

# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



---

---

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y  
TECNOLOGÍA AVANZADA**

**POSGRADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

**“Síntesis, mediante la técnica de rocío pirolítico y  
caracterización de películas luminiscentes de óxido de  
hafnio impurificado ópticamente por iones de Er, Eu y  
Tb”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTORADO EN TECNOLOGIA AVANZADA

**P R E S E N T A**

**RIGOBERTO CARBAJAL VALDEZ**

DIRECTORES DE TESIS:

Dr. JOSÉ GUZMÁN MENDOZA  
Dr. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO



MÉXICO D.F. Diciembre de 2015





# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, .D.F., siendo las 15:00 horas del día 5 del mes de julio del 2016 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-LEG. para examinar la tesis titulada:

Síntesis mediante la técnica de rocío pirolítico y caracterización de películas luminiscentes de óxido de hafnio impurificado ópticamente por iones de Er, Eu y Tb.

Presentada por el alumno:

<u>CARBAJAL</u>	<u>VALDEZ</u>	<u>RIGOBERTO</u>
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)
	Con registro:	A 0 9 0 6 0 2

aspirante de:

Doctorado en Tecnología Avanzada

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

### LA COMISIÓN REVISORA


Directores de tesis

  
Dr. José Guzmán Mendoza


  
Dr. Manuel García Hipólito

  
Dr. José Antonio Calderón Arenas

  
Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

  
Dra. Ma. Guadalupe Valverde Aguilar

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

  
Dra. Mónica Rosalía Jaime Fonseca







**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México, el día 23 del mes de Agosto del año 2016, el que suscribe RIGOBERTO CARBAJAL VALDEZ alumno del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada con número de registro A090602, adscrito a CICATA - LEGARIA, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. José Guzmán Mendoza y Dr. Manuel García Hipólito y cede los derechos del trabajo intitulado “Síntesis mediante la técnica de rocío pirolítico y caracterización de películas luminiscentes de óxido de hafnio impurificado ópticamente por iones de Er, Eu y Tb”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección [joguzman@ipn.mx](mailto:joguzman@ipn.mx). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Nombre y firma



## Resumen

En esta investigación se presentan las características estructurales, de composición y catodoluminiscentes de películas de óxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ) activadas ópticamente con terbio y europio trivalentes ( $\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ), depositadas mediante la técnica de roció pirolítico ultrasónico en función de la temperatura del substrato y las concentraciones en solución de los iones activadores; las películas se depositaron utilizando cloruros disueltos en agua deionizada, como solución precursora. El material depositado a temperaturas de substrato menores de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , presenta características amorfas; para temperaturas de depósito mayores, el material resultó policristalino, presentando la fase monoclinica del  $\text{HfO}_2$ . Las películas depositadas a temperaturas menores a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , presentan una superficie rugosa, densa y compacta con espesores menores a 15 micras. El análisis mediante espectroscopia por dispersión de energía (EDS) no muestra la presencia de elementos ajenos a los precursores en las películas; los porcentajes de hafnio y oxígeno obtenidos, se acercan a la estequiometria ideal del  $\text{HfO}_2$ . Los espectros de emisión catodoluminiscente de las películas presentan bandas intensas, correspondientes a las emisiones típicas de los iones  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ . Se observó un aumento en la intensidad de emisión catodoluminiscente conforme se incrementó la temperatura de depósito de las películas; también se observó una inhibición de la intensidad luminiscente con la concentración de los iones activadores, siendo del 5 % atómico en el caso del  $\text{Tb}^{3+}$  y del 5 % atómico en el caso del  $\text{Eu}^{3+}$ .

## Abstract

This research provides characteristics of structure, of composition and cathodoluminescent of hafnium oxide films ( $\text{HfO}_2$ ) optically-activated by trivalent terbium and europium ( $\text{Er}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ), deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique as a function of the substrate temperature and concentrations in solution of activator ions; the films were deposited using chlorides dissolved in deionized water, as precursor solution. The material deposited at substrate temperatures below  $350^\circ\text{C}$ , has amorphous structure; for higher deposition temperatures, the material was polycrystalline, presenting the  $\text{HfO}_2$  monoclinic phase. Films deposited at temperatures below  $600^\circ\text{C}$ , have a rough, dense and compact surface with less than  $15\mu\text{m}$  thickness. Analysis by Energy Dispersive Spectrometer (EDS) does not show the presence of other elements than precursors in the films; the obtained percentages of hafnium and oxygen, are near to the ideal stoichiometry of the  $\text{HfO}_2$ . Cathodoluminescence emission spectra of the films have intense bands, corresponding to typical emissions of  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions. An increase in cathodoluminescent emission intensity is observed as the films temperature deposition is increased; also inhibition of the luminescence intensity was observed with the increase of the activator ions concentration, being of 3% Atomic in the case of  $\text{Er}^{3+}$ , of 5% Atomic in the case of  $\text{Tb}^{3+}$  and of 10% Atomic in the case of  $\text{Eu}^{3+}$ .

# INDICE

INTRODUCCION .....	05
CAPITULO 1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico.....	11
CAPITULO 2. Técnicas de Caracterización.....	14
2.1.- Difracción de Rayos X .....	14
2.1.1.- Difracción de Bragg.....	19
2.1.2.- Fases cristalinas del oxido de Hafnio.....	21
2.2.- Microscopio Electrónico de Barrido.....	23
2.3.- Microscopio Electrónico de Transmisión.....	29
2.4.- Espectroscopia de Energía Dispersiva.....	35
CAPITULO 3. Luminiscencia.....	38
3.1.- Diagrama de Dieke.....	44
3.2.- Modelo de Coordenada Configuracional.....	46
3.3.- Corrimiento de Stokes. ....	47
3.4.- Inhibición por concentración.....	50
3.5.- Inhibición térmica .....	51

CAPITULO 4. Catodoluminiscencia-----	56
CAPITULO 5. Condiciones experimentales.-----	60
CAPITULO 6. Resultados y discusión-----	62
6.1.- Resultados para las películas de HfO <sub>2</sub> impurificadas con Er-----	62
6.2.- Resultados del análisis elemental (medidas por EDS) para las películas de HfO <sub>2</sub> impurificadas con Eu y Tb-----	75
6.3.- Resultados del análisis de microscopia electrónica para las películas de HfO <sub>2</sub> impurificadas con Eu y Tb-----	80
6.4.- Resultados del análisis de Catodoluminiscencia para las películas de HfO <sub>2</sub> impurificadas con Eu-----	83
6.5.- Resultados del análisis de Catodoluminiscencia para las películas de HfO <sub>2</sub> impurificadas con Eu-----	87
CONCLUSIONES-----	91
BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS-----	93

# INTRODUCCION

Desde la antigüedad se conocían ciertos animales que tenían la propiedad de emitir luz, como son las luciérnagas y actualmente se conocen algunos peces que viven en las profundidades del océano que tienen esta misma propiedad. Se tienen referencias de luciérnagas y cocuyos en China en el período de 1500 a 1000 a.C. Aristóteles (384-322 a.C.) observó la luz emitida por los peces en descomposición, esta luz no desprendía calor por lo que no había un proceso de combustión [1, 2]. A esta luz sin emisión de calor se le llamó “luz fría”.

Este fenómeno se siguió investigando a través de los siglos y se observó que algunos de estos materiales emitían esta luz con un color diferente al color de la fuente de iluminación a la que eran expuestos, este descubrimiento se observó desde 1565 cuando el médico y botánico español Nicolás Monardes (1493-1588) descubrió un misterioso matiz azulado en el agua almacenada en un recipiente construido con madera llamada *Lignum nephriticum* de la Nueva España, por lo que a la luminiscencia se le considera como una de las técnicas analíticas más antiguas [3, 4].

La luminiscencia de los sólidos fue publicada por primera vez en 1603 por el zapatero y alquimista aficionado Vincenzo Cascariolo de Bolonia (ss. XVI-XVII), quien calentó polvos de barita natural (sulfato de bario) con carbón y descubrió que la mezcla resultante brillaba en la noche, este es el primer material luminiscente sólido descubierto sintéticamente. Observó que este material (en forma de piedra) aparentemente se “cargaba” de luz solar por el día y brillaba durante horas en la oscuridad. Por esto les llamó a estas piedras, lapis solaris (piedra del Sol), piedras llamadas "de Bolonia" o también "piedras de Luna", asignándoseles el nombre de "phosphor" (que en griego significa "portador de luz") [5, 6].

Posteriormente se descubrió que algunos otros materiales también emitían luz un tiempo después de ser expuestos a una fuente de iluminación, a este fenómeno se le llamó “fosforescencia” en 1677 por Johann Elsholtz (1623-1688); en 1852, el físico inglés Sir George Stokes (1820–1903), siendo profesor de matemáticas en Cambridge en Inglaterra,



usó filtros y prismas para separar las diversas longitudes de onda de la luz emitida y demostró que una parte del espectro de la luz incidente era absorbida, transformada y emitida (en forma de una luz azul de mayor longitud de onda) por una solución previamente preparada para este propósito, al corrimiento en la longitud de onda de la luz emitida se le conoce como “corrimiento de Stokes”, a este tipo de luminiscencia que fue observada por Monardes, Stokes la llama “fluorescencia”, también fue el primero que propuso el uso de la fluorescencia como herramienta analítica; en 1888 el físico alemán Eilhardt Wiedemann (1852-1928) llamo “luminiscencia” a la emisión de luz que no está condicionada a un aumento de la temperatura [5, 6].

A finales del siglo XIX 600 compuestos fluorescentes habían sido identificados. De los primeros materiales sólidos luminiscentes fabricados sintéticamente los más conocidos fueron el platino cianuro de bario tetrahidratado ( $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), el wolframato de calcio ( $\text{CaWO}_4$ ), y el sulfuro de zinc ( $\text{ZnS}$ ); el primero sirvió para descubrir los rayos X a finales de 1895 por el físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923); a principios de 1896 se sustituyó este fósforo por el wolframato de calcio, debido a que éste es más sensible a los rayos X, utilizándose en las pantallas intensificadoras de rayos X por 76 años, a partir de 1972 el wolframato de calcio es sustituido por fósforos con tierras raras; el tercero lo utilizó en 1897 J.J. Thompson (1856-1940) para descubrir el electrón, debido a su sensibilidad a los rayos catódicos este material luminiscente fue usado por este físico como pantalla en un tubo de vidrio inventado en 1878 por William Crookes (1832-1919); a partir de esta fecha al tubo de Crookes se le empieza a llamar Tubo de Rayos Catódicos (TRC), en la actualidad se sigue utilizando este fósforo pero en combinación con fósforos de tierras raras; posteriormente en 1903 se utilizó el TRC en las pantallas de los (espintariscopios), para detectar rayos alfa, empezando así el desarrollo de la física nuclear [7, 8, 9].

Los comandantes de los submarinos durante la Primera Guerra Mundial frotaron sulfuro de zinc ( $\text{ZnS}$ ) en sus manos y los utilizaban para leer los documentos cuando había fallas de iluminación [10].

Desde 1860 los mineros utilizaban la fluorescencia para detectar los depósitos de minerales, en los años de 1920s los mineros que trabajaban en la mina de la ciudad de Franklin, Condado

de Sussex, New Jersey, en Estados Unidos, utilizaron la fluorescencia que emitían los minerales al exponerlos a radiación ultravioleta, para descubrir minerales que contenían elementos utilizados en la industria. [11].

A partir de estas fechas se han hecho muchos desarrollos para conocer el mecanismo y entender el proceso del fenómeno de luminiscencia, también se empiezan a sintetizar nuevos materiales luminiscentes lo cual comienza a investigarse en la primera mitad del siglo XX.

Los sistemas de materiales luminiscentes o también conocidos como fósforos, normalmente se componen de un cristal llamado matriz anfitrión, este cristal se impurifica con iones de diferentes tipos de materiales, nombrados activadores, estos iones ópticamente activos son los responsables de la emisión de la luz en un material luminiscente. Al principio se usaban como matriz óxidos, sulfuros, seleniuros y otros compuestos, con el tiempo se descubrió que las matrices de óxidos metálicos por sus propiedades físicas y químicas tienen una mayor eficiencia en la emisión que las de los otros compuestos. Las propiedades físicas de un material luminiscente se obtienen de la matriz, por lo que los óxidos metálicos utilizados como matriz deben tener las siguientes características, alto número atómico, alta transparencia, con un ancho de banda prohibida (gap) amplio y alta densidad cristalina, esto los hace adecuados para utilizarse en diferentes aplicaciones [12]. Los materiales luminiscentes tienen una amplia gama de aplicaciones, entre las que se encuentran los sistemas electroluminiscentes (pantallas planas), sistemas detectores de radiaciones ionizantes (centelladores), sistemas intensificadores de rayos X, lámparas ahorradoras de energía (fluorescentes), entre otros [13, 14]. Entre los óxidos metálicos más utilizados están el dióxido de zirconio  $ZrO_2$ , dióxido de titanio  $TiO_2$ , óxido de itrio  $Y_2O_3$ , óxido de aluminio  $Al_2O_3$ , etc.

El óxido de circonio se ha utilizado por un largo periodo de tiempo como matriz por sus adecuadas propiedades físicas para muchas aplicaciones.

Recientemente se empieza a utilizar como matriz el óxido de hafnio ( $HfO_2$ ) con propiedades físicas muy similares a las del óxido de circonio, como alta temperatura de fusión (2774 °C) y estabilidad química, alto índice de refracción ( $\sim 2$ ), constante dieléctrica alta ( $\sim 25$ ), con un ancho de banda prohibida (gap) amplio (5.68 eV) y alta densidad cristalina ( $\approx 10 \text{ g/cm}^3$ ).



S. Lange, et. al. [14]; Sintetizaron películas de  $\text{HfO}_2$  impurificadas con (Sm, Eu y Tb) a una temperatura de 10 y 300 K. Las películas fueron caracterizadas por fotoluminiscencia (PL).

Las películas de  $\text{HfO}_2$  se sintetizaron mediante la técnica de sol-gel y atomic layer deposition (ALD) utilizando soluciones de metalozanos como precursores, los precursores se prepararon por polimerización de  $\text{Hf}(\text{OBU})_4$  en una solución de 45% hexano agregando agua a diferentes proporciones molares. Para la impurificación con tierras raras se disolvió se disolvió un 0.1-5% de tlicloruro de erbio en la solución obtenida anteriormente. Las películas se prepararon en sustratos de cuarzo ( $20 \times 10 \text{mm}^2$ ) y fueron sumergidas y sacadas de la solución a una velocidad de 2.4 mm/s para, 10 veces. Se calentaban a  $150^\circ\text{C}$  durante 1 min después de cada ciclo.

Obtuvieron películas de espesores de 30-40nm las cuales al realizar la caracterización por fotoluminiscencia se observó que tenían una intensa emisión fotoluminiscente característica de las transiciones intraconfiguracionales 4f-4f, al ser excitadas las muestras con fotones de energía mayores a la energía band-gap de la matriz, esto sugiere una posible aplicación de las películas como sensores centelladores.

Zhan Jie Wang, et. al. [25]; Crecieron películas de  $\text{HfO}_2$  sin impurificar sobre sustratos de ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$  and  $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ). Caracterizaron estas películas por difracción de rayos X (XRD) y Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

Los sustratos se prepararon por sputtering; las películas de  $\text{HfO}_2$  se sintetizaron mediante la técnica de sol-gel utilizando una solución precursora preparada por el Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd. Las películas se colocaron sobre el sustrato de ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$  and  $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ). Cuando se terminaron de colocar las películas, se secaron a  $120^\circ\text{C}$  durante 5 min y  $400^\circ\text{C}$  durante 5 min, y finalmente se cristalizaron con un tratamiento térmico que va de  $500$  a  $750^\circ\text{C}$  a las que se sometieron durante 30 min.

Obtuvieron películas de espesores de 300nm; el análisis por XRD indica que la fase cristalina se obtuvo a  $500^\circ\text{C}$ , también se observó que a temperaturas entre  $500$  y  $750^\circ\text{C}$  empezaba a aparecer una fase tetragonal u ortorrómbica; El análisis TEM indica que las películas crecieron con una estructura granular con tamaños de grano de 15nm.

J.M. Khoshman, et. al. [53]; Crecieron películas delgadas de HfO<sub>2</sub> sin impurificar sobre sustratos de silicio y cuarzo por sputtering. Caracterizaron estas películas por difracción de rayos X (XRD) y elipsometría.

Las películas amorfas de HfO<sub>2</sub> (a- HfO<sub>2</sub>) fueron depositados en sustratos de silicio cristalino y de cuarzo por sputtering en una atmósfera de Ar/O<sub>2</sub> con una vacío base de  $5-8 \times 10^{-5}$  Pa a temperatura <52°C. El tratamiento térmico de las muestras fue realizado utilizando un proceso de calentamiento rápido llamado rapid thermal annealing (RTA) este fue a 1000°C durante 1.5 h en un ambiente Ar puro a presión atmosférica.

Obtuvieron películas de espesores de 100 nm-750 nm; el análisis por XRD indica que las películas son amorfas a temperaturas menores a 1000°C; por elipsometría se obtuvo que la energía de banda prohibida óptica de las películas depositadas se encuentra en aproximadamente 5.8 eV y aumenta a 5.99 eV después del tratamiento térmico a 1000 ° C.

F. Ferrieu, et. al. [24]; Crecieron películas delgadas de HfO<sub>2</sub> sin impurificar sobre sustratos de silicio mediante la técnica Pulsed Metal Organic Chemical Vapor Deposition (p-MOCVD). Caracterizaron estas películas por difracción de rayos X (XRD) y Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy (AR-XPS).

Utilizaron la técnica p-MOCVD para el crecimiento de finas capas HfO<sub>2</sub> con hafnio-bis-butóxido-bis-(1-metoxi-2-metil-2-propanolato) como precursor. Un inyector delgado proporciona un contenido bajo de carbono a las películas de dióxido de hafnio. Las películas se crecieron a 550°C y 430°C sobre el las obleas de silicio. Los sustratos de silicio fueron procesados primero por HF-RCA de los cuales se obtuvieron unas capas de SiO<sub>2</sub> de 0.7 nm de espesor.

Obtuvieron las propiedades ópticas de las mezclas de fase asociados como una función del espesor y la temperatura. La técnica XRD nos muestra una mezcla de fases: un pico de difracción que presenta la fase monoclinica y otros tres picos de difracción que presenta la fase ortorrómbica, todo se incrementan con el espesor. Finalmente, en películas gruesas crecidas a 430°C, las dos fases están presentes, pero con una mayor proporción de la fase monoclinica. Las películas de HfO<sub>2</sub> crecidos a mayor temperatura (>500°C) sólo presentan



la fase monoclinica. La técnica AR-XPS deja más claro el carácter de los enlaces de los estados en las capas de HfO<sub>2</sub>: para todas las muestras: en los espectros Hf 4f del nivel cercano al núcleo, se observa un único componente a 4f<sub>7/2</sub>-4f<sub>5/2</sub> con una energía de enlace de alrededor 17-18 eV relacionado con los enlaces Hf-O.

M.-Y. Ho and H. Gong, et. al. [43]; Sintetizaron películas de HfO<sub>2</sub> sin impurificar. Las películas fueron caracterizadas por TEM.

Las películas de HfO<sub>2</sub> se sintetizaron mediante la técnica de atomic layer deposition (ALD) las cuales se depositaron sobre sustratos de silicio. Antes de hacer los depositos, los sustratos se trataron con una solución de HF diluido para eliminar las impurezas de oxidos. Una capa delgada de SiO<sub>2</sub> interfacial facilita el crecimiento de una película uniforme y es esencial para asegurar una tasa de crecimiento lineal para el HfO<sub>2</sub> en el proceso de ALD. Las películas de HfO<sub>2</sub> se crecieron utilizando impulsos alternantes de tetracloruro de hafnio (HfCl<sub>4</sub>) y H<sub>2</sub>O, utilizando N<sub>2</sub> como gas portador.

Obtuvieron películas de espesores de 20nm. También observaron que todos los picos en los difractogramas excepto uno, un pico cercano a  $2\theta=30.4^\circ$ , corresponden a la fase monoclinica del cristal. El pico a  $30.4^\circ$  corresponde a una fase tetragonal u ortorrómbica. Ambas fases pueden estar presentes, por lo que los picos podrían superponerse en el difractograma XRD. Se obtuvo una microestructura típica para una película de 20 nm de HfO<sub>2</sub> crecido por la técnica ALD de aproximadamente 1nm la cual se observó en la sección transversal de la capa de SiO<sub>2</sub> con el TEM.

Los materiales luminiscentes se pueden sintetizar en dos formas, por crecimiento de películas y por síntesis de polvos, en cada una de estas formas existen diferentes técnicas; para la síntesis de películas se utilizan las técnicas: sol.gel, Rocío Pirofítico Ultrasónico (RPU), CVD, etc.; para la síntesis de polvos se utilizan las técnicas: método hidrotermal, sol-gel, etc. Con todas estas técnicas se elaboran fósforos, en nuestro caso, se sintetizó en forma de películas de óxido de hafnio impurificado con iones de erbio Er<sup>+3</sup>, Eu<sup>+3</sup> y Tb<sup>+3</sup>, estas películas fueron crecidas sobre un sustrato de vidrio a diferentes temperaturas por la técnica de RPU.

# CAPITULO 1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico.

## Antecedentes históricos

El Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU) es una técnica patentada con número de patente francesa 7038371 por el Grenoble Nuclear Research Center (CENG) en 1971 en Francia, la cual ha sido empleada en todo el mundo para la obtención de películas de materiales para una gran diversidad de aplicaciones ópticas, magnéticas y semiconductoras [18].

El Equipo de RPU se compone de tres partes:

- Atomización,
- Transporte y
- Pirólisis

Como se observa en el diagrama de la siguiente figura.

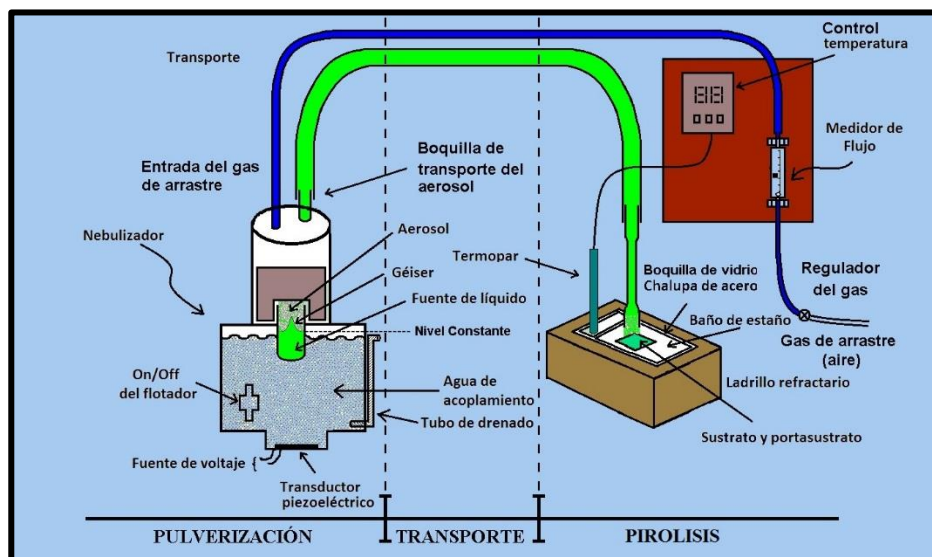


Figura 1. Componentes del equipo de RPU.



## Como funciona

### a) Atomización:

La técnica de RPU genera por medio de un nebulizador un rocío de la solución formada por los reactivos precursores a depositar, para conseguir esto utiliza una onda de ultrasonido a una frecuencia de 1.7 MHz producida por un transductor piezoeléctrico a una potencia ultrasónica 36.8 W.

### b) Transporte

El rocío es transportado por medio de un gas de arrastre (aire) a un flujo de 10 litros por minuto a través de una manguera de plástico y dirigido sobre el sustrato por medio de una boquilla de vidrio.

### c) Pirólisis

Esta boquilla se encuentra sobre el porta-sustrato que es una placa de acero inoxidable sobre un baño de estaño fundido con control de temperatura por medio de un termopar; cerca del sustrato se lleva a cabo la reacción pirolítica: las gotas del rocío sometidas a alta temperatura provocan la evaporación del solvente abundante en cloruros y la formación de productos de reacción, como por ejemplo el óxido y algunos cloruros remanentes, que son depositados sobre el sustrato.

El sistema cuenta con una campana de extracción que permite remover los gases residuales generados durante la reacción.

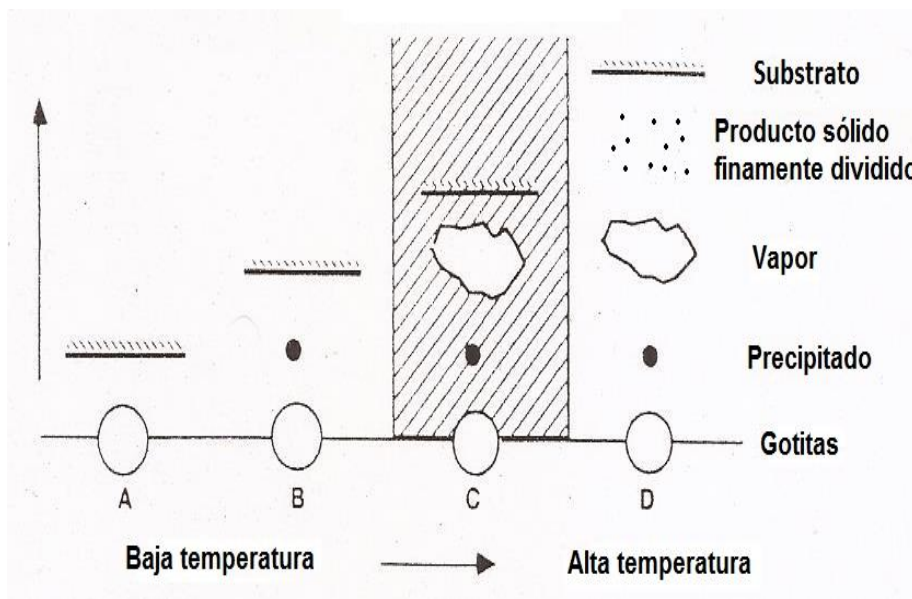
En la figura 2 se muestra una fotografía del equipo de RPU donde se crecieron las películas elaboradas en este trabajo de tesis.



Figura 2. Fotografía del equipo de RPU donde se muestra la campana de extracción.

## Procesos de descomposición en función de la temperatura de depósito

El aerosol en función de la temperatura del sustrato da como resultado cuatro formas de descomposición: gotitas, producto sólido finamente dividido, vapor y precipitado. Como se observa a continuación.



## **CAPITULO 2. Técnicas de Caracterización.**

Para la caracterización de las películas se utilizaron diferentes técnicas de caracterización como son, Difracción de Rayos X (DRX), Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS). A continuación se hace un estudio detallado de cada una de estas técnicas.

### **2.1.- Difracción de Rayos X**

#### **Antecedentes históricos**

A finales de 1895 Wilhelm Conrad Röntgen mientras estaba experimentando con pantallas de metal cubiertas de compuestos de plata sensibles a la luz, y utilizando un tubo de Crookes para investigar el efecto de los rayos catódicos en la emisión luminiscente de diferentes materiales, descubrió accidentalmente los rayos X; la primera radiografía que tomo fue la de la mano de su esposa donde en la radiografía podían verse los huesos de la mano y el anillo de compromiso que llevaba puesto [19]. Posteriormente se empezaron a utilizar los rayos X en diferentes experimentos, principalmente se utilizaron en la medicina para observar fracturas en los huesos o algún otro problema relacionado con los huesos.

Los rayos X se producen cuando electrones de gran velocidad, acelerados mediante diferencias de potencial entre  $10^3$  y  $10^6$  V, golpean sobre una superficie metálica. Tienen igual naturaleza que la luz o cualquier otra onda electromagnética y, como las ondas luminosas, están regidos por las leyes de la mecánica cuántica en su interacción con la materia. Por lo que estas ondas electromagnéticas están formadas por fotones o cuantos de rayos X, la energía de estos fotones es  $E = h\nu$ .



La difracción es un fenómeno ondulatorio que se produce cuando diferentes tipos de ondas, sonoras, electromagnéticas, etc. interaccionan con objetos ordenados. Fue el físico alemán Max Von Laue (1879 - 1960) quien analizó en 1912 que un sólido cristalino, formado por una estructura regular de átomos, podría formar una red de difracción tridimensional natural para los rayos X [20, 21], fue así como demostró también que los rayos X eran radiaciones electromagnéticas como las de la luz visible. Esta difracción se produce cuando existe una interacción de los rayos X con el sólido cristalino; las longitudes de onda de los rayos X fueron medidas experimentalmente en 1912 por Walter Friedrich y Paul Knipping con precisión aceptable [22], estas ondas electromagnéticas tienen longitudes de onda del orden de  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ) y son similares al tamaño de la distancia interplanar del cristal de un sólido cristalino y su interacción con el campo cristalino nos da información del tipo de cristal que hay en la estructura cristalina.

Un físico inglés llamado William Henry Bragg (Westwood, 1862 - Londres, 1942), estudió la naturaleza ondulatoria de estas radiaciones llamadas rayos X basándose en los fenómenos de difracción que experimentan dichos rayos al atravesar un cristal, observados por Max von Laue, y en 1915 construyó el primer espectrómetro para medir las longitudes de onda de los rayos X. Trabajo con su hijo William Lawrence en el estudio de fenómenos cristalográficos mediante rayos X. Ambos compartieron el Premio Nobel de Física en 1915. Posteriormente, aplicó los rayos X al estudio de las sustancias orgánicas [22].

En las siguientes figuras se muestran diagramas de un equipo de DRX.

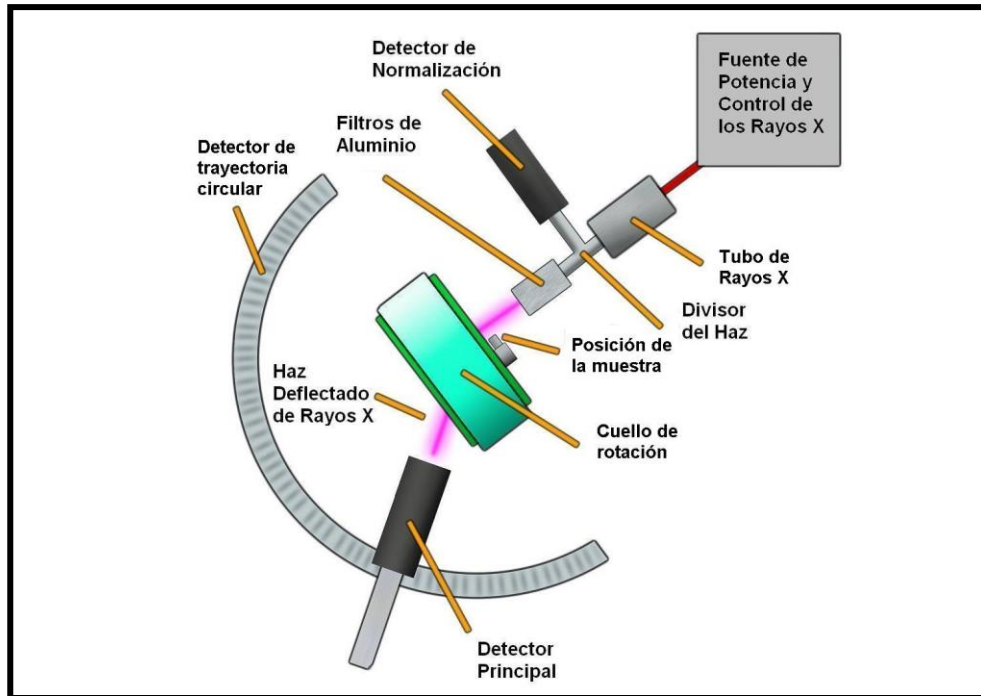


Figura 3a. Diagrama de un equipo de DRX.

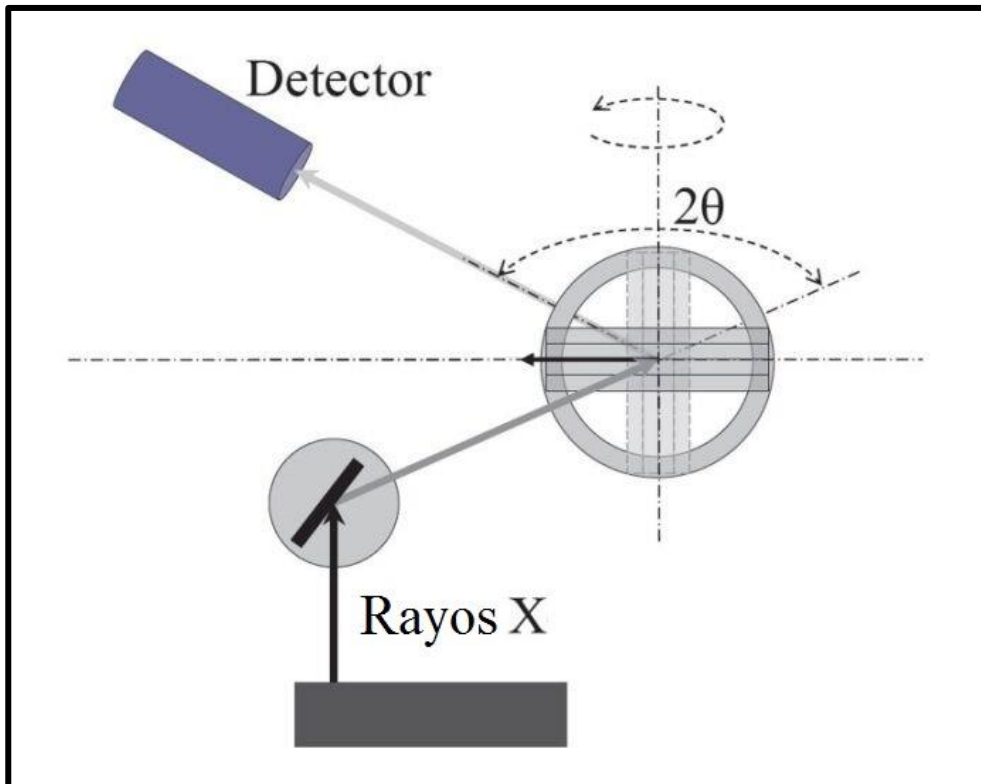


Figura 3b. Diagrama de un equipo de DRX.

## Funcionamiento de la técnica de DRX

Un tubo de rayos X posee una fuente de electrones (filamento de tungsteno) que funciona como cátodo (-) y un ánodo (+) blanco (target), el cual generalmente es de cobre. Si entre el filamento y el ánodo se aplica una diferencia de potencial alta entre 1 KV y 1MV, los electrones con suficiente energía cinética emitidos por el filamento son fuertemente acelerados hacia el ánodo produciéndose en la colisión rayos X característicos (picos estrechos y agudos de emisión de rayos X) los cuales dependen del material con que está fabricado el ánodo, estos rayos X característicos son los que se utilizan en la técnica de DRX; también en la colisión de los electrones con el ánodo se produce una radiación de frenado (bremsstrahlung) debido a que los electrones son rápidamente desacelerados, esta radiación de rayos X tiene un espectro continuo. Los rayos X son producidos en el punto de impacto y radian en todas direcciones saliendo al exterior del tubo a través de unas ventanas de Berilio, ellas permiten la transmisión de las radiaciones de baja energía con un mínimo de atenuación. La mayor parte de la energía cinética de los electrones se convierte en calor en el blanco, por lo que se requiere un sistema de enfriamiento para evitar la corrosión del filamento emisor de electrones. Aproximadamente el 1% de la energía cinética de los electrones se transforma en rayos X.

En la figura 4a se observa una fotografía de una lámpara de rayos X con un ánodo de cobre.



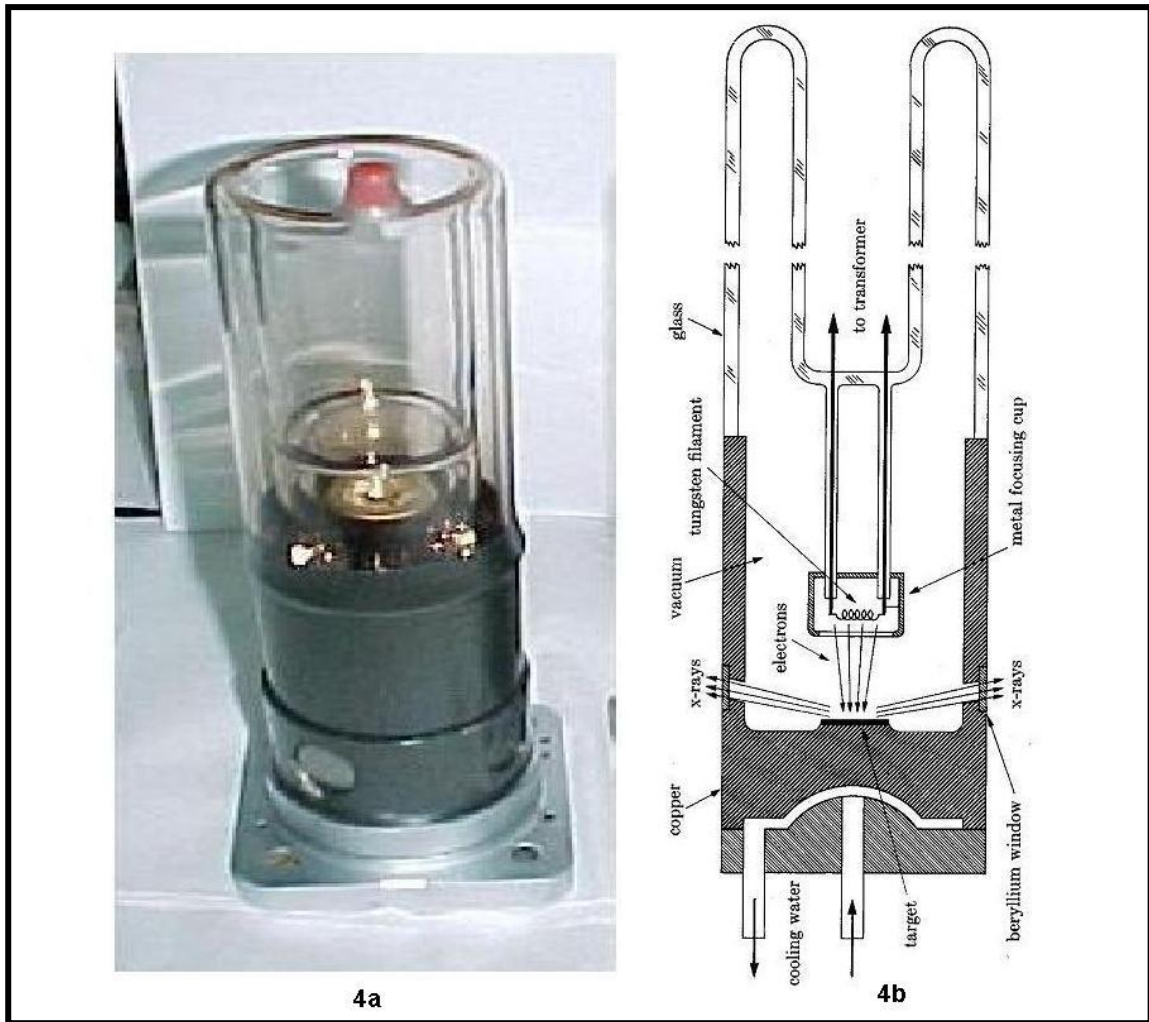


Figura 4a. Fotografía de una lámpara de rayos X (tubo de rayos X) con un ánodo de cobre y 4b. Corte transversal de los detalles de la lámpara de rayos X

En la figura 4b se observa a) una fuente de electrones (filamento), b) alto voltaje de aceleración c) blanco metálico. El tubo de rayos X tiene un vacío ( $1 \times 10^{-7}$  torr) que sirve también para evitar la corrosión (como se mencionó anteriormente) del filamento emisor de electrones.

En la siguiente figura se muestra una fotografía del equipo de rayos X donde se caracterizaron las películas estudiadas en este trabajo de tesis.



Figura 4c. Fotografía del equipo de rayos X utilizado para la caracterización de las películas estudiadas en este trabajo de tesis.

### **2.1.1.- Difracción de Bragg**

En la interacción de los rayos X con el material cristalino se produce una dispersión coherente de las ondas electromagnéticas, es decir se conserva la longitud de onda tanto del haz incidente como del haz reflejado, donde parte de los rayos X incidentes se desvían de la dirección original por la interacción con el material cristalino, formando tanto la radiación incidente como la radiación reflejada ángulos iguales con respecto a la normal que es perpendicular al material cristalino. A este fenómeno se le conoce como DRX.

La ley que se utiliza para estudiar el fenómeno de la DRX en materiales cristalinos se conoce como ley de difracción de Bragg. Estudiada por el físico mencionado anteriormente.

En la figura 4d se muestra la ley de difracción de Bragg, en donde el haz incidente se refleja en el cristal y es difractado.

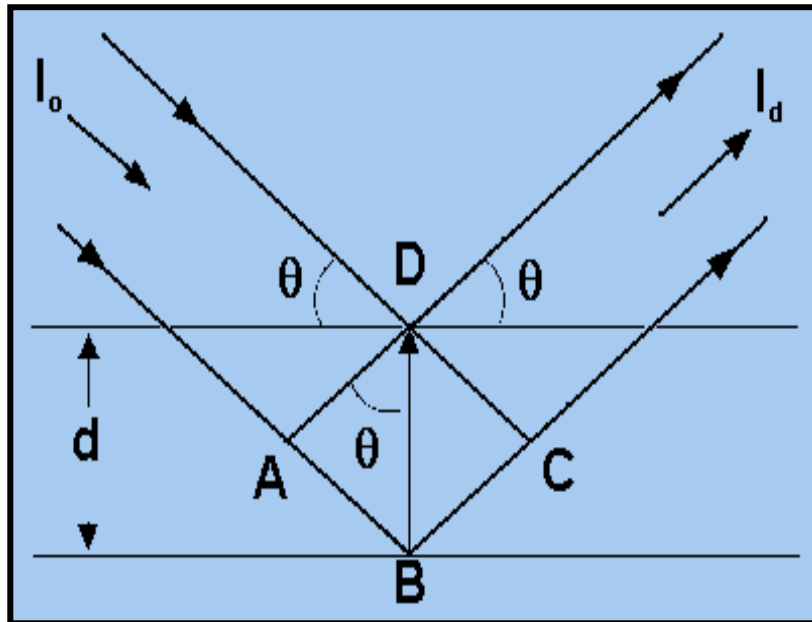


Figura 4d. Ley de difracción de Bragg

En la figura 4d,  $I_0$  es el haz incidente e  $I_d$  es el haz difractado.

Esta ley está modelada por una ecuación conocida como ecuación de difracción de Bragg que establece una relación entre el ángulo de difracción  $\theta$  y las distancias interplanares en un cristal “d”:

Donde de la figura 1 se tiene

$$AB=BC=d \cdot \sin(\theta) \text{ -----(1)}$$

Para que la interferencia sea constructiva, el haz de rayos difractado  $I_d$  que proviene de toda la familia de planos en la dirección  $\theta$  debe estar en fase.

$$AB+BC=n\lambda \text{ -----(2)}$$

O sea que la suma de los segmentos AB y BC debe ser igual a un número entero “n” de longitudes de onda.



Combinando las ecuaciones (1) y (2) se tiene la siguiente ecuación conocida como ecuación de difracción de Bragg.

$$n\lambda=2d*\text{sen}(\theta) \text{-----}(1)$$

En donde n es un entero  $n \geq 1$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y d es la distancia interplanar del cristal. El Angulo  $\theta$  de la ecuación 1 es el que aparece en el eje de las abscisas en un patrón de DRX.

### **2.1.2.-Fases cristalinas del óxido de hafnio**

La espectroscopia de la DRX se utiliza para determinar las fases cristalinas del material.

A continuación se resumen las temperaturas a las cuales se obtienen las diferentes fases cristalinas, así como también la fase amorfa, tanto en polvos como en películas de óxido de hafnio.

Cambios de fase de la estructura cristalina del óxido de hafnio en polvo a presión atmosférica y a temperatura ambiente.

Fase monoclinica (< 2000 K [23], < 1720 °C [24], > 750 °C [13]); Fase Tetragonal<sup>1</sup> (2000 - 2870 K [23]) y fase cubica (2870 - 3118 K [Punto de Fusión del HfO<sub>2</sub>] [23])

Cambios de fase de la estructura cristalina del óxido de hafnio HfO<sub>2</sub> en películas a presión atmosférica y a temperatura ambiente

Fase amorfa (430 °C y 550 °C [24]); mezcla de fases (ortorrómbica y monoclinica) (400 - 500 °C [24]); fase monoclinica<sup>2,3</sup> (450 y 700 °C ó  $\geq 500$  °C [24],  $\geq 500$  °C [25],  $\geq 550$  °C [25]); fase tetragonal<sup>3</sup> (La fase monoclinica contiene también cristalización tetragonal a temperaturas menores de 450 °C [24]); fase cubica<sup>3</sup> (no hay reporte de la temperatura específica para la formación de esta fase).

En ambos casos la temperatura de cristalización (cambios de fase) del  $\text{HfO}_2$  depende del tipo de proceso de formación (técnica utilizada) de polvos o el crecimiento para las películas; tratamiento térmico y de los precursores usados en la solución [25].

- A veces a la fase tetragonal se le llama, “tetragonal u ortorrómbica” [24, 25], aunque en realidad son dos fases distintas pero muy parecidas porque la forma del cristal es muy similar.
- La fase más estable en polvos es la monoclinica [23].
- La fase tetragonal en películas a temperatura ambiente es estable para tamaños de grano menores a 30 nm [24].

<sup>1</sup>A Alta Presión el  $\text{HfO}_2$  pasa de la fase monoclinica a la fase ortorrómbica.

<sup>2</sup>La fase monoclinica pasa a la fase “tetragonal u ortorrómbica”

<sup>3</sup>La fase monoclinica pasa a la fase “tetragonal u ortorrómbica” y esta a su vez pasa a la fase cúbica, todos estos cambios de fase suceden de 500 – 900 °C [24]

## **Análisis de resultados**

En una película irradiada con rayos X, el ángulo formado entre el haz difractado y el haz incidente es  $2\theta$ . Su difractograma consiste de una serie de picos, donde cada pico corresponde a los rayos X difractados por una familia específica de planos (hkl) en la muestra. En un equipo de DRX, Figura 3b, un detector de rayos X registra los ángulos  $2\theta$  a los cuales el haz es difractado, dando un patrón de difracción característico. Los planos (hkl) se obtienen con referencia a la tarjeta JCPDS 431017 mostradas en las siguientes figuras.

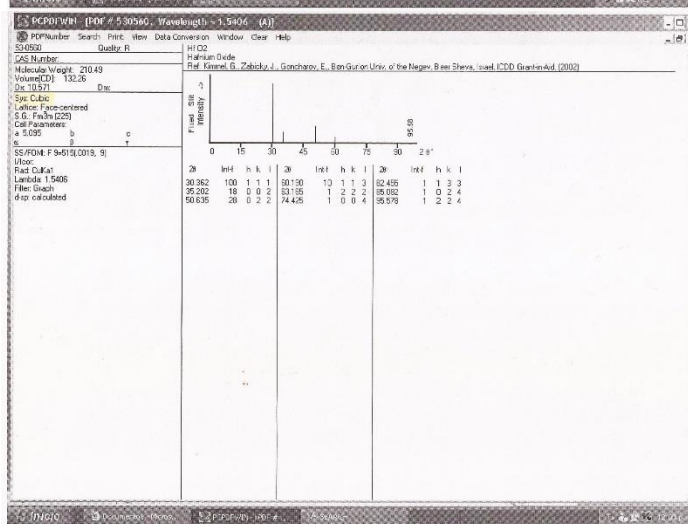
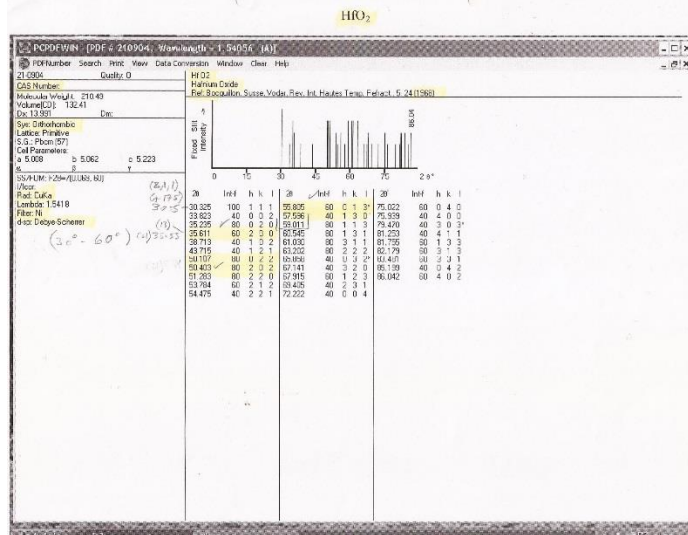
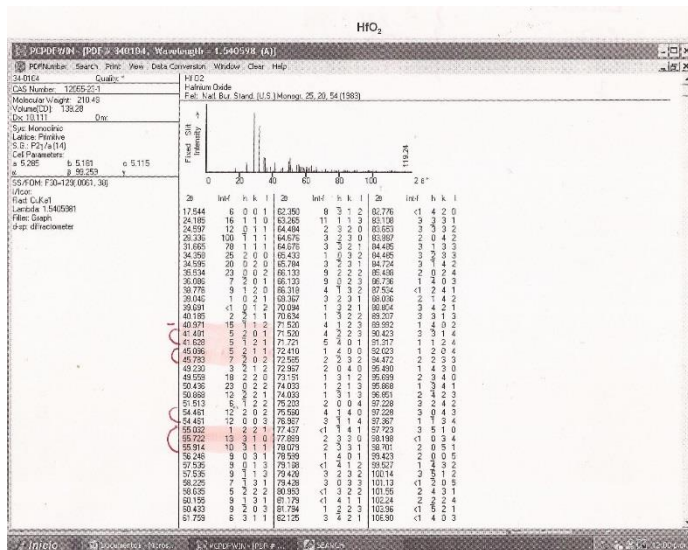


Figura 4e. Tarjetas DRX

## 2.2.- Microscopio Electrónico de Barrido

### Antecedentes históricos

Existen dos tipos básicos de microscopios electrónicos los cuales fueron inventados casi al mismo tiempo pero tienen diferentes usos, el MET y el MEB. Por el año de 1924 se trabajaba en campos magnéticos y su efecto en el movimiento de los electrones, entre los que trabajaban en estas investigaciones estaba H. Bush al que se le considera iniciador de la óptica electrónica. También en esta época trabajaban Ernst Ruska y Knoll en Berlín, Alemania, en el perfeccionamiento de las lentes magnéticas de una estructura cerrada, que permitía tener un campo magnético muy concentrado y poco disperso, con estas investigaciones Ernst Ruska inventó en 1931 la lente magnética.

Mientras tanto, en Estados Unidos, Zworykin, director de investigación en los laboratorios de RCA Camden, N. J., había iniciado en 1938 un programa para desarrollar el MEB [26], que continuó hasta aproximadamente 1942. Este trabajo se realizó en paralelo con el desarrollo de un MET y por el mismo personal, en particular, Hillier, Ramberg, Vance y Snyder, así como el mismo Zworykin.

A pesar de que Zworykin había tenido todas las publicaciones tan pronto habían sido traídas de Alemania sobre el microscopio, aparentemente no fue influenciado por el trabajo sobre el MEB del alemán M. Von Ardenne. En su lugar comenzó, de hecho, la repetición de los experimentos del haz de barrido de Knoll con un "Monoscopio", este fue un patrón generado por el tubo de rayos catódicos que había sido desarrollado por RCA para uso de la televisión (Burnett 1938) y era muy similar al aparato de Knoll. Entonces construyó un MEB basado en el Monoscopio pero con dos lentes magnéticas para producir una sonda de centrado muy pequeño, y un sistema de vacío desmontable de modo que la muestra pudiera ser cambiada [26]. La velocidad de barrido estándar es como la utilizada en la TV y fue de 441 líneas y 30 cuadros/s, y la señal se amplificó mediante una válvula termoiónica amplificadora de vídeo.



Para obtener una relación señal-ruido de 10, la corriente tenía que ser de  $3 \times 10^{-8}$  A, la cual sólo podría ser alcanzado si el diámetro de la sonda era de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$ .

El siguiente intento fue obtener una corriente alta en una pequeña sonda utilizando un cañón de emisión de campo con un punto de un solo cristal de tungsteno (Zworykin et al. 1942a), presumiblemente basándose en la experiencia con el microscopio de proyección de punto que había sido construido en los Laboratorios de la RCA por Morton y Ramberg (1939). Para obtener un vacío suficientemente alto tuvo que volver a poner el cañón y la muestra en una envoltura de cristal que estaba sellada. Se utilizó una sola lente magnética, y se obtuvieron imágenes fugaces con un aumento de 8000X con un barrido a una velocidad como la utilizada en la TV y una válvula termoiónica de amplificación. Imágenes estables podrían sin duda haber sido obtenidas, pero en ese momento un microscopio práctico no habría resultado porque las técnicas de UHV (Ultra High Vacuum) desmontables no existían [27].

En la siguiente figura se muestra el Diagrama del MEB .

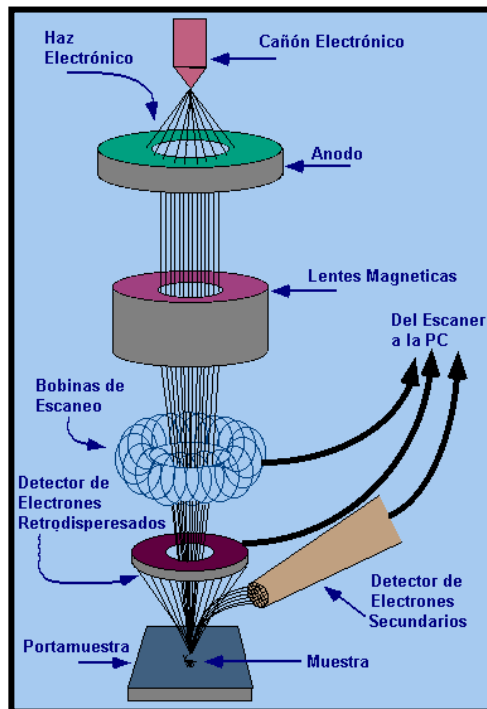


Figura 5. Diagrama del MEB.

## Funcionamiento del MEB

Es un microscopio que utiliza un cañón electrónico para disparar un haz de electrones, estos son acelerados por una diferencia de potencial de 0.2 KV a 30 KV. El cañón de electrones se localiza en la parte superior de una columna que tiene forma cilíndrica. El MEB utiliza un haz de electrones, cuya emisión se produce por calentamiento de un filamento de tungsteno. Los electrones son acelerados por una diferencia de potencial aplicada entre el cátodo y el ánodo y concentrados por el cilindro de Wehnelt, este haz de electrones se utiliza para visualizar un objeto, estos electrones exploran la superficie de la muestra la que usualmente se recubre con una película metálica delgada de carbón o una película delgada de un metal como el oro o la plata para darle propiedades conductoras a la muestra y así poder visualizarla; la muestra debe ser conductora ya que, de no ser así, se carga durante la irradiación por una acumulación de carga que desvía el haz electrónico y, como consecuencia de ello aparecen distorsiones en la imagen. Esta es la razón de recubrir la muestra con una película conductora, de espesor comprendido entre 10 y 25 nm [29]. Posteriormente la superficie de la muestra es barrida (escaneada) con los electrones acelerados que viajan a través el cilindro de Wehnelt. El haz de electrones es enfocado (dependiendo de que tanto se quiere amplificar la superficie de la muestra) por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la corriente del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más delgado posible (para así tener una mejor resolución), con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones para excitar a los electrones de la superficie de la muestra, punto por punto y línea por línea y los electrones desprendidos llamados secundarios se recolectan en un sensor (transductor), detector tipo centelleador fotomultiplicador con resolución de 4 nm (para un JEOL JSM-840) [30] y la señal eléctrica de este sensor se despliega sobre una pantalla de computadora. Esto forma una imagen de la morfología de la muestra. Una contribución importante del MEB es su gran profundidad de campo, la cual resulta en una imagen que da la impresión de ser en tres dimensiones. La imagen se produce sobre toda el área donde los electrones enfocados barren la superficie de la muestra, a diferencia del MET donde la imagen corresponde sólo a los electrones

transmitidos. Este microscopio funciona con un sistema de vacío para permitir el viaje del haz de electrones. Su resolución típica está actualmente entre 1 y 3 nm dependiendo del microscopio.

En la figura 5a se muestra una fotografía del MEB.



Figura 5a. Fotografía del MEB utilizado para la caracterización de las películas estudiadas en este trabajo de tesis.

## **Interacción de la radiación con la materia**

En la siguiente figura se observa el volumen en forma de pera que representa la región de interacción del haz de electrones del MEB con la muestra.

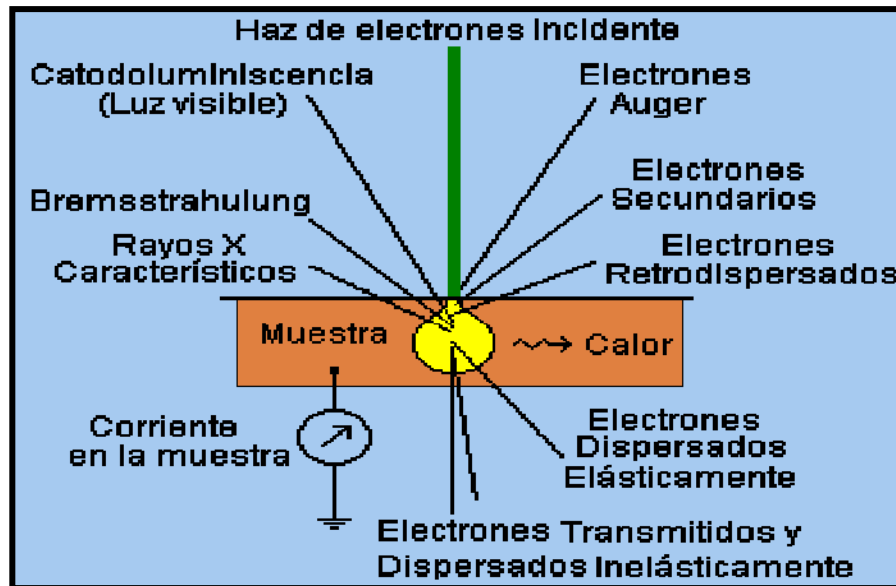


Figura 6. Señales generadas por la interacción del haz de electrones del MEB con la muestra.

Como se observa en la figura la interacción del haz de electrones con la muestra produce una serie de señales de diferente energía y naturaleza, como son:

Electrones secundarios.- son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz de electrones incidentes del MEB.

Electrones retrodispersados.- son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. Los electrones retrodispersados tienen mayor energía que los electrones secundarios.

Rayos X característicos.- Cuando los electrones que son acelerados en el tubo de rayos X poseen cierta energía crítica, pueden pasar cerca de una subcapa interna de los átomos que componen el blanco. Debido a la energía que recibe el electrón, este puede escapar del átomo, dejando al átomo en un estado excitado. Eventualmente, el átomo regresará a su estado de equilibrio emitiendo un conjunto de fotones de alta frecuencia, que corresponden al espectro de líneas de rayos X. Este fotón depende de la composición química del material que emite los rayos X.



## **Análisis de resultados**

### **Electrones secundarios**

La señal de los electrones secundarios es la que se emplea para obtener una imagen real de apariencia tridimensional de la superficie de la muestra.

### **Electrones retrodispersados**

A mayor número atómico medio del material (muestra) mayor intensidad de la señal de los electrones retrodispersados. Los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados.

Estos electrones se recolectan en un sensor (transductor), un detector tipo Si P-N con resolución de 10 nm [30] y la señal eléctrica de este sensor origina una imagen que permite distinguir las fases de un material con diferente composición química. Las zonas con menor número atómico ( $Z$ ) se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor  $Z$  (diferencias de contraste).

## **2.3.- Microscopio Electrónico de Transmisión (MET)**

### **Antecedentes históricos**

Como se mencionó anteriormente Ernst Ruska y Knoll trabajaron en el desarrollo de las lentes magnéticas aspecto que les permitió entre 1931 y 1933 inventar (construir) el primer MET y en 1934 poder superar la resolución del microscopio óptico. Permitiendo así una aproximación profunda al mundo atómico. Es posible obtener imágenes de gran resolución

en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones y las lentes por electroimanes. Cincuenta y cuatro años más tarde, Ernst Ruska recibió el Premio Nobel en 1986 por esta invención [28].

El Microscopio de Toronto, Canadá, construido en la Universidad de Toronto fue puesto en operación 1939, fue el primer microscopio electrónico en América.

El primer MET comercial lo construyó Siemens en 1939.

### **Contribución japonesa al desarrollo del MET**

En 1937 Japón tiene su primer microscopio electrónico

Universidad de Osaka, Japón

- MET fabricado de vidrio, 1938/37
- Fabricado de metal, 1939

Universidad Imperial de Tokio, Japón

- MET con lentes electrostáticas, diseñado en 1939, completado en 1942
- Diseñado para 50 kV, 15,000 x, 1 nm de resolución
- Almacena 4000 x y 10 nm resolución

Hitachi

- HU-1 terminado en 1941
- HU-2 terminado en 1942

JEOL

- Comenzó a trabajar con un microscopio electrostático en 1946.
- Diseño completamente un microscopio magnético en 1947, el DA-1 fue su primer microscopio comercial.

Entre 1950 y 1960 se implementa mucho hardware en los microscopios electrónicos de transmisión.

Entre 1960 y 1970 se fabrica el MET de alto voltaje (1 MV) [31]

En la figura 7 se muestra el Diagrama del MET.

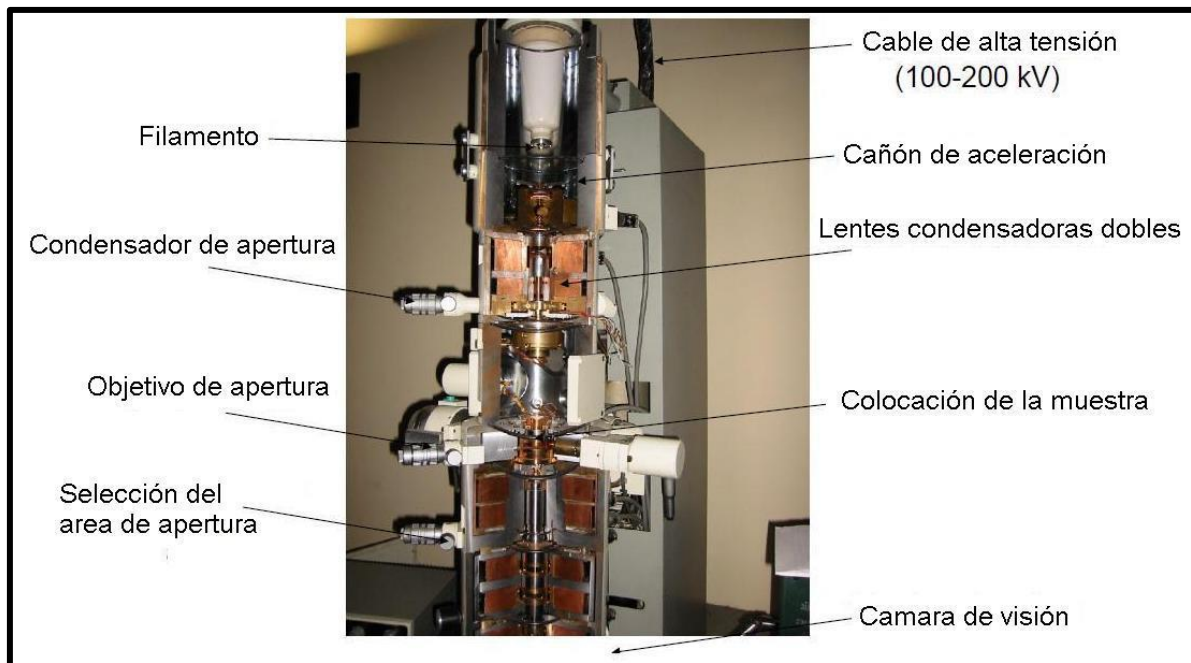


Figura 7. Diagrama del MET.

## Funcionamiento del MET

Al igual que el MEB mencionado anteriormente este microscopio también utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, la diferencia es que tiene una mayor resolución que el MEB, su resolución típica está actualmente en 0.23 nm entre puntos y 0.14 nm entre líneas. Lo que caracteriza a este microscopio es el uso de una muestra ultra delgada de tejido o material para que una densidad alta de electrones pasen a través de ella (otros serán reflejados, desviados o absorbidos), la muestra a observar produce una imagen que se forma en dos

dimensiones sobre una pantalla sensible (fosforescente) colocada del otro lado de la muestra. El brillo en un área particular de la imagen es proporcional al número de electrones difractados que son transmitidos a través del material. El patrón de difracción resultante es observado en forma digital. Las muestras son observadas en dos dimensiones. Este microscopio al igual que el MEB también funciona con un sistema de vacío para permitir el viaje del haz de electrones de que es acelerado por una diferencia de potencial de 100 kV a 1 MV.

### **Estructura**

Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

Las partes principales de un MET son:

- Cañón de electrones, que emite los electrones que pasan a través de la muestra creando una imagen aumentada.
- Lentes magnéticas que se utilizan para crear campos magnéticos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- El sistema de vacío es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- Sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser un ordenador.

En la siguiente figura se muestra un MET.

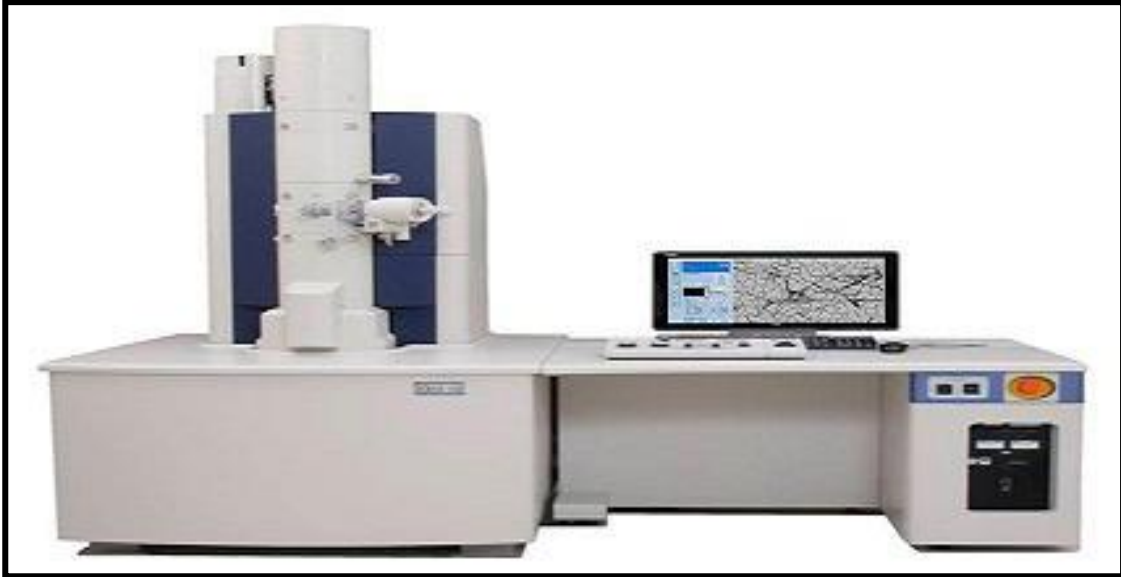


Figura 7a. Fotografía de un MET.

## Como interacciona la radiación con la materia

En un MET se observa la difracción de electrones en sólidos donde los electrones pasan a través de una película ultra delgada del material que se va a analizar. En el MET se generan los electrones que se transmiten a través de la muestra y son difractados sin dispersión y dispersados elásticamente e inelásticamente. Como se observa en la figura 8.



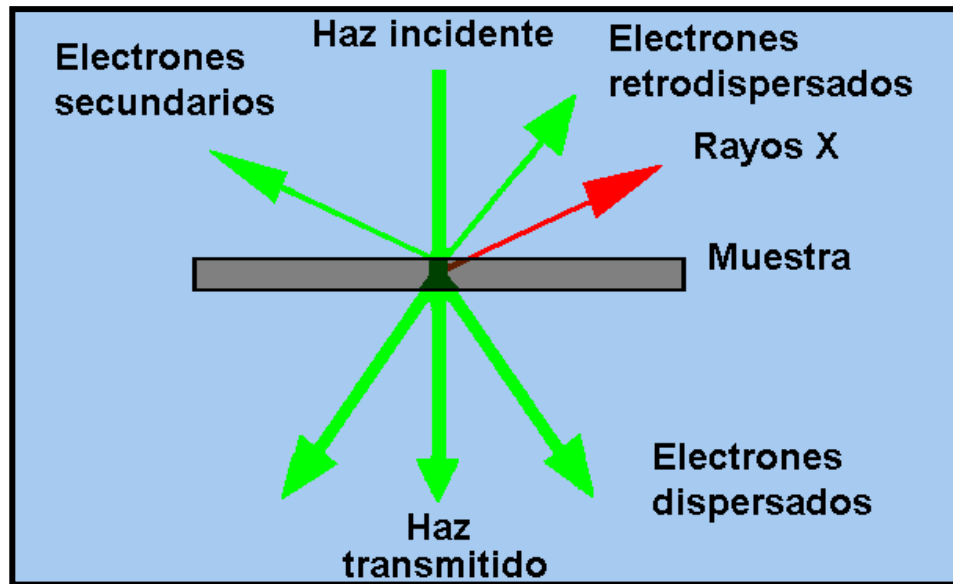


Figura 8. Señales generadas por la interacción del haz de electrones del MET con la muestra.

## Análisis de resultados

En el MET el patrón de difracción de los electrones transmitidos se utilizan para crear imágenes de transmisión convencionales, de campo oscuro y alta resolución, revelando la estructura interna de las muestras, tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, interfases y defectos puntuales de la red atómica, etc.

## Requisitos y Limitaciones

Como se ha señalado anteriormente es fundamental que las muestras que vayan a ser observadas en MET sean lo más delgadas posible, por debajo de 100 nm de grosor. Además las muestras deben tener aproximadamente 3 mm de diámetro o ir soportadas sobre una rejilla de dichas dimensiones. Para garantizar la estabilidad de la muestra durante el análisis, la rejilla sobre la que se soporta la muestra deberá llevar una película de *formvar*, *parlodión* o

similar y además estar recubierta con carbono. Para el corte de determinadas muestras la unidad dispone de un ultramicrotomo.

## 2.4.- Espectroscopia de Energía Dispersiva

### Funcionamiento de la EDS

Es un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer), está integrado en el MEB, es un detector tipo UHV (Ultra High Vacuum) Dewar Si(Li) de Bruker para microanálisis [32] y permite colectar la fluorescencia de los rayos X característicos generados por la muestra a través de una pantalla o ventana fina de Berilio (sistemas viejos) mientras que los sistemas modernos utilizan un material basado en polímero llamado UTW (Ultra-Thin Window) de decenas de  $\mu\text{m}$ , justo sobre la zona activa del detector [32]. Ella permite la transmisión de las radiaciones de baja energía con un mínimo de atenuación. El detector se encuentra localizado aproximadamente a 5 mm de distancia de esta ventana, como se observa en la siguiente figura.

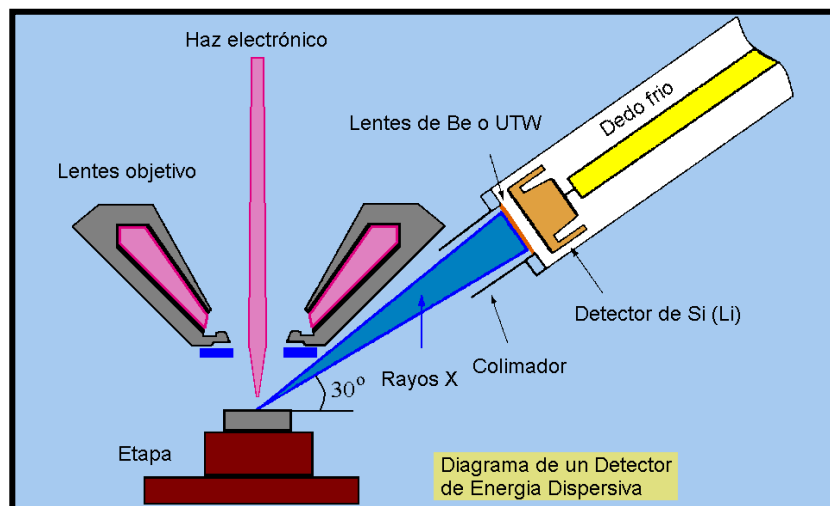


Figura 9. Detector de rayos X característicos para el EDS.

## Como interacciona la radiación con la materia

Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y los electrones de las capas más internas saltan de una capa con menor energía a una capa con mayor energía y al desexcitarse provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda ( $\lambda$ ) es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento en esa ( $\lambda$ ).

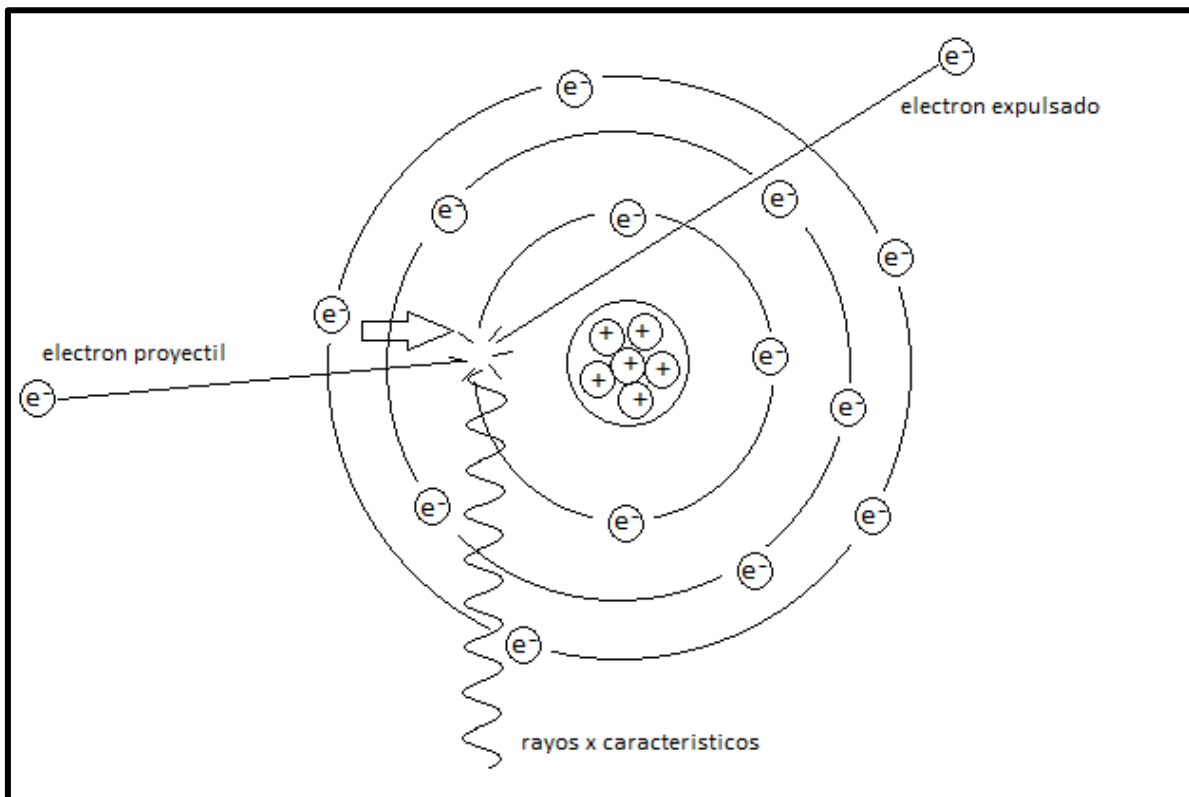


Figura 9a. Excitación del átomo y emisión de rayos X característicos.

## **Análisis de resultados**

En muestras planas y bien pulidas se hace un análisis cuantitativo en pequeñas áreas ( $1\text{mm}^2$ ) para comparar la intensidad de los rayos X a cualquier ( $\lambda$ ) con la producida en una muestra estándar (patrón) de composición conocida. La precisión de un análisis cuantitativo normalmente es mayor que  $\pm 2\%$  y los límites de detección están alrededor de las 100 ppm.

## CAPITULO 3. Luminiscencia

La luminiscencia se clasifica en varios tipos de emisión dependiendo de la naturaleza del material emisor, en el cual generalmente se han introducido impurezas para producir la emisión luminiscente. Clasificación de la luminiscencia: primero tenemos la fotoluminiscencia la cual se divide en dos subgrupos, fosforescencia (la emisión tarda mucho tiempo en desaparecer, minutos u horas) y fluorescencia (la emisión es instantánea, del orden de  $10^{-8}$ s, en la fotoluminiscencia la energía activadora es de origen electromagnético (rayos ultravioletas, rayos X); catodoluminiscencia (la emisión se produce en el fósforo que hay en la pantalla de un TRC), producida por rayos catódicos (electrones emitidos por un cátodo); electroluminiscencia (es la emisión que se produce en un Diodo Emisor de Luz “LED”), producida por corrientes eléctricas o campos eléctricos; termoluminiscencia, es la emisión de luz por ciertos materiales al ser calentados por debajo de su temperatura de incandescencia, habiendo sido previamente expuestos a un agente excitante tal como las radiaciones ionizantes; etc. En el caso de la emisión fluorescente se han investigado una gran variedad de óxidos metálicos impurificados con tierras raras obteniéndose una alta eficiencia de emisión luminiscente al ser excitados con luz ultravioleta.

Cada vez se requieren materiales luminiscentes más eficientes, y con propiedades físicas especiales dependiendo de las condiciones ambientales y para que se van a utilizar; con el uso de diferentes matrices y elementos activadores de metales de transición y de tierras raras, se descubrió que en los materiales impurificados con iones de metales de transición, la emisión dependía fuertemente del campo cristalino de la matriz, por lo que, los iones activadores emitían en diferentes longitudes de onda dependiendo de la matriz en que están incorporados, teniendo una amplia gama de emisión de luz visible en diferentes longitudes de onda; en el caso de los iones de tierras raras, los cuales cuentan con una capa interna 4f incompleta, casi no son afectados por el campo cristalino debido a que están protegidos por las capas externas  $5s^2$  y  $5p^6$ , por lo que se tiene que para un determinado ion de tierra rara su longitud de onda de emisión es prácticamente igual en diferentes tipos de matrices, teniendo una estrecha banda de emisión, debido a su transición intraconfiguracional 4f-4f; los iones de tierras raras tienen ventajas sobre los iones de metales de transición, ya que, si



se requiere una emisión determinada podemos escoger la matriz con las propiedades físicas adecuadas dependiendo de la aplicación en la cual se va a utilizar [15].

EL orbital de ion de tierra rara  $f$  o  $f_n$  (donde  $n$  varia de 1 a 14) en la capa 4 está incompleto y se va llenando con el número de electrones que tiene el orbital  $f$  en las diferentes tierras raras; se tienen dos formas de transiciones, las transiciones dipolar eléctrica permitidas (interconfiguracionales) y las transiciones dipolar eléctrica prohibidas (intraconfiguracionales); en la primera forma, si un electrón  $4f$  se excita a una capa  $5d$  vacía,  $4f-5d$ , existen dos tipos de desexcitación a) en el caso de los iones tetravalentes  $Ce^{4+}$ ,  $Pr^{4+}$ ,  $Tb^{4+}$ , la desexcitación ocurre a través de una transición por transferencia de carga  $4f^n-4f^{n+1}L^{-1}$ , donde  $L$  es el ligando, b) en el caso de los iones divalentes  $Sm^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$ , la desexcitación ocurre por transición electrónica  $5d-4f$  con tiempos de vida pequeños ( $10^{-9}$ - $10^{-6}$  s) y una banda de emisión ancha. En la otra forma con 14 iones lantánidos  $RE^{3+}$ , la desexcitación se dará, principalmente, entre transiciones dipolar eléctrica prohibidas (intraconfiguracionales),  $4f-4f$ , que tienen tiempos de vida mayores ( $10^{-6}$ - $10^{-3}$  s), emitiendo fotones de luz al desexcitarse, teniéndose una estrecha banda de emisión, haciéndolos elementos adecuados para ser utilizados como activadores luminiscentes, por ser más selectiva la banda de emisión y como consecuencia teniéndose un color más puro que es generalmente lo que se requiere en muchas aplicaciones de materiales luminiscentes. Técnicamente, las transiciones  $4f-4f$  de los iones  $TR^{3+}$  son prohibidas, como se mencionó anteriormente, por las Reglas de Selección, sin embargo su fluorescencia se debe principalmente al acoplamiento vibracional del ión con la red cristalina que logra forzar las transiciones intraconfiguracionales por interacción dipolar eléctrica con el campo de radiación de excitación del cristal [16, 17].

## Antecedentes históricos

Edmond Becquerel (1820-1891) fue un físico del siglo XIX que estudió profundamente el fenómeno de la fosforescencia. Dándole continuidad a la investigación de Stokes, para

determinar los espectros de excitación y de emisión de diversos fósforos, determinó la influencia de la temperatura y otros parámetros, y midió el tiempo entre la excitación y la emisión de la fosforescencia y el tiempo de duración del fenómeno. Para ello construyó en 1858 el primer *fosforoscopio*, con el que fue capaz de medir tiempos de vida tan cortos como  $10^{-4}$  s.

Sir John Frederick William Herschel (1792-1870), posteriormente a lo observado por Monardes, hizo el primer descubrimiento de la fluorescencia emitida por una solución de quinina vista a la luz del sol [33] En su primera descripción, Herschel reconoció la presencia de un fenómeno inusual, el cual no pudo explicar con el conocimiento científico de aquella época. Actualmente, la fluorescencia de la quinina permanece como uno de los ejemplos de fluorescencia más usados.

Es interesante hacer notar que el conocimiento del primer *fluoroforo* de quinina, fue responsable de estimular el desarrollo del primer *espectrómetro*, el cual apareció en 1950. Durante la segunda guerra mundial el departamento de defensa de USA se interesó en monitorear los medicamentos contra la malaria, incluyendo la quinina. Esta evaluación de medicamentos resultó en un programa subsecuente en el instituto nacional de salud para desarrollar el primer *espectrómetro* práctico.

El *espectrómetro* fue inventado por Harol E. Haynes, de Indianapolis, USA, en 1950 con número de patente US2494440.

Muchos otros fluoróforos se encuentran en nuestra vida diaria. El verde y rojo-naranja algunas veces visto en el anticongelante se deben a cantidades muy pequeñas de moléculas de fluoresceína y rodamina, respectivamente.

El argentino Enrique Gaviola (1900-1989) publicó en Berlin, Alemania, en 1929, en *Physical Review*: "*On time lags in fluorescence and in the Kerr and Faraday effects*". El trabajo experimental que contribuyó a dar origen a dos nuevas áreas científicas: la espectrometría fluorescente en bioquímica y el estudio de la hidrodinámica de las proteínas. El *fluorómetro* que diseñó y construyó entre 1926 y 1927 para realizar su trabajo, hoy es conocido bajo su nombre, con este instrumento se puede medir el tiempo de vida de la fluorescencia [34].

El *espectrofluorímetro* fue inventado por Michael Anthony West de Londres, Inglaterra en 1977 con número de patente US3975098.

En la figura 11 se muestra un diagrama de un espectrofluorímetro, utilizado para medir la fotoluminiscencia, específicamente la fluorescencia.

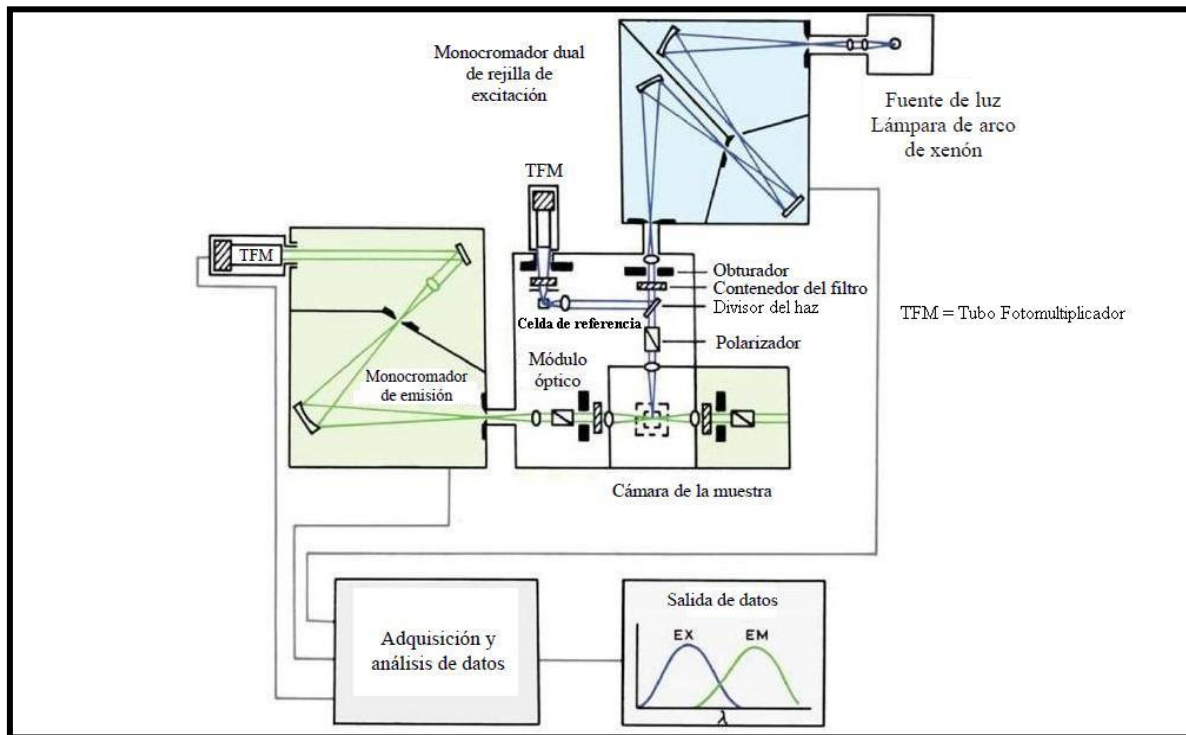


Figura 11. Diagrama de un espectrofluorímetro.

## Funcionamiento del espectrofluorímetro

El instrumento que se utiliza para medir la fotoluminiscencia (fluorescencia) se llama espectrofluorímetro y consta generalmente de los siguientes componentes.

- Fuentes: lámparas, láseres
- Filtros y monocromadores

- Cubetas portamuestras
- Detectores
- Sistema electrónico y registrador

El espectrofluorímetro es un aparato que mide un determinado tipo de radiación que emiten compuestos al ser excitados o irradiados por una luz con una longitud de onda determinada. Este equipo es capaz de seleccionar las radiaciones de emisión y excitación (lo cual amplía el tipo de muestras que se pueden analizar con este instrumento) así como realizar "barridos", es decir, lecturas de espectros de luz.

En la figura 12 y 12a se muestra una fotografía del espectrofluorímetro utilizado para la caracterización de las películas.



Figura 12. Fotografía del espectrofluorímetro.



Figura 12a. Fotografía del espectrofluorímetro.

## Interacción de la radiación con la materia

La Fluorescencia es un fenómeno físico mediante el cual ciertas sustancias absorben energía (a partir de luz ultravioleta) emitiéndola nuevamente en forma de luz, esta vez del espectro del visible y de un color característico (una longitud de onda determinada). A diferencia de la fosforescencia, la fluorescencia tiene lugar únicamente mientras dura el estímulo que la provoca. Es decir, al desaparecer la irradiación, desaparece la emisión, puesto que el proceso es extremadamente rápido ( $10^{-8}$  s).

Al incidir radiaciones electromagnéticas de longitud de onda adecuada sobre las moléculas orgánicas e inorgánicas se puede producir una transición desde el estado electrónico fundamental hasta un estado electrónico excitado. Aunque en una solución a temperatura ambiente la mayor parte de las moléculas suelen encontrarse en su nivel vibracional fundamental, tras la excitación por medio de la irradiación con rayos ultravioleta (UV) o rayos X pueden pasar a un nivel vibracional más elevado del estado electrónico excitado.

Los estados excitados son inestables; por lo tanto, existe en las moléculas una tendencia a retornar al estado electrónico fundamental.

La molécula, pierde el exceso de energía absorbida y vuelve al estado de mínima energía (el más estable). En la fluorescencia esa energía se pierde en forma de un fotón (emisión de luz), sin cambio en la multiplicidad del spin.

La fluorescencia tiene lugar en sistemas químicos gaseosos, líquidos y sólidos tanto sencillos como complejos. Cuando la longitud de onda de excitación es igual a la longitud de onda de emisión. El tipo de fluorescencia, en la cual la radiación absorbida es reemitida sin cambio de frecuencia, se conoce como radiación de resonancia o fluorescencia de resonancia.

Muchos materiales luminiscentes presentan fluorescencia de resonancia. Sin embargo, es mucho más frecuente encontrar bandas de fluorescencia molecular centradas en longitudes de onda más largas que la línea de resonancia. Este desplazamiento hacia longitudes de onda más largas, o menores energías se denomina desplazamiento Stokes. A continuación se



presentan algunos de los principales fenómenos que aparecen en la luminiscencia cuando interacciona la radiación con la materia.

### 3.1.- Diagrama de Dieke

El diagrama de Dieke que se muestra en la figura 13, representa las medidas espectrales sistemáticas de absorción y emisión obtenidas de las transiciones electrónicas intraconfiguracionales F-F de los iones trivalentes de las tierras raras ( $TR^{3+}$ ) en una red cristalina del Fluoruro de Lantano  $LaF_3$ . El diagrama fue obtenido por W. T. Carnall y colaboradores en 1989 y que originalmente había sido obtenido por Dieke (de ahí su nombre) en 1963 utilizando una matriz de Cloruro de Lantano  $LaCl_3$  [35, 48].

Para representar las transiciones observadas en el diagrama de Dieke se utiliza la notación de Russell-Saunders, que es la siguiente.

$$2S+1L_J.$$

Dónde.

S es el spin.

$2S+1$  es la multiplicidad del spin.

L es el momento angular orbital total, y por último.

J es el spin total, el acoplamiento orbital ( $L+S$ ).

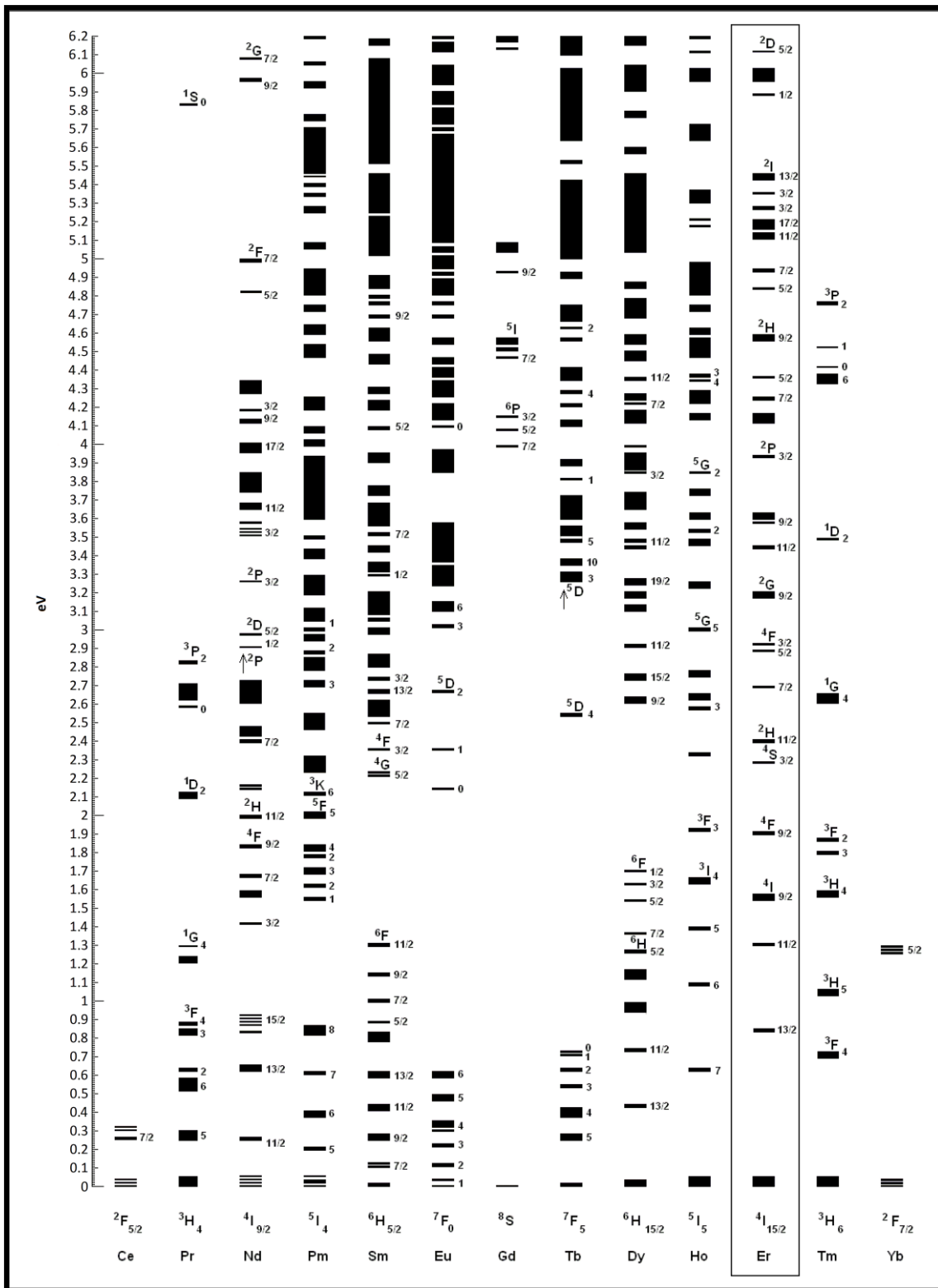


Figura 13. Diagrama de Dieke, utilizando una matriz de Fluoruro de Lantano LaF<sub>3</sub> [46].

### 3.2.- Modelo de Coordenada Configuracional

En el caso de un centro de luminiscencia, la emisión se genera en un centro óptico, en contradicción, como es por ejemplo, la emisión, que resulta de las transiciones ópticas en la banda de estados de la red anfitrión o de una transición entre dos centros ópticos. Tal centro óptico puede ser un ión o un complejo de ion molecular.

Se habla de luminiscencia característica cuando, en principio, la emisión podría también producirse en un ion libre, es decir, cuando la transición óptica involucra estados electrónicos solamente del ion. La luminiscencia característica puede consistir de bandas relativamente angostas de emisión (anchura espectral típicamente de pocos nm), pero también de bandas anchas de emisión, que tienen anchuras superiores a 50 nm en la parte visible del espectro. Las bandas anchas de emisión se observan cuando el campo cristalino de la red está acoplado fuertemente con el ión a través de la interacción electrón-fonón. Esto está relacionado con un cambio en la distancia de equilibrio entre los iones emisores y su campo cristalino más cercano de la red y comúnmente se explica con el diagrama de coordenada configuracional (Figura 14).

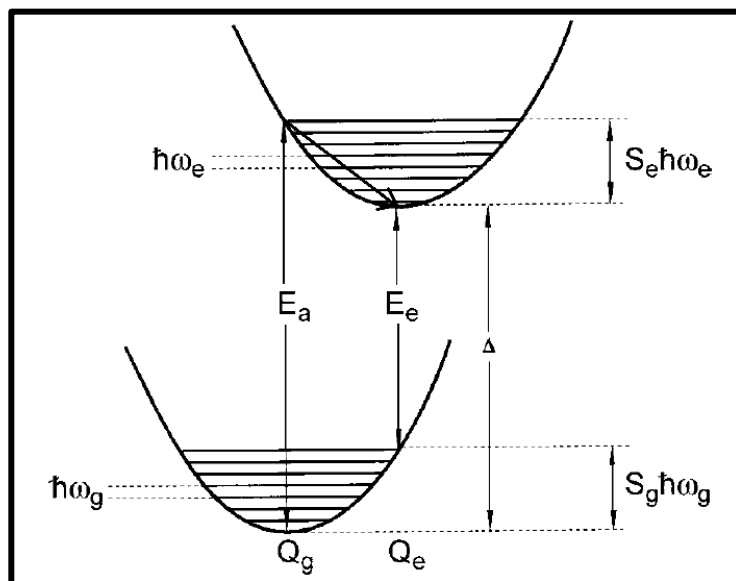


Figura 14. Modelo o diagrama de coordenada configuracional.

En este diagrama,  $Q_g$  y  $Q_e$  representan las *distancias interatómicas metal-red* y son llamadas *longitudes de distancias de equilibrio* en los estados base y excitados de los iones emisores, respectivamente.  $E_a$  y  $E_e$  son las energías en que las bandas de absorción y de emisión tienen su máxima intensidad respectivamente.  $\Delta$  es la energía de la línea llamada cero fonón, esta transición involucra completamente estados relajados, excitados y fundamentales de los iones emisores, y no están involucrados estados excitados del fonón, de ahí el nombre de este tipo de transiciones. Las energías y las frecuencias de los fonones (estados vibracionales de la red) en los estados base y excitados de los iones emisores, se dan por  $h\nu_g$  ( $\hbar\omega_g$ ) y  $h\nu_e$  ( $\hbar\omega_e$ ), respectivamente. Las energías de relajación en los estados base y excitados se pueden expresar como un producto de la energía del fonón y los llamado factores de Huang-Rhys. Los factores de Huang-Rhys son  $S_e$  y  $S_g$  (valores adimensionales) en el estado fundamental y excitado respectivamente, dan el número medio de fonones implicados en los procesos de absorción y de emisión respectivamente. En la aproximación armónica, la curvatura de la banda parabólica (determinada por la fuerza electrostática del enlace), las frecuencias de los fonones, y los factores de Huang-Rhys son los mismos en el estado base y excitado. Esta representación es muy elemental. Ya que por ejemplo, no describe la expansión térmica de la red. Sin embargo, sí ofrece una gran cantidad de información. Puede, por ejemplo, ser usada para mostrar que a un mayor Desplazamiento de Stokes se espera un aumento en la relajación de la red y también se utiliza en la descripción de la inhibición térmica de la emisión (Ver inhibición térmica abajo) [36].

### **3.3.- Corrimiento de Stokes.**

Entre todos los estudios de óptica realizados por el Físico británico Sir George Gabriel Stokes destacan las dos memorias clásicas sobre el cambio de refracción de la luz (On the Change of Refrangibility of Light, en Philosophical Transactions of London, 1852 y 1853), con el descubrimiento del fenómeno de la fluorescencia, que de él también recibió el nombre. En realidad, ya desde el siglo XVII había sido observado e interpretado de muchas formas, y

siempre mal, el fenómeno en cuestión; sin embargo, el físico demostró que un material fluorescente cambia la luz incidente en otra de mayor longitud de onda ("ley de Stokes o corrimiento de Stokes", sujeta, no obstante, a excepciones), y que, además, dicho fenómeno es bastante frecuente y no muy raro, como se creía.

La diferencia entre las longitudes de onda de excitación y de emisión se denomina desplazamiento o corrimiento de Stokes (figura 16) y es un aspecto clave en la detección de la fluorescencia emitida en aplicaciones biológicas. El desplazamiento de Stokes es también una característica que distingue a cada ion activador. Por ejemplo, la detección de la fluorescencia emitida puede ser difícil de distinguir de la luz de excitación utilizando iones activadores con desplazamientos de Stokes muy pequeñas (lado derecho de la figura 16), debido a que la excitación y emisión de longitudes de onda coinciden en gran medida. Por el contrario, los iones activadores con grandes desplazamientos de Stokes (lado izquierdo de la figura 16) son fáciles de distinguir debido a la gran separación entre las longitudes de onda de excitación y emisión. El desplazamiento de Stokes es especialmente crítico en aplicaciones de fluorescencia con iones activadores de diferentes tipos, porque la longitud de onda de emisión de un compuesto fluorescente puede dentro de la matriz irradiar, y por lo tanto excitar, otro tipo de ion activador en la misma muestra.

### **Mecanismo del corrimiento de Stokes.**

La existencia de los procesos no-radiativos hacen que no toda la radiación absorbida sea emitida. El desplazamiento de Stokes nos da la diferencia de energía que existe entre la energía absorbida y emitida entre dos niveles.

$$\Delta E_{\text{Stokes}} = (E_{\text{absorción}} - E_{\text{emisión}})$$

#### **1er. paso: absorción o excitación**

Energía suficiente para llegar del nivel electrónico del estado base  $S_0$  a los niveles electrónicos superiores  $S_1$  o  $S_2$ , y la longitud de onda de excitación  $\lambda_{\text{exc}}$ .

#### **2do. paso: emisión de luz**

Energía radiativa emitida menor que la absorbida,  $\lambda_{\text{em}} > \lambda_{\text{exc}}$ .

Como se observa en la siguiente figura:

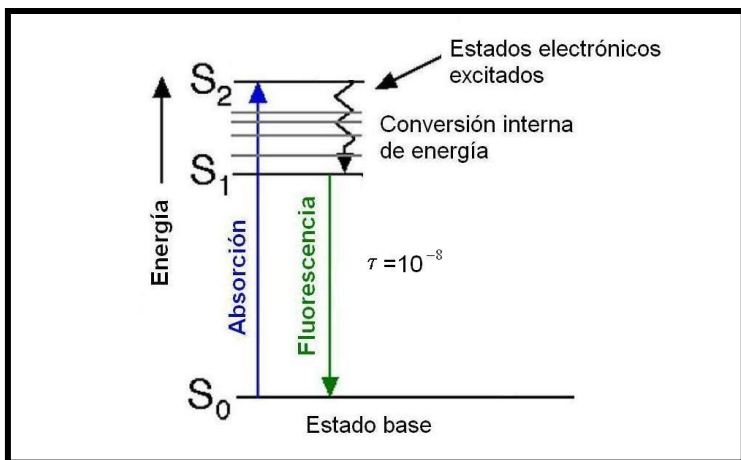


Figura 15. Corrimiento de Stokes en un diagrama de bandas.

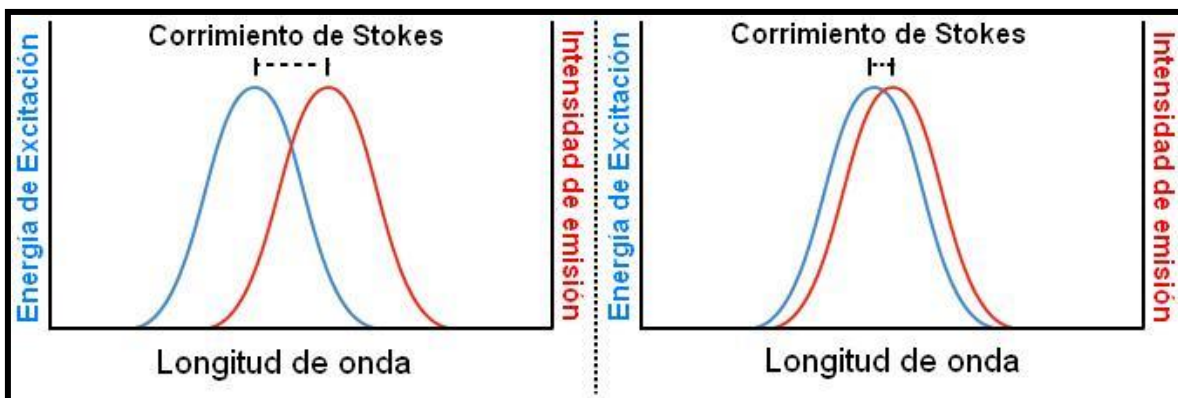


Figura 16. Corrimiento de Stokes donde se observa el corrimiento de la longitud de onda.

En la figura 15 tenemos el tiempo de vida del ion activador.

Tiempo de vida ( $\tau$ ): tiempo promedio que un ion activador pasa en el estado excitado antes de volver al estado basal.

Curvas típicas para un estado base y excitado son mostradas en el diagrama de coordenada configuracional de la figura 17; usando este diagrama, se pueden explicar muchas de las formas de la luminiscencia. Primero, el proceso de excitación envuelve migración del centro activo desde su estado fundamental, nivel A, dentro de un mayor nivel vibracional del estado excitado, B. Segundo, una parte de la energía es entonces disipada rápidamente por el ion a



un nivel más bajo, C, en el estado excitado. Esta energía es perdida por el cristal huésped y aparece como calor. Tercero, el centro activo retorna a su estado fundamental, nivel D o A, emitiendo luz. La energía de excitación  $A \rightarrow B$  es mayor que la de emisión  $C \rightarrow D$ , la radiación emitida es de menor longitud de onda que la radiación de excitación. A este fenómeno se le llama Corrimiento de Stokes [37, 47].

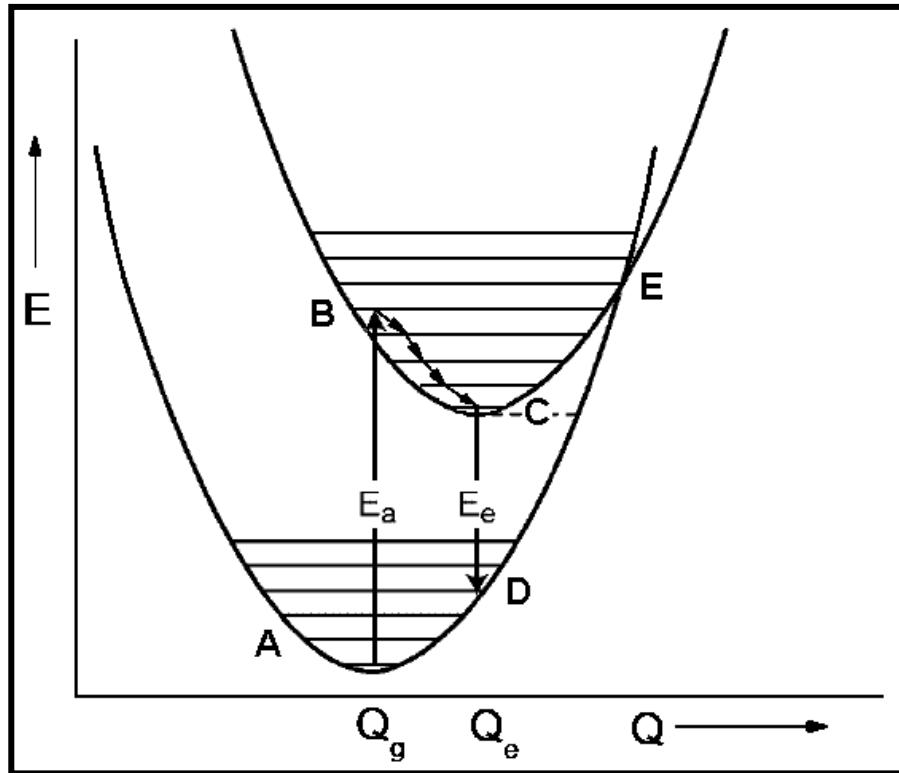


Figura 17. Corrimiento de Stokes.

### 3.4.- Inhibición por concentración

En 1888, Walter estudió la inhibición de la fluorescencia, debido al efecto de la concentración, de las soluciones de fluoresceína. La inhibición es un efecto de la concentración de los iones activadores, los cuales son responsables de la emisión en un

material luminiscente y se define de la siguiente manera: a una determinada concentración de iones activadores la intensidad de la emisión luminiscente disminuye o incluso puede ser cero al disiparse en forma de calor toda la energía de excitación irradiada, cuando la concentración de iones activadores de impurificación aumentan. Esto se produce cuando el ion activador está cerca de una molécula de la red; debido al contacto directo del ion activador con la molécula, la energía de excitación se transfiere inmediatamente a la molécula de contacto, y esta energía se pierde en forma de calor por medio de la red cristalina. Como se observa en la figura 18 [38].

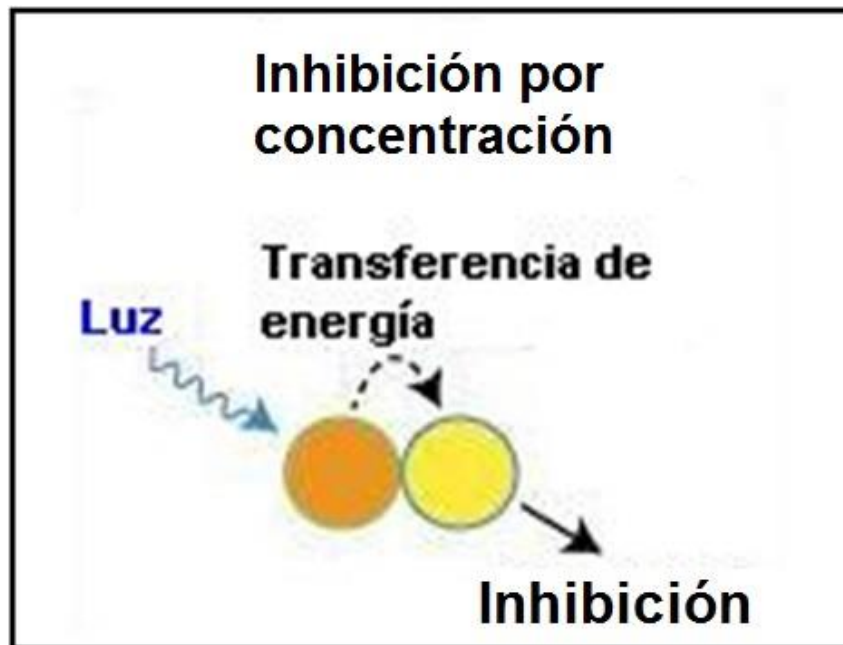


Figura 18. Inhibición por concentración

### 3.5.- Inhibición térmica

Si el cambio entre los estados excitados y el estado fundamental llega a ser importante, entonces, bajo el efecto de la energía térmica de los iones en el estado excitado, éstos tienen una probabilidad no nula de atravesar la barrera de potencial que les separa del estado

fundamental y relajarse en este estado. La intensidad emitida disminuye cuando la temperatura aumenta. Es el fenómeno de inactivación térmica.

Una gran diferencia entre la longitud de onda de absorción y la longitud de onda de emisión (desplazamiento de Stokes) reduce la transferencia de energía y por lo tanto la inhibición por concentración. Por otro lado, un desplazamiento de Stokes muy grande aumenta la probabilidad de la inhibición térmica, como la parábola del estado fundamental cruzará la parábola del estado excitado a una energía más baja, permitiendo que la parábola del estado fundamental sea alcanzada sin emisión de un fotón.

Un efecto conocido como Inhibición Térmica, en el cual la eficiencia de la luminiscencia decrece marcadamente cerca de cierta temperatura, puede también ser explicado con la ayuda de la figura 17 observada anteriormente. Las curvas de energía potencial de los estados fundamentales y excitados sobrepasan el punto E. En este punto, un ion en el estado excitado puede regresar a su estado fundamental, con la misma energía. Así puede entonces retornar a los niveles de energía más bajos del estado fundamental en una serie de transiciones vibracionales. El punto E por esto representa una especie de punto de derrame. Si un ion en el estado excitado puede adquirir suficiente energía vibracional para alcanzar el punto E, éste puede desbordarse dentro de los niveles vibracionales del estado fundamental. Si esto sucede, toda la energía es liberada como energía vibracional y no ocurre luminiscencia. La energía del punto E es obviamente crítica. En general, este punto también es alcanzado como consecuencia del incremento de la temperatura, puesto que, con la elevación de la temperatura los iones tienen un incremento de la energía térmica y son capaces de moverse progresivamente a niveles de mayor energía vibracional.

El tipo de transición descrita arriba, explica la inhibición térmica como un ejemplo de transición no radiativa. En este proceso el ion excitado elimina algo de su exceso de energía por impartición de energía vibracional en el entorno del cristal huésped. De este modo, el ión excitado es capaz de retornar al nivel de energía menor sin radiación de energía electromagnética, y por lo tanto sin emisión de luz.

## Análisis de los resultados

Con los espectrofluorímetros se pueden obtener dos tipos de espectros:

- De excitación: es una representación del número de fotones absorbidos por la molécula (señal luminiscente) en función de la longitud de onda de excitación  $\lambda_{exc}$ .

Para registrar el espectro de excitación (señal luminiscente) se fija el monocromador secundario (de emisión) a una longitud de onda determinada  $\lambda_{em(max)}$  (la longitud de onda de fluorescencia máxima), y se hace un barrido exploratorio de longitudes de onda con el monocromador primario (de excitación).

Las rendijas de excitación han de ser lo suficientemente estrechas como para permitir obtener el espectro bien resuelto.

En la siguiente figura se muestra en detalle el proceso de excitación.

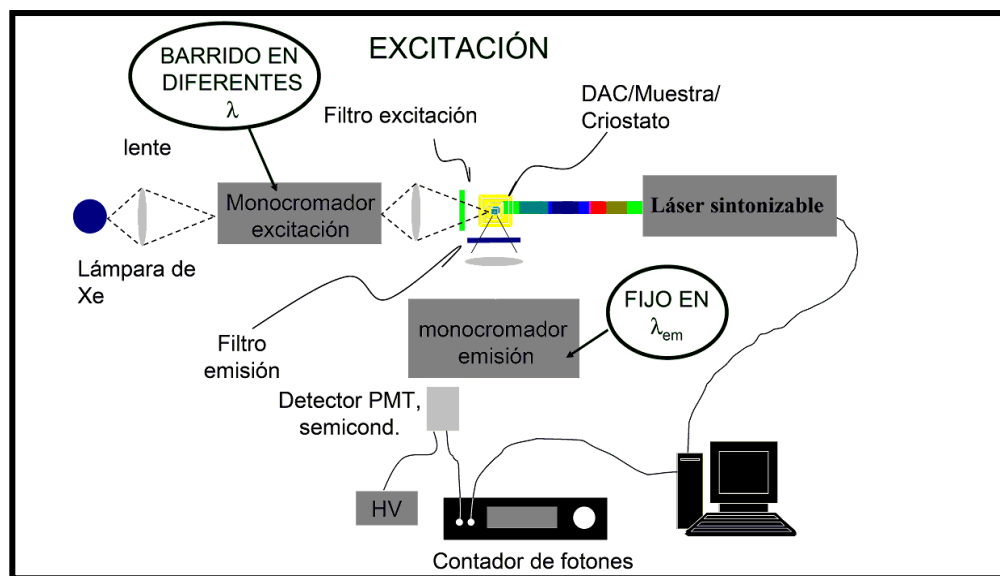


Figura 19. Proceso de excitación.

- Para obtener el espectro de emisión: se fija el monocromador primario a la longitud de onda en la cual existe un máximo en el espectro de excitación, haciendo un barrido

espectral con el monocromador secundario, y recogemos la señal luminiscente en función de la longitud de onda  $\lambda_{em}$ .

En la figura 20 se muestra en detalle el proceso de emisión.

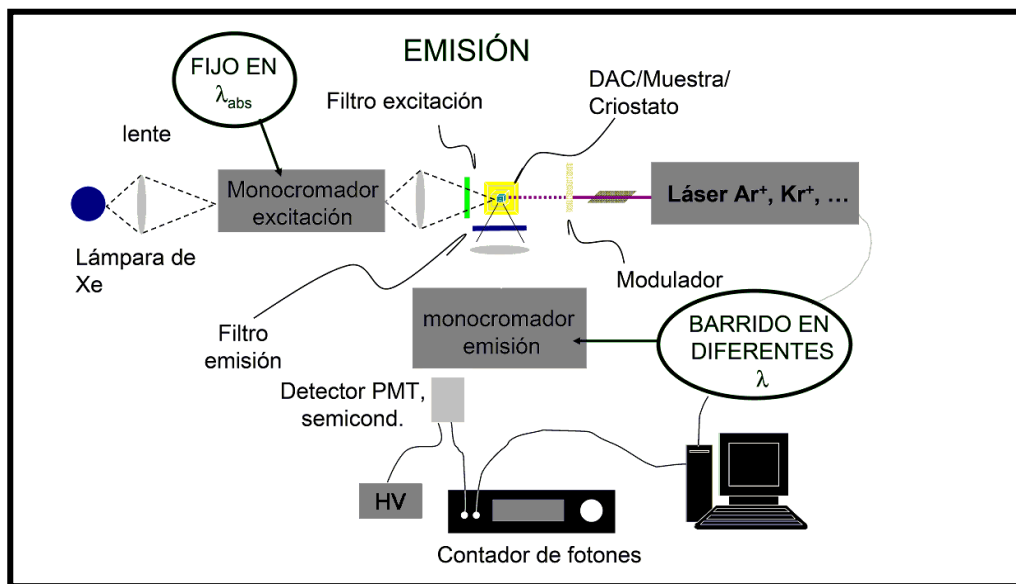


Figura 20. Proceso de emisión.

Al registrar un espectro de fluorescencia, las curvas obtenidas representan la variación de la corriente del fotomultiplicador en función de la longitud de onda de la fluorescencia que incide sobre el fotomultiplicador, teniendo en cuenta que la magnitud de la corriente fotoeléctrica es proporcional a la intensidad de la señal de fluorescencia.

Es importante también mencionar el espectro de absorción el cual no se mide en el espectrofluorímetro, pero es muy similar al espectro de excitación, donde la señal que se mide es la de absorción y a la longitud de onda que se absorbe, se le llama de longitud de onda absorción. Al analizarlo se observa que donde se encuentra la longitud de onda de mayor absorción es la misma longitud de onda a la que se obtiene la mayor emisión (fluorescencia máxima). Por lo tanto en un material luminiscente, en la longitud de onda donde más se absorbe es donde más se emite.

- Espectro de absorción: es el espectro que se obtiene al irradiar una muestra haciendo un barrido con diferentes longitudes de onda y así obtener las intensidades de absorción, de la radiación transmitida y de la radiación reflejada, cuando la reflectividad de la muestra es baja, la relación entre las intensidades de la radiación incidente inicial y la radiación transmitida viene dada por la expresión de Lambert-Beer-Bouguer [39, 40], en este espectro de absorción los valles representan los mínimos de absorción.

La formula es la siguiente:

$$I/I_0 = \text{Exp}(-\alpha d) \text{-----} (1)$$

donde  $\alpha$  (también llamada  $\mu$ ) recibe el nombre de coeficiente de absorción lineal, y se mide en  $\text{cm}^{-1}$ .

Si la ecuación 1 la escribimos como:  $I/I_0 = \text{Exp}(-(\mu/\rho)\rho t)$  a  $\mu/\rho$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) se le conoce como “u”

u= es el coeficiente de absorción lineal dividida por la densidad del medio.

$\rho$ =densidad del medio ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

d ó t (también llamada x)=espesor de la muestra.

$I_0$  e  $I$ = son la radiación incidente inicial y la radiación transmitida respectivamente.



## **CAPITULO 4. Catodoluminiscencia**

La catodoluminiscencia (CL) como se mencionó anteriormente es un tipo de luminiscencia caracterizado por la emisión de luz como consecuencia de la colisión de rayos catódicos con una pantalla que contiene un material fosforescente. Esta luz es del mismo tipo que la emitida por la fotoluminiscencia, electroluminiscencia y termoluminiscencia, es una luz emitida sin emisión de calor (luz fría).

### **Funcionamiento del equipo de catodoluminiscencia**

En décadas pasadas era común observar la emisión de luz desde la superficie interna del tubo de rayos catódicos de los televisores.

Actualmente la catodoluminiscencia se experimenta en la vida cotidiana, por ejemplo en el MET o en el osciloscopio.

Un proceso luminiscente muy importante es la catodoluminiscencia (luminiscencia emitida por una pantalla con un material luminiscente, al chocar los rayos catódicos con ella); este tipo de emisión es un caso particular de la luminiscencia en que la fuente de excitación son electrones de alta energía. Esta emisión luminiscente se produce por un cátodo que genera un haz de electrones de alta energía, que sirve de excitación al bombardear un material. La emisión Catodoluminiscente se produce sólo en el caso de que la estructura cristalina afectada presente algún tipo de defecto, entre los que cabe citar alguno de los siguientes: a) sin estequiometría, b) imperfecciones estructurales (desorden, destrucción por radiación, destrucción por impacto), c) impurezas sustitucionales o intersticiales que distorsionen la red cristalina. Es este tipo de materiales los cristales están impurificados con iones metálicos, que actuarán como zonas en que se absorbe de forma preferente la energía del haz de electrones. De este modo, estos iones metálicos se convierten en centros de luminiscencia que en este caso se les conoce como iones activadores.

La intensidad de la catodoluminiscencia es función de la densidad de corriente sobre la muestra y el voltaje (potencial de aceleración) de la corriente de sonda aplicada. [52] demostró que la intensidad de la catodoluminiscencia varía en función del haz de electrones aplicado (corriente electrónica) y del tipo de material donde incide el haz de electrones: a) la catodoluminiscencia aumenta de forma no lineal con la intensidad del haz de electrones, pero cuando se alcanza una determinada intensidad del haz de electrones (nivel de saturación), típica de cada material, deja de incrementar la intensidad de la catodoluminiscencia; b) el aumento de la intensidad por encima de este nivel provoca la disminución de la catodoluminiscencia (fase de inhibición) [52].

El equipo de Catodoluminiscencia se muestra en la Figura 21 Hay dos tipos de equipo de Catodoluminiscencia: de cátodo "frío" (10–20 keV) y de cátodo "caliente" (25–30 keV). En nuestro caso utilizamos el equipo de cátodo frío. La catodoluminiscencia trabaja normalmente a 10–20 keV y a 1–5 mA de corriente. Es preciso respetar las normas de trabajo para cada equipo, pues se corre el riesgo de que en condiciones extremas se generen rayos-X que pueden ser peligrosos para la salud de los investigadores [49].

## **Interacción la radiación con la materia**

Esta emisión de luz se genera cuando los átomos, excitados por electrones de alta energía regresan a su estado basal, este efecto es similar a la fluorescencia con radiación UV.

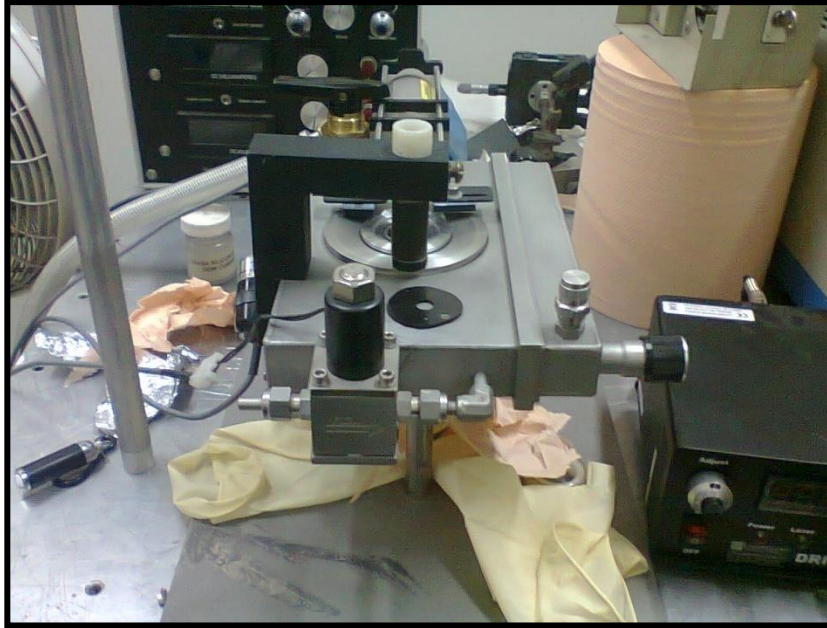


Figura 21. Fotografía del Equipo Catodoluminiscencia.

Los electrones rápidos pasan a través de un medio que interactúa con átomos cercanos a través de fuerzas de Coulomb. Un electrón con una energía cinética en el rango de 20 kV no es suficientemente energético para desplazar los núcleos de sus sitios de red. Más bien, se dispersa elásticamente a través del potencial nuclear apantallado por los electrones del medio. Sin embargo, un electrón suficientemente rápido al pasar cerca de un átomo puede impartir un pulso electromagnético a un electrón ligado y provocar que se ionice. La energía perdida de un electrón rápido es predominantemente por ionización de electrones de capas internas de los átomos [50].

En la siguiente figura se observa la señal de catodoluminiscencia al interactuar el haz de electrones con la muestra.

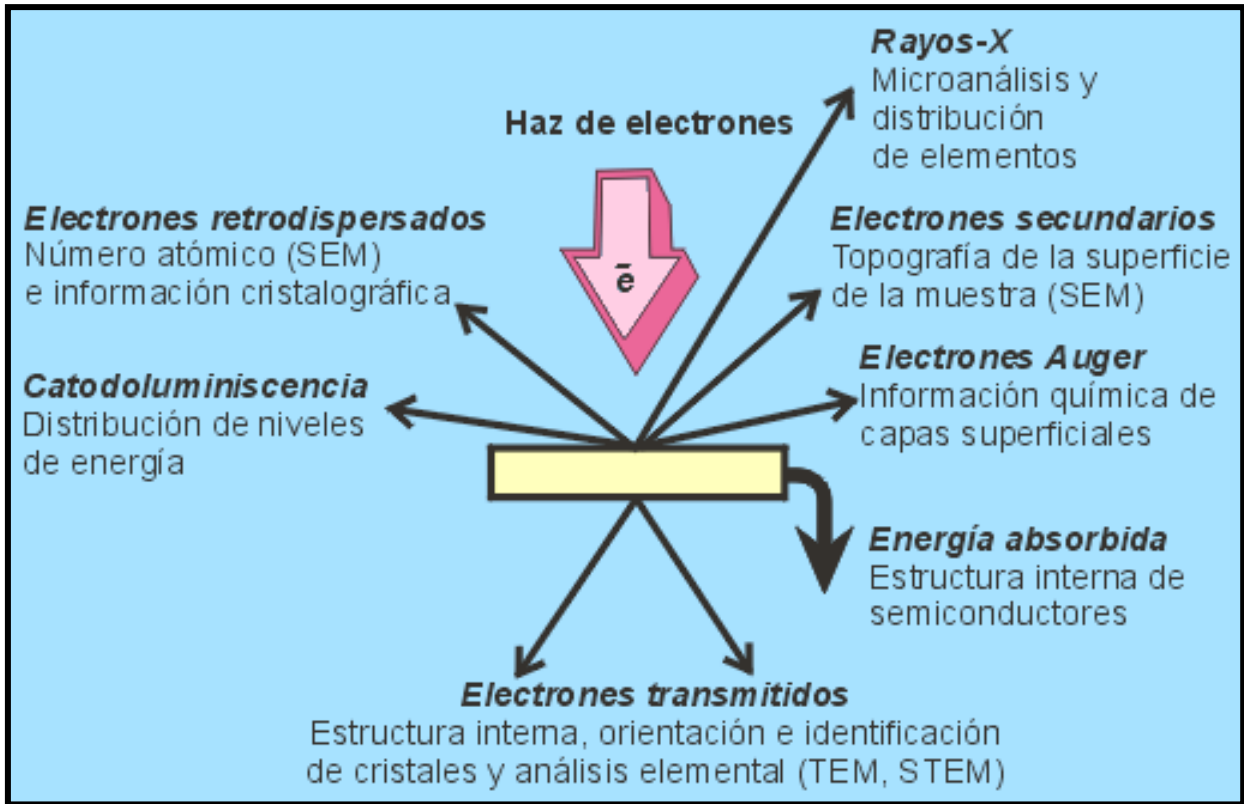


Figura 22. Señal de Catodoluminiscencia.

## Como analizar los resultados.

Los detectores de Cátodoluminiscencia recolectan la luz emitida por la muestra y analizan las longitudes de onda emitidas por la misma y muestran un espectro de la emisión de cátodoluminiscencia.

En este trabajo de tesis se caracterizaron óxidos, los cuales son estables, y por la tanto no hay mucho problema de evaporación a voltajes bajos.

En el caso del equipo utilizado que trabaja con cátodo frío no se requiere ningún tratamiento previo de la muestra [49].

## CAPITULO 5. Condiciones experimentales.

La técnica de RPU consiste básicamente en formar, mediante ultrasonido, un aerosol a partir de una solución precursora y transportarlo hasta un sustrato, previamente calentado, donde se realiza una reacción pirolítica con lo cual se obtiene un depósito sólido en forma de película sobre dicho sustrato. Los reactivos utilizados para los depósitos de las películas de  $\text{HfO}_2$ :  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  son:  $\text{HfCl}_4$  (alfa Aesar) 99 % de pureza,  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich Chemical Co.) 99.9% de pureza;  $\text{HfCl}_4$  (alfa Aesar) 99 % de pureza,  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich Chemical Co.) 99.99% de pureza. Las soluciones precursoras se preparan a partir de  $\text{HfCl}_4$  disuelto en agua desionizada a una molaridad de 0.05M. Las concentraciones de los iones activadores ( $C_{\text{Er}^{3+}}$ ) del precursor de erbio fueron 0, 3, 5 y 10 en porcentajes atómicos (a/o); las concentraciones de los iones activadores ( $C_{\text{Eu}^{3+}}$ ) del precursor de europio fueron 0, 5, 10, 15 y 20 (a/o), y para el terbio ( $C_{\text{Tb}^{3+}}$ ) fueron: 0, 2, 5, 10, 20 y 40 (a/o), con respecto al contenido de  $\text{HfCl}_4$ . Los sustratos fueron piezas de vidrio Corning 7059 (1.0 cm X 1.5 cm). Las temperaturas de depósito ( $T_s$ ) fueron de 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C y 600 °C para las películas dopadas con Er; el tiempo de depósito fue de 5 minutos. Las temperaturas de depósito ( $T_s$ ) variaron entre 300 °C y 600 °C en pasos de 50° C para las películas dopadas con Eu y entre 300 °C y 550 °C en pasos de 50° C para aquellas activadas con Tb. El tiempo de depósito fue de 5 minutos (Eu) y 5 minutos (Tb), el flujo de gas de arrastre (aire seco filtrado) fue 10 litros por minuto. Las medidas de Cátodoluminiscencia (CL) se efectuaron dentro de una cámara de acero inoxidable al vacío que tiene como fuente de electrones un cañón de cátodo frío (Luminoscope, modelo ELM-2 MCA, RELION Co.). Las muestras bajo estudio se posicionaron dentro de la cámara con una presión interna de  $10^{-2}$  Torr. El haz de electrones es deflectado a un ángulo de 90-grados para incidir sobre la muestra en una dirección normal a su superficie. La luz emitida por la muestra es llevada, por un conjunto de fibras ópticas hasta un espectrofluorímetro SPEX FluoroMax-P; donde se procesan las señales luminosas y son presentadas en forma de una gráfica de intensidad de la radiación contra la longitud de onda en la pantalla de una PC. Todos los espectros de CL se obtuvieron a temperatura ambiente. La estructura cristalina se determinó con difracción de rayos-X (DRX) en un difractor marca SIEMENS D-5000 ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ,  $\text{CuK}\alpha$ ). La composición química fue medida mediante EDS instalada en un MEB marca Cambridge-

Leica modelo Stereoscan 440 equipado con un detector de rayos X Pentatet Oxford modelo XPI-138-10. Las imágenes de la morfología superficial de las películas bajo estudio se obtuvieron por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB ) mediante el microscopio arriba mencionado. El tamaño y la forma de las partículas constituyentes de las películas fueron obtenidas mediante un (MET) JEOL-JEM 1010.



## CAPITULO 6. Resultados y discusión

### 6.1.- Resultados para las películas de HfO<sub>2</sub> impurificadas con Er

La figura 23 muestra los resultados de DRX efectuados sobre las películas de HfO<sub>2</sub> dopadas depositadas a temperaturas de substratos de 400, 450, 500, 550, y 600 °C. Aquellas depositadas a 400 y 450 °C tienen cristalinidad pobre de modo que pueden considerarse como amorfas o nanocristalinas; al aumentar la temperatura de síntesis, los difractogramas presentan bandas que corresponden a la fase monoclinica del óxido de hafnio policristalino (con referencia a la tarjeta JCPDS 431017). La presencia de picos de difracción más intensos, a medida que se incrementa la temperatura de depósito, indica un incremento en el tamaño de los cristalitos constituyentes de las películas, lo cual se observa al obtener picos de difracción, además, más angostos. También es posible apreciar que el pico más intenso corresponde a la orientación (-111) situado aproximadamente en  $2\theta = 28.353^\circ$ . Mediante la aplicación de la fórmula de Scherrer [41, 42], se estimó el tamaño de los cristalitos constituyentes de las películas depositadas, en este caso se consideró el pico más intenso con la orientación (-111) de la película depositada a 600 °C. El cálculo muestra que el tamaño de los cristalitos es de 13 nm.

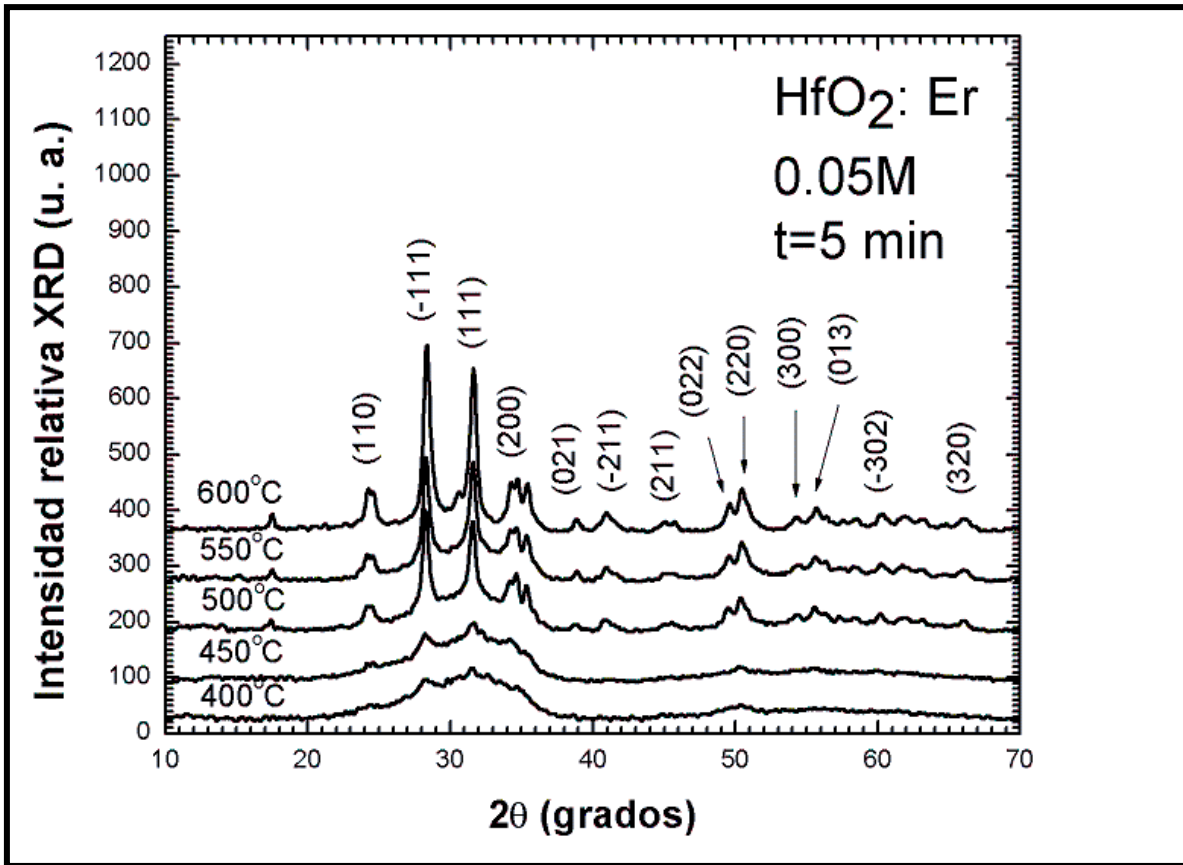


Figura 23. Difractogramas de XRD para películas de HfO<sub>2</sub>:Er depositadas a temperaturas de sustratos de 400, 450, 500, 550, y 600 °C.

Cálculo del tamaño de los cristalitas con la formula de Scherrer.

Formula de Scherrer:  $D = (K\lambda) / (\beta \cos\theta)$  donde  $K=0.94$  por la tanto la formula de Scherrer nos queda:  $D = (0.94\lambda) / (\beta \cos\theta)$ , a veces a  $\beta$  se le llama  $W_{eff}$ .

Donde:

$D$ =tamaño del cristal

$\lambda$ =longitud de onda de los rayos X y es igual a 1.540598 Å

$\theta$ =Es el ángulo de Bragg del pico de máxima intensidad.

$\beta$  ó  $W_{eff}$ =Es el ancho medido a la mitad del pico de máxima intensidad de las líneas del patrón de DRX.

Del patrón de difracción tenemos los siguientes datos

$$\theta=14.1765^\circ$$

$$\beta \text{ ó } W_{\text{eff}}=0.6715523=0.0117207987\text{radianes}$$

Sustituyendo en la formula de Scherrer obtenemos el tamaño de los cristalitos.

$$D=(0.94*1.5406 \times 10^{-10}\text{m})/(0.0117207987*\cos 14.1765^\circ)$$

Se obtiene un diámetro de los cristalitos.

$$D \approx 13 \text{ nm aproximadamente.}$$

Los resultados de las mediciones de la composición elemental de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Er}^{3+}$  efectuadas por EDS, se presentan en las tablas 1 y 2. La tabla 1 resume los porcentajes atómicos relativos de oxígeno, hafnio, erbio y cloro contenidos en las películas, como función de la concentración del ion activador de la luminiscencia ( $\text{Er}^{3+}$ ), en las soluciones de partida, para muestras depositadas a  $600^\circ\text{C}$ . En este caso, es posible observar que el contenido relativo de oxígeno prácticamente se mantiene constante; el contenido de hafnio se mantiene aproximadamente constante, el contenido de erbio claramente aumenta y el cloro crece, lo que parece natural al aumentar el contenido de  $\text{ErCl}_3$  en las soluciones iniciales y este hecho podría indicar que los iones de  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Cl}^{1-}$  substituyen a los iones de  $\text{Hf}^{4+}$  en la red del  $\text{HfO}_2$ .

$C_{\text{Er}}$ (% at.)	Oxígeno	Hafnio	Erbio	Cloro
0	66.2	32.6	0.0	1.2
1	69.79	28.74	0.15	1.32
3	69.40	28.21	0.98	1.41
5	70.25	26.29	1.43	2.03
10	67.48	26.83	3.02	2.67

Tabla 1. Porcentajes atómicos de Oxígeno, Hafnio, Erbilio y Cloro presentes en películas de  $\text{HfO}_2:\text{Er}$ , medidos por EDS, depositadas a diferentes concentraciones de Er en la solución inicial. En este caso,  $T_s = 600^\circ\text{C}$ .

La tabla 2 muestra resultados similares a aquellos presentados en la tabla anterior, pero ahora como función de las temperaturas de sustrato, manteniendo constante la concentración del activador ( $\text{ErCl}_3$ , 3 % at.) en las soluciones de partida. Aquí se observa que el contenido relativo de oxígeno tiene un ligero aumento y el de hafnio se mantiene constante, mientras que el contenido relativo de erbio se mantiene aproximadamente constante y el de cloro disminuye a medida que las temperaturas de sustrato se incrementan. Con el aumento de las temperaturas de sustrato, existe una mayor energía térmica superficial lo que propicia una mejor cristalización del material depositado (como lo corroboran los resultados de DRX) y esto impide la incorporación de erbio y cloro en las mismas proporciones que a temperaturas menores; ya que para mayores temperaturas de sustrato se facilita una mayor disociación y evaporación de especies relacionadas con las moléculas de  $\text{ErCl}_3$ . Lo anterior explica también la disminución de las cantidades de Er incorporadas en el material final, respecto de las cantidades del mismo incorporadas en las soluciones de partida. Por ejemplo, si en la solución inicial se introdujo un 3 % at. de  $\text{ErCl}_3$ , en el material ya procesado el contenido de éste es sólo del 0.98 % at., como puede verse en las tablas antes descritas.

Ts (°C)	Oxígeno	Hafnio	Erbio	Cloro
400	66.65	27.45	0.96	4.94
450	67.67	28.21	0.86	3.26
500	68.82	27.62	0.88	2.68
550	70.04	27.00	0.91	2.05
600	69.40	28.21	0.98	1.41

Tabla 2. Porcentajes atómicos de Oxígeno, Hafnio, Erblio y Cloro presentes en películas de  $\text{HfO}_2:\text{Er}$ , medidos por EDS, depositadas a diferentes temperaturas de sustratos. En este caso,  $C_{\text{Er}^{3+}} = 3\%$  at.

En las figura 24 a 28 se presentan las micrografías de la morfología superficial de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Er}$ , obtenidas por MEB . Se presentan imágenes de muestras depositadas a 400, 450, 500, 550 y 600 °C, además de una vista en sección transversal de la muestra depositada a 600 °C.

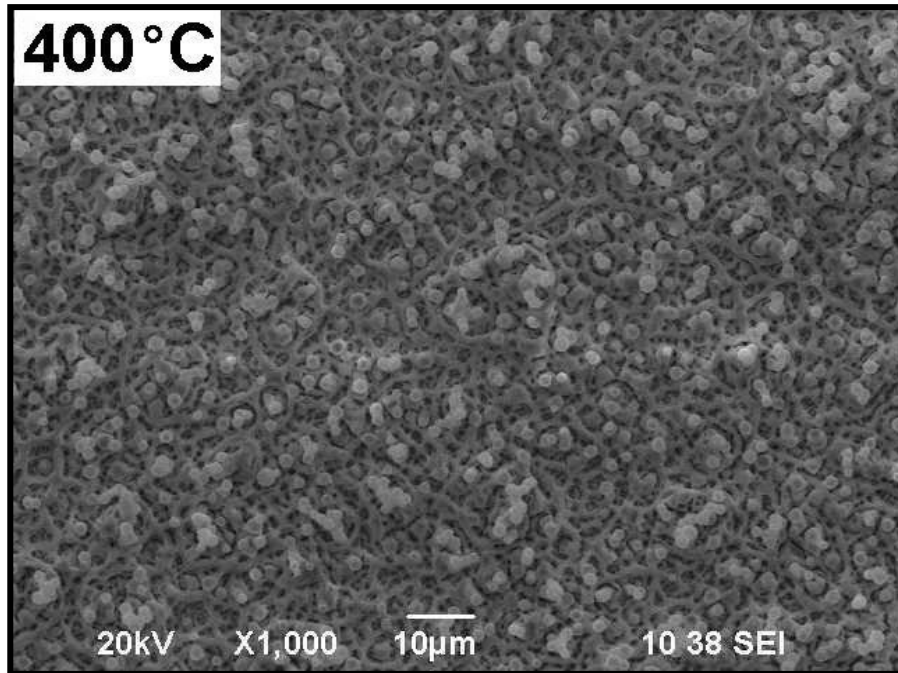


Figura 24. Micrografía obtenida por MEB , sobre la morfología superficial de una película de HfO<sub>2</sub>: Er (3 at %) depositada a temperatura de sustrato de 400 °C.

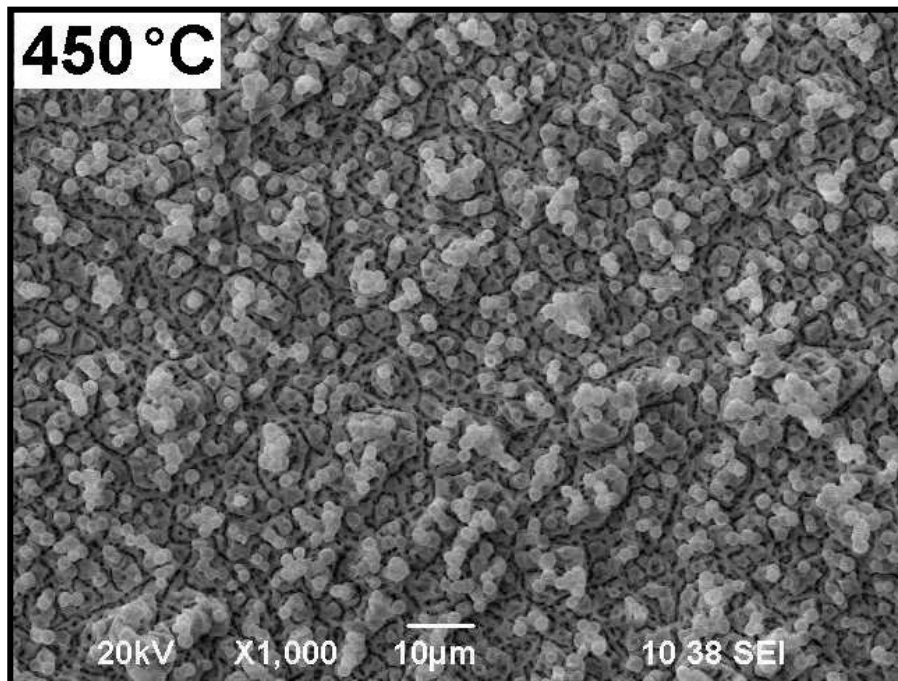


Figura 25. Micrografía obtenida por MEB , sobre la morfología superficial de una película de HfO<sub>2</sub>: Er (3 at %) depositada a temperatura de sustrato de 450 °C.

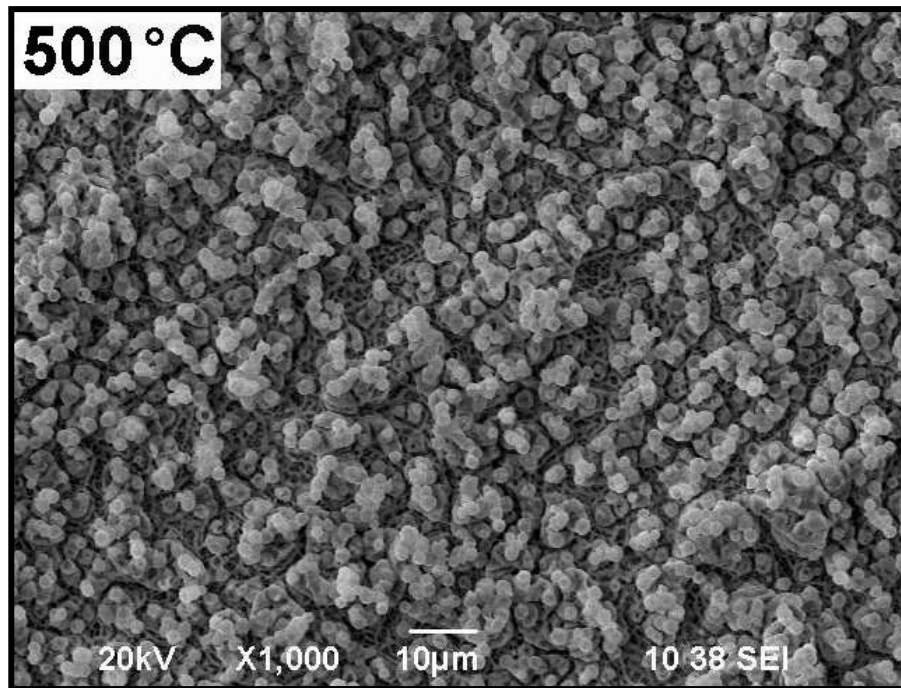


Figura 26. Micrografía obtenida por MEB , sobre la morfología superficial de una película de HfO<sub>2</sub>: Er (3 at %) depositada a temperatura de sustrato de 500 °C.

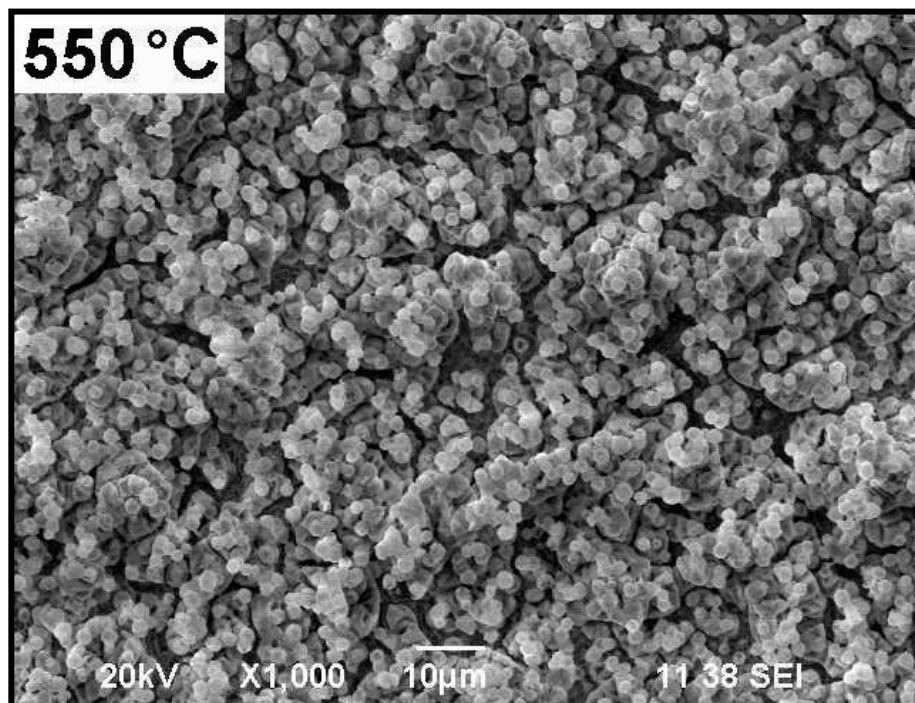


Figura 27. Micrografía obtenida por MEB , sobre la morfología superficial de una película de HfO<sub>2</sub>: Er (3 at %) depositada a temperatura de sustrato de 550 °C.

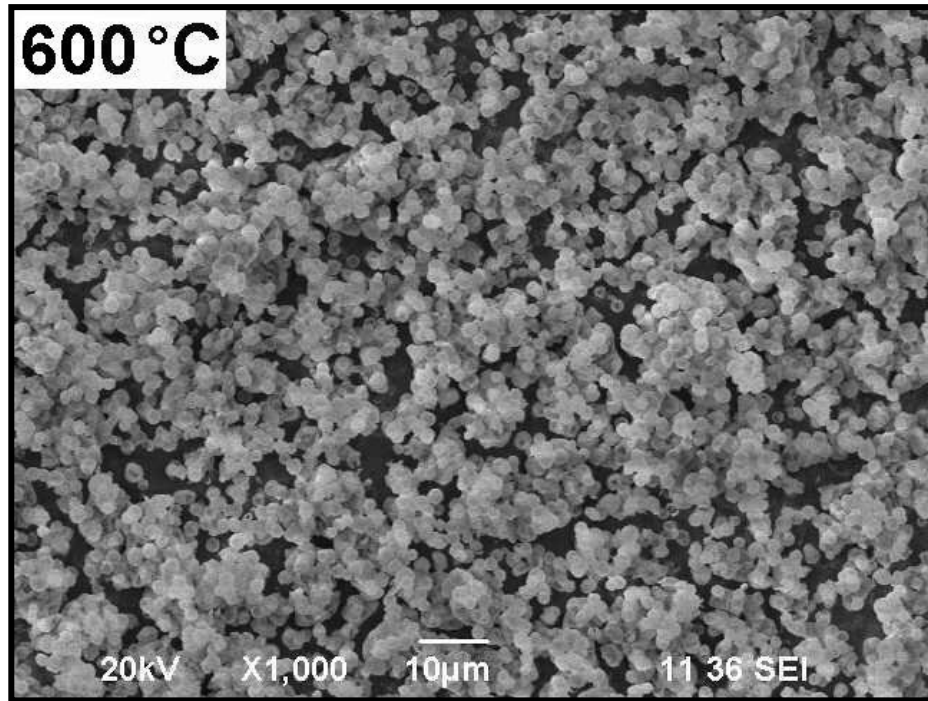


Figura 28. Micrografía obtenida por MEB , sobre la morfología superficial de una película de HfO<sub>2</sub>: Er (3 at %) depositada a temperatura de sustrato de 600 °C.

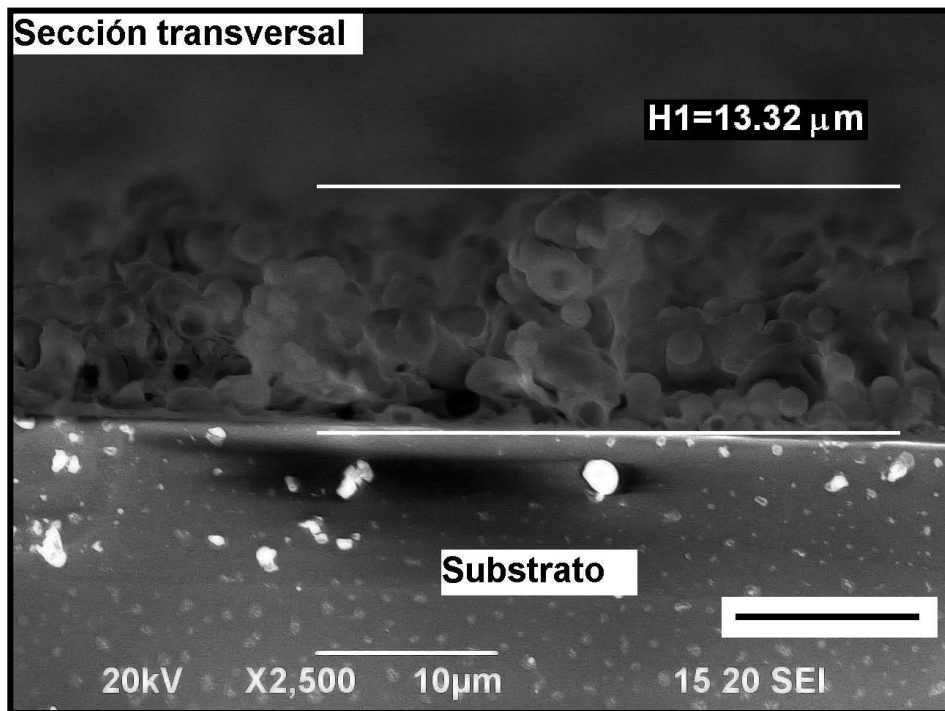




Figura 29. Micrografía de la sección transversal de una película depositada a 600 °C; en este caso, la barra negra mostrada en la imagen representa 10  $\mu\text{m}$ .

Aquí es posible observar superficies rugosas y continuas. En términos generales, se observa que la morfología de las películas depende de las temperaturas de sustrato. Las películas depositadas a 400 °C presentan superficies rugosas, porosas y con la presencia de grietas; presumiblemente, en este caso, la energía térmica del sustrato no es suficiente para procesar completamente al material y formar superficies cerradas y compactas. Además, de acuerdo con los resultados de XRD, en este caso el material depositado es no-cristalino. Las películas depositadas a 450 °C presentan superficies con menos poros y aparentemente más compactas con la aparición de algunas partículas de forma esférica, aunque aún aparecen algunas grietas. A medida que se incrementa la temperatura hasta 550 °C se observan superficies más cerradas, con una mayor cobertura del sustrato y con partículas esféricas de mayor tamaño. Probablemente, esas características se obtengan debido a que a mayores temperaturas de sustrato las especies precursoras adquieran una mayor energía cinética superficial lo que permite una más completa reacción pirolítica y una mayor cristalización. Las superficies de las muestras depositadas a 600 °C presentan una morfología superficial formada por una gran cantidad de partículas esferoides crecidas en forma de racimos y sin lograr una completa cobertura del sustrato. Es característico de los materiales crecidos por la técnica de RPU (cuando se usan precursores inorgánicos) que a temperaturas de sustrato del orden de 600 °C y mayores la reacción pirolítica (evaporación de los solventes y formación del óxido) se realiza en la fase de vapor en las proximidades del sustrato dando origen a materiales en forma de polvos más que a películas. Estos polvos caen ya procesados sobre el sustrato y en general tienen poca adherencia a él. Lo anteriormente referido es válido sólo si las gotitas del aerosol son todas del mismo tamaño, pero como en la realidad se tiene que el aerosol está formado por una gran cantidad de tamaños de gotas, el proceso antes referido (formación de polvos) se realiza sólo en forma parcial. De esta manera, en las muestras preparadas a 600 °C se observan zonas del sustrato sin cubrir aunque el material tiene aún buena adherencia al mismo. Finalmente, se muestra una imagen en la figura 29 de la sección transversal de la película depositada a 600 °C, donde es posible observar un crecimiento nodular más que

columnar y además corroborar que el espesor de la misma (es de aproximadamente 13  $\mu\text{m}$ ). Se nota también, que la película es prácticamente uniforme en su espesor.

Como pudo observarse de las micrografías de las películas depositadas a varias temperaturas de sustrato, en todos los casos se tienen morfologías con una gran área superficial lo cual es muy ventajoso para algunas aplicaciones.

E las figuras 30 y 31 se muestran los espectros de la intensidad de emisión CL en función de la longitud de onda, para películas de  $\text{HfO}_2:\text{Er}^{3+}$  crecidas a  $600^\circ\text{C}$  y con impurificación de 3 a/o que son en las que se obtuvo en general el mejor rendimiento luminiscente; medidos excitando con el haz de electrones con voltajes de aceleración desde 4 kV hasta 12 kV y de 14 kV hasta 20 kV respectivamente. Los espectros medidos excitando con el haz de electrones con voltajes de aceleración desde 4 kV hasta 20 kV se pusieron en dos gráficas separadas para una mejor visualización, porque ponerlas juntas sería confuso.

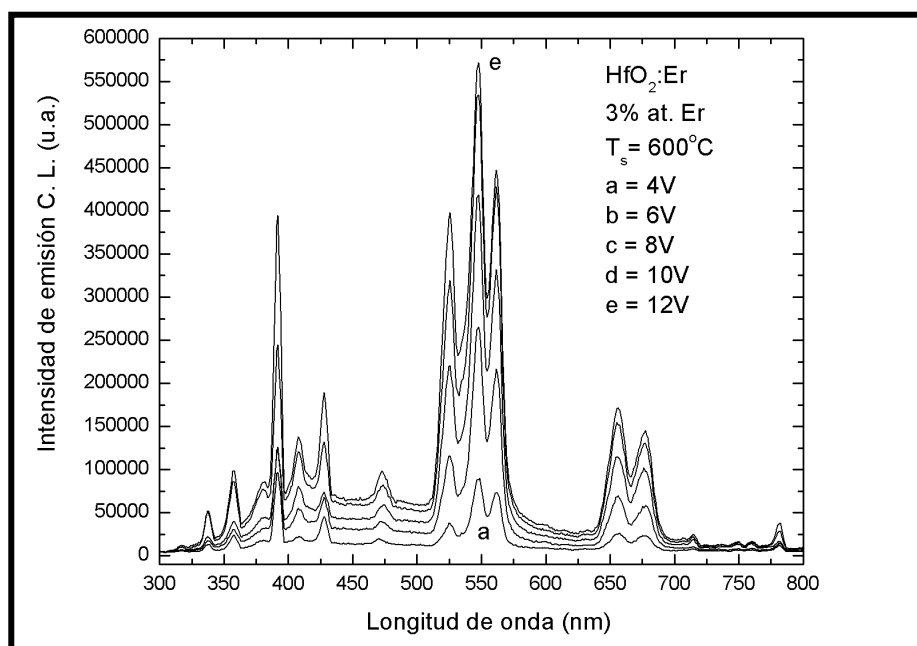


Figura 30. Espectros de emisión CL de películas de  $\text{HfO}_2:\text{Er}^{3+}$  en función de la longitud de onda con variaciones en el voltaje acelerador de los electrones excitantes. Las películas fueron depositadas a  $600^\circ\text{C}$  y la concentración de los iones activadores de la luminiscencia fue de 3 a/o.

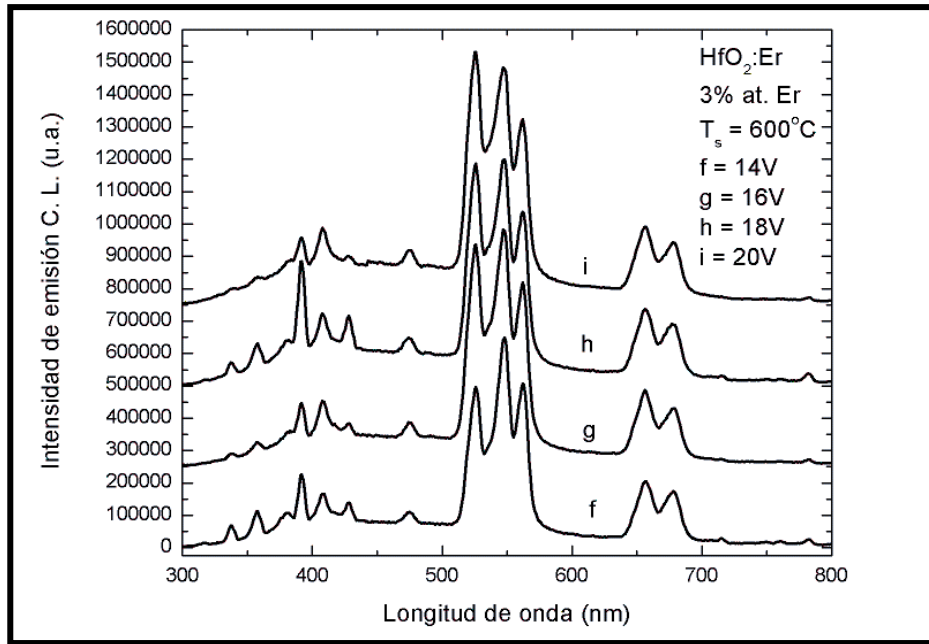


Figura 31. Espectros de emisión CL de películas de  $\text{HfO}_2:\text{Er}^{3+}$  en función de la longitud de onda con variaciones en el voltaje acelerador de los electrones excitantes. Las películas fueron depositadas a  $600^\circ\text{C}$  y la concentración de los iones activadores de la luminiscencia fue de 3 a/o.

En la figura 31 se observa un fenómeno interesante en las tres líneas de emisión centrales más intensas, comparándolas con la figura 30 sufren una variación en la intensidad de emisión mientras se aumenta el voltaje de aceleración de los electrones; la línea de emisión del centro que normalmente es la más intensa decae en intensidad hasta llegar a tener una intensidad intermedia; mientras que la línea de emisión de la izquierda (la de menor longitud de onda) que originalmente era la de menor intensidad aumenta convirtiéndose en la de mayor intensidad; mientras que la línea de emisión a la derecha (la de mayor longitud de onda) la cual tenía una intensidad intermedia decae hasta llegar a tener la intensidad más baja; es decir ahora las intensidades se invierten. Este fenómeno posiblemente se explique de la siguiente forma:

1.- Cuando el haz de electrones tiene una alta energía cinética (alto voltaje acelerador de los electrones excitantes), la mayoría de los electrones penetra y excita a los electrones de los niveles internos de energía del átomo, los cuales son electrones de mayor energía

2- Por otro lado, parte de estos mismos electrones, que son la minoría, excita a los electrones de los niveles de energía externos del átomo, los cuales, son electrones de menor energía.

3.- Al desexcitarse los electrones de los niveles internos de energía del átomo, al ser estos electrones la mayoría, se emite la mayor cantidad de fotones, los cuales son de alta energía.

4.- Mientras que, al desexcitarse los electrones de los niveles externos de energía del átomo, al ser estos electrones la minoría, se emite la menor cantidad de fotones, los cuales son de baja energía.

5.- Finalmente, cuando se obtiene la mayor cantidad de fotones, los cuales son fotones de menor  $\lambda$ , se observa la mayor intensidad cátodoluminiscente en la gráfica de la figura 31 (parte izquierda de la señal CL, inciso “i” a 20V).

6.- Por otro lado, cuando se obtiene la menor cantidad de fotones, los cuales son fotones de mayor  $\lambda$ , se observa la menor intensidad cátodoluminiscente en la gráfica de la figura 31 (parte derecha de la señal CL, inciso “i” a 20V).

La muestra analizada, en este caso, fue la depositada a 600 °C y la concentración del dopante en la solución de partida fue de 3 a/o, los espectros obtenidos consisten de siete bandas principales típicas de los iones de erbio trivalente centradas en 409, 475, 526, 548, 562, [657-679] y 783 nm, los cuales son asignados a las transiciones  $^2H_{9/2}(^2G_{9/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ , [ $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ],  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^2H_{9/2}(^2G_{9/2}) \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^2P_{3/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ , respectivamente; de las transiciones anteriores pueden observarse dos tipos particulares de transición, el caso en que se tienen dos transiciones y una línea de emisión como son las transiciones  $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  que tienen una sola línea de emisión 526 nm, en esta situación lo que sucede es un desdoblamiento de las bandas de emisión y se tienen varias transiciones dependiendo de cuantos desdoblamientos sucedan; el otro caso es cuando una transición tiene dos líneas de emisión como es la transición  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  en que se tienen dos líneas de emisión 657 nm y 679 nm, aquí lo que sucede es un acoplamiento del ion activador con la red y la emisión se compone de varias líneas de emisión dependiendo de la vibración del ion activador al acoplarse con la red; [45]. Puede observarse que a medida que aumenta el voltaje de aceleración de los electrones excitantes también lo hace la intensidad de la

emisión CL. En este caso, a medida que aumenta el voltaje de aceleración de los electrones éstos tienen una mayor energía y como consecuencia tienen una mayor penetración dentro de la película con lo que se excita un mayor volumen del material y en consecuencia también un mayor número de centros luminiscentes lo que provoca una mayor intensidad de la emisión CL. Para voltajes mayores a 20 kV se observa un daño físico visible en la película y una disminución de la intensidad CL, por esa razón no se usaron voltajes mayores a 20 kV.

En la figura 32 se presentan los espectros de la intensidad de emisión CL en función de la longitud de onda, para películas de  $\text{HfO}_2:\text{Er}^{3+}$ , con variaciones en la concentración del ion activador de la luminiscencia (Er). La muestra, en este caso, es la depositada con una  $T_s = 600\text{ }^\circ\text{C}$  y activada con un voltaje de aceleración de los electrones incidentes de 12 kV. Aquí también se observan las bandas típicas del ion de  $\text{Er}^{3+}$  trivalente. Como es evidente la mayor intensidad de la emisión CL se logra cuando la concentración del activador es de 3 a/o en la solución inicial. Para valores mayores de la concentración del activador se observa una inhibición de la intensidad luminiscente por efecto de una concentración excesiva de los activadores (concentration quenching effect). Al incorporarse, en la red de  $\text{HfO}_2$ , una cierta cantidad de iones de  $\text{Er}^{3+}$ , se observa una determinada intensidad de la emisión, a medida que se incrementa el número de activadores, la intensidad de la emisión se incrementa. Pero existe un límite para la incorporación activa de dichos activadores ya que cuando se supera cierta cantidad de ellos (valor óptimo) sus posiciones son tan cercanas unas de otras que se efectúa una transferencia múltiple de la energía de excitación, la cual en conjunto puede perderse en un sumidero de energía (energy sink) o defecto estructural de la red huésped y disiparse en forma no radiativa (fonones, vibraciones de la red), en vez de hacerlo vía fotones, lo que provoca que la intensidad de la CL disminuya para concentraciones de los iones de  $\text{Er}^{3+}$  por encima de la óptima [38].

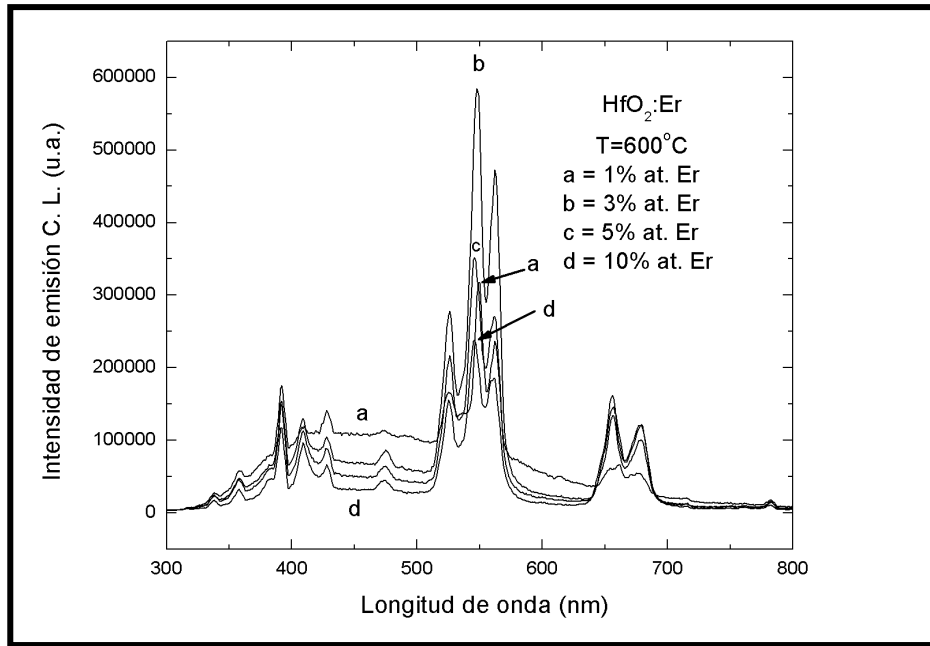


Figura 32. Espectros de emisión CL de películas de  $\text{HfO}_2:\text{Er}^{3+}$  en función de la longitud de onda con variaciones en la concentración de los iones activadores de la luminiscencia. Las películas fueron depositadas a  $600^\circ\text{C}$  y con un voltaje acelerador de los electrones excitantes de 12 kV.

En la figura 33 se exhiben los espectros de CL en función de la longitud de onda, de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Er}^{3+}$  con variaciones en los valores de las temperaturas de substratos. En este caso, la concentración del activador de la luminiscencia fue de 3 a/o de  $\text{EuCl}_3$  en la solución de partida y activadas con un voltaje de aceleración de los electrones excitantes de 12 kV. Nuevamente los espectros de CL presentan siete picos centrados en 409, 475, 526, 548, 562, [657-679] y 783 nm, los cuales corresponden a la emisiones típicas del ion  $\text{Er}^{3+}$ . Como puede verse, la intensidad de la emisión CL se incrementa a medida que lo hace la temperatura de substratos. Como se observó, a partir de los resultados de XRD, a medida que aumenta la temperatura de substratos se logra una mejor cristalización del material depositado. Entre más cristalina es la muestra hay una mejor distribución espacial de las impurezas, y eso las mantiene a determinadas distancias de manera que no hay interacción entre ellas, y por lo tanto, no hay transferencia de energía entre ellas y no hay inhibición, también se aprecia una disminución del contenido de cloro incorporado en las películas. Las observaciones anteriores son probablemente responsables del comportamiento para la emisión CL; ambos efectos producirían una mejor incorporación y distribución de los iones

activadores de la luminiscencia dando como resultado un incremento en la intensidad de las emisiones de la CL. Todo indica que entre mayor es la temperatura de depósito, también mayor es la intensidad de la emisión CL; por limitaciones técnicas del proceso empleado, en este caso no fue posible depositar películas a mayores temperaturas y así determinar si existe una temperatura para la cual se observe una inhibición de la emisión de luz.

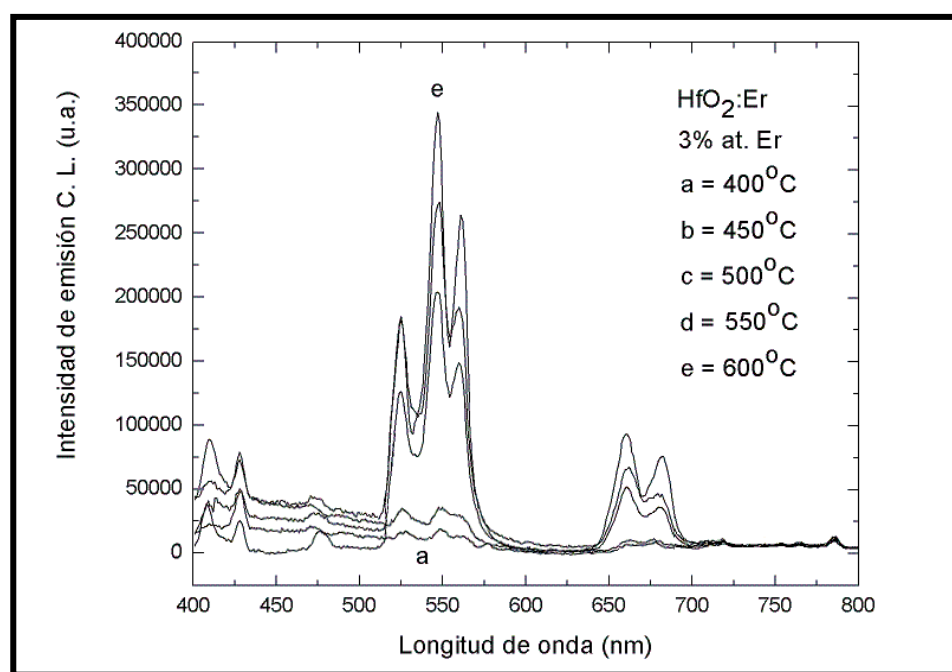


Figura 33. Espectros de emisión CL de películas de HfO<sub>2</sub>: Er<sup>3+</sup> (3 a/o) en función de la longitud de onda variando la temperatura de síntesis; con un voltaje acelerador de los electrones excitantes de 12 kV.

## 6.2.- Resultados del análisis elemental (medidas por EDS) para las películas de HfO<sub>2</sub> impurificadas con Eu y Tb

La figura 34 muestra los resultados de DRX efectuados sobre las películas sin dopar de HfO<sub>2</sub> y depositadas a temperaturas de substratos de 300, 350, 400, 500 y 600 °C. Aquellas depositadas a 300 y 350 °C tienen cristalinidad pobre de modo que pueden considerarse amorfas o nanocristalinas; al aumentar la temperatura de síntesis, los difractogramas



presentan bandas que corresponden a la fase monoclinica del óxido de hafnio policristalino (con referencia a la tarjeta JCPDS 431017). La presencia de picos de difracción más intensos, a medida que se incrementa la temperatura de depósito, indica un incremento en el tamaño de los cristalitas constituyentes de las películas, lo cual se observa al obtener picos de difracción, además, más angostos. También es posible apreciar que el pico más intenso corresponde a la orientación (-111) situado aproximadamente en  $2\theta = 28^\circ$ . Hay un pico pequeño aproximadamente a  $2\theta = 30.5^\circ$  entre los picos situados en las orientaciones (-111) y (111) que empieza a aparecer a  $500^\circ\text{C}$  y se intensifica a  $600^\circ\text{C}$ , este pico pertenece a la fase tetragonal u ortorrómbica y aparece en el óxido de hafnio formándose una mezcla de fases. Mediante la aplicación de la fórmula de Scherrer [43, 44], se estimó el tamaño de los cristalitas constituyentes de las películas depositadas, en este caso se consideró el pico más intenso con la orientación (-111) de la película depositada a  $600^\circ\text{C}$ . El cálculo muestra que el tamaño de los cristalitas es de 20 nm.

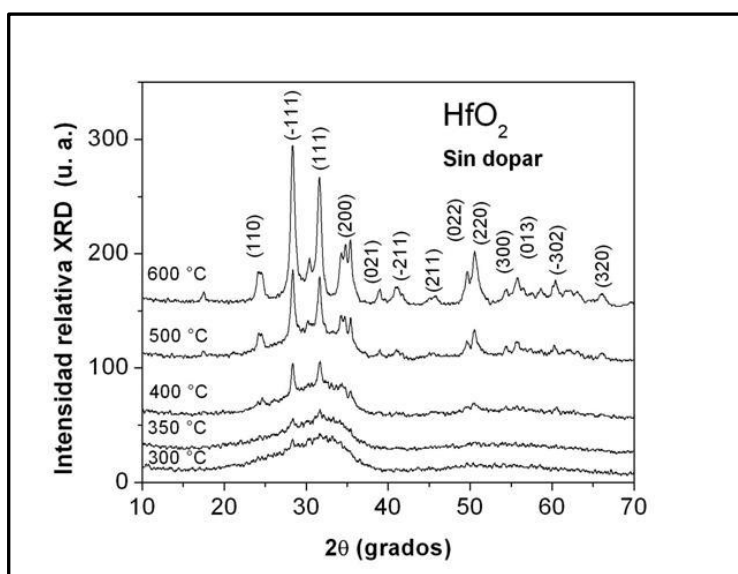


Figura 34. Difractogramas de XRD para películas de  $\text{HfO}_2$  depositadas a temperaturas de sustratos de 300, 350, 400, 500 y  $600^\circ\text{C}$ .

Los resultados de las mediciones de la composición elemental de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  efectuadas por EDS, se presentan en las tablas 3 y 4. La tabla 3 resume los porcentajes atómicos relativos de oxígeno, hafnio, europio y cloro contenidos en las películas, como

función de la concentración del ion activador de la luminiscencia ( $\text{Eu}^{3+}$ ), en las soluciones de partida, para muestras depositadas a 600 °C.

$C_{\text{Eu}}$ (a/o)	Oxígeno	Hafnio	Europio	Cloro
0	66.7	32.9	0.0	0.4
5	67.0	29.7	0.8	2.5
10	67.3	27.6	1.8	3.3
15	67.9	25.3	3.2	3.6
20	68.1	23.5	3.9	4.5

Tabla 3. Porcentajes atómicos de Oxígeno, Hafnio, Europio y Cloro presentes en películas de  $\text{HfO}_2$ : Eu, medidos por EDS, depositadas a diferentes concentraciones de Eu en la solución inicial. En este caso,  $T_s = 600$  °C.

En este caso, es posible observar que el contenido relativo de oxígeno prácticamente se mantiene constante; el contenido de hafnio disminuye y los contenidos de europio y cloro claramente aumentan, lo que parece natural al aumentar el contenido de  $\text{EuCl}_3$  en las soluciones iniciales y este hecho podría indicar que los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Cl}^{-}$  substituyen a los iones de  $\text{Hf}^{4+}$  en la red del  $\text{HfO}_2$ .

$T_s$ (°C)	Oxígeno	Hafnio	Europio	Cloro
300	68.9	23.5	3.4	5.7
350	68.3	23.7	3.0	5.0
400	68.0	25.0	2.7	4.3
450	67.7	26.0	2.3	4.0
500	67.8	26.5	2.0	3.7
550	67.6	27.1	1.9	3.4
600	67.3	27.6	1.8	3.3

Tabla 4. Porcentajes atómicos de Oxígeno, Hafnio, Europio y Cloro presentes en películas de  $\text{HfO}_2$ : Eu, medidos por EDS, depositadas a diferentes temperaturas de substratos. En este caso,  $C_{\text{Eu}} = 10$  % at.

La tabla 4 muestra resultados similares a aquellos presentados en la tabla 3, pero ahora como función de las temperaturas de sustrato, manteniendo constante la concentración del activador ( $\text{EuCl}_3$ , 10 a/o) en las soluciones iniciales debido a que a esa concentración se obtiene la emisión luminiscente más intensa. Aquí se observa que el contenido relativo de oxígeno también se mantiene prácticamente constante y el de hafnio aumenta, mientras que los contenidos relativos de europio y cloro disminuyen a medida que las temperaturas de sustrato se incrementan. Con el aumento de las temperaturas de sustrato, existe una mayor energía térmica superficial lo que propicia una mejor cristalización del material depositado (como lo corroboran los resultados de difracción de rayos-X) y esto impide la incorporación de europio y cloro en las mismas proporciones que a temperaturas menores; ya que para mayores temperaturas de sustrato se facilita una mayor disociación y evaporación de especies relacionadas con las moléculas de  $\text{EuCl}_3$ . Lo anterior explica también la disminución de las cantidades de Eu incorporadas en el material final, respecto de las cantidades del mismo incorporadas en las soluciones de partida. Por ejemplo, si en la solución inicial se introdujo un 10 a/o de  $\text{EuCl}_3$ , en el material ya procesado el contenido de éste es sólo del 1.8 a/o, como puede verse en las tablas antes descritas.

$C_{\text{Tb}}$ (%)	Oxígeno	Hafnio	Terbio	Cloro
0	66.74	32.62	0.00	0.64
2	68.70	29.57	0.53	1.20
5	68.03	29.30	0.95	1.72
10	67.13	27.01	2.53	3.33
20	67.90	24.46	3.63	4.01
40	68.13	21.84	4.90	5.13

**Tabla 5.** Porcentajes atómicos de Oxígeno, Hafnio, Terbio y Cloro presentes en películas de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}$ , medidos por EDS, depositadas con diferentes concentraciones de Tb en la solución inicial. En este caso,  $T_s = 550\text{ }^\circ\text{C}$ .

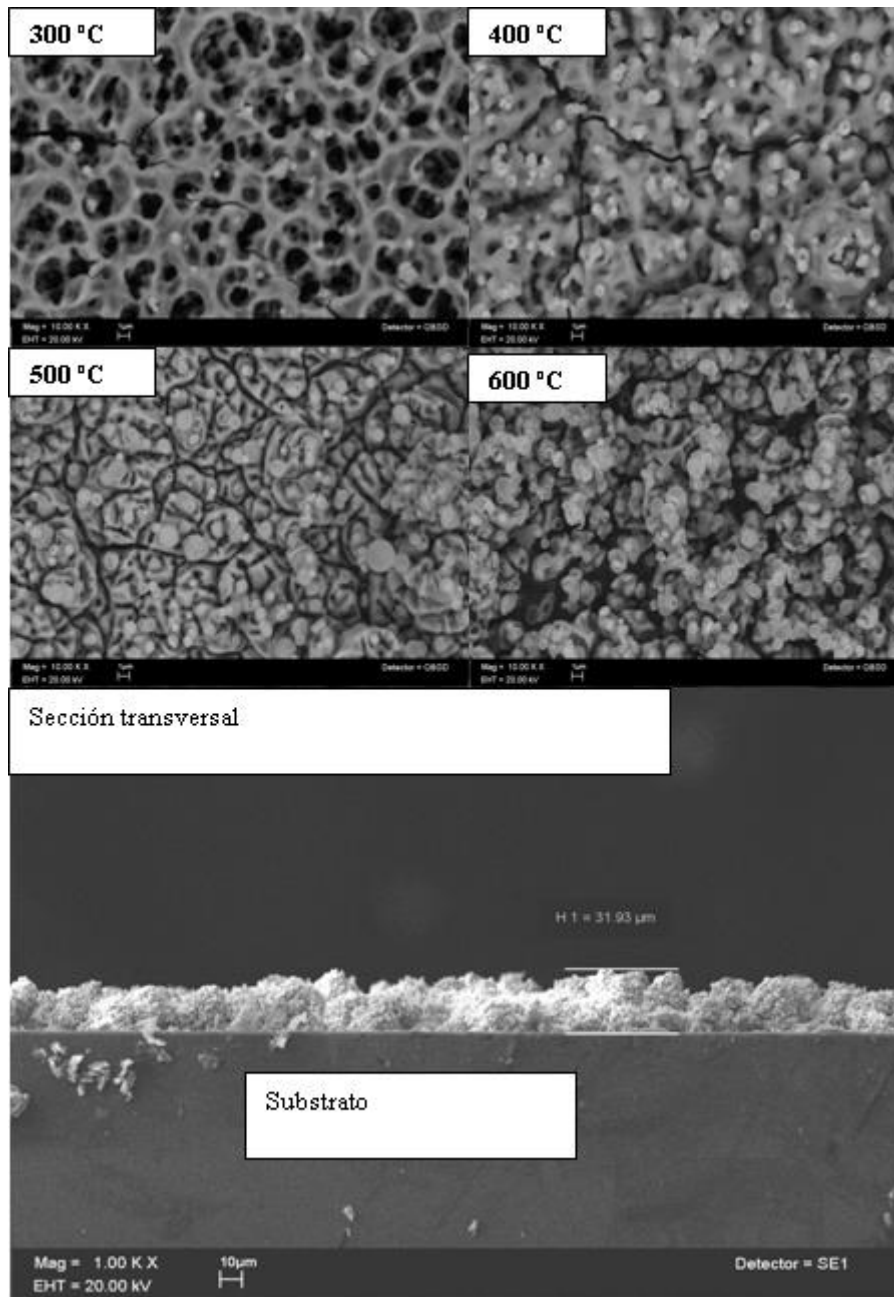
En el caso de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$  los resultados de las mediciones de la composición elemental se presentan en las tablas 5 y 6. Los resultados son muy semejantes a aquellos de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ .

Ts (°C)	Oxígeno	Hafnio	Terbio	Cloro
300	68.43	23.58	3.42	4.57
350	67.86	25.22	2.84	4.08
400	68.29	26.20	2.20	3.31
450	68.11	27.13	1.87	2.89
500	67.87	28.84	1.19	2.10
550	68.03	29.30	0.95	1.72

**Tabla 6.-** Porcentajes atómicos de Oxígeno, Hafnio, Terbio y Cloro presentes en películas de HfO<sub>2</sub>: Tb, medidos por EDS, depositadas a diferentes temperaturas de sustratos. En este caso, C<sub>Tb</sub> = 5 a /o.

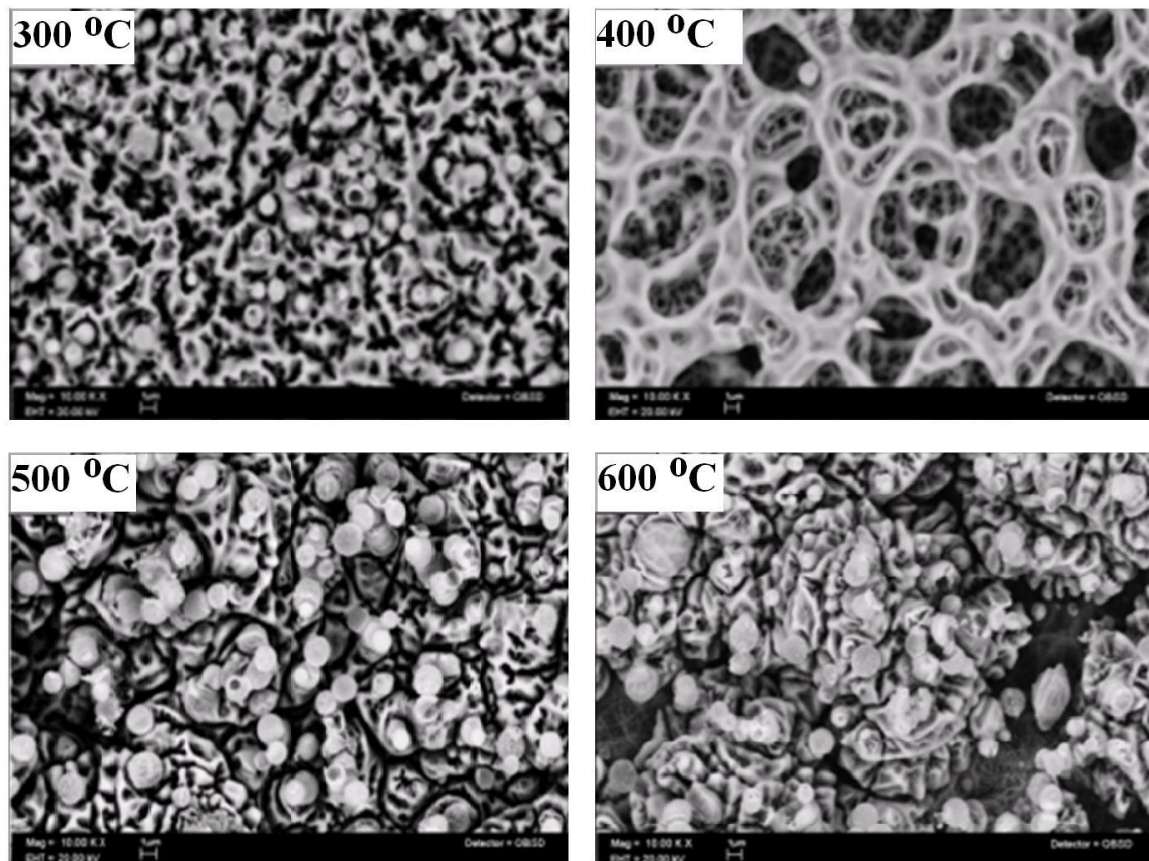
En la figura 35a se presentan las micrografías de la morfología superficial de las películas de HfO<sub>2</sub>:Eu, obtenidas por MEB. Se presentan imágenes de muestras depositadas a 300, 400, 500 y 600 °C, además de una vista en sección transversal de la muestra depositada a 600 °C. Aquí es posible observar superficies rugosas y continuas. En términos generales, se observa que la morfología de las películas depende de las temperaturas de sustrato. Las películas depositadas a 300 °C presentan superficies rugosas, porosas y con la presencia de grietas; en este caso, la energía térmica del sustrato no es suficiente para procesar completamente al material y formar superficies cerradas y compactas. Además, de acuerdo con los resultados de XRD, en este caso el material depositado es no-cristalino. Las películas depositadas a 400 °C presentan superficies con menos poros y aparentemente más compactas con la aparición de algunas partículas de forma esférica, aunque aún aparecen algunas grietas. A medida que se incrementa la temperatura hasta 500 °C se observan superficies más cerradas, con una mayor cobertura del sustrato y con partículas esféricas de mayor tamaño. Probablemente, esas características se obtengan debido a que a mayores temperaturas de sustrato las especies precursoras adquieran una mayor energía cinética superficial lo que permite una reacción pirolítica más completa y una mayor cristalización.

### 6.3.- Resultados del análisis de microscopía electrónica para las películas de HfO<sub>2</sub> impurificadas con Eu y Tb



**FIGURA 35a.** Micrografías obtenidas por MEB, sobre la morfología superficial de películas de HfO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> depositadas a temperaturas de sustratos de 300, 400, 500 y 600 °C. Además, se presenta una micrografía de la sección transversal de la película depositada a 600 °C; en este caso, como se observa en la imagen, el espesor de la película, representa aproximadamente 30 μm.

Las superficies de las muestras depositadas a 600 °C presentan una morfología superficial formada por una gran cantidad de partículas esféricas crecidas en forma de racimos y sin lograr una completa cobertura del sustrato. Es característico de los materiales crecidos por la técnica de RPU (cuando se usan precursores inorgánicos), que a temperaturas de sustrato del orden de 600 °C y mayores la reacción pirolítica (evaporación de los solventes y formación del óxido), en teoría, se realiza en la fase de vapor en las proximidades del sustrato dando origen a materiales en forma de polvos más que a películas [51].



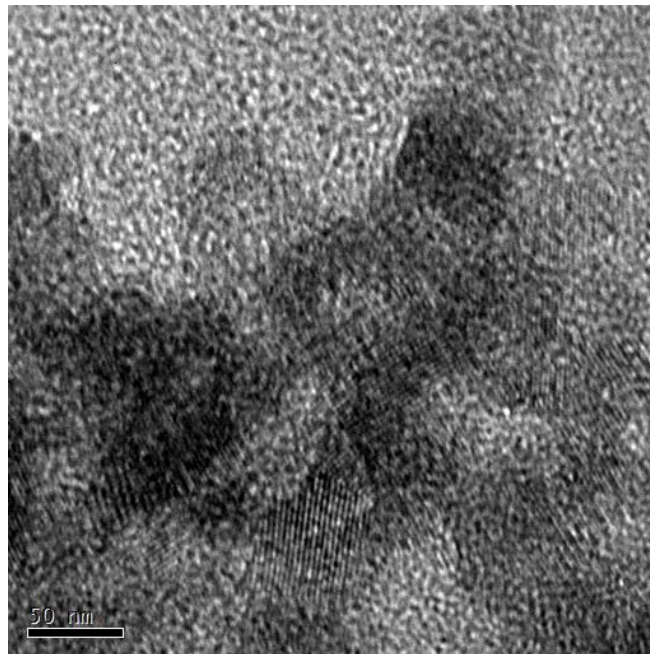
**FIGURA 35b** Micrografías obtenidas por MEB, sobre la morfología superficial de películas de HfO<sub>2</sub>: Tb<sup>3+</sup> depositadas a temperaturas de sustratos de 300, 400, 500 y 600 °C.

Estos polvos caen ya procesados sobre el sustrato y en general tienen poca adherencia a él. Lo anteriormente referido es válido sólo si las gotitas del aerosol son todas del mismo tamaño, pero como en la realidad se tiene que el aerosol está formado por una gran cantidad de tamaños de gotas, el proceso antes referido (formación de polvos) se realiza sólo en forma

parcial. De esta manera, en las muestras preparadas a 600 °C se observan zonas del sustrato sin cubrir aunque el material tiene aún buena adherencia al mismo. Finalmente, se muestra una imagen de la sección transversal de la película depositada a 600 °C, donde es posible observar un crecimiento nodular más que columnar y además corroborar que el espesor de la misma (aproximadamente 30 μm) coincide razonablemente con el valor medido por Perfilometría. Se nota también, que la película es prácticamente uniforme en su espesor.

Como pudo observarse de las micrografías de las películas depositadas a varias temperaturas de sustrato, en todos los casos se tienen morfologías con una gran área superficial lo cual es muy ventajoso para algunas aplicaciones. Las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$  presentan morfologías superficiales muy semejantes a aquellas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ . Y sus micrografías se presentan en la figura 35b.

La figura 36 muestra una micrografía de MET, para una película depositada a 600 °C sin dopar, donde es posible observar cristales de aproximadamente 50 nanómetros, lo cual es consistente con el resultado estimado mediante la fórmula de Scherrer.

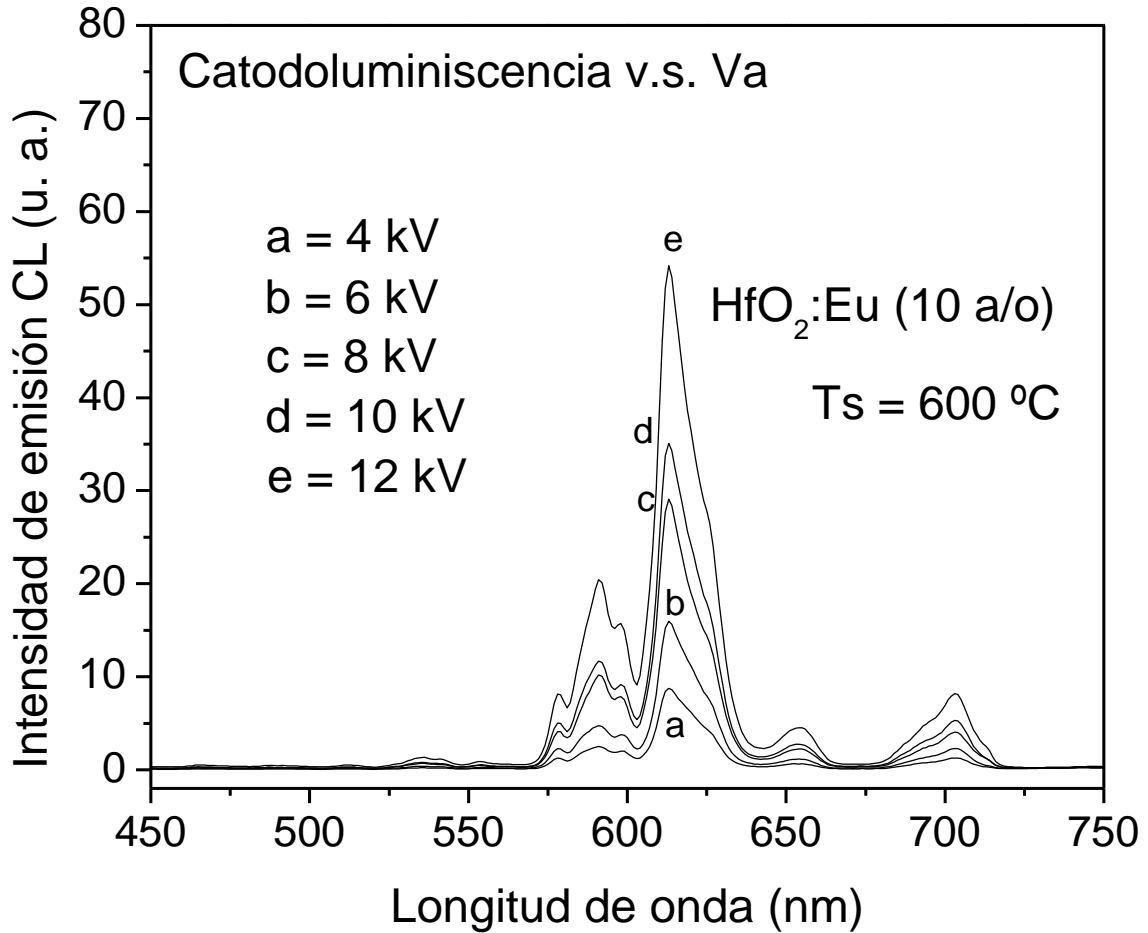


**FIGURA 36.** Micrografía obtenida por MET, para una película sin dopar y depositada a 600 °C.

## 6.4.- Resultados del análisis de Catodoluminiscencia para las películas de HfO<sub>2</sub> impurificadas con Eu

La figura 37 muestra los espectros de emisión CL en función de la longitud de onda, para películas de HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, medidos excitando con el haz de electrones con voltajes de aceleración desde 4 kV hasta 12 kV. La muestra analizada, en este caso, fue la depositada a 600 °C y la concentración del dopante en la solución de partida fue de 10 a/o, los espectros obtenidos consisten de seis bandas principales típicas de los iones de europio trivalente centradas en 579, 591, 598, 612, 653 y 703 nm, los cuales son asignados a las transiciones  $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  and  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , respectivamente. Puede observarse que a medida que aumenta el voltaje de aceleración de los electrones excitantes también lo hace la intensidad de la emisión CL. En este caso, a medida que aumenta el voltaje de aceleración de los electrones éstos tienen una mayor penetración dentro de la película con lo que se excita un mayor volumen del material y en consecuencia también un mayor número de centros luminiscentes lo que provoca una mayor intensidad de la emisión CL.



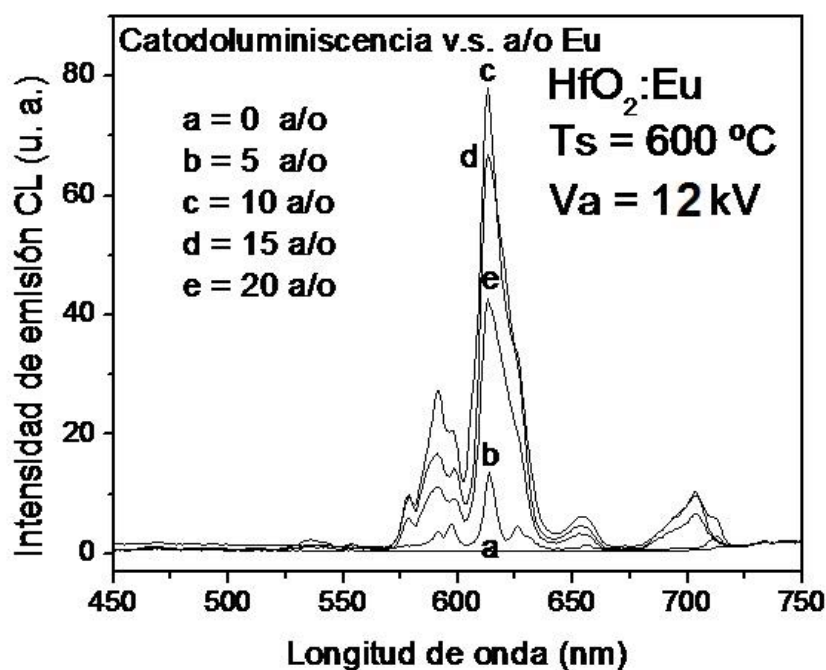


**FIGURA 37.** Espectros de emisión CL de películas de HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> en función de la longitud de onda con variaciones en el voltaje acelerador de los electrones excitantes. Las películas fueron depositadas a 600 °C y la concentración de los iones activadores de la luminiscencia fue de 10 a/o.

Para voltajes mayores a 12 kV se observa un daño físico visible en la película y una disminución de la intensidad CL, por esa razón no se usaron voltajes mayores a 12 kV.

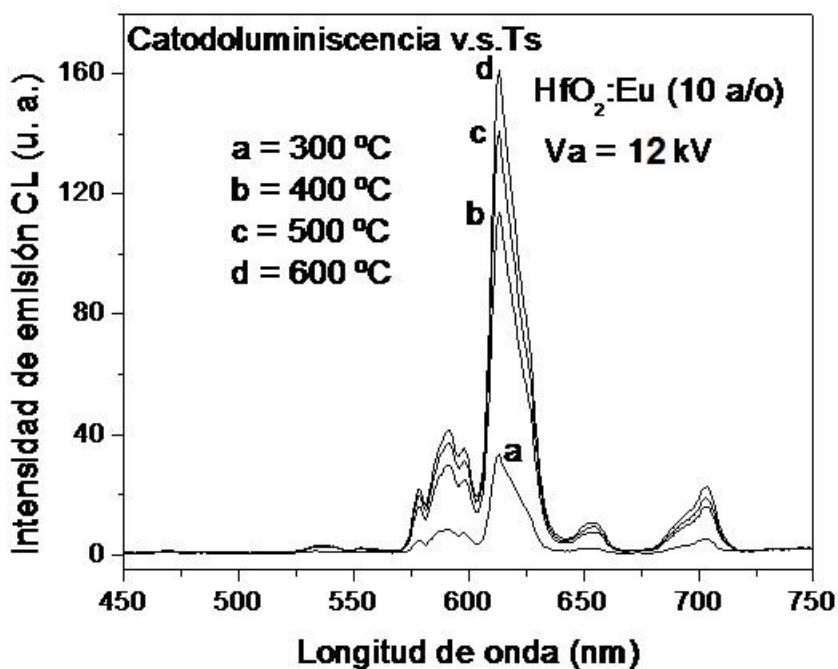
En la figura 38 se presentan los espectros de emisión CL en función de la longitud de onda, para películas de HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> con variaciones en la concentración del ion activador de la luminiscencia (Eu). La muestra, en este caso, es la depositada con una Ts = 600 °C y activada con un voltaje de aceleración de los electrones incidentes de 12 kV. Aquí también se observan las bandas típicas del ion de Eu<sup>3+</sup> trivalente. Como es evidente la mayor intensidad de la

emisión CL se logra cuando la concentración del activador es de 10 a/o en la solución inicial. Para valores mayores de la concentración del activador se observa una inhibición de la intensidad luminiscente por efecto de una concentración excesiva de los activadores (concentration quenching effect). Al incorporarse, en la red de  $\text{HfO}_2$ , una cierta cantidad de iones de  $\text{Eu}^{3+}$ , se observa una determinada intensidad de la emisión, a medida que se incrementa el número de activadores, la intensidad de la emisión crece. Pero existe un límite para la incorporación activa de dichos activadores ya que cuando se supera cierta cantidad de ellos (valor óptimo) sus posiciones son tan cercanas unas de otras que se efectúa una transferencia múltiple de la energía de excitación, la cual en conjunto puede perderse en un sumidero de energía (energy sink) o defecto estructural de la red huésped y disiparse en forma no radiativa (fonones, vibraciones de la red), en vez de hacerlo vía fotones, lo que provoca que la intensidad de la CL disminuya para concentraciones de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  por encima de la óptima [38].



**FIGURA 38.** Espectros de emisión CL de películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  en función de la longitud de onda con variaciones en la concentración de los iones activadores de la luminiscencia. Las películas fueron depositadas a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  y con un voltaje acelerador de los electrones excitantes de  $12\text{ kV}$ .

En la figura 39 se exhiben los espectros de CL en función de la longitud de onda, de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  con variaciones en los valores de las temperaturas de substratos. En este caso, la concentración del activador de la luminiscencia fue de 10 a/o de  $\text{EuCl}_3$  en la solución de partida y activadas con un voltaje de aceleración de los electrones excitantes de 12 kV. Nuevamente los espectros de CL presentan seis picos centrados en 579, 591, 598, 612, 653 y 703 nm, los cuales corresponden a la emisiones típicas del ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Como puede verse, la intensidad de la emisión CL se incrementa a medida que lo hace la temperatura de substratos. Como se observó, a partir de los resultados de XRD, a medida que aumenta la temperatura de substratos se logra una mejor cristalización del material depositado. También se aprecia una disminución del contenido de cloro incorporado en las películas. Las observaciones anteriores son probablemente responsables del comportamiento para la emisión CL; ambos efectos producirían una mejor incorporación y distribución de los iones activadores de la luminiscencia dando como resultado un incremento en la intensidad de las emisiones de la CL.

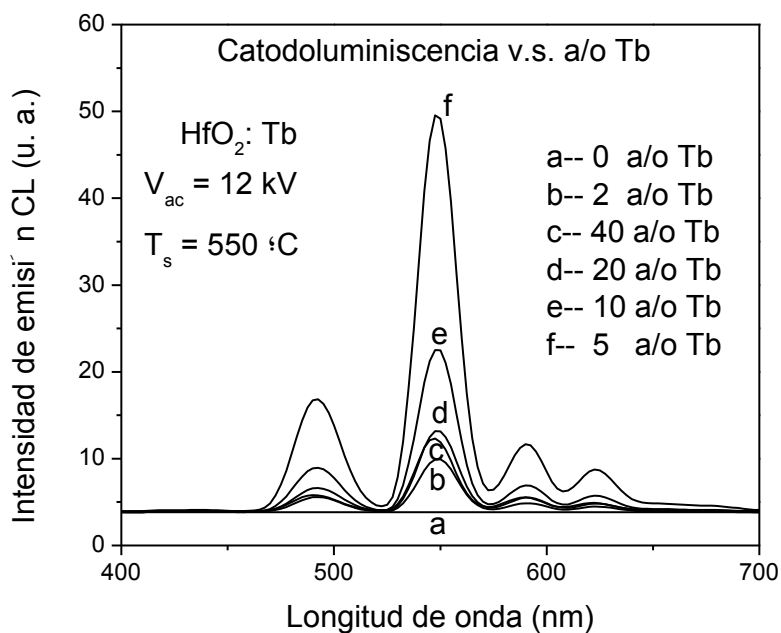


**FIGURA 39.** Espectros de emisión CL de películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  (10 a/o) en función de la longitud de onda variando la temperatura de síntesis; con un voltaje acelerador de los electrones excitantes de 12 kV.

Todo indica que entre mayor es la temperatura de depósito, también mayor es la intensidad de la emisión CL. Por limitaciones técnicas del proceso empleado, en este caso no fue posible depositar películas a mayores temperaturas y así determinar si existe una temperatura para la cual se observe una inhibición de la emisión de luz.

## 6.5.- Resultados del análisis de Catodoluminiscencia para las películas de $\text{HfO}_2$ impurificadas con Tb

La figura 40 muestra los espectros de la intensidad de emisión CL en función de la longitud de onda, para películas de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$  con cambios en la concentración del ion activador de la luminiscencia (Tb).



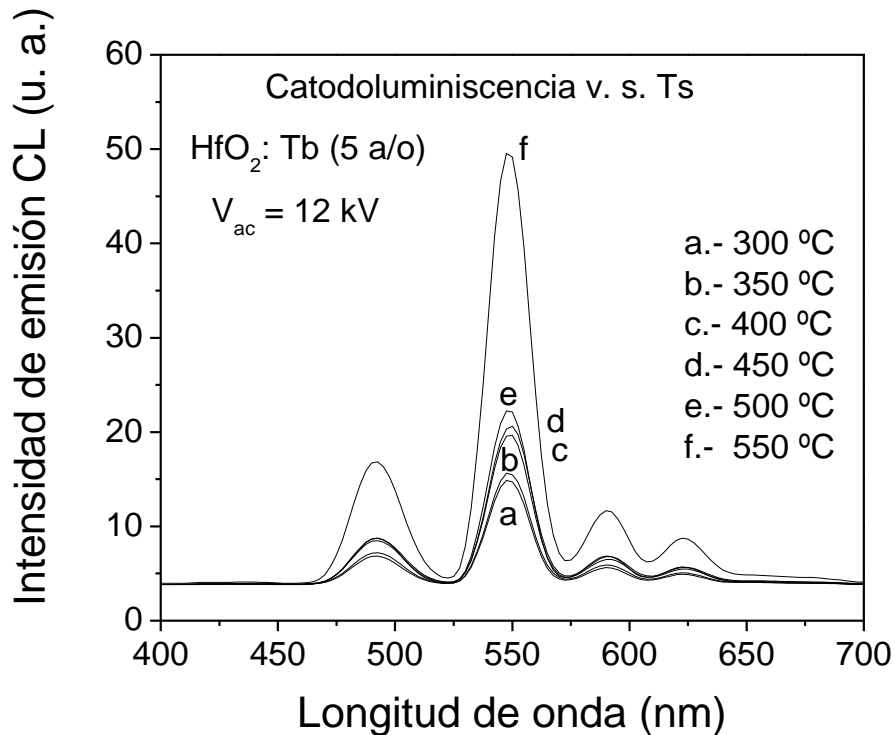
**FIGURA 40.** Espectros de emisión CL de películas de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$  en función de la longitud de onda con variaciones en la concentración de los iones activadores de la luminiscencia. Las películas fueron depositadas a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  y con un voltaje acelerador de los electrones excitantes de  $12 \text{ kV}$ .

La muestra, en este caso, es la depositada con una  $T_s = 550\text{ }^\circ\text{C}$  y activada con un voltaje de aceleración de los electrones incidentes de 12 kV. Es posible observar bandas centradas en 488 nm, 542 nm, 584 nm y 621 nm, las cuales corresponden a las transiciones electrónicas  $^5D_4 - ^7F_6$ ,  $^5D_4 - ^7F_5$ ,  $^5D_4 - ^7F_4$  y  $^5D_4 - ^7F_3$ , respectivamente, de los iones de terbio trivalente. Se puede observar que la banda centrada en 542 (emisión verde) es la más intensa. Como puede observarse, la mayor intensidad de la emisión CL se alcanza cuando la concentración del activador es de 5 a/o en la solución de partida. Para valores mayores de la concentración de terbio, se presenta una disminución de la intensidad luminiscente por efecto de una concentración excesiva de los iones activadores de la luminiscencia.

En este caso, a medida que el contenido de terbio se incrementa en la red huésped se favorece el efecto de transferencia de la energía de excitación entre esos iones, la cual se puede disipar en un sumidero de energía (defecto de la red cristalina) y ya no contribuir a la emisión de luz. Esta inhibición de la intensidad CL no se presenta para concentraciones menores que 5 a/o de Tb ya que en esos casos las distancias promedio entre los iones es tan grande que no es posible la migración de la energía de excitación entre ellos.

En la figura 41 se muestran los espectros de CL en función de la longitud de onda, de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$  donde se varían los valores de las temperaturas de substratos.

Aquí la concentración del activador de la luminiscencia fue de 5 a/o de  $\text{TbCl}_3$  en las soluciones iniciales y activadas con un voltaje de aceleración de los electrones incidentes de 12 kV. Los espectros de CL presentan bandas centradas en 488 nm, 542 nm, 584 nm y 621 nm, los cuales corresponden a las emisiones típicas del ion  $\text{Tb}^{3+}$ .

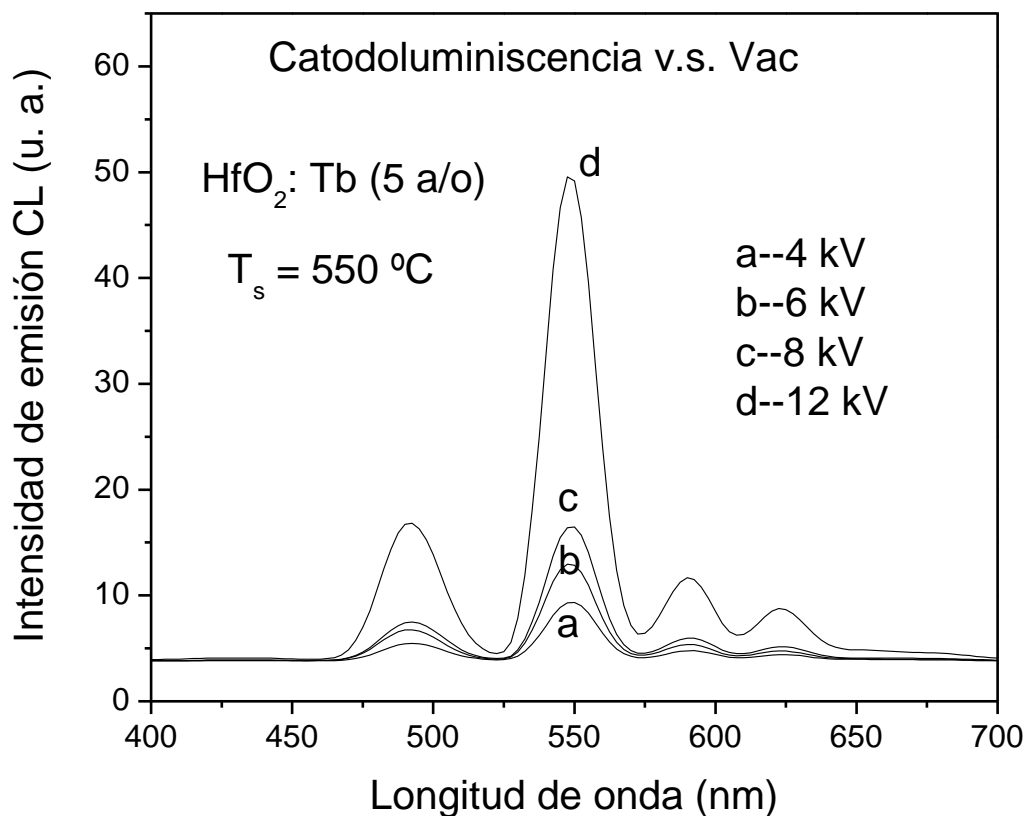


**FIGURA 41.** Espectros de emisión CL de películas de HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> (5 a/o) en función de la longitud de onda variando la temperatura de depósito; excitadas con un voltaje acelerador de los electrones excitantes de 12 kV.

Puede observarse que la intensidad de la emisión CL se incrementa a medida que lo hace la temperatura del sustrato. Este efecto es semejante al observado con las películas activadas con Eu y lo que se explicó para aquellas es aplicable también para éstas.

La figura 42 presenta los espectros de la intensidad de emisión CL en función de la longitud de onda, para películas de HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>, obtenidos excitando con el haz de electrones con voltajes de aceleración desde 4 kV hasta 12 kV. Aquí la muestra analizada fue la depositada a 550 °C con una concentración del dopante en la solución de partida de 5 a/o. Los espectros obtenidos consisten de cuatro picos principales típicos de los iones de terbio trivalente centrados en 488 nm, 542 nm, 584 nm y 621 nm. Puede observarse que a medida que aumenta el voltaje de aceleración de los electrones excitantes también lo hace la intensidad de la emisión CL. También como en el caso de las películas activadas con europio, a medida que aumenta el voltaje de aceleración de los electrones incidentes éstos logran una mayor

penetración dentro de la película excitando un mayor volumen del material y en consecuencia también un mayor número de centros luminiscentes, lo que produce una mayor intensidad de la emisión CL.



**FIGURA 42.** Espectros de emisión CL de películas de HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> en función de la longitud de onda con variaciones en el voltaje acelerador de los electrones excitantes. Las películas fueron depositadas a 550 °C y la concentración de los iones activadores de la luminiscencia fue de 5 a/o.

## CONCLUSIONES

Como producto de esta investigación, se ha observado una fuerte emisión Cátodoluminiscente (luz verde) a partir de películas de óxido de hafnio activadas con iones de erbio trivalentes, las cuales fueron depositadas por la técnica de RPU. Los análisis por difracción de rayos-X mostraron que la estructura cristalina de las películas depende de la temperatura del substrato durante la síntesis; para temperaturas bajas el material es no cristalino y para temperaturas mayores las películas exhiben la fase monoclinica del HfO<sub>2</sub>. Se observa que a medida que se incrementa la temperatura de substrato disminuye el contenido de cloro incorporado en las películas. Mediante la fórmula de Scherrer se hizo una estimación del tamaño de los cristallitos constituyentes de las películas en cuestión, de acuerdo a los cálculos los tamaños fueron de aproximadamente 13 nanómetros para las películas de HfO<sub>2</sub> impurificadas con Er y 20 nanómetros para las películas de HfO<sub>2</sub> sin impurificar. Las películas tienen buena adherencia al substrato, son uniformes en cuanto a espesor, son rugosas con una gran área superficial y se alcanza, también, una alta tasa de depósito de ~ 2 µm por minuto.

Para las películas de HfO<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup>, todos los espectros de la CL presentan siete picos centrados en 409, 475, 526, 548, 562, [657-679] y 783 nm, los cuales son asignados a las transiciones  $^2H_{9/2}(^2G_{9/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ , [ $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ],  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^2H_{9/2}(^2G_{9/2}) \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^2P_{3/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  del ion Eu<sup>3+</sup>, respectivamente. Se puede observar que la banda centrada en 548 nm (emisión verde) es la más intensa. También, la mayor intensidad de la emisión CL se alcanza cuando la concentración del activador es óptima (3 a/o) en la solución de partida, además se presenta una inhibición de la intensidad de la CL para valores mayores de la concentración óptima y se puede ver que la intensidad de la CL aumenta a medida que lo hace la temperatura de síntesis y el valor del voltaje de aceleración de los electrones excitantes. Para las películas de HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, todos los espectros de la CL presentan seis picos centrados en 579, 591, 598, 612, 653 y 703 nm, los cuales son asignados a las transiciones  $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  and  $^5D_0$



→  ${}^7F_4$  del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente. Aquí se presenta una inhibición de la intensidad de la CL para valores mayores de la concentración óptima (10 a/o) y se observa que la intensidad de la CL aumenta a medida que lo hace la temperatura de los sustratos y el valor del voltaje de aceleración de los electrones excitantes.

En el caso de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ , es posible observar bandas centradas en 488 nm, 542 nm, 584 nm y 621 nm, las cuales corresponden a las transiciones electrónicas  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ ,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$  y  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ , respectivamente, de los iones de terbio trivalente. Se puede observar que la banda centrada en 542 (emisión verde) es la más intensa. También, la mayor intensidad de la emisión CL se alcanza cuando la concentración del activador es de 5 a/o en la solución de partida. Y como en el caso de las películas activadas con europio, se presenta también una inhibición de la intensidad de la CL para valores mayores de la concentración óptima y se puede ver que la intensidad de la CL aumenta a medida que lo hace la temperatura de síntesis y el valor del voltaje de aceleración de los electrones excitantes.

Las películas estudiadas poseen alta intensidad en su emisión CL; es posible observar, a simple vista, una emisión verde muy intensa cuando se observa la muestra a través de la ventana de la cámara de medición con iluminación ambiental normal, esta es una prueba si no cuantitativa sí cualitativa de las fuertes emisiones observadas. Por otro lado, la técnica de depósito tiene las ventajas de ser relativamente económica, fácil de usarse, emplea temperaturas de depósito relativamente bajas y es escalable a niveles industriales.

Finalmente, debe enfatizarse que los trabajos publicados sobre películas Cátodoluminiscente (emisiones verdes) de óxido de hafnio activadas ópticamente con iones de erbio trivalentes, depositadas por la técnica de RPU, son, hasta donde tenemos conocimiento, escasas.

## BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS

- [1] Ana M. García-Campaña, Willy R. G. Baeyens, *Chemiluminescence in analytical chemistry*, (CRC Press Taylor & Francis, New York, USA, 2001), pp. 2-7, 9, 34, 56.
- [2] Sonke Johnsen, Elizabeth J. Balsler, *Biol. Bull.* **197** (1999) 26.
- [3] Bernard Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2001), pp. 5-7, 9, 16, 23, 178, 315.
- [4] Mark Muyskens, Ed Vitz; *Journal of Chemical Education* **83** (5) (2006) 765.
- [5] Jean-Claude G. Bünzli, Claude Piguet; *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 1048.
- [6] A. K. Campbell, *Chemiluminescence: principles and applications in biology and medicine*, (VCH, Weinheim, Germany, 1988), pp. 18-29.
- [7] Michael T. Ryan, John, *A Half Century of Health Physics 50th Anniversary of the Health Physics Society*, (Lippincott Williams & Wilkins, Baltimore, USA 2006), pp. 109.
- [8] Stewart C. Bushong, *Manual de radiología para técnicos: Física, Biología y protección radiológica*, 8a Ed. (Elsevier Health Sciences, Madrid, España, 2005), pp. 230.
- [9] José Acuña E., Sandra Williams P. y Luis Seminario S. *Revista Ciencia Ahora* **17**(9) (2006) 1-9.
- [10] Ian Lewin, *Lighting Design + Application*, **29** (12) (1999), pp. 51-52.
- [11] C. Palache, *American Mineralogist* **13** (1928) 330.
- [12] C. LeLuyer, M. Villanueva-Ibañez, A. Pillonnet, and C. Dujardin, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 10152.
- [13] Cees Ronda, *Luminescence From Theory to Applications*, (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2008), pp. 1, 3-4, 25, 32-33, 123-124.

- [14] S. Lange, V. Kiisk, V. Reedo, M. Kirm, J. Aarik, I. Sildos, *Optical Materials* **28** (2006) 1238.
- [15] E. Cordoncillo, J. Carda, H. Beltrán, F.J. Guaita, A. Barrio, P. Escribano, B. Viana, C. Sanchez, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* **39** (1) (2000) 95.
- [16] Jun-Lin Yuan, Xiao-Yan Zeng, Jing-Tai Zhao, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** (2008) 105406-1.
- [17] Zifeng Tian, Hongbin Liang, Huihong Lina, et al., *Journal of Solid State Chemistry* **179** (2006) 1356.
- [18] C.N.R. Rao, *Bull. Mater. Sci.* 16 (6) (1993) 405.
- [19] Int. Daniela Garcia P., Dr. Cristian Garcia B., *Revista Chilena de Radiologia* 11 (4) (2005) 179.
- [20] Soledad Esteban Santos, *La Historia Del Sistema Periódico*, (Liberia UNED, Madrid, España, 2010), pp. 151-152
- [21] Laura Gonzalo-Delgado, Aurora López-Delgado, Félix A. López, *Revista de la sociedad española de mineralogía* Macla 13 (2010) 115-116.
- [22] José María Valpuesta Moralejo, *A la búsqueda del secreto de la vida. Una breve historia de la Biología Molecular*, (Hélice, Madrid, España, 2008), pp. 69-70.
- [23] R. Terki, G. Bertrand, H. Aourag, C. Coddet, *Materials Letters* **62** (2008) 1484.
- [24] F. Ferrieu, K. Dabertrand, S. Lhostis, V. Ivanova, E. Martinez, C. Licitra, G. Rolland, *Journal of Non-Crystalline Solids* **353** (2007) 658.
- [25] Zhan Jie Wang, Toshihide Kumagai, Hiroyuki Kokawa, Jiunnjye Tsaur, Masaaki Ichiki, Ryutaro Maeda, *Journal of Crystal Growth* **281** (2005) 452.
- [26] Peter W. Hawkes, *Advances in Imaging and Electron Physics*, (Volume 133, Elsevier Academic Press), pp. 532.

- [27] D. McMullan, *Scanning* **17** (1995) 175.
- [28] Knoll, M. and E. Ruska, *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei* **78** (1932) 318.
- [29] David C. Joy And Carolyn S. Joy, *Micron* **27** (3-4) (1996) 247.
- [30] V. N. E. Robinson, *J. Phys. E-Sci. Instrum.* **7** (1974) 650.
- [31] Ronald B. Corley, *A Guide to Methods in the Biomedical Sciences*, (Springer, New York, USA, 2004), pp. 88-89
- [32] Cabal Rodriguez A. E., et al., *Revista Cubana de Física* **14** (1) (1996) 119.
- [33] Sir John Frederick William Herschel., *Philosophical transactions of the royal society of London* **135** (1845) 143-145.
- [34] David M. Jameson, et al., *Methods In Enzymology*, **360** (2003) 1-43.
- [35] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, *Appl. Opt.* **2** (1963) 675.
- [36] I. Zakosky-Neuberger, I. Shafir, L. Nagli, A. Katzir, *Journal of Luminescence* **132** (2012) 2072.
- [37] A. Lira-Campos, M. Mayorga-Rojas, *Revista Mexicana de Física E* **57** (2011) 114
- [38] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, (Springer-Verlag, Berlin, Alemania, 1994), pp. 11-16, 25-28, 95-102.
- [39] Lyuji Ozawa, *Cathodoluminescence and Photoluminescence, Theories and Practical Applications*, (CRC Press Taylor & Francis, New York, USA, 2007), pp. 18
- [40] Phillip Carson, *Hazardous Chemicals Handbook*, 2a Ed. (Elsevier Science, New York, USA, 2002) pp. 312-313
- [41] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction, 3rd printing*, (Addison-Wesley Pub., USA, 2001), pp. 97-99, 261-262
- [42] G. Štefanić, K. Molčanov, S. Musić, *Materials Chemistry and Physics*, **90** (2005) 344.

- [43] M.Y. Ho and H. Gong, et al., *Journal of Applied Physics*, **93** (3) (2003) 1477.
- [44] A. Podhorodecki, G. Zatory, J. Misiewicz, J. Domaradzki, et al., *Journal of The Electrochemical Society* 156 (3) (2009) H214.
- [45] E. W. Chase, R.T Hepplewhite, D.C Krupka, and D. Khng, *Journal of Applied Physics* **40** (6) (1969) 2512-2519.
- [46] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak and R. S. Rana, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 3443.
- [47] Rene H T. Wegh, Andries Meijerink, Ralf-Johan Lamminmäki, Jorma Hölsä, *Journal of Luminescence* **87-89** (2000) 1002.
- [48] Peijzel, P.S.; Meijerink, A.; Wegh, R.T.; Reid, M.F.; Burdick. G.W., *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 448.
- [49] Joan Carles Melgarejo, Joaquín A. Proenza, Salvador Galí, Xavier Llovet, *Bol. Soc. Geol. Mex* **62** (1) (2010) 1-23.
- [50] G. W. Ludwig, J. D. Kingsley, *J. Electrochem. Soc.* **117** (3 ) (1970) 348.
- [51] M. Langlet and J. C. Joubert, in *Chemistry of Advanced Materials* (edited by C.N.R. Rao) Blackwell Science, Oxford, England,. p. 55 (1993).
- [52] Coy–YII, R., 1970, Quelques aspects de la cahodoluminescence des minéraux: *Chemical Geology*, 5, 243–254.
- [53] J.M. Khoshman, A. Khan, M.E. Kordesch, *Surface & Coatings Technology.* **202** (2008) 2500-250