos, precisamente con el fin de lograr la optimización de la cantidad de materiales empleados, de espacio físico ocupado (y de su peso) y de las energías de operación ya mencionadas anteriormente.

Además, las películas hallan abundante aplicación donde se requiere modificar una superficie con un propósito definido. Se citan entre muchos otros, algunos ejemplos: *i) recubrimientos duros superficiales*, éstos se usan en la protección de determinados materiales (metales generalmente) en contra del impacto, el desgaste por la fricción, la corrosión ambiental a temperatura ambiente y a temperaturas altas, etc. Algunos materiales usados con este propósito son: cuasidiamante, nitruro de boro, óxido de zirconio, nitruro de titanio, óxido de aluminio, carburo de silicio, nitruro de aluminio, nitruro de silicio, nitruro de carbono, etc. *ii) películas selectoras de radiación*, éstas se usan principalmente sobre determinados vidrios (parabrisas de automóviles, ventanas de casas habitación y edificios) con el fin de impedir el paso de radiaciones (principalmente radiación infrarroja proveniente del Sol) que dañen los interiores de los inmuebles citados y que además, contribuyan a regular el clima de estos interiores y le den un aspecto agradable a la vista a dichos vidrio (en la actualidad existen ya edificios con ventanales con una apariencia “plateada” en varios colores). Los principales materiales utilizados con este propósito son óxidos de hierro, cobalto, cromo, níquel, manganeso, etc. y combinaciones de ellos; *iii) recubrimientos con metales preciosos*, éstos se usan generalmente para recubrir joyas e instrumental para cirugía en la medicina. Los materiales más empleados son oro, plata, platino, aluminio, etc.

En algunos casos, se considera que las propiedades de una película son completamente diferentes de aquellas del material en volumen, particularmente si el valor del espesor de la película es muy pequeño, del orden de unas decenas de Angstroms (Å). Esto se debe a que en este caso una película se puede comparar a la superficie de un material en volumen.

Aquí conviene recordar que un átomo en el interior de un material en volumen posee diferentes características que uno de su superficie, ya que el átomo en el interior generalmente tiene todos sus enlaces satisfechos debido a que está completamente rodeado de átomos semejantes, mientras que uno de la superficie está parcialmente rodeado de átomos y en contacto con el ambiente (“vacío”, aire) y seguramente con enlaces sueltos. Esto hace que posean diferencias y que un material en volumen no tenga las mismas características que uno en forma de película. Tan es así que esto dio origen a una rama de la Física, la Física de Superficies.

Pirólisis

En general se refiere a una reacción química asistida térmicamente.

Pirosol

Rocío Pirolítico, donde la atomización de la solución se realiza mediante un generador ultrasónico.

Principio de exclusión de Pauli

Establece que ningún par de electrones puede tener los cuatro números cuánticos iguales.

Rocío Pirolítico

Es una técnica de depósito de materiales en forma de películas (gruesas y delgadas) y polvos finamente granulados. Este proceso consiste en la formación de un haz de gotas finas (atomización) a partir de una determinada solución líquida, las cuales se transportan (mediante un gas de arrastre) y se hacen incidir sobre un substrato caliente en donde los constituyentes de la solución reaccionan químicamente para formar una película sólida (o un polvo). Los reactivos químicos y solventes se eligen de forma tal que los componentes no deseados en el producto final se volatilicen a la temperatura de depósito.

La generación del haz de gotas finas se efectúa o por medios ultrasónicos o neumáticos. Hasta donde se tiene noticia, esta técnica se empezó a usar desde 1910 en los Estados Unidos, cuando se prepararon películas de óxido de estaño. A partir de los años sesenta se ha usado profusamente en el depósito de materiales de muy diversa índole.

Entre las numerosas técnicas de depósito de películas, la técnica de Rocío Pirolítico presenta ventajas que la hacen atractiva. Entre las principales se pueden citar: facilidad de manejo, posibilidad de depósito sobre áreas grandes, economía, ya que prescinde de los costosos sistemas para producir vacío que se usan en otras técnicas, escalabilidad a niveles industriales a costos razonables, posibilidad de depósito de películas sobre substratos de forma variada (no plana), versatilidad para producir diversos tipos de materiales tales como metales, óxidos, sulfuros, selenuros, etc.

Sal inorgánica

Sustancia libre de carbono y generalmente formada por un ion metálico y uno no metálico: las sales de este tipo más comunes son los cloruros, fluoruros, nitratos, yoduros, etc. Frecuentemente empleados como materiales fuente para formar soluciones precursoras en el depósito de películas por diversos procesos, principalmente por Rocío Pirolítico.

Soluto

Sustancia que se disuelve en un determinado solvente para formar una solución.

Solvente

Sustancia en la cual se disuelve un soluto con el fin de formar una solución.

Transición radiativa

Transición electrónica entre un nivel excitado y el estado base de un determinado átomo, mediante la cual se produce la emisión de un fotón con una energía equivalente a la diferencia entre los niveles electrónicos mencionados.

Valencia electrónica

Número de electrones de las capas más externas de un átomo que se involucran en el enlace químico con otros átomos de la misma o diferente especie.





Lista de Figuras

Figura 2-1	Formación de la imagen en un microscopio electrónico de barrido. FA, apertura final; SD, detector de electrones de estado sólido; E-T, detector de electrones de Everhart-Thornley; PM fotomultiplicador; S, centellador; W. DE; detector de Dispersión de Energía de rayos-X y/o longitud de onda; CRT, tubo de rayos catódicos; SCS, señal de corriente de la muestra.	8
Figura 2-2	Esquema del arreglo experimental del microscopio por fuerza atómica.	9
Figura 2-3	Curva de fuerza interatómica contra distancia punta-muestra.	10
Figura 2-4	El origen de los rayos-X de acuerdo al modelo de Bohr del átomo.	12
Figura 2-5	Deducción de la ecuación de Bragg $2d\sin\theta=n\lambda$; d es la separación o espaciado entre los planos atómicos paralelos y $2\pi n$ es la diferencia de fase entre reflexiones producidas en planos sucesivos. Los planos reflectores son independientes de los planos superficiales que limitan una muestra en particular.	17
Figura 2-6	Características esenciales de un espectrómetro de rayos-X.	18
Figura 2-7	Niveles de energía de centros localizados y las transiciones de luminiscencia. No se muestran las posiciones relativas de los niveles con respecto a las bandas.	24
Figura 2-8	Modelo de la Coordenada Configuracional de un centro localizado.	26
Figura 2-9	Diagrama esquemático de los niveles de energía del Eu^{2+} como función de la magnitud del campo cristalino Δ .	29

Figura 2-10	Niveles de energía de Eu^{3+} y Tb^{3+} en LaCl_3 .	31
Figura 2-11	Espectro de emisión de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ a temperatura ambiente.	32
Figura 2-12	Espectro de emisión de $\text{Na}(\text{Lu},\text{Eu})\text{O}_2$ a temperatura ambiente.	33
Figura 2-13	Espectro de emisión de Tb^{3+} en el vidrio $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ a temperatura ambiente.	34
Figura 2-14	Esquema de la interacción electrón-sólido en donde se representan trayectorias aleatorias de electrones individuales, un volumen de excitación con forma de pera es resultado de la dispersión múltiple y de la difusión y la emisión de electrones retrodispersados (BSE), electrones secundarios (SE) y fotones (CL).	36
Figura 2-15	Distribución de energía de los electrones secundarios detectados frente a un cristal.	37
Figura 2-16	Un haz de luz reflejado por una superficie, el plano de incidencia contiene el haz entrante y el saliente así como la normal a la superficie.	43
Figura 2-17	Transición entre dos valles directos en la que se conserva el momento.	49
Figura 3-1	Equipo utilizado para el depósito de películas por la técnica de Rocío Pirofítico.	53
Figura 3-2	Esquemas de varias reacciones para el depósito en el proceso pirolítico.	54
Figura 3-3	Diagrama óptico del sistema de caracterización de fotoluminiscencia.	60
Figura 3-4	Diagrama óptico del sistema de caracterización de catodoluminiscencia.	62

Figura 4-1	Micrografía de fuerza atómica de una película de Al_2O_3 depositada sobre un sustrato de silicio a una temperatura de 600°C .	67
Figura 4-2	Patrón de difracción de rayos-X de una película de óxido de aluminio crecida por la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico sobre un sustrato de silicio.	68
Figura 4-3	Espectro de emisión de catodoluminiscencia de una película de Al_2O_3 .	70
Figura 4-4	Espectro de emisión fotoluminiscente para la película de Al_2O_3 tomado a temperatura ambiente.	71
Figura 4-5	Imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) de películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ depositadas sobre sustratos de silicio a diferentes temperaturas de depósito, a) $T_s=400^\circ\text{C}$, b) $T_s=500^\circ\text{C}$ y c) $T_s=600^\circ\text{C}$.	73
Figura 4-6	Rugosidad promedio medida mediante la técnica de AFM en películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ depositadas con diferentes temperaturas de depósito.	74
Figura 4-7	Patrón de difracción de rayos-X para una película de Al_2O_3 impurificada con terbio y depositada a 600°C .	75
Figura 4-8	Emisión catodoluminiscente de películas de óxido de aluminio impurificadas con Tb. La emisión de luz de estas películas muestra los picos característicos asociados con transiciones radiativas entre los niveles de energía electrónicos del Tb.	77
Figura 4-9	Espectro de a)excitación y de b)emisión de fotoluminiscencia tomado a temperatura ambiente para películas de óxido de aluminio impurificadas con Tb. Los picos de la emisión luminiscente están asociados con transiciones radiativas entre los niveles de energía electrónicos del Tb.	77

- Figura 4-10 La intensidad de la emisión del pico principal (547.5nm) es graficada como función de a) la concentración de Tb para muestras depositadas a 600°C y b) la temperatura de depósito para muestras con un 5% de Tb introducido en la solución química de partida, para mediciones de catodoluminiscencia y fotoluminiscencia. Tanto en CL como en PL la intensidad de la luminiscencia decae drásticamente para concentraciones de Tb por arriba del 5%, mientras que respecto a la temperatura del sustrato, la emisión de luminiscencia óptima se da a 500°C para CL y a 450°C para PL, respectivamente. 79
- Figura 4-11 Espectro de transmisión típico en la región UV-Visible para una película de Al₂O₃:Tb depositada a 600°C. 80
- Figura 4-12 Imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) de películas de Al₂O₃:Eu depositadas sobre sustratos de silicio a diferentes temperaturas de depósito, a) T_s=400°C, b) T_s=500°C y c) T_s=600°C. 82
- Figura 4-13 Rugosidad promedio medida mediante la técnica de AFM en películas de Al₂O₃:Eu depositadas a diferentes temperaturas de depósito. 83
- Figura 4-14 Patrón de difracción de rayos-X para una película de Al₂O₃ impurificada con europio y depositada a 600°C. 84
- Figura 4-15 Emisión catodoluminiscente de películas de óxido de aluminio impurificadas con Eu. La emisión de luz de estas películas muestra los picos característicos asociados con transiciones radiativas entre los niveles de energía electrónicos del Eu. 85
- Figura 4-16 Espectro de a)excitación y b)emisión de fotoluminiscencia tomado a temperatura ambiente para películas de óxido de aluminio impurificadas con Eu. Los picos de emisión luminiscente están asociados con transiciones radiativas entre los niveles de energía electrónicos del Eu. 85
- Figura 4-17 La intensidad de la emisión del pico principal (612.5nm) es graficada como función de a) la concentración de Eu para muestras depositadas a 600°C y b) la temperatura de depósito para

- muestras con un 5% de Eu introducido en la solución química de partida, para mediciones de catodoluminiscencia y fotoluminiscencia. Tanto en CL como en PL la intensidad de la luminiscencia decae para concentraciones de Eu por arriba del 5%, mientras que respecto a la temperatura del sustrato, la emisión de luminiscencia óptima se da a 500°C para CL y a 450°C para PL, respectivamente. 87
- Figura 4-18 Espectro de transmisión típico en la región UV-Visible para una película de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ depositada a 600°C. 88
- Figura 4-19 Patrones de difracción de rayos-X de polvos de óxido de aluminio tratados con diferentes temperaturas de recocido. 90
- Figura 4-20 Patrón de difracción de rayos-X de polvos de óxido de aluminio recocidos a una temperatura de 900°C. Los picos que se observan podrían asociarse con la fase γ del óxido de aluminio. 91
- Figura 4-21 Imagen de microscopía electrónica de barrido para una muestra de polvos de óxido de aluminio tratada a una temperatura de recocido de 900°C. 92
- Figura 4-22 Espectro de catodoluminiscencia para polvos de Al_2O_3 tratados a una temperatura de recocido de 700°C. El recuadro muestra el comportamiento de la intensidad de la emisión de la catodoluminiscencia para las tres temperaturas de recocido que se utilizaron. 94
- Figura 4-23 Espectro de emisión de fotoluminiscencia tomado a temperatura ambiente para polvos de óxido de aluminio recocidos a 900°C. El recuadro muestra el comportamiento de la emisión de fotoluminiscencia como función de la temperatura de recocido. 94
- Figura 4-24 Patrones de difracción de rayos-X e imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para polvos de óxido de aluminio impurificados con 10% de Tb introducido en la mezcla de partida y con diferentes temperaturas de recocido. 96
- Figura 4-25 Patrón de difracción de rayos-X para una muestra de polvos de

- óxido de aluminio impurificado con terbio, los picos cristalinos presentes en el difractograma pueden asociarse con una combinación de las fases cristalinas del corindón, es decir la fase α del óxido de aluminio, la fase $Tb_3Al_2Al_3O_{12}$ y la fase Al_2Tb_3 . 97
- Figura 4-26 Emisión catodoluminiscente de polvos de óxido de aluminio impurificadas con Tb. La emisión de luz de estos polvos muestra los picos característicos asociados con transiciones radiativas entre los niveles de energía electrónicos del Tb. 99
- Figura 4-27 Espectro de fotoluminiscencia tomado a temperatura ambiente para polvos de óxido de aluminio impurificados con Tb. Los picos de la emisión luminiscente están asociados con transiciones radiativas entre los niveles de energía electrónicos del Tb. 100
- Figura 4-28 La intensidad de la emisión del pico principal (547.5nm) es graficada como función de la concentración de Tb introducida en la mezcla inicial, para las tres temperaturas de recocido (500, 700 y 900°C). La intensidad de la CL va aumentando conforme se aumenta la temperatura de recocido y se obtiene una intensidad máxima alrededor del 10% de terbio para las tres temperaturas. 101
- Figura 4-29 La intensidad de la emisión del pico principal (547.5nm) es graficada como función de la concentración de Tb introducida en la mezcla inicial, para las tres temperaturas de recocido (500, 700 y 900°C). La intensidad de la PL va aumentando conforme se aumenta la temperatura de recocido obteniéndose un máximo para 700°C y disminuyendo para temperaturas mayores. Por otro lado en general, se obtiene una intensidad máxima alrededor del 15% de terbio. 102
- Figura 4-30 Patrones de difracción de rayos-X e imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para polvos de óxido de aluminio impurificados con 10% de Eu introducido en la mezcla de partida y con diferentes temperaturas de recocido. 104
- Figura 4-31 Comparativo entre el patrón de difracción de rayos-X de polvos de óxido de aluminio impurificados con europio recocidos a 900°C y el difractograma correspondiente a la fase γ del óxido de aluminio. La forma de línea de pico ancho es representativa de un material desordenado y/o amorfo en su mayoría. 105

material desordenado y/o amorfo en su mayoría.

- Figura 4-32 Emisión catodoluminiscente proveniente de polvos de óxido de aluminio impurificados con europio, para una muestra con 10% de Eu introducido en la mezcla inicial y recocida a 900°C. La emisión de estos polvos muestra picos característicos asociados con transiciones radiativas entre niveles de energía electrónicos del Eu. 107
- Figura 4-33 Emisión fotoluminiscente medida a temperatura ambiente de polvos de óxido de aluminio impurificados con Eu, para una muestra con 10% de Eu en la mezcla inicial y recocida a 700°C. La emisión de luz proveniente de los polvos muestra los picos característicos asociados con transiciones radiativas entre los niveles de energía del Eu. 108
- Figura 4-34 La emisión del pico principal (615nm) es graficada como función de la concentración de europio introducida en la mezcla inicial, para las tres temperaturas de recocido (500, 700 y 900°C). La intensidad catodoluminiscente decae en general con concentraciones mayores que el 10% de Eu y continúa incrementándose a medida que la temperatura de recocido se aumenta. 109
- Figura 4-35 La emisión de luz del pico principal (615nm) de los polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ es graficada como función de la concentración de europio introducida en la mezcla inicial para las tres temperaturas de recocido (500, 700 y 900°C). La intensidad fotoluminiscente disminuye para temperaturas mayores que 700°C y para concentraciones mayores al 10% de Eu. 110



Lista de Tablas

Tabla 3-1	Condiciones de preparación de las soluciones usadas para el depósito de las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$.	55
Tabla 3-2	Series de depósito de películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$, en la primera, la temperatura del sustrato se mantiene fija y la concentración de la impureza se varía, en la segunda serie se mantiene fija la concentración de impureza y se varían tanto temperatura del sustrato como tiempo de depósito.	56
Tabla 3-3	Condiciones de preparación de las soluciones usadas para el depósito de las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$.	57
Tabla 3-4	Series de depósito de películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, en la primera, la temperatura del sustrato se mantiene fija y la concentración de la impureza se varía, en la segunda serie se mantiene fija la concentración de impureza y se varían tanto temperatura del sustrato como tiempo de depósito.	57
Tabla 3-5	Condiciones del depósito de películas de Al_2O_3 intrínseco e impurificado con Tb o Eu y depositadas sobre sustratos de silicio o cuarzo.	58
Tabla 4-1	Porcentaje atómico de oxígeno y aluminio medido por EDS para las películas de Al_2O_3 crecidas a 600°C y con tiempos de depósito de 5 y 8 minutos.	66
Tabla 4-2	Propiedades de películas de Al_2O_3 depositadas en una atmósfera de N_2 mediante la técnica de CVD	69
Tabla 4-3	Porcentaje atómico de terbio, aluminio y oxígeno presentes en las películas, medido por EDS para las diferentes concentraciones de impureza (introducidas en la solución química de partida) y las temperaturas de depósito usadas.	72

Tabla 4-4	Valores de espesor y de tasas de depósito obtenidos mediante la técnica de elipsometría para películas de óxido de aluminio impurificadas con terbio y depositadas a diferentes temperaturas y tiempos de depósito.	80
Tabla 4-5	Porcentaje atómico de europio, aluminio y oxígeno presentes en las películas, medido por EDS para las diferentes concentraciones de impureza (introducidas en la solución química de partida) y las temperaturas de depósito usadas.	81
Tabla 4-6	Valores de espesor y de tasas de depósito obtenidos mediante la técnica de elipsometría para películas de óxido de aluminio impurificadas con europio y depositadas a diferentes temperaturas y tiempos de depósito.	89
Tabla 4-7	Porcentaje atómico de oxígeno y aluminio presente en los polvos, determinado mediante EDS para las diferentes temperaturas de recocido.	93
Tabla 4-8	Porcentaje atómico de oxígeno, aluminio, terbio y flúor presente en los polvos, determinado mediante EDS para diferentes concentraciones de terbio introducidas en la mezcla inicial y para diferentes temperaturas de recocido.	98
Tabla 4-9	Porcentaje atómico de oxígeno, aluminio y europio presente en los polvos, determinado mediante EDS para diferentes concentraciones de Eu introducidas en la mezcla inicial y para diferentes temperaturas de recocido.	106



Capítulo 1 Introducción

Podemos definir operativamente que la luz visible es una radiación electromagnética a la cual el ojo es sensible. La sensibilidad de los observadores individuales puede variar, pero los humanos típicos pueden observar la radiación en la gama de longitudes de onda de 400nm a 700nm. Dentro de esta gama, la sensibilidad a las diferentes longitudes de onda no es de ninguna manera constante. Las fuentes de luz visible dependen finalmente del movimiento de los electrones. Los electrones de los átomos pueden ser elevados desde su estado de mínima energía a los estados más altos por varios medios, como al calentar una sustancia o cuando se hace pasar una corriente eléctrica por ella. Cuando los electrones retornan finalmente a sus niveles más bajos, los átomos emiten radiación que puede estar en la región visible del espectro. La emisión de la luz visible es particularmente probable cuando los electrones exteriores (los de valencia) son los que realizan las transiciones.

La fuente más familiar de luz visible es el Sol. Su superficie emite radiación en todo el espectro electromagnético, pero su radiación más intensa está en la región que definimos como visible y la intensidad radiante del Sol tiene su pico a unos 550nm, correspondiente precisamente al pico de la sensibilidad de un observador normal, lo que indica que, por medio de la selección natural, nuestros ojos evolucionaron de tal manera que su sensibilidad se igualó a la del espectro del Sol.

Todos los objetos emiten radiación electromagnética, llamada *radiación térmica*, debido a su temperatura. Los objetos como el Sol, cuya radiación térmica es visible, se llaman *incandescentes*. Otros objetos incandescentes comunes son los filamentos de los focos de luz ordinarios y el rescoldo reluciente de un fuego de carbón vegetal. La incandescencia está asociada por lo general con los objetos calientes, típicamente son necesarias temperaturas de más de 1000°C.

También es posible que ciertos objetos fríos emitan luz; este fenómeno se llama *luminiscencia*. Entre algunos ejemplos están los tubos fluorescentes comunes, el relámpago, las manecillas y carátulas brillantes de algunos relojes y los receptores de televisión. En el caso del tubo fluorescente, la corriente eléctrica que pasa por el gas conteniendo el tubo causa que los electrones pasen a los estados de energía más altos; cuando los electrones retornan a sus estados de energía iniciales, ceden su exceso de energía en forma de radiación ultravioleta. Esta radiación es absorbida por los átomos del recubrimiento que hay en el interior del tubo de vidrio, el cual emite entonces luz visible. En el caso de las carátulas de los relojes, es la luz *incidente* la causante de la excitación.

Los objetos luminiscentes pueden clasificarse en dos categorías que dependen de la duración de la emisión de luz una vez que se haya suprimido la fuente de excitación. Los objetos en los que la emisión de luz cesa de inmediato (dentro de 10^{-8} s) después de haber sido retirada la excitación se llaman *fluorescentes*, como en el caso de la lámpara fluorescente. Los objetos que continúan luciendo durante más de 10^{-8} s después de que la fuente de excitación fue retirada (como la carátula de un reloj) se llaman *fosforescentes* y el material que causa este efecto se llama *fósforo*.

La luminiscencia puede tener una gran variedad de causas. Cuando la energía que excita a los átomos se origina a partir de una reacción química, se llama *quimioluminiscencia*. A menudo el efecto ocurre en seres vivos, como las luciérnagas y muchos organismos marinos, en cuyo caso se le llama *bioluminiscencia*. Cuando ciertos cristales, por ejemplo, de azúcar, son triturados, también emiten luz; el efecto, llamado *triboluminiscencia*, puede observarse en un cuarto oscuro al masticar ciertos dulces llamados “salvavidas” (del inglés “Wintergreen Life-Savers”) entre los dientes. Otras causas de la luminiscencia incluyen las corrientes eléctricas (como en el relámpago o en los diodos emisores de luz LED) y el impacto de partículas con energía elevada (como la aurora boreal). Cuando la fuente de excitación proviene de rayos catódicos la luminiscencia recibe el nombre de *catodoluminiscencia*, cuando se realiza mediante campos eléctricos hablamos de *electroluminiscencia*, en el caso de que la excitación provenga de fotones ópticos como por ejemplo luz visible, ultravioleta o infrarroja se trata de *fotoluminiscencia*, etc.

La luminiscencia como la emisión de objetos fríos proveniente de ciertos insectos, hongos, pescados, microorganismos, algas marinas, minerales y finalmente luces polares ha sido conocida desde tiempos antiguos. Este fenómeno interesante e inicialmente misterioso atrajo la atención de varios científicos durante los últimos cuatro siglos^[1]. Sin embargo, no fue sujeto de un estudio sistemático hasta mediados del siglo XIX, desde entonces el desarrollo de dispositivos luminiscentes ha proliferado bastante teniendo una gran variedad de aplicaciones que van desde lámparas hasta despliegues visuales. Este desarrollo ha traído consigo una ardua investigación en lo concerniente a los semiconductores y los fósforos empleados en la fabricación de estos dispositivos, nuestros productos de iluminación son ahora en su mayoría basados en fósforos y su “luz fría” está reemplazando a una fracción considerable de lámparas de filamentos de tungsteno. Incluso los diodos emisores de luz compiten con tales lámparas en una variedad de aplicaciones como por ejemplo en las luces de frenado de los automóviles.

En cuanto al área de los despliegues visuales, los fósforos empleados en los tubos de rayos catódicos han probado ser emisores de luz increíblemente eficientes con excelentes capacidades en cuanto a la emisión de color. El interés actual por los despliegues de pantallas planas es bastante intenso y existe mucha confusión en cuanto a si el desarrollo o la comercialización de los mismos ocurre con mayor rapidez, pero con la necesidad de los despliegues a color la luminiscencia juega ahora un papel primordial, ya que los despliegues visuales basados en la generación de un plasma no proveen de colores de manera conveniente a las altas resoluciones que se necesitan hoy en día. El reto a largo plazo del desarrollo de despliegues electroluminiscentes continúa y las lámparas

fluorescentes de alto rendimiento iluminan actualmente los despliegues hechos en base a cristales líquidos monocromáticos y de color.

Antecedentes

El desarrollo de fósforos de tierras raras es de particular importancia, debido a las características luminiscentes que estos presentan. Los fósforos basados en óxidos impurificados con iones de tierras raras han sido aplicados en una gran variedad de dispositivos debido a su excelente emisión de luz y sus capacidades de rendimiento de color, por ejemplo se han utilizado en despliegues de tubos de rayos catódicos, así como en una gran variedad de aplicaciones fotónicas que van desde láseres de estado sólido, lámparas fluorescentes, centelladores, pantallas de rayos-x hasta telecomunicaciones con fibras ópticas^[2]. Los elementos de tierras raras tienen una capa interna parcialmente llena ($4f^n$) rodeada de una capa exterior completamente llena ($5s^2$ y $5p^6$), lo cual da como resultado una emisión óptica de picos o líneas muy agudas con longitudes de onda que van desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cuando éstos son irradiados con un haz de electrones, luz ultravioleta o rayos-x^[3]. Estas líneas agudas son relativamente independientes del material huésped y están determinadas por la energía de la transición entre los estados $4f$ de los iones de tierras raras. Debido a las características luminiscentes en forma de línea y no de picos anchos, los fósforos basados en óxidos impurificados con tierras raras han surgido como uno de los fósforos más promisorios para aplicaciones en el área de la tecnología de los despliegues visuales, su estabilidad, sintetización sencilla^{[4],[5]} y seguridad ambiental son algunas de las características que los hacen atractivos para aplicaciones en despliegues visuales de pantallas planas (FPD). Comparado con otros fósforos como por ejemplo los materiales basados en azufre, los óxidos tienen características altamente estables bajo diferentes condiciones de operación de los dispositivos luminiscentes, por ejemplo los óxidos no contaminan los emisores de electrones en los despliegues de emisión por campo (FED) ni tienden a degradarse rápidamente bajo las condiciones de densidad de corriente alta necesarias en la tecnología de FED y son químicamente inertes a los plasmas comúnmente usados en los despliegues de pantallas planas operados por plasma^{[6],[7]}.

Para resolver algunos problemas tecnológicos en la industria de los despliegues de pantallas planas, la mayoría del trabajo hecho recientemente en esta área ha sido dirigido al desarrollo de películas luminiscentes basadas en óxidos de alta calidad que pudieran ser aplicados como capas ópticamente activas en dispositivos fotoluminiscentes, electroluminiscentes y catodoluminiscentes. Para obtener dispositivos con buenas características de resolución, contraste y eficiencia es necesario obtener materiales que preferentemente cuenten con características tales como la planaridad y transparencia en la región visible del espectro electromagnético^[8], ya que el uso de películas rugosas puede producir rompimientos dieléctricos localizados en puntos débiles de los dispositivos de multicapas, especialmente cuando las capas son muy delgadas. Así mismo cuando las películas no son transparentes puede haber absorción o dispersión de la luz emitida por los centros luminiscentes produciendo una eficiencia externa de la emisión.

Una gran variedad de materiales en base a óxidos tales como $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Ce}$, $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ ^[9], $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ^[10], In_2O_3 ^[11], $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ ^[12], $\text{ZrO}_2:\text{Tb}$ ^[13], $\text{ZnO}:\text{Sm}$ ^[14], entre otros han sido

estudiados para su aplicación en el área de FPD. Las técnicas de crecimiento utilizadas para el depósito de estos materiales van desde la ablación láser hasta sputtering y depósito por vapor químico metalorgánico. Estas técnicas requieren en general de sistemas de vacío de alto costo y/o de sistemas complicados para el manejo de los materiales reactivos. Una técnica menos sofisticada como Rocío Pirolítico es ciertamente más deseable desde el punto de vista de la producción de estas películas a gran escala y sobre áreas grandes, la versatilidad de esta técnica y su facilidad de operación permite el depósito sobre sustratos con superficies de formas muy variadas, incluso no planares y debido a que no requiere de sistemas de vacío, es una técnica de bajo costo.

Justificación

Uno de los óxidos que ha generado un creciente interés debido a sus excelentes propiedades como material aislante es el óxido de aluminio, propiedades tales como un índice de refracción alto, estabilidad química excelente, alta resistencia a la radiación, conductividad térmica alta^{[15]-[17]}, etc., hacen que éste tenga un amplio rango de aplicaciones desde la microelectrónica hasta la optoelectrónica actuando como capas de pasivación^[18], óxidos compuerta en estructuras MOS (Metal-Oxido-Semiconductor)^[19], como mascarillas contra impurezas^[20], como películas dieléctricas en sensores químicos^[21], así como capas protectoras para diferentes sustratos, debido a todo esto la cantidad de información concerniente a sus propiedades eléctricas es considerable. Sin embargo la investigación relacionada con el área de sus propiedades luminiscentes es relativamente escasa, por ejemplo, dos láseres se han creado a partir del mismo al ser impurificado con Cr o Ti^{[22]-[24]}, existen también reportes del óxido de aluminio impurificado con V^[25], Mn^[26], Tb^[27], Ce^[5], Eu^[28], con propiedades luminiscentes con aplicaciones en dispositivos electroluminiscentes, despliegues visuales de pantallas planas, etc.

Las técnicas de depósito que han sido utilizadas para obtener estos materiales son variadas, por mencionar algunas tenemos que el Al₂O₃:V en forma de cristal fue obtenido mediante la técnica de Verneuil, las películas de Al₂O₃:Mn fueron crecidas mediante técnicas convencionales de evaporación en vacío. En cuanto al Al₂O₃ impurificado con Tb, Eu y Ce, la técnica de crecimiento empleada fue la de Rocío Pirolítico Ultrasónico utilizando cloruros o nitratos como materiales de partida; las películas obtenidas con estos materiales fuente son rugosas, gruesas y opacas y por lo tanto inadecuadas para las aplicaciones en despliegues visuales de pantallas planas. Características excelentes en cuanto a la planaridad, transparencia y densidad son obtenidas si se utilizan compuestos organometálicos como materiales de partida.

Debido a que existe una muy escasa investigación en cuanto al crecimiento del óxido de aluminio mediante la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico y usando compuestos organometálicos como materiales de partida es que se plantea el siguiente objetivo para este trabajo:

OBJETIVO

El objetivo principal de este trabajo es el de obtener y caracterizar polvos y películas de Al₂O₃ impurificados con tierras raras tales como Tb y Eu para posibles

aplicaciones a despliegues visuales de pantallas planas y dispositivos electroluminiscentes.

Los polvos de óxido de aluminio impurificados con Tb o Eu serán obtenidos mediante la técnica de coprecipitación y las películas se obtendrán mediante la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico, se pretende obtener películas que presenten una buena adherencia al sustrato, además de uniformidad en su espesor y homogeneidad en sus propiedades, de tal forma que su aplicación a las áreas anteriormente mencionadas sea más susceptible.

Como ya se mencionó anteriormente los compuestos organometálicos son capaces de permitir el crecimiento de películas compactas, con buena adherencia al sustrato, altamente transparentes en la región visible y de muy baja rugosidad superficial, además de contar con características tales como un punto de fusión bajo ($<200^{\circ}\text{C}$) y de ser altamente solubles en la dimetilformamida, que es el solvente que se pretende utilizar en el depósito, la dimetilformamida posee un punto de ebullición alto (135°C), una viscosidad baja (0.80mPas) y una densidad de 0.95gr/cm^3 , todas estas propiedades hace a estos materiales candidatos promisorios para el depósito de las películas de óxido de aluminio impurificadas con Tb o Eu.

Una vez que se haya realizado el crecimiento y la obtención de los polvos y películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ se realizará una caracterización general que permita entender los fenómenos físicos y fisico-químicos involucrados en la síntesis de los materiales así como en las propiedades luminiscentes de los materiales. La caracterización comprenderá el estudio de las propiedades estructurales, que se llevará a cabo mediante mediciones de Difracción de Rayos-X, en cuanto a las propiedades morfológicas el estudio se hará mediante mediciones de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en el caso de los polvos y de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) en el caso de las películas, la Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) permitirá indagar acerca de la composición química de los materiales y finalmente las técnicas de Catodoluminiscencia, Fotoluminiscencia y Espectroscopía de Transmisión en el UV-Visible ayudarán a obtener información acerca de las propiedades ópticas del material. Dentro de las caracterizaciones se incluirá también el estudio del papel que desempeñan la variación de algunos parámetros del depósito, tales como la concentración de la impureza y la temperatura del sustrato, sobre las características morfológicas, estructurales, ópticas y de composición química del material.

Finalmente y de acuerdo a nuestro conocimiento, los resultados que arroje la presente investigación, serían los primeros en la literatura relacionados con el crecimiento del Al_2O_3 impurificado con Tb o Eu empleando como materiales de partida a compuestos organometálicos y depositado mediante la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico, lo cual garantiza la originalidad del trabajo.

Capítulo 2 Aspectos Teóricos



En este capítulo presentamos algunas cuestiones básicas tanto de la técnica de crecimiento de las películas delgadas tanto como de las técnicas de caracterización empleadas en la presente tesis. Para el completo entendimiento de los procesos del crecimiento del Al_2O_3 impurificado con Eu o Tb, fue necesario el conocimiento y práctica de herramientas de análisis que podemos separar en cuatro bloques principales de acuerdo al carácter de la información obtenida a través de ellas:

- a) Información morfológica: Microscopía electrónica de barrido (SEM), Microscopía de fuerza atómica (AFM).
- b) Análisis Químico: Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS).
- c) Información estructural: Difracción de rayos-X.
- d) Información sobre características ópticas: Fotoluminiscencia, Catodoluminiscencia, Elipsometría y Transmisión en la región UV-visible.

2.1 Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento desarrollado principalmente para el estudio de las superficies de los sólidos con una alta magnificación. En un sentido cualitativo puede compararse con el microscopio óptico, aunque éste posee mayor resolución y profundidad de campo. Existen además beneficios adicionales en el hecho de usar haces de electrones en lugar de haces de luz para la formación de una imagen debido a que la interacción de los electrones con los sólidos es más diversa que la de los fotones, el uso correcto del SEM puede dar mayor información (por ejemplo en la orientación de un cristal, composición química, estructura magnética o potencial eléctrico de una muestra).

Las imágenes se forman en el SEM mediante un mecanismo muy diferente al del microscopio óptico. En el SEM la imagen se forma mediante un tubo de rayos catódicos (CRT) sincronizado con una sonda de electrones, la cual barre la superficie de un objeto; este haz fino de electrones es enfocado hacia un punto de la muestra, lo que provoca la emisión de electrones (con una dispersión amplia de energía) de ese punto de la superficie, los electrones emitidos son colectados y amplificados para dar una señal eléctrica, un punto de la imagen es formado ahí. Para construir una imagen completa, el haz de electrones en el microscopio es barrido sobre un área de la superficie de la muestra. La imagen formada en el CRT es por tanto un mapa de las intensidades de emisión de los electrones de la superficie de la muestra.

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) típico Figura 2-1, consiste en un cañón de electrones y un conjunto de lentes condensadoras múltiples producen un haz de electrones cuya trayectoria es deflectada a varios ángulos alejados del eje óptico por un primer conjunto de bobinas electromagnéticas de barrido.

Un segundo conjunto de bobinas deflectan el haz nuevamente hacia el eje óptico. Ambos conjuntos de bobinas están en el diámetro interno de las lentes finales (no mostradas en la figura). Todos los rayos pasan a través de la apertura final (FA) de las lentes finales; chocando cada uno a la vez en varios puntos de la muestra por ejemplo en las posiciones 1 a 9 de la figura. Las bobinas de barrido y los tubos de rayos catódicos (CRT) son alimentados con el mismo generador de barrido, así que cada punto explorado en la muestra es único en su reproducción en el CRT y en los amplificadores de vídeo.

Estos amplificadores son alimentados con una o más de las señales resultantes: electrones de alta energía dispersados hacia atrás, electrones secundarios de baja energía y/o electrones dispersados hacia atrás, rayos-X, radiación catodoluminiscente en las regiones ultravioleta, visible e infrarrojo, todo lo cual se puede monitorear por separado o simultáneamente por medio de detectores apropiados. Finalmente toda esta colección de datos proporciona una imagen de la muestra.

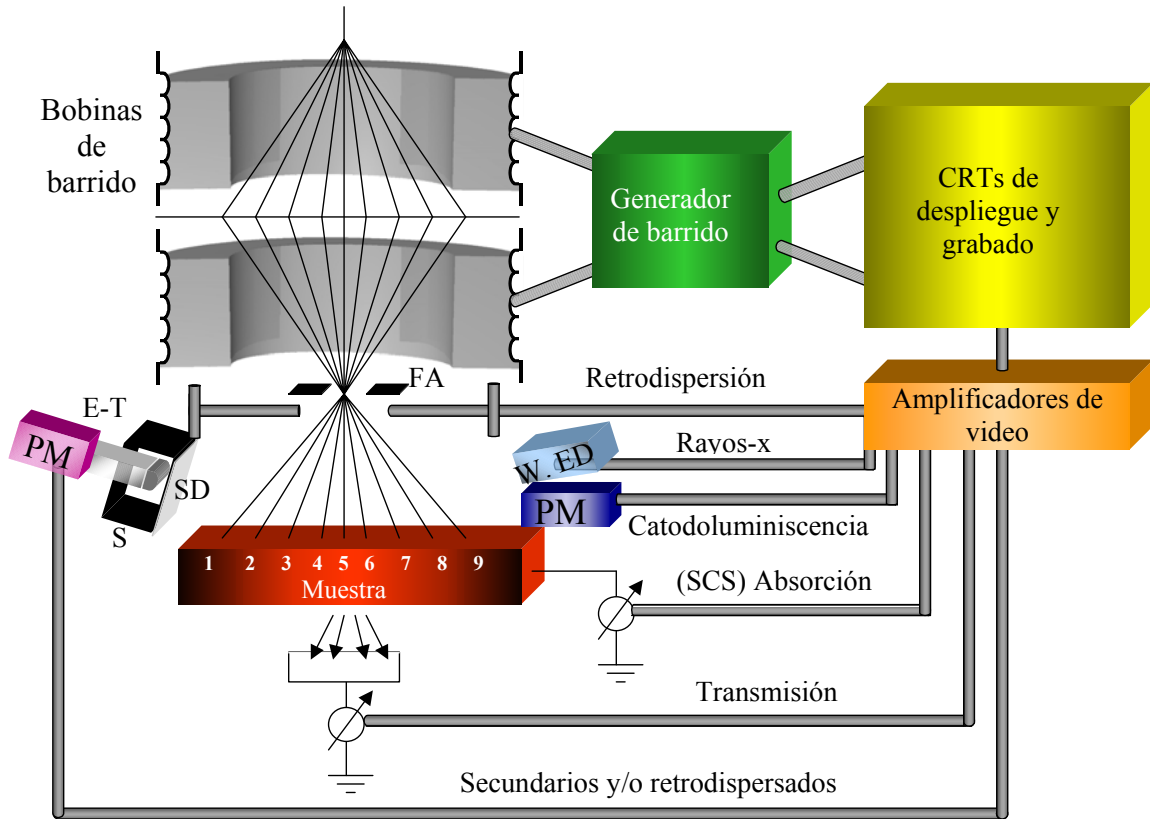


Figura 2-1. Formación de la imagen en un microscopio electrónico de barrido. FA, apertura final; SD, detector de electrones de estado sólido; E-T, detector de electrones de Everhart-Thornley; PM, fotomultiplicador; S, centellador; W. DE; detector de Dispersión de Energía de rayos-X y/o longitud de onda; CRT, tubo de rayos catódicos; SCS, señal de corriente de la muestra.

2.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Básicamente el microscopio por fuerza atómica en el modo de contacto mide las fuerzas repulsivas entre átomos en la punta prueba y los de la superficie de la muestra. La punta está localizada al final de una viga flexible, Figura 2-2. Cuando la punta responde a los picos y valles de la superficie de la muestra, la viga se dobla. Un sensor de deflexión colocado en la cabeza prueba sigue este doblamiento, o deflexión, de la viga. El sensor de deflexión funciona al dirigir la reflexión de un haz de láser en la parte posterior de la viga

hacia un fotodetector sensible a la posición (FDSP). Esta técnica es conocida como detección del “haz rebotado”. Conforme la viga se dobla, la posición del punto del láser en el PSPD cambia. La variación en la posición nos da una medida de cuanto se ha deflektado la viga. La señal del PSPD se manda a un circuito electrónico de retroalimentación en z (CERz) Ahí, la señal prueba se compara con un punto fijo, el cual sirve de señal de referencia para el CERz. Entonces se genera una señal de error, la cual es proporcional a la diferencia entre a señal prueba del FDSP y el punto fijo. La señal de error se utiliza para generar un voltaje de retroalimentación, el cual se manda al rastreador piezoeléctrico y provoca contracciones y expansiones del rastreador, consecuentemente se baja y sube la muestra a fin de mantener constante la deflección de la guía. Este movimiento hacia arriba y hacia abajo del rastreador coincide entonces con la topografía de la superficie y es utilizado para generar una imagen en z de la superficie. Finalmente un generador de barrido mueve el tubo rastreador en las direcciones x y y .

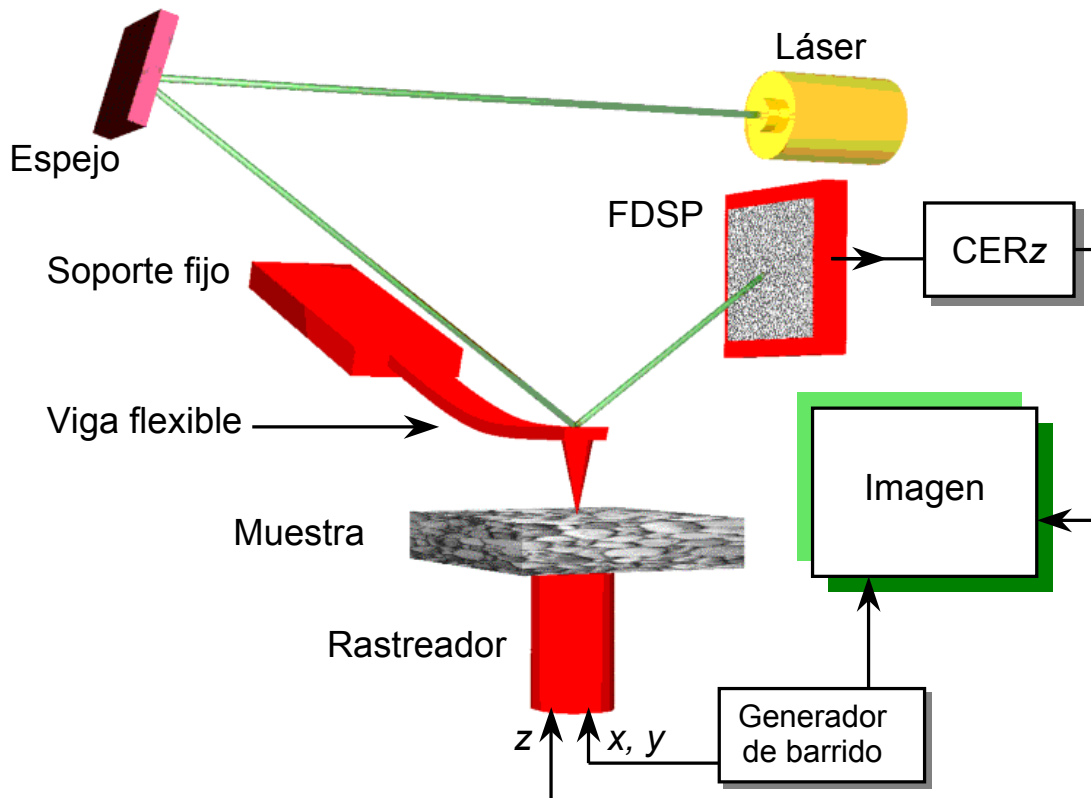


Figura 2-2. Esquema del arreglo experimental del microscopio por fuerza atómica.

2.2.1 Interacción Punta-Muestra

La Figura 2-3 muestra una curva de fuerza interatómica contra la distancia, la cual ilustra la fuerza de los átomos de la punta de la viga con los de la superficie de la muestra en función de la distancia de separación entre la punta y la muestra. Se han etiquetado dos regiones en la figura: a) el régimen de contacto, de apenas unos cuantos angströms,

representa el espaciado punta-muestra para AFM de contacto; b) el régimen de no contacto, que se encuentra en el rango de decenas a cientos de angströms, representa el espaciado punta-muestra para AFM de no contacto (NC-AFM), no utilizada en el presente trabajo. En el régimen de contacto las fuerzas interatómicas son repulsivas, mientras en el régimen de no contacto estas son atractivas y básicamente son el resultado de interacciones van der Waals de largo alcance.

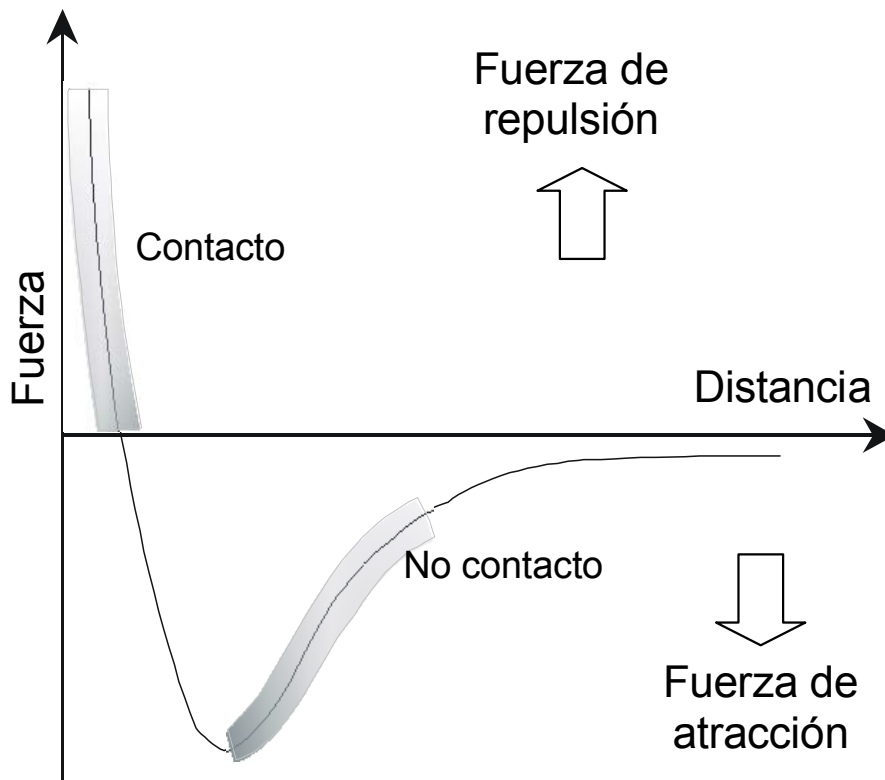


Figura 2-3. Curva de fuerza interatómica contra distancia punta-muestra.

2.2.2 Parámetros de medición importantes

Una vez obtenida la imagen de AFM es posible el procesamiento de datos a fin de obtener información cuantitativa de la morfología de la superficie. Los parámetros generalmente utilizados para este propósito son:

a) Rugosidad promedio

La rugosidad promedio es dada por la desviación promedio de los datos con relación al promedio de los datos dentro de las áreas incluidas. Entonces si N es el número de datos en las áreas incluidas, la rugosidad promedio se determina mediante la definición estándar

$$R_{\text{prom}} = \frac{\sum_{n=1}^N |z_n - \bar{z}|}{N} \quad (2-1)$$

donde \bar{z} es la altura media definida como

$$\bar{z} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N z_n \quad (2-2)$$

b) *Rugosidad rms*

La rugosidad rms (del inglés “root-mean-squared”) es dada por la desviación estándar de los datos, determinada por la definición estándar

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N - 1}} \quad (2-3)$$

Las cantidades R_{rms} y R_{prom} provienen de estadística elemental, pero también tiene una base en la experiencia común. Una superficie se considerará rugosa de acuerdo a valores grandes de R_{rms} y R_{prom} , si son pequeños será una superficie suave. Si se selecciona un área con un pico grande o un hoyo, los cálculos de R_{rms} y R_{prom} aumentarán.

Dado que R_{rms} contiene términos cuadráticos, desviaciones mayores de la altura promedio z toman mayor factor de peso que aquellas en el cálculo de R_{prom} . Por la misma razón pequeñas desviaciones en z promedio son dadas con menor peso en el cálculo de R_{rms} en comparación con R_{prom} .

2.3 Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

El microscopio electrónico de barrido está frecuentemente equipado con un espectrómetro capaz de detectar los rayos-X emitidos por la muestra durante la excitación con un haz de electrones. Estos rayos-X tienen una energía y longitud de onda que es característica de los átomos que componen a la muestra, así al ser medidas revelan la composición elemental de la muestra. A diferencia de otras técnicas el análisis por rayos-X puede realizarse en una gran variedad de tipos de muestras, conteniendo elementos que cubren una amplia porción de la tabla periódica, sin embargo existen ciertas limitaciones de esta técnica, tales como la incapacidad de analizar elementos ligeros (por ejemplo C, N, O) bajo condiciones de laboratorio típicas, eliminando por lo mismo el análisis de varios compuestos inorgánicos o del estado iónico del elemento detectado.

Los dos tipos básicos de microanálisis por rayos-X usados en conjunto con el SEM son la espectroscopía de dispersión de energía EDS, (conocida también como EDXRA, del inglés energy-dispersive X-ray analysis) y espectroscopía por longitud de onda dispersa WDS, las cuales discriminan entre la energía y la longitud de onda de los rayos-X, respectivamente. En este apartado se describirá la técnica de espectroscopía de dispersión de energía.

2.3.1 Origen de la señal de rayos-X

La incidencia de un haz de electrones sobre una muestra provoca que algunos electrones sean dispersados inelásticamente, éstos a su vez depositan cierta energía en algunos átomos llevándolos a estados excitados y cuando estos átomos regresan a su estado base expulsan un fotón de rayos-X. Esto es, el haz de electrones incidente expulsa un electrón de una capa interna en un átomo y entonces un electrón de una capa externa llena este nivel, este proceso provoca la emisión de rayos-X con una energía igual a la diferencia entre las dos capas electrónicas. La probabilidad de que una transición dada ocurra determina grandemente la intensidad de la emisión y la probabilidad se incrementa cuando la distancia entre las capas electrónicas decrece. Estas transiciones entre capas electrónicas pueden entenderse mejor considerando la Figura 2-4.

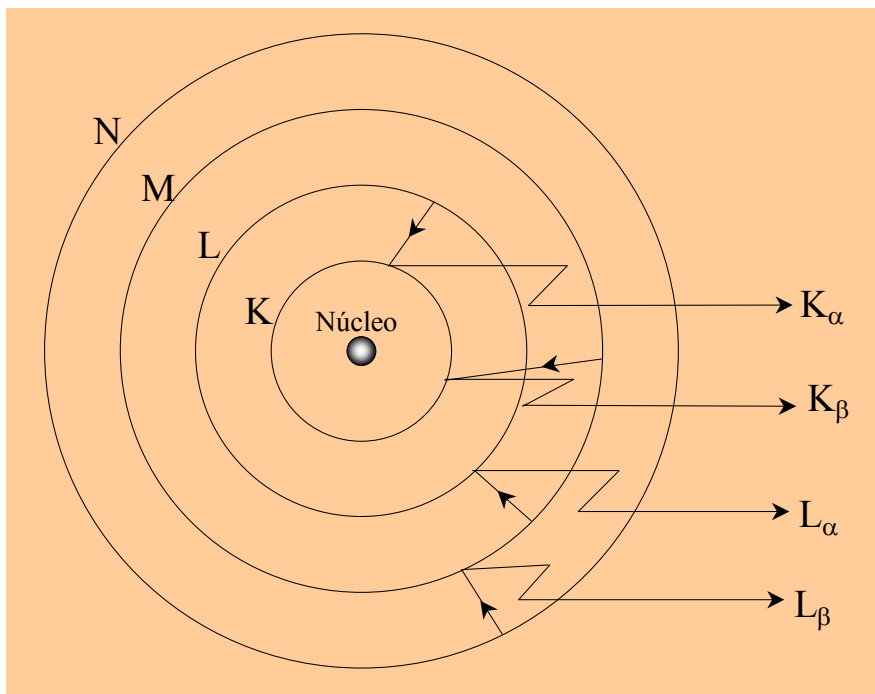


Figura 2-4. El origen de los rayos-X de acuerdo al modelo de Bohr del átomo.

Los electrones de la capa K están más fuertemente ligados que los de la capa L, M o N, así mismo los electrones de la capa K son más energéticos que los de la capa L y éstos a su vez son más energéticos que los de la capa M. Una capa dada es subdividida en niveles α o β , es decir, K_α , K_β , L_α , L_β y éstos son nuevamente subdivididos en $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$, etc. Para acomodar las variaciones de la energía de los electrones dentro de una capa^[29].

Las transiciones entre capas L a K resultan en emisión de rayos-X conocidos como K_α , si la transición es de M a K entonces se tendrán rayos-X K_β . La probabilidad de encontrar rayos-X K_β menor que la de encontrar rayos-X K_α , debido a que la distancia entre capas es mayor. Por lo tanto la emisión de rayos-X K_α resultará en picos más prominentes que otras transiciones. De igual forma se puede analizar las transiciones para las capas siguientes.

Usualmente las líneas L se detectan para el hierro, por lo que éstas son usadas para identificar elementos más pesados que la zirconia (zirconium) como Mo, Ag, Cd y Sn. La línea M_α es la señal menos energética y se detecta en elementos más pesados que el lantano, los elementos identificables con esta línea son Ta, W, Pt, Hg, Au, Pb y Br.

Una capa dada será excitada solamente si se excede la energía de enlace de sus electrones, es decir, el voltaje de aceleración debe exceder la energía de enlace del electrón. La energía límite de excitación crítica o la energía límite de absorción se refiere al requerimiento mínimo de energía para la excitación de una capa dada y es designada en las tablas de rayos-X como K_{ab} , L_{ab} , y M_{ab} . El voltaje de aceleración debe exceder la energía de excitación crítica en un factor de 1.5 a 3.0, debido a que el voltaje de aceleración más alto disponible en los microscopios típicos es 30KeV, la energía detectable más alta de los rayos-X en EDS cae dentro del rango de 10 a 20KeV. La energía mínima detectable es 0.7KeV y es función de factores instrumentales.

Los espectrómetros de dispersión de energía son capaces de analizar rayos-X en un rango de 0.7 a 20KeV, excepto para elementos con un número atómico muy bajo (<10), todos al menos liberarán un rayo-X dentro de este rango de energía. Aunque puede ser que no sea posible excitar o detectar todos los rayos-X característicos de un elemento dado, en general un elemento puede definirse por las líneas detectables.

2.3.2 Detección y procesamiento de la señal de rayos-X

La parte más importante de un espectrómetro de dispersión de energía es el detector de rayos-X, el cual es un diodo de silicio impurificado con litio y un analizador de multicanales que permite separar las diferentes líneas de cada uno de los elementos que constituyen al material así como las diferentes líneas debidas al mismo elemento químico pero que provienen de transiciones entre capas diferentes. Este mismo sistema de detección permite detectar la intensidad de los rayos-X a través de una corriente eléctrica generada en

el diodo, al crearse pares (electrón-hueco) de conducción cuando el haz de rayos-X incide sobre dicho diodo y al ser la corriente proporcional al número de fotones incidentes.

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

Las condiciones de operación del SEM y del EDS definidas como aquellas que producen la mejor razón de conteo son función del tipo de muestra, del peso atómico medio, del voltaje de aceleración, de la inclinación de la muestra, de la distancia de trabajo, del ángulo de medida (ambos el eje Z y la posición lateral del detector de rayos-X), la magnificación relativa y las características del espectrómetro, entre otras. Cuando se compara con un estándar, las condiciones de operación deben ser idénticas para minimizar cualquier efecto de la naturaleza estadística de la producción de los rayos-X.

Una vez realizado un análisis cualitativo el siguiente paso es el de llevar a cabo el análisis cuantitativo en donde las intensidades de los picos de los rayos-X característicos son analizadas y convertidas a valores de concentración a través de alguno de los varios métodos de corrección.

2.3.3 Análisis cuantitativo de EDS

Adicionalmente a los rayos-X característicos, una muestra irradiada emitirá *rayos-X no característicos* los cuales son llamados colectivamente como *Bremsstrahlung*, *radiación de frenado*, *continuo* o *radiación blanca*. Los *rayos-X no característicos* se manifiestan como una señal de fondo en un espectro debido a que sus energías son independientes de la composición elemental; éstos provienen de la desaceleración de los electrones que entran en el campo nuclear de un átomo. Mientras que un análisis cualitativo revela la composición elemental de una muestra, un análisis cuantitativo asigna valores de concentración relativa a aquellos elementos. El análisis cuantitativo es posible debido a que la intensidad de la radiación emitida es proporcional a la concentración del elemento. Estándares de referencia certificados están disponibles con datos composicionales muy precisos a partir de los cuales se puede “calibrar” un programa cuantitativo y relacionar las intensidades observadas a la concentración conocida (esto es, se usa una aproximación empírica al análisis). En un análisis cuantitativo siempre es deseable suprimir esta señal de fondo y poder analizar las intensidades verdaderas de las señales de los rayos-X característicos, para esto se han desarrollado programas cuantitativos que reciben el nombre genérico de *corrección ZAF*, donde $Z = \text{número atómico}$, $A = \text{absorción}$ y $F =$

fluorescencia. Básicamente estos programas convierten los datos espectrales en bruto en intensidades puras para un elemento ya sea con o sin estándares de referencia.

En las operaciones anteriormente mencionadas se emplean generalmente las siguientes correcciones debidas a cinco procesos físicos separados:

1. *La corrección por electrones retrodispersados (Z)*:

Una cierta fracción de los electrones incidentes son retrodispersados por la superficie, de manera que no pueden producir rayos-X en la muestra. Esta fracción se incrementa con el número atómico de la muestra y es por lo tanto una función de la composición media.

2. *La corrección por poder de frenado (Z)*:

Está relacionada con la eficiencia de producción de rayos-X y también con el número atómico de la muestra. En un elemento ligero la región media en la que se extienden los electrones será más grande, pero la energía de ionización por unidad de masa es también más alta y la generación global de rayos-X es más baja. Debido a que esta corrección y la anterior (las cuales tienden a cancelarse) son influenciadas por el número atómico, se consideran juntas como la corrección por número atómico.

3. *La corrección por absorción (A)*:

Los rayos-X son generados a varias profundidades dentro del volumen de interacción. La intensidad que escapa de la muestra es por lo tanto dependiente de la cantidad de absorción que los rayos-X experimentan durante su travesía hacia la superficie. Esto dependerá del tamaño del volumen de interacción, de la absorción por el material y de la longitud de onda de los rayos-x que son analizados. La longitud de la trayectoria de absorción dependerá también del ángulo de salida de los rayos-X, de ahí la necesidad de conocer los ángulos de salida correctamente. Esta es usualmente la corrección más importante.

4. *La corrección por fluorescencia característica (F)*:

Los rayos-X pueden ser producidos por otros rayos-X así como por electrones. La emisión de cualquier línea característica será causada por el haz primario y por cualquier otra de las líneas características de los otros elementos en la muestra que tengan una energía suficientemente alta. De nuevo, la magnitud de este efecto dependerá de la composición de la muestra.

5. *La corrección por fluorescencia continua (F)*:

Esta corrección es en principio similar a la anterior pero surge por el continuo en vez de surgir por otra radiación característica presente. Normalmente se separa de la corrección por fluorescencia característica ya que se calcula de manera diferente. Esta corrección es muy pequeña y frecuentemente es ignorada.

La aplicación de la corrección ZAF es difícil de hacer, ya que generalmente son necesarias muchas iteraciones. Debido a que las correcciones son dependientes de la composición de la muestra se debe suponer un valor de prueba (que sería la razón experimental de las intensidades obtenidas de la muestra y del estándar) y los cálculos son repetidos hasta que se encuentra una convergencia en los resultados. Cuando se cuenta con

instrumentos modernos que sean operados correctamente, con muestras de buena calidad y con los mejores procedimientos de corrección, la exactitud general del análisis puede ser de $\pm 1\%$, en el mejor de los casos (cuando todas las correcciones son pequeñas) y del $\pm 5\%$ en casos generales.

2.4 Difracción de rayos-X

Una de las técnicas de caracterización más importantes en el estudio de fases químicas y cristalinas de un material es la de difracción de rayos-X, ya que es posible explorar la estructura cristalina del material estudiando los patrones de difracción de ondas electromagnéticas de longitud de onda corta ($5\text{-}1\text{\AA}$), que interactúan con los átomos del material.

El uso de la difracción de rayos-X como técnica para analizar la estructura de los cristales data del descubrimiento de los efectos de difracción de los rayos-X en muestras de un monocristal efectuado por Von Laue en 1912^[30]. Laue predijo que los átomos de un espécimen monocristalino producirían la difracción de un haz de rayos-X monocromático y paralelo, originando una serie de haces difractados cuyos ángulos, direcciones e intensidades dependerían de la estructura reticular y la composición química del cristal.

W. L. Bragg dio una explicación simple para los ángulos observados de los haces difractados por el cristal. Suponiendo que las ondas incidentes son reflejadas especularmente por planos paralelos de átomos en el cristal y que cada plano refleja sólo una fracción muy pequeña de la radiación, entonces los máximos de difracción sólo se encontrarán para direcciones de incidencia y reflexión tales que las reflexiones de los planos adyacentes del átomo interfieran en forma constructiva, esto es, con diferencias de fase de $2\pi n$ radianes, en donde n es un entero (Figura 2-5).

Según lo anterior la diferencia de trayectoria para reflexiones sucesivas sería igual a un número entero de longitudes de onda de los rayos-X. Sin embargo, esta diferencia de trayectoria de acuerdo con la figura es $2dsen\theta$, en donde d es el espaciamiento entre planos atómicos adyacentes y θ es el ángulo de incidencia entre el plano atómico y el haz incidente. Por tanto, los haces fuertemente difractados deben propagarse, fuera del cristal, en direcciones para las que se satisface la ecuación de Bragg

$$n\lambda = 2dsen\theta \quad (2-4)$$

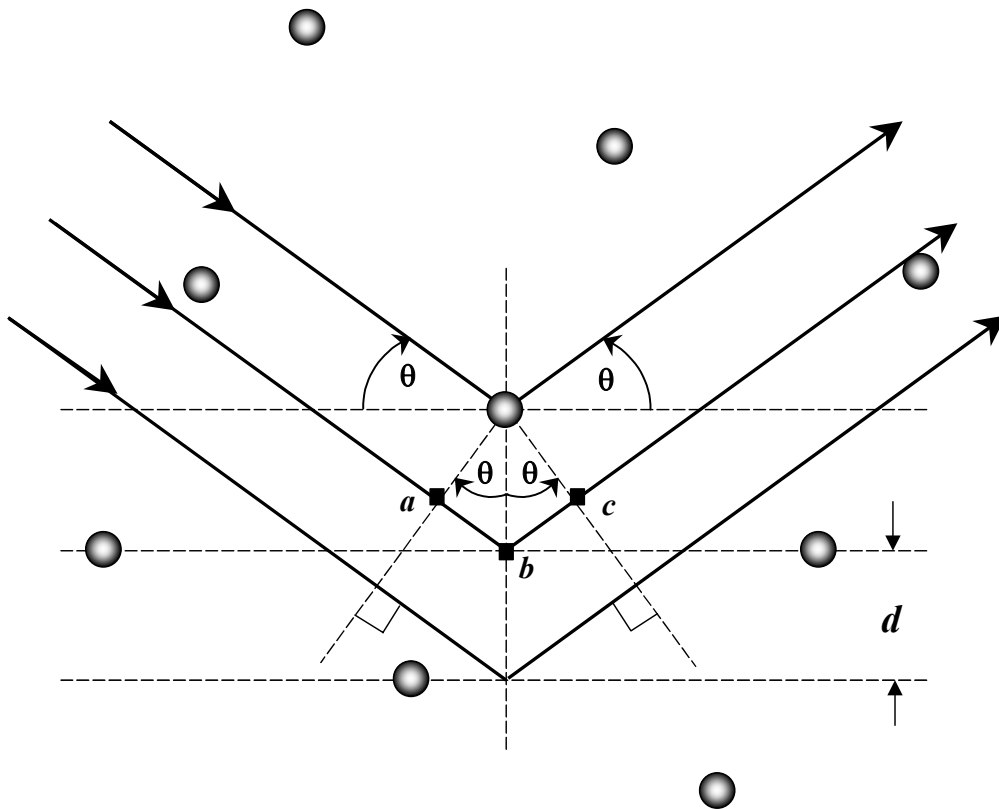


Figura 2-5. Deducción de la ecuación de Bragg $2d\sin\theta=n\lambda$; d es la separación o espaciado entre los planos atómicos paralelos y $2\pi m$ es la diferencia de fase entre reflexiones producidas en planos sucesivos. Los planos reflectores son independientes de los planos superficiales que limitan una muestra en particular.

Con la Ley de Bragg se pueden determinar las direcciones particulares en las que un haz de rayos-X será dispersado o difractado por un arreglo periódico de átomos, cuya periodicidad en tres dimensiones forma conjunto de planos bien definidos y caracterizados de acuerdo a las leyes elementales de la cristalografía^[31], por los tres índices $(h\ k\ l)$ conocidos como índices de Miller y por las distancias interplanares d_{hkl} , a partir de las cuales es posible determinar la estructura y las fases presentes en el material analizado por esta técnica.

Experimentalmente la Ley de Bragg puede aplicarse de dos maneras. Mediante el uso de rayos-X con una longitud de onda λ conocida y con la medición de θ , es posible determinar el espaciado d de varios planos en un cristal, lo que es conocido como *análisis de estructura*. Alternativamente, es posible utilizar un cristal con planos cuyo espaciado d es conocido, medir θ , y entonces determinar la longitud de onda λ de la radiación utilizada, esta es la *espectroscopia de rayos-X*.

Las características esenciales de un espectrómetro de rayos-X se muestran en la Figura 2-6. Los rayos-X provenientes de un tubo T inciden sobre un cristal C el cual puede fijarse a un ángulo deseado con respecto al haz incidente mediante la rotación alrededor de un eje a través de O, el centro del círculo del espectrómetro. D es un contador que mide la

intensidad de los rayos-X difractados, éste puede rotar también alrededor de O y fijarse en cualquier posición angular deseada. Usualmente el cristal es cortado de manera que un conjunto particular de planos reflectores, con un espaciamiento conocido, sea paralelo a su superficie. En el uso, el cristal se coloca de manera que sus planos reflejantes hagan algún ángulo particular θ con el haz incidente y D se coloca en el ángulo 2θ correspondiente. La intensidad del haz difractado es entonces medida y su longitud de onda calculada mediante la Ley de Bragg, el procedimiento se repite para varios ángulos θ .

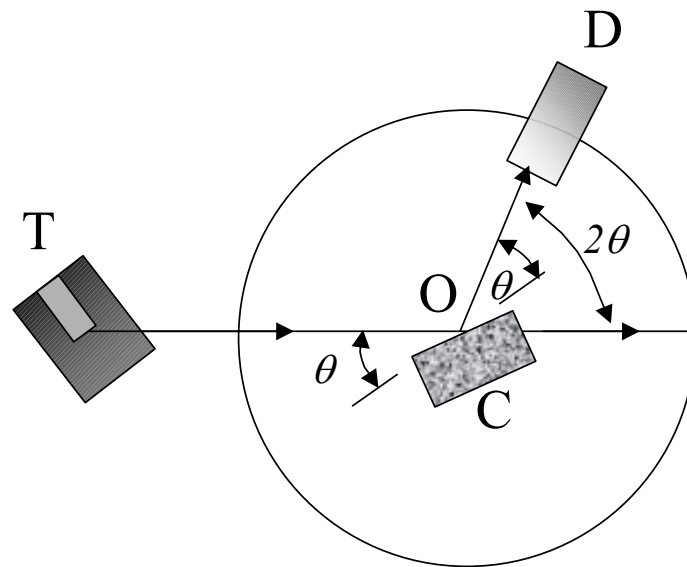


Figura 2-6. Características esenciales de un espectrómetro de rayos-X.

2.4.1 Métodos de difracción

La difracción puede ocurrir siempre y cuando se satisfaga la Ley de Bragg, $n\lambda=2d\text{sen}\theta$. Esta ecuación impone condiciones muy estrictas sobre λ y θ para cualquier cristal dado. Las condiciones de Bragg deben satisfacerse de alguna manera lo cual puede hacerse si se varían continuamente ya sea λ o θ durante el experimento. La forma en que estas cantidades se varían es lo que distingue los tres métodos de difracción principales:

Método de difracción	λ	θ
Método de Laue	Variable	Fijo
Método del cristal rotante	Fijo	Variable (en parte)
Método de polvos	Fijo	Variable

2.4.1.1 Método de Laue

Un haz de radiación blanca, el espectro continuo proveniente de un tubo de rayos-X, incide sobre un cristal fijo. El ángulo de Bragg θ se encuentra por lo tanto fijo sobre cada conjunto de planos en el cristal y cada conjunto selecciona y difracta la longitud de onda particular que satisface la ley de Bragg para los valores particulares de d y θ en cuestión. Cada haz difractado tiene entonces una longitud de onda diferente.

Existen dos variaciones del método de Laue dependiendo de la posición relativa de la fuente, cristal y película. En cada una la película es plana y se coloca de manera perpendicular al haz incidente. La película, en *el método de transmisión de Laue* se coloca detrás del cristal de tal forma que los haces difractados se registren en dirección hacia delante. Este método se conoce así debido a que los haces difractados son parcialmente transmitidos a través del cristal. En el *método de Laue de reflexión hacia atrás*, la película se coloca entre el cristal y la fuente de rayos-X, el haz incidente pasa a través de un hueco en la película y los haces difractados en dirección hacia atrás son entonces registrados.

En cualquier método los haces difractados forman un arreglo de puntos sobre la película. Las posiciones de éstos en la película dependen de la orientación del cristal relativa al haz incidente, los puntos se distorsionan y se esparcen si el cristal ha sido inclinado o girado en alguna manera. Estos hechos determinan los dos usos principales de los métodos de Laue: la determinación de la orientación del cristal y la evaluación de la calidad del cristal.

2.4.1.2 Método del cristal rotante

En este método se monta un cristal con uno de sus ejes, o alguna dirección cristalográfica importante, normal a un haz de rayos-X monocromático. Una película cilíndrica se coloca alrededor de él y el cristal se rota alrededor de una dirección escogida, el eje de la película coincidiendo con el eje de rotación del cristal. Cuando el cristal rota un conjunto particular de planos estará por un instante en el ángulo de Bragg correcto para la reflexión del haz incidente monocromático y en ese instante un haz reflejado será formado. Como resultado de esto se registran puntos sobre la película los cuales se encuentran sobre líneas horizontales imaginarias. Dado que el cristal se rota solamente alrededor de un eje, el ángulo de Bragg no toma todos los valores posibles entre 0° y 90° para cada conjunto de planos. Por lo tanto no todos los conjuntos son capaces de producir haces difractados; los conjuntos perpendiculares o casi perpendiculares al eje de rotación son ejemplos de esto. El uso principal del método del cristal rotante y sus variaciones es la determinación de estructuras cristalográficas desconocidas.

2.4.1.3 Método de polvos

En este método, el cristal que será examinado se reduce a un polvo muy fino y se coloca en un haz de rayos-X monocromático. Cada partícula del polvo es un cristal

pequeño o un conjunto de cristales más pequeños, orientados al azar respecto al haz incidente. En una oportunidad, algunos de los cristales se orientarán correctamente de manera que sus planos (100), por ejemplo, puedan reflejar el haz incidente. Otros cristales se orientarán correctamente para reflexiones (110), etc. El resultado es que cada conjunto de planos será capaz de producir reflexión. La masa de polvo es equivalente, de hecho, a un único cristal rotado, no sobre un eje sino sobre todos los ejes posibles.

Consideremos una reflexión particular hkl . Uno o más de los cristales pequeños estarán por casualidad orientados de manera que sus planos (hkl) tengan el ángulo de Bragg correcto para permitir la reflexión, si este plano se rota alrededor del haz incidente como eje de tal forma que el ángulo θ se mantenga constante, entonces el haz reflejado viajará sobre una superficie con forma de cono, el eje del cono coincidiendo con el haz transmitido. La reflexión hkl proveniente de una masa estacionaria de polvo tiene entonces la forma de una hoja cónica de radiación difractada, un cono distinto se forma para cada conjunto de planos reticulares con espaciamiento diferente. Si alrededor de la muestra se coloca una película con forma de cilindro ubicando la muestra sobre el eje del mismo y el haz incidiendo a ángulos rectos respecto este eje, se podrá observar que los conos de radiación difractada forman líneas que intersectan a la película cilíndrica; si esta película se desenrolla y se coloca de manera plana se observará el patrón resultante, en donde cada línea de difracción está formada por un gran número de puntos pequeños cada uno proveniente de una partícula cristalina, los puntos están tan cercanos que parecen formar una línea continua. Midiendo la posición de una línea de difracción dada en la película se puede determinar θ , y conociendo λ se puede calcular el espaciamiento d de los planos reticulares reflejantes que produjeron la línea. De manera inversa, si la forma y el tamaño de la celda unitaria del cristal se conoce se puede predecir la posición de todas las líneas de difracción posibles en la película.

Este método está especialmente diseñado para determinar los parámetros de red con una alta precisión además de la identificación de fases, si éstas ocurren solas o en mezclas como aleaciones polifásicas, productos de corrosión, refractarios y rocas.

2.5 Fotoluminiscencia

2.5.1 Introducción

La luminiscencia en los sólidos es un fenómeno en el cual los estados electrónicos de los sólidos son excitados mediante una forma de energía proveniente de una fuente externa y la energía de excitación es liberada en forma de luz. Cuando la energía proviene de luz con longitud de onda corta, usualmente luz ultravioleta, el fenómeno es llamado fotoluminiscencia. En este apartado, la fotoluminiscencia en los sólidos es clasificada desde el punto de vista de la naturaleza de las transiciones electrónicas que la producen. Además, las características espectrales de cada tipo de fotoluminiscencia son descritas y discutidas.

La fotoluminiscencia se divide en dos grandes grupos, luminiscencia intrínseca y extrínseca. En el primero de ellos existen dos tipos: luminiscencia de banda a banda y luminiscencia asociada a excitones. El último grupo se divide en luminiscencia de tipo localizado y no localizado, dependiendo de si los electrones excitados y los huecos de la matriz participan en los procesos de luminiscencia o de si los procesos de excitación y emisión de la luminiscencia están confinados a centros localizados.

2.5.2 Clasificación de la fotoluminiscencia en los sólidos

La fotoluminiscencia en los sólidos, es decir, en aislantes orgánicos e inorgánicos y semiconductores, es clasificada en términos de la naturaleza de las transiciones electrónicas que la producen. En esta sección esta clasificación se explica brevemente.

2.5.2.1 Luminiscencia intrínseca

Existen dos tipos de luminiscencia intrínseca: 1) luminiscencia banda a banda, 2) luminiscencia asociada con excitones.

1) *Luminiscencia de banda a banda*

La luminiscencia que proviene de transiciones de banda a banda, es decir, a la recombinación de un electrón en la banda de conducción con un hueco en la banda de valencia, puede ser observada en cristales de mucha pureza a temperaturas relativamente altas. Esto ha sido observado en Si, Ge, y algunos compuestos III-V tales como GaAs. A temperaturas bajas esta luminiscencia es transformada en luminiscencia asociada con excitones, la cual será explicada en la siguiente subsección. Desde el punto de vista de las aplicaciones de la luminiscencia, debe notarse que la emisión de luz proveniente de diodos emisores de luz muy brillantes y de los láseres semiconductores es debida a transiciones de banda a banda.

2) *Luminiscencia asociada con excitones*

Un excitón es una partícula compuesta por un electrón excitado y un hueco que interactúan entre sí. Este se mueve en el cristal transportando energía y produciendo luminiscencia proveniente de la recombinación del electrón y el hueco. Existen dos tipos de excitones: excitón de Wannier (Wannier-Mott) y excitón de Frenkel.

El modelo del excitón de Wannier expresa al excitón como compuesto por un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia ligados entre sí mediante interacciones Coulombianas. Entonces un excitón de Wannier es análogo a un átomo de hidrógeno. Este modelo trabaja bien para semiconductores inorgánicos tales como compuestos III-V y II-VI. El excitón de Wannier se mueve dentro del cristal pero sin embargo no contribuye a la conducción eléctrica. Este emite luminiscencia mediante la

recombinación del electrón y el hueco que lo componen. La expansión de las funciones de onda del electrón y el hueco en un excitón de Wannier es usualmente mucho mayor que la constante de red.

Los excitones de Wannier son estables solamente a temperaturas relativamente bajas, donde las energías de enlace de los excitones son mayores que la energía térmica. La luminiscencia de los excitones de Wannier es observada solamente a tales temperaturas. A temperaturas altas donde la energía térmica es mayor, los excitones no son estables y la luminiscencia del tipo de banda a banda aparece en su lugar.

El modelo del excitón de Frenkel es usado en los casos en donde la expansión de las funciones de onda del electrón y el hueco, es menor que la constante de red. Ejemplos típicos de esto son los cristales moleculares inorgánicos tales como el antraceno, tetraceno y sales complejas inorgánicas incluyendo iones de metales de transición tales como vanadatos (YVO_4), tungstatos (CaWO_4), cianoplatinatos [$\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], etc. En estos materiales el estado excitado de una molécula aislada o de un ion complejo se transfiere de molécula a molécula o de un ion complejo a un ion usualmente pertenecientes a interacciones dipolo-dipolo. Las características de la luminiscencia son similares a las de las moléculas aisladas o iones complejos.

2.5.2.2 Luminiscencia extrínseca.

La luminiscencia ocasionada por la incorporación intencional de impurezas, en la mayoría de los casos impurezas metálicas, o defectos, es clasificada como luminiscencia extrínseca, en oposición a la luminiscencia intrínseca. La mayoría de los tipos observados de luminiscencia que tienen aplicaciones prácticas pertenecen a esta categoría. Las impurezas incorporadas intencionalmente son llamadas activadores y los materiales que se hacen luminiscentes de esta manera son usualmente llamados fósforos.

La luminiscencia extrínseca en cristales iónicos y semiconductores se clasifica en dos tipos: localizada y no localizada. En el tipo no localizado, los electrones y huecos de la red de la matriz, es decir, los electrones libres en la banda de conducción y los huecos libres en la banda de valencia, participan en el proceso de la luminiscencia, mientras que en el caso del tipo localizado los procesos de excitación y emisión de la luminiscencia están confinados en un centro luminiscente localizado.

1) Luminiscencia de tipo no localizado

En los semiconductores, las impurezas más importantes son donadoras y aceptoras que dominan las propiedades semiconductoras y éstas actúan como activadores de la luminiscencia. Existen dos tipos de transiciones de la luminiscencia, es decir, la transición de un portador libre a un portador ligado y la transición de un electrón ligado en un donador a un hueco ligado en un aceptor (lo que es también conocido como transición del par donador-aceptor). Estos tipos de líneas y bandas de luminiscencia son observadas

usualmente en compuestos semiconductores típicos tales como compuestos IIIb-Vb y IIb-VIb.

La luminiscencia de par donador-aceptor es causada en dos formas: La primera es que después de la excitación de banda a banda, un electrón es atrapado en un nivel donador ionizado, y un hueco en un nivel aceptor compensado y éstos se recombinan. La segunda forma es la excitación directa de un electrón en un nivel aceptor compensado a un nivel donador ionizado. Por lo tanto, la luminiscencia del par donador-aceptor es un tipo intermedio entre la luminiscencia de tipo localizado y la luminiscencia de tipo no localizado. La emisión de energía de esta luminiscencia depende de la separación espacial entre el nivel donador y aceptor. Esta luminiscencia es muy importante en términos de aplicaciones prácticas.

2) Luminiscencia de tipo localizado

Varios tipos de impurezas metálicas intencionalmente incorporadas en cristales iónicos y semiconductores usualmente crean centros luminiscentes localizados eficientes. Algunos tipos de defectos reticulares también actúan como centros luminiscentes localizados. Los centros de tipo localizado se clasifican en: a) transiciones permitidas y b) transiciones prohibidas, concerniente a transiciones dipolares eléctricas.

Las transiciones dipolares eléctricas pueden llevarse a cabo entre niveles de energía con paridades diferentes. Las reglas de selección para esta transición en los átomos es para el número cuántico azimutal $\Delta l = \pm 1$. Cuando los átomos y los iones son incorporados en los cristales, el carácter prohibido de la transición dipolar es alterado por la perturbación del campo eléctrico cristalino, de manera que la transición prohibida se vuelve permitida en cierto grado.

Ejemplos típicos de activadores de tipo localizado y de defectos luminiscentes serán descritos a continuación. Algunos fósforos que son importantes desde un punto de vista práctico son sintetizados mediante la incorporación de los siguientes activadores:

Transición permitida

- a) Transición $s \leftrightarrow p$ - centro F (un electrón atrapado en una vacancia aniónica), Tl^0
- b) Transición $s^2 \leftrightarrow sp$ - Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^3
- c) Transición $f \leftrightarrow d$ - Eu^{2+} , Ce^{3+}

Las intensidades de oscilación para este tipo de transición son del orden de magnitud de 10^{-1} - 10^{-3} .

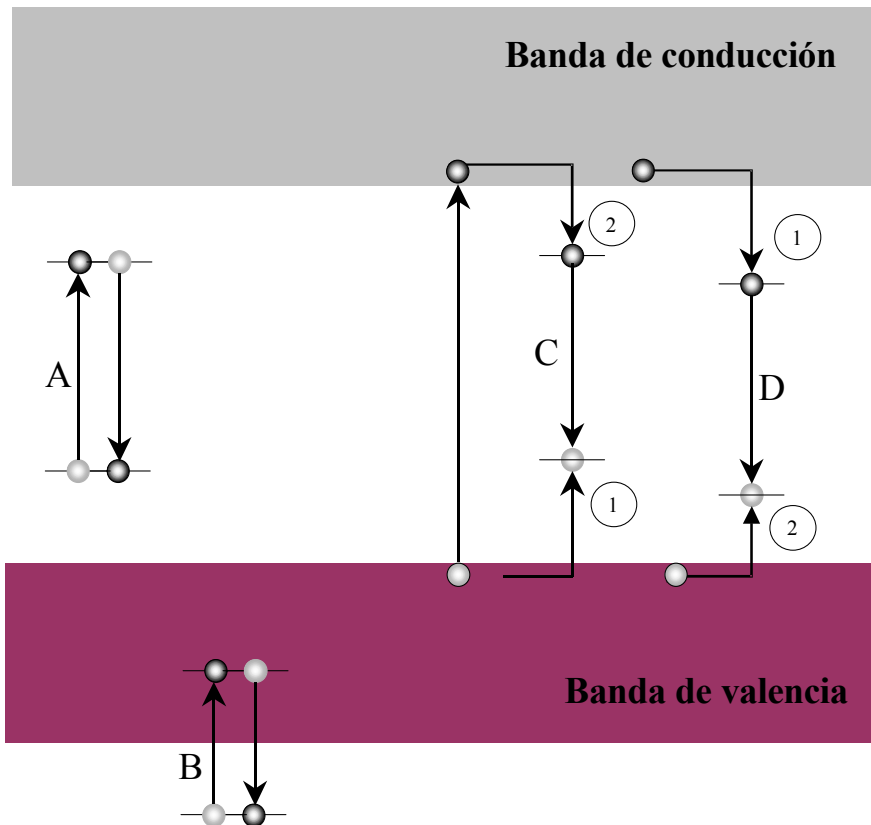


Figura 2-7. Niveles de energía de centros localizados y las transiciones de luminiscencia. No se muestran las posiciones relativas de los niveles con respecto a las bandas.

Transición prohibida

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

Las intensidades de oscilación para este tipo de transición están entre 10^{-4} - 10^{-8} .

En la Figura 2-7 se pueden ver los niveles de energía de los centros localizados en el esquema de bandas de energía. En el caso A, el estado base y el excitado se encuentran localizados en la banda de energía prohibida. En el caso B, los estados están incrustados o localizados por debajo de la banda de valencia. Existen varios casos intermedios entre A y B. Las posiciones relativas de los niveles de energía de los centros localizados en relación con las bandas de energía del material huésped se consideran esencialmente determinadas por su profundidad a partir del nivel de vacío. Estas posiciones no siempre están bien entendidas aún tratándose de centros localizados que son importantes desde un punto de vista práctico.

Los centros localizados son también excitados mediante una transición banda a banda como se muestra en los casos C y D de la Figura 2-7. En C primero un hueco es capturado por el centro y entonces se captura un electrón para producir la luminiscencia. En el caso D, el electrón es capturado primero y después el hueco. Después los centros localizados son excitados algunas veces por excitones que se mueven en el cristal. Otras veces la excitación de centros localizados mediante la transferencia de energía resonante no radiativa de otro tipo de centros localizados puede también llevarse a cabo.

Debido a que en este trabajo se trata con la luminiscencia relacionada con impurezas de tierras raras, en los apartados siguientes el trabajo se centrará en la descripción teórica de la luminiscencia asociada con centros localizados. Una descripción detallada acerca de la luminiscencia intrínseca, es decir, la luminiscencia de banda a banda y de tipo excitónica, así como la luminiscencia extrínseca del tipo no localizado, se puede encontrar en las referencias incluidas al final del apartado^[33].

2.5.3 Características de la luminiscencia de centros localizados

En esta sección se discutirán las características, especialmente las formas espectrales de la luminiscencia en la cual participan los centros localizados. Una variedad de formas espectrales es observada, siendo la más común la de la banda ancha con forma de campana. El espectro de luminiscencia de la transición de tipo permitido tiene siempre esta forma. Algunas veces los espectros están acompañados por una estructura fonónica a bajas temperaturas. El espectro de los iones trivalentes de tierras raras que es debido a transiciones $f \leftrightarrow f$ se compone de líneas agudas. El espectro de iones de metales de transición que es debido a transiciones del tipo $d \leftrightarrow d$ está compuesto algunas veces por bandas anchas y otras por líneas. La luminiscencia del par donador-aceptor muestra algunas veces formas bastante peculiares.

2.5.3.1 El modelo de la coordenada configuracional

Las características espectrales pueden interpretarse basándose en el modelo de la coordenada-configuracional (CC) de un centro localizado como se muestra en la Figura 2-8. 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 10^3 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 el último está vibrando con el potencial determinado por el electrón.

La ordenada del modelo de la CC representa esta energía potencial para el estado base y el excitado. Este modelo tiene $3N$ dimensiones, donde N es el número de iones que

constituyen al centro luminiscente. Se cree que el modo local de vibración de la red que influye más en la energía electrónica es aquel en el cual los iones que rodean al ion activador en el centro vibran, manteniendo la simetría total. Si se toma en cuenta sólo este modo de vibración, puede aproximarse la CC a unidimensional.

Los procesos de absorción y emisión están dominados por el principio de Franck-Condon, que es interpretado de la manera siguiente: El tiempo para una transición entre dos estados electrónicos es del orden de 10^{-6} s, que es menor que el periodo vibracional del núcleo (10^{-13} s). Entonces durante el tiempo que un electrón experimenta una transición, al núcleo se le considera como estacionario, de manera que en la Figura 2-8 las transiciones de absorción y de emisión se muestran como flechas verticales.

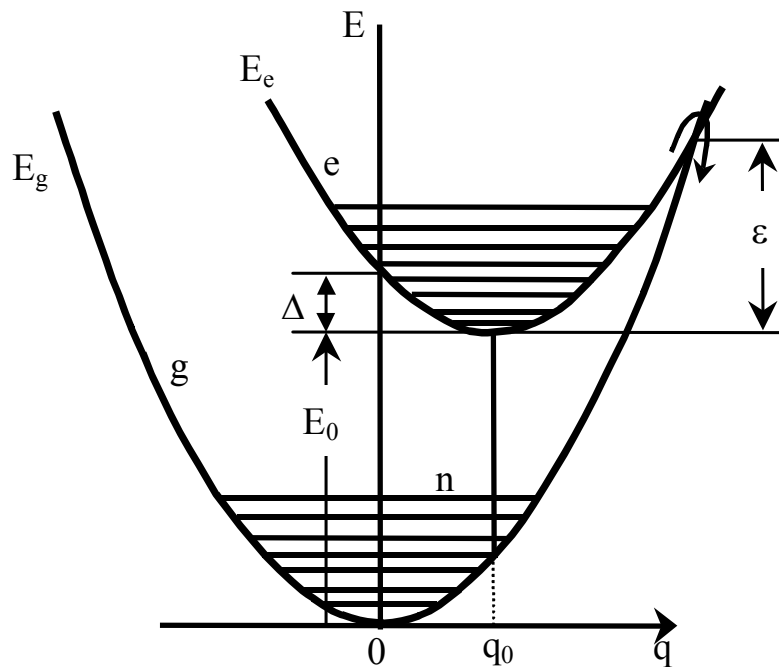


Figura 2-8. Modelo de la Coordenada Configuracional de un centro localizado.

Las funciones de onda de los estados excitados son más extendidas que las de los estados base, de manera que se asume que el punto mínimo de energía del estado excitado q_0 se corre hacia fuera. El estado terminal de la transición de absorción se encuentra en un punto de energía mayor 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 justo 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. Como resultado, la emisión se produce en el punto mínimo. Se espera entonces que la longitud de onda de la emisión esté siempre corrida hacia el lado de longitud de onda mayor que la longitud de onda de la absorción. Esto es experimentalmente bien conocido y es llamada la ley de Stokes.

2.5.3.2 Dependencia con la temperatura de la eficiencia de la luminiscencia

La dependencia con la temperatura de la eficiencia de la luminiscencia en centros localizados se determina de la siguiente manera. En el modelo de la CC de la Figura 2-8, el punto mínimo de la curva de potencial del estado excitado está corrido hacia fuera, de manera que las curvas de los estados base y excitado se cruzan en algún punto. La energía del punto de cruce se escribe como ε , como se aprecia en la figura. Con el incremento en la temperatura, los niveles vibracionales en los estados excitados se excitan, de manera que el sistema alcanza el punto de cruce con una probabilidad proporcional a $\exp(-\varepsilon/kT)$. Entonces se transfiere al estado base y cae al mínimo del estado base, emitiendo un número de fonones. De esta forma la transición no radiativa es causada con la probabilidad $R = R_0 \exp(-\varepsilon/kT)$.

Entonces, si A es la probabilidad de la transición radiativa, la dependencia con la temperatura de la eficiencia de la luminiscencia está dada por

$$\eta = A/(A + R) = A/[A + R_0 \exp(-\varepsilon/kT)] \quad (2-5)$$

La eficiencia siempre decrece cuando se incrementa la temperatura, comenzando en alguna T donde $R_0 \exp(-\varepsilon/kT)$ se hace apreciable cuando se compara con A y la luminiscencia desaparece eventualmente. Este fenómeno se conoce como aniquilamiento o “quenching” de la luminiscencia debido a la temperatura.

El decaimiento de la luminiscencia de centros localizados debería ser una exponencial simple, es decir, $I = I_0 \exp(-At)$. Si comienza el aniquilamiento debido a la temperatura, A en esta ecuación es remplazada por $A+R$. Por lo tanto el decaimiento en el tiempo se hace más rápido con el incremento en la temperatura con un decrecimiento simultáneo de la intensidad de la luminiscencia.

2.5.4 Luminiscencia extrínseca de tipo localizado

2.5.4.1 Luminiscencia de iones con transiciones de tipo permitido

Las transiciones $s \rightarrow p, s^2 \rightarrow sp$ y $f \rightarrow d$ son transiciones permitidas típicas que producen una luminiscencia eficiente de banda ancha. Entre ellas las transiciones $s^2 \rightarrow sp$ y $f \rightarrow d$ son las más importantes en términos de aplicaciones prácticas de fósforos, un análisis detallado de la transición $s^2 \rightarrow sp$ se puede encontrar en la referencia siguiente^[34].

1) La transición $f \rightarrow d$

El ion Eu^{2+} con configuración electrónica $4f^7$ y el ion Ce^{3+} con configuración $4f^1$ muestran una luminiscencia eficiente debida a una transición $4f \rightarrow 5d$, ambos son importantes activadores para varios tipos de aplicaciones prácticas de fósforos. Los colores de la luminiscencia o las longitudes de onda de estos dos iones cambian mucho desde la región del ultravioleta cercano a la región del rojo dependiendo de la naturaleza de la red del material huésped. En cuanto a las características de la luminiscencia, aquellas del ion Eu^{2+} son más complicadas e interesantes, por lo que será el caso que se trate a continuación.

La configuración $4f^7$ del ion Eu^{2+} es la misma que la del Gd^{3+} . La estructura de los niveles de energía de los iones trivalentes de tierras raras se explicará en una sección posterior. Como se verá más tarde en la Figura 2-10, el estado base de la configuración $4f^7$ es 8S , mientras que el estado excitado más bajo es 6P_j . En la mayoría de los fósforos activados con Eu^{2+} , los niveles $5d$ están localizados por abajo del estado 6P_j , lo que causa un ensanchamiento de la luminiscencia debida a la transición permitida $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$. Sin embargo en algunos fósforos, el estado 6P_j es el más bajo, en tales casos la luminiscencia observada es debida a la transición $4f^{7*} \rightarrow 4f^7$.

El orbital d es 5-degenerado en el espacio libre. En cristales con simetría cúbica se desdobra en los orbitales $d\varepsilon$ (degeneración 3) y $d\gamma$ (degeneración 2), como se explicará posteriormente. El intervalo de desdoblamiento es proporcional a la magnitud del campo cristalino como se muestra esquemáticamente en la Figura 2-9^[35].

Para campos cristalinos débiles el estado 6P_j de la configuración $4f^{7*}$ es menor, como en el caso de SrFCl:Eu^{2+} ^[36] el cual muestra una luminiscencia de dos líneas agudas alrededor de 365nm a 77K. Las líneas de luminiscencia agudas son características de la transición $f \rightarrow f$, que será explicada en una sección posterior. A temperatura ambiente los electrones excitados son llevados al estado $5d$, de manera que es apreciable la luminiscencia de banda ancha en 390nm debida a la transición $5d \rightarrow 4f$.

Con el incremento de la magnitud del campo cristalino, el estado $5d$ se hace menor que el estado $4f^{7*}$, de tal forma que se produce la luminiscencia debida a la transición $5d \rightarrow 4f$. Mientras más fuerte sea el campo cristalino, mayor es la longitud de onda asociada con la luminiscencia. Es en esta forma que el color de la luminiscencia de los iones de Eu^{2+} varía a través de un amplio rango. Ejemplos típicos de fósforos activados con Eu^{2+} con sus colores de luminiscencia y longitudes de onda máximas, son los siguientes: $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{F}$ - ultravioleta cercano, 360nm; BaFBr - ultravioleta cercano, 380nm; $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ - azul, 450nm; $(\text{Ba,Ca,Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ - azul-verde, 480nm; SrAl_2O_4 - verde, 530nm; CaS - rojo, 650nm.

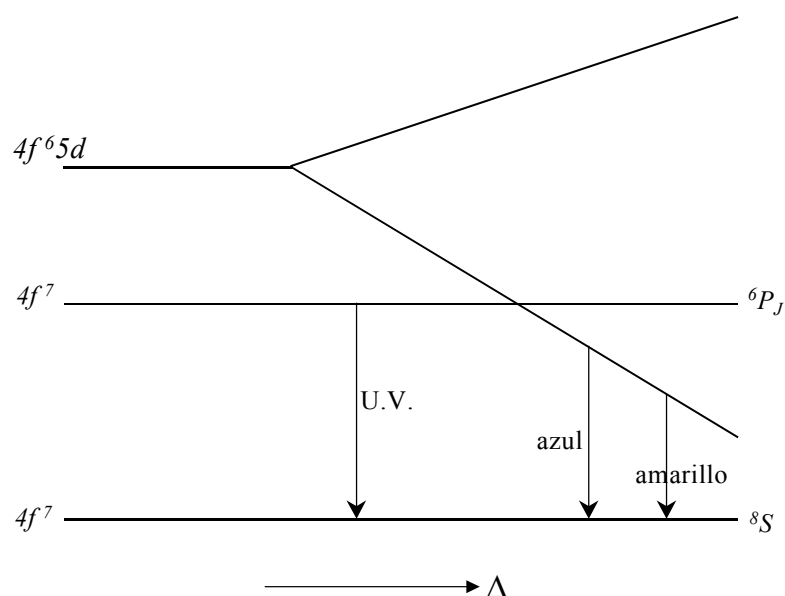


Figura 2-9. Diagrama esquemático de los niveles de energía del Eu^{2+} como función de la magnitud del campo cristalino Δ .

En el apartado 2) de la sección 2.5.2.2 se mencionó que los centros localizados son excitados mediante excitación de banda a banda en dos formas distintas, como se muestra en la Figura 2-7 en el caso C y D. Se pueden encontrar estos dos tipos de centros localizados en fósforos activados con Eu^{2+} . $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ pertenece al tipo C. Mediante excitación con luz ultravioleta en el vacío, los iones de Eu^{2+} son foto-ionizados, cambiando el Eu^{2+} a Eu^{3+} , observándose fotoconductividad debida a los electrones^[37]. Por otro lado, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ pertenece al tipo D. Después de que los iones de Eu^{2+} son directamente excitados mediante luz ultravioleta, los huecos son liberados a la banda de valencia, cambiando Eu^{2+} a Eu^{1+} , apareciendo la fotoconductividad debida a los huecos^[38].

2.5.4.2 Luminiscencia de iones con transiciones de tipo prohibido

1) Efectos del campo cristalino

El carácter prohibido de las transiciones dipolares eléctricas se remueve parcialmente en los cristales mediante la perturbación de campos eléctricos cristalinos. En el caso en que la estructura cristalina no tenga inversión de simetría, el campo cristalino incluye la componente impar. Con la perturbación de esta componente de la transición dipolar prohibida mediante la regla de selección de paridad se vuelve de alguna manera de carácter permitido. Aún en el caso en que la estructura cristalina tenga inversión de simetría, el mismo tipo de argumento es posible si se toma en cuenta la dinámica del campo cristalino con paridad impar.

3) La transición $f \rightarrow f$

La mayoría de los iones trivalentes de tierras raras (Ce^{3+} - Yb^{3+}) producen una luminiscencia eficiente con espectros compuestos por líneas asociadas con la transición $4f^{n*} \rightarrow 4f^n$ en la región visible a infrarroja. Entre ellos el ion de Eu^{3+} produciendo luminiscencia de color rojo y el Tb^{3+} produciendo luminiscencia de color verde son especialmente importantes, actuando como activadores útiles para varios tipos de fósforos prácticos.

Las tierras raras están caracterizadas por un llenado progresivo de las capas $4f$ o $5f$ de sus configuraciones electrónicas. Los lantánidos están asociados con el llenado de la capa $4f$ y comienzan con el elemento Cerio ($Z=58$) y terminan con el elemento Yterbio ($Z=70$). Los iones trivalentes de tierras raras tienen la siguiente configuración electrónica general:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^n$$

con n variando de 1 a 13. Como la capa $4f$ 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. Estos electrones de la capa $4f$ ocupan órbitas internas, debido a que las capas $5s$ y $5p$ son capas llenas y están fuera de la capa $4f$, por lo que estos electrones están “protegidos” del campo eléctrico de los iones vecinos y además el efecto del campo del cristal es pequeño. Como resultado, los niveles $4f$ en los sólidos no son muy diferentes de aquellos del estado de ion libre y por lo tanto no cambian de manera considerable cuando se cambia la red huésped. El efecto del campo del cristal es causar un desdoblamiento fino de estos niveles, pero este desdoblamiento es tan pequeño que puede ser representado, en un esquema de niveles de energía, como un ensanchamiento de los niveles.

La configuración de los iones divalentes incluye un electrón $4f$ más. Los espectros de absorción y emisión de los iones trivalentes de tierras raras asociados con las transiciones $4f \rightarrow 4f$ están compuestos de cierto número de líneas. En las consideraciones basadas en el modelo de la CC de la Figura 2-8, esta situación corresponde a $q_0=0$. La extensión de las funciones de onda $4f$ no cambia apreciablemente con la excitación, así que $q_0=0$ es razonable.

La estructura de los niveles de energía $4f$ fue investigada con bastante precisión usando LaCl_3 como material huésped y se dan los diagramas para los niveles de energía para 13 iones desde $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$ hasta $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ ^{[39], [40]}. Estos diagramas son muy útiles en los estudios de las características luminiscentes de los iones trivalentes de tierras raras. La Figura 2-10 muestra los diagramas del Eu^{3+} y Tb^{3+} , cuya luminiscencia se discute en este apartado. Los niveles de energía prescritos por el número cuántico interno J son divididos después en varios subniveles en los sólidos debido al efecto Stark del campo cristalino. El número de subniveles divididos depende de la simetría del campo cristalino y es en el máximo $(2J+1)$ cuando J tiene valores enteros y $(J+1/2)$ cuando J tiene valores semienteros. El ancho de los niveles en la figura indica la extensión del desdoblamiento de Stark. Un semicírculo bajo el nivel indica que el nivel emite luminiscencia. En otros

materiales los niveles de energía de los iones trivalentes están esencialmente en las mismas posiciones, pero el desdoblamiento de los niveles será diferente, reflejando las diferentes simetrías y campos del cristal.

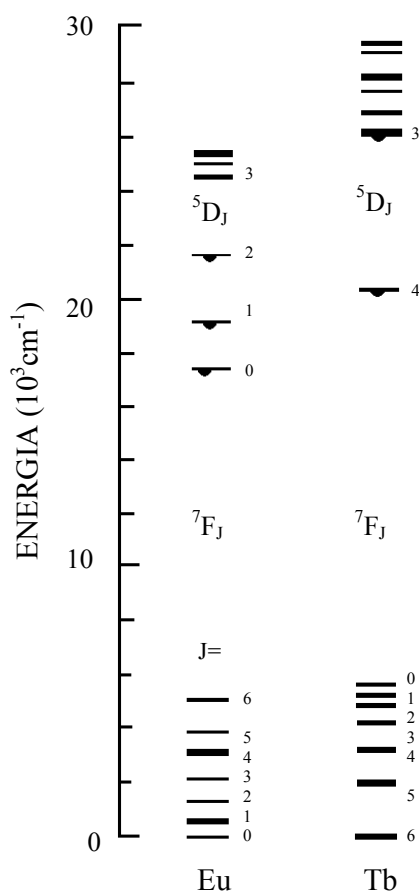


Figura 2-10. Niveles de energía de Eu^{3+} y Tb^{3+} en LaCl_3 .

Las intensidades de oscilación de las transiciones $f \rightarrow f$ que se hacen dipolares eléctricas permitidas por el campo cristalino son de 10^{-5} a 10^{-8} , dependiendo de si el campo tiene inversión de simetría.

Algunas veces las transiciones dipolares magnéticas son observadas, y sus intensidades de oscilación están en el rango de 10^{-7} a 10^{-8} . Se presume que las transiciones cuadrupolares eléctricas tienen intensidades de oscilación del orden de 10^{-9} , pero no se han encontrado ejemplos de ello. Las reglas de selección para las transiciones $f \rightarrow f$ son las siguientes: Para los iones de tierras raras, el número cuántico interno J se considera como un buen número cuántico debido a que la interacción spin-órbita es fuerte. Las reglas de selección para las transiciones dipolares eléctricas que se hacen permitidas mediante la acción del campo cristalino sin inversión de simetría son $\Delta J \leq 6$. Si cualquiera de los dos niveles es $J = 0$, entonces $\Delta J = 2, 4, 6$. Para transiciones dipolares magnéticas, $\Delta J = 0, \pm 1$, pero la $0 \leftrightarrow 0$ es prohibida.

El ion Eu^{3+} produce una luminiscencia de color rojo intenso debido a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$. Ejemplos típicos del espectro de emisión se muestran en la Figura 2-11^[41] y Figura 2-12^[42] para $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{Na}(\text{Lu},\text{Eu})\text{O}_2$, respectivamente. Los dos espectros son bastante diferentes, esto es un reflejo de la diferencia en la estructura cristalina y se puede entender sobre la base de las reglas de selección mencionadas anteriormente.

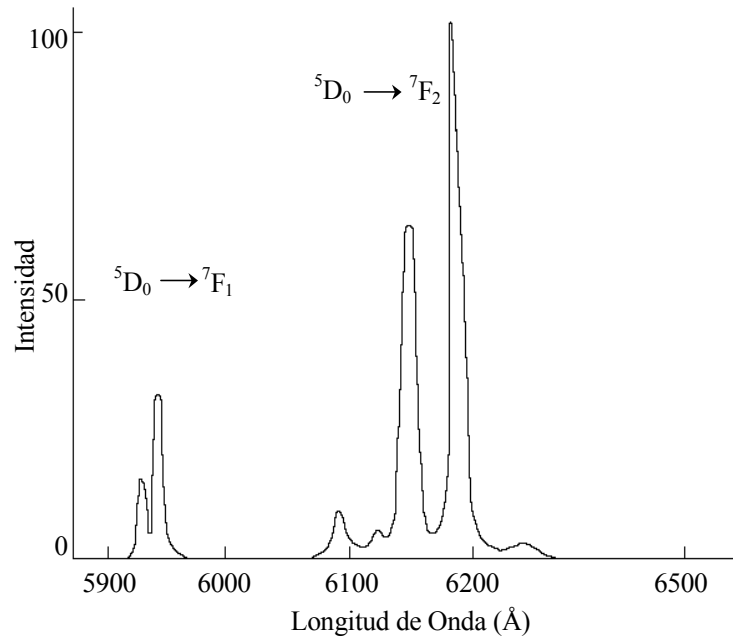


Figura 2-11. Espectro de emisión de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ a temperatura ambiente^[41].

La estructura cristalina del YVO_4 , mostrada en la Figura 2-11, no tiene inversión de simetría, de manera que las líneas de emisión de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, que es dipolar eléctrica permitida, son muy fuertes.

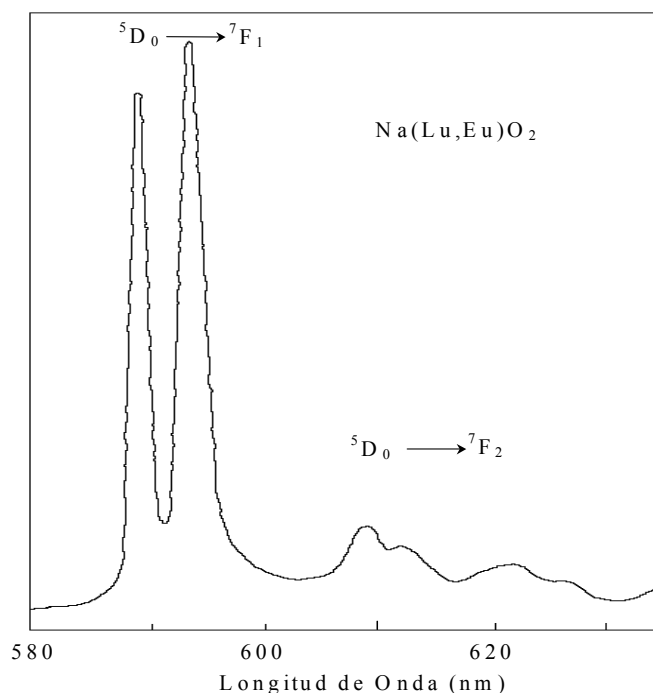


Figura 2-12. Espectro de emisión de $\text{Na}(\text{Lu},\text{Eu})\text{O}_2$ a temperatura ambiente^[42].

Por otro lado, la estructura del $\text{Na}(\text{Lu},\text{Eu})\text{O}_2$ de la Figura 2-12 sí tiene inversión de simetría, así que las líneas de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, que es dipolar magnética permitida e independiente de la estructura cristalina, se hacen muy fuertes. Desde el punto de vista de las aplicaciones, los fósforos rojos importantes activados con Eu^{3+} son, además del $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, sus espectros de emisión son similares a los de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

El ion de Tb^{3+} produce una luminiscencia de color verde intenso asociada con transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$, que son dipolares eléctricas permitidas. La Figura 2-13^[43] muestra el espectro de emisión del Tb^{3+} en el vidrio $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. Las líneas de ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ localizadas en 543nm son las más intensas, lo que es similar para todos los fósforos activados con Tb^{3+} . Esta transición es permitida por los dos dipolos, eléctrico y magnético, lo que se considera como una razón para el hecho de que tenga una intensidad o probabilidad más grande. Fósforos activados con Tb^{3+} importantes son $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ (en el cual el Ce^{3+} actúa como co-activador) y el $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$.

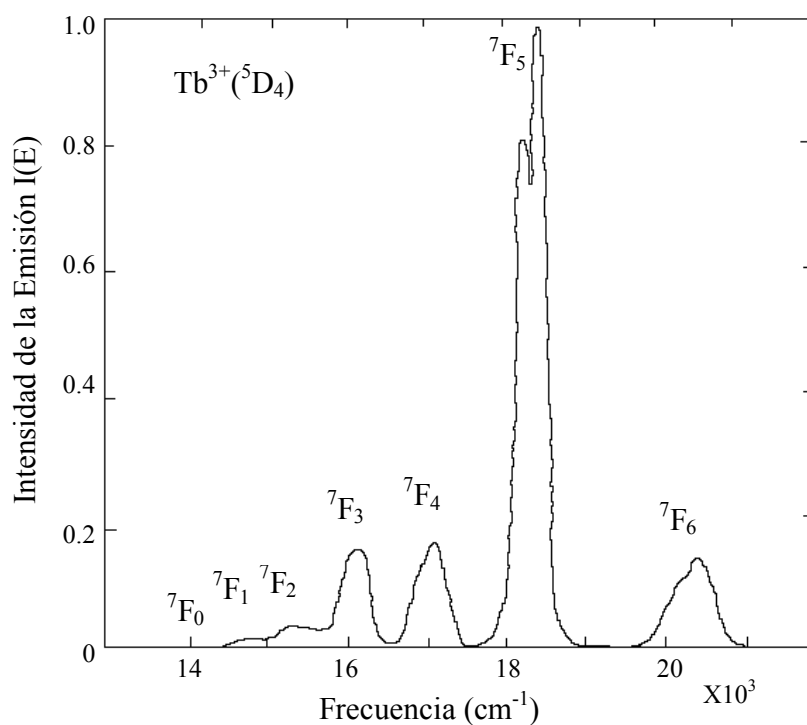


Figura 2-13. Espectro de emisión de Tb^{3+} en el vidrio $Ca(PO_3)_2$ a temperatura ambiente^[43].

2.6 Catodoluminiscencia

El término “catodoluminiscencia (CL)” se deriva del uso de electrones de alta energía (rayos catódicos) como fuente de excitación. Uno de los primeros usos del término CL fue dado por William Crookes alrededor de 1880^[44], él aplicó la técnica a la caracterización de vidrios de plomo. Sin embargo, fue hasta el desarrollo de micropruebas analíticas de electrones (rayos-X) a finales de 1950 lo que promovió el interés actual en la CL. Las primeras investigaciones fueron realizadas en mineralogía y petrología. Las variaciones estructurales y composicionales de cuarzos, dolomitas y feldspatos fueron visibles mediante el análisis con CL, así como el estudio de residuos de estructuras de esqueletos de fósiles^[45]. Durante los años 60, la disponibilidad comercial de microscopios electrónicos de barrido (SEM), junto con los avances de tecnologías emergentes, como la exploración espacial y la microelectrónica trajeron un incremento posterior a las aplicaciones de la CL. Por ejemplo, la CL fue útil en el desarrollo de dispositivos y materiales optoelectrónicos^[46]. Hoy en día existe una gran disponibilidad de sistemas comerciales de CL. La CL tiene aplicaciones en varias áreas: arqueología, biología, tubos de rayos catódicos, cerámicas, herbicidas, medicina, minerales, polímeros, semiconductores, y superconductores por nombrar algunas. Aunque la instrumentación de la CL está bien establecida, aún continúa su desarrollo.

2.6.1 Aspectos fundamentales

2.6.1.1 Interacción del haz de electrones en el sólido

Una apreciación de cómo interactúan los electrones energéticos con los sólidos es importante para entender la catodoluminiscencia. La respuesta dieléctrica de los sólidos es fundamental para una interpretación física. Uno puede imaginarse a los electrones incidentes como un impulso de un campo eléctrico aplicado (carga) al sólido. Cuando los electrones entran en el sólido: 1) la carga del material huésped puede redistribuirse para oponerse al cambio repentino en el campo eléctrico; 2) las interacciones con la red cristalina pueden resultar en dispersiones (desviaciones de la trayectoria original); 3) la dispersión inelástica puede resultar en pérdidas de energía bien definidas de los electrones incidentes y 4) tales pérdidas de energía características pueden envolver excitaciones de una sola partícula o colectivas (plasmones) de los electrones del huésped^[47]. Es su subsecuente relajación al estado base, entre los niveles de energía característicos del sólido, lo que produce los fotones que son detectados como CL. Estas transiciones pueden envolver niveles atómicos discretos (tierras raras, metales, estados d- y f-), bandas extendidas (banda de conducción a estados superficiales de impurezas del tipo de hidrógeno), y centros F. Las transiciones entre estados internos del núcleo débilmente ligados resultan en emisiones de fotones de rayos-X de energías muy altas (>1KeV). La excitación de los plasmones del bulto (volumen) en cristales inorgánicos tales como SiC, GaAs o Al₂O₃ da lugar a pérdidas de energía en el rango de 10 a 30eV. Los fotones característicos de CL caen en la parte visible del espectro electromagnético (0.5 a 6eV). Otras interacciones electrón-sólido pueden producir luz también. Cuando un electrón rápido es frenado por la interacción Coulombiana con los átomos del material huésped, la desaceleración (pérdida de energía) resulta en bremsstrahlung (radiación de frenado). Esta luz de fondo está caracterizada por un espectro continuo a partir de energía cero a la energía de los electrones incidentes. Otra fuente de luz es la radiación Cerenkov, que ocurre cuando la velocidad del electrón en el sólido excede a la velocidad de la luz en el sólido (dependiente del índice de refracción). El decaimiento radiativo de plasmones superficiales en los metales puede también producir fotones visibles.

El atraso de electrones de una energía dada está caracterizado por una función de pérdida de energía dependiente de la profundidad y por el rango (la máxima profundidad de penetración en el sólido). Los electrones incidentes experimentan ya sea dispersión elástica (ángulo grande) o inelástica (ángulo pequeño) al detectar el potencial de la red. Estas interacciones resultan en trayectorias de zigzag dentro del sólido. Los efectos acumulados de la dispersión múltiple y la difusión subsecuente producen un volumen de excitación con forma similar a una pera en un sólido típico como se muestra en la Figura 2-14. Este volumen de interacción es lo que define la fuente para la CL.

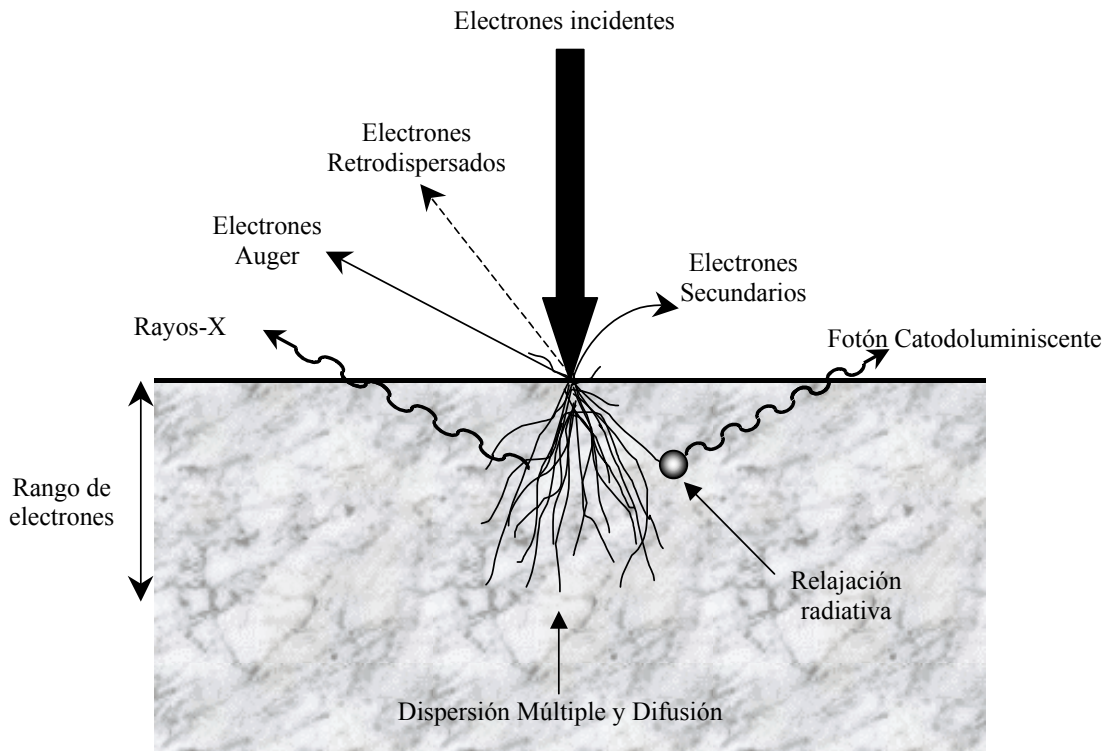


Figura 2-14. Esquema de la interacción electrón-sólido en donde se representan trayectorias aleatorias de electrones individuales, un volumen de excitación con forma de pera es resultado de la dispersión múltiple y de la difusión y la emisión de electrones retrodispersados (BSE), electrones secundarios (SE) y fotones (CL).

Los electrones que experimentan una dispersión elástica a un ángulo grande pueden salir algunas veces del sólido sin experimentar una pérdida significativa de energía. En el marco clásico de Rutherford, la deflexión de un electrón con una energía dada por una carga positiva del núcleo sin apantallar nos da la sección transversal diferencial $d\sigma/d\Omega$ como función del ángulo de dispersión que depende principalmente del número atómico Z . Esta sección transversal es una medida de la probabilidad de que un evento de dispersión ocurra. Dos parámetros importantes que se derivan de esta descripción son: 1) la trayectoria libre media (la distancia promedio entre eventos de dispersión) y 2) la probabilidad de dispersión. Estos términos son útiles en los cálculos de Monte Carlo de trayectorias de electrones. El efecto acumulativo de la dispersión elástica da lugar a electrones retrodispersados (BSE), que son la base de la imagen composicional en un SEM (contraste- Z). La dispersión inelástica, donde la transferencia del momento (electrón) es pequeña y la pérdida de energía es relativamente grande lleva a la producción y emisión de electrones secundarios, fotones (CL), fonones acústicos y térmicos, plasmones superficiales y de bulto, electrones Auger característicos y rayos-X. La Figura 2-15 muestra la distribución de energía de los electrones que son detectados frente a la superficie del cristal. Este espectro consiste en tres regiones, la primera de electrones secundarios verdaderos, luego electrones Auger, electrones característicos con pérdida de energía y electrones primarios

retrodispersados. Todos estos electrones son usados en la actualidad para un mejor entendimiento de la química y física superficial. Los electrones primarios retrodispersados son causados por la dispersión elástica con los iones localizados en las capas superficiales del cristal. Por lo que el análisis de los electrones primarios retrodispersados, es decir, el análisis de la difracción de electrones de baja energía (LEED) y de la difracción de electrones de alta energía (HEED), puede darnos información acerca de la estructura de la superficie del cristal.

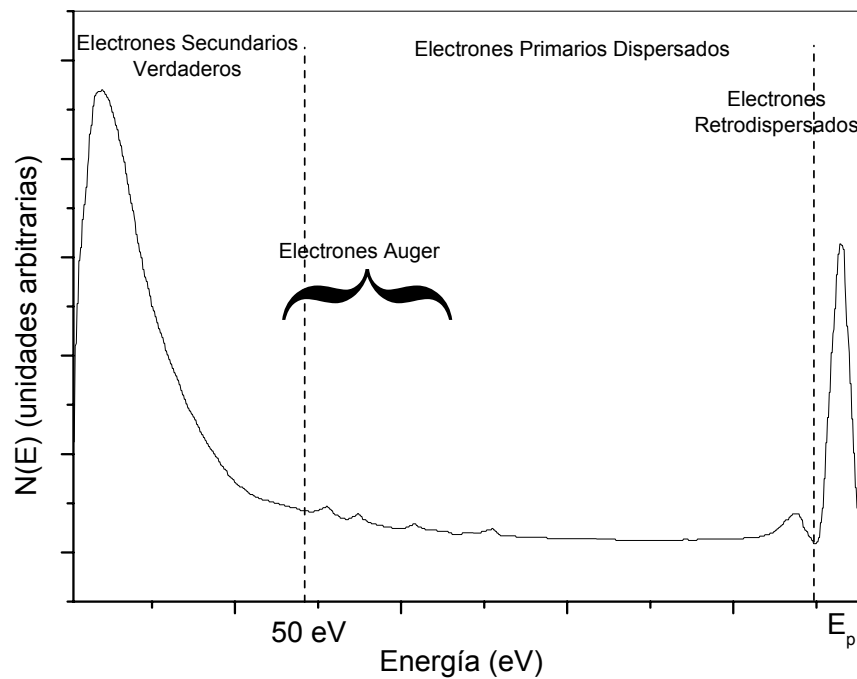


Figura 2-15. Distribución de energía de los electrones secundarios detectados frente a un cristal.

La disipación de energía de los electrones primarios es un proceso de cascada complejo que es transmitido finalmente a excitaciones de una partícula y a fonones (calor). Las excitaciones de una partícula son más comunes en materiales semiconductores y aislantes debido a la baja densidad de electrones libres. Las excitaciones colectivas (plasmones) se producen más en sólidos con una alta conductividad (metales). Las excitaciones de una partícula pueden decaer en pares electrón-hueco^[48]. La recombinación radiativa de los pares electrón-hueco puede producir CL. De hecho, debido a la naturaleza de cascada de la desexcitación, la generación de la CL es compleja, por ejemplo, los rayos-X generados pueden aportar una segunda forma de producción de la CL (conocida como roentgenoluminiscencia). En particular la producción de electrones secundarios es importante en el proceso de generación de la CL y son generados a lo largo de toda la trayectoria de zigzag de disipación de energía, lo cual puede estar dentro de un rango de

varias micras en longitud. Los secundarios son producidos mediante la excitación de electrones de conducción y del núcleo y mediante el decaimiento de plasmones^{[49],[50]}.

Los electrones secundarios son importantes en la CL debido a que son originados por procesos que también generan pares electrón-hueco. Los electrones secundarios y la producción de CL están relacionados con la velocidad de pérdida de energía. Bethe (1930)^[51] describe la pérdida de energía promedio dE por unidad de trayectoria ds (la potencia de frenado en eV/Å) como

$$dE/ds = -785(\rho Z/AE)\ln(bE/J) \text{ [eV/Å]} \quad (2-6)$$

donde E es la energía instantánea del electrón (en eV), ρ es la densidad del sólido (en g/cm³), Z es el número atómico, A es el peso atómico y J es el potencial medio de ionización (en eV) en el sólido (de hecho es la pérdida de energía promedio por interacción para todos los procesos posibles).

Un conocimiento de dE/ds puede ayudar a determinar la magnitud y la distribución espacial de cualquier emisión relacionada, como rayos-X y CL (dado que la velocidad de generación de portadores en exceso es proporcional a la pérdida de energía). Sin embargo no hay una solución matemática sencilla a la ecuación (2-6) que pueda describir la gran variedad de interacciones entre los electrones en el sólido. El problema reside en tomar en cuenta todos los eventos de dispersión posibles que un solo electrón energético puede experimentar durante la disipación de su energía.

2.6.2 Procesos de luminiscencia en los sólidos

Los procesos luminiscentes pueden ocurrir en sólidos orgánicos e inorgánicos. En el caso de materiales orgánicos, la luminiscencia es resultado de la excitación molecular. Las transiciones envuelven típicamente los modos vibracionales de los sólidos y las emisiones exhiben típicamente corrimientos de Stokes. La luminiscencia en los sólidos inorgánicos está usualmente asociada con impurezas, estados excitados de átomos aislados, iones y defectos. La luminiscencia de iones/átomos aislados puede tener semejanza a la de los sólidos orgánicos debido a que las transiciones pueden envolver estados localizados excitados y estados base. Los procesos luminiscentes generalmente compiten con los procesos no radiativos. La competencia con los mecanismos no radiativos está asociada con superficies e interfaces, niveles profundos de impurezas y complejos (por ejemplo defectos puntuales y agregados de escala atómica), defectos cristalinos espacialmente extendidos (por ejemplo dislocaciones) y procesos Auger (interacciones localizadas entre varias partículas). Estos procesos competitivos intercambian típicamente carga entre niveles de energía cercanos y pueden implicar acoplamiento fuertes con fonones (modos locales o reticulares). La luminiscencia de los sólidos está dominada generalmente por factores extrínsecos. La luminiscencia de los semiconductores está asociada usualmente con impurezas sustitucionales poco profundas cuyas propiedades pueden ser descritas

mediante la aproximación del átomo de hidrógeno de Bohr modificado. En los minerales la luminiscencia está asociada con los iones activadores, tales como metales de transición. Las propiedades de estos activadores se describen mejor mediante la teoría del campo cristalino.

2.6.3 Generación de la catodoluminiscencia

Una apreciación del proceso de generación de la CL puede ayudar a contestar algunas preguntas básicas, por ejemplo, cuántos fotones son generados por electrón incidente? Uno asume que la intensidad CL producida dentro del cristal es proporcional a la razón de la pérdida de energía del electrón dado que esto determina la razón de la producción de pares electrón-hueco. Otras propiedades del material determinan la distribución subsecuente del exceso de portadores y la razón de recombinación radiativa. De los fotones generados, sólo una pequeña fracción sale para contribuir a la señal de CL detectada.

2.6.3.1 Definición de parámetros

La razón de detección de fotones $N(\lambda)$ está dada por^[52]

$$N(\lambda) = Q(\lambda)[1 - A(\lambda)]D(\lambda) \quad [\text{cuentas seg}^{-1}] \quad (2-7)$$

donde $Q(\lambda)$ es una medida del número de fotones con longitud de onda λ generados por segundo en el sólido; $A(\lambda)$ es la fracción de fotones perdidos internamente en el sólido a través de varios mecanismos (autoabsorción, pérdidas de Fresnel y reflexión interna total); $D(\lambda)$ es la eficiencia de detección del sistema completo. El término $D(\lambda)$ incluye colección óptica y eficiencia de acoplamiento, salida del espectrómetro y eficiencia cuántica del detector. La eficiencia de detección del sistema se determina experimentalmente.

Las pérdidas ópticas $A(\lambda)$ dentro de un sólido pueden ser descritas mediante^[53]

$$A(\lambda) \approx 1 - \left[(1 - R)(1 - \cos \theta_c) e^{-\alpha z} \right] \quad (2-8)$$

donde $(1 - \cos \theta_c)$ describe la reflexión interna total con un ángulo crítico $\theta_c = \text{sen}^{-1}(n_2/n_1)$; $e^{-\alpha z}$ es la autoabsorción óptica [α es el coeficiente de absorción (cm^{-1}) y z representa la trayectoria del fotón recorrida a través del sólido para alcanzar la cima de la superficie]; $(1 - R)$ cuenta para las pérdidas por reflexión normal en el sólido–interfaz de vacío. Para incidencia normal^[50]

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (2-9)$$

donde los índices de refracción son $n_1=n$ (sólido) y $n_2=1$ (vacío). La luminiscencia generada por radiación reabsorbida (reciclaje de fotones) puede ser importante algunas veces^[54]. El reciclaje de fotones afecta principalmente a la eficiencia cuántica externa ($\eta_e = A(\lambda)\eta_i$ descrita posteriormente) y es más evidente en los materiales más impurificados^[55].

$Q(\lambda)$ se expresa en términos de $G\eta_i$, la razón de generación de pares electrón-hueco G pesada por la eficiencia cuántica de la radiación interna η_i . Para sólidos con banda de energía prohibida, η_i es la razón entre la velocidad de recombinación radiativa en el borde de la banda y la velocidad de recombinación total. Cuando los procesos radiativos y no radiativos compiten de manera paralela, η_i puede expresarse en términos del tiempo de vida de los portadores, es decir, $\eta_i = \tau_{nr}/(\tau_r + \tau_{nr})$, donde τ_r representa el tiempo de vida radiativo y τ_{nr} es el tiempo de vida colectivo (recíproco) para todos los procesos no radiativos. La eficiencia de la luminiscencia de varios sólidos es algunas veces denominada como τ_{nr} . En los semiconductores, τ_{nr} está típicamente determinada por la estadística de recombinación de trampas y niveles profundos de Hall-Shockley-Read^[56]. Los estados superficiales y los procesos de Auger pueden contribuir a la recombinación no radiativa. La superficie juega un papel muy importante en la catodoluminiscencia debido a que los portadores en exceso son generados en un rango de unos pocos micrómetros del sólido.

La velocidad de generación de los pares electrón-hueco $G(\text{s}^{-1})$ para semiconductores es^[57]

$$G = EI_b(1-\eta)/qE_i \quad (2-10)$$

donde I_b es la corriente del haz de electrones, E_i es la energía promedio requerida para crear un par electrón-hueco ($E_i = 2.8E_g + E'$, donde $0.5\text{eV} < E' < 1.0\text{eV}$ refleja la participación del fonón^[58]), y η es el coeficiente del electrón retrodispersado (dependiente del material y del voltaje del haz). Cualquier variación espacial en las ecuaciones (2-21)-(2-23) da lugar a un contraste en la imagen catodoluminiscente. Por ejemplo, las variaciones en la morfología de la superficie, podrán influenciar a la extracción de luz por medio de efectos geométricos a través del término $(1-\cos\theta_c)$. El parámetro más influenciado es η_i , ya que la física de recombinación es sensible a diversos parámetros.

2.6.3.2 Distribuciones de portadores en exceso

La catodoluminiscencia proviene de todo el volumen de la muestra. Un cálculo más detallado requiere un conocimiento de la distribución espacial de los portadores excitados. Se describe el caso de semiconductores porque las investigaciones analíticas han sido

exploradas de manera más extensa en este grupo de sólidos que en algún otro. La velocidad de generación de pares electrón-hueco está relacionada con la pérdida de energía y se describe este hecho mediante una función de generación g' . Los portadores minoritarios en exceso generados (Δp , huecos en el material de tipo n) están sujetos a procesos de recombinación y de difusión ($\Delta p/\tau$). La distribución de portadores en exceso en el estado estacionario requiere de la solución de la ecuación de continuidad 3D, sujeta a condiciones de frontera específicas^[59]. El caso 1D puede ser descrito con un plano z paralelo a la superficie ($z = 0$) como

$$D(d^2 \Delta p / dz^2) - \Delta p / \tau + g' = 0 \quad (2-11)$$

con condiciones de frontera que toman en cuenta la recombinación en la superficie en $z = 0$,

$$D(\partial \Delta p / \partial z)|_{z=0} = s \Delta p|_{z=0} \quad (2-12)$$

donde D es el coeficiente de difusión [el primer término en la ecuación (2-24) describe la difusión del portador] y s es la velocidad de recombinación superficial (una medida del transporte superficial). El comportamiento de s no es trivial dada su dependencia con las propiedades del bulto y de la superficie, así como de la concentración de portadores en exceso^[60]. La solución de la ecuación (2-23) para una función de generación arbitraria es un problema formidable. Esta función ha sido descrita por: 1) una fuente puntual localizada a alguna profundidad dentro del sólido^[61]; 2) una fuente esférica uniforme^[62]; y 3) una fuente Gaussiana^[63]. La última descripción es la más consistente con los experimentos y las simulaciones de Monte Carlo.

Si se tiene un conocimiento de la distribución de portadores en exceso 3D $\Delta p(r)$, y si se asume que la intensidad CL es proporcional a la densidad de portadores en exceso en estado estacionario, entonces la intensidad CL total $I_{CL}(r)$ sobre el volumen de la muestra V puede expresarse como^[64]

$$I_{CL}(r) = A(\lambda) D(\lambda) \int_V [\Delta p(r) / \tau_r] d^3 r \quad (2-13)$$

Para entender mejor lo anterior se puede considerar la solución 1D de la ecuación de Van Roosbroeck para una fuente puntual localizada a alguna profundidad h por debajo de la superficie $z = 0$ ^[61]. El término h representa una profundidad de penetración del electrón: por arriba de esta profundidad los electrones son elásticamente dispersados y entonces se asume que se dispersan por medios inelásticos (pérdida de energía). La solución 1D tiene aplicación en los experimentos de CL con una prueba de electrones fuera de foco. Esta posición de la prueba reduce las densidades de inyección de portadores y los efectos de calentamiento por el haz. La integración matemática de la solución de Hackett a las ecuaciones (2-24) y (2-25) nos da la densidad total de portadores en exceso en estado estacionario Δp_{ss} :

$$\Delta p_{ss} = G_{\tau} \{1 - [S/(1 + S)] \exp(h/L)\} \quad (2-14)$$

donde L es la longitud de difusión de los portadores minoritarios, y S representa la velocidad de recombinación superficial reducida ($S = s\tau/L$). Se puede observar que el efecto de la recombinación superficial sobre la producción de portadores en exceso G_{τ} está determinada por los términos $S/(1+S)$ y $\exp(h/L)$. Para un voltaje fijo del haz (profundidad de generación h), el efecto de una recombinación superficial alta se reducirá en materiales con una longitud de difusión corta. La recombinación radiativa de los portadores en exceso da lugar a la CL, a una velocidad determinada por $\Delta p_{ss}/\tau_r$. Mientras la Δp_{ss} sea mayor para una excitación dada, más grande será la señal de CL (siendo iguales todos los factores). La solución a la ecuación de continuidad con una función de generación Gaussiana da una mejor estimación de la densidad de portadores en exceso^[65].

2.7 Elipsometría

La elipsometría es una técnica muy antigua usada para el estudio de superficies y películas delgadas. Es también usada extensivamente en el desarrollo y manufacturación de circuitos integrados, en la ciencia de corrosión y en otras áreas. La elipsometría es una técnica óptica por reflexión a incidencia oblicua y sus principios fundamentales son bien conocidos^[66]. Las ondas electromagnéticas y la luz polarizada son tratadas en libros de texto y de óptica^{[67], [68]}.

2.7.1 Los ángulos elipsométricos Delta y Psi $\{\Delta, \Psi\}$

La elipsometría envuelve invariablemente la reflexión de la luz por una superficie. Para describir esta reflexión supongamos que tenemos una onda plana incidente moviéndose en la dirección que se sugiere en la Figura 2-16 y supongamos que esta onda se refleja en la superficie como se observa en la figura. Definimos el plano de incidencia como aquel que contiene el haz de luz antes y después de la reflexión. El plano de incidencia también contiene la normal a la superficie.

Nos referiremos a las ondas planas polarizadas que están en el plano de incidencia como “ondas p” y a las ondas planas polarizadas perpendiculares al plano de incidencia como “ondas s”.

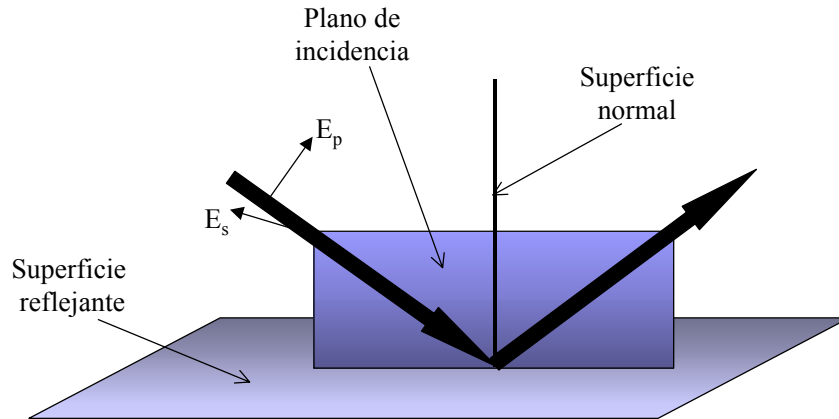


Figura 2-16. Un haz de luz reflejado por una superficie, el plano de incidencia contiene el haz entrante y el saliente así como la normal a la superficie.

La diferencia de fase entre la componente paralela y la componente perpendicular de la onda incidente la denotaremos como δ_1 , y denotemos como δ_2 a la diferencia de fase entre la componente paralela y la componente perpendicular de la onda saliente. El ángulo delta Δ se define como:

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad (2-15)$$

delta entonces es el cambio en la diferencia de fase que ocurre en la reflexión y su valor puede estar entre 0 y 360° .

Sin tomar en cuenta la fase, la amplitud de ambas componentes paralela y perpendicular puede cambiar debido a la reflexión. Las ecuaciones (2-29) son las razones entre la amplitud de la onda saliente y la amplitud de la onda entrante para las componentes paralela y perpendicular, respectivamente.

$$R^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p \exp(-i2\beta)}{1 + r_{12}^p r_{23}^p \exp(-i2\beta)} \quad R^s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s \exp(-i2\beta)}{1 + r_{12}^s r_{23}^s \exp(-i2\beta)} \quad (2-16)$$

Los subíndices “23” denotan los coeficientes de reflexión de Fresnel^[69] para la interfaz entre el medio 2 y el 3, β denota un cambio de fase, debido a la travesía del haz en la película de espesor d y está dado por

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \tilde{N}_2 \cos \phi_2 \quad (2-17)$$

Definimos el ángulo Ψ de tal manera que

$$\tan \Psi = \frac{|R^p|}{|R^s|} \quad (2-18)$$

Ψ es entonces el ángulo cuya tangente es la razón entre la magnitud de los coeficientes de reflexión total. El valor de Ψ puede estar entre 0 y 90° .

Se define la cantidad compleja ρ como la razón compleja de los coeficientes de reflexión total de manera que

$$\rho = \frac{R^p}{R^s} \quad (2-19)$$

que es la ecuación fundamental de la elipsometría, por lo tanto

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad \text{ó} \quad \tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R^p}{R^s} \quad (2-20)$$

donde Δ y Ψ son las cantidades medidas en un elipsómetro. La información acerca de la muestra en cuestión está contenida en los coeficientes de reflexión total, o R^p y R^s . De esta forma los ángulos Δ y Ψ vienen dados explícitamente como función del ángulo de incidencia, la longitud de onda en el vacío de la luz, las constantes ópticas de la película y del sustrato y el espesor de la película. La separación de la ecuación para ρ en sus partes real e imaginaria conduce a una ecuación para Δ y otra para Ψ . Estas ecuaciones son extremadamente complicadas y su solución y uso para la interpretación de datos elipsométricos requiere de un cálculo por computadora. Las constantes que se fijan en la evaluación son: el ángulo de incidencia, normalmente 70° , la longitud de onda de la luz, normalmente de un láser y el índice de refracción complejo del sustrato. Esto permite la determinación del espesor e índice de refracción de una película transparente desconocida a partir de una sola medida de Δ y Ψ . Esto constituye básicamente lo que se denomina elipsometría de nulos.

La era moderna de la elipsometría involucra la extensión y la automatización de este tipo de instrumentos. A finales de los años 80's es presentado un nuevo elipsómetro espectroscópico de fase modulada (SPME, del inglés "spectroscopic phase modulated ellipsometer"). En este nuevo elipsómetro, el conocimiento de los ángulos elipsométricos $\{\Delta, \Psi\}$ se determinan a través de la modulación de la fase. El SPME permite llevar a cabo mediciones en tiempo real y es particularmente conveniente para aplicaciones *in-situ*^[70].

La elipsometría espectroscópica (EE) es una técnica que ha alcanzado mucha importancia como herramienta de diagnóstico de películas delgadas por más de una década. Los elipsómetros espectrales pueden tener la habilidad de medir sobre un rango espectral amplio: Infrarrojo-Visible-UV cercano. La EE da información de funciones dieléctricas, espesor de películas y morfología; pero requiere de precisión^[71]. Los datos obtenidos a partir de EE usualmente no son de mucho interés, ya que los parámetros útiles de las películas delgadas, tales como espesor, rugosidad superficial, las funciones ópticas de las películas, etc., deben ser obtenidas a partir de los datos por cálculo de modelos. Además la EE no es tan extremadamente exacta y precisa como lo es la elipsometría de nulos, pero esto se compensa por el hecho de que una determinación razonablemente exacta de las constantes ópticas puede ser llevada a cabo rápidamente sobre una amplia región espectral^{[72], [73]}.

La interpretación de los datos en EE involucra cuatro pasos. El primer paso es determinar los parámetros que son medidos. Esto depende del elipsómetro espectral empleado, la configuración de los elementos ópticos del instrumento y de las características de la muestra.

El segundo paso consiste en especificar la forma en la cual los coeficientes de reflexión complejos son calculados. Si la muestra consiste de muchas capas homogéneas de material, métodos matriciales simples son apropiados; si una o más de las películas son inhomogéneas o anisotrópicas, se requiere de métodos matriciales más complicados.

El tercer paso en el análisis de los datos es especificar las funciones ópticas de cada capa. La forma más simple y más directa es asignar las funciones dieléctricas espectroscópicas para materiales en bulto que previamente han sido ya medidas. Estas funciones ópticas tabuladas son usualmente muy útiles para sustratos y ciertos tipos de películas. Sin embargo, las funciones ópticas de materiales en película delgada tienden a ser diferentes de las funciones ópticas de sus contrapartes en bulto, de modo que se debe de disponer de formas alternativas de determinar las funciones ópticas de las capas.

Una de tales parametrizaciones usando aproximaciones de medio efectivo (EMA, del inglés “Effective Medium Approximation”) ha sido utilizada por muchos años. En este caso una función dieléctrica compuesta es calculada basada en los espectros de las funciones ópticas ya sea de una base de datos o calculadas por otra manera. La aproximación de medio efectivo asigna una función dieléctrica intermedia a un material usando la siguiente expresión

$$\frac{\epsilon - \epsilon_H}{\epsilon + 2\epsilon_H} = \sum f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon_H}{\epsilon_j + \epsilon_H} \quad (2-21)$$

donde ϵ_H es la función dieléctrica del material anfitrión, f_j es la fracción en volumen de la j -ésima fase en el medio y la suma es tomada sobre todos los componentes.

Hay dos variaciones de aproximaciones de medio efectivo, dependiendo de la elección del material anfitrión: 1) la teoría de Maxwell-Garnett, donde el componente principal es tomado como el material anfitrión y 2) la teoría de Bruggeman, en donde $\varepsilon = \varepsilon_H$. La teoría de Maxwell-Garnett se aplica mejor cuando el material consiste de un componente principal bien conocido, interdispersado con componentes menores, aislados y pequeños. Esta teoría es apropiada para describir la microestructura de esferas cubiertas. La teoría de Bruggeman es apropiada a microestructuras al azar o agregados.

En muchos casos, particularmente cuando se trata con materiales en película delgada que no están muy bien caracterizadas, lo mejor es parametrizar las funciones dieléctricas de la capa. La aproximación Clásica ha sido usada con este fin. Otras parametrizaciones son enfocadas a materiales amorfos, tales como la aproximación de Forouhi y Bloomer. Para describir a un medio transparente se tiene la parametrización de Sellmeier, la cual viene dada por

$$n^2 - 1 \approx \frac{4\pi N e^2}{m \omega_0^2} f_0 \frac{1}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}} = A \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (2-22)$$

Esta fórmula funciona bien para frecuencias lejanas a la frecuencia característica ω_0 . Y se aplica mejor a medios enrarecidos tales como un gas o un vapor.

El cuarto paso o etapa final en el proceso de analizar los datos en ES es el de comparar los parámetros medidos con los parámetros calculados.

Es extremadamente importante escoger una función como figura de mérito propia (FDM) para usar como comparación entre los parámetros medidos y calculados. La función más comúnmente usada de FDM es la forma reducida χ^2 , la cual está dada por

$$\chi^2 = \left[\frac{1}{n - m - 1} \right] \sum \frac{[\rho_{exp}(\lambda_i) - \rho_{calc}(\lambda_i, z)]^2}{\delta\rho(\lambda_i)^2} \quad (2-23)$$

donde n es el número total de datos puntuales, m es el número de parámetros ajustados, $\rho_{exp}(\lambda_i)$ es el dato experimental a la longitud de onda λ_i , $\rho_{calc}(\lambda_i, z)$ es la cantidad calculada asociada con el dato experimental a la longitud de onda λ_i y para el vector parámetro z y $\delta\rho(\lambda_i)$ es el error asociado con cada dato puntual experimental. Los errores en los datos puntuales tendrán una componente aleatoria, la cual es usualmente pequeña, y una parte sistemática, debido a errores en el ángulo de incidencia, la dispersión natural de la longitud de onda debido al monocromador, errores en la longitud de onda debido al monocromador, errores en los ángulos azimutales de los elementos ópticos, etc.

El uso de χ^2 da automáticamente una medida de que tan bueno es el ajuste. Si $\chi^2 \approx 1$, entonces el modelo calculado se ajusta a los datos; si $\chi^2 \gg 1$, el modelo no se ajusta a los datos^[73].

2.8 Transmisión en la región UV-Visible

Gran parte de las propiedades físicas de los materiales pueden ser determinadas a través de su caracterización óptica. Estas técnicas tienen la gran ventaja de no ser destructivas y de tener una gran resolución en la energía. Con el progresivo avance en la investigación, estas técnicas cobran mayor importancia día a día.

Casi en todos los sólidos cristalinos, sean metales o no, los átomos están tan próximos entre sí, que los electrones de valencia (los electrones de la última capa de los átomos) constituyen un sistema único de electrones comunes a todo el cristal. Este sistema de electrones cumple el principio de exclusión, puesto que los estados de energía de las capas externas de los átomos están todos alterados de alguna manera por sus interacciones mutuas. En lugar de cada nivel de energía de características bien definidas de un átomo individual, todo el cristal posee una banda de energía compuesta de una cantidad muy grande e indefinida de niveles muy próximos entre sí. Al existir en el cristal tantos niveles como átomos, la banda no se puede distinguir de un desarrollo continuo de energías permitidas. La presencia de bandas de energía, los saltos que pueden existir entre ellas y el grado en que pueden estar llenos por electrones no solo determinan el comportamiento del sólido sino también tienen una influencia importante en otras de sus propiedades.

Las bandas de energía en un sólido corresponden a los niveles de energía de un átomo, de modo que un electrón en un sólido puede poseer aquellas energías que caen dentro de estas bandas. En un sólido las bandas se pueden traslapar, en cuyo caso sus electrones tienen una distribución continua de energías permitidas, como es el caso de los metales. En otros las bandas no se pueden traslapar y los intervalos entre ellas representan energías que no pueden poseer los electrones. Estos intervalos reciben el nombre de bandas de energía prohibidas. La última banda totalmente ocupada por electrones en un sólido recibe el nombre de banda de valencia, la banda vacía separada por los intervalos de energía prohibida es la banda de conducción. En materiales como el diamante el intervalo de energía prohibida es de 6eV. Esto quiere decir que hay que suministrar 6eV de energía adicional a un electrón para que pueda tener energía cinética y contribuya a la conducción. El diamante es un material aislante. Los semiconductores tienen intervalos de energía prohibida generalmente más bajos (comparados con el que presenta el diamante), por ejemplo el Si (1.1eV). Estos se comportan de manera diferente dependiendo la temperatura.

El método más directo y posiblemente el más sencillo para estudiar la estructura de bandas de un semiconductor es medir el espectro de absorción. En el proceso de absorción, un fotón de energía conocida excita a un electrón de un estado de menor energía a uno de

mayor energía. De esta forma al insertar un material semiconductor a la salida de un monocromador y estudiando los cambios en la radiación transmitida, se pueden descubrir todas las transiciones posibles que un electrón puede ejecutar y aprender mucho acerca de la distribución de estados.

La absorción está expresada en términos de un coeficiente $\alpha(h\nu)$ que está definido como la razón relativa de la disminución en la intensidad de la luz $L(h\nu)$ a lo largo de una trayectoria de propagación:

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx} \quad (2-24)$$

Dentro de muchas otras transiciones están las que se llevan a cabo de banda a banda. La absorción fundamental es la que se refiere a la transición banda a banda o transiciones excitónicas, es decir, la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. La absorción fundamental, que se manifiesta como un rápido incremento en la absorción, puede usarse para determinar la banda de energía prohibida de un semiconductor. Sin embargo, debido a que las transiciones están sujetas a ciertas reglas de selección, la estimación de la banda de energía prohibida a partir del “borde de absorción” no es un proceso directo.

Debido a que el momento de un fotón, h/λ , (λ , es la longitud de onda de la luz, de miles de angstroms), es muy pequeño comparado con el momento del cristal h/a (a es la constante de red, de muy pocos angstroms), el proceso de absorción de un fotón debe conservar el momento del electrón. El coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ para un fotón de energía $h\nu$ es proporcional a la probabilidad P_{if} para la transición del estado inicial al estado final y a la densidad de electrones en el estado inicial, n_i , y también a la densidad de estados finales disponibles (vacíos), n_f , y este proceso debe sumarse para todas las transiciones posibles entre los estados separados por una diferencia de energía igual a $h\nu$.

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f \quad (2-25)$$

Se supondrá por simplicidad que todos los estados más bajos están llenos y que todos los estados más altos están vacíos, una condición que es válida para semiconductores que se purifican a 0°K.

Consideremos transiciones de absorción entre dos valles directos donde todas las transiciones que conservan el momento son permitidas, como en la Figura 2-17, es decir, la probabilidad de transición P_{if} es independiente de la energía del fotón. Cada estado inicial E_i está asociado con un estado final E_f de manera que

$$E_f = h\nu - |E_i| \quad (2-26)$$

Pero en bandas parabólicas,

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (2-27)$$

y

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (2-28)$$

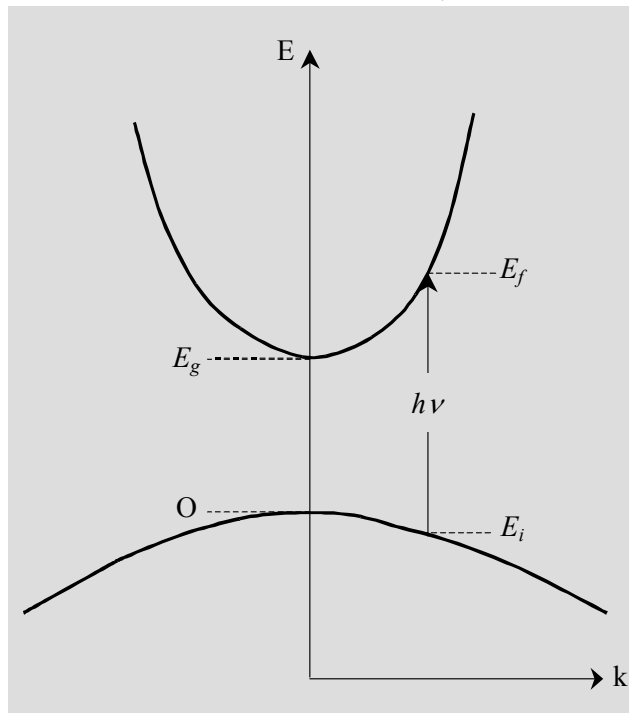


Figura 2-17. Transición entre dos valles directos en la que se conserva el momento.

Por lo tanto,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2-29)$$

La densidad de los estados directamente asociados viene dada por (REF)

$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (h\nu - E_g)^{1/2} d(h\nu) \quad (2-30)$$

donde m_r es la masa reducida dada por $1/m_r = 1/m_e^* + 1/m_h^*$. Por lo tanto el coeficiente de absorción es

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2-31)$$

donde A^* está dada por:

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (2-32)$$

La espectroscopía de transmisión es una de las técnicas más empleadas para determinar el ancho de banda prohibida de semiconductores. Para obtener el espectro de transmisión de un semiconductor, se hace uso de un monocromador, con el cual se seleccionan pequeñas secciones de longitudes de onda $\Delta\lambda$ de una fuente de radiación. Esta banda espectral es centrada en la longitud de onda λ la cual se varía, entonces el monocromador actúa como un filtro sintonizable teniendo un paso de banda $\Delta\lambda$ y una resolución $\Delta\lambda / \lambda$.

Entonces para la transmisión es necesario tener una fuente de radiación, la cual se hace incidir sobre la muestra, se mide entonces con un detector la radiación que pasa a través de la muestra, con lo que se obtiene una relación entre la intensidad de la luz incidente y la transmitida por la muestra, esto para una cierta longitud de onda, lo que procede hacer después es una variación de la longitud de onda, para así obtener el espectro total de absorción asociado a la muestra.

La fuente de radiación debe de seleccionarse cuidadosamente dependiendo del rango espectral a ser estudiado. Para el rango visible e infrarrojo cercano una lámpara de cinta de tungsteno es usualmente empleada. El rango UV es generado por una lámpara de gas de descarga tal como una lámpara de hidrógeno. El espectro de emisión de la lámpara de gas consiste de muchas líneas estrechas conduciendo a un espectro continuo muy ancho. Para trabajar en el rango del ultravioleta lejano (por arriba de los 6eV), todo el sistema (fuente, monocromador, muestra y detector) debe estar en vacío para evitar la absorción de UV por el aire. El detector debe también elegirse de manera apropiada para trabajar en un rango espectral apropiado.

Como ya se mencionó anteriormente, el parámetro más relevante que se puede determinar a partir de las mediciones de transmisión, es el ancho de la banda prohibida (del inglés "band gap"), lo cual nos permite dar una idea de la estructura de bandas del semiconductor. Otros parámetros que también se pueden determinar son el coeficiente de absorción y el índice de refracción.



Capítulo 3 Detalles Experimentales

Los detalles experimentales del crecimiento de las películas y la obtención de los polvos de Oxido de Aluminio intrínseco e impurificado con Terbio y Europio se presentan en este capítulo. Las características de los materiales fuente usados y los procedimientos empleados para la obtención de las películas y los polvos son descritos en los primeros dos apartados. Finalmente en el último apartado se describen las características de la instrumentación utilizada en cada una de las técnicas de caracterización empleadas, así como las condiciones experimentales utilizadas para la caracterización de las películas y los polvos de Al_2O_3 y Al_2O_3 impurificados con Tb y Eu.

3.1 Depósito por Rocío Pirofítico

La técnica para obtener aerosol por medios ultrasónicos es conocida desde hace mucho tiempo, especialmente por sus aplicaciones en el campo de la medicina, sin embargo, su aplicación en el depósito de películas delgadas es reciente. Esta técnica fue desarrollada originalmente por un equipo de investigación del Grenoble Nuclear Research Center (CENG) quienes lo patentaron en 1971 bajo el nombre de Proceso Pirofítico^[74] y trabajaron con él a lo largo de 10 años en una gran variedad de aplicaciones^{[75],[76]}. Desde entonces gracias a su facilidad de operación, control y seguridad, esta técnica ha sido usada tanto en laboratorios de Grenoble como en todo el mundo, para obtener películas delgadas o polvos ultrafinos de diferentes tipos de materiales, que van desde materiales semiconductores hasta superconductores y materiales para usos ópticos y magnéticos^{[77]-[79]}.

La técnica de depósito por Rocío Pirofítico (Figura 3-1) consiste esencialmente en la generación de aerosol por medios ultrasónicos o neumáticos de una solución de materiales apropiados, es decir, un solvente de viscosidad baja, de manera que se pueda producir fácilmente el aerosol y sales que en principio deben ser escogidas de acuerdo a lo que se requiera depositar y además deben ser solubles en el solvente escogido. Este aerosol es posteriormente transportado hacia el substrato en donde se realiza un proceso de pirólisis, permitiendo así el depósito de una película cuyas características dependen de los componentes disueltos en la solución de partida. En el caso particular de Rocío Pirofítico por ultrasonido la solución está contenida en un recipiente el cual está montado sobre el generador ultrasónico que es básicamente un transductor piezoeléctrico. El piezoeléctrico está conectado a un generador de voltaje de alta frecuencia; cuando un haz intenso de ultrasonido es dirigido hacia el contenedor de la solución acuosa, en especial hacia la interfaz de gas-líquido se forma un “geyser” en la superficie, debido a los efectos de “cavitación”, es decir, gradientes considerables de presión dentro del líquido, las ondas ultrasónicas viajan con velocidades diferentes en las regiones de compresión y rarefacción venciendo la tensión superficial, generándose así el aerosol cuyas propiedades dependerán de la naturaleza del líquido, así como de la frecuencia y de la intensidad del haz ultrasónico. La cantidad de aerosol producida por este método es una función de la intensidad acústica y de ciertas propiedades físicas del líquido (presión de vapor, viscosidad y tensión superficial). El tamaño de una gota de aerosol está determinado por la frecuencia del ultrasonido, la tensión superficial y la densidad del líquido^[80].

Una vez generado, el aerosol es transportado hacia el substrato a través del tubo, para este propósito se introduce en el recipiente con la solución acuosa un flujo de gas, con el objeto de arrastrar el aerosol hacia y a través del tubo de transporte. Con la finalidad de controlar de mejor manera la velocidad con la que el aerosol llega al substrato, en diversas ocasiones en la parte del tubo de transporte cercana a la cámara de depósito se introduce nuevamente otro flujo de gas. En nuestro caso particular se prescindió del segundo flujo de gas y el primero fue aire. En general en un sistema de depósito por Rocío Pirofítico Ultrasónico no se usa este último flujo de aire sino que el aerosol que va en el tubo es depositado directamente sobre el substrato.

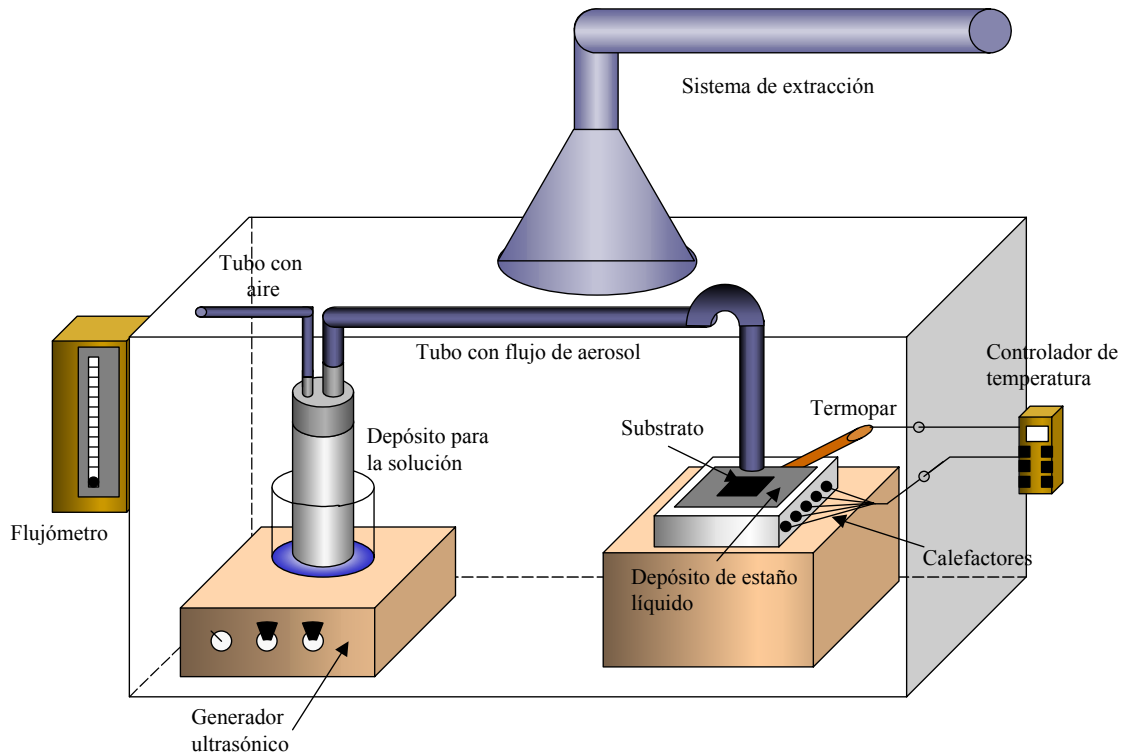


Figura 3-1. Equipo utilizado para el depósito de películas por la técnica de Rocío Pirolítico.

La última reacción pirolítica toma lugar gracias a que el substrato se mantiene a cierta temperatura determinada. El sistema de calentamiento del substrato es un parámetro importante que hay que tomar en cuenta, ya que determina críticamente la homogeneidad de la temperatura de la superficie del substrato. En el presente caso el substrato es calentado mediante un sistema que consiste en un baño de estaño. La temperatura en el baño es medida con un termopar en contacto con el estaño. Al entrar en contacto con el substrato caliente la mayoría de los solventes que trae el aerosol son evaporados y los materiales resultantes son depositados en el substrato, la cinética de esta reacción depende de la naturaleza de los componentes de la solución y de la temperatura superficial del substrato, ya que se tiene descomposición sucesiva de los componentes de la solución, difusión superficial de los átomos y rearrreglo estructural de los mismos. Finalmente los gases residuales son removidos mediante un sistema de extracción.

En general, a través de la presente técnica de Rocío Pirolítico, varios procesos de depósito pueden ser considerados dependiendo de la temperatura del substrato como se ilustra en la Figura 3-2.

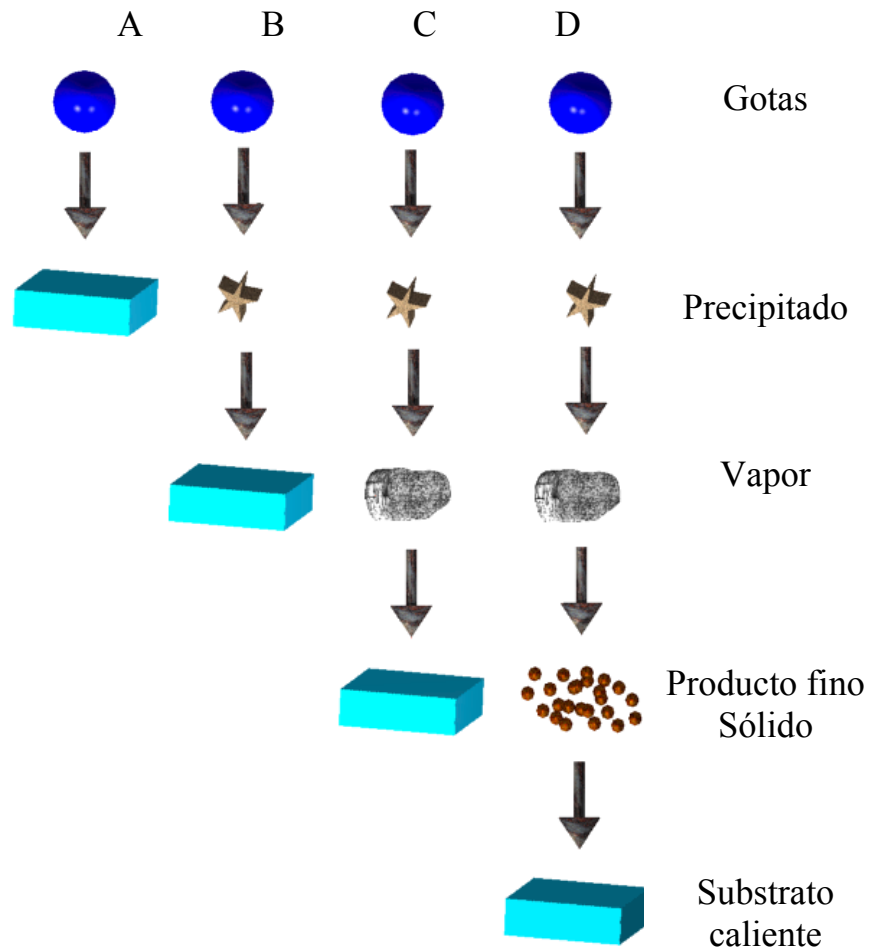


Figura 3-2. Esquemas de varias reacciones para el depósito en el proceso pirolítico.

1. Esquema A. A baja temperatura las gotas de aerosol alcanzan el substrato en estado líquido. El solvente en el cual los materiales son disueltos se evapora lentamente dejando un precipitado fino en el substrato.
2. Esquema B. Para temperaturas más altas, el solvente tiene tiempo de evaporarse antes de alcanzar el substrato y el precipitado se impacta en el substrato en estado sólido.
3. Esquema C. Para una temperatura suficientemente alta y un compuesto suficientemente volátil, la evaporación del solvente y la sublimación del precipitado ocurren en sucesión. Los vapores obtenidos se difunden hacia el substrato donde reaccionan químicamente en una fase de gas-sólido heterogénea para dar el compuesto final, este es el caso típico del depósito por vapor químico (CVD).

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

Las condiciones ideales para el depósito de las películas estudiadas fueron aquellas consideradas en los esquemas B y C anteriormente descritos.

3.2 Depósito de las películas

Las películas de Al_2O_3 , $Al_2O_3:Eu$ y $Al_2O_3:Tb$ fueron obtenidas mediante la técnica de Rocío Piroliónico Ultrasónico. Primeramente fue necesario preparar la solución química a partir de la cual se realizó el depósito de las películas.

Los materiales precursores utilizados para la solución química fueron los siguientes: Como solvente se utilizó la dimetilformamida (N,N-DMF) con fórmula química C_3H_7NO , algunas características de este solvente son un punto de ebullición alto ($153^\circ C$), una viscosidad baja (0.80mPas) y una densidad de 0.95gr/cm^3 . Como soluto se utilizó un compuesto organometálico conocido como acetilacetato de aluminio (ACAC-Al) cuya fórmula química es $Al(C_5H_7O_2)_3$. El acetilacetato de aluminio tiene un punto de fusión de $197^\circ C$ aproximadamente y un punto de ebullición entre 314 y $136^\circ C$, además de ser altamente soluble en dimetilformamida. Los materiales usados fueron químicamente puros.

Una solución base con 100ml. de dimetilformamida y 2g. de acetilacetato de aluminio (molaridad de 0.062M) fue preparada, posteriormente para cada impureza (Eu o Tb) se prepararon un total de 5 soluciones iguales a la solución base y a cada una de ellas se le agregó una cierta cantidad de acetilacetato de Tb o acetilacetato de Eu, las concentraciones atómicas de impurezas que se estudiaron fueron 1, 3, 5, 7 y 10%, respecto del contenido de Al en la solución de rociado. Las características de las soluciones preparadas para el óxido de aluminio impurificado con Tb pueden observarse en la Tabla 3-1.

Películas de $Al_2O_3:Tb$						
No. de solución química	ml de DMF	% Tb	Peso en solución del Tb (gr.)	Concentración molar del Tb	Peso en solución del Al (gr.)	Concentración molar del Al
1	100	1	0.0282	0.062M	2	0.062M
2	100	3	0.0848	0.062M	2	0.062M
3	100	5	0.1414	0.062M	2	0.062M
4	100	7	0.1979	0.062M	2	0.062M
5	100	10	0.2828	0.062M	2	0.062M

Tabla 3-1. Condiciones de preparación de las soluciones usadas para el depósito de las películas de $Al_2O_3:Tb$.

El objetivo de los crecimientos fue primeramente el de encontrar la concentración de impureza que permitiera obtener una mayor emisión luminiscente, para ello se fijó la temperatura del sustrato y se varió la concentración de la impureza en la solución utilizada en cada depósito. Una vez que se determinó la concentración óptima se efectuó una variación en la temperatura del sustrato durante el depósito con esa concentración fija de impureza, con el objeto de encontrar la temperatura en la que se obtenía la mayor emisión luminiscente. En el conjunto de muestras que se depositaron con una concentración fija de impureza, además de variar la temperatura del sustrato se realizó una variación en el tiempo de depósito, esto con el fin de mantener un espesor similar en las películas y evitar errores en la medición de la luminiscencia asociados a este factor.

Las características de las condiciones del depósito para cada una de las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ se muestran en la Tabla 3-2. La primera serie de películas se depósito manteniendo la temperatura del sustrato fija en 600°C , el tiempo de depósito se fijó en 8min. y el flujo de aire con el que se arrastra el aerosol se mantuvo en 14lt/min. La elección de la temperatura del sustrato se hizo en base al conocimiento que se tiene de otros materiales tales como Al_2O_3 impurificado con tierras raras pero depositado por Rocío Pirofítico en forma neumática. Para la segunda serie de películas se mantuvo fija la concentración de la impureza así como el flujo de acarreo del aerosol; se varió la temperatura del sustrato desde 400 a 600°C y se varió también el tiempo de depósito con el fin de mantener el espesor de las películas del orden de 1200Å . Los sustratos utilizados en ambas series fueron piezas de silicio monocristalino tipo n con orientación (100), de aproximadamente 1cm^2 .

Muestra	% Tb	T_s ($^\circ\text{C}$)	t (min.)
1	1	600	8
2	3	600	8
3	5	600	8
4	7	600	8
5	10	600	8
6	5	400	15
7	5	450	10
8	5	500	4:27
9	5	550	3:39
10	5	600	2:40

Tabla 3-2. Series de depósito de películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$, en la primera, la temperatura del sustrato se mantiene fija y la concentración de la impureza se varía, en la segunda serie se mantiene fija la concentración de impureza y se varían tanto temperatura del sustrato como tiempo de depósito.

Las características de las soluciones usadas para el depósito de las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ así como las condiciones de preparación de las mismas fueron semejantes a las de las películas impurificadas con terbio, los detalles relacionados con esto se muestran en las tablas 3-3 y 3-4.

Películas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$						
No. de solución química	ml de DMF	% Eu	Peso en solución del Eu (gr.)	Concentración molar del Eu	Peso en solución del Al (gr.)	Concentración molar del Al
6	100	1	0.0278	0.062M	2	0.062M
7	100	3	0.0835	0.062M	2	0.062M
8	100	5	0.1392	0.062M	2	0.062M
9	100	7	0.1948	0.062M	2	0.062M
10	100	10	0.2784	0.062M	2	0.062M

Tabla 3-3. Condiciones de preparación de las soluciones usadas para el depósito de las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$.

Muestra	% Eu	T_s (°C)	t (min.)
11	1	600	8
12	3	600	8
13	5	600	8
14	7	600	8
15	10	600	8
16	5	400	13
17	5	450	6:55
18	5	500	5:15
19	5	550	3:55
20	5	600	2:20

Tabla 3-4. Series de depósito de películas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$, en la primera, la temperatura del sustrato se mantiene fija y la concentración de la impureza se varía, en la segunda serie se mantiene fija la concentración de impureza y se varían tanto temperatura del sustrato como tiempo de depósito.

Se depositaron también dos películas de óxido de aluminio sin impurificar sobre sustratos de silicio y cuatro películas impurificadas con Tb o Eu sobre sustratos de

cuarzo, estas últimas para utilizarlas en la caracterización de transmisión en el UV-visible. Las características del depósito de las mismas se muestran en la tabla siguiente.

Muestra	% Tb	% Eu	T _s (°C)	t (min.)	substrato
21		--	600	5	silicio
22		--	600	8	silicio
23		5	600	8	cuarzo
24		5	600	10	cuarzo
25		5	600	20	cuarzo
26	5		600	10	cuarzo

Tabla 3-5. Condiciones del depósito de películas de Al₂O₃ intrínseco e impurificado con Tb o Eu y depositadas sobre substratos de silicio o cuarzo.

3.3 Preparación de polvos

Los polvos tanto de Al₂O₃:Tb como de Al₂O₃:Eu fueron preparados mediante la técnica de coprecipitación la cual consiste en la preparación de una mezcla con los materiales fuente del compuesto que se desea obtener, en este caso algún compuesto de aluminio y ya sea terbio o europio, mezclados en algún solvente. Posteriormente, esta mezcla es tratada térmicamente hasta que el solvente es evaporado completamente. En el caso de los polvos de óxido de aluminio impurificados con terbio se utilizó nitrato de aluminio [Al(NO₃)] y fluoruro de terbio (TbF₃) como materiales fuente, disueltos en 5ml de alcohol etílico. La mezcla se calentó a 250°C durante media hora y posteriormente se elevó la temperatura a 350°C y se mantuvo así durante otra media hora para completar la síntesis de los mismos. Las concentraciones de terbio que se trabajaron fueron 5, 10, 15 y 20 % atómico con relación al contenido de aluminio en la mezcla de partida. Los polvos obtenidos de esta manera fueron molidos manualmente en un mortero y recocidos en crisoles de alumina a 500, 700 y 900°C durante 2 horas en cada una de ellas, en un ambiente de aire. Una vez realizado el recocido de los polvos se prepararon pastillas de 1cm de diámetro y 3mm de espesor aproximadamente, aplicando una presión en la prensa de 10 toneladas, estas pastillas fueron usadas para realizar las caracterizaciones estructurales y ópticas de estos materiales.

La preparación de los polvos de óxido de aluminio impurificados con europio se realizó de la misma manera, utilizando en este caso nitrato de aluminio [Al(NO₃)] y cloruro de europio (EuCl₃) como materiales fuente. Se realizaron también recocidos de los polvos a las mismas temperaturas y las pastillas fueron preparadas en forma similar.

3.4 Técnicas de Caracterización

3.4.1 Fotoluminiscencia

Las características fotoluminiscentes de las películas obtenidas por Rocío Pirolítico se midieron con un espectrofluorómetro de luminiscencia comercial marca Perkin-Elmer modelo LS50B.

El diagrama óptico del espectrofluorómetro se muestra en la Figura 3-3. Consta esencialmente de una fuente de excitación que es una lámpara de Xenón (1) la cual produce un pulso intenso de radiación de corta duración sobre el rango espectral del instrumento, la duración de este pulso de radiación se mantiene con una pequeña lámpara festón cerca de la lámpara de Xenón. La trayectoria de la radiación se muestra en la figura. La energía de la fuente es focalizada por el espejo elipsoidal (2) y reflejada por el espejo toroidal (3) hacia la rendija de entrada (4) del monocromador de excitación. El monocromador consiste en la rendija de entrada, una rejilla de difracción (5) con 1440 líneas por milímetro, un espejo esférico (6) y una rendija de salida (7). Una banda estrecha de longitud de onda emerge de la rendija de salida, con la longitud de onda central determinada por la orientación de la rejilla de difracción, la cual es controlada por un motor de paso.

La mayoría del haz de excitación es transmitido a la muestra mediante la focalización del espejo toroidal (8), una pequeña porción es reflejada por un divisor de haz (9) hacia el fotomultiplicador de referencia (10). Para una corrección de la respuesta del fotomultiplicador de referencia, una curva de rodamina es almacenada dentro del instrumento.

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

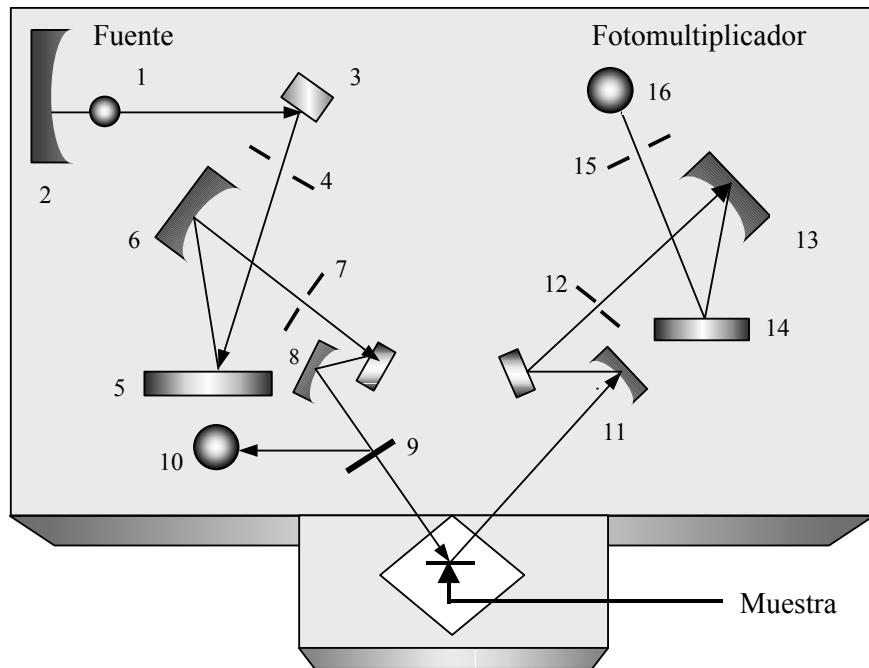


Figura 3-3. Diagrama óptico del sistema de caracterización de fotoluminiscencia.

Con este sistema es posible realizar dos tipos de mediciones, una del espectro de emisión y otra del espectro de excitación. Para tomar un espectro de emisión es necesario primero seleccionar la longitud de onda con la que se desea excitar a la muestra, esto se hace fijando el monocromador de excitación en la longitud de onda deseada, que deberá ser preferiblemente fuertemente absorbida por la muestra; posteriormente la emisión resultante de la muestra pasa a través del monocromador de emisión, el cual barre un amplio rango de longitudes de onda para permitir observar la respuesta espectral de la emisión de la muestra sobre ese rango. A diferencia del espectro de emisión, en el espectro de excitación, el monocromador de excitación ya no permanece fijo sino que barre un rango de longitud de onda y el monocromador de emisión se fija en alguna longitud de onda específica que se desee analizar, o bien en aquella longitud de onda en la que previamente se ha observado que hay emisión de radiación.

La primera información que se puede obtener al tomar un espectro de excitación es la longitud de onda óptima para excitar a la muestra, la cual corresponderá al pico más intenso en el espectro de excitación, o el de mayor interés. Una vez conocida la longitud de onda óptima, ésta es usada para tomar un espectro de emisión, el cual nos da información de la respuesta de la muestra a la excitación con radiación electromagnética, además es posible conocer la longitud de onda a la que la muestra emite más eficientemente y también se pueden determinar el tipo de transiciones radiativas presentes y los niveles de energía que los originan. Al observar un espectro de emisión, generalmente se encuentra un pico intenso que sobresale de los demás, es ahí donde la respuesta luminiscente de la muestra es

más favorable y por tanto es de interés conocer su comportamiento ante cambios en la longitud de onda de excitación, lo cual puede lograrse tomando un espectro de excitación, con esto finalmente es posible observar la absorción de la muestra de la radiación electromagnética que posteriormente es liberada en forma radiativa. Es posible también obtener una idea aproximada del valor de la banda de energía prohibida de la muestra, al observar el borde de absorción asociado con las transiciones de banda a banda de la muestra.

El sistema usado típicamente para la espectroscopía de fotoluminiscencia tiene la desventaja de que la longitud de onda con la que se excita a la muestra es fija, en comparación con el espectrofluorómetro que puede dar una longitud de onda de excitación variable, con lo cual es posible optimizar la emisión de la muestra lográndose observar de mejor manera las características fotoluminiscentes de la misma.

En el caso de las películas de Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, los espectros fueron tomados dentro de un rango de longitud de onda de 400 a 800nm. Mediante el análisis del espectro de excitación de las películas se observó que 220nm era la longitud de onda adecuada para la medición de las características fotoluminiscentes. En cuanto a los polvos de óxido de aluminio intrínseco e impurificado con terbio o europio, la excitación se hizo con una longitud de onda de 250nm, obteniendo el espectro dentro del mismo rango de longitud de onda (400 a 800nm). El espectro final fue el resultado de un promedio sobre 3 barridos, cada uno realizado a una velocidad de 400nm/min.

3.4.2 Catodoluminiscencia

La catodoluminiscencia se midió utilizando el espectrofluorómetro antes mencionado pero en su modalidad de bioluminiscencia, en esta modalidad se prescinde de la parte de la excitación y solamente se trabaja con la parte de la detección del espectrofluorómetro. Como se muestra en la Figura 3-4, las muestras son colocadas en una cámara en donde son sometidas a una presión menor o igual a 10^{-2} Torr, ahí se excitan mediante la acción de un haz de electrones provenientes de un cañón de cátodo frío LUMINOSCOPE modelo ELM-2 MCA, RELION Co. El haz de electrones se defleca un ángulo de 90° para bombardear al material luminescente en forma normal a la superficie. La luz emitida después de la excitación antes referida, se colecta mediante una fibra óptica y se envía al espectrofluorómetro.

El voltaje de aceleración usado en las mediciones de la catodoluminiscencia de las películas fue 6KV y la corriente aplicada del haz de electrones fue 0.5mA. El diámetro de la superficie de la muestra que se cubrió con el haz de electrones fue de aproximadamente 3mm. En el caso de los polvos el voltaje utilizado fue 12KV y la corriente aplicada sobre un área de 5mm de diámetro aproximadamente, fue 0.5mA. Los espectros tanto para películas como para polvos, fueron tomados dentro de un rango de 400 a 800nm con una velocidad de 400nm/min.

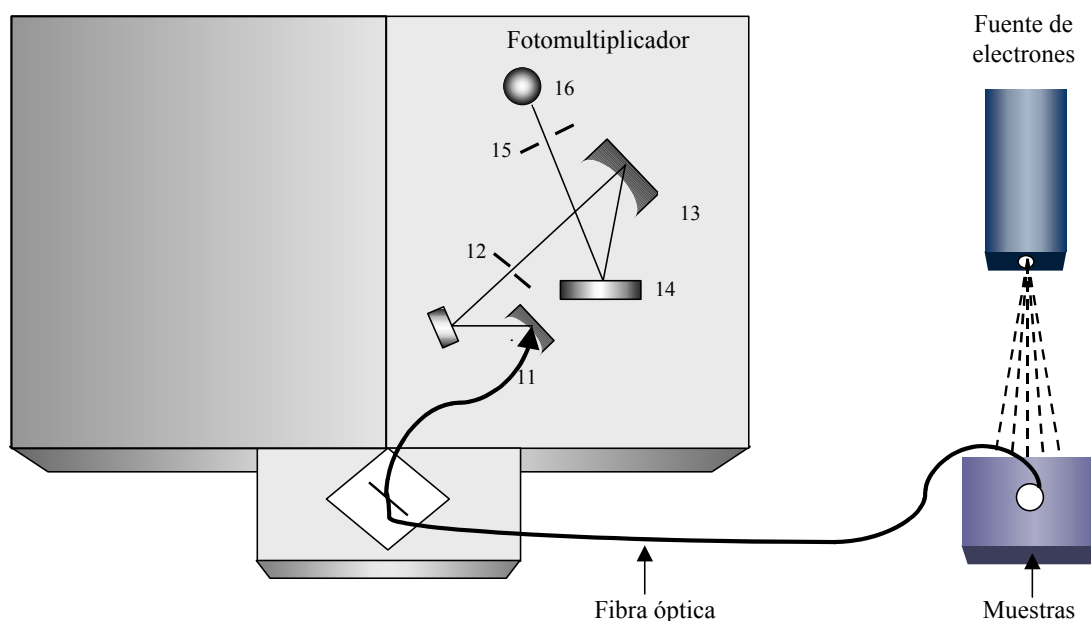


Figura 3-4. Diagrama óptico del sistema de caracterización de catodoluminiscencia.

3.4.3 Difracción de rayos-x

El sistema experimental utilizado en la caracterización por difracción de rayos-x es un difractómetro marca SIEMENS D-5000. La forma de operación consiste básicamente en la incidencia de un haz de rayos-x sobre la muestra, el cual gira con cierta velocidad angular de modo que se encuentra a su paso con un conjunto de planos con índices de Miller (hkl) y entonces se produce un haz difractado en una dirección determinada.

El difractómetro consta de un blanco de Cu con una línea de radiación CuK_{α} de longitud de onda igual a 1.5406\AA y un sistema de detección que es un contador de fotones de estado sólido de silicio-litio. El voltaje aplicado al blanco de Cu fue de 35KV con una corriente entre el ánodo y el blanco de Cu de 30mA. La velocidad de barrido del ángulo 2θ fue de 1grado/min. Todas las mediciones fueron tomadas a temperatura ambiente.

3.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para la caracterización morfológica de los polvos de óxido de aluminio intrínseco e impurificado con terbio y europio, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de la

marca JEOL modelo JSM-6300, que opera a un voltaje máximo de 30KV y proporciona amplificaciones de hasta 300000X. Se analizaron 3 muestras de polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ y tres muestras de polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ correspondientes a las tres temperaturas de recocido (500, 700 y 900°C) y una muestra de Al_2O_3 con una temperatura de recocido de 900°C, en cada micrografía se utilizó un voltaje de 15KV y una amplificación de 5000X.

3.4.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La morfología de la superficie de las películas de Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ se estudió con un microscopio de fuerza atómica de la marca Scientific Park Instruments modelo Autoprobe CP con scanner de 10 μm y sistema ScannerMaster de autocalibración. El microscopio emplea puntas cónicas de nitruro de silicio de 0.6 μm de altura y radio de curvatura de 100Å, con cantilevers de 100 μm de largo, contruidos también de nitruro de silicio y metalizado reflejante de oro. Las muestras se pegaron sobre discos metálicos de 1cm de diámetro aproximadamente y posteriormente se colocaron sobre el scanner piezoeléctrico del microscopio para comenzar el barrido de la superficie. La región analizada fue de 10 μm para cada muestra.

3.4.6 Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

El análisis de la concentración atómica de los componentes tanto de las películas como de los polvos de óxido de aluminio intrínseco o impurificado con terbio o europio fue realizado en un microscopio electrónico de barrido Leica-Cambridge modelo Stereoscan 440 con un detector de rayos-x Pentatet Oxford modelo XPI-138-10 equipado con una ventana de Berilio. Las líneas de rayos-x utilizadas para este análisis fueron las K_α que corresponden a transiciones entre las capas L a K para el carbón, aluminio, flúor, cloro y oxígeno y para el europio y terbio se utilizaron las líneas L_α que corresponden a transiciones entre las capas M a L. El voltaje de incidencia del haz primario fue de 20KV y la corriente de 1000pA, el tiempo de conteo de los fotones que llegan al detector fue de 100seg. Los estándares usados para las mediciones de EDS fueron los “Multielement x-ray standard (Microspec) serial 0034, parte No. 8160-53”. Se llevó a cabo un muestreo en diferentes regiones de las muestras con el objeto de examinar la homogeneidad en la composición de las mismas. Cada punto de los datos obtenidos fue determinado mediante un promedio sobre tres mediciones en diferentes áreas de una muestra dada.

3.4.7 Espectroscopía de transmisión en la región ultravioleta-visible

Un espectrofotómetro comercial UV-visible UNICAM con un rango espectral de 200 a 900nm fue utilizado para las medidas de transmisión. Las películas analizadas fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo y se usaron piezas de cuarzo como referencia.

3.4.8 Elipsometría

El espesor de las películas se determinó mediante la técnica de elipsometría usando un elipsómetro espectral de fase modulada de la marca Jobin Yvon, modelo UVISEL. Este elipsómetro espectral utiliza como fuente de luz una lámpara de arco de xenón de 125Watts. La respuesta espectral de las películas se adquirió en un rango de energía de 1.5 a 4.75eV y se ajustó por medio de un modelo transparente de Sellmeier, para de ahí extraer el espesor de las mismas.



Capítulo 4 Resultados Experimentales y Discusión

En este capítulo se muestran los resultados experimentales que se obtuvieron de las caracterizaciones óptica, estructural, morfológica y de composición química realizadas tanto en películas como polvos de Al_2O_3 intrínsecos e impurificados con Tb y Eu, así como una discusión de los mismos.

El capítulo se estructura de la manera siguiente: primero se analizan los resultados para las películas y luego los resultados para los polvos, empezando con el Al_2O_3 , siguiendo con el $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ y finalizando con el $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, en ambos casos.

El orden de la presentación de los resultados de las caracterizaciones para las películas se hará de la siguiente manera: se comenzará por presentar los resultados relacionados con el análisis de la composición química de las películas, realizado mediante la técnica de Espectroscopia de Dispersión de energía (EDS del inglés “*Energy Dispersive Spectroscopy*”), posteriormente se presentarán los resultados de la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM del inglés “*Atomic Force Microscopy*”), la caracterización estructural (Difracción de Rayos-X) y finalmente se presentarán los resultados de la caracterización óptica, comenzando con la Catodoluminiscencia (CL), luego la Fotoluminiscencia (PL del inglés “*Photoluminescence*”) y por último los resultados de la Espectroscopia de Transmisión en la región UV-Visible y Elipsometría.

La presentación de los resultados de las caracterizaciones de los polvos será similar al de las películas, primero se presentan la caracterización estructural (Difracción de Rayos-X) y morfológica (Microscopía Electrónica de Barrido, SEM del inglés “*Scanning Electron Microscopy*”), enseguida se presenta la caracterización por EDS para el análisis de la composición química de los polvos y finalmente la caracterización óptica realizada por medio de Catodoluminiscencia y Fotoluminiscencia.

4.1 Películas de Al₂O₃

4.1.1 Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

Los resultados obtenidos mediante EDS para las películas de óxido de aluminio sin impurificar se presentan en la Tabla 4-1, se muestran las concentraciones en porcentaje atómico (a/o) para el oxígeno y el aluminio, así como algunas condiciones de depósito que caracterizan a las muestras. El carbón proveniente de los compuestos de acetilacetatos usados como materiales precursores para estas películas, no fue cuantificado debido a que se encontró en muy bajas cantidades. Las mediciones de EDS fueron realizadas sobre sustratos de Si monocristalino tipo *n* con orientación (100), esto con el objeto de evitar alguna confusión que pudiera darse al cuantificar el contenido relativo de oxígeno presente en las películas, si se utilizaran por ejemplo sustratos de vidrio, ya que el vidrio está formado esencialmente por SiO₂.

En general se observa que no se obtiene la estequiometría característica del óxido de aluminio, se aprecia una deficiencia en cuanto a aluminio y un exceso en la cantidad de oxígeno presentes en las películas, lo que podría indicar un material poroso y/o poco denso.

Muestra	T _s (°C)	t _d (min)	Concentración medida pos EDS (a/o)	
			Oxígeno	Aluminio
21	600	5	76.8	23.2
22	600	8	74.2	25.8

Tabla 4-1. Porcentaje atómico de oxígeno y aluminio medido por EDS para las películas de Al₂O₃ crecidas a 600°C y con tiempos de depósito de 5 y 8 minutos.

4.1.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Las características morfológicas de las películas de óxido de aluminio se muestran en la Figura 4-1, se puede observar que en general la superficie de la película es bastante plana (1.9Å).

La planaridad de la superficie es debida a la cinética del crecimiento de las películas hechas a partir de compuestos organometálicos mediante la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico; como ya se discutió en la sección 3.1 el depósito por esta técnica involucra modos diversos de descomposición de la solución de rocío en función de la temperatura del sustrato y de las características propias tanto del solvente como de los compuestos de partida que se utilicen en el depósito. Escoger adecuadamente los parámetros químicos tiene una gran importancia ya que estos parámetros determinarán en su mayor parte las condiciones de la reacción química lo que a su vez originará el proceso del depósito de las

películas. Es deseable tener un solvente que sea compatible con el soluto en cuestión y que la solución, a partir de la que se obtendrá el rocío a ser depositado, posea una alta estabilidad a presión y temperatura ambiente de tal forma que permita el transporte del aerosol sin que se produzca una descomposición, por otro lado, tanto la temperatura de evaporación del solvente como la temperatura de sublimación del soluto deben ser suficientemente bajas comparadas con la temperatura de la pirólisis, con lo cual se asegura que la reacción química se lleve a cabo en una fase de vapor. Los compuestos organometálicos son generalmente preferidos a los posibles compuestos de partida en base a sales minerales, por ejemplo nitratos, cloruros o fluoruros, ya que poseen propiedades químicas y termodinámicas adecuadas, que cumplen con los requisitos anteriormente mencionados.

En el caso del acetilacetonato de aluminio sabemos que tiene un punto de fusión de 197°C , además de ser altamente soluble en la dimetilformamida que es el solvente que usamos, este tipo de solvente posee características tales como un punto de ebullición alto (153°C), una viscosidad baja (0.80mPas) y una densidad de 0.95gr/cm^3 , estas características aunadas al rango de temperaturas trabajadas (400 a 600°C), permiten que el depósito que se realiza con este tipo de compuestos organometálicos caiga dentro del esquema C discutido en la sección 3.1, es decir, en este esquema la evaporación del solvente y la fase en vapor del precipitado ocurren en sucesión debido a que la temperatura es suficientemente alta, los vapores obtenidos se difunden hacia el substrato donde reaccionan químicamente. Debido al punto de fusión bajo del acetilacetonato de aluminio, al reaccionar químicamente los vapores en la superficie del substrato se provoca el crecimiento de una película en una forma similar a la de placas, dando lugar a la formación de una película con las características de planaridad que se observan en la figura siguiente.

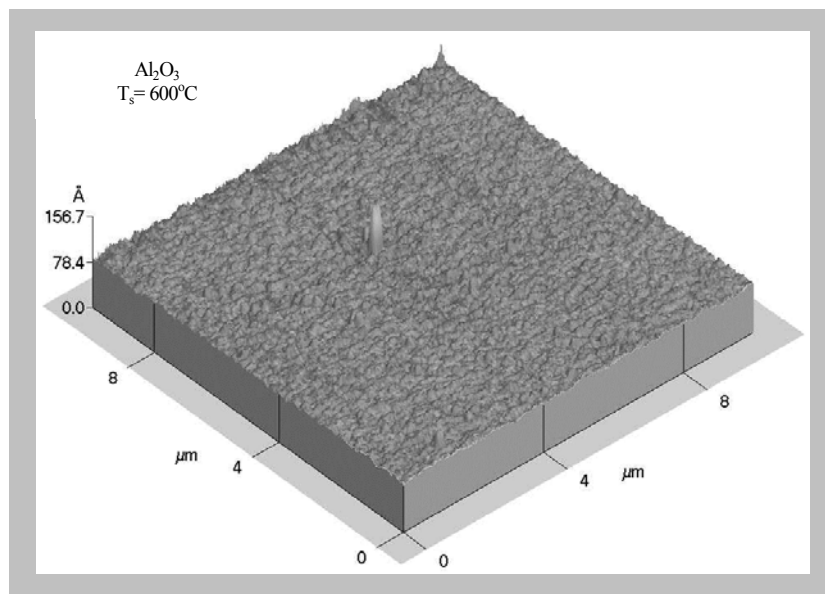


Figura 4-1. Micrografía de fuerza atómica de una película de Al_2O_3 depositada sobre un substrato de silicio a una temperatura de 600°C .

4.1.3 Difracción de rayos-X

Los resultados de la difracción de rayos-x de la película de óxido de aluminio mostraron que las películas son amorfas para todo el rango de temperaturas de depósito que se utilizaron (400 a 600°C) como puede apreciarse en la Figura 4-2.

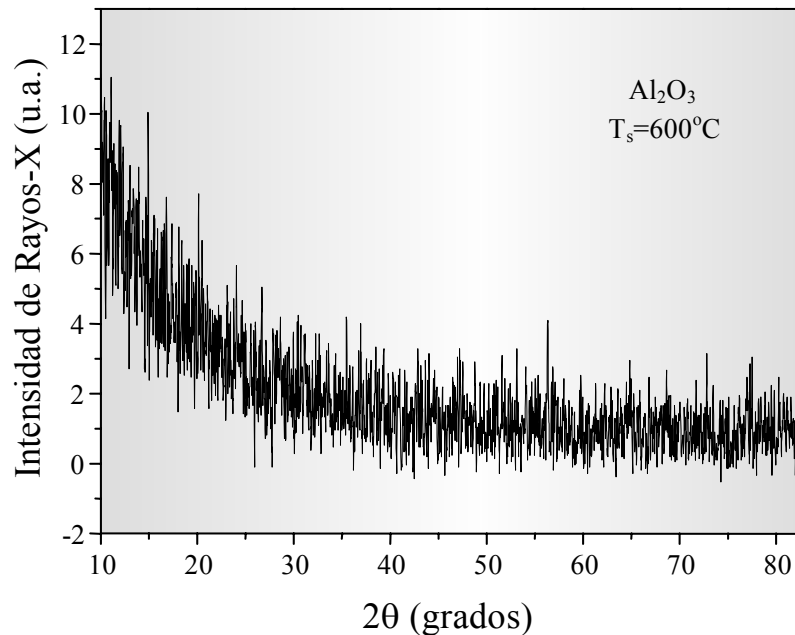


Figura 4-2. Patrón de difracción de rayos-X de una película de óxido de aluminio crecida por la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico sobre un sustrato de silicio.

La mayoría de los trabajos que se reportan sobre películas de óxido de aluminio con cristalinidad o características policristalinas envuelven temperaturas de depósito mayores que 700°C^{[81]-[83]}, por lo que es poco común obtener cierto grado de cristalinidad en películas de óxido de aluminio depositadas o tratadas térmicamente a temperaturas menores que 700°C. Existen reportes en la literatura sobre estudios realizados en películas de Al₂O₃ depositadas mediante la técnica de Depósito por Vapores Químicos (CVD) empleando nitrógeno como gas de transporte^[84], en los que se observa que las películas tal como son depositadas, a una temperatura de 420°C, poseen un índice de refracción de 1.6 y son amorfas. Cuando a estas películas se les da un tratamiento térmico en un ambiente de argón a diferentes temperaturas, se propician cambios en sus propiedades tanto físicas como estructurales, los cuales se citan de forma más detallada en la Tabla 4-2.

Características	Índice de Refracción	Estructura
Depositadas a 420°C en N ₂	1.600	Amorfa
Tratamiento térmico a 600°C en argón por media hora	1.620	Amorfa
Tratamiento térmico a 800°C en argón por media hora	1.640	Parcialmente cristalina
Tratamiento térmico a 800°C en argón por una hora	1.640	Cristalina (γ'-Al ₂ O ₃ y γ-Al ₂ O ₃ , fcc y spinela respectivamente)
Tratamiento térmico a 1000°C en argón durante media hora	>1.7	Cristalina (γ'-Al ₂ O ₃ y γ-Al ₂ O ₃ , fcc y spinela)

Tabla 4-2. Propiedades de películas de Al₂O₃ depositadas en una atmósfera de N₂ mediante la técnica de CVD.

Por otro lado, en reportes recientes se han encontrado evidencias de cristalinidad en películas de Al₂O₃ depositadas por la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasonico en el rango de 500 a 650°C como temperatura del sustrato durante el depósito, en las que mediante un estudio realizado con Microscopía por Transmisión de Electrones convencional y de alta resolución (TEM y HRTEM) fue posible detectar pequeñas regiones cristalinas de aproximadamente 20nm inmersas en una matriz amorfa^[85], el tamaño promedio de los cristales fue en gran manera dependiente de la temperatura de depósito, obteniéndose los cristales más grandes a la temperatura de depósito más alta. La fase encontrada en este caso fue la de un óxido de aluminio hidratado 5Al₂O₃·H₂O (Thodite). Cabe mencionar que este tipo de películas fueron depositadas utilizando un flujo de agua adicional al flujo de la solución que contenía los materiales de partida; sin embargo, cuando este mismo tipo de películas fueron depositadas sin la adición del flujo de agua se obtuvo un material amorfo y poroso, características que se asemejan más al caso de nuestras películas de óxido de aluminio. Por lo anterior es posible argumentar que es probable que para obtenerse un material cristalino en nuestro caso hubiera sido necesaria la introducción de un flujo de agua adicional durante el crecimiento de las películas o bien dar un tratamiento térmico posterior al depósito de las mismas.

4.1.4 Catodoluminiscencia y Fotoluminiscencia

Las características espectrales de la catodoluminiscencia para las películas de Al₂O₃ son mostradas en la Figura 4-3, en este caso se puede apreciar un espectro de catodoluminiscencia para una película de Al₂O₃ crecida a 600 C y con un tiempo de depósito de 8 minutos. Es posible apreciar varios picos de muy baja intensidad (nótese la

escala en la ordenada) que podrían asociarse a una emisión del óxido de aluminio intrínseco.

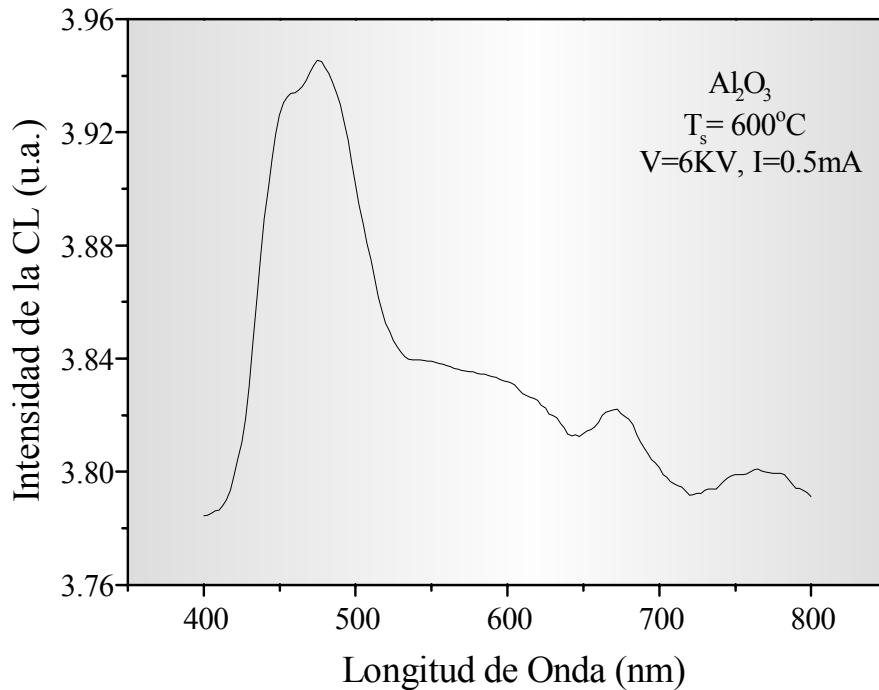


Figura 4-3. Espectro de emisión de catodoluminiscencia de una película de Al_2O_3 .

La Figura 4-4 muestra un espectro característico de la emisión fotoluminiscente de las películas de óxido de aluminio, en particular se presenta el espectro para una muestra depositada a 600°C durante 8min. Este espectro consta de un pico ancho centrado alrededor de 500nm, esta emisión podría asociarse con el efecto de la combinación de dos factores, por un lado puede deberse a una emisión del óxido de aluminio mismo y por otro lado existe una emisión “espúrea” proveniente de la dispersión del fotomultiplicador que se utiliza en el espectrofluorómetro, que ha sido detectada con anterioridad y que se encuentra centrada alrededor de 400nm, la combinación de estos dos factores puede dar como resultado la forma de línea observada en el espectro.

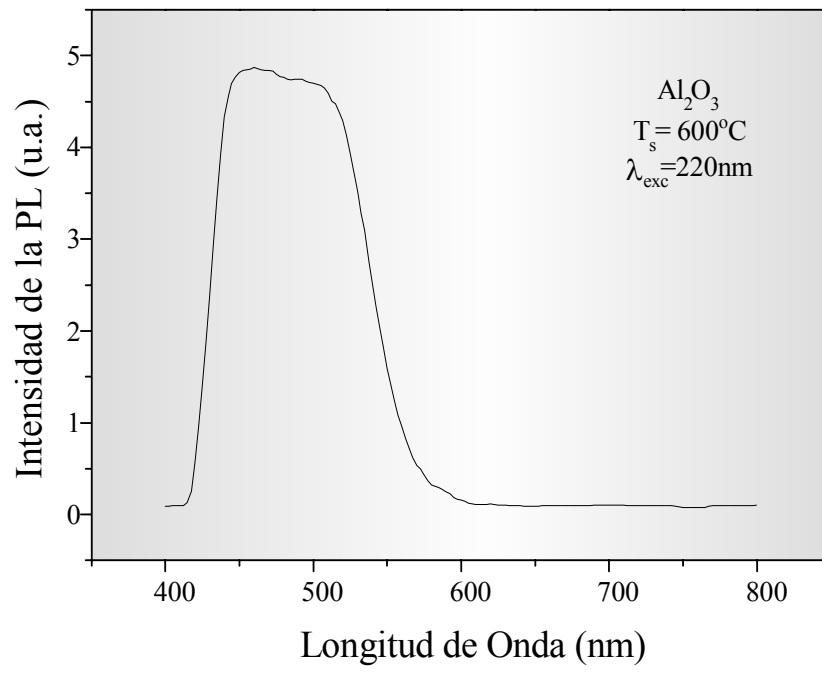


Figura 4-4. Espectro de emisión fotoluminiscente para la película de Al₂O₃ tomado a temperatura ambiente.

4.2 Películas de Al₂O₃:Tb

4.2.1 Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

Los resultados de EDS respecto a las composiciones relativas del contenido de terbio, aluminio y oxígeno presentes en las películas para las diferentes concentraciones de impureza y las temperaturas del sustrato utilizadas en este trabajo, se presentan en la Tabla 4-3. En general, es posible apreciar que la incorporación de la impureza es más eficiente para 400, 450 y 500°C, observándose una disminución del terbio para temperaturas mayores. Una posible explicación a este comportamiento de la impureza podría ser que a temperaturas relativamente altas (mayores que 500°C) se produzca una difusión del terbio hacia el interior del sustrato, lo cual dificultaría la cuantificación de su contenido relativo en la película. La presencia de carbón en estas películas no fue cuantificada, debido a que es probable que se encuentre en cantidades muy pequeñas y no sean detectables por medio de esta técnica de análisis. También se puede observar que en la mayoría de las muestras, la razón en porcentaje atómico de oxígeno a aluminio, es mayor que la razón esperada, 3 a 2, para el Al₂O₃ estequiométrico; de hecho esta razón varía entre 1 y 3.5, lo cual podría indicar ciertas diferencias en la porosidad y/o diferencias en la densidad del material, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por J. Guzmán-Mendoza et.al.^[85], en donde se muestra que las películas obtenidas presentan una composición química en la que la razón de oxígeno a aluminio es mayor que la esperada, además de poseer valores bajos de índice de refracción, por lo que se concluye que las películas tienen una naturaleza porosa.

Muestra	Temperatura del sustrato (°C)	Concentración en solución (%)	Concentración medida por EDS (a/o)		
			Terbio	Aluminio	Oxígeno
1	600	1	0.0	24.8	75.2
2	600	3	0.0	34.7	65.3
3	600	5	0.1	37.1	62.8
4	600	7	0.2	34.2	65.6
5	600	10	0.3	48.7	51.0
6	400	5	1.0	38.9	60.1
7	450	5	1.3	22.7	76.0
8	500	5	1.1	21.7	77.2
9	550	5	0.4	47.3	52.3

Tabla 4-3. Porcentaje atómico de terbio, aluminio y oxígeno presentes en las películas, medido por EDS para las diferentes concentraciones de impureza (introducidas en la solución química de partida) y las temperaturas de depósito usadas.

4.2.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La Figura 4-5 muestra la morfología superficial de las películas para el rango de temperaturas estudiadas. Se presentan las micrografías de fuerza atómica para muestras

depositadas a 400, 500 y 600°C con escalas verticales de 0 a 198Å, 0 a 315Å y 0 a 384Å, respectivamente.

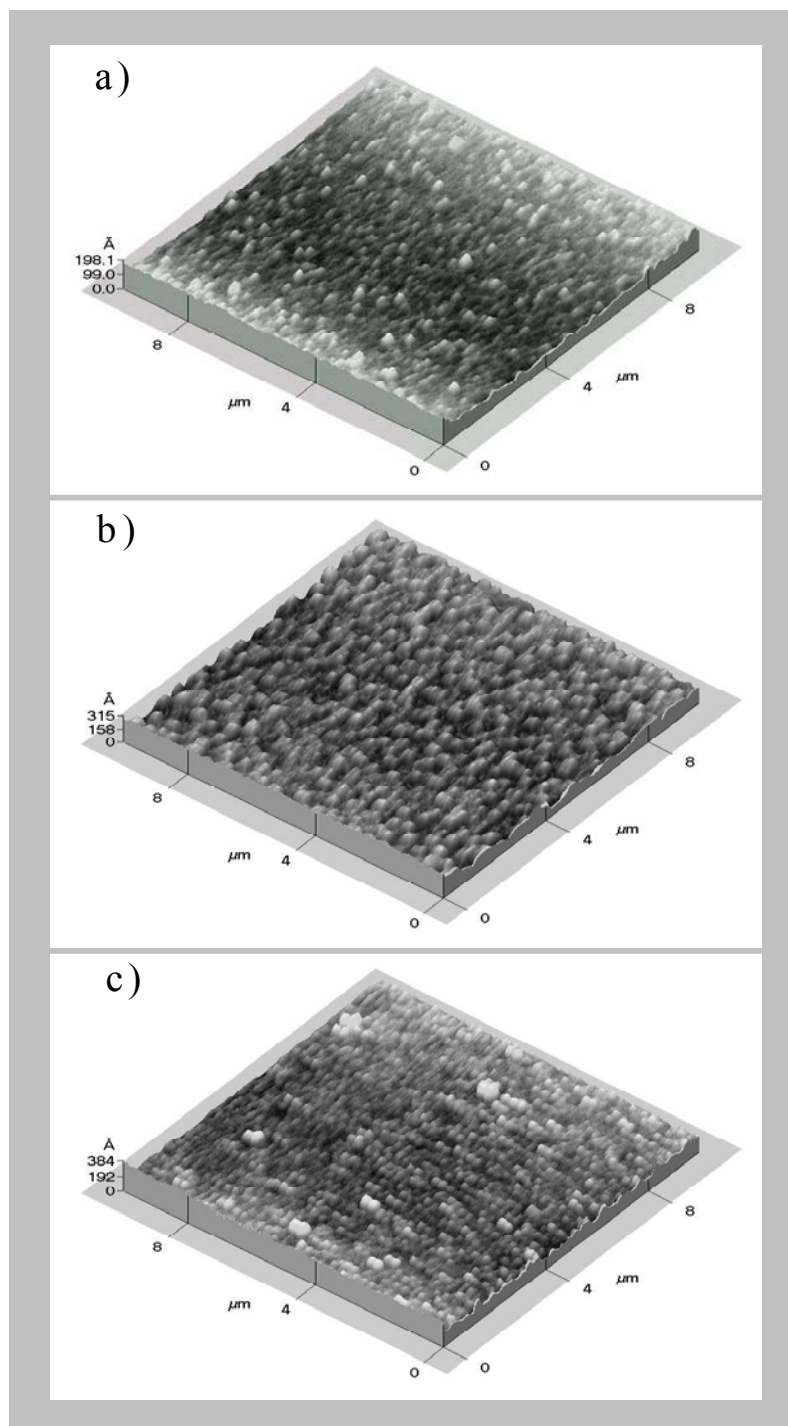


Figura 4-5. Imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) de películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ depositadas sobre sustratos de silicio a diferentes temperaturas de depósito, a) $T_s=400^\circ\text{C}$, b) $T_s=500^\circ\text{C}$ y c) $T_s=600^\circ\text{C}$.

Podemos observar en general la misma morfología en todos los casos, las únicas diferencias observadas se presentan en la rugosidad de las películas como puede apreciarse en la figura anterior. La rugosidad promedio de las películas medida mediante la técnica de AFM fue muy baja, se obtuvieron valores desde 6 a 14Å para el rango de temperaturas de depósito que se utilizaron, presentándose un máximo de 13.8Å a 450°C, como se ilustra en la Figura 4-6.

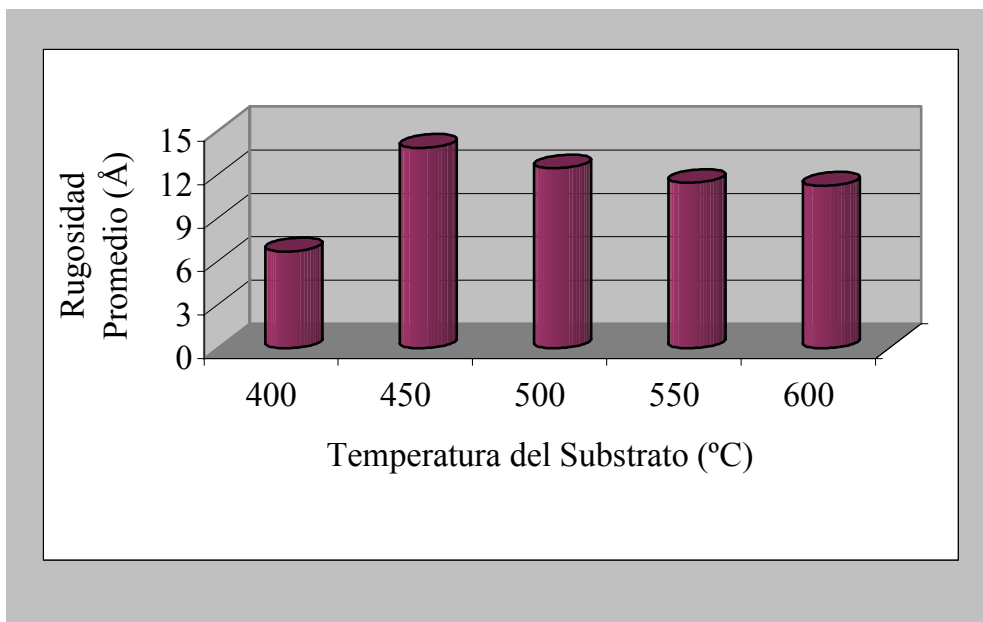


Figura 4-6. Rugosidad promedio medida mediante la técnica de AFM en películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ depositadas con diferentes temperaturas de depósito.

Estos valores bajos de rugosidad pueden explicarse, como en el caso de las películas de óxido de aluminio sin impurificar, analizando la cinética del crecimiento involucrada en el depósito de películas que se hacen a partir de compuestos organometálicos, como ya se mencionó anteriormente las propiedades tanto del acetilacetato de aluminio como de terbio y de la dimetilformamida, además del rango de temperaturas utilizadas en el depósito, permiten un crecimiento de la película que probablemente cae dentro del esquema C presentado en la sección 3.1 y que es un depósito del tipo que se realiza por vapores químicos, técnica comúnmente conocida como CVD del inglés “*Chemical Vapour Deposition*”, en este esquema el depósito es en forma de vapor cerca del sustrato y al llegar a la superficie del mismo el vapor reacciona químicamente, lo que propicia una mejor cobertura de la superficie del sustrato, permitiendo obtener una superficie de la película bastante plana que es el caso de las películas que se analizaron, además de obtenerse un material más denso, uniforme y con baja rugosidad superficial, contrariamente a los depósitos que se realizan a partir de compuestos en base a nitratos, cloruros o

fluoruros (en donde se obtienen películas opacas, con crecimientos en forma granular o de polvos y con mayor rugosidad superficial).

4.2.3 Difracción de Rayos-X

Las características estructurales de las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ depositadas por Rocio Pirolítico se ilustran en la Figura 4-7 donde se presenta un difractograma para una película depositada a 600°C y con un 5% de terbio introducido en la solución química de partida. Puede observarse que hasta la temperatura de depósito más alta utilizada, no se perciben picos cristalinos bien definidos sino solamente una banda muy amplia, lo cual puede indicar una película amorfa en su mayoría, esto dentro de la resolución de nuestro equipo. La evidente amorficidad de las películas es probablemente debida al rango de temperatura de depósito trabajado ($<700^\circ\text{C}$), lo que concuerda con los resultados reportados en la literatura acerca del comportamiento de la estructura cristalina en función de la temperatura de depósito o bien de tratamientos térmicos posteriores al depósito de las mismas^[84], probablemente para obtener algún grado de cristalinidad en estas películas sea necesario modificar las condiciones de depósito, por ejemplo con la adición de un flujo de agua paralelo al flujo de la solución conteniendo los materiales de partida o bien realizando tratamientos térmicos a temperaturas mayores que 700°C , posteriores al depósito.

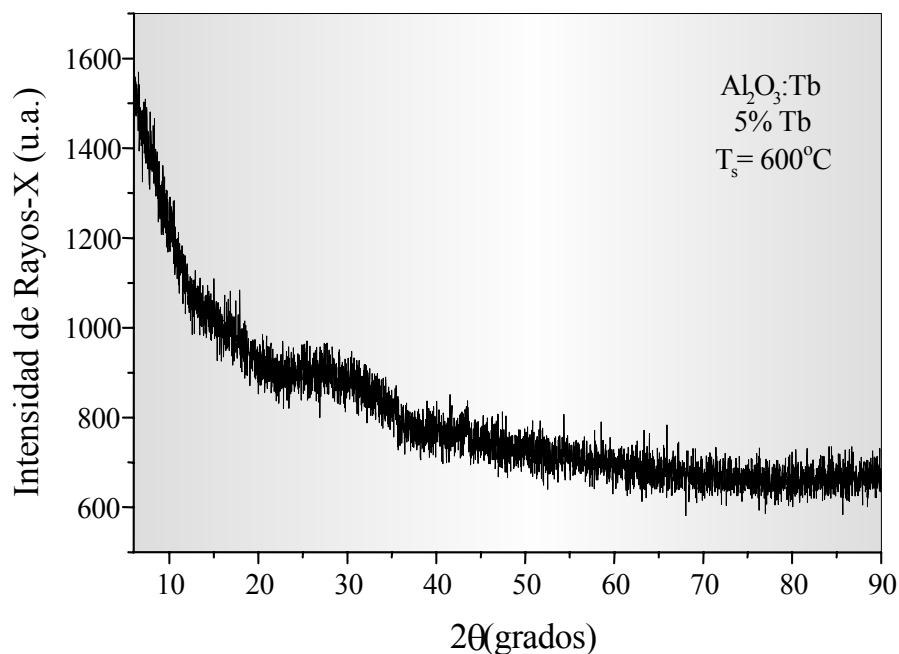


Figura 4-7. Patrón de difracción de rayos-X para una película de Al_2O_3 impurificada con terbio y depositada a 600°C .

4.2.4 Catodoluminiscencia y Fotoluminiscencia

Las características de la emisión luminiscente para las películas se ilustran en las Figuras 4-8 y 4-9b para catodoluminiscencia (CL) y fotoluminiscencia (FL), respectivamente. En este caso se muestra en ambas figuras los espectros para una película impurificada con Terbio y depositada a 500°C con una concentración de Terbio del 5% presente en la solución química de partida. Estos espectros presentan cuatro picos bien definidos, centrados en 490, 547.5, 590 y 622.5nm, los cuales están asociados a transiciones entre los niveles de energía electrónicos 5D_4 a 7F_6 , 7F_5 , 7F_4 y 7F_3 , respectivamente, del ion de Tb^{3+} [86]. Ambos espectros muestran características de emisión similares, la mayoría de la emisión está concentrada en el pico centrado en 547.5nm asociado la transición 5D_4 a 7F_5 , exhibiendo una emisión de luz de color verde predominantemente.

En lo que respecta al espectro de excitación Figura 4-9a es posible apreciar dos picos centrados en 220 y 272.5nm, el primero de ellos está asociado con transiciones desde el estado base 7F_6 hacia las componentes del campo cristalino del estado excitado $4f^7 5d^1$, es decir una transición $4f^8 - 4f^7 5d^1$, la posición de este pico está desplazada hacia la izquierda con relación a las posiciones reportadas en trabajos previos [87], este desplazamiento en la posición puede deberse a dos factores: i) el grado de covalencia (se situará a menor energía si la covalencia es mayor) y ii) la anchura del desdoblamiento del estado $4f^7 5d^1$ debido a la acción del campo cristalino (un campo cristalino más fuerte producirá un ensanchamiento mayor y situará a la banda $4f^8 - 4f^7 5d^1$ en una menor energía).

Al hacer una variación en la temperatura del sustrato (400, 450, 500, 550 y 600°C) y en la concentración de la impureza (1, 3, 5, 7 y 10%) introducida en la solución química de partida, se observa que los picos anteriormente mencionados son reproducibles, presentando solamente una variación en la intensidad.

El comportamiento de la intensidad luminiscente del pico centrado en 547.5nm se muestra en la Figura 4-10 a) como función de la concentración de impureza para muestras depositadas a 600°C y b) como función de la temperatura del sustrato para películas depositadas con un 5% de concentración de impureza presente en la solución química de partida. La emisión de la luminiscencia presenta un máximo alrededor del 5% tanto para CL como para PL, para concentraciones mayores que el 5% la intensidad disminuye, presentando una extinción de la emisión (“quenching phenomena”). Este fenómeno de extinción ha sido observado en otros materiales [4],[28] y ha sido asociado con la interacción entre los iones de Tb vecinos; es decir, una vez que se ha alcanzado una concentración óptima de impurezas, es posible que un posterior aumento de las mismas traiga consigo la formación de cúmulos de centros luminiscentes, los cuales debido a su cercanía pueden interactuar fácilmente dando lugar a una transferencia de energía de un centro luminiscente a otro y eventualmente alcanzando un sumidero de energía en donde la energía puede disiparse en forma no radiativa [88].

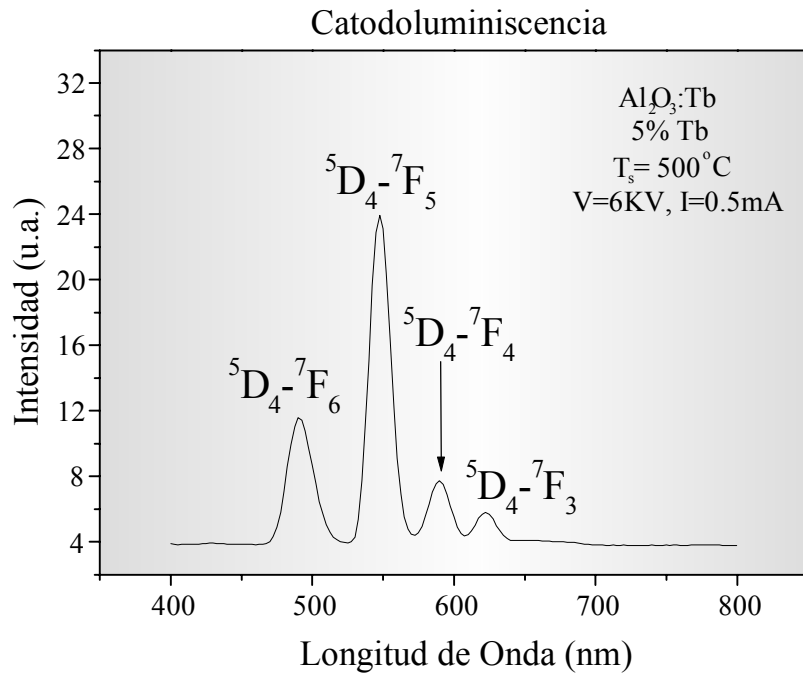


Figura 4-8. Emisión catodoluminiscente de películas de óxido de aluminio impurificadas con Tb. La emisión de luz de estas películas muestra los picos característicos asociados con transiciones radiativas entre los niveles de energía electrónicos del Tb.

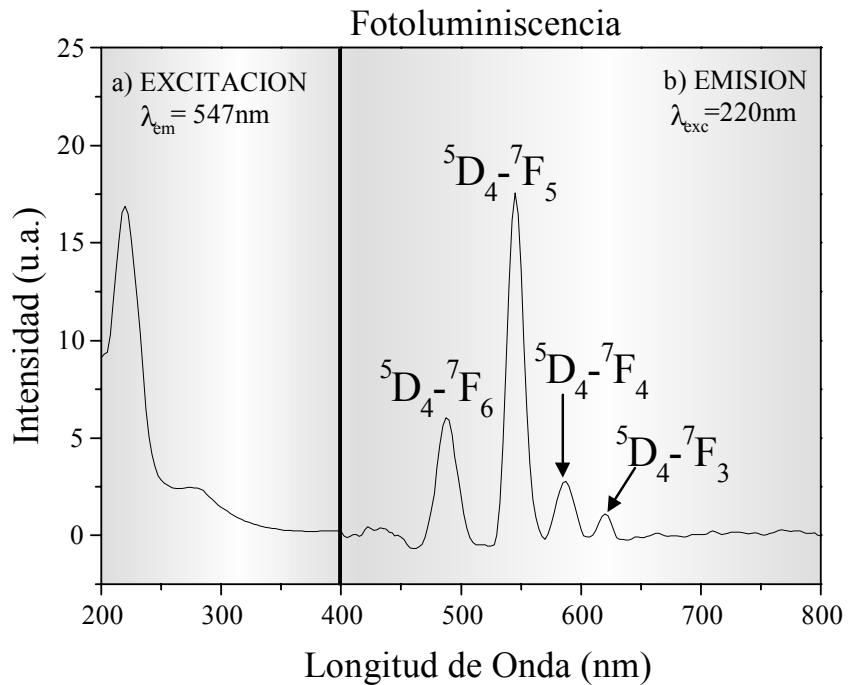


Figura 4-9. Espectro de a)excitación y de b)emisión de fotoluminiscencia tomado a temperatura ambiente para películas de óxido de aluminio impurificadas con Tb. Los picos de la emisión luminiscente están asociados con transiciones radiativas entre los niveles de energía electrónicos del Tb.

Con relación a la dependencia de la intensidad de la emisión con la temperatura del substrato, se encontró que el máximo de la intensidad se daba a 450°C para PL y a 500°C para CL. Esta diferencia en las temperaturas podría estar asociada con la diferente naturaleza del fenómeno de excitación en cada caso. La catodoluminiscencia es generada mediante un proceso de ganancia o aumento de electrones secundarios dentro del material luminiscente y este proceso es generalmente producido a partir de un proceso de ionización por impacto lo cual puede eventualmente generar cientos o miles de electrones mediante un electrón energético, por otro lado en el fenómeno de emisión de fotoluminiscencia un fotón incidente, cuando es absorbido, genera solamente un par electrón-hueco^[89]. Más aún, estas diferencias entre las técnicas de CL y PL con respecto a la temperatura de depósito pudieran asociarse a diferencias en la rugosidad superficial que resulta de las variaciones en la temperatura de depósito. En trabajos previos relacionados con este fenómeno se encontró que cuando la rugosidad de la película o el grosor de la misma se incrementaban, la intensidad fotoluminiscente del material mejoraba significativamente, mientras que el aumento en la emisión de CL fue menos significativa, esto fue atribuido a una reducción en las reflexiones internas o bien a un incremento en el volumen de interacción, respectivamente^{[90],[10]}.

Por lo tanto, de manera similar al caso antes mencionado; se observa que la rugosidad está siendo un factor importante en la emisión fotoluminiscente de las películas, un máximo en la emisión fue obtenido a 450°C y esta muestra presentó también el mayor valor de rugosidad (13.8Å), como puede observarse en la Figura 4-6. Cabe notar que aún cuando la rugosidad tiene cierto efecto sobre las características luminiscentes de las películas, los valores obtenidos son muy bajos, lo cual es un indicativo de una superficie mayormente plana como puede apreciarse en las micrografías de AFM mostradas en la Figura 4-5. Por otro lado el incremento en la emisión con el porcentaje de impureza observado a temperaturas bajas puede estar asociado con una mejor incorporación de los átomos de terbio como una impureza atómica dentro del material huésped. Las mediciones de EDS presentadas en la Tabla 4-3 corroboran el hecho de que la emisión luminiscente (PL) óptima se obtiene cuando la incorporación de la impureza en la película es más eficiente, a 450°C se obtiene la mayor eficiencia de incorporación de terbio (1.3a/o). Cabe señalar, sin embargo que las variaciones observadas están dentro del margen de sensibilidad de la técnica de EDS ($\pm 1\%$ atómico).

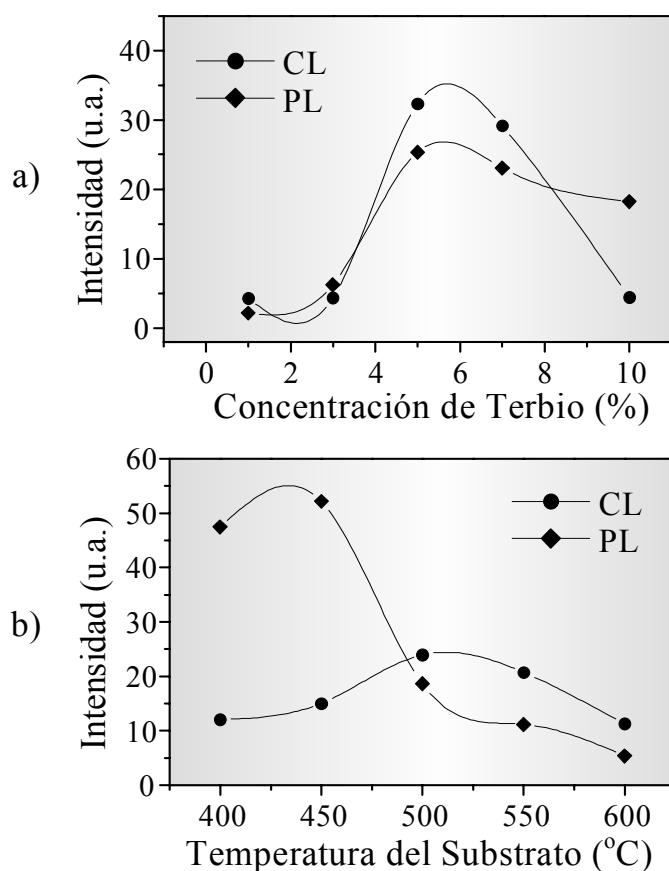


Figura 4-10. La intensidad de la emisión del pico principal (547.5nm) es graficada como función de a) la concentración de Tb para muestras depositadas a 600°C y b) la temperatura de depósito para muestras con un 5% de Tb introducido en la solución química de partida, para mediciones de catodoluminiscencia y fotoluminiscencia. Tanto en CL como en PL la intensidad de la luminiscencia decae drásticamente para concentraciones de Tb por arriba del 5%, mientras que respecto a la temperatura del sustrato, la emisión de luminiscencia óptima se da a 500°C para CL y a 450°C para PL, respectivamente.

4.2.5 Espectroscopía de Transmisión en la región UV-Visible y Elipsometría

Un espectro típico de transmisión en la región UV-visible para las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ es mostrado en la Figura 4-11. El porcentaje de transmitancia en esta región es mayor que 88% para una película depositada sobre un sustrato de cuarzo a 600°C y con 8min de tiempo de depósito. Este valor cae dentro del rango de valores adecuados (85% a 95%) para el tipo de aplicaciones en que se emplean materiales luminiscentes^{[91], [92]}.

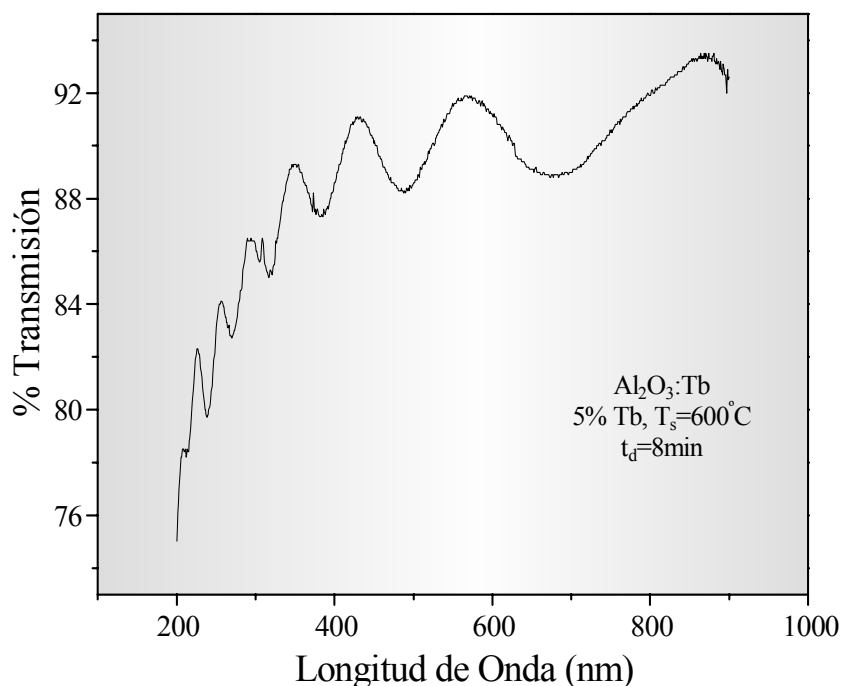


Figura 4-11. Espectro de transmisión típico en la región UV-Visible para una película de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ depositada a 600°C .

La Tabla 4-4 reporta los espesores obtenidos mediante la técnica de elipsometría espectral, así como las tasas de depósito (el espesor de la película dividido entre el tiempo empleado en el depósito) para las películas de óxido de aluminio impurificadas con terbio para las diferentes temperaturas de depósito utilizadas. La variación en el tiempo de depósito de las películas permitió mantener el espesor dentro de un rango de valores de 1136\AA a 1360\AA , en cuanto a las tasas de depósito, se observa un comportamiento creciente a medida que se aumenta la temperatura de depósito.

Muestra	% Impureza	T ($^\circ\text{C}$)	t (min)	E (\AA)	R ($\text{\AA}/\text{seg}$)
6	5	400	15	1230 ± 13	1.36
7	5	450	10	1136 ± 8.3	1.89
8	5	500	4:27	1360 ± 11	5.09
9	5	550	3:39	1296 ± 7	5.91
10	5	600	2:40	1168 ± 11.2	7.3

Tabla 4-4. Valores de espesor y de tasas de depósito obtenidos mediante la técnica de elipsometría para películas de óxido de aluminio impurificadas con terbio y depositadas a diferentes temperaturas y tiempos de depósito.

4.3 Películas de Al₂O₃:Eu

4.3.1 Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

Las composiciones relativas del contenido de oxígeno, aluminio y europio presentes en las películas para las temperaturas de depósito y concentraciones de europio utilizadas se pueden apreciar en la Tabla 4-5. Se observa un comportamiento similar a las películas impurificadas con terbio, la mejor incorporación del europio se obtiene a una temperatura de 450°C y la razón O/Al es en general mayor a la esperada para el óxido de aluminio estequiométrico (1.5), de hecho se presentan variaciones desde 1.2 hasta 3.4, lo cual indica diferencias en la porosidad y/o densidad del material. Sin embargo cabe resaltar que la eficiencia en la incorporación del europio en el óxido de aluminio es menor que la del terbio en la misma matriz, bajo condiciones de depósito similares.

Muestra	Temperatura del sustrato (°C)	Concentración en solución (%)	Concentración medida por EDS (a/o)		
			Europio	Aluminio	Oxígeno
11	600	1	0.0	22.4	77.6
12	600	3	0.0	23.2	76.8
13	600	5	0.1	33.5	66.4
14	600	7	0.1	22.3	77.6
15	600	10	0.2	22.7	77.1
16	400	5	0.4	44.4	55.2
17	450	5	0.6	31.1	68.3
18	500	5	0.5	30.9	68.6
19	550	5	0.3	33.1	66.6

Tabla 4-5. Porcentaje atómico de europio, aluminio y oxígeno presentes en las películas, medido por EDS para las diferentes concentraciones de impureza (introducidas en la solución química de partida) y las temperaturas de depósito usadas.

4.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La morfología superficial de las películas de Al₂O₃:Eu se muestra en la Figura 4-12, las micrografías presentadas corresponden a películas depositadas a)400°C, b)500°C y c)600°C, con escalas verticales de 0 a 105Å, 0 a 103Å y 0 a 122Å, respectivamente. Se observa una morfología en su mayoría plana con algunas diferencias en cuanto a la rugosidad debida a la variación en la temperatura de depósito; sin embargo cabe notar que al igual que en el caso de las películas impurificadas con terbio, los valores de rugosidad promedio que se obtienen en este caso son muy bajos (entre 4.2 y 5.2Å), obteniéndose un valor máximo de 5.16Å para 450°C, como se ilustra en la Figura 4-13.

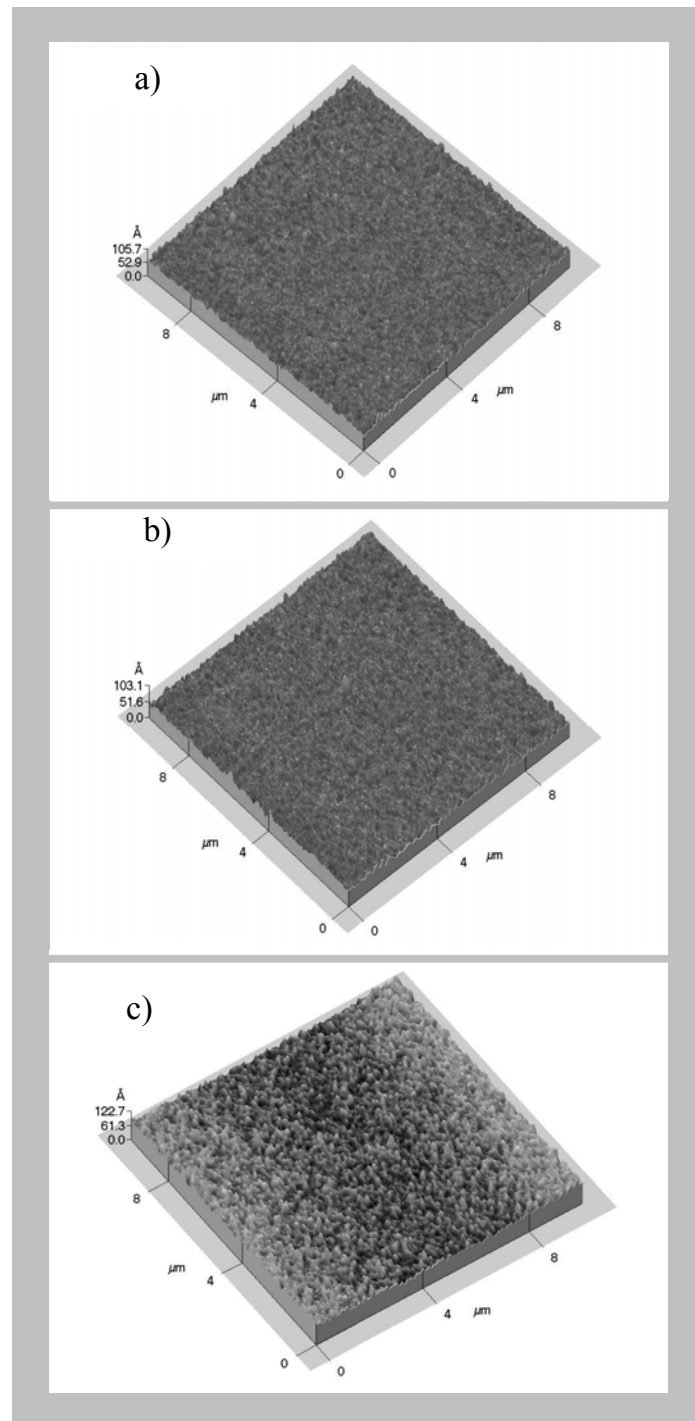


Figura 4-12. Imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) de películas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ depositadas sobre substratos de silicio a diferentes temperaturas de depósito, a) $T_s=400^\circ\text{C}$, b) $T_s=500^\circ\text{C}$ y c) $T_s=600^\circ\text{C}$.

Asimismo, como en el caso de las películas de óxido de aluminio intrínseco y aquellas impurificadas con Tb, la morfología superficial de las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ presenta esta forma mayormente plana y estos valores bajos de rugosidad, debido a la ya mencionada cinética del crecimiento de películas crecidas a partir de compuestos organometálicos por medio de la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico, es decir a la combinación de factores tales como el bajo punto de fusión de los acetilacetatos, el tipo de solvente empleado en la solución de partida y el rango de temperaturas del sustrato, empleados en el crecimiento de las películas.

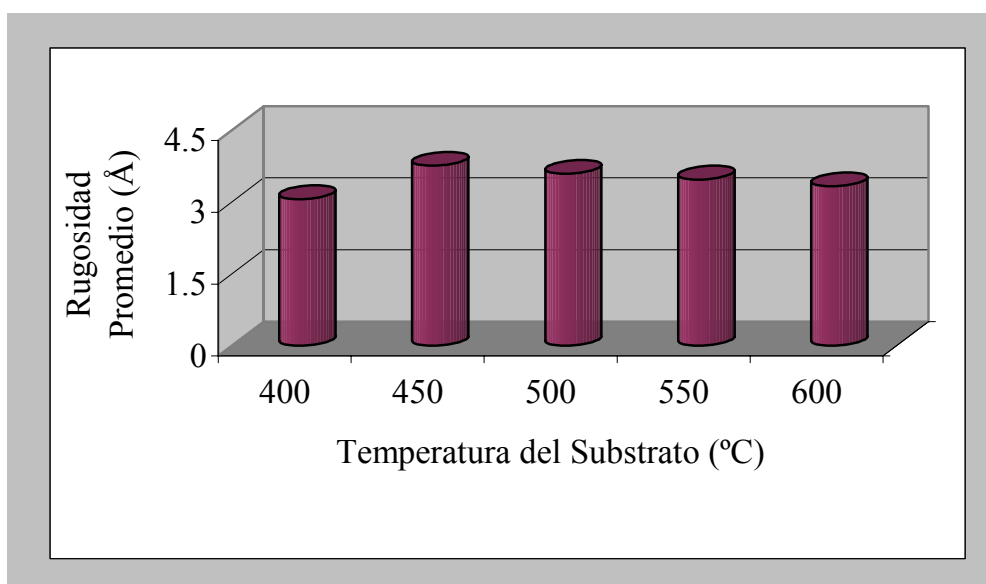


Figura 4-13. Rugosidad promedio medida mediante la técnica de AFM en películas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ depositadas a diferentes temperaturas de depósito.

4.3.3 Difracción de Rayos-X

Al igual que para las películas de óxido de aluminio impurificadas con terbio, las películas de Al_2O_3 impurificadas con Eu también presentan un espectro de difracción de rayos-x con una banda muy amplia y carente de picos cristalinos bien definidos, lo que indica que las películas son amorfas para todo el rango de temperaturas de depósito que se estudiaron. A modo ilustrativo, en la Figura 4-14 se presenta un difractograma para una película depositada a 600°C y con 5% de europio introducido en la solución química de partida. Como ya se mencionó anteriormente, estas características de amorficidad en el tipo de películas de óxido de aluminio para temperaturas de depósito menores que 700°C han sido observadas con anterioridad, de hecho se sabe que para obtener un cierto grado de cristalinidad en las películas es necesario elevar la temperatura de depósito o bien dar tratamientos térmicos posteriores al depósito^[84] o en otro caso, modificar las condiciones de

depósito, por ejemplo en el caso de películas de óxido de aluminio depositadas mediante la técnica de Rocío Piro-lítico Ultrasónico fue reportado que la adición de un flujo de agua, además del flujo de la solución conteniendo los materiales de partida, propicia la formación de fases cristalinas aun a temperaturas menores a 700°C ^[85].

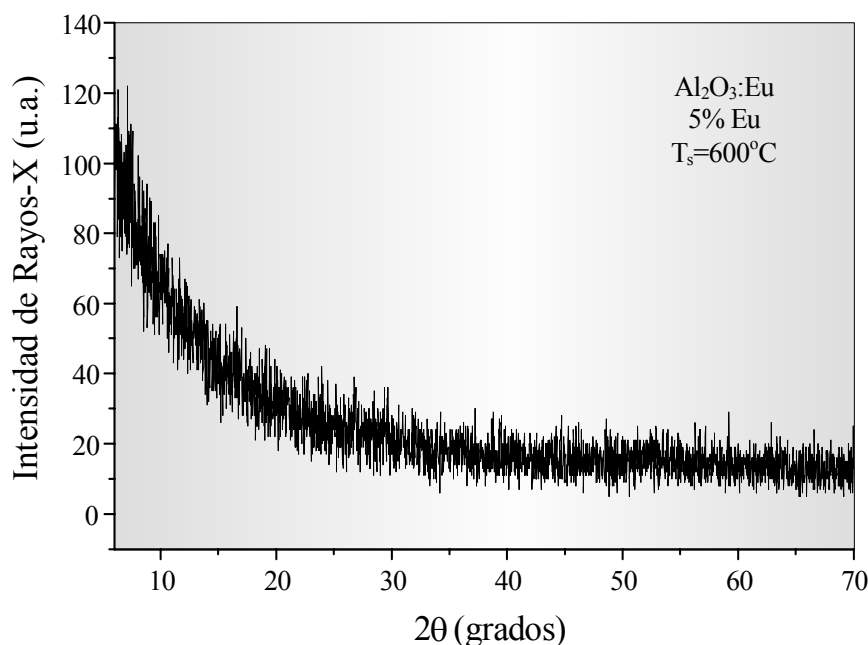


Figura 4-14. Patrón de difracción de rayos-X para una película de Al_2O_3 impurificada con europio y depositada a 600°C .

4.3.4 Catodoluminiscencia y Fotoluminiscencia

Las características de la emisión catodoluminiscente y fotoluminiscente se muestran en las figuras 4-15 y 4-16b, respectivamente. Los espectros mostrados corresponden a una película de Al_2O_3 impurificada con 5% de Eu y depositada a 600°C . Los espectros presentan 5 picos bien definidos centrados alrededor de 535, 590, 612.5, 650 y 697.5nm , los cuales corresponden a transiciones radiativas dentro de los niveles del ion de europio, en particular a aquellos niveles asociados con las transiciones $^5\text{D}_1$ a $^7\text{F}_1$, y $^5\text{D}_0$ a $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$, $^7\text{F}_3$ y $^7\text{F}_4$, respectivamente^[86]. En el caso del espectro de emisión de fotoluminiscencia se aprecia, además de los picos anteriormente mencionados, un pico ancho centrado alrededor de 445nm . que pudiera probablemente ser resultado de una combinación de una emisión proveniente de la matriz de óxido de aluminio y también de la emisión “espúrea” relacionada con el fotomultiplicador utilizado en las mediciones de fotoluminiscencia. En ambos espectros se observa que la emisión está concentrada principalmente en el pico centrado en 612.5nm asociado con la transición $^5\text{D}_0$ a $^7\text{F}_2$, por lo que la emisión de luz que exhibe este tipo de películas es de color rojo predominantemente.

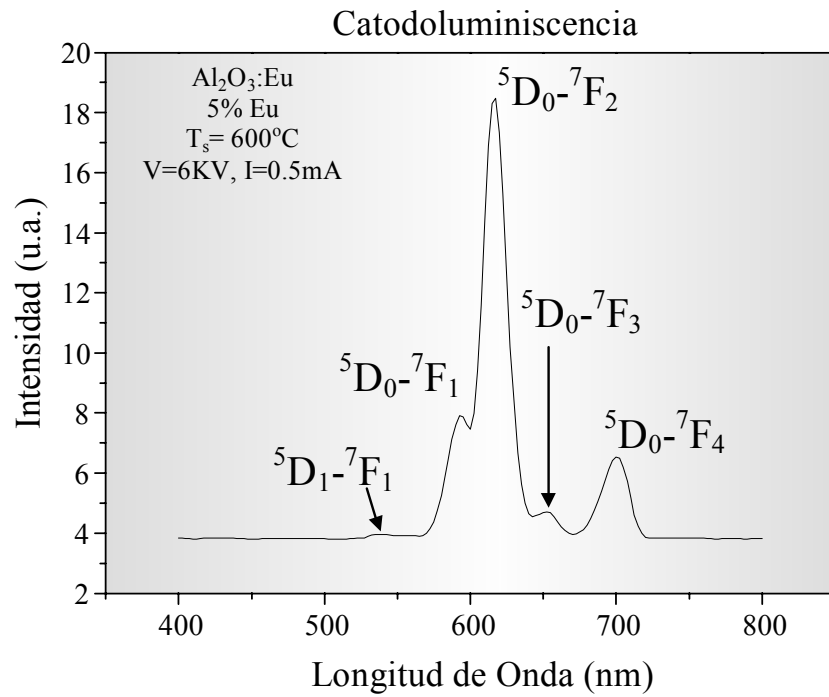


Figura 4-15. Emisión catodoluminiscente de películas de óxido de aluminio impurificadas con Eu. La emisión de luz de estas películas muestra los picos característicos asociados con transiciones radiativas entre los niveles de energía electrónicos del Eu.

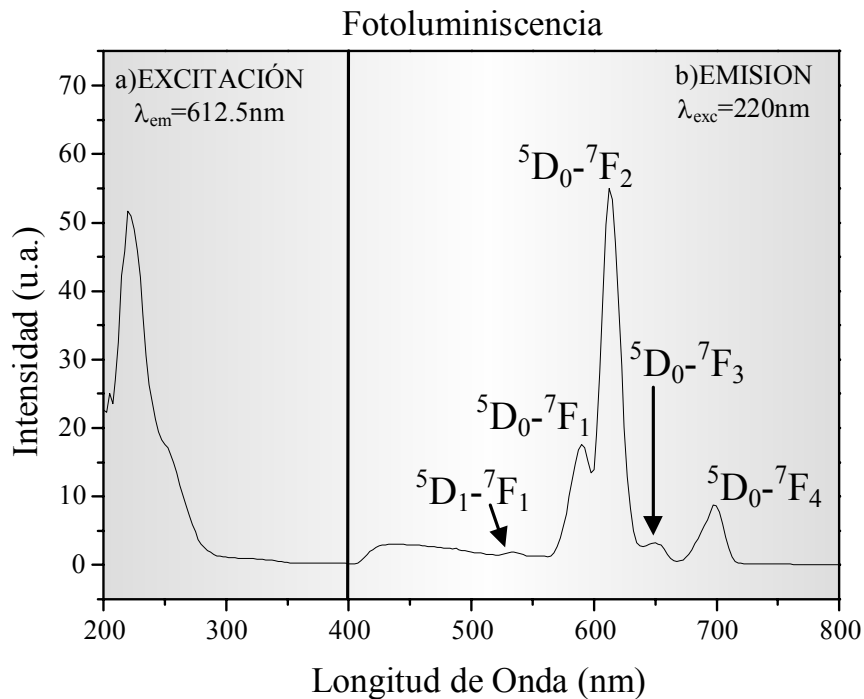


Figura 4-16. Espectro de a)excitación y b)emisión de fotoluminiscencia tomado a temperatura ambiente para películas de óxido de aluminio impurificadas con Eu. Los picos de emisión luminiscente están asociados con transiciones radiativas entre los niveles de energía electrónicos del Eu.

En cuanto al espectro de excitación, se puede apreciar de la Figura 4-16a, que éste consta principalmente de un pico intenso centrado en 220nm y otro de menor intensidad centrado alrededor de 252.5nm, el primero de ellos se podría ser debido al bombeo de los orbitales-*d* del Eu^{3+} o a una transición de transferencia de carga (del inglés “charge transfer transition, CT”) [93], el segundo pico es debido a una transición de transferencia de carga dentro del centro $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ [94,[95]. Nuevamente como en el caso del espectro de excitación para las películas de óxido de aluminio impurificadas con terbio, la posición de estos picos está desplazada hacia la izquierda con relación a las reportadas en trabajos previos [87]. Los argumentos relacionados con el grado de covalencia del material y con la acción de la intensidad del campo cristalino sobre el desdoblamiento de los niveles de energía, son igualmente aplicables aquí para explicar este desplazamiento.

La concentración de europio en la solución química de partida se varió desde un 1% hasta 10%, (1, 3, 5, 7 y 10%), y en todas las muestras la temperatura se mantuvo en 600°C, al medir la emisión luminiscente de estas muestra se observó que los picos anteriormente mencionados son reproducibles apreciando solamente una variación en la intensidad de los mismos. De igual forma, se presentó reproducibilidad de los picos al realizar una variación en la temperatura de depósito, desde 400 a 600°C.

El comportamiento de la intensidad luminiscente del pico centrado en 612.5nm se muestra en la Figura 4-17 como función de a) la concentración de europio introducida en la solución química de partida, para un conjunto de muestras depositadas a la misma temperatura (600°C) y b) como función de la variación en la temperatura de depósito para un conjunto de muestras depositadas con un 5% de europio introducido en la solución química de partida. De estas figuras se puede observar que la emisión presenta un máximo alrededor de 5% de europio tanto para CL como para PL y para concentraciones mayores la intensidad decrece presentando un fenómeno de extinción de la emisión (“quenching phenomena”). Los argumentos dados en relación con este fenómeno en el caso de las películas de óxido de aluminio impurificadas con terbio son aplicables aquí.

En relación al comportamiento de la intensidad luminiscente con respecto a la variación en la temperatura de depósito (Figura 4-17b), podemos ver que la intensidad de la PL presenta un máximo en 450°C y para CL el máximo se obtiene a 500°C, después de estas temperaturas la intensidad de la luminiscencia disminuye. Estas diferencias se pueden asociar, como en el caso de las películas impurificadas con terbio, con la diferente naturaleza del fenómeno de excitación, es decir en el caso de PL la excitación se da por medio de fotones y en el caso de la CL la excitación es en base a electrones. Por otro lado, las diferencias en la rugosidad superficial de las películas debidas a la variación en la temperatura de depósito podría ser otro factor importante que de como resultado este comportamiento distinto entre ambas técnicas. En trabajos anteriores [90],[10] se reportó que el incremento en la rugosidad de la película o en el espesor de la misma daba lugar a un aumento en la emisión fotoluminiscente, mientras que la emisión catodoluminiscente no se veía afectada de manera apreciable; en este caso se observa un comportamiento similar, aún cuando los valores de rugosidad superficial sean muy bajos parece ser que este factor tiene una influencia significativa ya que a la temperatura de 450°C se obtiene un valor máximo de la rugosidad superficial (3.76Å), como puede apreciarse en la Figura 4-13, y también un máximo en la emisión fotoluminiscente. La disminución de la intensidad luminiscente

después de las temperaturas mencionadas anteriormente puede deberse a que la temperatura de depósito sea ya demasiado alta para permitir un buen acomodo de la impureza dentro del material huésped (óxido de aluminio) o bien a que a temperaturas mayores se produzca una difusión de la impureza hacia el interior del sustrato. Así mismo a esta temperatura (450°C) se obtiene también la mayor incorporación de europio (0.6^a/o).

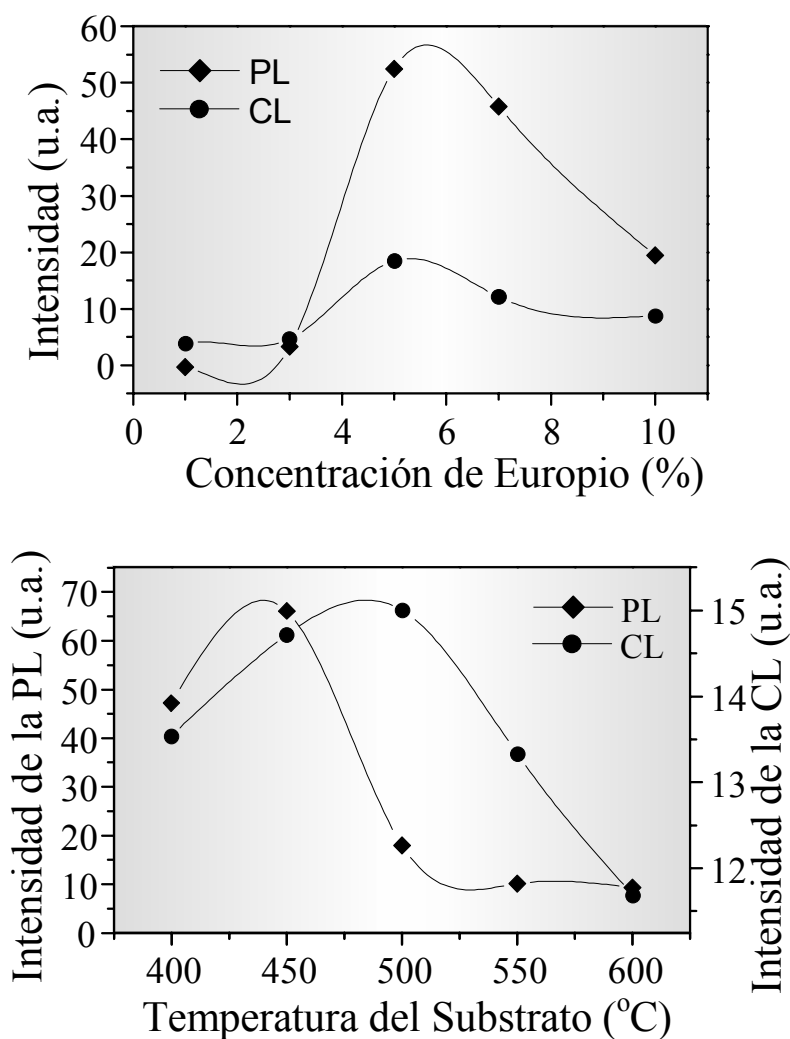


Figura 4-17. La intensidad de la emisión del pico principal (612.5nm) es graficada como función de a) la concentración de Eu para muestras depositadas a 600°C y b) la temperatura de depósito para muestras con un 5% de Eu introducido en la solución química de partida, para mediciones de catodoluminiscencia y fotoluminiscencia. Tanto en CL como en PL la intensidad de la luminiscencia decae para concentraciones de Eu por arriba del 5%, mientras que respecto a la temperatura del sustrato, la emisión de luminiscencia óptima se da a 500°C para CL y a 450°C para PL, respectivamente.

4.3.5 Espectroscopía de Transmisión en la región UV-Visible y Elipsometría

Un espectro de transmisión característico de las películas de óxido de aluminio impurificadas con europio, en la región UV-Visible del espectro electromagnético, se muestra en la Figura 4-18, para una película depositada a 600 C y con un 5% de europio introducido en la solución química de partida. Es posible apreciar que al igual que en el caso de las películas impurificadas con terbio, el valor de la transmitancia es alto, mayor que 87% y también cae dentro del rango de valores requeridos para las aplicaciones en que se emplean materiales luminiscentes^{[91], [92]}.

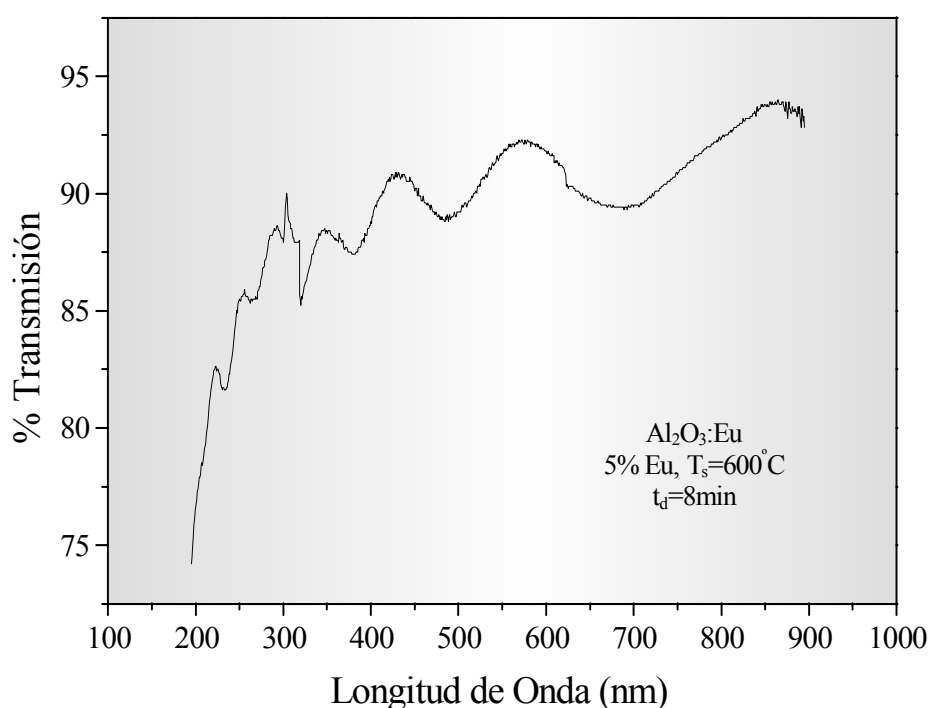


Figura 4-18. Espectro de transmisión típico en la región UV-Visible para una película de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ depositada a 600°C .

Finalmente la Tabla 4-6 muestra los valores de los espesores obtenidos mediante la técnica de elipsometría espectral para las películas de óxido de aluminio impurificadas con europio, así como las tasas de depósito, para las diferentes temperaturas de depósito utilizadas. Se trató de que la variación en el espesor de las películas no fuera considerable y para ello se controló el tiempo de depósito, obteniendo con esto una variación entre 1174 y 1357\AA , las tasas de depósito presentan un comportamiento creciente a medida que se aumenta la temperatura de depósito.

Muestra	% Impureza	T (°C)	t (min)	E (Å)	R (Å/seg)
16	5	400	13	1181 ± 10.2	1.51
17	5	450	6:55	1306 ± 4.6	3.14
18	5	500	5:15	1174 ± 13	3.72
19	5	550	3:55	1357 ± 9	5.77
20	5	600	2:20	1250 ± 8.4	8.92

Tabla 4-6. Valores de espesor y de tasas de depósito obtenidos mediante la técnica de elipsometría para películas de óxido de aluminio impurificadas con europio y depositadas a diferentes temperaturas y tiempos de depósito.

4.4 Polvos de Al_2O_3

4.4.1 Difracción de Rayos-X y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Figura 4-19 muestra los patrones de difracción para los polvos de Al_2O_3 para las tres temperaturas de recocido que se trabajaron, se puede observar que para la temperatura de recocido más baja, el patrón de difracción consta de banda amplia sin picos bien definidos lo que es un indicativo de un material altamente desordenado y/o un material amorfo, sin embargo, al aumentar la temperatura de recocido se observa que la banda amplia comienza a hacerse más aguda y se aprecia la formación de ciertos picos, aunque aún no bien definidos, lo que podría indicar algún grado de ordenamiento sin llegar a una cristalización total de la fase desordenada.

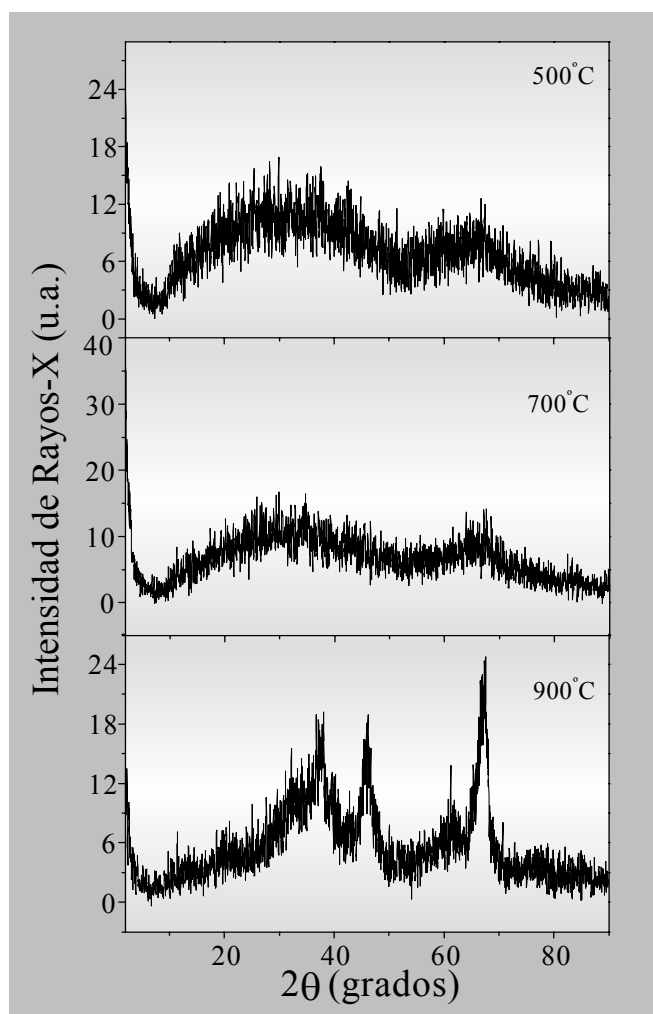


Figura 4-19. Patrones de difracción de rayos-X de polvos de óxido de aluminio tratados con diferentes temperaturas de recocido.

En la Figura 4-20 se muestra un comparativo entre la forma de línea del patrón de difracción de la muestra de polvos de óxido de aluminio recocida a 900°C y la fase γ del óxido de aluminio, como puede observarse de acuerdo a la localización y orden de intensidades de los picos de la fase γ del óxido de aluminio se puede decir que probablemente nuestro material tiende a ordenarse hacia esta fase aun cuando el estado de cristalización no sea completo ya que es evidente la presencia de material aún desordenado. Es indudable que incluso la temperatura de recocido más alta que se utilizó no es aún suficiente para alcanzar la formación del óxido de aluminio.

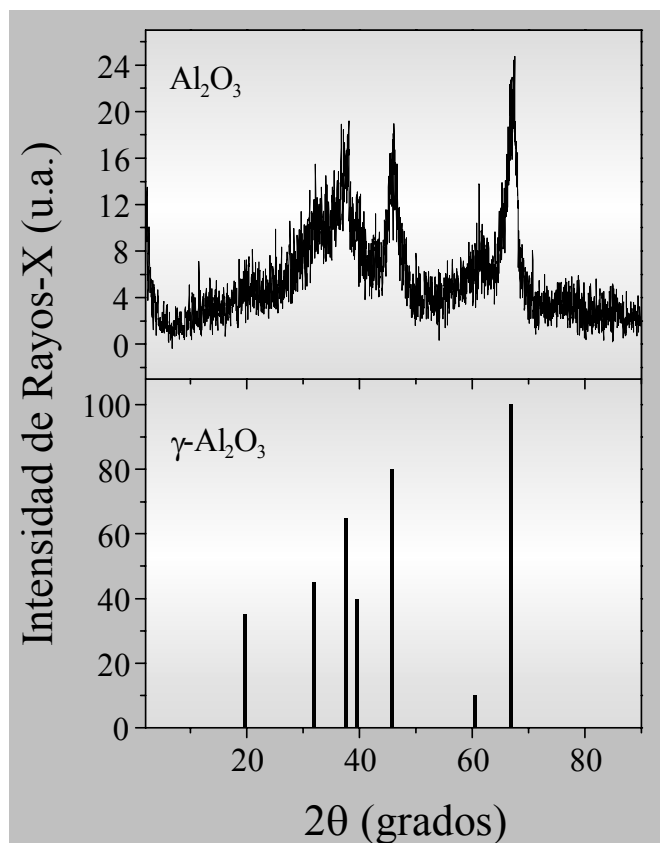


Figura 4-20. Patrón de difracción de rayos-X de polvos de óxido de aluminio recocidos a una temperatura de 900°C . Los picos que se observan podrían asociarse con la fase γ del óxido de aluminio.

Una imagen característica de la morfología de los polvos de óxido de aluminio tomada mediante SEM se presenta en la Figura 4-21, se puede apreciar que existe una gran variedad en cuanto a la forma y tamaño de las partículas, existen partículas con formas de agujas, formas planares e incluso formas irregulares y el tamaño va desde unas cuantas micras hasta decenas de micras. Cabe hacer notar que todas estas formas y tamaño de las partículas son debido a que el procedimiento de molido que se implementó para la obtención de los polvos es manual, estas características son comunes a todas las muestras

que se estudiaron sin importar la variación en la temperatura de recocido, por lo que se asume que están determinadas por el proceso de molido manual.

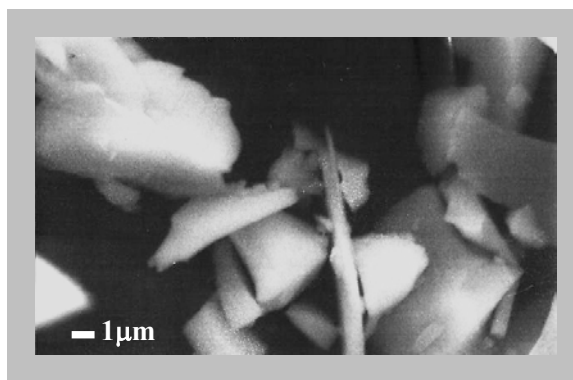


Figura 4-21. Imagen de microscopía electrónica de barrido para una muestra de polvos óxido de aluminio tratada a una temperatura de recocido de 900°C.

4.4.2 Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

La Tabla 4-7 lista el contenido químico relativo de oxígeno y aluminio presentes en los polvos de óxido de aluminio, medido a través de EDS para las tres temperaturas de recocido estudiadas. Se observa que en general las muestras presentan una deficiencia en aluminio y un ligero exceso de oxígeno, a medida que se aumenta la temperatura se aprecia una disminución en el oxígeno y un aumento en el aluminio. Por otro lado la razón oxígeno a aluminio es mayor que la razón esperada, 3 a 2, para el óxido de aluminio estequiométrico para todas las temperaturas de recocido, lo cual es un indicativo de un material poroso o poco denso, lo que podría favorecer a la absorción de agua. El valor de esta razón va disminuyendo al aumentar la temperatura hasta alcanzar 1.8 a 900°C, que es cercano al valor de 1.5 esperado, por lo anterior se puede decir que se esperaría que el material formara el óxido de aluminio estequiométrico si se aumentara la temperatura de recocido por arriba de los 900°C, estos resultados concuerdan con aquellos obtenidos mediante difracción de rayos-X, en donde se observó que el material desordenado o amorfo obtenido a 500°C tiende a ordenarse a medida que se aumenta la temperatura sin llegar a la cristalización de alguna fase del óxido de aluminio.

Temperatura de recocido (°C)	Concentraciones relativas medidas por medio de EDS	
	O (a/o)	Al (a/o)
500	68.0 ± 0.52	32.0 ± 0.52
700	67.2 ± 0.51	32.8 ± 0.51
900	64.5 ± 1.12	35.5 ± 1.12

Tabla 4-7. Porcentaje atómico de oxígeno y aluminio presente en los polvos, determinado mediante EDS para las diferentes temperaturas de recocido.

4.4.3 Catodoluminiscencia y Fotoluminiscencia

Las características luminiscentes de los polvos de Al_2O_3 son mostradas en las Figuras 4-22 y 4-23 para catodoluminiscencia y fotoluminiscencia, respectivamente, los espectros mostrados corresponden a muestras de polvos de óxido de aluminio tratados a una temperatura de recocido de 700°C en el caso de catodoluminiscencia y a 900°C en el caso de fotoluminiscencia. En el espectro de catodoluminiscencia se aprecian varios picos que se podrían asociar con una emisión del óxido de aluminio intrínseco aunque la emisión en su totalidad es de muy baja intensidad. En cuanto a la emisión fotoluminiscente, el espectro presenta un pico centrado alrededor de 450nm, que al igual que en el caso de las películas de óxido de aluminio podría ser asociado a una combinación entre una emisión del óxido de aluminio intrínseco y una emisión “espúrea” proveniente del fotomultiplicador que se utiliza en el espectrofluorómetro. Los recuadros de ambas figuras muestran el comportamiento de la intensidad de la CL y la PL como función de la temperatura de recocido, en los dos casos se observa un comportamiento similar, la intensidad aumenta a medida que se aumenta la temperatura, cabe mencionar que la forma de línea de ambos espectros (CL y PL) se conserva al variar la temperatura, presentándose solamente variaciones en la intensidad.

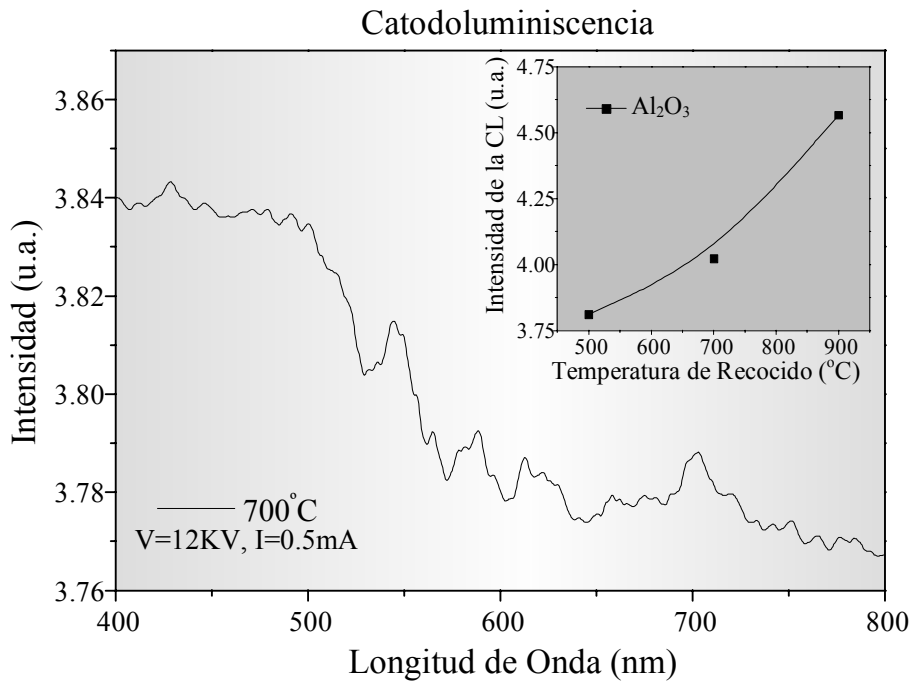


Figura 4-22. Espectro de catodoluminiscencia para polvos de Al_2O_3 tratados a una temperatura de recocido de 700°C . El recuadro muestra el comportamiento de la intensidad de la emisión de la catodoluminiscencia para las tres temperaturas de recocido que se utilizaron.

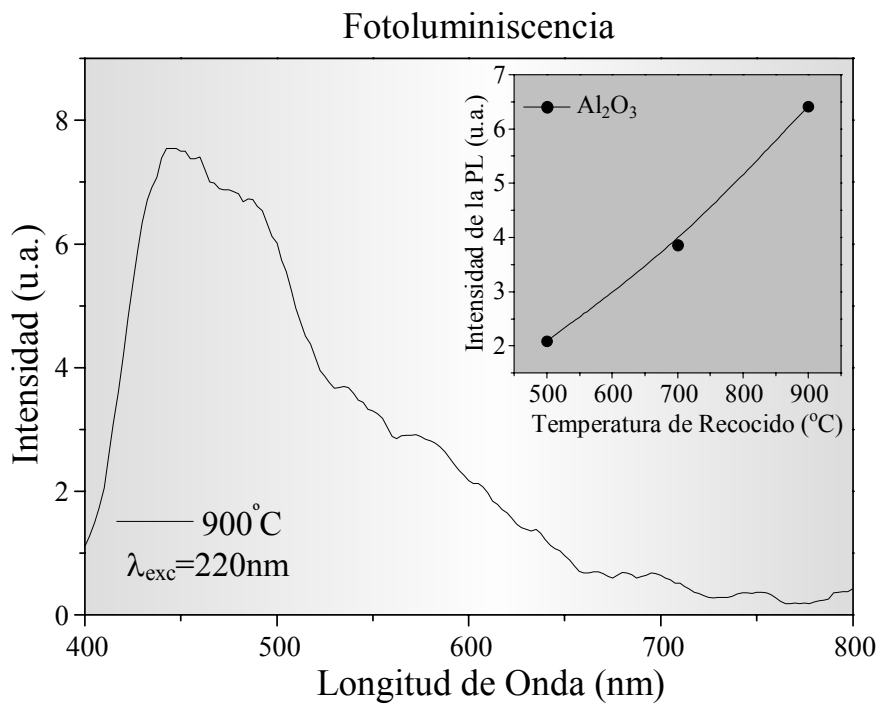


Figura 4-23. Espectro de emisión de fotoluminiscencia tomado a temperatura ambiente para polvos de óxido de aluminio recocidos a 900°C . El recuadro muestra el comportamiento de la emisión de fotoluminiscencia como función de la temperatura de recocido.

4.5 Polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$

4.5.1 Difracción de Rayos-X y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las características estructurales de los polvos de óxido de aluminio impurificados con terbio se muestran en la Figura 4-24(a-c), en donde se presentan los difractogramas para polvos con un 10% de terbio introducido en la mezcla de partida y con temperaturas de recocido de 500, 700 y 900°C, respectivamente. Se puede apreciar que para la temperatura de recocido más baja el material es amorfo en su mayoría ya que el patrón presenta solamente una banda muy amplia, a medida que se aumenta la temperatura de recocido esta banda comienza a hacerse un poco más aguda y a 700°C se aprecia la formación de ciertos picos, sin embargo aún no bien definidos e incluso bastante anchos todavía; para la temperatura de recocido más alta (900°C) la formación de picos bien definidos y de mayor intensidad es evidente y la anchura de los mismos disminuye notablemente, lo cual es un indicativo de mejores características cristalinas y de un incremento en el tamaño de los cristales. Los picos que se presentan en la Figura 4-24c están en su mayoría asociados con picos de la fase corindón del óxido de aluminio (α -Alumina) y algunos otros corresponden a las fases de el TbOF y al $\text{Tb}_3\text{Al}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ lo que indica que existe una mezcla de tres fases siendo la fase del corindón y la del fluorato de terbio las predominantes, como puede apreciarse en la Figura 4-25.

Las características morfológicas de los polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ se presentan en las Figura 4-24d) a f), para las tres temperaturas de recocido, 500, 700 y 900°C, respectivamente. Es posible percatarse de que existe una gran variedad en cuanto a la forma y tamaño de las partículas para las tres temperaturas de recocido, sin embargo a 700°C ya se comienza a percibir la formación de algunos cristales pequeños y a 900°C la cantidad de cristales presentes en el material es mayor como puede apreciarse en la Figura 4-24f), aún cuando todavía se observan también partículas con formas irregulares y de diversos tamaños. Estas imágenes aunadas con los patrones de difracción de rayos-X anteriormente mencionados corroboran el hecho de que la calidad cristalina del material va mejorando conforme se aumenta la temperatura de recocido de los polvos.

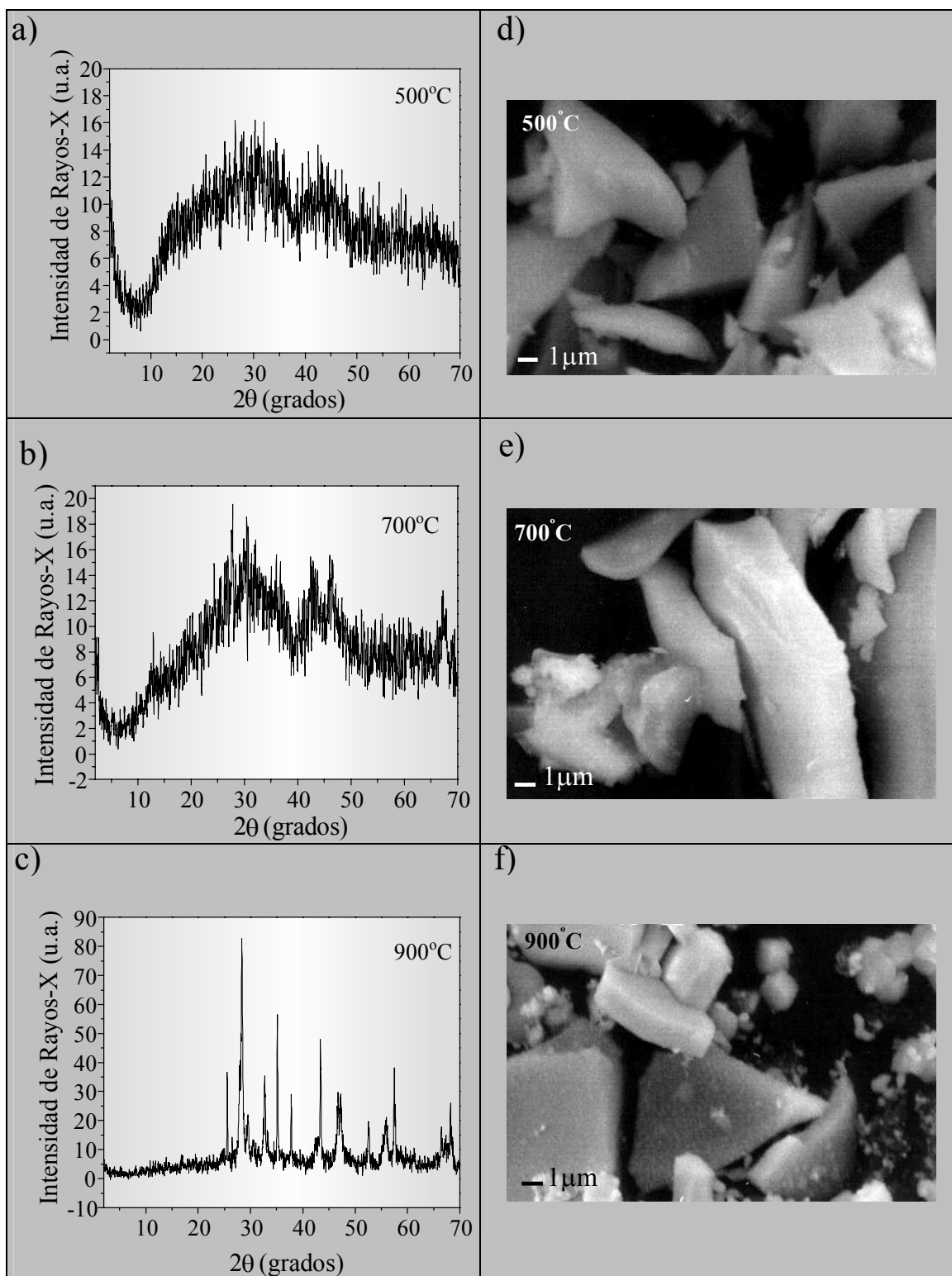


Figura 4-24. Patrones de difracción de rayos-X e imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para polvos de óxido de aluminio impurificados con 10% de Tb introducido en la mezcla de partida y con diferentes temperaturas de recocido.

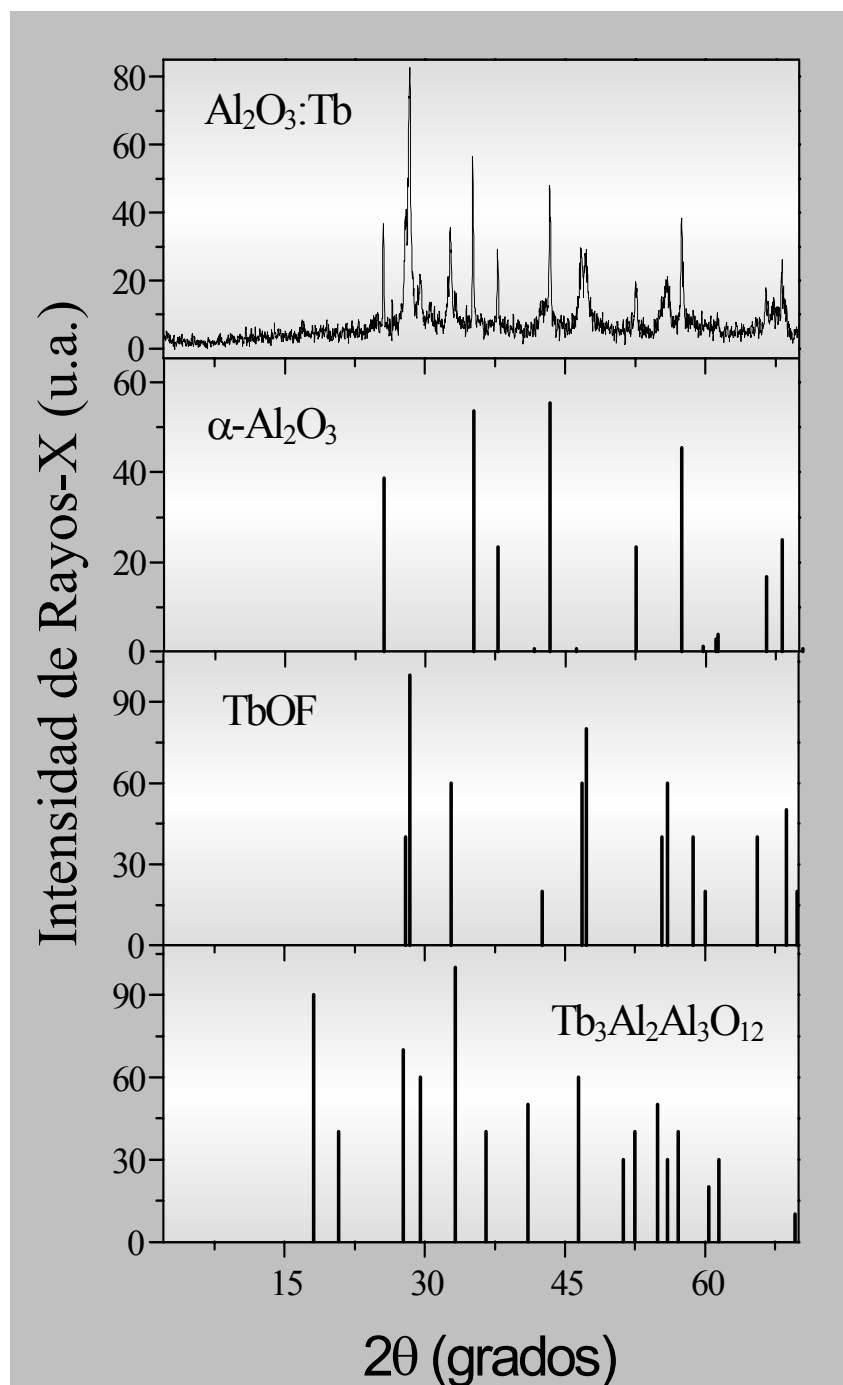


Figura 4-25. Patrón de difracción de rayos-X para una muestra de polvos de óxido de aluminio impurificado con terbio, los picos cristalinos presentes en el difractograma pueden asociarse con una combinación de las fases cristalinas del corindón, es decir la fase α del óxido de aluminio, la fase $\text{Tb}_3\text{Al}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ y la fase TbOF .

4.5.2 Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

La Tabla 4-8 proporciona las concentraciones químicas relativas de terbio, aluminio y oxígeno presentes en los polvos medidos mediante EDS para las diferentes concentraciones de terbio introducidas en la mezcla inicial y para las diferentes temperaturas de recocido usadas en la preparación de los polvos. La cantidad de terbio detectada mediante EDS es aproximadamente 1/5 de la concentración del TbF₃ que se introduce en la mezcla inicial. Al realizar la variación de la impureza en la mezcla inicial, desde 5 hasta 20%, se puede apreciar que en general la concentración de terbio, así como la concentración de flúor van en aumento, como era de esperarse. Por otro lado, a medida que se aumenta la temperatura de recocido de los polvos y tomando en cuenta una misma concentración de impureza, se observa una disminución en la concentración de terbio y de flúor y un incremento en el contenido relativo de oxígeno, probablemente con el aumento en la temperatura se produzca una mayor oxidación del material y a la vez se permita la disociación de la molécula del TbF₃ formándose algunas moléculas metaestables derivadas del TbF₃, que debido al aumento en la temperatura puedan posteriormente escapar en forma gaseosa, lo que produciría la disminución observada. En cuanto a las concentraciones de oxígeno y aluminio, se observa que en su mayoría los polvos presentan una deficiencia en aluminio, de hecho, al igual que en el caso de los polvos de óxido de aluminio intrínseco, la razón de oxígeno a aluminio, en porcentaje atómico, es mayor que el valor de 3 a 2 esperado para el Al₂O₃ estequiométrico.

Temperatura de recocido (°C)	Concentraciones relativas medidas por medio de EDS				Concentración de Tb ³⁺ introducida en la mezcla inicial (a/o)
	O (a/o)	Al (a/o)	Tb (a/o)	F (a/o)	
500	69.1 ± 2.67	24.4 ± 1.24	1.0 ± 0.17	5.5 ± 0.66	5
	56.5 ± 2.22	22.5 ± 0.47	2.6 ± 0.2	18.4 ± 3.38	10
	50.8 ± 0.57	17.3 ± 0.78	3.8 ± 0.21	29.9 ± 2.21	15
	49.7 ± 0.33	15.6 ± 1.04	4.8 ± 0.6	28.1 ± 1.57	20
700	61.6 ± 2.13	30.3 ± 0.43	1.0 ± 0.12	7.1 ± 2.36	5
	58.4 ± 0.87	28.4 ± 1.12	2.3 ± 0.45	10.9 ± 1.59	10
	53.3 ± 0.23	23.7 ± 0.6	2.3 ± 0.3	20.7 ± 0.8	15
	51.2 ± 0.45	23.3 ± 0.68	3.4 ± 0.15	22.1 ± 0.98	20
900	63.2 ± 0.92	31.9 ± 3.12	0.4 ± 0.1	4.5 ± 0.85	5
	59.8 ± 0.9	32.5 ± 1.04	0.7 ± 0.15	7.0 ± 1.53	10
	56.7 ± 0.81	28.8 ± 1.55	1.5 ± 0.45	13.0 ± 1.64	15
	54.6 ± 1.4	29.2 ± 1.01	2.1 ± 0.45	14.1 ± 2.81	20

Tabla 4-8. Porcentaje atómico de oxígeno, aluminio, terbio y flúor presente en los polvos, determinado mediante EDS para diferentes concentraciones de terbio introducidas en la mezcla inicial y para diferentes temperaturas de recocido.

4.5.3 Catodoluminiscencia y Fotoluminiscencia

Las características luminiscentes de los polvos de Al_2O_3 impurificados con Tb se muestran en las figuras 4-26 y 4-27 para catodoluminiscencia y fotoluminiscencia, respectivamente. El espectro de catodoluminiscencia corresponde a una muestra impurificada con 10% de terbio (0.7 a/o medido mediante EDS) y recocida a 900°C y el espectro de fotoluminiscencia corresponde a una muestra impurificada con 15% de terbio (2.3 a/o medido con EDS) y recocida a 700°C . Los espectros presentan picos asociados con transiciones entre niveles de energía electrónicos del ion de Tb^{3+} , en el caso de catodoluminiscencia se observan siete picos localizados en 419.5, 440.5, 492.5, 547.5, 590, 622.5 y 695.5nm que corresponden a las transiciones entre los niveles $^5\text{D}_3$ a $^7\text{F}_5$ y $^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_4$ a $^7\text{F}_6$, $^7\text{F}_5$, $^7\text{F}_4$ y $^7\text{F}_3$, respectivamente^[96]. Para la fotoluminiscencia, se observan 4 picos centrados en 492.5, 547.5, 590 y 622.5nm, que corresponden a transiciones entre los niveles $^5\text{D}_4$ a $^7\text{F}_6$, $^7\text{F}_5$, $^7\text{F}_4$ y $^7\text{F}_3$, respectivamente. Estos picos están sobrepuestos a un pico ancho, centrado alrededor de 450nm que corresponde, como se mencionó en la sección relacionada de polvos de óxido de aluminio, a una emisión que podría ser resultado de una combinación entre la emisión del Al_2O_3 más la emisión proveniente del fotomultiplicador empleado en el espectrofluorómetro. Ambos espectros muestran características de emisión similares, exhibiendo un pico dominante asociado con la transición $^5\text{D}_4$ a $^7\text{F}_5$ localizada en 547.5nm, mostrando una emisión de luz de color verde predominantemente.

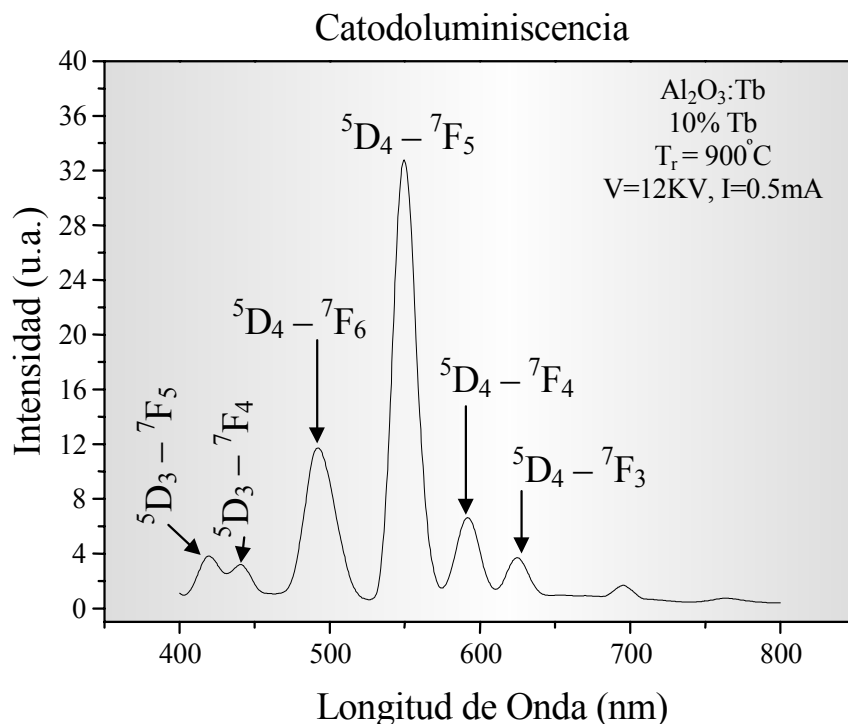


Figura 4-26. Emisión catodoluminiscente de polvos de óxido de aluminio impurificadas con Tb. La emisión de luz de estos polvos muestra los picos característicos asociados con transiciones radiativas entre los niveles de energía electrónicos del Tb.

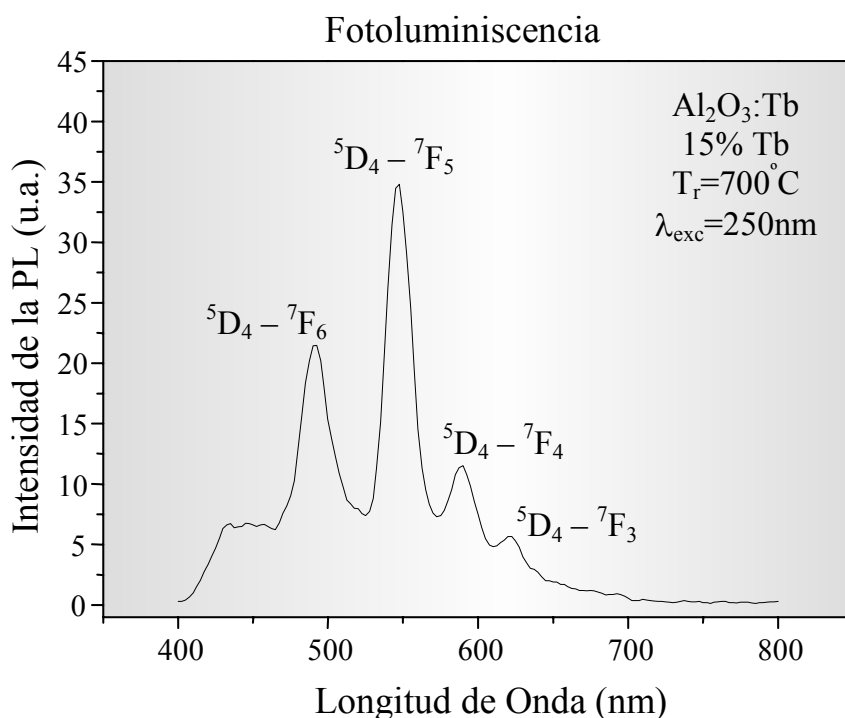


Figura 4-27. Espectro de fotoluminiscencia tomado a temperatura ambiente para polvos de óxido de aluminio impurificados con Tb. Los picos de la emisión luminiscente están asociados con transiciones radiativas entre los niveles de energía electrónicos del Tb.

El comportamiento de la emisión catodoluminiscente como función de la concentración de terbio introducida en la mezcla de partida se muestra en la Figura 4-28 para las tres temperaturas de recocido. Es posible observar que la intensidad de la catodoluminiscencia presenta un máximo alrededor del 10% de terbio y para concentraciones mayores la intensidad disminuye presentando un fenómeno de extinción o “quenching”, por otro lado se puede notar que la intensidad catodoluminiscente no presenta este fenómeno de extinción cuando se aumenta la temperatura de recocido, siendo la curva correspondiente a 900°C la que presenta la mayor intensidad. En cuanto al comportamiento de la emisión fotoluminiscente con respecto a la concentración del terbio, se puede observar de la Figura 4-29 que en su mayoría, la emisión fotoluminiscente óptima se alcanza alrededor del 15% de impureza y en contraste con la emisión catodoluminiscente vemos que la intensidad de la fotoluminiscencia si presenta el fenómeno de extinción con el aumento en la temperatura de recocido, la emisión máxima se obtiene al alcanzar los 700°C y para temperaturas mayores se presenta una disminución en la intensidad.

En relación con el comportamiento de las características luminiscentes como función de la concentración de terbio se puede decir que, aún cuando el mecanismo exacto está todavía bajo estudio, el efecto de extinción o saturación de la emisión, podría estar asociado con la interacción de los iones de Tb con los iones vecinos más cercanos, al igual que en el caso de las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$. Con respecto a la emisión fotoluminiscente

como función de la temperatura de recocido, se puede decir que 700°C podría ser la temperatura a la cual la incorporación del átomo de terbio como una impureza atómica dentro del óxido de aluminio es la mejor, lo cual daría como resultado un máximo en la emisión de luminiscencia, podría ser probable que cuando la temperatura se eleva por arriba de los 700°C se de lugar a un proceso de reacomodo o reevaporación de los iones de terbio, lo que daría como resultado el efecto de extinción observado en las mediciones de fotoluminiscencia. Por otro lado, aún cuando los iones de terbio hubieran disminuido mediante algunos de los procesos mencionados anteriormente, la emisión catodoluminiscente no alcanza la saturación, esto es debido a que la concentración de impureza a la cual la luminiscencia es óptima es siempre ligeramente menor para la excitación mediante rayos catódicos que para la fotoexcitación^[97].

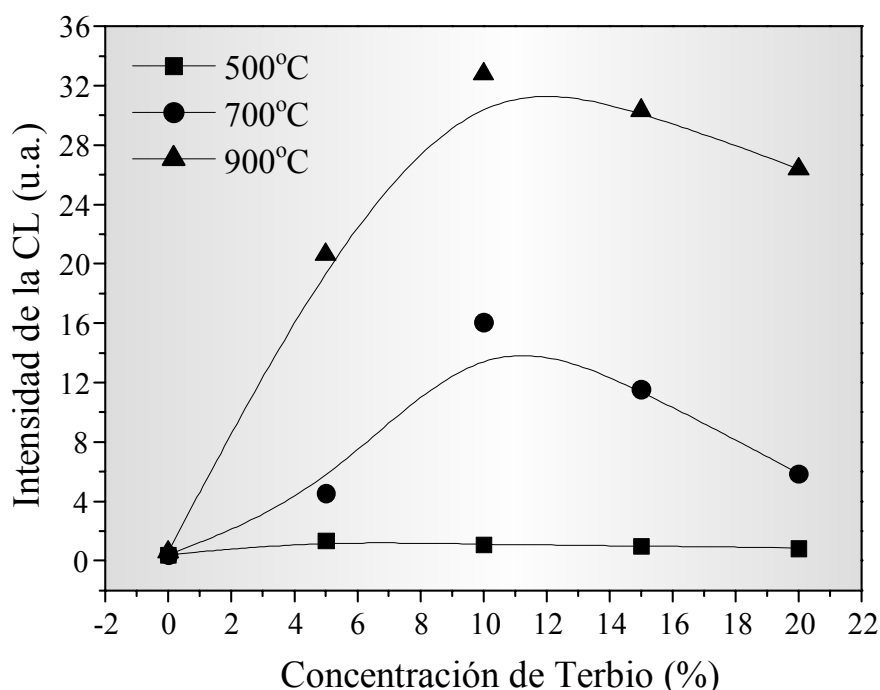


Figura 4-28. La intensidad de la emisión del pico principal (547.5nm) es graficada como función de la concentración de Tb introducida en la mezcla inicial, para las tres temperaturas de recocido (500, 700 y 900°C). La intensidad de la CL va aumentando conforme se aumenta la temperatura de recocido y se obtiene una intensidad máxima alrededor del 10% de terbio para las tres temperaturas.

Estas diferencias entre las propiedades foto y catodoluminiscentes podrían también estar asociadas, al igual que en el caso de las películas, directamente a la diferente naturaleza del fenómeno de excitación (fotones o electrones) y a la profundidad de penetración (para fotones es del orden de 0.5 micras y alrededor de 1 micra para electrones). Es decir, mientras que en PL un fotón genera solamente un par electrón-hueco,

en el caso de CL se puede tener solo un electrón energético que eventualmente puede generar más electrones, por lo que el efecto asociado con la reducción del Tb cuando la temperatura de recocido se incrementa podría no ser tan crítico para CL que como para PL. También en este caso, se estima que el flujo de electrones por segundo es un orden de magnitud mayor que el flujo de fotones por segundo. Además, un material más denso obtenido a temperaturas más altas podría aumentar la transferencia de energía de los electrones al polvo y mejorar de esta manera el proceso de excitación. Sin embargo, aún no se tiene una explicación clara para estos resultados y para alcanzar una mayor comprensión de este proceso se requiere más trabajo posterior en esta área.

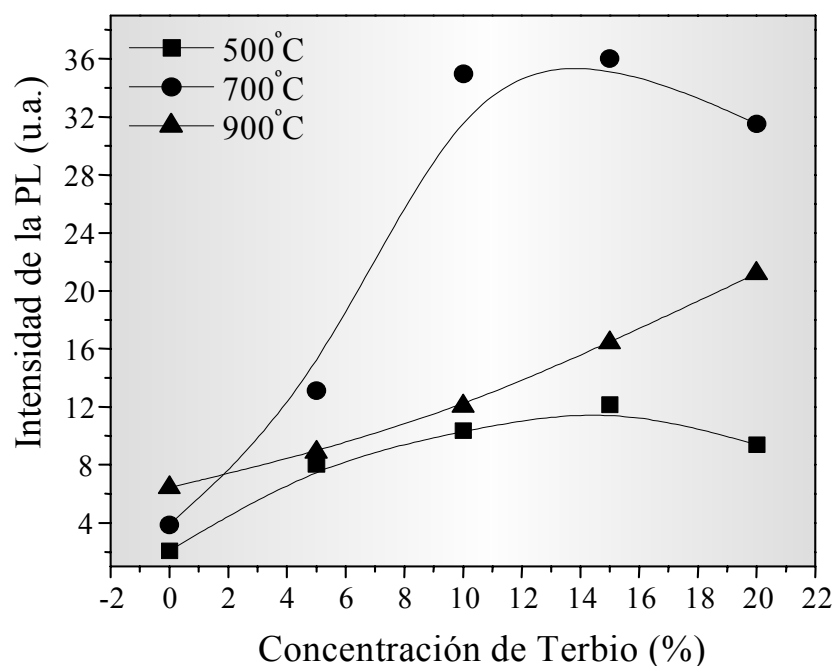


Figura 4-29. La intensidad de la emisión del pico principal (547.5nm) es graficada como función de la concentración de Tb introducida en la mezcla inicial, para las tres temperaturas de recocido (500, 700 y 900°C). La intensidad de la PL va aumentando conforme se aumenta la temperatura de recocido obteniéndose un máximo para 700°C y disminuyendo para temperaturas mayores. Por otro lado en general, se obtiene una intensidad máxima alrededor del 15% de terbio.

4.6 Polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$

4.6.1 Difracción de Rayos-X y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Figura 4-30 muestra las características estructurales y morfológicas de los polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, en particular se muestran los patrones de difracción y las micrografías de tres muestras impurificadas con 10% de Eu introducido en la mezcla inicial y recocidas a 500, 700 y 900°C. En cuanto a las características estructurales se puede decir que en general los patrones de difracción muestran una forma de línea similar, compuesta de una banda amplia centrada alrededor de los 30 grados y no se aprecia la presencia de picos cristalinos bien definidos, lo que es un indicativo de un material amorfo en su mayoría, a medida que se aumenta la temperatura de recocido no se observa algún cambio relevante en la forma de línea, salvo que quizás a 900°C la banda amplia comienza a hacerse un poco más aguda mostrando alguna tendencia a un ordenamiento del material amorfo, sin llegar a la cristalización, en este caso no es clara la orientación preferencial hacia una fase cristalina, se observa mayormente la presencia de un material amorfo o desordenado, como puede apreciarse en la Figura 4-31.

Por otro lado las imágenes tomadas mediante SEM de estas mismas muestras confirman lo señalado en cuanto a la amorficidad de los polvos, ya que en las tres imágenes de los polvos se observa una gran variedad de partículas con diversas formas y tamaños, características que como ya se mencionó anteriormente son dependientes de la forma manual en que se realiza el molido de los polvos. No se distingue ningún efecto en la morfología de los polvos debido al incremento en la temperatura de recocido o en la variación de la concentración de Eu. Es probable que para que haya una cristalización del material sea necesario elevar la temperatura por encima de los 900°C.

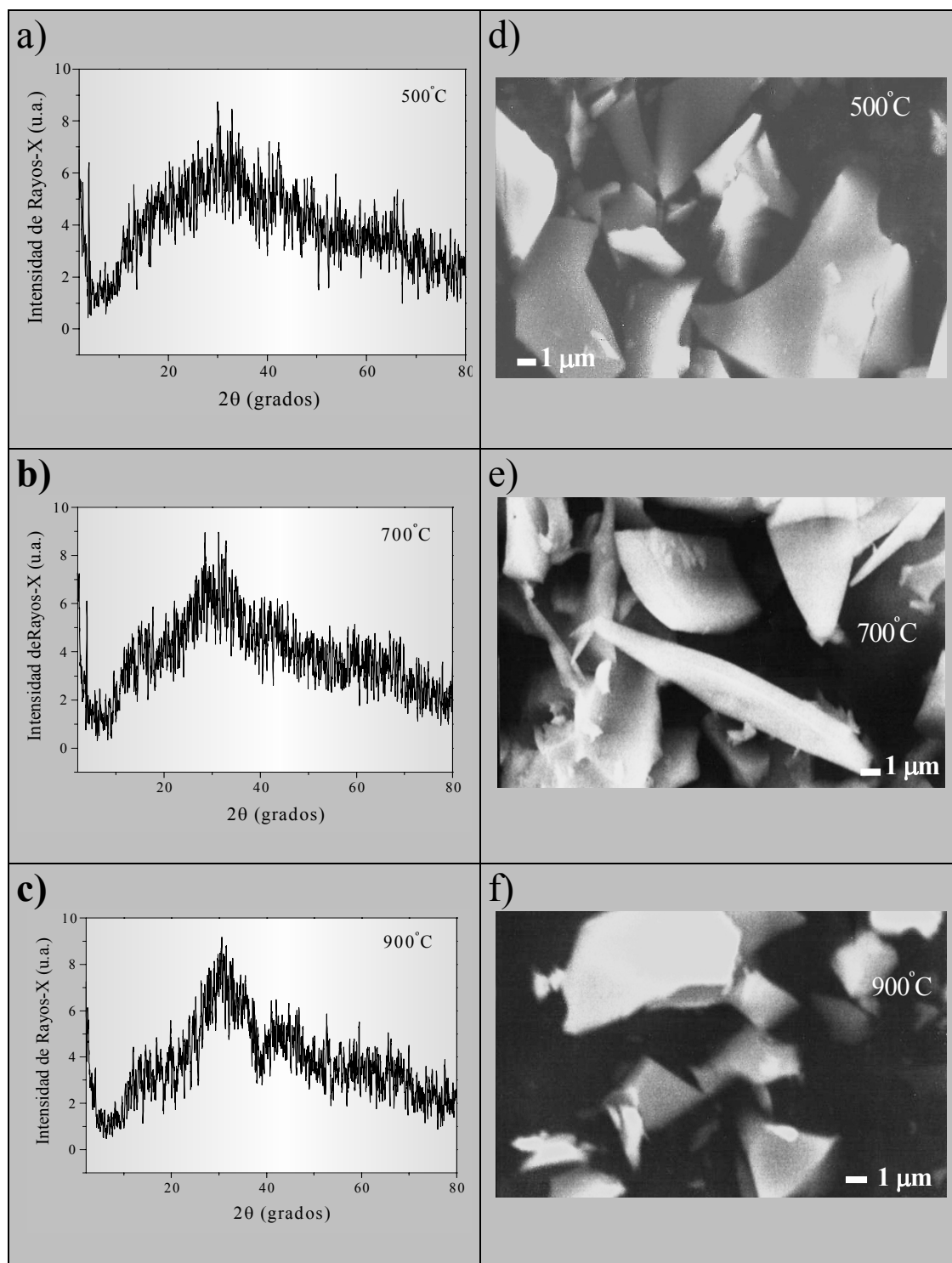


Figura 4-30. Patrones de difracción de rayos-X e imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para polvos de óxido de aluminio impurificados con 10% de Eu introducido en la mezcla de partida y con diferentes temperaturas de recocido.

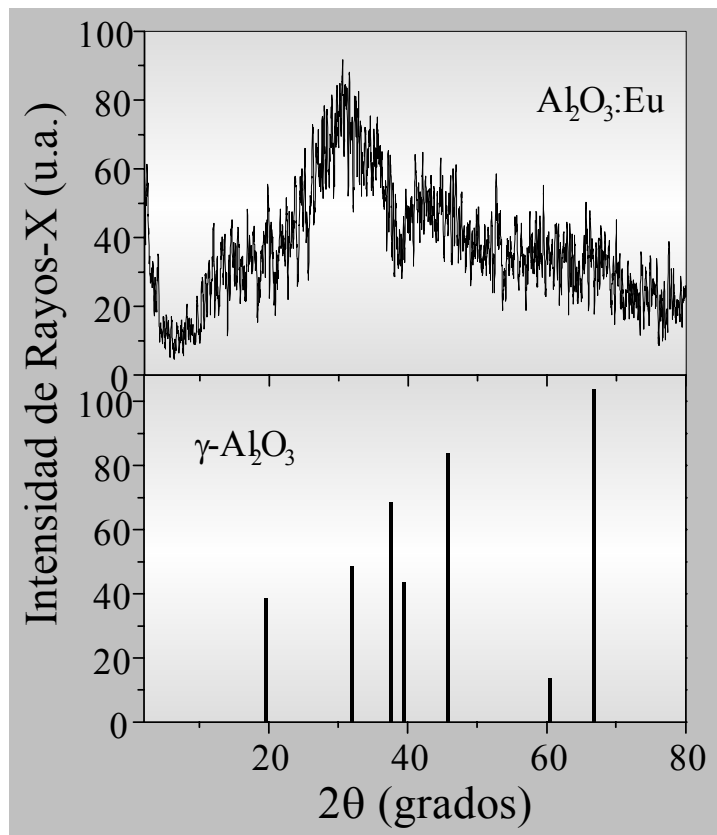


Figura 4-31. Comparativo entre el patrón de difracción de rayos-X de polvos de óxido de aluminio impurificados con europio recocidos a 900°C y el difractograma correspondiente a la fase γ del óxido de aluminio. La forma de línea de pico ancho es representativa de un material desordenado y/o amorfo en su mayoría.

4.6.2 Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

Los resultados obtenidos mediante EDS acerca de la contenido químico relativo de europio, aluminio y oxígeno presentes en los polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ se presentan en la Tabla 4-9 para las diferentes concentraciones de Eu introducidas en la mezcla inicial y para las temperaturas de recocido empleadas en la preparación de los polvos. La cantidad de Eu detectada mediante EDS es aproximadamente 1/5 de la concentración de EuCl_3 introducida en la mezcla inicial; aún cuando la presencia de cloro en los polvos no fue cuantificada existen trabajos anteriores en los que se ha observado que sólo a bajas temperaturas ($<400^\circ\text{C}$) se puede encontrar a este elemento en cantidades importantes^[5] y a medida que se aumenta la concentración de EuCl_3 en la mezcla inicial, se observa mediante EDS que la incorporación de Eu también va en aumento, como era de esperarse. Por otro lado cuando se varía la temperatura de recocido se aprecia una disminución en el contenido de Eu en los polvos, para cada una de las concentraciones estudiadas, probablemente esté ocurriendo algún proceso de evaporación debido al aumento en la temperatura, lo que conlleva a la disminución observada. En este caso también se observa que la razón de O a Al en a/o es mayor que el valor esperado 3 a 2 para el Al_2O_3 estequiométrico, el exceso en oxígeno podría indicar un material con una baja densidad lo que podría favorecer la absorción de agua.

Temperatura de recocido ($^\circ\text{C}$)	Concentraciones relativas medidas por medio de EDS			Concentración de Eu^{3+} introducida en la mezcla inicial (a/o)
	O (a/o)	Al (a/o)	Eu (a/o)	
500	69.6 ± 0.62	29.1 ± 0.52	1.3 ± 0.1	5
	68.1 ± 0.6	29.7 ± 0.36	2.2 ± 0.26	10
	72.2 ± 0.26	24.2 ± 0.17	3.6 ± 0.1	15
	73.5 ± 0.26	22.3 ± 0.26	4.2 ± 0.1	20
700	69.4 ± 0.85	29.4 ± 0.81	1.2 ± 0.1	5
	72.8 ± 0.26	25.2 ± 0.26	2.0 ± 0.0	10
	72.0 ± 0.7	24.8 ± 0.3	3.2 ± 0.4	15
	74.5 ± 0.1	21.5 ± 0.17	4.0 ± 0.1	20
900	69.7 ± 0.95	29.2 ± 0.87	1.1 ± 0.1	5
	73.2 ± 0.72	25.2 ± 0.52	1.6 ± 0.2	10
	72.2 ± 1.57	24.9 ± 1.3	2.9 ± 0.26	15
	74.5 ± 0.81	21.5 ± 1.01	4.0 ± 0.2	20

Tabla 4-9. Porcentaje atómico de oxígeno, aluminio y europio presente en los polvos, determinado mediante EDS para diferentes concentraciones de Eu introducidas en la mezcla inicial y para diferentes temperaturas de recocido.

4.6.3 Catodoluminiscencia y Fotoluminiscencia

Las características de la emisión catodoluminiscente de los polvos de Al_2O_3 son ilustradas en la Figura 4-32, donde el espectro para polvos impurificados con 10% de Eu y recocidos a 900°C es mostrado. El espectro presenta picos centrados en 540, 592.5, 615, 652.5 y 700nm que están asociados con transiciones entre niveles de energía electrónicos del ion de Eu^{3+} , en particular a aquellos correspondientes a las transiciones entre los niveles $^5\text{D}_1$ a $^7\text{F}_1$ y $^5\text{D}_0$ a $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$, $^7\text{F}_3$ y $^7\text{F}_4$, respectivamente^{[86],[93],[2]}. La mayor parte de la emisión está concentrada en la línea roja (615nm) correspondiente a la transición $^5\text{D}_0$ a $^7\text{F}_2$ del Eu^{3+} . La línea naranja (592.5nm) proveniente de la transición $^5\text{D}_0$ a $^7\text{F}_1$ también aparece, pero su intensidad es relativamente baja, como resultado la intensidad de la luminiscencia está concentrada principalmente en la transición dipolar eléctrica forzada (615nm) más que en la transición dipolar magnética (592.5nm)^[93]. Las características luminiscentes de los polvos de óxido de aluminio impurificados con Eu son en su mayoría debidas a transiciones que son generadas dentro de los niveles atómicos del ion de Eu^{3+} , dando como resultado, líneas de emisión agudas (transiciones $f-f$) debido al efecto de apantallamiento de los electrones de valencia $4f^n$ por la nube electrónica $5s^2p^6$.

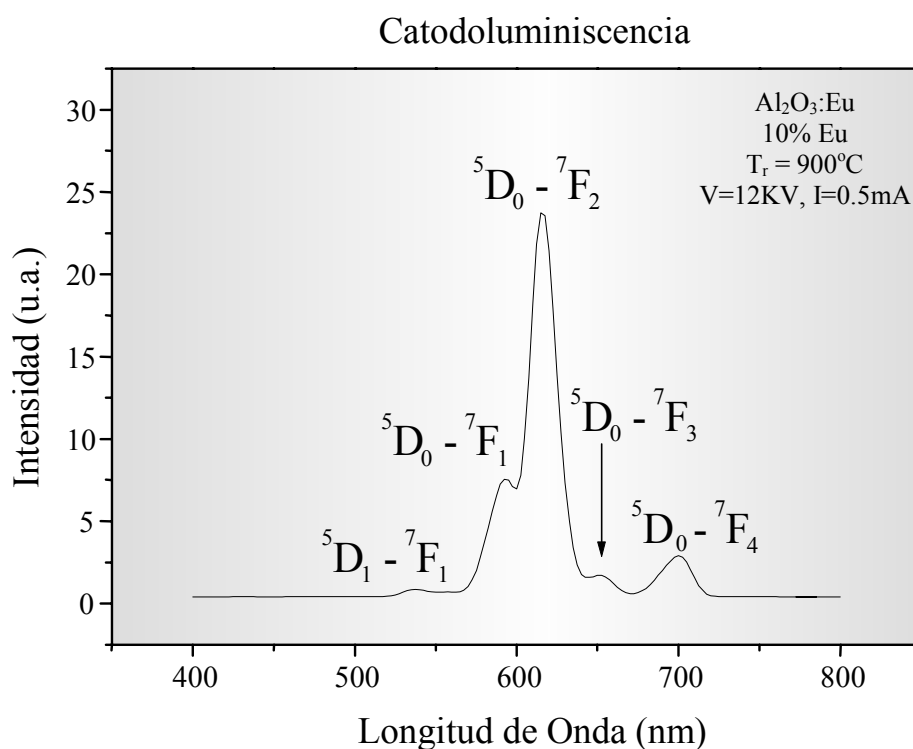


Figura 4-32. Emisión catodoluminiscente proveniente de polvos de óxido de aluminio impurificados con europio, para una muestra con 10% de Eu introducido en la mezcla inicial y recocida a 900°C . La emisión de estos polvos muestra picos característicos asociados con transiciones radiativas entre niveles de energía electrónicos del Eu.

El espectro de fotoluminiscencia de los polvos impurificados con europio es similar al espectro de CL, como puede observarse en la Figura 4-33. Se distinguen picos característicos asociados con transiciones entre los niveles 5D_1 a 7F_1 (545nm), y 5D_0 a 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 y 7F_4 (590, 615, 650 y 700nm, respectivamente)^{[86],[2]},^[98] del ion de Eu^{3+} , exhibiendo una emisión de luz de color rojo. Además de estos picos, se observa un pico ancho centrado alrededor de 475nm que pudiera asociarse con una señal de ruido instrumental proveniente del espectrofluorómetro.

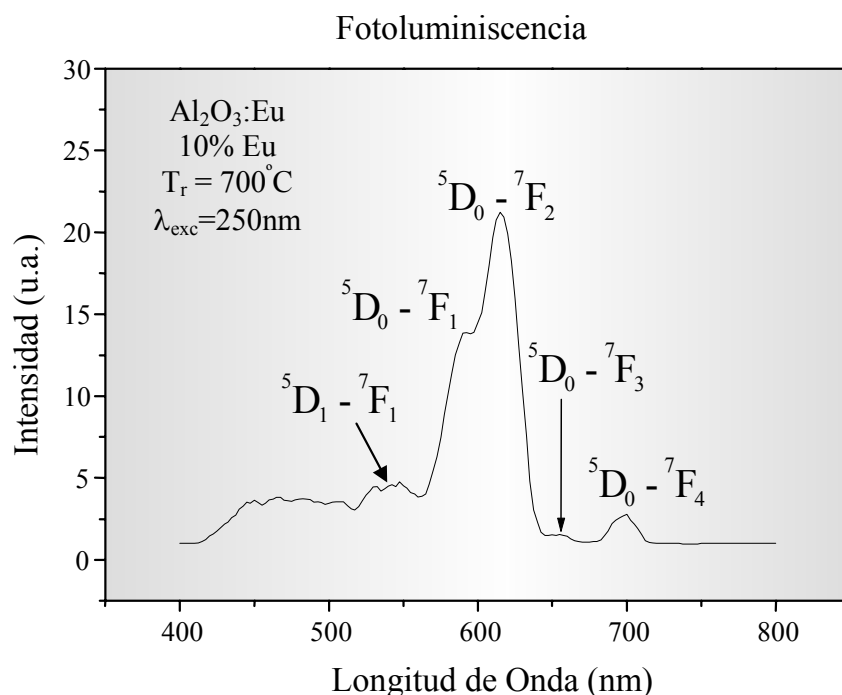


Figura 4-33. Emisión fotoluminiscente medida a temperatura ambiente de polvos de óxido de aluminio impurificados con Eu , para una muestra con 10% de Eu en la mezcla inicial y recocida a 700°C . La emisión de luz proveniente de los polvos muestra los picos característicos asociados con transiciones radiativas entre los niveles de energía del Eu .

Las Figuras 4-34 y 4-35 muestran el comportamiento de las intensidades de la emisión de CL y PL del pico principal (615nm) como función de la concentración de Eu introducida en la mezcla inicial de preparación de los polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, para las tres temperaturas de recocido. Es posible apreciar que en ambos casos la emisión presenta un máximo alrededor del 10% de Eu y después de esta concentración la intensidad disminuye presentando un fenómeno de extinción o “quenching” de la luminiscencia. Por otro lado, en relación con la variación en la temperatura de recocido, se observa que la CL no llega a la saturación para el rango de temperaturas de recocido estudiadas y sin embargo la PL muestra un máximo en la emisión al alcanzar los 700°C y a temperaturas mayores la intensidad disminuye.

Los argumentos dados en la sección de CL y PL para los polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ son aplicables aquí para dar explicación al comportamiento de la emisión luminiscente en

función de la concentración de impureza y de la temperatura de recocido. La emisión presenta un fenómeno de saturación cuando la concentración de la impureza es mayor que el 10% de Eu debido probablemente a que para concentraciones mayores ya exista un exceso de impurezas dentro de la matriz de óxido de aluminio y su cercanía permita la interacción entre éstas con mayor facilidad provocando una saturación en la emisión. En cuanto a las diferencias entre CL y PL respecto al comportamiento de la emisión como función de la temperatura de recocido, nuevamente es probable que se deban a la distinta naturaleza del fenómeno de excitación (electrones o fotones) y a la profundidad de penetración diferente para fotones y electrones. Esta distinta manera de excitar a la muestra es también un factor que determina que el máximo en la emisión se alcance a diferentes temperaturas para CL y PL, el aumento en la temperatura de recocido trae consigo una disminución en la incorporación de Eu en los polvos de óxido de aluminio, de acuerdo a los resultados obtenidos mediante EDS (Tabla 4-9) y como ya se mencionó anteriormente existen reportes previos en los que se ha demostrado que la emisión óptima de luminiscencia se alcanza a concentraciones más bajas cuando se excita con electrones que cuando se excita con fotones^[97], lo que podría dar una explicación al fenómeno de saturación de la emisión en el caso de la PL y al aumento en la emisión en el caso de CL. Sin embargo para poder dar una explicación más concisa acerca de este fenómeno es necesario realizar más trabajo en esta área.

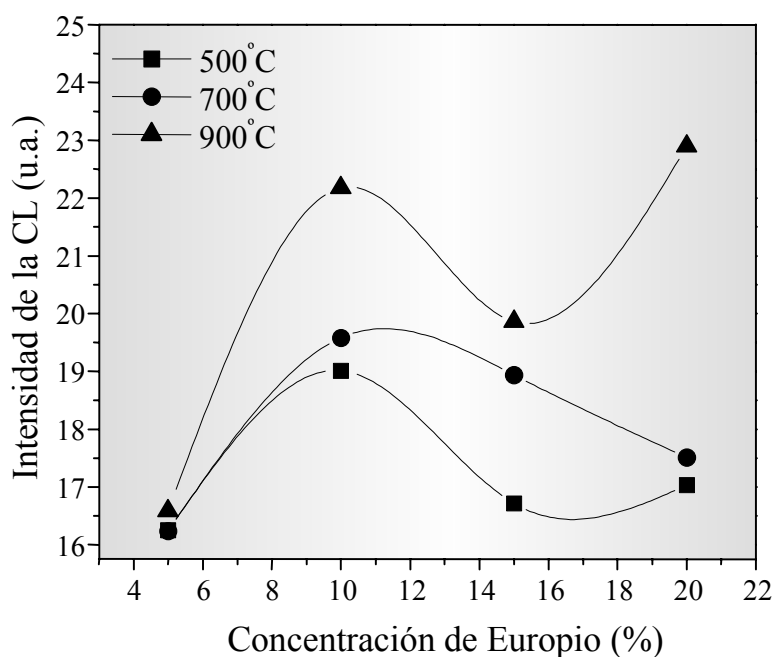


Figura 4-34. La emisión del pico principal (615nm) es graficada como función de la concentración de europio introducida en la mezcla inicial, para las tres temperaturas de recocido (500, 700 y 900°C). La intensidad catodoluminiscente decae en general con concentraciones mayores que el 10% de Eu y continúa incrementándose a medida que la temperatura de recocido se aumenta.

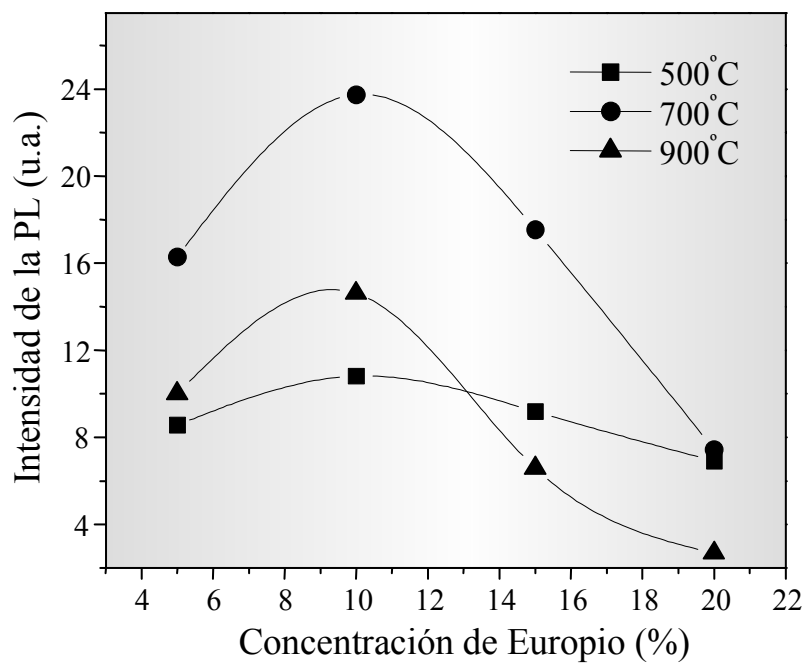


Figura 4-35. La emisión de luz del pico principal (615nm) de los polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ es graficada como función de la concentración de europio introducida en la mezcla inicial para las tres temperaturas de recocido (500, 700 y 900°C). La intensidad fotoluminiscente disminuye para temperaturas mayores que 700°C y para concentraciones mayores al 10% de Eu.

Capítulo 5 Conclusiones



En el presente trabajo se presentan los resultados del estudio realizado sobre Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ en forma de polvos y películas. Dichos materiales fueron sintetizados por la técnica de rocío pirolítico con generación ultrasónica y se caracterizaron en cuanto a sus propiedades estructurales mediante la técnica de Difracción de Rayos-X, las características morfológicas fueron examinadas con las técnicas de Microscopía de Fuerza Atómica para el caso de las películas y Microscopía Electrónica de Barrido en el caso de los polvos, la composición química tanto de polvos como de películas fue determinada con la técnica de Espectroscopía de Dispersión de Energía. Finalmente la caracterización de las propiedades ópticas se llevó a cabo mediante las técnicas de Catodoluminiscencia, Fotoluminiscencia, Elipsometría y Transmisión en la región UV-Visible, con lo que se ha cubierto el objetivo inicialmente planteado. Se presentan en primer lugar las conclusiones generales obtenidas de este trabajo en cuanto a las películas y posteriormente las conclusiones para los polvos.

5.1 Películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$

Se han obtenido películas de Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ crecidas mediante la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico, que es una técnica relativamente sencilla y de muy bajo costo en comparación con otras técnicas que requieren de sistemas de vacío y/o de sistemas complicados para el manejo de reactivos, lo que es más deseable desde un punto de vista de producción sobre áreas grandes y a grandes escalas. Las películas obtenidas mostraron excelentes características tanto ópticas como morfológicas, como se cita a continuación, lo que las hace bastante atractivas para determinadas aplicaciones tecnológicas.

A través del análisis mediante Difracción de Rayos-X se mostró que las películas no son cristalinas en el rango de temperaturas de depósito estudiadas (400 a 600°C) y por medio de la Transmisión en la región UV-Visible se pudo observar que las películas son altamente transparentes, un porcentaje promedio de transmisión por arriba del 87% se obtuvo tanto para las películas de óxido de aluminio impurificadas con Tb como aquellas impurificadas con Eu.

En cuanto a las características morfológicas, de las imágenes de AFM se observó que la superficie de las películas es en general plana, se obtuvieron valores de rugosidad

promedio menores que 14Å para el caso de Al₂O₃:Tb y 4Å para el caso de Al₂O₃:Eu. El máximo valor obtenido en rugosidad fue observado a 450°C en ambos casos.

La composición química de las películas fue analizada con la técnica de Espectroscopía de Dispersión de Energía y se observó que en general la incorporación tanto del Tb como del Eu en la matriz de Al₂O₃ es más eficiente a temperaturas menores o iguales a 500°C y que el valor de la razón de (O/Al) es, en la mayoría de los casos, mayor al valor esperado para el óxido de aluminio estequiométrico y de hecho se presentaron variaciones que van desde el 1 hasta el 3.5 lo cual indica diferencias en la porosidad y/o diferencias en la densidad del material, también se notó una mayor eficiencia en la incorporación del Tb en comparación con el Eu.

Los resultados de la caracterización óptica realizados por medio de las técnicas de Catodoluminiscencia y Fotoluminiscencia mostraron que las películas de óxido de aluminio impurificadas con terbio, tienen una emisión asociada con transiciones radiativas entre los niveles de energía electrónicos del Tb³⁺, en particular con las transiciones entre los niveles ⁵D₄ a ⁷F₆, ⁷F₅, ⁷F₄ y ⁷F₃, que corresponden a picos centrados en 490, 547.5, 590 y 622.5nm, respectivamente. El pico luminiscente de mayor intensidad fue el centrado en 547.5nm por lo que la emisión de este tipo de películas fue de color verde predominantemente. Se encontró que la emisión luminiscente presenta un fenómeno de extinción cuando la concentración atómica de terbio excede un valor mayor que 0.1 medido por EDS (correspondiente al 5% de Tb introducida en la solución química de partida) y en cuanto a la temperatura de depósito, el máximo en la emisión se obtuvo a 500°C para CL y a 450°C para PL con una disminución para temperaturas mayores que las mencionadas anteriormente.

En relación con las propiedades catodoluminiscentes y fotoluminiscentes de las películas de óxido de aluminio impurificadas con Eu, se observó que al igual que en el caso anterior la emisión está asociada con transiciones radiativas entre los niveles de energía electrónicos del ion de Eu trivalente, los espectros presentaron picos localizados en 535, 590, 612.5, 650 y 697.5nm, correspondientes a transiciones entre los niveles ⁵D₁ a ⁷F₁, y ⁵D₀ a ⁷F₁, ⁷F₂, ⁷F₃ y ⁷F₄, respectivamente, siendo el de mayor intensidad el asociado con la transición ⁵D₀ a ⁷F₂ por lo que la emisión de luz que se observó fue de color rojo. Al igual que en el caso de las películas impurificadas con Tb, se presentó un fenómeno de extinción de la emisión cuando la concentración de Eu introducida en la solución química de partida fue mayor que el 5% (equivalente a una concentración atómica de 0.1 medida por EDS), así mismo 500°C fue la temperatura a la que se obtuvo un máximo en la emisión catodoluminiscente y el máximo de la emisión fotoluminiscente se obtuvo a 450°C.

En ambos tipos de películas (impurificadas con Tb o Eu) la diferencia en la temperatura de depósito a la que se obtiene un máximo en la emisión fue atribuida a la diferencia entre la naturaleza del fenómeno de excitación (electrones o fotones) y al efecto que produce la rugosidad del sustrato sobre las características luminiscentes, teniendo una mayor influencia sobre las propiedades fotoluminiscentes que sobre las catodoluminiscentes (los mayores valores de rugosidad que se obtuvieron corresponden a las temperaturas a las que se obtuvo un máximo de la emisión de PL). En cuanto al fenómeno de extinción de la emisión cuando la concentración de impureza excede un valor

de 5% introducido en la solución química de partida, éste es atribuido a la interacción que los iones de impureza puedan tener con los iones vecinos debido a la cercanía que existe entre éstos.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, es posible concluir que las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, sintetizadas mediante la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico, mostraron excelentes características foto y catodoluminiscentes, además de tener una buena adherencia al sustrato, ser altamente transparentes en la región UV-Visible del espectro electromagnético, poseer un espesor uniforme y una morfología mayormente plana con bajos valores de rugosidad superficial promedio, características que se consideran de gran importancia para aplicaciones tecnológicas tales como dispositivos electroluminiscentes o despliegues visuales de pantallas planas.

5.2 Polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$

Polvos de Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ fueron sintetizados mediante una técnica sencilla y de bajo costo, la técnica de coprecipitación, para tres temperaturas de recocido (500, 700 y 900 °C).

Mediante la técnica de Difracción de Rayos-X se encontró que los polvos tanto de Al_2O_3 como de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ son amorfos para las tres temperaturas de recocido y a medida que se aumenta la temperatura se aprecia un cierto ordenamiento del material sin llegar a una cristalización total, siendo más evidente en el caso de los polvos de óxido de aluminio; por otro lado los polvos impurificados con Tb presentaron también el mismo comportamiento, sin embargo cuando se alcanzaron los 900 °C se evidenció la presencia de picos cristalinos asociados con las fases corindón del óxido de aluminio (α -Alumina) y algunos otros asociados con las fases TbOF y $\text{Tb}_3\text{Al}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$, siendo la fase corindón y la del fluorato de terbio las predominantes.

Los imágenes de SEM de los polvos de Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ mostraron que existe una gran variedad en cuanto a la forma y el tamaño de las partículas, lo que es debido al procedimiento manual de molido implementado en la síntesis de los polvos, en particular en el caso de los polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ a la temperatura de recocido más alta (900 °C) además de las partículas anteriormente mencionadas se aprecian pequeños cristales que corroboran la cristalización del material observada mediante los análisis de Difracción de Rayos-X. La composición química de los polvos fue analizada mediante EDS y se encontró que en general el valor de la razón de (O/Al) es mayor que el valor esperado para el óxido de aluminio estequiométrico, lo que indica un material ya sea de baja densidad o un material poroso.

Finalmente en cuanto a las características luminiscentes de los polvos, las mediciones de catodoluminiscencia y fotoluminiscencia de los mismos, mostraron que los iones tanto de Tb como Eu se incorporan como un centro atómico dentro de la matriz de óxido de aluminio, los picos observados en los espectros de CL y PL están asociados con transiciones entre niveles de energía electrónicos de los iones de Tb^{3+} y Eu^{3+} , en particular

a aquellos asociados con los niveles 5D_3 a 7F_5 y 7F_4 , 5D_4 a 7F_6 , 7F_5 , 7F_4 y 7F_3 del ion de Tb y en el caso de los polvos impurificados con europio los picos luminiscentes observados corresponden a transiciones entre los niveles 5D_1 a 7F_1 y 5D_0 a 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 y 7F_4 del ion de europio. El pico luminiscente de mayor intensidad en el caso de los polvos de $Al_2O_3:Tb$ correspondió a la transición entre los niveles 5D_4 a 7F_5 que se encuentra localizado en 547.5nm, por lo que la emisión de luz de estos polvos fue de color verde, para los polvos impurificados con Eu, el pico de mayor intensidad se encuentra localizado en 615nm y corresponde a la transición 5D_0 a 7F_2 , por lo que la emisión de luz es de color rojo predominantemente.

Una emisión óptima de CL de los polvos de $Al_2O_3:Tb$ se obtuvo cuando la concentración de Tb en la mezcla de partida fue igual al 10% y de alrededor del 15% para la PL, se obtuvo un máximo en la emisión catodoluminiscente cuando la temperatura de recocido fue $900^\circ C$ y para fotoluminiscencia la emisión máxima se encontró a $700^\circ C$. Los polvos de Al_2O_3 impurificados con Europio exhibieron una emisión de luminiscencia máxima cuando la concentración del europio fue del 10% introducida en la mezcla de partida, tanto para CL como para PL y el máximo de la emisión de luminiscencia en función de las temperaturas de recocido se encontró a $900^\circ C$ para CL y a $700^\circ C$ para PL.

El fenómeno de extinción de la emisión de luminiscencia en relación con el aumento en la concentración de impureza en los polvos se atribuyó, al igual que en el caso de las películas, a una interacción entre los iones de impureza y sus iones vecinos más cercanos, por otro lado la extinción de la emisión de la fotoluminiscencia cuando la temperatura de recocido es mayor que $700^\circ C$ es asociado a un proceso de reacomodo o reevaporación de los iones de impureza debido al aumento en la temperatura, lo que provoca la disminución observada en la fotoluminiscencia.



Capítulo 6 Trabajo a Futuro

El trabajo realizado hasta ahora ha traído consigo resultados muy valiosos relacionados con el tema de los materiales luminiscentes, ya que se han obtenido materiales con buenas características luminiscentes así como películas con una superficie bastante plana y prácticamente transparentes a la vista, lo que es deseable en un material con una posible aplicación en despliegues visuales planos, sin embargo un mejor entendimiento de los procesos involucrados en la obtención de películas con las características mencionadas anteriormente requiere de una investigación más a fondo, por lo que se proponen los siguiente puntos como trabajo a futuro:

- ◆ Realizar el crecimiento de películas y la obtención de polvos de Oxido de Aluminio impurificado con Cerio con el objeto de tener un material que al ser impurificado con tres diferentes iones de tierras raras (Tb, Eu o Ce) emita en los tres colores básicos necesarios para un despliegue visual a color.
- ◆ Adicionar un flujo de agua durante el crecimiento de las películas con el fin de ver si se pueden obtener películas más compactas, lo que quizás traiga consigo una mejoría en las características foto y catodoluminiscentes.
- ◆ Considerar otras variaciones de los parámetros del crecimiento de las películas, tales como la molaridad y acidez de las soluciones de partida, otros materiales precursores, solventes, substratos, distancia entre la boquilla y el substrato, etc.
- ◆ Dar tratamientos térmicos posteriores al depósito de las películas para intentar una mejoría en las características cristalinas del material.
- ◆ Obtener este mismo tipo de películas con las impurezas de tierras raras ya mencionadas pero adicionando un elemento co-activador de la luminiscencia.
- ◆ Crecer películas de óxido de aluminio impurificado con otros iones de tierras raras o de otros grupos de elementos.
- ◆ Realizar la síntesis de polvos de Al_2O_3 e impurificarlo con Tb, Eu o Ce pero utilizando materiales precursores basados en los mismos compuestos (cloruros o fluoruros) con el objeto de tener un mejor punto de comparación entre las características luminiscentes y estructurales de los polvos.

- ◆ Respecto a las características luminiscentes de estos materiales, un trabajo futuro podría ser el realizar estudios que permitan evaluar de manera cuantitativa la eficiencia de los procesos luminiscentes, así como evaluar los tiempos de vida media de los estados excitados y la posible transferencia de energía entre la matriz y las impurezas. Sería también interesante realizar estudios de luminiscencia pero a temperaturas bajas así como estudios relacionados con la brillantez y cromaticidad de los materiales.
- ◆ Realizar estudios que den información sobre la manera en que la impureza se incorpora en la matriz, ya sea de manera sustitucional o intersticial.



- [1] E. N. Harvey, *A History of Luminescence from Earliest Times until 1900*, American Philosophical Society, Philadelphia (1957).
- [2] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1994).
- [3] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare-earths* (Interscience publishers a division of John Wiley & Sons., New York, 1965).
- [4] A. Esparza, M. García, C. Falcony, *Thin Solid Films* **325** (1998) 14.
- [5] C. Falcony, M. García, A. Ortíz, O. Miranda, I. Gradilla, G. Soto, L. Cota-Araiza, M. H. Farías, and J. C. Alonso, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2860.
- [6] J. I. Pankove, *Display devices* (Springer, New York, 1980).
- [7] S. Itoh, T. Kimizuka and T. Tonegawa, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1989) 1819.
- [8] A. H. Kitai, *Solid State Luminescence, Theory materials and devices*, Chapman & Hall, London (1993) 229.
- [9] W. M. Yen, M. Raukas, S. A. Basun, W. VanSchaik, U. Happek, *Journal of Luminescence* **69** (1996) 287.
- [10] S. L. Jones, D. Kumar, R. K. Singh, and P. H. Holloway, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 404.
- [11] A. Ortíz, C. Falcony, M. García, S. López, *Thin Solid Films* **165** (1988) 249.
- [12] G. A. Hirata, O. A. López, L. E. Shea, J. Y. Yi, T. Cheeks, J. McKittrick, J. Siquieros, M. Avalos-Borja, A. Esparza and C. Falcony, *J. Vac. Sci. and Technol. A* **14** (1996) 1.
- [13] E. Pereyra-Perea, M. R. Estrada-Yáñez and M. García, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** (1998) L7.
- [14] S. Bachir, K. Azuma, J. Kossanyi, P. Valat, J. C. Ronfard-Haret, *Journal of Luminescence* **75** (1997) 35.
- [15] Z. Jin, H. S. Kwok and M. Wong, *IEEE Electron Device Lett.*, **11** (1998) 502.
- [16] J. E. Sindgren, H. T. Hentzel and G. Hentzel, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4** (1986) 2259.
- [17] K. H. Zaininger and A. S. Waxmann, *IEEE Trans. Electron Devices*, **16** (1969) 333.
- [18] J. Tsujide, S. Nakanuma and Y. Iyushima, *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970) 703.
- [19] T. Ito and Y. Sakai, *Solid State Electron*, **17** (1970) 751.
- [20] B. E. Deal and J. M. Early, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 20C.
- [21] M. Armgarth, C. Nylander, O. Svensson, and I. Lundström, *J. Appl. Phys.*, **56** (1984) 2956.
- [22] R. R. Rotman, “*Wide-gap luminescent materials: Theory and applications*” Kluwer Academic Publishers, Norwell, Massachusetts 02061 USA (1997) 13.
- [23] S. T. Davey and P. W. France, *British Telecom. Technol. J.*, **7** (1989) 58

- [24] P. W. France, *A review of fluoride glass fiber lasers*, in Proc. 6th Int. Symp. Halide Glasses, Clausthal-Zellerfeld, (1989) 51.
- [25] Ch. Reber and H. U. Güdel, Chem. Phys. Lett., **154** (1989) 425.
- [26] S. L. McCarthy and J. Lambe, Appl. Phys. Lett. **37(6)** (1980) 554.
- [27] C. Falcony, A. Ortíz, J. M. Domínguez, M. H. Farías, L. Cota-Araiza and G. Soto, J. Electrochem. Soc., **139** (1992) 267.
- [28] E. Martínez, M. García, F. Ramos-Brito, O. Alvarez-Fregoso, S. López, S. Granados, J. Chávez-Ramírez, R. Martínez M. And C. Falcony, Phys. Stat. Sol. (b) **220** (2000) 677.
- [29] R. M. Eisberg, *Fundamentals of Modern Physics*, John Wiley & Sons., (1973).
- [30] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Willey and Sons. Inc. (1971).
- [31] A. R. Verna, O. N. Srivastava, *Crystallography for Solid State Physics*, John Wiley and Sons. (1982).
- [32] C. W. E. Van Eijk, J. Luminesc., **60/61** (1994) 936.
- [33] D. R. Vij, *Luminescence of Solids*, Plenum Press-New York, (1998) 99.
- [34] D. R. Vij, *Luminescence of Solids*, Plenum Press-New York, (1998) 120.
- [35] G. Blasse, *Luminescence of Inorganic Solids* (B. DiBartolo Ed.), Plenum Press-New York, (1978) 457.
- [36] J. L. Sommerdijk, J. M. P. J. Verstegen and A. Bril, J. Lumines., **8** (1974) 502.
- [37] Y. Iwabuchi, N. Mori, K. Takahashi, T. Matsuda, and S. Shionoya, Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) 178.
- [38] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, and Y. Murayama, J. Electrochem. Soc., **143** (1996) 2670.
- [39] H. M. Crosswhite, and H. W. Moos, *Optical Properties of Ions in Crystals*, Interscience-New York, (1967).
- [40] *AIP (American Institute of Physics) Handbook*, 3rd Edition, McGraw-Hill-New York, (1972) 7.
- [41] F. C. Palilla, Electrochem. Tech., **6** (1968) 39.
- [42] G. Blasse, and A. Bril, Philips Tech. Rev., **31** (1970) 304.
- [43] E. Nakazawa, and S. Shionoya, J. Chem. Phys., **47** (1967) 3211.
- [44] W. Crookes, Phil. Trans. Roy. Soc., **170** (1879) 641.
- [45] J. V. Smith and R. C. Strenstrom, J. Geol., **73** (1965) 627.
- [46] C. Schiller and M. Boulou, Philips Tech. Rev., **35** (1975) 239.
- [47] D. Pines, *Elementary Excitation in Solids*, W. A. Benjamin, New York, (1964).
- [48] H. Raether, *Excitation of plasmons and interband transitions by electrons*, Springer Verlag, Berlín, **88** (1980) 23.

- [49] H. Seiler, J. Appl. Phys., **54** (1983) R1.
- [50] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Springer Verlag, Berlin (1985).
- [51] H. Bethe, Ann. Phys., **5** (1930) 325.
- [52] J. B. Steyn, P. Giles, and D. B. Holt, J. Microsc., **107** (1976) 107.
- [53] G. Pfefferkorn, W. Brocker, and M. Hastenrath, Scan. Electron Microsc., **251** (1980).
- [54] R. J. Roedel, and V. G. Keramidas, J. Appl. Phys., **50** (1979) 6353.
- [55] O. Van Roos, J. Appl. Phys., **54** (1983) 1390.
- [56] J. S. Blakemore, *Semiconductor Statistics*, Dover, New York, (1987).
- [57] S. M. Davidson, J. Microsc., **110** (1977) 177.
- [58] C. A. Klein, J. Appl. Phys., **39** (1968) 2029.
- [59] W. Van Roosbroeck, Phys. Rev., **91** (1953) 282.
- [60] X. Corrieg, J. Calderer, E. Blasco and R. Alcubilla, Sol. St. Electron., **33** (1990) 477.
- [61] W. H. Hackett, J. Appl. Phys. **43** (1972) 1649.
- [62] F. Berz, and H. K. Kuiken, Sol. St. Electron., **19** (1976) 437.
- [63] D. B. Wittry and D. F. Kyser, J. Appl. Phys., **38** (1967) 375.
- [64] B. G. Yacobi, and D. B. Holt, *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*, Plenum, New York, (1990).
- [65] S. M. Davidson, and C. A. Dimitriadis, J. Microsc., **118** (1980) 275.
- [66] H. G. Tompkins, "A user's guide to Ellipsometry", Academic Press Inc., United Kingdom, (1993).
- [67] J. Morgan, "Geometrical and Physical Optics", McGraw Hill, New York (1953).
- [68] M. Born and E. Wolf, "Principles of Optics", 4th Edition, Pergamon Press, New York (1969).
- [69] E. Hecht and A. Zajac, "Optica", Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington Delaware (1986).
- [70] B. Drevillon, J.Y. Parey and M. Stchakoviky, Proceeding reprint, reprinted from "Multichamber and In-situ Processing of Electronic materials", Santa Clara, California, SPIE **1188** (1989) 174.
- [71] O. Archer and E. Bigan, Rev. Sci. Instrum. **60** (1989)65.
- [72] G.E. Jellison, Jr. And F.A. Modine, J. Appl. Phys. **53** (1982) 3745.
- [73] G.E. Jellison Jr., Thin Solid Films **290-291** (1996) 40.
- [74] J. Spitz and J. C. Viguie, French Patent 7038371 (1970), Japanesse Patent 838457 (1971), U. S. Patent 2151809 (1974), Br. Patent 1362803 (1974).
- [75] J. C. Viguie and J. Spitz, J. Electrochem. Soc. **122** (1975) 585.
- [76] J. A. Retamozo. Thesis, Grenoble (1983) Unpublished.

- [77] M. Langlet and J. C. Joubert, “The pyrosol process of pyrolysis of an ultrasonically generated aerosol”, in International of Union of Pure and Applied Chemistry, (1993).
- [78] M. Jergel, A. Conde-Gallardo, C. Falcony and S. Strbík, *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 1.
- [79] A. Conde Gallardo, C. Falcony and A. Ortíz, *Journal of Superconductivity* **7** (1994) 697.
- [80] Gérard Blandenet, Michel Curt and Yves Legarde, *Thin Solid Films*, **77** (1981) 81.
- [81] B. Hirschauer, S. Soderholm, G. Chiala, and U. O. Karlsson, *Thin Solid Films*, **305** (1997) 243.
- [82] S. Ruppi, and A. Larsson, *Thin Solid Films*, **388** (2001) 50.
- [83] S. W. Whangbo, Y. K. Choi, H. K. Jang, Y. D. Chung, I. W. Lyo, and C. N. Whang, *Thin Solid Films*, **388** (2002) 290.
- [84] J. A. Aboaf, *J. Electrochem. Soc.*, **114 - 9** (1967) 948.
- [85] J. Guzmán-Mendoza, M. García-Hipólito, M. Aguilar-Frutis and C. Falcony-Guajardo, *J. Phys. Condens. Matter*, **13** (2001) L955.
- [86] E. W. Chase, R. T. Hepplewhite, D. C. Krupka and D. Kahng, *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 2512.
- [87] J. Lin and Q. Su, *J. Mater. Chem.*, **5(4)** (1995) 603.
- [88] A. D. Pearson, G. E. Pearson, W. R. Northover, *Journal of Applied Physics*, **37-3** (1966).
- [89] B. G. Yacobi, D. B. Holt, *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*, Plenum Press, New York, (1990) 58.
- [90] K. G. Cho, D. Kumar, Z. Chen, P. H. Holloway, R. K. Singh, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **560** (1999) 83.
- [91] Yoshimasa A. Ono, *Electroluminescence*, Encyclopedia of Applied Physics, **5** (1993) VCH Publishers Inc.
- [92] R. Mach and G. O. Mueller, *Physical Concepts of High-Field, Thin Films Electroluminescence Devices*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **69** (1982) 11.
- [93] D. Ravichandran, R. Roy, A. G. Chakhovskoi, C. E. Hunt, W. B. White and S. Erdei, *J. of Luminescence*, **71** (1997) 291.
- [94] H. E. Hoefdraad, F. M. A. Stegers and G. Blasse, *Chem. Phys. Lett.*, **32** (1975) 361.
- [95] D. Van der Voort and G. Blasse, *Chem. Mater.*, **3** (1991) 1041.
- [96] D. R. Vij, *Luminescence of Solids*, Plenum Press-New York, (1998) 127.
- [97] Lyuji Ozawa and Herbert N. Hersh, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 1222.

- [98] K.G. Cho, D. Kumar, S. L. Jones, D. G. Lee, P. H. Holloway, R. K. Singh, J. Electrochem. Soc., **145** (1998) 3456.



Publicaciones originadas por este trabajo de tesis



❖ Artículos en revistas internacionales:

A. E. Esparza-García, M. García-Hipólito, M. A. Aguilar-Frutis, C. Falcony. “*Cathodoluminescent and photoluminescent properties of Al_2O_3 powders doped with Eu*” *Phys. Stat. Sol. (a)*, Vol. **193**, No 1, (2002) 117.

A.E. Esparza-García, M. García-Hipólito, M.A. Aguilar-Frutis and C. Falcony. “*Luminescent and morphological characteristics of $Al_2O_3:Tb$ films deposited by spray pyrolysis using acetylacetonates as precursors*” *Journal of Electrochemical Society*, Vol. **150**, No. 2, (2003)pp. H53-H56.

J. Azorín, A. Esparza, C. Falcony, T. Rivera, M. García, E. Martínez, “*Preparation and thermoluminescence properties of aluminum oxide doped with europium*”, *Radiation protection Dosimetry*, Vol. **100**, No. 1-4 (2002) 317.

❖ Artículos en revistas nacionales:

A. E. Esparza García, M. García, C. Falcony, “*Photoluminescence properties of $Al_2O_3:Eu$ thin films deposited by Spray Pyrolysis*”, *Superficies y Vacío* **9** (1999) 74-77.

A. E. Esparza García, M. García, C. Falcony, J. Azorín Nieto, “*Luminescent properties of $Al_2O_3:Tb$ thin films deposited by spray pyrolysis*”, *Superficies y Vacío* **11** (2000) 80-83.