



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

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

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DELGADAS DE ÓXIDO DE HAFNIO IMPURIFICADAS CON
IONES DE TIERRAS RARAS A PARTIR DE
PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORADO EN TECNOLOGÍA
AVANZADA PRESENTA:

MTA. IVÁN ENRIQUE MARTÍNEZ MERLÍN

DIRECTORES DE TESIS:
DR. JOSÉ GUZMAN MENDOZA
DR. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO

DICIEMBRE 2015



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México D.F. siendo las 12 horas del día 4 del mes de Diciembre del 2015 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-Legaria para examinar la tesis titulada:

Síntesis y caracterización de películas delgadas de óxido de hafnio impurificadas con iones de tierras raras a partir de precursores organometálicos.

Presentada por el alumno:

<u>Martínez</u>	<u>Merlín</u>	<u>Ivan Enrique</u>							
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)							
		Con registro:	A	1	2	0	1	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. Ciro Falcony Guajardo

Dr. Fernando Trejo Zárraga

Dr. Miguel Angel Aguilar Frutis

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. José Antonio Calderon Arenas



CICATA - I.P.N. U. LEGARIA
Centro de Investigación en Ciencia
Aplicada y Tecnología Avanzada
del Instituto Politécnico Nacional



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D. F. el día 15 del mes diciembre del año 2015, el (la) que suscribe Ivan Enrique Martínez Merlín alumno (a) del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada con número de registro A120102, adscrito a C.I.C.A.T.A.-IPN, manifiesta que es autor (a) 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 y caracterización de películas delgadas de óxido de hafnio impurificadas con iones de tierras raras a partir de precursores organometálicos, 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 Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN. Legaria 649, Col. Irrigación, México D.F., C.P. 11500. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Iván Enrique Martínez Merlín

Nombre y firma

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de todo corazón a mi gran y hermosa familia, por su incondicional apoyo que demuestra el amor que nos une honrando la memoria de quienes ya partieron pero dejaron en este mundo lo mejor de sí mismos.

A mi esposa, compañera y cómplice, por su infinita paciencia, su gran apoyo y su grandioso amor que ha hecho de mí una mejor persona.

A mis padres por su infinito amor a sus tres hijos, por su gran esfuerzo a lo largo de este camino, mis logros siempre serán suyos.

A mis asesores el Dr. Manuel García Hipólito y José Guzmán Mendoza, por su paciencia, apoyo y dedicación, por su gran pasión por la ciencia.

Agradezco a mis maestros el Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis, Dr. Fernando Trejo Zárraga, Dr. Teodoro Rivera Molintalvo y al Dr. Ernesto Marin Moares, por compartir sus conocimientos y por su apoyo para la elaboración de este trabajo.

Mi especial agradecimiento al Dr. José Antonio Calderón Arenas director del CICATA - Legaria.

Al CONACYT por el apoyo mediante la beca No. 329982.

A todo el personal de CICATA- Legaria.

Dedicado a:

Angela Yarezi Martínez Casañas.

INDICE

AGRADECIMIENTOS	III
INDICE.....	IV
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABLAS	IX
RESUMEN	X
ABSTRACT	XI
OBJETIVOS GENERALES	XII
OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	XIII
CAPITULO I: INTRODUCCION	1
CAPITULO II: ANTECEDENTES	5
TECNOLOGÍA DE MATERIALES.	6
BREVE HISTORIA DE LA LUMINISCENCIA.	7
MATERIALES LUMINISCENTES EN EL SIGLO XX.	9
CAPITULO III: ESTADO DEL ARTE	13
CAPITULO IV: FUNDAMENTOS TEÓRICOS.	16
EL FENÓMENO DE LA LUMINISCENCIA.	17
CONCEPTOS DE LA LUMINISCENCIA.	17
Clasificaciones de la luminiscencia.	18
Fotoluminiscencia en sólidos.	19
Composición de un material luminiscente.	21
Matriz huésped.	21
Iones activadores.	22
Iones sensibilizadores.	26
Proceso luminiscente.	26
Absorción.	29
Emisión.....	31
Transiciones no radiativas.....	33
Transferencia de energía entre iones.	34
Luminiscencia como función del tiempo.	36
Eficiencia cuántica.....	38

TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS.....	38
Principales técnicas de depósito de películas.....	39
Rocío pirolítico ultrasónico.....	39
Descripción del funcionamiento.....	40
Componentes.....	41
Parámetros a considerar.....	42
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	44
Difracción de rayos x.....	44
Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	46
Espectroscopia UV-Vis.....	48
Microscopia de fuerza atómica.....	49
Microscopía electrónica de barrido.....	51
Espectroscopia fotoluminiscente.....	52
Elipsometría.....	53
CAPITULO V: EXPERIMENTACION	56
METODOLOGÍA.....	57
PARAMETROS EXPERIMENTALES.....	57
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	58
CARACTERIZACIONES.....	60
CAPITULO VI: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	62
ESPECTROSCOPÍA DE FOTO-ELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X (XPS).....	64
ESPECTROSCOPÍA UV-VIS.....	67
MICROSCOPÍA DE FUERZA ATÓMICA (MFA).....	69
ELIPSOMETRÍA.....	73
ESPECTROSCOPÍA FOTOLUMINISCENTE.....	74
DIAGRAMA DE CROMATICIDAD (ESPECTROS PL).....	85
ESPECTROSCOPÍA CATODOLUMINISCENTE.....	89
DIAGRAMA DE CROMATICIDAD (ESPECTROS CL).....	90
TIEMPOS DE DECAIMIENTO.....	92
CAPITULO VII: CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO	94
REFERENCIAS.....	97

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 Diagrama de la clasificación de la foto-luminiscencia de acuerdo al tipo de defectos.....	20
Fig. 2 Diagrama de Dieke, el cual muestra los niveles de energía de los iones trivalentes de tierras raras.....	25
Fig. 3. Diagrama de coordenada configuracional del estado base y el estado excitado para un centro luminiscente.	28
Fig. 4. Representación esquemática de un espectro de absorción para un centro luminiscente localizado.	30
Fig. 5. Diagrama de coordenada configuracional en donde se muestra la absorción y emisión para un ion activador.	32
Fig. 6. Esquema de los procesos químicos de deposición para la síntesis de películas delgadas.	39
Fig. 7. Esquema de las diferentes etapas del proceso de deposición mediante rocío pirolítico ultrasónico.	41
Fig. 8. Esquema del sistema de rocío pirolítico ultrasónico.....	42
Fig. 9. Representación gráfica de la difracción de rayos X debido a la incidencia de un haz sobre planos adyacentes de un material cristalino.	45
Fig. 10. Diagrama general de un difractómetro de rayos X.	46
Fig. 11. Diagrama general de un espectrofotómetro de rayos X (XPS).....	48
Fig. 12. Diagrama general de un espectrómetro Uv-Vis.	49
Fig. 13. Diagrama general de un microscopio de fuerza atómica.....	50
Fig. 14. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido.....	52
Fig. 15. Esquema general de un espectrofluorímetro.	53
Fig. 16. Reflexión de la luz polarizada por una superficie cubierta por una capa	54
Fig. 17. Difractograma de películas de HfO ₂ depositadas a 400, 450, 500 y 550°C por un tiempo de 5 minutos.	62
Fig. 18. Difractograma medido para la película de HfO ₂ depositada a 550°C durante 30 minutos.	63
Fig. 19. Espectro general de XPS medido a la película intrínseca de HfO ₂ depositada a 500°C por un tiempo de 300s sobre sustrato de vidrio.	64
Fig. 20. Espectros XPS generales medidos para las películas de HfO ₂ :Tb ³⁺ + impurificadas a diferentes concentraciones.	65

Fig. 21. Espectros de alta resolución de los picos de (a) Hafnio y (b) Terbio de las películas de HfO_2 sintetizadas a diferentes concentraciones de Tb^{3+} +	66
Fig. 22. Espectros Uv-Vis medidos a las películas de HfO_2 a diferentes temperaturas por un tiempo de 300s sobre sustrato de cuarzo.	67
Fig. 23. Coeficiente de absorción, coeficiente de extinción índice de refracción y ley de Tauc obtenidas a partir del análisis del espectro de transmisión medido a la película depositada a 500°C por un tiempo de 300 s sobre un sustrato de cuarzo.	68
Fig. 24. Imágenes de microscopía de fuerza atómica realizada sobre diferentes áreas a las películas de HfO_2 depositadas durante 300 s sobre sustratos de silicio monocristalino (1 0 0) con diferentes temperaturas de deposición.....	70
Fig. 25. Imágenes de MFA medidas sobre diferentes áreas para las películas de HfO_2 intrínsecas depositadas sobre silicio monocristalino a una temperatura de 500°C con diferentes tiempos de depósito.	71
Fig. 26. Espectros FL de emisión y excitación medidos a una película de $HfO_2:Tb^{3+}$ a una temperatura de 500°C por un tiempo de 300 s, sobre un sustrato de vidrio.....	75
Fig. 27. Espectros de emisión FL medidos a películas de $HfO_2:Tb^{3+}$ a diferentes temperaturas de depósito sobre sustratos de vidrio para un tiempo de deposición de 300s....	77
Fig. 28. Espectros de emisión FL medidos a las películas de $HfO_2:Tb^{3+}$ depositadas sobre vidrio a la temperatura de 500°C para diferentes concentraciones.....	77
Fig. 29. Espectros de excitación y emisión FL medidos a una película de HfO_2Eu^{3+} depositadas sobre un sustrato de vidrio a una temperatura de 500°C por un tiempo de 300 s.	78
Fig. 30. Espectros de emisión FL de las películas de HfO_2Eu^{3+} depositadas sobre sustrato de vidrio a una temperatura de 500°C por un tiempo de 300 s.	79
Fig. 31. Espectros de emisión FL medidos a las películas de $HfO_2:Eu^{3+}$ impurificadas a diferentes concentraciones y depositadas a una temperatura de 500°C con un tiempo de 300 s.	80
Fig. 32. . Espectro de excitación y espectros de emisión de las películas de $HfO_2:Ce^{3+}$ depositadas a 500°C sobre sustratos de vidrio con un tiempo de depósito de 300 s.	81
Fig. 33. . Espectros de emisión medidos a las películas de $HfO_2:Ce^{3+}$ depositadas sobre sustratos de vidrio por un tiempo de 300 s a una temperatura de 500 °C.	82
Fig. 34. Espectros FL de emisión medidos a las películas de $HfO_2:Tb^{3+} + Eu^{3+}$ para un tiempo de depósito de 600 s sobre sustratos de vidrio a una temperatura de 500°C.....	83

Fig. 35. Espectros de emisión FL para la película de HfO_2 impurificada con 60%Tb + 40% Eu a una temperatura de 500°C por un tiempo de depósito de 600 s, sobre sustrato de vidrio.....	84
Fig. 36. Espectros de emisión FL para la película de HfO_2 impurificada con 50%Tb + 50% Eu a una temperatura de 500°C por un tiempo de depósito de 600 s, sobre sustrato de vidrio.....	85
Fig. 37. Diagrama de cromaticidad obtenido a partir de los espectros PL de las películas impurificadas con diferentes combinaciones de $Eu^{3+} + Tb^{3+}$ +	86
Fig. 38. . Coordenadas de cromaticidad obtenidas a partir de los espectros de emisión PL de la muestra impurificada con una solución combinada de 50%Tb +50% Eu.	87
Fig. 39. Diagrama de cromaticidad obtenido para los espectros de emisión PL medidos a la muestra sintetizada a partir de una solución con una combinación de 55% Tb + 45% Eu a diferentes longitudes de onda de excitación.....	88
Fig. 40. Espectros CL medidos a las películas impurificadas a partir de soluciones impurificadas con $Tb^{3+} + Eu^{3+}$ + en diferentes combinaciones.....	89
Fig. 41. Diagrama cromático sobre el que se representan los puntos asociados con los espectros de emisión CL de las películas de $HfO_2Tb^{3+} + Eu^{3+}$ +	90
Fig. 42. Diagrama cromático de los espectros CL medidos a las películas de $HfO_2: Tb^{3+} + Eu^{3+}$ + con diferentes combinaciones de impurificante.....	91
Fig. 43. Tiempos de decaimiento medidos a las películas de $HfO_2Tb^{3+} + Eu^{3+}$ + depositadas sobre sustratos de vidrio a una temperatura de 500 °C con una concentración de impurificante del 5% para un tiempo de depósito de 300 s.	93

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de la luminiscencia según el tipo de energía de excitación.	19
Tabla 2. Características de los materiales que presentan decaimientos de tipo exponencial y decaimientos de la ley de potencia.	37
Tabla 3. Tipos de caracterizaciones de acuerdo a la energía irradiada por un material al incidirle un haz de electrones.	51
Tabla 4. Parámetros y valores empleados en la síntesis de películas de HfO ₂	57
Tabla 5. Serie de películas intrínsecas de HfO ₂ sintetizadas a diferentes condiciones.	58
Tabla 6. Serie de películas de HfO ₂ impurificadas con diversas tierras raras a diferentes condiciones de síntesis y sobre diferentes sustratos.	59
Tabla 7. Serie de películas de HfO ₂ impurificadas con Eu + Tb.....	59
Tabla 8. Caracterizaciones realizadas a las muestras de acuerdo al sustrato empleado en la síntesis de películas de HfO ₂	60
Tabla 9. Porcentaje atómico de Tb ³⁺ incorporado a las películas de HfO ₂ depositadas a 500°C durante 300 s con variaciones en la concentración de impurificante.	66
Tabla 10. Espesores medidos mediante elipsometría a las películas de HfO ₂ depositadas a 500 °C con diferentes tiempos y a 300s para diferentes temperaturas.	73
Tabla 11. Coordenadas cromáticas de los puntos representados en la Fig. 37.....	86
Tabla 12. . Valores numéricos de los parámetros de ajuste para los tiempos de decaimiento de las películas de HfO ₂ :Tb ³⁺ y HfO ₂ :Eu ³⁺	93

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis y caracterización de películas delgadas de óxido de hafnio impurificadas con tierras raras (Europio, Terbio, Cerio y Tulio), para lo cual se utilizó la técnica de rocío pirolítico ultrasónico a partir de precursores órgano-metálicos y depositadas sobre sustratos de vidrio, silicio y cuarzo.

De acuerdo a las técnicas de caracterización empleadas se determinó que las películas son amorfas a temperaturas de deposición menores a 550°C y presentan una estructura cristalina de tipo monoclinico para una temperatura de depósito de 550°C, transmitancias mayores al 80% para la región visible del espectro, espesores menores a 280 nm, así como rugosidades por debajo de 7 nm con morfologías que cambian de lisas a granulares según el aumento de la temperatura del sustrato.

Las películas de óxido de hafnio impurificadas simultáneamente con europio y terbio presentan emisiones luminiscentes en color blanco al ser excitadas con longitudes de onda cercanas a 300 nm. En el espectro de emisión se observaron las bandas principales características de los iones de terbio (verde 545 nm) y europio (rojo 615 nm), además se observa una emisión cerca de los 413 nm (azul) la cual es atribuida a la matriz huésped de HfO_2 .

ABSTRACT

In this work the synthesis and characterization of thin films of hafnium oxide doped with rare earths (europium, terbium, cerium and Tullium) for which the ultrasonic spray pyrolysis technique from organometallic precursors and deposited on glass substrates, silicon and quartz, are reported.

According to the characterization techniques employed was determined that the films are amorphous or nano-crystalline at deposition temperatures lower at 550 °C and have a monoclinic crystalline structure for 550 °C, higher transmittances than 80% for the region visible spectrum, smaller thicknesses of 280 nm and roughness below 7 nm with morphologies that change according smooth to granular increasing the substrate temperature were observed. The europium plus terbium doped hafnium oxide films presented a white luminescent emission for excitation wavelengths about to 300 nm. In the emission spectrum of the main characteristic bands ions terbium (green 545 nm) and europium (red 615 nm) were observed, an emission near 413 nm (blue) which is attributed to the HfO_2 host matrix was observed.

OBJETIVOS GENERALES

1. Sintetizar películas delgadas luminiscentes de HfO_2 intrínsecas e impurificadas con tierras raras por medio de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico empleando precursores organometálicos.
2. Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, de composición química, fotoluminiscentes y catodoluminiscentes de las películas obtenidas.
3. Obtener la emisión de luz blanca mediante la incorporación de dos o más tierras raras en películas de óxido de hafnio.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Sintetizar y caracterizar películas de HfO₂ intrínsecas depositadas sobre diferentes sustratos.
2. Establecer las condiciones de síntesis necesarias para el depósito de películas de HfO₂ con las propiedades deseadas.
3. Caracterizar estas películas por medio de difracción de rayos X, espectroscopia de foto-electrones emitidos por rayos X, espectroscopía UV-Vis, microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, perfilometría y elipsometría.
4. Sintetizar y caracterizar películas de HfO₂ impurificadas con una tierra rara (Eu, Tb, Ce o Tm), con dos tierras raras (Eu y Tb).



CAPITULO I: INTRODUCCION

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

Los materiales luminiscentes adquieren su gran relevancia debido a que son utilizados como materia prima para la fabricación de dispositivos electrónicos que incorporan cualquier tipo de pantalla luminiscente, sin embargo existen diferentes aplicaciones de estos materiales. En el campo de la radiometría estos materiales son empleados como dosímetros para medir la radiación recibida por una persona, en el campo biológico se emplean como marcadores para la ubicación de tumores cancerígenos, mientras que en el área científica, muchos de estos materiales son utilizados en la fabricación de centelladores y lasers, y no podríamos omitir su aplicación en la iluminación ambiental en forma de lámparas fluorescentes tan comunes hoy en día.

Es innegable que los materiales luminiscentes poseen una gran importancia tanto para la vida diaria como en el campo especializado de la ciencia, es por esta razón que aun después de varios años de estudio, continúa su investigación con la finalidad de obtener alguna ventaja sobre los materiales empleados actualmente.

Los materiales inorgánicos luminiscentes están conformados principalmente por tres componentes principales, estos son: una matriz huésped, un ion activador y en algunas ocasiones un ion sensibilizador. La matriz huésped es generalmente un material cristalino, su función principal es la de albergar a los iones activadores la estructura cristalina de la matriz está estrechamente relacionada con la intensidad de la emisión luminiscente. Los materiales mayormente utilizados para este propósito son los sulfuros, halofosfatos, silicatos y más recientemente los óxidos metálicos.

Los iones activadores cumplen la función de absorber energía y emitir luz visible, los elementos principalmente empleados para este fin son los metales de transición y las tierras raras, la principal razón es que poseen la configuración electrónica adecuada que permite transiciones electrónicas correspondiente a las regiones UV para la absorción y visible para la emisión de energía.

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

En este trabajo se utilizó como matriz huésped al óxido de hafnio debido a sus características físicas y químicas, como iones activadores se utilizaron iones trivalentes de Terbio (Tb^{3+}), Europio (Eu^{3+}) y Cerio (Ce^{3+}) debido a sus emisiones luminiscentes en color verde, rojo y azul. El material luminiscente obtenido fue sintetizado en forma de película delgada depositada sobre sustratos de silicio, cuarzo y vidrio mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, empleando una solución de acetilacetonato de hafnio, terbio, europio y cerio disuelto en dimetil formamida DMF.

La estructura de este trabajo está conformada por los antecedentes perteneciente al capítulo II en donde se tratará un poco de la historia y evolución de los materiales luminiscentes antes del siglo XX y durante el siglo XX así como sus principales aplicaciones y los materiales comúnmente utilizados para tales fines.

En el capítulo III referente al estado del arte se describirán las propiedades que debe poseer un material luminiscente para aplicaciones en dispositivos electroluminiscentes y pantallas, se explicarán las principales técnicas para la síntesis de películas delgadas y se describirán algunas de las investigaciones más recientes referente a películas luminiscentes impurificadas con iones de tierras raras.

En el capítulo IV se presenta un marco teórico acerca del fenómeno de la luminiscencia, en donde se tratarán los mecanismos y procesos involucrados en la emisión luminiscente y se explicarán de manera breve las principales técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

La metodología empleada en la síntesis de películas de $HfO_2:Tb^{3+}, Eu^{3+}, Ce^{3+}$ y $Eu^{3+} + Tb^{3+}$ es reportada en el capítulo V, indicando las diferentes muestras que se sintetizaron y las diferentes técnicas de caracterización empleadas

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

En el capítulo VI se reportan y discuten los resultados obtenidos mediante la caracterización de su estructura atómica, composición química, morfología, rugosidad, transmitancia, respuesta foto y catodoluminiscente así como el tiempo de decaimiento de la emisión de las películas.

Finalmente en el capítulo VII se reportan las conclusiones indicando las principales propiedades obtenidas y las condiciones de síntesis empleadas para su fabricación.



CAPITULO II: ANTECEDENTES

TECNOLOGÍA DE MATERIALES.

Los materiales han marcado siempre una gran importancia en la vida del hombre, a tal grado que incluso las primeras épocas de la humanidad reciben el nombre del material que denotaba la más avanzada tecnología de ese tiempo, la edad de piedra, la edad de cobre, la edad de bronce, la edad de hierro, cabe mencionar que las naciones o grupos humanos que desarrollaron nuevos materiales permitió el aumento del nivel de vida y promovió un mayor avance tecnológico.

En sus principios la fabricación de materiales era de tipo alquimista y artesanal, no fue sino hasta finales del siglo XIX que, con el descubrimiento de los rayos X, la conformación de la tabla periódica y el conocimiento de la estructura cristalina, se pudieron establecer métodos y protocolos que permitieron la fabricación de materiales con propiedades específicas. En la actualidad la búsqueda de nuevos materiales es indispensable para su uso en la aplicación tecnológica de vanguardia, por lo que se requiere la investigación de materiales con propiedades y características cada vez más específicas.

El uso de dispositivos electrónicos ha aumentado de manera considerable en los últimos años, desde la invención del transistor hasta los microprocesadores de última generación han permitido la fabricación de dispositivos portátiles cada vez más poderosos, pequeños, útiles e incluso indispensables para la forma de vida actual del ser humano, entre los que podemos mencionar, teléfonos celulares, tablets, laptops, pantallas de entretenimiento y computadoras los cuales cuentan con materiales luminiscentes para su fabricación, de acuerdo con la empresa consultora y de investigación de las tecnologías de información Gartner, la venta de este tipo de dispositivos electrónicos en el 2013 fue de 2,334.4 millones de unidades, en el 2014 de 2,432.3 y para el 2015 de estima una cantidad de 2591.8 millones de unidades [1] y se espera un crecimiento mayor para los próximos años.

BREVE HISTORIA DE LA LUMINISCENCIA.

La historia de los materiales luminiscentes es extensa, desde las primeras observaciones de gusanos luminiscentes registradas en china hace más de 3000 años, hasta los recientes estudios sobre materiales orgánicos luminiscentes [2]. Sin embargo, el mencionar algunos pasajes, permite comprender mejor el fenómeno luminiscente y su estudio.

Durante los siglos XV y XVI, la observación de fenómenos luminiscentes fue proporcionada por investigadores y exploradores del nuevo mundo, los cuales, reportaron gusanos, mosquitos y lombrices capaces de emitir luz, a este fenómeno se le conoce con el nombre de bioluminiscencia. Varios navegantes relataron que vieron al mar brillar sobre el horizonte como si se estuviera quemando, ahora se sabe que este fenómeno es producido por bacterias que se encuentran en los océanos.

No fue hasta el año 1603 cuando el alquimista **Vicenzo Cascariolo** desarrolló el primer material luminiscente al mezclar sulfato de bario con carbono, a este material se le llamó la piedra del sol y se creía que actuaba de forma similar a una esponja, la cual retenía los rayos solares por el día y los expulsaba por la noche. Este es el primer registro que se tiene de la síntesis de un material luminiscente hecho por el hombre.

En los años posteriores diversos científicos, movidos por la curiosidad, participaron en la investigación de los fenómenos luminiscentes entre los que destacan: **Robert Boyle (1664)**, quien descubrió que la intensidad de la luz emitida por un material fluorescente en solución está relacionada con la concentración de moléculas fluorescentes. **Francesco Maria Zanotti (1711)**, quien reportó que la piedra del sol, también llamada fósforo de Bolgna, emite siempre el mismo tipo de luz independientemente del color de la luz de excitación. **Jacopo Bartholomeo Beccari (1719)** descubrió diversos materiales luminiscentes y los clasificó en orgánicos e inorgánicos. **Charles Francois de**

Cisternay Dufay (1724) estudió minerales y piedras preciosas, descubriendo que presentaban luminiscencia al calentarlos, iluminarlos o presionarlos, fenómenos denominados: como termoluminiscencia, fotoluminiscencia y triboluminiscencia, respectivamente. **Gottfried Wilhelm Osann (1825)** obtuvo fósforos de cascarones de ostra que luminescen en azul o verde cuando se les agrega sulfato de mercurio, antimonio o arsénico. **George Gabriel Stokes (1852)** enunció lo que actualmente se conoce como la ley de Stokes la cual dice: “La luz emitida por un material luminiscente es de una longitud de onda mayor que la longitud de onda de la luz excitante.” Reportó también que la luz emitida por un material puede incrementarse por la concentración de las moléculas fluorescentes hasta un valor crítico el cual cuando es sobrepasado se observa una disminución de la intensidad de la luz, fenómeno conocido como “quenching por concentración”. **Edmund Becquerel (1859-1861)** Confirma la ley de Stokes, al experimentar con tubos llenos de gases sometidos a corrientes eléctricas, fenómeno hoy conocido como catodoluminiscencia. **Edmund Becquerel** fue el primero que estableció la ley de decaimiento en materiales luminiscentes clasificando los fenómenos luminiscentes en dos tipos **fosforescencia y fluorescencia**; observó que las características de la luminiscencia en los fósforos están determinadas por las características físicas de estos. **Wm Crookes (1881)** encontró que el espectro catodoluminiscente está relacionado con impurificaciones de tierras raras. **A. Verneuil (1887)** fué el primero en demostrar que las impurezas de metales pesados controlan las propiedades luminiscentes de un material [3].

La investigación en materiales luminiscentes anteriores al siglo XX estaba determinada por la observación del comportamiento de estos materiales, sin embargo carecían de una explicación científica o una teoría que los describiera, no obstante estas observaciones permitieron a los científicos de años posteriores comprobar las teorías desarrolladas posteriormente, entre las principales observaciones, podemos mencionar las siguientes:

1. La intensidad de la luz luminiscente está relacionada con la concentración de moléculas o iones luminiscentes, hasta un cierto valor, el cual al ser sobrepasado ocasiona un descenso en la intensidad de la luz emitida, este fenómeno es llamado quenching por concentración.
2. Las propiedades de un material luminiscente dependen de las impurezas que se agreguen a un compuesto que puede ser orgánico o inorgánico.
3. Existen diversos materiales que emiten luz visible al ser excitados de diferentes maneras: por iluminación, por fricción, por calentamiento, al ser irradiados con rayos X o rayos gamma, etc.
4. La luz que producen los materiales luminiscentes es luz emitida por el propio material, descartando los fenómenos de reflexión y refracción de la luz.
5. La luz de excitación del material luminiscente generalmente es de longitud de onda menor que la longitud de la luz emitida por el material, este fenómeno es conocido como corrimiento de Stokes.

MATERIALES LUMINISCENTES EN EL SIGLO XX.

Los grandes avances en la física de principios del siglo XX han permitido una explicación profunda acerca del fenómeno luminiscente y los procesos a nivel atómico que intervienen en la emisión de un material, abriendo un abanico de posibilidades en el desarrollo de los materiales luminiscentes.

A principios del siglo XX Philip E.A: Lenard y colaboradores sintetizaron varios tipos de materiales fosforescentes basados en selenuros y sulfuros de metales alcalinotérreos incluyendo al sulfuro de zinc (ZnS), observando y reportando sus propiedades luminiscentes, observaron y establecieron la

fabricación de un “fósforo” mediante la incorporación de impurezas metálicas en dichos compuestos.

Para los años de 1920 y 1930, P.W. Pohl y colaboradores investigaron fósforos sintetizados a partir de Haluros alcalinos impurificados con Tl^+ , en cooperación con F. Seitz introdujeron el modelo de coordenada configuracional para centros luminiscentes y sentaron las bases para las teorías luminiscentes.

Para mediados de siglo XX, Humbolt Leverenz y colaboradores de la Radio Corporation America (U.S.) investigaron diversos fósforos de tipo ZnS con la finalidad de poder usarlos en la fabricación de televisores.

Fue durante este siglo en donde los avances científicos en el campo de la física moderna y la física de estado sólido que permitieron desarrollar diversas teorías acerca de los mecanismos involucrados en el proceso luminiscente, por mencionar algunos tenemos:

1. Se estableció el modelo teórico de coordenada configuracional el cual permite explicar las formas de las bandas de emisión y excitación de un centro luminiscente.
2. Se estableció la teoría de excitación mediante transferencia de energía“, por lo que se pudo interpretar correctamente el fenómeno de luminiscencia mediante sensibilizadores.
3. Los niveles de energía y las transiciones luminiscentes de cristales impurificados con iones de metales de transición fueron entendidos mediante la teoría de campo cristalino.
4. La espectroscopia óptica permito determinar los niveles energéticos y las transiciones de los iones de tierras raras trivalentes.
5. Los avances en el estudio de estructuras de bandas y excitones en semiconductores y cristales iónicos contribuyeron en gran parte al

entendimiento de las propiedades luminiscentes de varios fósforos que empleaban semiconductores como matriz huésped.

6. Se estableció el concepto de luminiscencia mediante par donador-aceptor en semiconductores, empleándose para la fabricación de semiconductores luminiscentes con mayor eficiencia.

El diseño y la fabricación de un material luminiscente siempre dependerán de la aplicación que se quiera darle al material, entre las principales aplicaciones tenemos: (a) Lámparas fluorescentes de Iluminación, (b) Pantallas a base de tubos de rayos catódicos, (c) Sistemas de detección de rayos X mediante pantallas y centelladores, (d) Pantallas de tecnología de plasma y (e) Pantallas a base de dispositivos electroluminiscentes.

Los primeros fósforos empleados en iluminación fueron fabricados entre la década de los años 30's y los años 40's, distinguiendo diferentes clasificaciones según su composición química, por lo que encontramos: Halofosfatos (Mckeag 1942), Fosfatos (1938), Silicatos (1938), Tungstanatos (1938) y Aluminatos (Veretegen 1974). Esta clasificación se sigue empleando en la actualidad diseñando en el diseño de nuevos fósforos al incluir diversos iones activadores y/o iones sensibilizadores como son los metales de transición y mas recientemente las tierras raras, también se debe mencionar que en las últimas décadas el uso de óxidos metálicos como el $Y_2O_3:Eu^{3+}$ han despertado un gran interés.

Los tubos de rayos catódicos tuvieron un gran auge con la aparición de la televisión primero a blanco y negro y posteriormente a color, actualmente están en proceso de desaparición debido al alto consumo energético, sin embargo fueron muchos los fósforos diseñados para este fin, el principal y mas conocido es el sulfuro de zinc (ZnS) que al ser impurificado con plata (Ag), cobre (Cu), aluminio (Al) presentaba una buena emisión luminiscente, con la aparición de la televisión a color fue necesario la incursión en materiales luminiscentes que presentaran emisiones en los tres colores, rojo, verde y azul, de donde hicieron

su aparición el $YVO_4:Eu^{3+}$ y el $Y_2O_3:Eu^{3+}$ que sustituyeron al $ZnS:Ag$ para la emisión en color rojo, para la emisión de color verde se utilizó en un principio $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ el cual fue sustituido por $ZnS:Au, Cu, Al$, finalmente para la emisión en color azul se ha empleado $ZnS:Ag$.

La fabricación de pantallas luminiscentes, como son las pantallas de plasma, pantallas electroluminiscentes o pantallas emisión de campo [4 – 6], requieren de materiales luminiscentes en forma de películas delgadas con bajas rugosidades y espesores cercanos a los 600 nm. Debido a que se requieren emisiones luminiscentes en los tres colores básicos, verde azul y rojo, los iones de tierras raras son los más adecuados para actuar como iones activadores en la composición de éste tipo de materiales, y es debido a sus estrechas bandas de emisión que les permite obtener emisiones en un color más puro, las matrices utilizadas generalmente son óxidos metálicos, sulfuros, silicatos y nitruros los cuales cumplen con los principales requerimientos como son: contar con un amplia banda prohibida pues se debe evitar la absorción de la emisión, deben de ser estables química y térmicamente, además, se prefiere que posean una cierta estructura cristalina pues favorece la emisión luminiscente, entre los fósforos que empleados con estos propósitos encontramos a $Y_2O_3:Eu^{+3}$, $Y_2O_2S:Eu^{+3}$, $Y_2SiO_5:Tb^{+3}$ y $ZnS:Cu^{+3}$ por mencionar algunos[7, 8].



CAPITULO III: ESTADO DEL ARTE

En años recientes ha sido de gran interés la investigación de materiales luminiscentes en forma de película delgada para la construcción de paneles de pantallas planas como son las estructuras electroluminiscentes tipo MISIM (metal-insulator-semiconductor-insulator-metal). Los valores típicos del índice de refracción para este tipo de materiales presentan valores entre 1.5 y 2.5, y bandas prohibidas superiores a 3 eV, algunos fósforos con bandas prohibidas del orden de los 5 eV han sido utilizados con buenos resultados, tal es el caso del $Y_2O_3:Eu^{3+}$ [9] y el $Y_2O_2S:Tb^{3+}$ [10] en donde en ocasiones es necesario incorporar películas donadoras de electrones (ZnS) para mejorar su eficiencia [11], en general las películas presentan algunas ventajas como son un alta resolución de imagen, mejor estabilidad térmica, menor degradación y mayor adhesión al sustrato en comparación con los fósforos tipo polvo.[12].

Los óxidos metálicos son materiales muy versátiles que juegan un importante rol en la tecnología de los fósforos, entre ellos el óxido de hafnio (HfO_2) es un material que ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones ópticas, cuando es sintetizado en forma de película tiene un relativamente alto índice de refracción (~ 2) y una amplia banda prohibida ($\sim 5.7 eV$) [13] lo cual lo hace transparente para un ancho rango del espectro electromagnético, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano [14 – 16]. Recientemente este óxido ha sido utilizado como matriz huésped para las tierras raras y los iones de metales de transición para producir fósforos. Las películas de HfO_2 impurificadas con algún ion de tierra trivalente posee características luminiscentes notables [17 – 20]. Diversas técnicas han sido utilizadas para depositar películas de HfO_2 , como son deposición química de vapor a partir de precursores organometálicos (MOCVD por sus siglas en inglés), Pulverización catódica de alta presión (HPRS por sus siglas en inglés), deposición de capas atómicas (ALD por sus siglas en inglés), Deposición asistida por haz de iones y Sol-Gel [21 – 25]. La técnica de rocío prolítico ultrasónico (RPU) ha probado ser un método simple, eficiente y barato el cual no requiere sistemas de vacío y permite el depósito de películas transparentes y homogéneas con bajas rugosidades y espesores pequeños

cuando se utilizan precursores organometálicos además de permitir el depósito de películas sobre áreas relativamente grandes [26]. Las películas de HfO_2 depositadas mediante RPU usando cloruros como precursores ha sido ampliamente estudiada, dichas películas con gruesas, rugosas y opacas, por lo que no son adecuadas para las aplicaciones antes mencionadas. Por otra parte la síntesis de películas de HfO_2 mediante RPU empleando precursores organometálicos permite obtener propiedades como transparencia, baja rugosidad, alta densidad y bajos espesores, propiedades deseables en materiales que pretenden ser utilizados como materia prima para la fabricación de dispositivos electroluminiscentes.

La incorporación de iones de tierras raras en una matriz de HfO_2 ha permitido obtener materiales con buenas propiedades luminiscentes, en la mayoría de los casos encontramos que se ha impurificado con un solo tipo de ion Eu [17], Tb [18] y Ce [27], sin embargo la incorporación de un segundo ion, conocido como ion sensibilizador, en ocasiones permite un aumento en la intensidad luminiscente del material, tal es el caso del $HfO_2: Ce^{3+} + Dy^{3+}$ [28], en donde existe una transferencia de carga del ion Ce^{3+} hacia el ion Dy^{3+} . Por otra parte existe la posibilidad en la cual ambos iones presenten una emisión luminiscente, tal es el caso del $ZrO_2: Tb^{3+} + Eu^{3+}$ [29], y el silicato de calcio hidratado impurificado con $Tb^{3+} + Eu^{3+}$ [30]. Un efecto deseado en la síntesis de materiales impurificados con dos iones de tierras raras es la propiedad de modulación, esta propiedad permite controlar el color de la emisión luminiscente mediante el cambio de la temperatura [31], la concentración de impurificante [32] o la variación de la longitud de onda de excitación [33].

En esta contribución, se reportan las cualidades ópticas y morfológicas de películas de HfO_2 intrínseca e impurificadas con Tb^{3+} , Eu^{3+} y $Tb^{3+} + Eu^{3+}$ depositadas sobre sustratos de silicio monocristalino, vidrio y cuarzo empleando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (RPU) a partir de precursores organometálicos a temperaturas por debajo de $550^\circ C$ a tiempos de depósito de 45, 90, 180 y 300s.



CAPITULO IV: FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

EL FENÓMENO DE LA LUMINISCENCIA.

CONCEPTOS DE LA LUMINISCENCIA.

La luz, fenómeno natural que permite la visualización de cualquier objeto, en términos físicos, es una onda electromagnética comprendida entre 400 y 800 nm.

Existen dos fenómenos naturales capaces de producir luz visible, la diferencia entre ellos radica en la temperatura del objeto que emite la luz. Estos fenómenos son conocidos con el nombre de incandescencia y luminiscencia.

La **incandescencia** es el fenómeno físico en donde un objeto es capaz de emitir luz cuando es calentado a altas temperaturas, las bombillas eléctricas son una aplicación común de este fenómeno, en estas bombillas, un filamento metálico es calentado a altas temperaturas mediante la circulación de una corriente eléctrica produciendo luz como consecuencia, la explicación a este fenómeno fué descrita por Max Planck con el nombre de *Radiación de cuerpo negro*. [34]

En la literatura podemos encontrar diferentes definiciones de la luminiscencia, entre ellas mencionamos algunas:

La **luminiscencia** es considerada como la radiación de no equilibrio la cual es un exceso de energía diferente a la radiación térmica y que ocurre en presencia de procesos intermedios de transformación de energía entre los procesos de absorción y emisión. La duración de la luminiscencia y la posibilidad de su atenuación “quenching”, dependen de estos procesos intermedios. [35]

La **luminiscencia** es el proceso en el cual un material absorbe energía, de la cual una apreciable parte se localiza temporalmente en forma de “alta energía cuántica” excitando a un átomo o grupo de átomos los cuales emiten radiación en forma de luz. [36]

La luminiscencia es la emisión de luz mediante un sistema que es excitado por algún tipo de energía. [37]

De acuerdo a estas definiciones podemos establecer que la ***luminiscencia*** es el fenómeno en el cual un objeto es capaz de emitir luz visible mediante la absorción de energía externa produciendo un exceso de energía contenida en el material a través de un desequilibrio energético de algunos átomos los cuales al volver a su estado inicial irradian o emiten fotones de luz visible.

En la naturaleza se pueden encontrar diversos materiales que presentan una emisión de luz luminiscente, por mencionar algunos encontramos: madera e descomposición, algunos tipos de peces, insectos, hongos, algas y también algunos minerales. Cualquier material que presenta la capacidad de emitir luz mediante la luminiscencia es conocido como material luminiscente.

El proceso mediante el cual se produce la luminiscencia puede ser dividido en dos fases, excitación y emisión. La excitación es el proceso en el cual el material luminiscente absorbe algún tipo de energía, por otra parte la emisión es la liberación de esta energía mediante la irradiación de fotones en el rango visible, de acuerdo al tipo de energía de excitación y al tiempo de duración de la emisión, puede ser clasificada la luminiscencia.

Clasificaciones de la luminiscencia.

Una de las clasificaciones de la luminiscencia está determinada por el tiempo de duración de la emisión luminiscente una vez que se interrumpe la fuente de excitación, de esta manera la luminiscencia se clasifica en:

Fluorescencia: Es la emisión de luz por medio de un material luminiscente con una duración menor a 10^{-8} segundos, se le atribuyen transiciones electrónicas permitidas (transiciones dipolares eléctricas permitidas, transiciones permitidas por spin).

Fosforescencia: Es la emisión luminiscente con una duración mayor a 10^{-8} segundos, por lo general debido a transiciones prohibidas.

La segunda clasificación de la luminiscencia se determina mediante el tipo de energía de excitación del material, debido a esto encontramos:

Tabla 1. Clasificación de la luminiscencia según el tipo de energía de excitación.

Clasificación	Energía de excitación.	Materiales
Químico-luminiscencia	Reacciones químicas	Fosfato de adamantil dioxetano+ fosfatasa alcalina. Luminol + peroxidasa. Ester de acridina + peroxidasa. Ácido nítrico + ozono.
Mecano-luminiscencia	Energía mecánica	Cristales de haluro alcalino. KCl:Dy Li ₃ PO ₄ :Eu, Ce. ZnS:Cu.
Termo-luminiscencia	Temperaturas inferiores a la incandescencia.	K ₂ YF ₅ :Tb, ZnS, ZnO, LiF CaSO ₄ , CaF ₂ , Al ₂ O ₃
Electro-luminiscencia	Campos eléctricos	ZnS:Mn, YAG: RE, SrS:RE Y ₂ O ₃ :Eu
Foto-luminiscencia	Fotones de UV	HfO ₂ :RE, ZrO ₂ :RE, ZnS:RE Al ₂ O ₃ :RE
Catodo-luminiscencia	Rayos catódicos (electrones).	HfO ₂ :RE, ZrO ₂ :RE, ZnS:RE Al ₂ O ₃ :RE

Fotoluminiscencia en sólidos.

La luminiscencia en sólidos es el fenómeno en el cual los estado electrónicos de los sólidos son excitados por algún tipo de energía proveniente de una fuente externa y la energía de excitación es liberada como luz. Cuando la energía proviene de luz con longitud de onda corta, generalmente luz ultravioleta, el fenómeno es llamado fotoluminiscencia.

En la Fig. 1 se muestra un diagrama de los procesos físicos involucrados en la emisión foto-luminiscente :

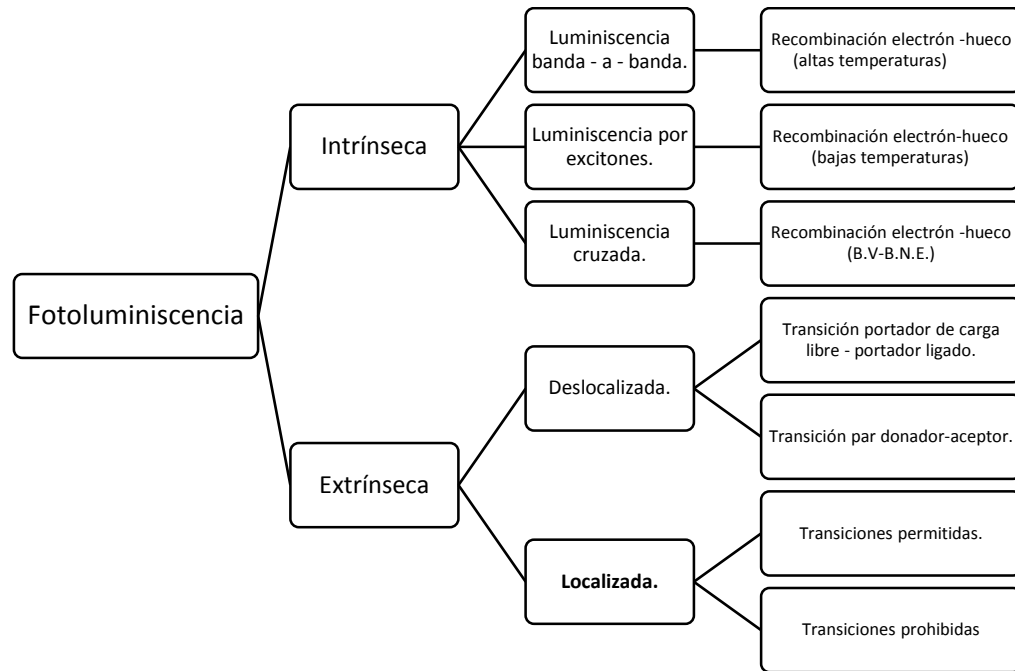


Fig. 1 Diagrama de la clasificación de la foto-luminiscencia de acuerdo al tipo de defectos.

La luminiscencia intrínseca es producida por la recombinación electrón - hueco (excitones) y sus variantes se definen de acuerdo a la temperatura y a la posición de estos electrones y huecos, ya sea en la banda de valencia (B.V.), la banda de conducción (B.C.) o una banda del núcleo externa (B.N.E.).

En el caso de la luminiscencia extrínseca esta puede ser causada por la incorporación intencional de impurezas o defectos en cristales iónicos o semiconductores. Esta clasificación de la luminiscencia a su vez se sub-clasifica en dos tipos, localizada y deslocalizada. En el tipo deslocalizada, los electrones y huecos de la red huésped participan en el proceso luminiscente, mientras que en el tipo localizado los procesos de excitación y emisión están confinados a un centro luminiscente.

La incorporación de impurezas metálicas en cristales iónicos o semiconductores puede producir en estos eficientes centros luminiscentes de tipo localizados, de acuerdo a estos tipos de impurezas podemos obtener emisiones luminiscentes debido a transiciones prohibidas o permitidas [35].

Composición de un material luminiscente.

Como se mencionó anteriormente un material luminiscente también llamado fósforo se puede conformar mediante la incorporación de impureza en un cristal iónico, la mayoría de los materiales luminiscentes objeto de investigaciones son fabricados de acuerdo a esta proposición. Las impurezas son conocidas como iones activadores, mientras que los cristales iónicos reciben el nombre de matriz huésped, también existe la posibilidad de incorporar dos tipos de impurezas al material, un tipo de impureza actúa como ion activador mientras que el otro recibe el nombre de ion sensibilizador.

Matriz huésped.

La función principal de la matriz huésped es la de dar soporte a los iones activadores y sensibilizadores, compone en casi su totalidad al material luminiscente por lo que comparten las mismas propiedades físicas y químicas. Existen ciertas propiedades a considerar al elegir un material como matriz huésped, entre ellas se encuentran:

1. *Estructura cristalina.*- La mayoría de los casos el material debe ser cristalino, debido a que los iones activadores deben de encontrarse separados por determinadas distancias para evitar efectos de transferencia de carga, se ha observado que los materiales con estructuras cristalinas con poca simetría benefician las emisiones luminiscentes del material.

2. *Composición química.*- Debido a la necesidad de obtener materiales con cierta estructura cristalina, se ha optado por cristales iónicos como el principal compuesto para este fin, conformado en su mayoría por un constituyente catiónico (Be, Mg, Zn, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Ga, Y, Hf y Zr) y un constituyente anionico (O, S, F y Se).
3. *Transparencia.*- Esta propiedad es de gran importancia pues se desea obtener un material con una mínima o nula absorción en la región espectral visible que es la misma en la que ocurre la emisión luminiscente, en otras palabras se desea que el material no absorba la luz que el mismo emite.
4. *Puntos de fusión.*- Los puntos de fusión de los materiales cristalinos utilizados por lo general son altos y rondan los 1000°C, esto determina que tienen una buena estabilidad térmica y pueden ser sometidos a relativamente altas temperaturas.
5. *Densidades.*- Los valores de densidad son importantes para el cálculo de la pérdida de energía de las partículas de un material en una red cristalina y por lo tanto la profundidad de penetración de partículas cargadas dentro de este material. Por lo general se utilizan materiales con densidades mayores a 3 gms/cm³.

Iones activadores.

Un ion activador cumple la función de absorber energía y emitirla en forma de fotones de luz visible mediante transiciones electrónicas propias de este tipo de átomos (luminiscencia extrínseca localizada), por lo general son los metales de transición y las tierras raras los principales iones activadores utilizados para este fin. De acuerdo al tipo de ion activador usado se pueden presentar dos tipos de transiciones, prohibidas o permitidas, a continuación algunos ejemplos de estas transiciones:

(a) Transiciones permitidas

1. *Transición $s \leftrightarrow p$* . Centro F (un electrón es atrapado en una vacancia de un anion). Tl^0
2. *Transición $s^2 \leftrightarrow sp$* . Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} .
3. *Transiciones $f \leftrightarrow d$* . Eu^{2+} , Ce^{3+} .

(b) Transiciones prohibidas

1. *Transición $d \leftrightarrow d$* . Ti^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .
2. *Transiciones $f \leftrightarrow f$* . Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} .

Las tierras raras son consideradas centros luminiscentes de tipo localizado debido a sus diferentes, pero importante propiedades entre las que destacan las siguientes:

1. Tienen una configuración electrónica $4f^n 5s^2 5p^6$ ($n = 1 - 13$), por lo que su capa $4f$ no está llena, además de estar apantallada por las capas llenas $5s$ y $5p$.
2. Debido al apantallamiento de la capa $4f$ la influencia del campo cristalino sobre los niveles de energía es débil, por lo que no existe un cambio significativo en las emisiones luminiscentes cuando son colocados en diferentes matrices.
3. Debido a la escasa influencia del campo cristalino, los niveles energéticos son representados en el DCC como parábolas casi paralelas pues tienen un desfaseamiento en la posición de equilibrio muy cercana a cero. $\Delta R \approx 0$.
4. Las transiciones de absorción y emisión se presentan en las capas atómicas $4f - 4f$, por lo que su espectro luminiscente estará compuesto de bandas estrechas.

5. Los niveles energéticos son divididos debido a la interacción spin-orbita (degenerados), representados por el número cuántico J , en un número máximo de $(2J + 1)$ y $(J + \frac{1}{2})$ subniveles, para J entero y J semi-entero respectivamente.
6. Cada subnivel a su vez es dividido en otros subniveles más a causa del efecto Stark ocasionada por el campo cristalino.
7. El diagrama de Dieke (Fig. 2) representa los diferentes niveles energéticos de las configuraciones electrónicas degeneradas por J para las tierras raras, el ancho de las bandas mostradas se atribuyen al efecto Stark.
8. La nomenclatura empleada en el diagrama de Dieke tiene una connotación espectroscópica, en donde están involucrados las sumas de los momentos angulares orbitales ($L = \sum l$), la suma de los momentos angulares de spin ($S = \sum s$) y la suma de los momentos angulares totales ($J = L + S$) de los electrones del ion de tierra rara.
9. La nomenclatura utilizada es $(^{2S+1})L_J$, en donde $2S + 1$ se conoce como multiplicidad.
10. Aunque el campo cristalino no tiene una gran influencia sobre los niveles energéticos de la capa $4f$, si tiene una ligera influencia sobre las transiciones electrónicas de esta capa.
11. Las transiciones dipolares eléctricas están prohibidas para las tierras raras por la regla de selección de paridad, sin embargo la carencia de simetría de inversión en un campo cristalino hace posible estas transiciones por lo que reciben el nombre de transiciones dipolares eléctricas forzadas.
12. Cuando el ion de tierra rara está en una posición en donde el campo cristalino es simétrico, las transiciones dipolo-eléctrico están prohibidas y predominan las transiciones dipolo-magnético o cuadrupolo eléctrico.[38]

CAPITULO IV: FUNDAMENTOS TEORICOS

Investigaciones recientes han demostrado excelentes resultados para la fabricación de materiales luminiscentes al ser impurificados con tierras raras.

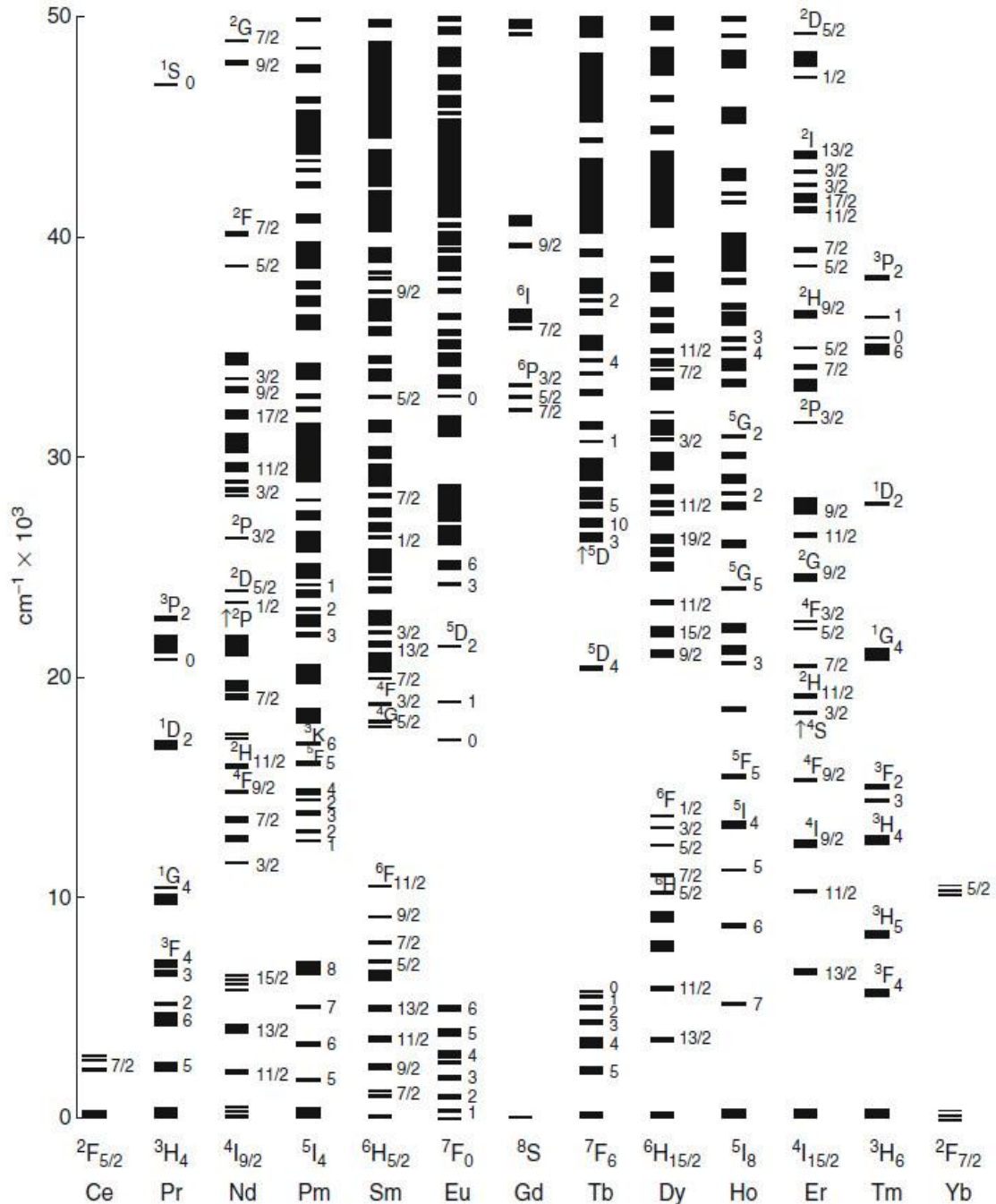


Fig. 2 Diagrama de Dieke, el cual muestra los niveles de energía de los iones trivalentes de tierras raras

Iones sensibilizadores.

Algunos materiales están compuestos por una matriz y por dos tipos de impurezas, en donde una de ellas es conocida como ion sensibilizador, su principal función es la de absorber energía y transferírsela al ion activador, por lo general la energía absorbida por el ion sensibilizador se encuentra en un rango diferente. Los iones sensibilizadores pueden ser utilizados tanto para aumentar la intensidad de la emisión luminiscente (Gd^{3+} , Sb^{3+} , Ce^{3+} , Bi^{3+} , Pr^{3+} , Pb^{3+}) como para obtener materiales capaces de absorber energía en el infra-rojo (IR) (Er^{3+} , Yb^{3+}), fenómeno conocido como “up-conversion”. [36 – 39].

Proceso luminiscente.

Hasta el momento se ha hablado de la composición de un material luminiscente, sin embargo es importante conocer la forma en que ocurre el proceso luminiscente, estableceremos en primer lugar que trataremos únicamente el caso de la fotoluminiscencia extrínseca localizada para transiciones prohibidas, en el cual se describen los procesos concernientes a las emisiones de las tierras raras. El proceso luminiscente se divide por tanto en dos procesos principales, la absorción de energía (excitación) y la liberación de la energía (emisión). En algunos casos también puede ocurrir un proceso intermedio de transferencia de energía. Cuando nos referimos a un proceso en donde solo ocurre una absorción y una emisión, el diagrama de coordenada configuracional (DCC) representado en la Fig. 3, es utilizado como un modelo a seguir para la explicación del fenómeno luminiscente.

El DCC es la representación gráfica de la energía potencial con respecto a la distancia interatómica de separación entre el ion activador y los átomos circundantes, los cuales están ligados mediante una fuerza electrostática restitutiva (semejante a la fuerza de un resorte) resultando en un movimiento

harmónico cuya energía potencial es de tipo parabólico. A continuación se describe con mas detalle este sistema propuesto:

1. El sistema está conformado por un ion activador inmerso en una red cristalina, es decir, está rodeado de átomos circundantes de O, F, ó S.
2. Los átomos circundantes se encuentran en movimiento simétrico con respecto al ión, se considera un solo tipo de movimiento en el que los átomos se acercan y se alejan simultáneamente.
3. La fuerza que une al ion activador con los átomos circundantes es una fuerza de tipo electrostático, la cual debido a las fuerzas de repulsión y atracción asemeja a la fuerza producida por un resorte (fuerza restitutiva).
4. La energía potencial para fuerzas restitutivas es de tipo parabólico, por lo tanto la energía potencial del ion activador es representada mediante una parábola vertical.
5. Una transición electrónica entre dos niveles energéticos del ion activador produce un cambio en la configuración electrónica de este.
6. Un cambio en la configuración electrónica del ion activador tiene una repercusión directa sobre la energía potencial y la fuerza de atracción-repulsión que tiene el ion con los átomos circundantes.
7. Los diferentes potenciales obtenidos debido a una transición electrónica se conocen como estado base y estado excitado, representados por dos parábolas en el DCC.
8. Dichas parábolas se encuentran desfasadas en cuanto a la distancia de equilibrio interatómica debido al hecho de que el enlace químico entre ion con sus átomos vecinos es diferente para los estados base y excitado.
9. Una transición electrónica entre ambos estados es representada por medio de una línea vertical, esta es una aproximación justificada por el

hecho de que las transiciones electrónicas ocurren a velocidades mayores que la reacción del núcleo atómico del ion activador, el cual está relacionado con la distancia interatómica representada en el eje horizontal.

10. El análisis de la mecánica cuántica a este sistema es el oscilador armónico, con niveles de energía vibracional discretos $E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu$, en donde $v = 0, 1, 2, \dots$ y con funciones de distribución de probabilidad para estos niveles energéticos $|\psi|$.

11. Las funciones de distribución de probabilidad tienen su amplitud máxima en el vértice y en los extremos de la de la parábola.

La probabilidad de transición **P** entre dos niveles de energía es proporcional al producto de sus valores $|\psi|$, empleando los valores absolutos, por tanto:

$$P = \psi_1 \psi_2$$

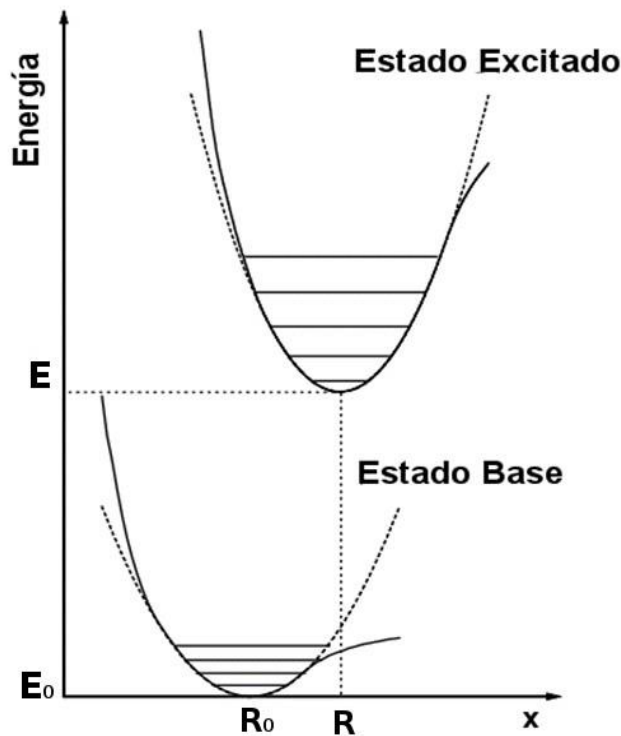


Fig. 3. Diagrama de coordenada configuracional del estado base y el estado excitado para un centro luminiscente.

Absorción.

Cuando un haz de fotones inciden en un material, pueden ocurrir diversos fenómenos físicos: reflexión, refracción, dispersión y absorción. Considerando éste último, el fotón puede ser absorbido por la red huésped o por el ion activador.

Al observar un espectro de absorción de un material luminiscente como el que se muestra en la Fig. 4, se pueden apreciar diversas regiones de acuerdo a la longitud de onda.

1. Región de longitud de onda corta.- En esta región se observa una fuerte absorción atribuida a la matriz huésped.
2. Región de longitud de onda media.- En donde aún se observa la absorción de la matriz y en algunos casos se puede observar un pico correspondiente a la transición por transferencia de carga de iones O-IA (ion activador).
3. Región de longitud de onda larga.- Se observan débiles y delgadas líneas atribuidas a las transiciones propias del ion activador.

Con referencia a la absorción atribuida a la matriz huésped (*región a longitudes de onda corta*), está corresponde a transiciones de electrones ligados a los átomos de la red en el instante de la absorción, esto es, transiciones desde niveles normalmente llenos hasta niveles desocupados de mayor energía pertenecientes al cristal.

Para la *región de longitudes de onda media* puede encontrarse una banda en el espectro de absorción atribuida a la transferencia de carga, para lo cual, es necesario que uno de sus componentes tenga características de dador de electrones y el otro componente tenga propiedades de aceptor de electrones, la absorción de la radiación implica, por lo tanto, la transición de un electrón perteneciente a un orbital de un átomo (dador) al orbital excitado de un ion

(aceptor), como consecuencia, el estado excitado es el resultado de un proceso tipo oxidación/reducción interno.

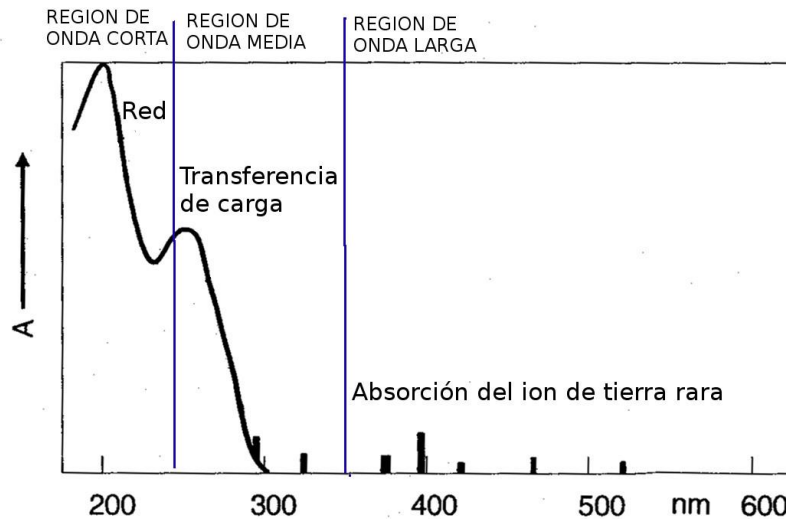


Fig. 4. Representación esquemática de un espectro de absorción para un centro luminiscente localizado.

La forma de una banda de absorción óptica perteneciente a un espectro de absorción en la *región de longitud de onda larga* es ocasionada por la absorción del ion activador y puede ser explicada mediante el diagrama de coordenada configuracional, Fig. 5. Las transiciones de absorción ocurren de acuerdo a la probabilidad de transición, la cual presenta sus máximos valores en el vértice y en los bordes de la parábola, la mayor probabilidad de transición se encuentra en el vértice del estado base, que corresponde al valor de distancia interatómica R_0 , las transiciones ocurridas en este punto finalizan en el borde de la parábola y corresponden al máximo de la banda de absorción. Las transiciones menos probables, inician en valores diferentes a R_0 , que también son posibles aunque menos probables. La probabilidad para una transición óptica entre el nivel vibracional del estado base y el nivel vibracional del estado excitado está dada por:

$$\langle e|r|g\rangle \langle \chi_v|\chi_0\rangle$$

En donde e y g son las funciones de onda electrónicas del estado excitado y el estado base respectivamente, r es el operador dipolo eléctrico de la transición y χ_v y χ_0 son las funciones de onda vibratoriales.

La primera parte de la ecuación es referente a las transiciones electrónicas, por lo tanto determina la intensidad de la transición y está substancialmente gobernado por las reglas de selección:

1. La *regla de selección de spin*. Establece que las transiciones entre niveles con diferentes estados de spin ($\Delta S \neq 0$) están prohibidas.
2. La *regla de selección de paridad*. Establece que las transiciones entre niveles con la misma paridad (transiciones d-d, f-f, etc.) están prohibidas.

Interacciones como el acoplamiento spin-orbita y el acoplamiento electrón-fonón en términos de un campo cristalino irregular, inducen una relajación parcial de las reglas de selección y hacen parcialmente posibles las transiciones prohibidas.

La segunda parte representa el traslape vibracional y determina la forma de la banda de absorción. Cuando $\Delta R = 0$, el traslape de las funciones de onda vibracionales será máximo para $\nu = \nu' = 0$, ya que las funciones de onda vibracionales involucradas tienen su máximo coincidiendo con R_0 . La transición de absorción consiste de una línea, y se conoce como el cero-vibracional o transición no fonónica, ya que no hay vibraciones involucradas.

Si $\Delta R \neq 0$, el nivel $\nu = 0$ tendrá un traslape de vibraciones con diversos niveles con $\nu' > 0$, y una banda ancha de absorción es observada. Mientras mas ancha sea la banda de absorción, mayor será el valor de ΔR .

Emisión.

La emisión foto-luminiscente debida a centros luminiscentes localizados es tratada empleando el diagrama de coordenada configuracional, Fig. 5, específicamente se tratará el caso de las tierras raras, cuyas transiciones son consideradas prohibidas, por lo tanto:

1. En el proceso de excitación se produce una transición electrónica desde el menor nivel energético vibracional ($v_0 = 0$) del estado base hasta un nivel energético vibracional ($v_E \neq 0$) del estado excitado. ($E_0 \rightarrow E^*$).
2. Posteriormente ocurre una relajación fonónica hasta el estado vibracional de menor energía ($v_E = 0$) en el estado excitado ($E^* \rightarrow E$).
3. En este punto se presenta una transición electrónica radiativa al transitar el electrón desde este estado hacia el estado base en un nivel vibracional ($v_0 \neq 0$). ($E \rightarrow E_0^*$).
4. Finalmente ocurre una relajación fonónica en el estado base desde un nivel energético vibracional ($v \neq 0$) hasta el nivel energético vibracional de menor energía ($v = 0$). ($E_0^* \rightarrow E_0$).

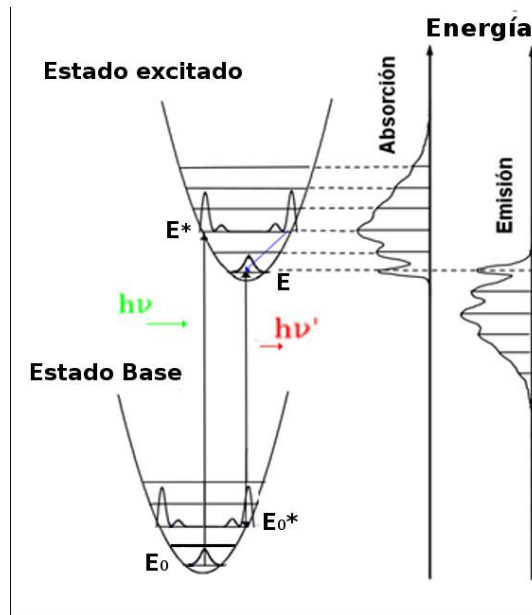


Fig. 5. Diagrama de coordenada configuracional en donde se muestra la absorción y emisión para un ion activador.

Podemos observar que la energía del fotón absorbido (E_{fa}) es mayor a la energía del fotón emitido (E_{fe}):

$$E_{fa} = E_0 - E^* > E_{fe} = E - E_0^*$$

$$hv_{fa} > hv_{fe}$$

Esta diferencia de energía es conocida como el “corrimiento de Stokes”, el cual se enuncia: “La luz emitida por un material luminiscente es de una longitud de onda mayor que la longitud de onda de la luz excitante”. Lo cual es perfectamente justificable debido a la pérdida de energía ocasionada por las relajaciones fonónicas entre los diferentes niveles energéticos vibracionales de los estado base y excitado.

Transiciones no radiativas.

Una vez que un ion activador es excitado, el retorno al estado base puede ocurrir mediante dos procesos diferentes, un proceso radiativo en donde un foton es emitido (excitación), o un proceso no radiativo, mediante el cual la energía absorbida es transferida en forma de vibración y/o calor a través de la red huésped. Refiriendonos nuevamente al diagrama de coordenada configuracional, podemos tener una noción del retorno no radiativo. En un primer caso, las parábolas del estado excitado y el estado base tienen un punto de cruce en uno de sus extremos, este cruce es ocasionado por la diferencia en las distancias de equilibrio interatómicas ΔR de los estados base y excitado, lo cual es una consecuencia del cambio electrónico intraconfiguracional del ion activador. Es mediante este cruce y una temperatura adecuada que el retorno al estado base se puede presentar de una manera no radiativa produciendo calor en la red

En un segundo caso, encontramos que las parábolas del estado excitado y el estado base prácticamente son paralelas, es decir que existe un pequeño desplazamiento en su coordenada configuracional ($\Delta R \approx 0$). Por lo tanto se dice que existe un “acoplamiento débil” entre al ion activador y la red huésped, los iones de tierras raras se caracterizan por presentar este tipo de acoplamiento, aunque no existe un cruce entre ambas parábolas, eso no quiere decir que todas las transiciones son radiativas, las transiciones no radiativas ocurren cuando la energía de la transición de excitación ΔE es 4 ó 5 veces menor que la frecuencia vibracional de mayor energía de la red huésped, en este caso la cantidad de

energía puede excitar simultáneamente algunos niveles de vibración con energías grandes, por lo que esta energía no es empleada para procesos radiativos, este proceso es conocido como “emisión multifonónica” o “relajación multifonónica”, la tasa de transición no radiativa esta descrita por la ley de energía prohibida (energy gap law):

$$W(T) = W(0) \cdot (n + 1)^p$$

$$p = \frac{\Delta E}{hv}$$

$$n = \frac{1}{\frac{hv}{e^{kT}} - 1}$$

$$W(0) = \beta e^{-(\Delta E - 2hv_{max})\alpha}$$

En donde:

$W(T)$ → Tasa de transiciones no radiativas a la temperatura T.

ΔE → Diferencia de energía entre los niveles electrónicos involucrados.

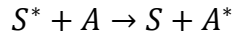
v_{max} → Es la frecuencia vibracional disponible de mayor energía para los átomos circundantes al ion activador.

α y β → Son constantes.

Transferencia de energía entre iones.

Cuando un material es impurificado con dos iones diferente, uno de ellos actúa como sensibilizador (**S**) mientras que el otro actúa como activador (**A**), el sensibilizador cumple la función de absorber energía y transferirla al ion activador excitandolo, la función del ion activador es la de emitir luz, el proceso es conocido

como transferencia de energía entre iones de diferente tipo y puede ser representado de la siguiente manera:



Para que exista una transferencia de energía entre ambos iones se deben de cumplir ciertas condiciones:

1. Condición de resonancia: La energía entre el estado base y el estado excitado debe de ser igual para ambos iones (**A** y **S**).
2. Debe de existir una interacción adecuada entre ambos sistemas, esta puede ser una interacción de intercambio si las funciones de onda se traslapan en gran medida.
3. Las interacciones multipolares eléctricas o magnéticas también se consideran interacciones adecuadas entre ambos sistemas.
4. La distancia entre **S** y **A** debe ser menor a 30 Å para transiciones dipolares eléctricas permitidas y de menores a 8 Å para transiciones prohibidas.

La cuantificación de este fenómeno es determinada por las teorías de Förster y Dexter quienes determinaron la tasa de transferencia de carga de un ion sensibilizador hacia un ion activador:

$$P_{SA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle S, A^* | H_{SA} | S^*, A \rangle|^2 \cdot \int g_s(E) \cdot g_a(E) dE$$

En donde:

P_{SA} → Tasa de transferencia del el ion sensibilizador **S** al ion activador **A**.

$\langle S, A^* | H_{SA} | S^*, A \rangle$ → La interacción Hamiltoniana entre el estado inicial y final.

$\int g_s(E) \cdot g_a(E) dE$ → Es el traslape espectral.

Esta tasa de transferencia de $\mathbf{S} \rightarrow \mathbf{A}$ (P_{SA}) puede ser comparada con la tasa de transferencia radiativa del ion sensibilizador (P_S), cuando estas dos tasas de transferencia son iguales, la distancia entre los iones (R_C) es un valor crítico, por lo tanto, si $R > R_C \rightarrow$ La emisión del ion sensibilizador prevalece sobre la transferencia de energía, si $R < R_C \rightarrow$ La transferencia de energía predomina. Por lo que $R > 8\text{\AA}$ para transiciones prohibidas y 30\AA para transiciones permitidas.

Luminiscencia como función del tiempo.

Información importante puede ser determinada mediante el análisis de la luminiscencia en función del tiempo, el tipo de transición, la posición del ion activador e incluso la eficiencia cuántica son algunos datos que se pueden estimar de forma cualitativa y en algunos casos cuantitativamente.

El tiempo que tarda de decrecer la emisión luminiscente de un material, hasta un valor de $\frac{1}{e}$ es conocido como “tiempo de decaimiento” o “tiempo de vida” (τ). Este tiempo es medido mediante un espectrofotómetro el cual manda una señal de luz pulsada para excitar al material, una vez que el pulso de luz termina, se cuantifican los fotones emitidos por el material conforme el tiempo transcurre, nanosegundos, microsegundos, milisegundos, segundos, etc. En una medición del tiempo de decaimiento, se obtiene una gráfica del logaritmo de la intensidad luminiscente contra el tiempo $\{\log(I) \text{ vs } t\}$.

El decaimiento luminiscente de un material puede ser descrito por dos principales mecanismos, y se conocen como “decaimiento exponencial” y “decaimiento de la ley de potencia”.

En la Tabla 2, se muestran algunas características de cada uno de los decaimientos antes mencionados:

CAPITULO IV: FUNDAMENTOS TEORICOS

Tabla 2. Características de los materiales que presentan decaimientos de tipo exponencial y decaimientos de la ley de potencia.

Dcaimientos exponenciales	Dcaimientos de la ley de potencia.
Poco sensibles a la temperatura.	Son muy sensibles a la temperatura.
Excitación sin que exista ionización.	Existe ionización al ser excitados.
Transición radiativa espontanea.	Hay atrapamiento de electrones. (estados meta-estables).
Valores de τ entre 10^{-8} y 1 segundos.	Valores de τ entre 10^{-7} hasta muchos años.
Materiales que contienen O^- o F^- .	Materiales que contienen S^- o Se^- .
Su gráfica es una línea recta.	Su gráfica es una curva.
Su ecuación: $N(t) = N_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$ $I(t) = I_0 e^{-A_T \cdot t}$	Su ecuación: $N(t) = N_0 \cdot e^{-v_a t \cdot e^{-\frac{\Delta E^*}{kT}}}$ $I(t) = \frac{1}{b \left[(I_0 b)^{-\frac{1}{2}} + t \right]^2}$
* Para la deducción de estas ecuaciones refiérase al apéndice X .	

En esta table se puede observar el hecho de que los decaimientos de tipo exponencial ocurre en transiciones espontaneas radiativas, esto quiere decir que las transiciones no pasan por un estado meta-estable por lo que ocurren de manera más rápida, la fotoluminiscencia de tipo localizada generalmente cumple con esta condición. Por otra parte los decaimientos de que siguen la ley de potencia se manifiestan en materiales en donde la emisión luminiscente involucra estados metaestables, excitones y recombinaciones electrón-hueco, estos procesos requieren de un tiempo mayor y son altamente sensibles a la temperatura pues la liberación de electrones atrapados y la recombinación de electrones-huecos se ven altamente influenciado por la temperatura. En muchos casos se pueden presentar ambos mecanismos, su gráfica es una composición de ambos decaimientos, con una parte recta y una parte curva, o bien a bajas o altas temperaturas se observa un decaimiento de tipo ley de potencia, mientras que a temperaturas intermedias se observa un decaimiento exponencial.

Eficiencia cuántica.

La eficiencia cuántica (q) es definida como el cociente de la cantidad de fotones emitidos entre la cantidad de fotones absorbidos:

$$q = \frac{\text{fotones emitidos}}{\text{fotones absorbidos}} \%$$

Otro valor importante es la eficiencia energética η , la cual se define como el cociente de la energía radiada entre la energía total absorbida:

$$\eta = \frac{\text{energía emitida}}{\text{energía absorbida}} = 1 - \frac{\Delta P_{NR}}{\Delta P_{NR+R}}$$

La cual puede ser determinada por técnicas como “espectroscopia de absorción calorimétrica” (CAS por sus siglas en inglés) para determinar la energía que es disipada no radiativamente (ΔP_{NR}) y espectroscopia de transmisión calorimétrica (CTS) para determinar la energía total absorbida (ΔP_{NR+R}). La relación que existe entre la eficiencia cuántica y la eficiencia energética esta dada por:

$$\eta = q \cdot \frac{v_e}{v_a}$$

Y ya que $\eta = \frac{\tau}{\tau_r}$, se puede determinar el tiempo de vida únicamente de las transiciones radiativas, ya que τ es el tiempo de vida en el que están contenidos las transiciones radiativas y no radiativas. [35 – 39].

TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS.

La síntesis de películas delgadas puede ser realizada mediante métodos físicos o químicos, cuando se emplean métodos químicos los compuestos

precursores pueden ser usados en forma de solución o en forma gaseosa, estas características principales diferencian y clasifican a la técnicas de síntesis. Fig 6.

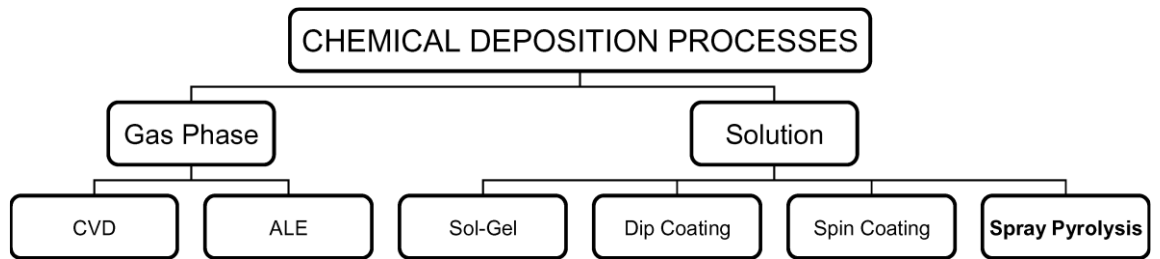


Fig. 6. Esquema de los procesos químicos de deposición para la síntesis de películas delgadas.

Principales técnicas de depósito de películas.

Entre las principales técnicas de depósito podemos enunciar las siguientes: “deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés), deposición de capas atómicas (ALD por sus siglas en inglés), recubrimiento por inmersión (Dip-Coating), recubrimiento por centrifugación (spin-coating), sol-gel y rocío pirolítico. Las primeras dos técnicas mencionadas usan precursores en fase de vapor, mientras que las demás utilizan una solución precursora.

Rocío pirolítico ultrasónico.

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico (RPU) tiene un funcionamiento relativamente sencillo, sin embargo, tiene una gran versatilidad al emplear diversos parámetros de síntesis por lo que pueden obtenerse películas con una amplia gama de propiedades físicas, inclusive, películas con las características y calidad de aquellas sintetizadas por CVD a un menor costo ya que no requiere de alto vacío pues opera a presión atmosférica y a temperaturas moderadamente altas (300 – 600°C). Finalmente la técnica de RPU tiene una fácil escalabilidad industrial, lo que permite la producción en serie y sobre amplias superficies.

Descripción del funcionamiento.

El funcionamiento es bastante sencillo, se prepara una solución con los precursores necesarios para la síntesis de las películas, mediante un nebulizador ultrasónico se producen diminutas gotas de esta solución (rocío) el cual es transportado mediante un gas de arrastre hacia un sustrato previamente calentado a la temperatura deseada (entre 300 y 600°C) en donde mediante una reacción pirolítica se deposita la película sobre el sustrato.

El proceso de depósito de las películas mediante RPU puede seguir cuatro mecanismos o etapas diferentes de acuerdo a la temperatura del sustrato, considerando que una pequeña gota de spray está conformada en el centro por el soluto a depositar y rodeada del solvente empleado en la solución, las diferentes etapas pueden ser descritas mediante un esquema mostrado en la Fig. 7.

Etapa A: Para bajas temperaturas las pequeñas gotas de rocío llegan al sustrato en forma líquida en donde posteriormente se evapora el solvente hasta dejar seco al soluto el cual reacciona para formar la película.

Etapa B: Al aumentar la temperatura el solvente se evapora antes de que la gota llegue al sustrato, por lo que el soluto llega al sustrato donde inicia su reacción para formar la película.

Etapa C: Para altas temperaturas la gota de solución pierde el solvente, el soluto se evapora al acercarse al sustrato por lo que se deposita en forma de sublimado, es entonces cuando se realiza la reacción que conforma la película, es en esta etapa en donde se obtienen películas similares a las depositas por CVD.

Etapa D: Se manifiesta para temperaturas muy altas, las gotas de solución pierden el solvente por el calor, y el soluto reacciona antes de llegar al sustrato por lo que no se forma propiamente una película, en vez se sintetiza un fino polvo.

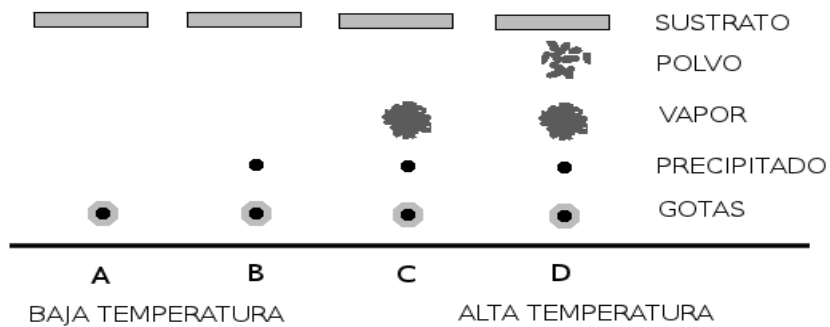


Fig. 7. Esquema de las diferentes etapas del proceso de deposición mediante rocío pirolítico ultrasónico.

Componentes.

La técnica de RPU está conformada por tres sistemas principales, “generación de rocío”, “transporte” y “pirolisis”, en la Fig. 8 se muestra un esquema del Sistema de rocío pirolítico ultrasónico.

El sistema de generación de rocío consta de un nebulizador ultrasónico que opera con una frecuencia entre 0.7 y 2.4 MHz.

El sistema de transporte consta de las mangueras que transportarán el rocío hasta el sustrato, pero más importante es el gas de arrastre, el cual puede o no reaccionar con el rocío de la solución precursora.

El sistema de pirolisis consta de un controlador de temperatura el cual regula el paso de la corriente hacia las resistencias de calentamiento inmersas en una tina de estaño sobre la cual se colocará el sustrato.

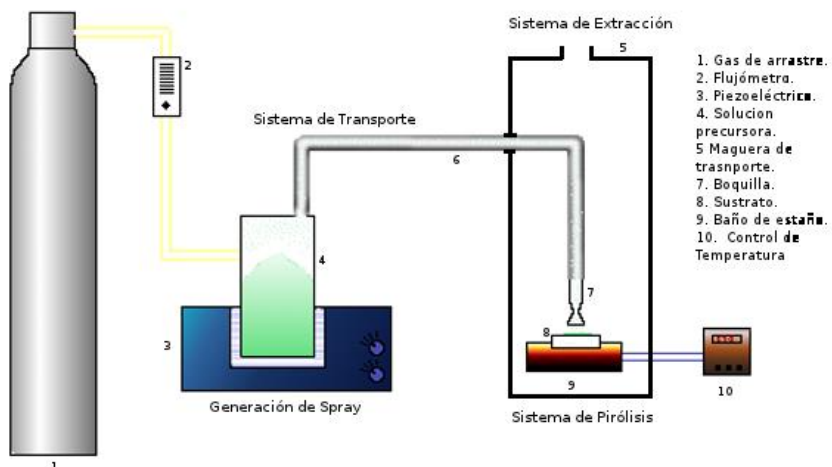


Fig. 8. Esquema del sistema de rocío pirolítico ultrasónico.

Parámetros a considerar.

La versatilidad de la técnica permite obtener películas con diferentes propiedades, las cuales pueden ser estimadas de acuerdo a la elección de los valores en los parámetros involucrados enunciados a continuación:

La potencia del nebulizador ultrasónico: Determina el tamaño promedio de las gotas de rocío, las cuales se pueden determinar empleando la fórmula de Kelvin. Los nebulizadores ultrasónicos generalmente operan a frecuencias entre 0.7 y 3 MHz.

El flujo y tipo del gas de arrastre: Este parámetro aunado con la distancia entre la boquilla y el sustrato influye directamente con la homogeneidad y espesor de la película, repercute indirectamente en las cuatro etapas antes mencionadas, por lo general el flujo del gas tiene valores entre 5 y 10 l/min. En cuanto al tipo de gas empleado podemos encontrar aire seco, nitrógeno, hidrógeno o argón, dependiendo del material a sintetizar.

El tipo de solvente y de soluto: El solvente dependerá del compuesto empleado para la síntesis, entre los más utilizados encontramos al metanol, butanol, dimetilformamida (DMF), acetilacetona y agua desionizada, los solutos

empleados generalmente son acetilacetatos, cloruros, nitratos e isopropóxidos. Este parámetro influye en la morfología y transparencia de las películas sintetizadas.

Concentración de la solución: Es un parámetro que repercute en la tasa de depósito y por consiguiente en el espesor de las películas, los valores pueden variar y dependerán del solvente y la solubilidad del soluto empleados.

La distancia de la boquilla al sustrato: Este parámetro aunque pareciera poco importante tiene una gran repercusión en la morfología y espesor de la película, además de que tienen una gran influencia en las etapas de la reacción pirolítica.

Tipo de sustrato: Entre los sustrato mas utilizados encontramos vidrio Corning, silicio y cuarzo, la elección del sustrato a utilizar dependerá de la temperatura máxima que pueda alcanzar, la aplicación de la película y las caracterizaciones a realizar.

Tiempo de depósito: El espesor de la película dependerá principalmente del tiempo de depósito, por lo que al conocer la tasa de depósito en un proceso determinado se puede controlar el espesor a voluntad. Los tiempos de depósitos dependerán a su vez de la concentración de la solución y el espesor deseado en la película.

Temperatura del sustrato: Este es el parámetro mas importante, pues determina directamente las diferentes etapas de síntesis, por lo tanto influye directamente en la mayoría de los parámetros físicos de la película entre los que podemos mencionar, la cristalinidad, el espesor y la morfología [40 – 42].

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Difracción de rayos x.

La difracción de rayos X es una técnica que permite conocer la estructura cristalina de los materiales, esto quiere decir que nos permite saber si los átomos que componen a un material están ordenados y la manera en la que están ordenados.

La difracción es un fenómeno ondulatorio, el cual se produce cuando las ondas electromagnéticas atraviesan rejillas con dimensiones similares a su longitud de onda, es por este motivo que la longitud de onda de los rayos X tiene las mismas dimensiones que la distancia interatómica de un material, de tal manera los átomos del material funcionan como una rejilla.

Cuando un material presenta un ordenamiento atómico se dice que es cristalino, tal arreglo atómico produce planos cristalinos en los que un haz de rayos X puede reflejarse, cuando el ángulo en el que incide el haz de rayos X es el “correcto”, los rayos X reflejados se encontraran en fase produciendo un intenso haz difractado. El ángulo al cual este fenómeno es observado es determinado mediante la ley de Bragg la cual se enuncia de la siguiente manera: “Los rayos reflejados por planos adyacentes estarán en fase cuando su diferencia de camino óptico es igual a un múltiplo entero de la longitud del haz incidente”, Fig.9, en términos matemáticos:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta$$

En donde:

λ → Longitud de onda de la radiación incidente.

d_{hkl} → Distancia entre planos adyacentes.

θ → Ángulo entre el haz incidente y la recta normal a los planos atómicos.

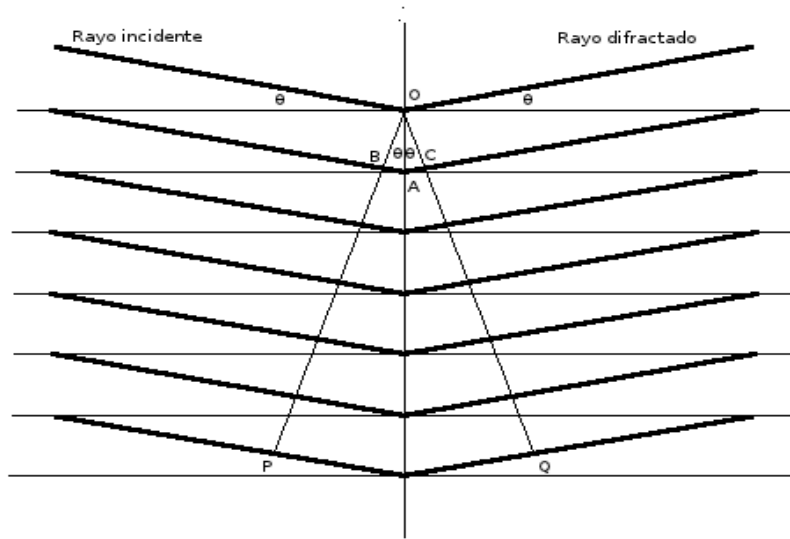


Fig. 9. Representación gráfica de la difracción de rayos X debido a la incidencia de un haz sobre planos adyacentes de un material cristalino.

Un difractómetro tiene una composición básica muy sencilla, es necesaria una fuente y un detector de rayos X los cuales son colocados en un soporte capaz de modificar el ángulo existente entre ellos formando una circunferencia, la muestra es colocada en el centro de la circunferencia empleando un porta muestra, en la Fig. 10 se muestra un diagrama, la fuente y el detector cambian su posición sobre la circunferencia, cuando la ley de Bragg se cumple a un determinado ángulo θ , la orientación de una familia de planos se ha encontrado, por lo tanto el detector recibirá una señal intensa, un haz difractado, para ángulos que no cumplen con la ley de Bragg solo se detectaran pequeñas intensidades debidas a la dispersión. De esta manera, al graficar la intensidad contra el ángulo 2θ , se encuentra un “patrón de difracción” el cual es único y característico para cada material.[43].

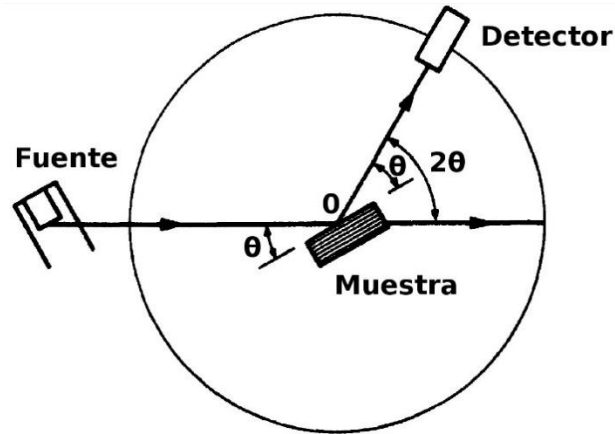


Fig. 10. Diagrama general de un difractómetro de rayos X.

Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

Esta técnica fue introducida por el físico sueco K. Siegbahn, la cual permite conocer la composición química de la superficie de un material, inclusive se puede conocer el estado de oxidación de los compuestos estudiados. El principio físico que rige a esta técnica es el efecto fotoeléctrico, explicada por Albert Einstein a principios del siglo pasado, el cual se enuncia de la siguiente manera: “La energía cinética de un electrón emitido mediante la incidencia de un fotón, es igual a la energía del fotón menos la energía necesaria para desprender al electrón (energía de enlace), matemáticamente se representa de la siguiente manera:

$$E_k = h\nu - \phi$$

En donde:

E_k → Energía cinética del electrón desprendido.

$h\nu$ → Energía cinética del fotón incidente.

ϕ → Energía necesaria para desprender un electrón. (energía de enlace).

Al emplear rayos X como radiación incidente, los electrones desprendidos corresponden a las capas electrónicas cercanas al núcleo, la energía de enlace de estos electrones es única y característica para cada átomo y para cada orbital que lo expulsa.

Los componentes básicos de un espectrómetro de electrones son:

Fuente de rayos X: Estas fuentes generalmente ocupan blanco de Al o Mg, ya que producen bandas estrechas de la línea K_{α} , entre 0.8 y 0.9 eV, muy deseables pues proporcionan una mejor resolución.

Portamuestras: Su función es la de sujetar la muestra, las condiciones para este tipo de medición requieren de alto vacío, menores a 10^{-5} torrs.

Analizador: Es un conjunto de lentes de recolección y el analizador de energía del electrón, el cual generalmente es un capacitor semiesférico que regula la velocidad de los electrones los dirige hacia el transductor.

Transductor: Este instrumento se encarga de multiplicar los electrones incidentes por medio de un “multiplicador de electrones de canal de estado sólido”, esta información es recabada y almacenada en una computadora para la formación del espectro.

Sistemas de información: los sistemas de información son los encargados de controlar los diferentes mecanismos del dispositivo, por otra parte también incluye a los programas propios del equipo que ayudan a identificar y analizar los espectros obtenidos mediante la ayuda de bases de datos.

En la Fig. 11 se muestra el diagrama básico de un espectrómetro de electrones, en donde se pueden observar los componentes antes mencionados, en cuanto su funcionamiento podemos describirlo de la manera siguiente: La fuente de rayos X hace incidir un haz de fotones sobre la muestra empleando un cristal dispersante, los electrones emitidos por la muestra son colectados y transportados mediante las lentes hasta un capacitor semiesférico, el cual

diferenciará la energía de los electrones y los hará incidir en el transductor en donde se contabilizara y procesará la información recolectada. Finalmente se tiene un espectro en el cual se grafica las cuentas de los electrones (intensidad) contra la energía de dichos electrones (energía de enlace), la posición de los picos observados en este espectro determinan la energía de enlace única para cada átomo, por lo que se identifican los elementos presentes en la muestra [44].

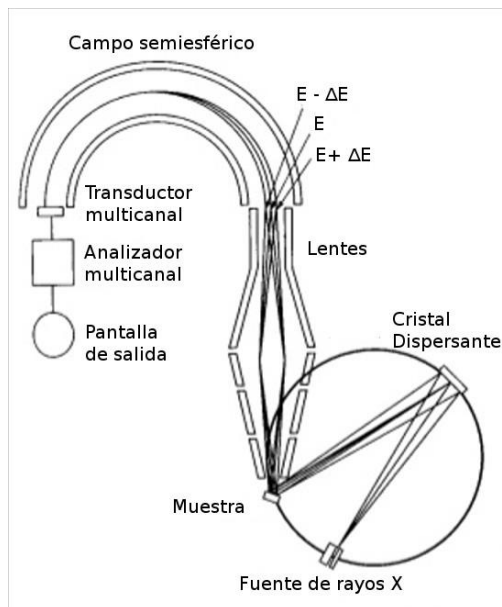


Fig. 11. Diagrama general de un espectrofotómetro de rayos X (XPS).

Espectroscopia UV-Vis.

La espectroscopia UV-Vis emplea la interacción de este tipo de radiación con los materiales, en donde la absorción de las ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre 1 y 800 nm, aunque algunos espectrómetros UV-Vis pueden alcanzar los 1000 o 1200 nm que corresponden al espectro IR. Para el caso de sólidos, esta técnica permite medir sus propiedades ópticas, transmitancia, absorbancia, y reflectancia, además de obtener de manera indirecta, la banda prohibida, el coeficiente de absorción y en el caso de películas el espesor al emplear el método de Swanepoel [45]. En la Fig. 12, se muestran

los componentes de un espectrómetro, la fuente (lámpara halógena de wolframio) emite un haz de luz en el rango utilizado para el análisis, la cual atraviesa la muestra contenida en una pequeña cubeta transparente, acrílico o cuarzo, para el caso de películas delgadas, estas son colocadas sobre un soporte, posteriormente el haz de luz se hace pasar por un policromador compuesto por una rendija y un dispositivo de dispersión que puede ser un prisma o una red holográfica, finalmente una matriz de diodos detecta la luz dispersada en diferentes rangos de frecuencias con lo que se forma un espectro de absorción y/o transmisión según se requiera [46].



Fig. 12. Diagrama general de un espectrómetro Uv-Vis.

Microscopia de fuerza atómica.

El microscopio de fuerza atómica fue inventado en 1986, es usado para la caracterización superficial principalmente empleando las fuerzas repulsivas y atractivas de los átomos a pequeñas distancias (del orden de nanómetros), debido a su funcionamiento permite obtener información de la morfología, conductividad, rugosidad y difusión térmica de la superficie de una muestra. En la Fig. 13 se muestran los componentes de básicos de un microscopio de fuerza atómica:

CAPITULO IV: FUNDAMENTOS TEORICOS

Cantiléver: E la parte medular del microscopio, un cantiléver es una pequeña barra con una finísima punta en un extremo, la punta tiene la función de “palpar” la superficie de la muestra.

Laser: Este laser tiene la función de mandar un haz hacia un espejo montado sobre el cantiléver, el haz reflejado incidirá en un detector.

Detector (fotodiodo): El detector es un fotodiodo el cual recibirá la señal del haz reflejado por el cantiléver percibiendo y registrando los movimientos del cantiléver.

Barredor piezoeléctrico: Este componente tiene la función de sujetar la muestra y moverla en un plano x,y, con la finalidad de ser medida por el cantiléver.

El funcionamiento del microscopio es el siguiente: El cantiléver muestrea un área de la muestra produciendo pequeños movimientos los cuales son detectados mediante la reflexión de un haz laser sobre un espejo colocado en el cantiléver, el haz reflejado es enviado a un detector el cual transmite la señal a una computadora en donde la información es procesada para formar una imagen de la superficie de la muestra.

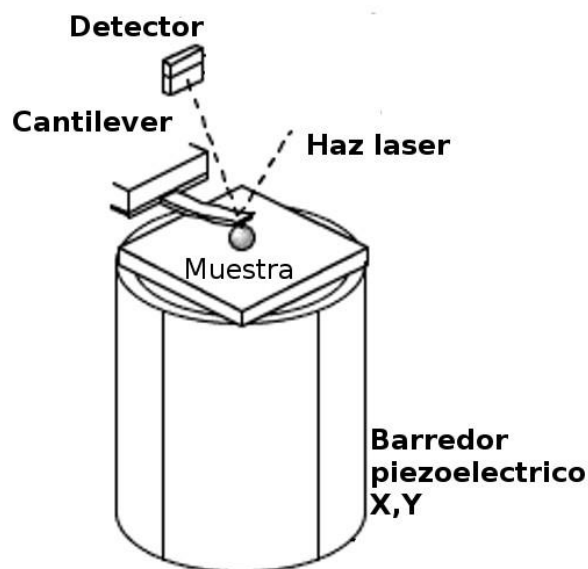


Fig. 13. Diagrama general de un microscopio de fuerza atómica.

Microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos mas versátiles en la investigación de materiales, este tipo de microscopio basa su funcionamiento en la interacción de los electrones con la materia, obteniendo información de los diferentes fenómenos producidos al incidir electrones acelerados en la muestra, obteniendo como resultado señales como son los electrones secundarios, electrones Auger, electrones retro-dispersados, electrones transmitidos y dispersados inelásticamente, rayos X característicos y catodo-luminiscencia. Es necesario emplear diferentes detectores para las diferentes señales provenientes de la muestra, estos detectores junto con el hardware y software del microscopio producen las imágenes de la muestra, de esta manera la información de cada tipo de radiación se especifica en la Tabla 3:

Tabla 3. Tipos de caracterizaciones de acuerdo a la energía irradiada por un material al incidirle un haz de electrones.

RADIACIÓN	TIPO DE CARACTERIZACIÓN
Electrones secundarios	Imagen morfológica.
Electrones retrodispersados	Composición química. Imágenes de contraste por densidad.
Electrones Auger	Composición química superficial
Rayos X Característicos	Composición química.

En la Fig. 14 se muestra un diagrama del microscopio electrónico de barrido con sus principales componentes, el proceso es descrito a continuación: 1 el cañon de electrones emite un haz de electrones los cuales son acelerados mediante el anodo y dirigidas por las lentes condensadoras y las lentes objetivo hasta hacerlos incidir en la muestra, la cual irradia los diferentes tipos de radiación antes mencionados, los cuales son detectados y procesados para formar la imagen [47].

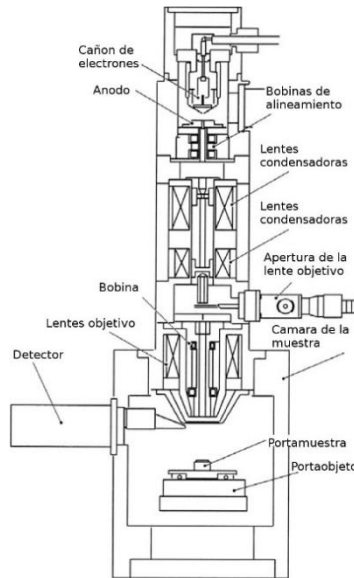


Fig. 14. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido.

Espectroscopia fotoluminiscente.

Está técnica consiste en la medición de la intensidad luminiscente emitida por un material, de donde se pueden obtener espectros de emisión o excitación mediante una fuente de luz continua o pulsada, por lo que se puede obtener información acerca de: la longitud de onda para la máxima emisión, el reconocimiento de transiciones para el caso de tierras raras, el tiempo de decaimiento de las emisiones, la eficiencia cuántica y de manera cualitativa, la comparación de intensidades entre muestras de la misma composición.

El espectrofluorímetro es un instrumento óptico que cuantifica los fotones emitidos por un material al ser excitado. sus componentes principales son: una fuente de excitación, la cual es capaz de excitar en un rango que comprende el ultravioleta y parte del visible; un monocromador o selector de onda, el cual permite seleccionar la longitud de onda que se utilizará, un portamuestra, un segundo monocromador que permite filtrar la fluorescencia emitida y un detector. La Fig. 15 muestra el esquema básico de un espectrofluorímetro.

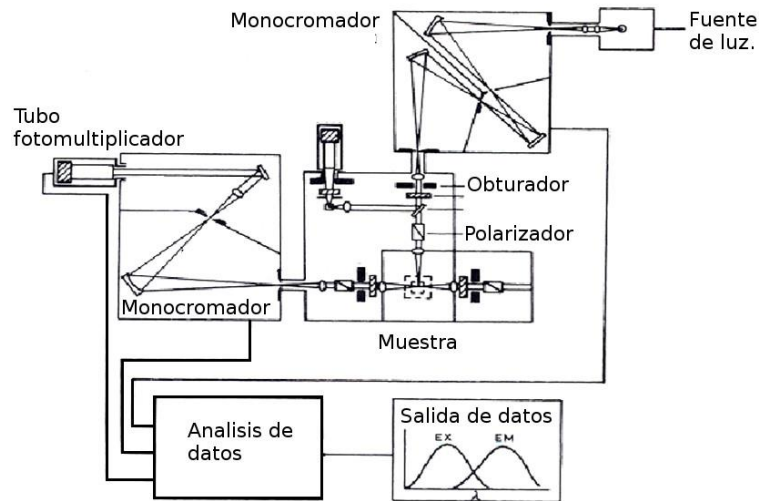


Fig. 15. Esquema general de un espectrofluorímetro.

Los espectros obtenidos por un espectrofluorímetro, son conocidos como espectro de excitación y espectro de emisión. El espectro de excitación muestra las frecuencias o longitudes de onda a las cuales el material presenta emisión, éste espectro permite reconocer la longitud de onda a la cual un material presenta una emisión máxima. El espectro de emisión muestra las longitudes de onda de la luz que emite el material y permite reconocer las transiciones electrónicas [44].

Elipsometría.

La elipsometría es una técnica óptica de alta sensibilidad para la caracterización in situ no destructiva de fenómenos superficiales mediante el análisis de los cambios en el estado de polarización de las ondas de luz, la cual permite medir el índice de refracción (n_p) y el espesor (L_p) de una película, se basa en la medida de la polarización elíptica que experimenta un haz de luz polarizada al reflejarse en la superficie de un material sobre el que incide oblicuamente en un ángulo θ_0 . El grado de elipticidad depende del índice de refracción y del coeficiente de absorción del medio reflectante.

Una onda electromagnética puede polarizarse elípticamente mediante la reflexión de luz linealmente polarizada sobre una superficie plana, por lo tanto, la fase y la

amplitud de la luz reflejada cambian en función de las propiedades ópticas de la superficie, al conocer la reflectancia de la película, se pueden determinar el espesor y el índice de refracción. Fig. 16.

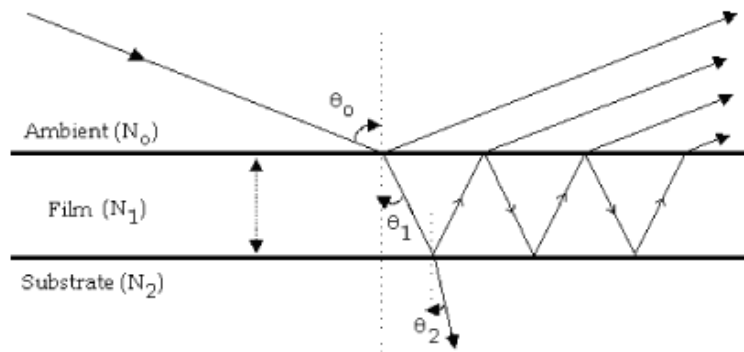


Fig. 16. Reflexión de la luz polarizada por una superficie cubierta por una capa

Considerando un arreglo conformado por el medio ambiente, una película y un sustrato, el coeficiente de reflexión total (reflectancia) de una película (R_p) está dada por:

$$R_p = \frac{r_{mp} + r_{ps} \cdot e^{-2i\beta}}{1 + r_{mp} \cdot r_{ps} \cdot e^{-2i\beta}}$$

Siendo $\beta = 2\pi \cdot \left(\frac{L_p}{\lambda}\right) \cdot N_p \cos(\theta_0)$

En donde:

r_{mp} → Coeficiente de Fresnel considerando la interfase del medio ambiente y la película.

r_{ps} → Coeficiente de Fresnel considerando la interfase de la película y el sustrato.

L_p → El espesor de la película

N_p → El índice de refracción complejo de la película.

θ_0 → El ángulo de incidencia.

CAPITULO IV: FUNDAMENTOS TEORICOS

$\lambda \rightarrow$ La longitud de onda de la luz incidente.

Debido a que los coeficientes de Fresnel dependen de los índices de refracción del medio ambiente (N_m), del sustrato (N_s) y de la película (N_p), si conocemos N_m , N_s y θ_0 , puede obtenerse el espesor de la película y su índice de refracción. [48] [49].



CAPITULO V: EXPERIMENTACION

METODOLOGÍA

Para la síntesis de las películas se empleó la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, en la cual se encuentran involucrados diferentes parámetros los cuales están directamente relacionados con las propiedades físicas y químicas de las películas depositadas.

PARAMETROS EXPERIMENTALES

Los parámetros a considerar involucrados en la síntesis de películas delgadas son: el tiempo de depósito, tipo de sustrato, temperatura del sustrato, tipo de solvente, concentración de la solución, flujo del gas de arrastre, distancia de la boquilla al sustrato.

De acuerdo a los resultados experimentales previos en el grupo de trabajo [50], se determinaron los valores fijos para los parámetros antes mencionados, con la finalidad de observar el comportamiento de las propiedades de las películas luminiscentes de HfO_2 con respecto a diferentes parámetros de síntesis como son: temperatura, tiempo de depósito y concentración de impurificante, se establecieron diversos valores, los cuales se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros y valores empleados en la síntesis de películas de HfO_2

PARÁMETRO.	VALOR
Distancia de la boquilla al sustrato.	1.5 cm.
Flujo del gas de arrastre.	10 l/min.
Concentración de la solución.	0.035 M.
Tipo de impurificante.	Europio, Terbio, Cerio, Tulio.
Concentración de impurificante.	0%, 2.5%, 5.0%, 7.5% y 10.0%
Tiempo de depósito.	45s, 90s, 180s, 300s y 600s.
Temperatura del sustrato.	400°C, 450°C, 500°C y 550°C.
Tipo de sustrato.	Vidrio, silicio y cuarzo.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El primer paso en la experimentación para el depósito de películas consiste en la preparación de la solución precursora, que de acuerdo a la Tabla 4 se deberá obtener una solución con una molaridad de 0.035M para lo cual se disolvió 20.122 gramos de acetilacetonato de hafnio ($Hf(acac)$) por cada litro de dimetilformamida (DMF), la solución se mantuvo en agitación magnética por 35 minutos.

La solución es colocada en el nebulizador ultrasónico en donde se crean diminutas gotas de esta solución las cuales son transportadas por medio de aire seco con un flujo de 10 l/min hasta un sustrato calentado a una determinada temperatura.

Las diferentes series de películas intrínsecas se sintetizaron de acuerdo a la Tabla 5.

Tabla 5. Serie de películas intrínsecas de HfO_2 sintetizadas a diferentes condiciones.

SUSTRATO	TTEMPERATURAS (°C)	TIEMPOS (s)
Vidrio	400, 450, 500 y 550	300
Silicio	400, 450, 500 y 550	300
Cuarzo	400, 450, 500 y 550	300
Silicio	500	45, 90, 180 y 300

Para las películas impurificadas con Europio, Terbio o Cerio, se preparó la misma solución de $Hf(acac)$ con una molaridad de 0.035M incorporando $Tb(acac)$, $Eu(acac)$, o $Ce(acac)$ en diferentes concentraciones y manteniendo en agitación magnética por 40 min. La Tabla 6 muestra las películas sintetizadas.

CAPITULO V: EXPERIMENTACIÓN

Tabla 6. Serie de películas de HfO_2 impurificadas con diversas tierras raras a diferentes condiciones de síntesis y sobre diferentes sustratos.

Impurificante	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Concentración (% atómico)	Sustrato
Terbio	400, 450, 500 y 550	300	7	Vidrio
	500	45, 90, 180 y 300	5	Vidrio
	500	300	2.5, 5, 7.5 y 10	Vidrio
Europio	400, 450, 500 y 550	300	5	Vidrio
	500	300	2.5, 5, 7.5 y 10	Vidrio
Cerio	400,450,500 y 550	300	10	Vidrio
	400, 450, 500 y 550	300	1	Vidrio
	400, 450, 500 y 550	300	0.5	Vidrio
	400, 450, 500 y 550	300	0.15	Vidrio
	400, 450, 500 y 550	300	0.2	Vidrio
	400, 450, 500 y 550	600	0.2	Silicio
	400, 450, 500 y 550	900	0.2	Silicio
	400	300	0.3 y 0.4	Vidrio
	500	300	0.5, 1, 2 y 4	Vidrio

Para la síntesis de películas de $HfO_2:Eu^{3+} + Tb^{3+}$ se prepararon dos soluciones, una impurificada con 5% de $Eu(acac)$ y otra con 5% de $Tb(acac)$, las cuales fueron mezcladas en diferentes proporciones, la temperatura de depósito fue de 500°C y el sustrato fue vidrio, posteriormente, en base a los resultados medidos mediante espectroscopia foto-luminiscente, se realizaron depósitos con valores entre 50 - 60% de Tb, y 40 – 50% Eu., tratando de encontrar una emisión luminiscente en color blanco; con base en los resultados medidos en catodo-luminiscencia fue necesario sintetizar muestras entre los valores de 60 – 80% de Tb, y 20 – 40% Eu. Con la finalidad de obtener una emisión en color amarillo.

Tabla 7. Serie de películas de HfO_2 impurificadas con Eu + Tb

Impurificante	Tiempo (s)	Solución	Sustrato
Eu + Tb	480	100%Tb-0%Eu	Vidrio
		80%Tb-20%Eu	
		60%Tb-40%Eu	
		50%Tb -50% Eu	
		40%Tb-60%Eu	
		20%Tb-80%Eu	
		0%Tb-100%Eu	

CAPITULO V: EXPERIMENTACIÓN

	600	100%Tb-0%Eu	
		80%Tb-20%Eu	
		60%Tb-40%Eu	
		57%Tb-43%Eu	
		55%Tb-45%Eu	
		53%Tb-47%Eu	
		50%Tb-50%Eu	
		40%Tb-60%Eu	
		35%Tb-75%Eu	
		30%Tb-70%Eu	
		25%Tb-75%Eu	
		20%Tb-80%Eu	
		600	

CARACTERIZACIONES

Las películas sintetizadas fueron caracterizadas mediante diversas técnicas con la finalidad de conocer sus propiedades físicas y químicas, para lo cual se depositaron estas películas en diferentes sustratos, la Tabla 8 muestra las caracterizaciones realizadas de acuerdo a las propiedades a medir y el sustrato empleado.

Tabla 8. Caracterizaciones realizadas a las muestras de acuerdo al sustrato empleado en la síntesis de películas de HfO_2

Caracterización	Propiedad	Sustrato
Espectroscopía Uv-Visible	Transmitancia	Cuarzo
Difracción de Rayos X	Estructura atómica.	Vidrio
Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.	Composición Química	
Espectroscopía fotoluminiscente.	Propiedades luminiscentes	
Espectroscopía Catodoluminiscente.	Propiedades luminiscentes	
Microscopía de fuerza atómica.	Morfología	Silicio
Microscopía electrónica de barrido de alta resolución.	Morfología	
Perfilometría.	Espesor	
Elipsometría.	Espesor	



CAPITULO VI: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

En la figura 17 se reportan los difractogramas obtenidos por medio de difracción de rayos X realizado a las películas de HfO_2 intrínsecas depositadas a diferentes temperaturas en un difractómetro Bruker D8-Advance con una fuente de $\text{Cu } k_{\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$, de acuerdo a estos resultados las películas presentan una nula estructura cristalina, es decir son amorfas, sin embargo el espesor de estas películas es insuficiente para una buena medición por lo que fue necesario sintetizar dos muestras a 500 y 550°C por un tiempo de 30 minutos obteniendo de esta manera el espesor suficiente para una correcta medición, el difractograma medido se reporta en la Fig. 18.

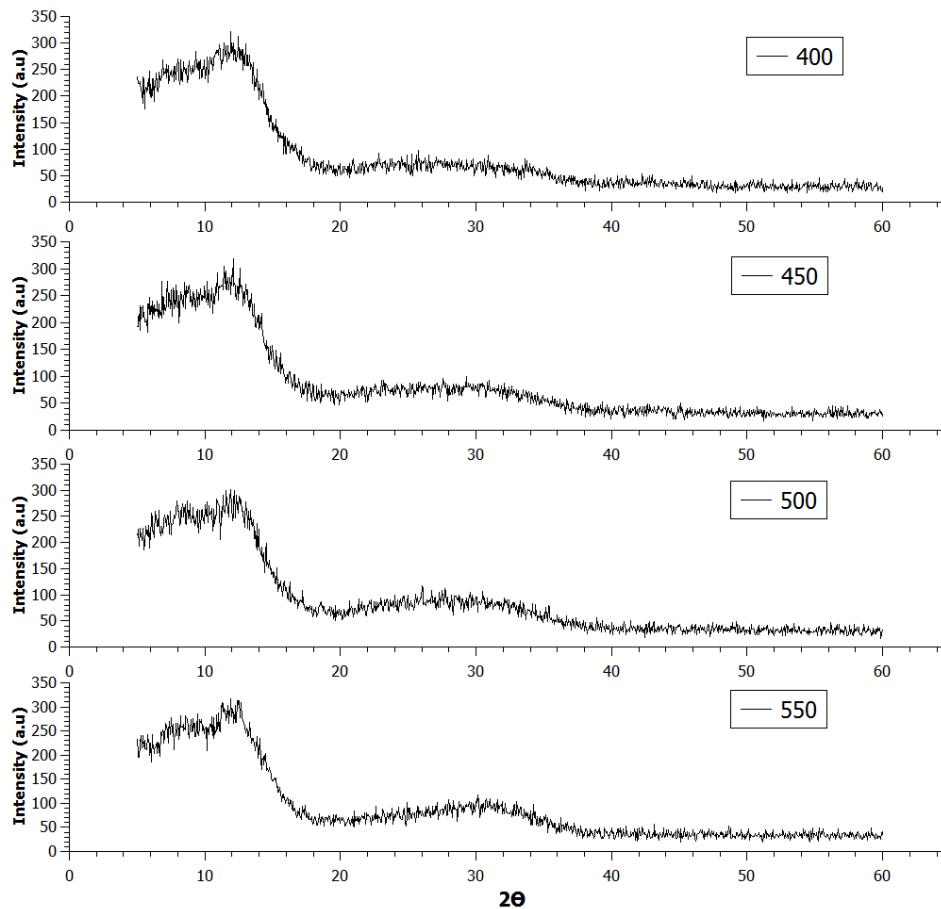


Fig. 17. Difractograma de películas de HfO_2 depositadas a 400, 450, 500 y 550°C por un tiempo de 5 minutos.

En la Fig. 18 se observa que la película depositada a 500°C es amorfa, sin embargo el pico ancho centrado en 30.57° sugiere indicios de pequeños cristales (nanocristalina) en la fase ortorombica de acuerdo al software Match empleado en este análisis, aunque no puede ser totalmente confirmada, el máximo de este ancho pico aparece en el difractograma de las películas sintetizadas a temperaturas de 550°C, en donde se observa que la **posición de los picos** coincide con la carta de difracción 01-074-1506 (ICSD 027313), del HfO_2 correspondiente al sistema cristalino de tipo monoclinico, reportado en diversos trabajos[51, 52], con parámetros de celda, $a=5.1156\text{Å}$, $b=5.1722\text{Å}$, $c=5.2948\text{Å}$ y $\beta=99.18^\circ$. El pico de difracción centrado en 31.70°, correspondiente al plano (1 1 1) presenta una mayor **intensidad**, indicativo de un crecimiento preferencial en la dirección perpendicular a dicho plano. Empleando la fórmula de Scherrer se determinó el tamaño de cristal en donde se obtuvo un tamaño de cristal de 8.068 nm, valor bastante coherente comparado con los resultados obtenidos por otras técnicas como sputtering [53].

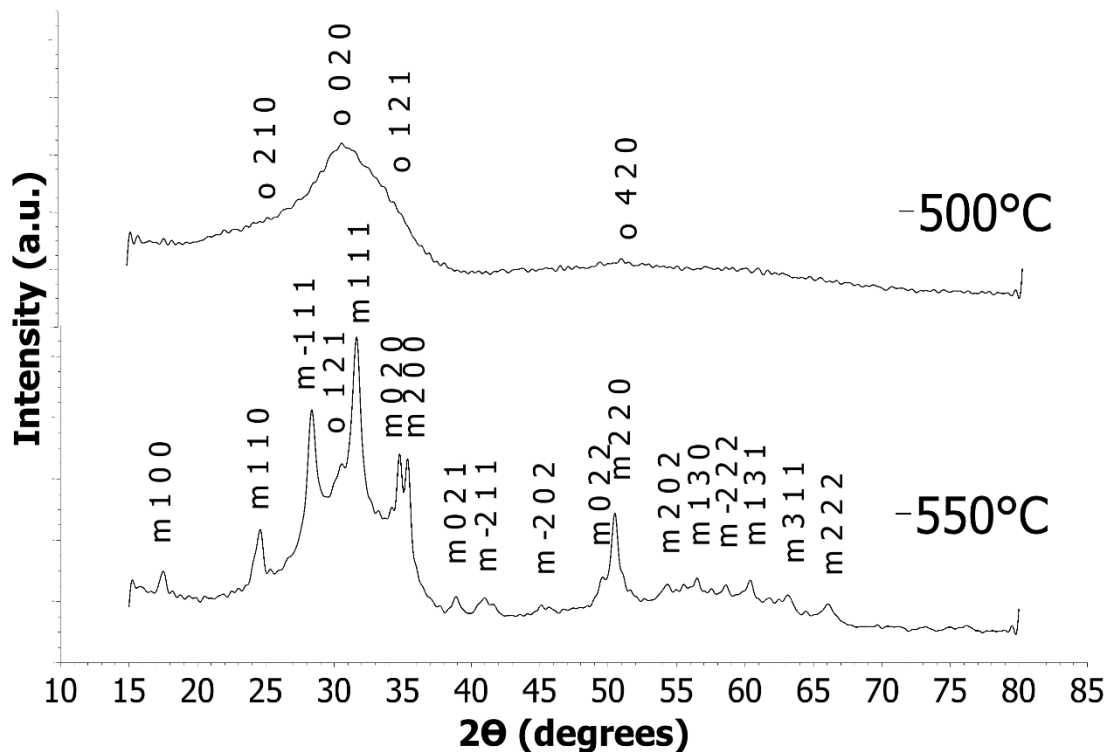


Fig. 18. Difractograma medido para la película de HfO_2 depositada a 550°C durante 30 minutos.

ESPECTROSCOPIA DE FOTO-ELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X (XPS)

Los elementos químicos presentes en las películas de $HfO_2:Tb^{3+}$ fueron determinados mediante la técnica de “espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X” (XPS por sus siglas en inglés). La Fig. 19 muestra el espectro general obtenido para la película intrínseca de HfO_2 , en donde se observan los picos pertenecientes a la energía de enlace del Hf y O , con residuos de C , Sn y Na considerados elementos residuales del proceso de síntesis [50].

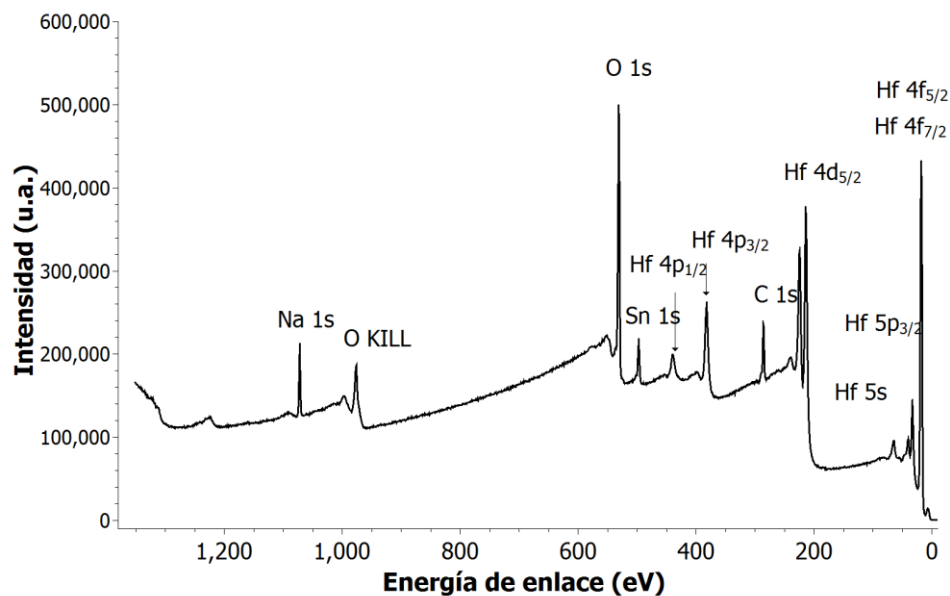


Fig. 19. Espectro general de XPS medido a la película intrínseca de HfO_2 a depositada a $500^\circ C$ por un tiempo de 300s sobre sustrato de vidrio.

En la Fig. 20. Se muestran los espectros generales medidos a las películas de $HfO_2:Tb^{3+}$ a diferentes concentraciones de Tb^{3+} , en donde se puede apreciar que la intensidad de los picos de Tb^{3+} aumenta con respecto al aumento de la concentración de este elemento. El pico de carbono centrado en 248.5 eV fue utilizado para ajustar las curvas por posibles desfases debido a cargas en la muestra.

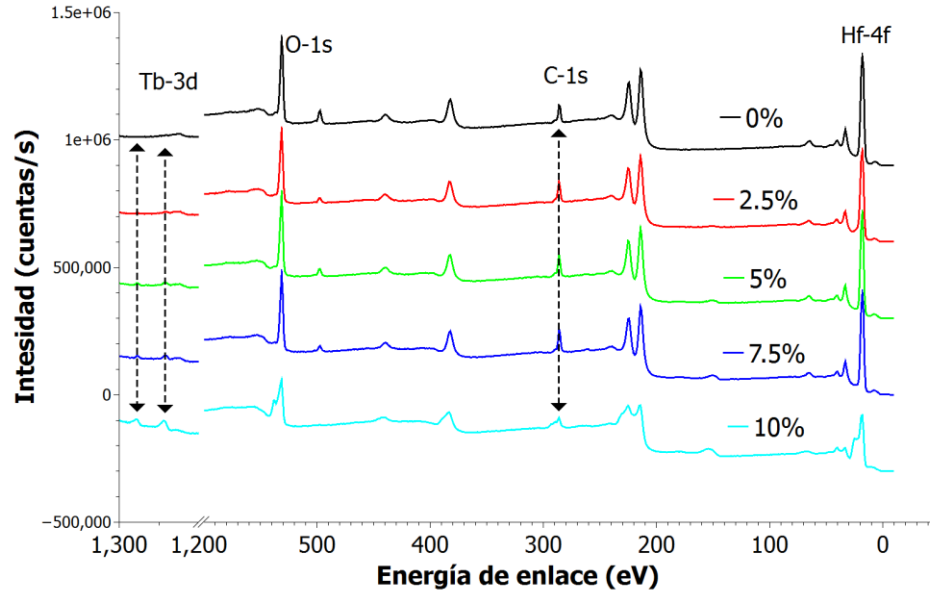


Fig. 20. Espectros XPS generales medidos para las películas de $HfO_2:Tb^{3+}$ impurificadas a diferentes concentraciones.

Para determinar los estados de oxidación de Hf y Tb presentes en las películas de $HfO_2:Tb^{3+}$, se realizó un análisis de modelado por descomposición para un espectro de alta resolución para las energías de enlace de estos elementos, los cuales se muestran en la Fig. 21. Los picos correspondientes al doblete $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ fueron analizados de la Fig 21a, fueron ajustados a una doble contribución asociada con el HfO_2 para energías de enlace de 16.7 y 18.4 ± 0.2 eV. Por otra parte, a Fig. 21b muestra un comparativo de los espectros de alta resolución medidos para las energías de enlace de 1241.5 y 1276.4 ± 0.2 eV pertenecientes al $Tb3d_{3/2}$ y $Tb3d_{5/2}$, la literatura es limitada para la interpretación de estas energías, un amplio rango de valores se ha propuesto para el Tb^{3+} , por ejemplo 1242.4 , 1243.6 eV [54,55], se propone que el pico correspondiente a $Tb3d_{5/2}$ está conformado por un pico principal, 1341.5 eV y un pequeño hombro en 1238.4 eV, picos (b) y (a) respectivamente, Fig. 21b. El pico principal corresponde al Tb^{3+} , mientras que el pequeño hombro podría corresponder a una mezcla de Tb^{3+} y Tb^{4+} . Por otra parte una diferencia de 35 eV entre los picos correspondientes al $Tb3d_{3/2}$ y $Tb3d_{5/2}$ ocasionados por un desdoblamiento spin-

orbita sumado a la posición precisa del pico de $Tb3d_{5/2}$ son un indicativo de un estado de oxidación Tb(III) terbio trivalente [55, 56].

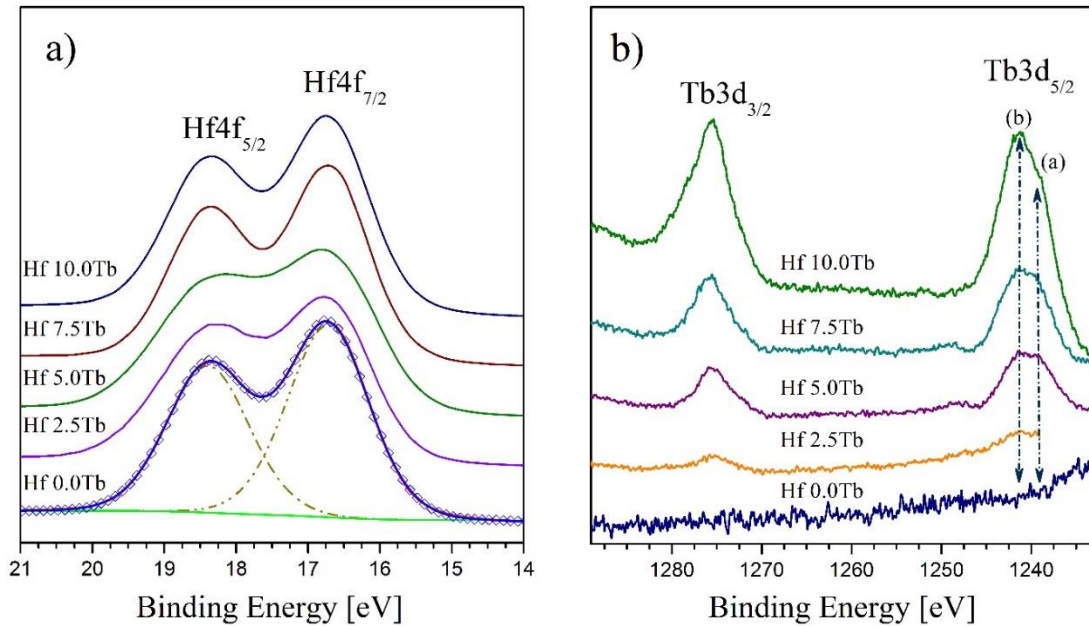


Fig. 21. Espectros de alta resolución de los picos de (a) Hafnio y (b) Terbio de las películas de HfO_2 sintetizadas a diferentes concentraciones de Tb^{3+} .

Los porcentajes atómicos de Hf , O y Tb , fueron determinados, la relación $O:Hf$ tuvo un valor cercano a 2 el cual es el valor estequiométrico ideal para el HfO_2 . Los porcentajes atómicos de los iones de Tb^{3+} incorporados a las películas de HfO_2 fue medido para las muestras depositadas a diferentes concentraciones de Tb^{3+} , los cuales se reportan en la Tabla 9, En donde se puede observar un incremento proporcional a la concentración usada en la solución.

Tabla 9. Porcentaje atómico de Tb^{3+} incorporado a las películas de HfO_2 depositadas a $500^\circ C$ durante 300 s con variaciones en la concentración de impurificante.

Tb(acac) in deposition solution	2.5 at.%	5 at.%	7.5 at.%	10 at.%
Tb at.% inside the films	1.1 at.%	1.8 at.%	2.3 at.%	3.4 at.%

ESPECTROCOPIA UV-VIS

Se realizó la espectroscopía Uv-Vis para conocer la transmitancia de las películas intrínsecas de HfO_2 , a partir de los espectros obtenidos se determinaron las propiedades ópticas de estas películas.

Los espectros de transmisión realizados a las películas de HfO_2 depositadas sobre cuarzo se reportan en la figura 22. Los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro de Uv-Vis marca Cary Varian 50 sin la eliminación del fondo para un rango entre 150 y 1000nm.

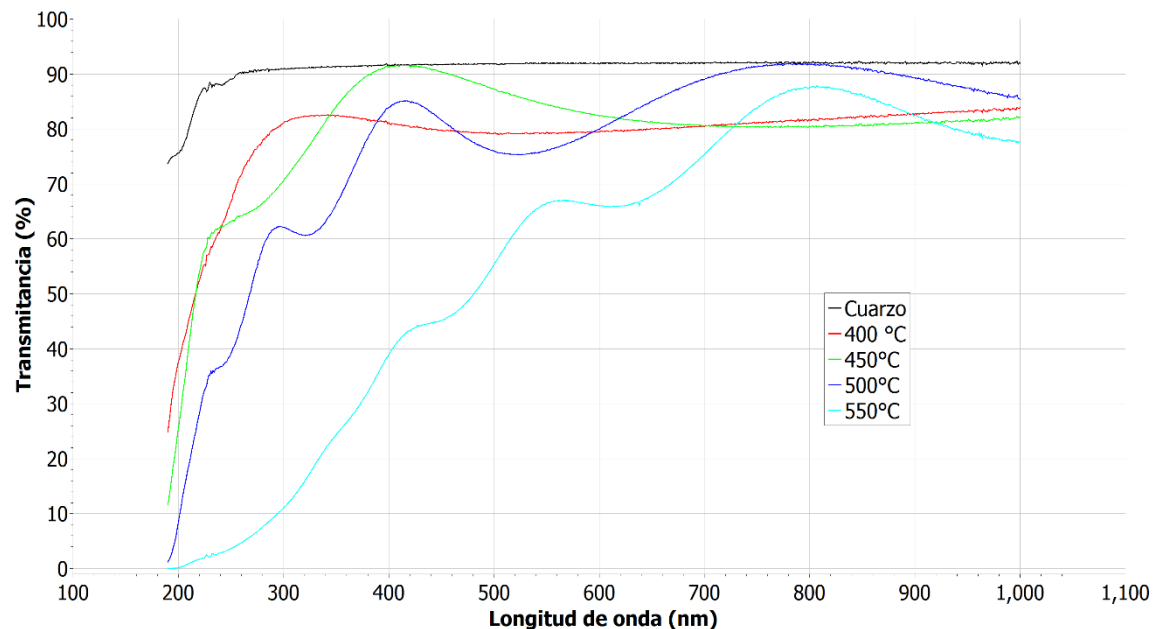


Fig. 22. Espectros Uv-Vis medidos a las películas de HfO_2 a diferentes temperaturas por un tiempo de 300s sobre sustrato de cuarzo.

Se puede observar que las películas junto con el sustrato muestran transmitancias que van desde el 40% hasta el 90%, si consideramos que el sustrato por si solo disminuye la transmitancia en un 10% podemos afirmar que las películas por si solas tienen una transmitancia entre el 50% y el 100% para la región visible del espectro, siendo la película depositada a 450°C la que presenta la mayor transmitancia, estos resultados son coherentes con los resultados

obtenidos en otros trabajos para este material [15,57]. Las ondulaciones presentes en los espectros se encuentran relacionadas con el espesor de las películas y son producidas por las reflexiones internas la luz ocasionadas por el cambio de medio entre la película y el sustrato, por lo tanto es posible obtener de manera indirecta tanto el espesor como las constantes ópticas de las películas recurriendo a un método propuesto por R. Swanepoel [45].

Los resultados obtenidos por el método de Swanpoel para el espectro Uv-Vis de la película depositada sobre cuarzo a 500°C por 300 s arrojaron un espesor de $1974.2 \text{ \AA} \pm 3 \text{ \AA}$, ($\sim 200 \text{ nm}$) mientras que para películas depositadas a un tiempo de 600 s sobre vidrio el valor promedio fue de aproximadamente 600 nm . Las constantes ópticas obtenidas son mostradas en la Fig. 23.

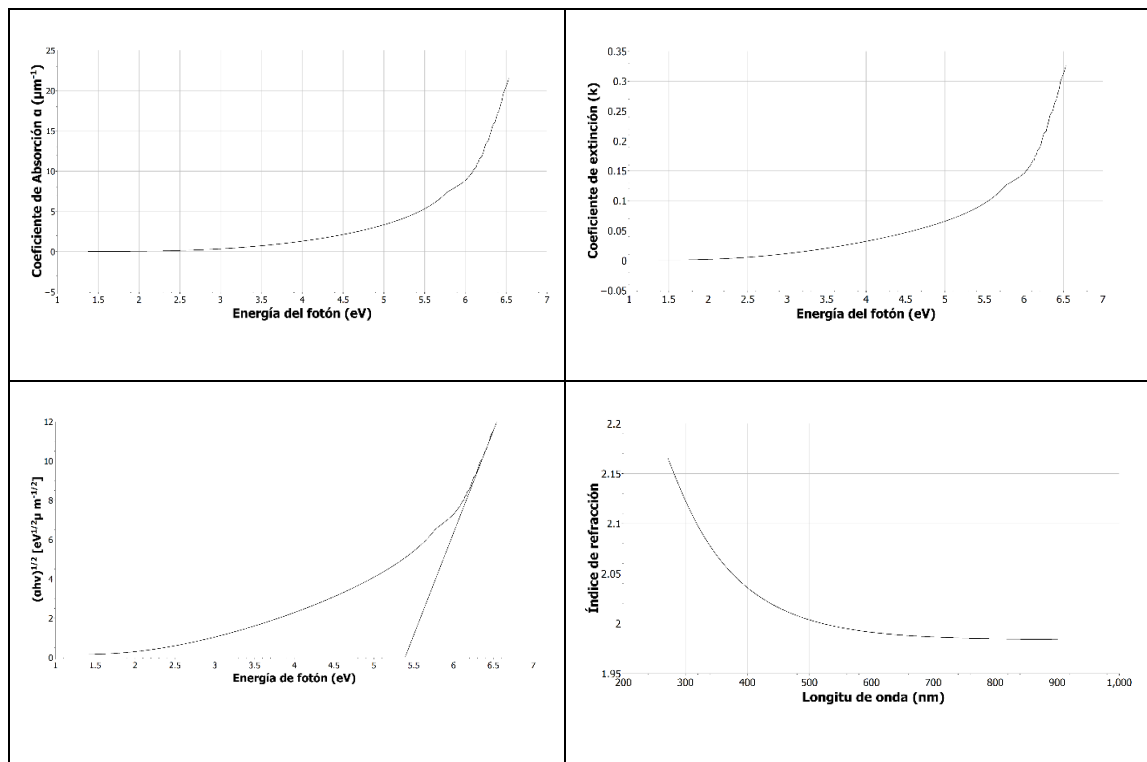


Fig. 23. Coeficiente de absorción, coeficiente de extinción índice de refracción y ley de Tauc obtenidas a partir del análisis del espectro de transmisión medido a la película depositada a 500°C por un tiempo de 300 s sobre un sustrato de cuarzo.

Los valores del índice de refracción obtenido presenta valores entre 1.95 y 2.05 los cuales son coherentes al comprarlas con películas sintetizadas por otras

técnicas en condiciones similares [57 – 61], los coeficiente de extinción y coeficiente de absorción obtenidos coinciden con resultados similares obtenidos en trabajos similares [21, 62]. Por medio de la ley de Tauc se determinó el ancho de la banda prohibida obteniendo un resultado de 5.4 eV, coherente con los resultados reportados para este material [53, 57, 62].

MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (MFA).

Se realizó microscopía de fuerza atómica empleando un equipo Autorpobe CP en el modo de contacto para dos diferentes series de depósitos, una de ellas variando la temperatura y la otra variando el tiempo de depósito las cuales fueron depositadas sobre sustratos de silicio monocristalino (1 0 0), se obtuvieron imágenes a tres diferentes áreas, 2x2 μm , 5x5 μm y 10x10 μm , las imágenes se muestran en la Fig. 24.

Las imágenes muestran superficies lisas para temperaturas bajas y superficies de tipo granular para altas temperaturas. La dependencia morfológica con respecto a la temperatura de las películas sintetizadas por la técnica de rocío pirolítico esta descrita por M. Langlet y colaboradores [26], en donde las diferentes etapas de la reacción pirolítica ocurrida en este tipo de síntesis se describen por medio del diagrama de fases de la Fig. 7 De acuerdo con M. Langlet consideramos que una gotita proveniente del nebulizador ultrasónico está compuesta por un núcleo de material a depositar, Hf(acac), cubierta por el solvente empleado (DMF), con esta premisa, para las temperaturas de 400 y 450 °C las gotas de rocío provenientes del nebulizador pierden el solvente por evaporación y el soluto, Hf(acac) se sublima justo antes de depositarse en el sustrato, asemejando el proceso de síntesis a la técnica de deposición química de vapor, formando así películas con superficies muy lisas. Para las temperaturas de 500 y 550°C parte del Hf(acac) se ha sublimado y parte ha iniciado su proceso

de oxidación, por lo cual se depositan en sustrato pequeños aglomerados de HfO_2 formando así películas con superficies de tipo granular.

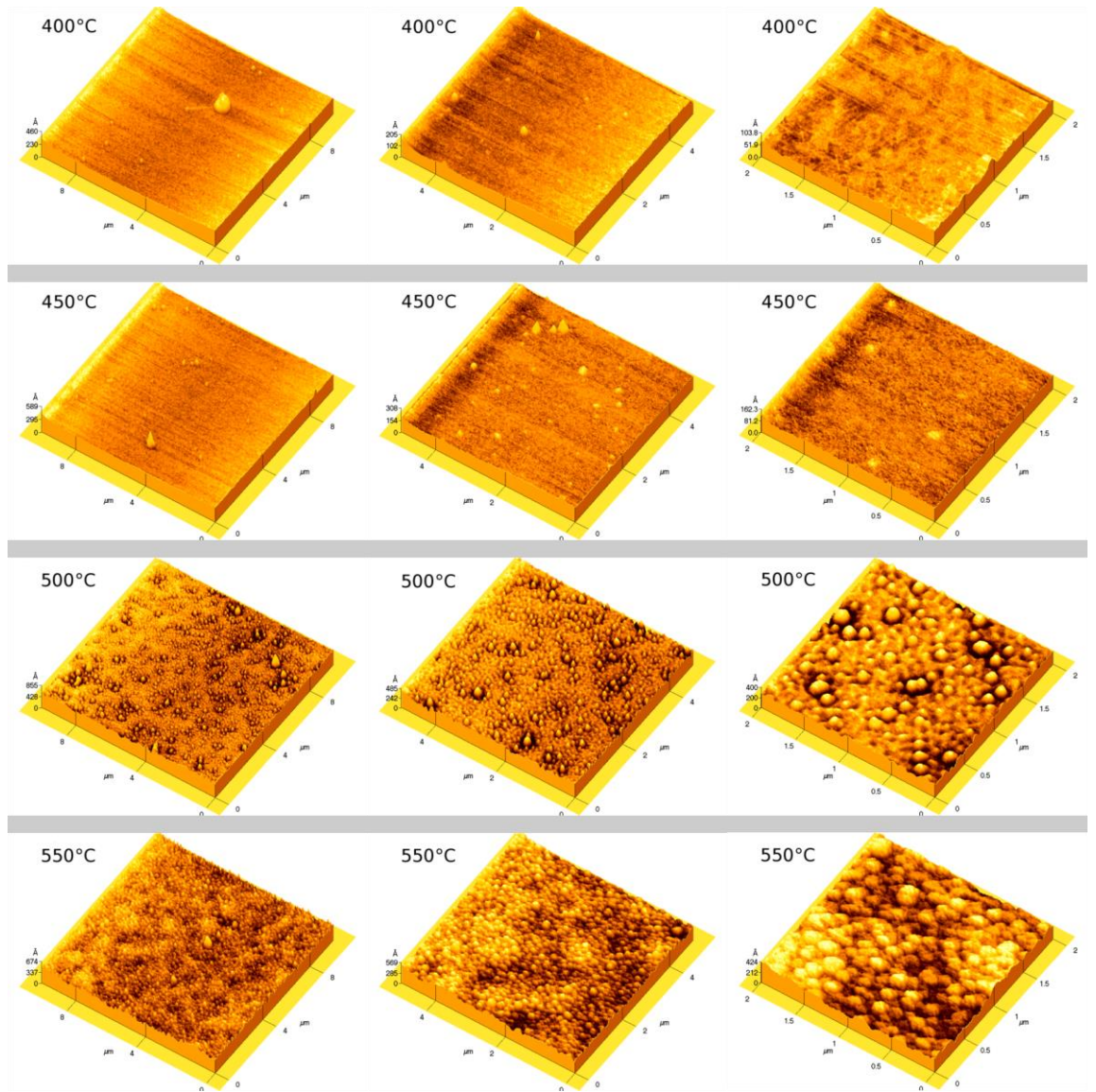


Fig. 24. Imágenes de microscopía de fuerza atómica realizada sobre diferentes áreas a las películas de HfO_2 depositadas durante 300 s sobre sustratos de silicio monocristalino (1 0 0) con diferentes temperaturas de deposición.

Las películas depositadas a 500°C presentaron propiedades ópticas que favorecen la emisión luminiscente, por consiguiente se realizó un estudio de microscopía para las películas depositadas a esta temperatura a diferentes tiempos de depósito. Se observa en la Fig. 25 la relación entre el tiempo de depósito y la morfología de las películas, se puede apreciar que las películas

depositadas a 45, 90 y 180 s en general son muy lisas y que gradualmente aumenta la formación de pequeños cúmulos, que, como ya se mencionó anteriormente se producen debido al tipo de reacción pirolítica ocurrida.

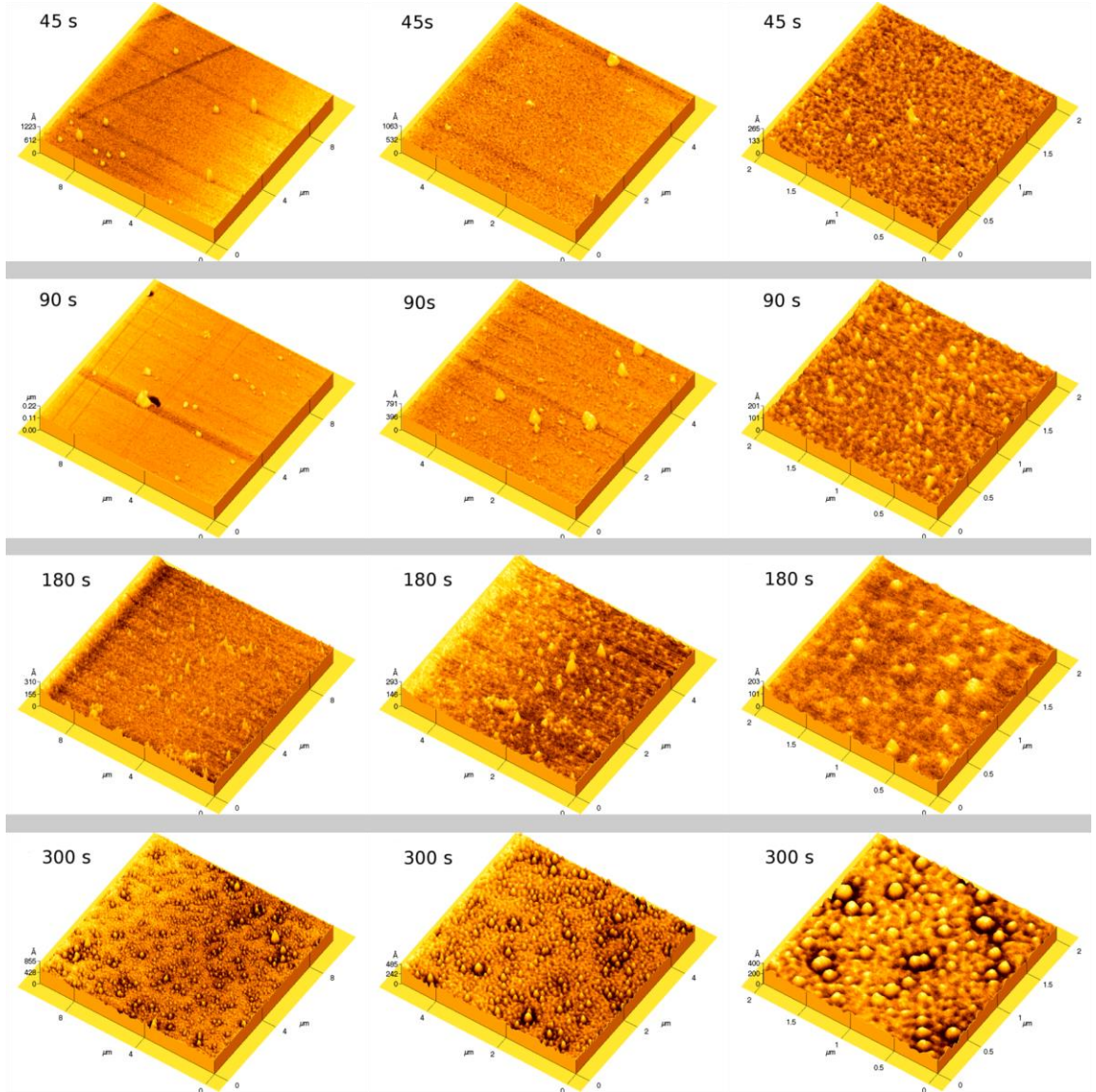


Fig. 25. Imágenes de MFA medidas sobre diferentes áreas para las películas de HfO_2 intrínsecas depositadas sobre silicio monocristalino a una temperatura de $500^\circ C$ con diferentes tiempos de depósito.

De acuerdo a los resultados obtenidos por MFA, se reportan las rugosidades promedio de las películas depositadas a diferentes concentraciones y a diferentes temperaturas, las mediciones se realizaron sobre un área de 10×10 micras, La tabla 26 muestra estos resultados.

Tabla 26. Rugosidades de las películas de HfO_2 depositadas a diferentes tiempos y con diferentes temperaturas.

Tiempo (segundos)	Rugosidad Promedio (Å)	Rugosidad RMS (Å)	Temperatura (°C)	Rugosidad promedio (Å)	Rugosidad RMS (Å)
45	18.6	28.6	400	15.5	20.6
90	16.9	37.8	450	15.1	19.4
180	8.97	13.4	500	29.2	39.2
300	29.2	39.2	550	36.9	47

El comportamiento de la rugosidad promedio con respecto a la temperatura muestra una relación directa, entre mayor temperatura mayor rugosidad, este comportamiento es atribuido nuevamente a las etapas de la reacción pirolítica pues la cinética de crecimiento está estrechamente relacionada con la temperatura del sustrato. Como se mencionó en los fundamentos teóricos la temperatura del sustrato determina la forma en la que se depositará la solución precursora en el sustrato y que puede ser en forma líquida, el soluto seco, el soluto en forma de vapor (deseable en la síntesis) y finalmente en forma de polvo ya procesado, de esta manera las películas depositadas a altas temperaturas (550 °C) presentaran altas rugosidades pues el procesos de síntesis se encontrara muy cercano a la deposición de polvos, mientras que para temperaturas inferiores se observara una morfología mas suave pues el proceso se asemeja a la deposición química de vapor (CVD), esto puede ser demostrado al observar que las rugosidades delas películas depositadas por CVD son muy similares, con valores entre 26 y 37 Å de rugosidad RMS [63] y entre 8 y 37 Å de rugosidad promedio [64], . Podemos observar que para tiempos de depósito menores a 180 s, las rugosidades promedio son similares, sin embargo para 300 s la rugosidad aumenta de manera apreciable, lo cual puede deberse a aglomeraciones producidas en el depósito las cuales aumentan conforme aumenta el tiempo, produciendo superficies mas rugosas. La cristalinidad puede ser un parámetro importante que influye en la morfología y rugosidad de las películas, las películas amorfas depositadas a cortos tiempos presentan superficies lisas, a manera que aumenta el tiempo de deposición el espesor

incrementa y algunos pequeños cristales aparecen, incrementando simultáneamente el espesor y la rugosidad. Efectos similares han sido observados por J. Aarik para películas de HfO_2 depositadas por Deposición de capas atómicas [52]. Por otra parte, la rugosidad superficial es un parámetro crítico para evitar rompimientos dieléctricos en las películas que pretendan emplearse como fósforos en un dispositivo electroluminiscentes, estudios previos de películas de Al_2O_3 depositadas en condiciones similares han sido probadas en dispositivos MOS [65].

ELIPSOMETRÍA.

El espesor de las películas fue determinado por medio de elipsometría empleando un elipsómetro SLE Stokes Geartner con un laser de He-Ne con longitud de onda de 6328 Å. Se midieron dos series de películas sintetizadas a 500°C con diferentes tiempo de depósito y a diferentes temperaturas para un tiempo de depósito de 300 s, todas las muestras fueron depositadas sobre sustratos de silicio monocristalino (1 0 0), los resultados son mostrados en la Tabla 10.

Tabla 10. Espesores medidos mediante elipsometría a las películas de HfO_2 depositadas a 500 °C con diferentes tiempos y a 300s para diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Espesor (nm)	Tasa de deposito (nm/s)	Tiempo (s)	Espesor (nm)	Tasa de deposito (nm/s)
400	103.3	0.34	45	35.0	0.77
450	227.1	0.77	90	50.0	0.55
500	274.1	0.91	180	91.2	0.50
550	905.6	3.0	300	274.1	0.91
			<i>Tasa promedio</i>		<i>0.88 nm/s</i>

Es posible observar que el espesor de las películas incrementa cuando temperatura de depósito aumenta, este comportamiento está relacionado con los cambios en la cinética de crecimiento en la reacción pirolítica considerando el aumento de la energía térmica. Es decir, la pérdida por evaporación del solvente (DMF) y la completa sublimación del $Hf(acac)$ a altas temperaturas del sustrato

incrementa la tasa de depósito, pues existe mayor cantidad de material disponible para su depósito, dando como resultado un aumento en el espesor de las películas sintetizadas [41]. Es importante notar que el espesor de la película depositada a 550°C es al menos tres veces mayor que las otras películas, así como el menor espesor obtenido fue de 35 nm depositados 500°C durante 45 s. Cabe señalar que el espesor y la tasa de depósito pueden ser controladas mediante la concentración de $Hf(acac)$, por lo que si se desea una película mas delgada y tener un mayor control del espesor, puede usarse una concentración menor a 0.035 M que es la concentración utilizada en la síntesis de estas películas.

ESPECTROSCOPIA FOTOLUMINISCENTE.

Las propiedades luminiscentes de las películas fueron medidas empleando un espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluoromax-P, las series de películas fueron clasificadas según el tiempo de depósito, la temperatura del sustrato, la concentración y tipo de impurificado empleado.

En la Fig. 26 se muestran los espectros foto-luminiscentes (FL) de emisión y excitación para la película de $HfO_2:Tb^{3+}$. Para el espectro de emisión, Fig. 26A, se observan 4 estrechas bandas de emisión centradas en 487nm, 542nm, 582nm y 620nm, correspondientes a las transiciones electrónicas del estado excitado 5D_4 hacia los estados base 7F_6 , 7F_5 , 7F_4 y 7F_3 respectivamente, todas pertenecientes a transiciones de la capa 4f-4f la cual se encuentra apantallada eléctricamente por la capa 5s,[19] este apantallamiento ocasiona que las transiciones antes mencionadas sean poco influenciadas por el campo cristalino de la red huésped produciendo así **bandas de emisión muy estrechas**, como se puede observar en dicho espectro, la tenue, pero necesaria influencia del campo cristalino permite que las transiciones electrónicas de la capa 4f-4f consideradas prohibidas se vuelvan permitidas, debido a una relación de las

reglas de selección ocasionada por un campo cristalino sin simetría de inversión (véase marco teórico pags. 23 y 24). La intensidad de los picos es únicamente una medida cualitativa de la intensidad luminiscente de las películas, es importante señalar que el pico centrado a una longitud de onda de 542nm presenta la mayor intensidad luminiscente y es esta emisión la que permite observar la característica emisión en color verde propia del ion Terbio.

Al observar el espectro de excitación en la Fig. 26B, el cual se obtuvo para una longitud de onda de emisión de 542nm, se pueden apreciar dos bandas anchas centradas en 272nm y 330 nm, la primera de ellas puede deberse a la transferencia de carga del ion O^- hacia el ion Tb^{3+} , por otra parte, la banda centrada en 330 nm parece una excitación propia del ion Tb^{3+} , se determinó que la longitud de onda de excitación que favorece en mayor grado a la emisión presente en 542nm se obtiene a una longitud de onda de excitación $\lambda_{exc} = 272 \text{ nm}$, este valor de longitud de onda fue empleada para todas las mediciones posteriores realizadas a las películas de $HfO_2:Tb^{3+}$.

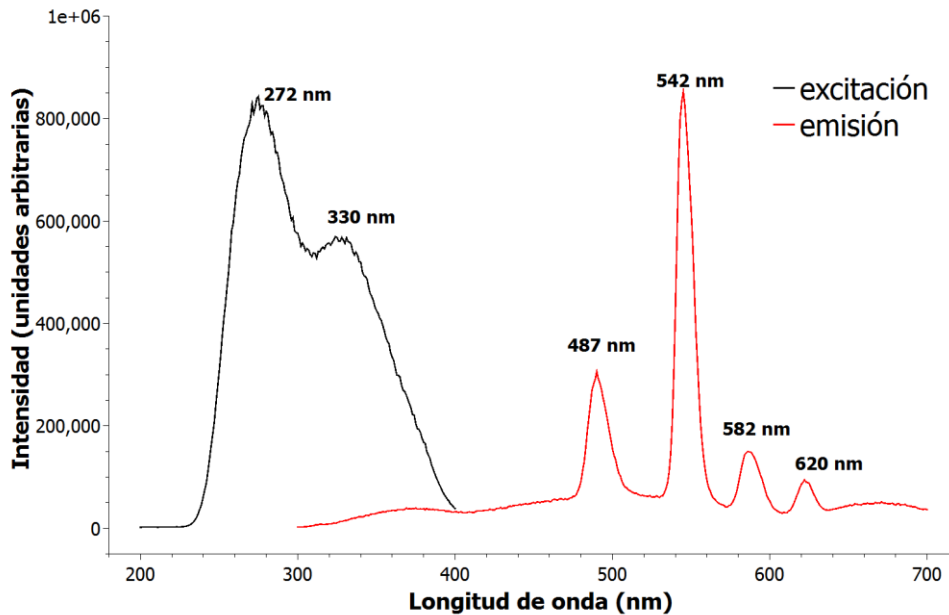


Fig. 26. Espectros FL de emisión y excitación medidos a una película de $HfO_2:Tb^{3+}$ a una temperatura de 500°C por un tiempo de 300 s, sobre un sustrato de vidrio.

La Fig. 27 muestra los espectros de emisión medidos a las películas de $HfO_2:Tb^{3+}$ depositadas a diferentes temperaturas del sustrato, los resultados

muestran las transiciones electrónicas antes mencionadas, queda evidente la dependencia de la emisión luminiscente con respecto a la temperatura del sustrato, lo cual se atribuye principalmente a la cristalinidad del material, obtenida solo a temperaturas relativamente altas, destaca la película depositada a 500°C la cual presenta una emisión luminiscente entre 4 y 5 veces mayor a las demás películas, por lo que de acuerdo a la relación entre las emisiones luminiscentes y el campo cristalino, sugiere que la película estaría compuesta por pequeños cristales de la fase ortorrómbica, quedando en claro que esta es la mejor temperatura de síntesis para la emisión de Tb^{3+} . Contrario a lo esperado, la película depositada a 550°C presentó una baja emisión luminiscente, esto parece contradecir lo reportado por Blasse en donde se establece la relación que existe entre la cristalinidad de las películas y la emisión luminiscente [39], sin embargo la razón por la que la emisión luminiscente disminuye puede deberse a que la película presenta una baja transmitancia, lo que ocasiona una absorción de la emisión luminiscente por parte del mismo material. Otra posible explicación es que a esta temperatura podría haber una baja incorporación del ion de Tb^{3+} ocasionada por la alta temperatura del sustrato y el bajo punto de evaporación del precursor $Tb(acac)$. Es necesario un estudio mas a fondo de la película sintetizada a estas condiciones.

Al observar la Fig. 28 se aprecian los espectros luminiscentes de las películas depositadas a diferentes concentraciones de Tb^{3+} , se evidencia la relación existente entre la concentración de Tb^{3+} y la emisión luminiscente de estas películas, ambas aumentan simultáneamente hasta una concentración del 5% mas allá de esta concentración la intensidad luminiscente disminuye, a este fenómeno se le conoce como “quenching por concentración” [39]. Por otra parte, se observa en este espectro que existe una tenue emisión luminiscente propia de la matriz intrínseca y que desaparece para las películas que han sido impurificadas, esto sugiere una transferencia de carga de la matriz hacia los iones de Tb^{3+} .

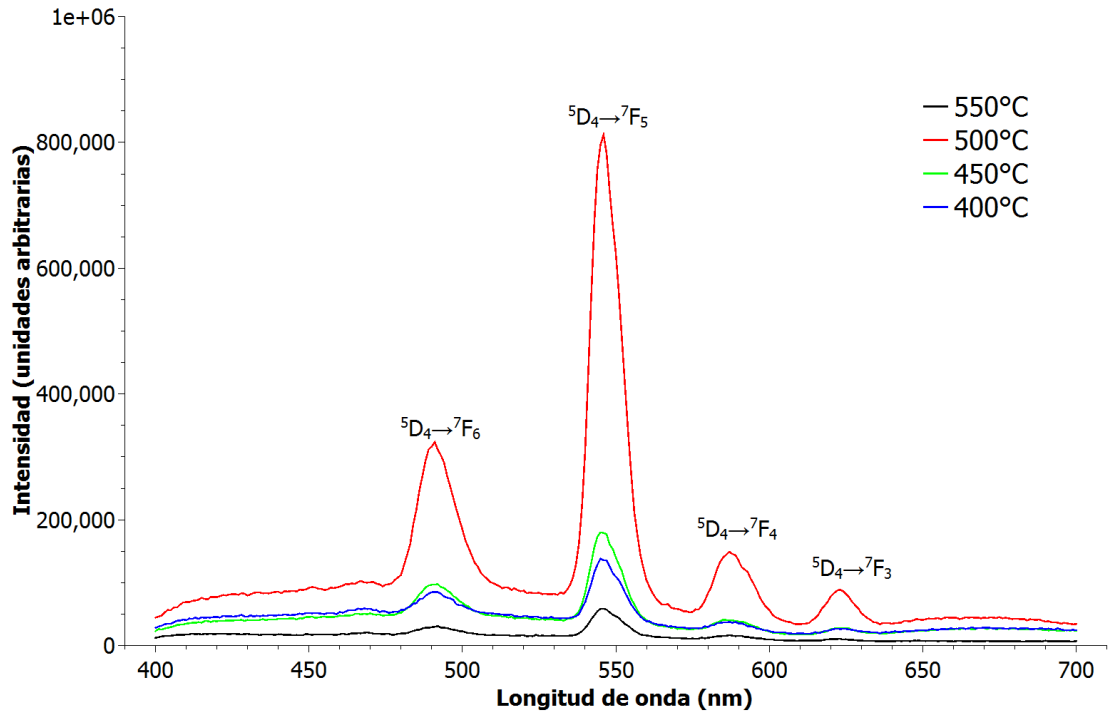


Fig. 27. Espectros de emisión FL medidos a películas de $HfO_2:Tb^{3+}$ a diferentes temperaturas de depósito sobre sustratos de vidrio para un tiempo de deposición de 300s.

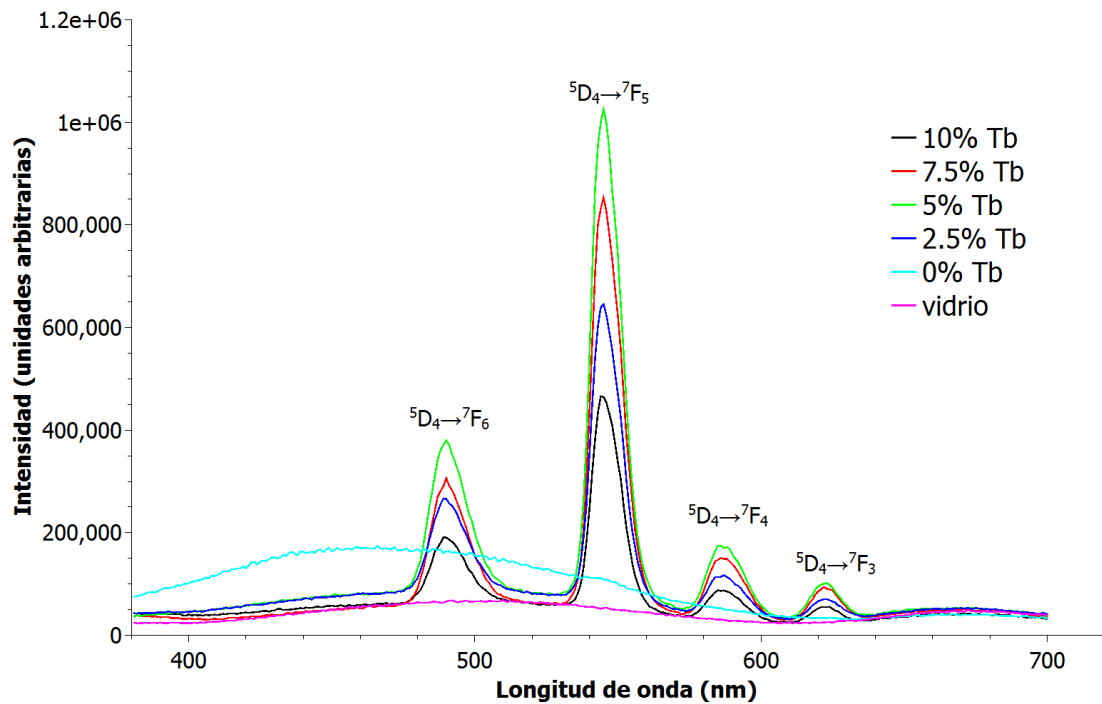


Fig. 28. Espectros de emisión FL medidos a las películas de $HfO_2:Tb^{3+}$ depositadas sobre vidrio a la temperatura de 500°C para diferentes concentraciones.

Un estudio luminiscente similar al anterior fue realizado para las películas de $HfO_2:Eu^{3+}$, se midieron los espectros FL de excitación y emisión reportados en la Fig 29, en el espectro de emisión se observan cinco bandas principales centradas en 579nm, 591nm, 614nm, 654nm y 704nm que corresponden a las transiciones electrónicas del estado excitado 5D_0 hacia los estados base 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 y 7F_4 respectivamente, al igual que la mayoría de los lantánidos las transiciones ocurren en el interior de la capa 4f la cual esta apantallada por las capas 5s y 5d por lo tanto la influencia del campo cristalino es débil, permitiendo que ocurran estas transiciones prohibidas por las reglas de selección y produciendo bandas estrechas en el espectro de emisión, cabe señalar que la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, es una transición hipersensible de tipo dipolar magnética la cual es indeseable para una emisión más limpia del color rojo, esta transición es poco intensa cuando el ion Eu^{3+} es incorporado en una matriz que no tiene simetría de inversión, por el contrario, cuando la matriz si tiene simetría de inversión esta transición es muy intensa, por lo que podemos concluir que los iones de Eu^{3+} , se encuentran en sitios donde no existe simetría de inversión [35]. El pico de mayor intensidad se encuentra centrado en 614nm y es el causante del color rojo observable en películas impurificadas con Europio.

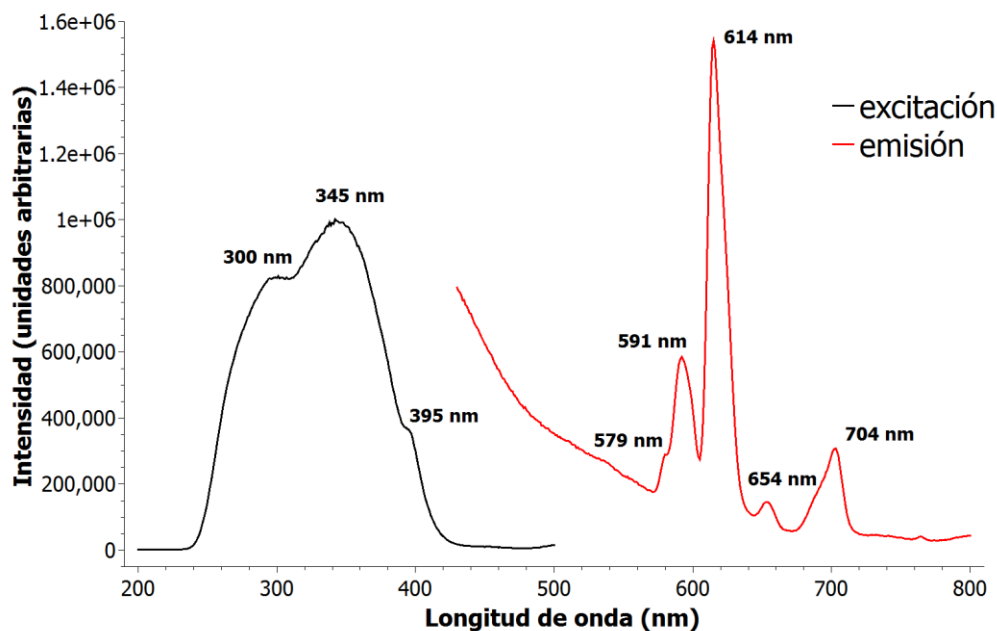


Fig. 29. Espectros de excitación y emisión FL medidos a una película de $HfO_2:Eu^{3+}$ depositadas sobre un sustrato de vidrio a una temperatura de $500^\circ C$ por un tiempo de 300 s.

El espectro de excitación se obtuvo intentando favorecer la emisión luminiscente del pico de emisión de mayor intensidad, 614nm, se observa en dicho espectro que la emisión tres banda anchas centradas en 300nm, 345nm y 395 nm siendo la de mayor intensidad la centrada en 345nm por lo que este valor de longitud de onda se eligió para ser utilizada como longitud de onda de excitación para todas las mediciones foto-luminiscentes de las películas impurificadas con Eu^{3+} . La banda centrada en 300 nm podría corresponder a una absorción propia de la matriz sugiriendo un fenómeno de transferencia de carga, las bandas centradas en 345 y 395 pueden estar relacionadas con las transiciones ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ respectivamente [17].

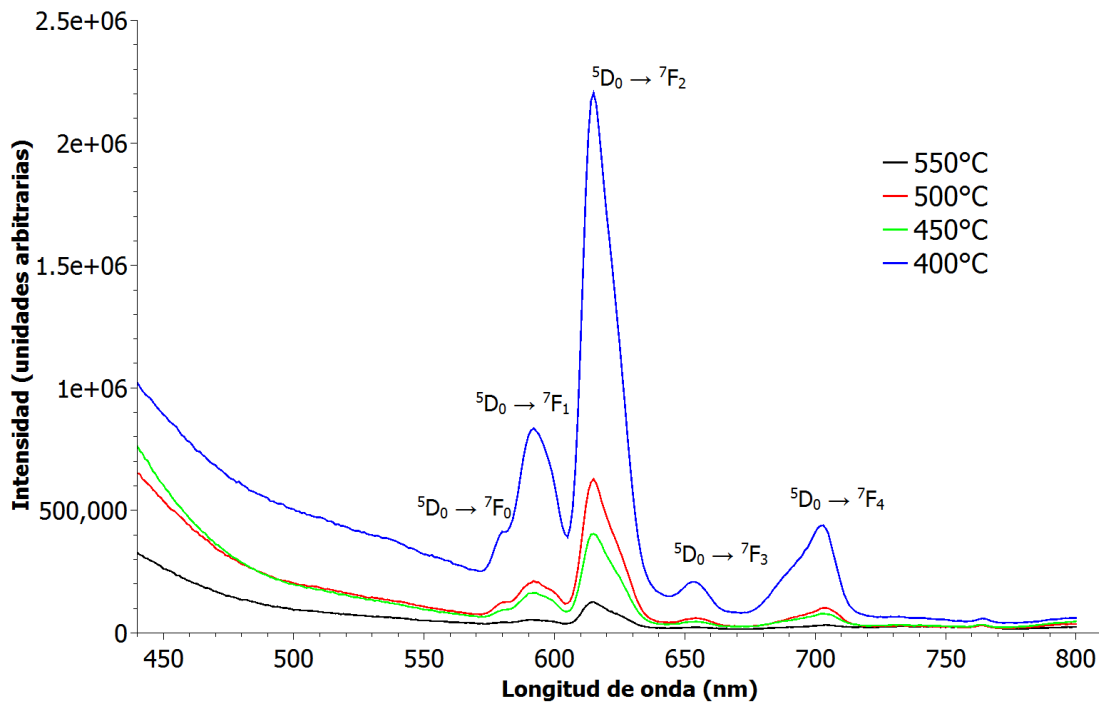


Fig. 30. Espectros de emisión FL de las películas de HfO_2Eu^{3+} depositadas sobre sustrato de vidrio a una temperatura de $500^\circ C$ por un tiempo de 300 s.

Los espectros de emisión realizados a las películas depositadas a diferentes temperaturas se muestran en la Fig. 30 en donde se puede observar una intensa emisión para la película depositada a $400^\circ C$, es importante destacar que a esta temperatura la película adquiere un color blancusco, presenta poca uniformidad

y un espesor detectable a simple vista además es poco transparente, propiedades no deseables en este trabajo, por lo tanto se consideró que la película depositada a 500°C posee las propiedades deseables para este tipo de películas. El estudio luminiscente de las películas de $HfO_2:Eu^{3+}$ impurificadas a diferentes concentraciones para una temperatura de 500°C durante 300 s se presenta en la Fig. 31.

Se observa que la mayor emisión luminiscente se presenta en las películas impurificadas en un 5 % y 10% de Eu^{3+} , al parecer no se presenta un “quenching por concentración”, sin embargo no se aumenta la cantidad de impurificante debido a que se alcanzó el máximo de la solubilidad para el $Eu(acac)$ en DMF. La muestra impurificada con 7.5% tiene una emisión considerablemente menor y puede ser a causa de la baja incorporación de impurificante en la muestra.

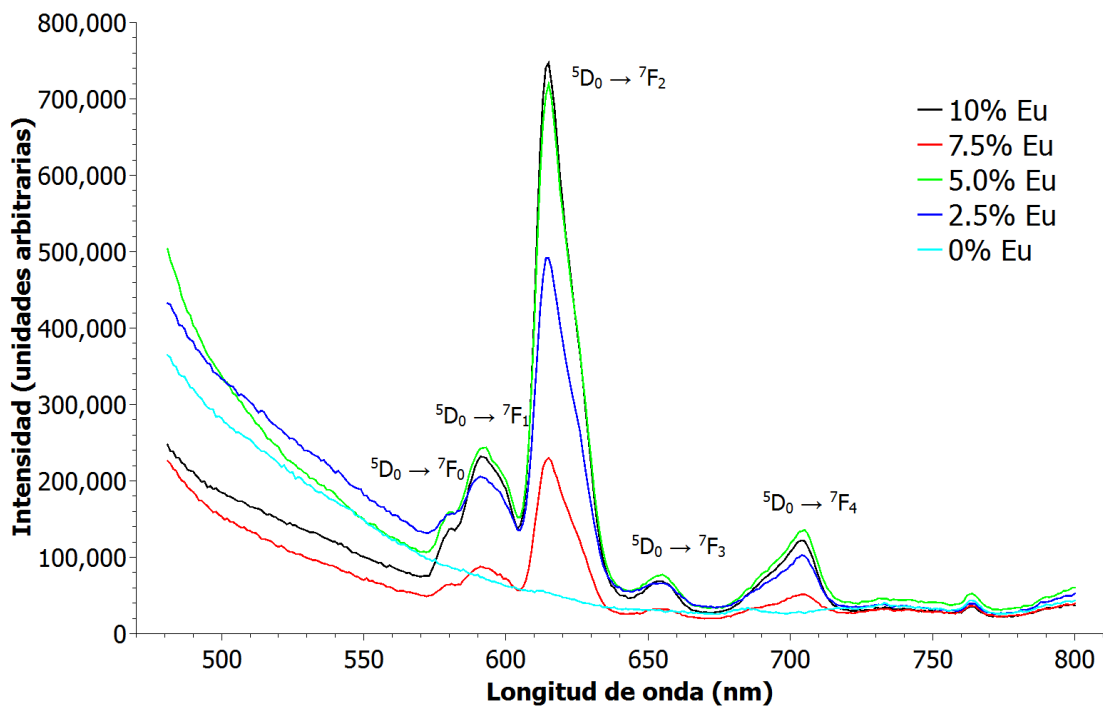


Fig. 31. Espectros de emisión FL medidos a las películas de $HfO_2:Eu^{3+}$ impurificadas a diferentes concentraciones y depositadas a una temperatura de 500°C con un tiempo de 300 s.

En la Fig. 32 se observan los espectros de emisión y excitación para la película de $HfO_2:Ce^{3+}$, en el espectro de excitación se observan tres diferentes

hombros para las longitudes de onda de 260nm, 294nm, y 350nm que pueden deberse a los desdoblamientos producidos por el campo cristalino en la capa $4f^05d^1$ del primer estado excitado 2D del cerio [66], debido a la cercanía de los espectros de emisión y excitación el valor de 350nm fue descartado para excitar al material y en su lugar se utilizó una longitud de onda de 325nm junto con 260nm y 294nm, se procedió a obtener los espectros de emisión. En los espectros de emisión se observa la presencia de dos bandas anchas traslapadas centradas en 385 nm y 500 nm, la primera corresponde a un valor del ultravioleta cercano mientras que la segunda corresponde a una emisión en color azul, estas bandas corresponden a las transiciones electrónicas del estado excitado 2D de la capa 5d a los estados base de la capa 4f, $^2F_{7/2}$ y $^2F_{5/2}$, estas transiciones ocurren de la capa 5d a la capa 4f y debido a que no existe un apantallamiento como en el caso de las otras tierras raras, la influencia del campo cristalino es intensa produciendo bandas de emisión anchas y un corrimiento en la posición de los picos conocida como corrimiento al rojo. [67]. Está reportado que la transición electrónica radiativa puede ocurrir de un estado metaestable atribuido a la vacancia de oxígenos en la red huésped del HfO_2 , hacia los estados base antes mencionados.

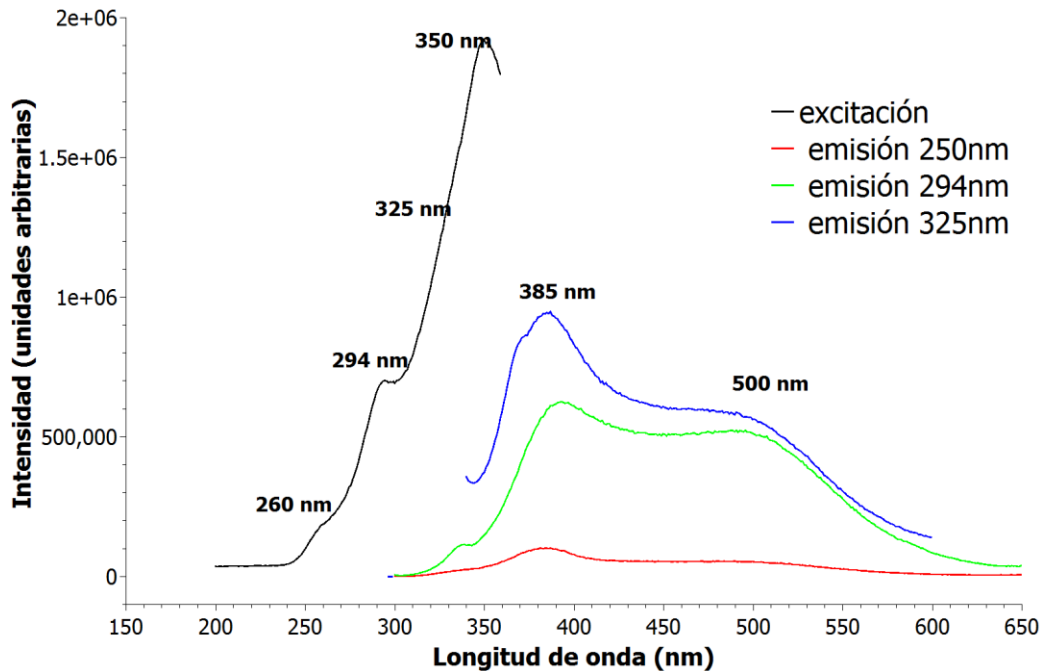


Fig. 32. . Espectro de excitación y espectros de emisión de las películas de $HfO_2:Ce^{3+}$ depositadas a $500^\circ C$ sobre sustratos de vidrio con un tiempo de depósito de 300 s.

Los espectros medidos para las películas depositadas a diferentes temperaturas se muestran en la Fig. 33 en donde se observa una notoria influencia del campo cristalino, provocando la aparición de bandas anchas en los espectros de emisión. La estructura cristalina del material depende de la temperatura de depósito, y la emisión luminiscente dependerá de la posición de los iones dentro de la matriz, por lo tanto la temperatura de depósito tendrá una importante relación e influencia con la intensidad luminiscente.

Los espectros luminiscentes observados en la figura siguiente manifiestan una clara emisión que puede ser atribuida a la emisión del ion de cerio [68, 69] o a la emisión de la matriz debido a defectos intersticiales provocados por el dopante agregado [70].

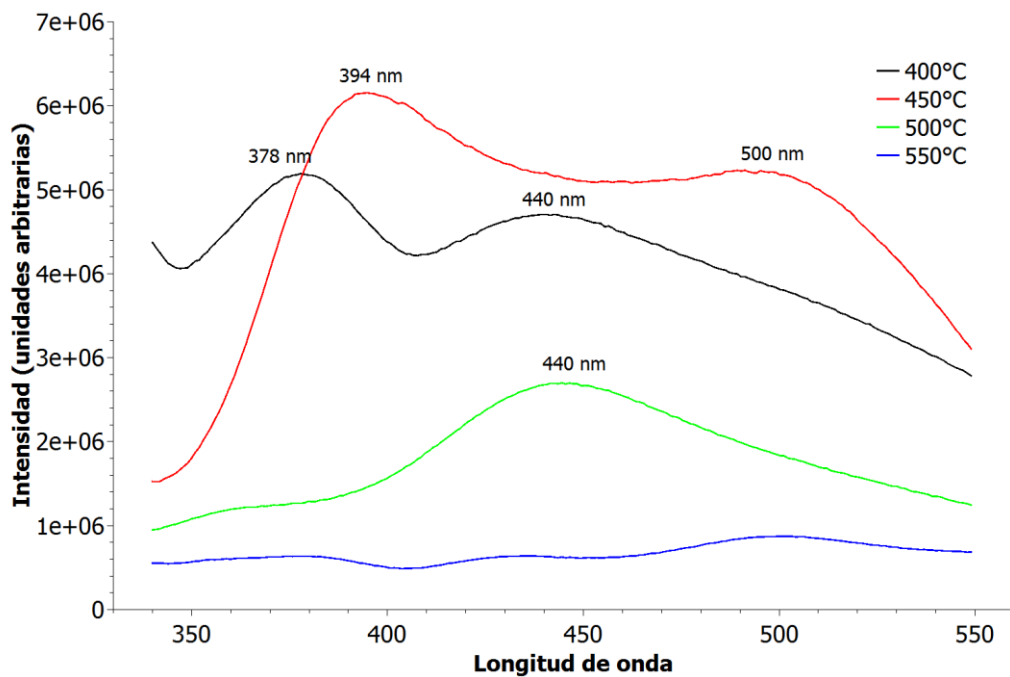


Fig. 33. . Espectros de emisión medidos a las películas de $HfO_2:Ce^{3+}$ depositadas sobre sustratos de vidrio por un tiempo de 300 s a una temperatura de 500 °C.

Las longitudes de onda de excitación para las películas impurificadas con Tb^{3+} y Eu^{3+} tienen valores máximos de 345 nm y 272 nm con lo cual se infiere que estas longitudes de onda pueden favorecer la emisión del Eu^{3+} o del Tb^{3+} .

En la Fig. 34 se muestran las emisiones luminiscentes obtenidas para las películas sintetizadas a partir de la combinación en diferentes proporciones de

soluciones impurificadas con 5% de $Tb(acac)$ y 5% de $Eu(acac)$, las longitudes de onda empleadas fueron las antes mencionadas.

En estos espectros se puede observar los picos de emisión con mayor intensidad centrados a una longitud de onda de 545 nm correspondiente al ion Tb^{3+} y 614 nm correspondiente al ion de Eu^{3+} , estas emisiones se observan a simple vista en color verde y rojo respectivamente. Este comportamiento indica que no existe una transferencia de energía apreciable entre los iones, permitiendo así la emisión simultánea de ambos, es comprensible pues es un requisito que para que exista una transferencia de energía entre dos iones, el ion sensibilizador debe de presentar su emisión en el mismo intervalo que la absorción del ion activador, fenómeno que no ocurre en los iones de Tb^{3+} y Eu^{3+} [39].

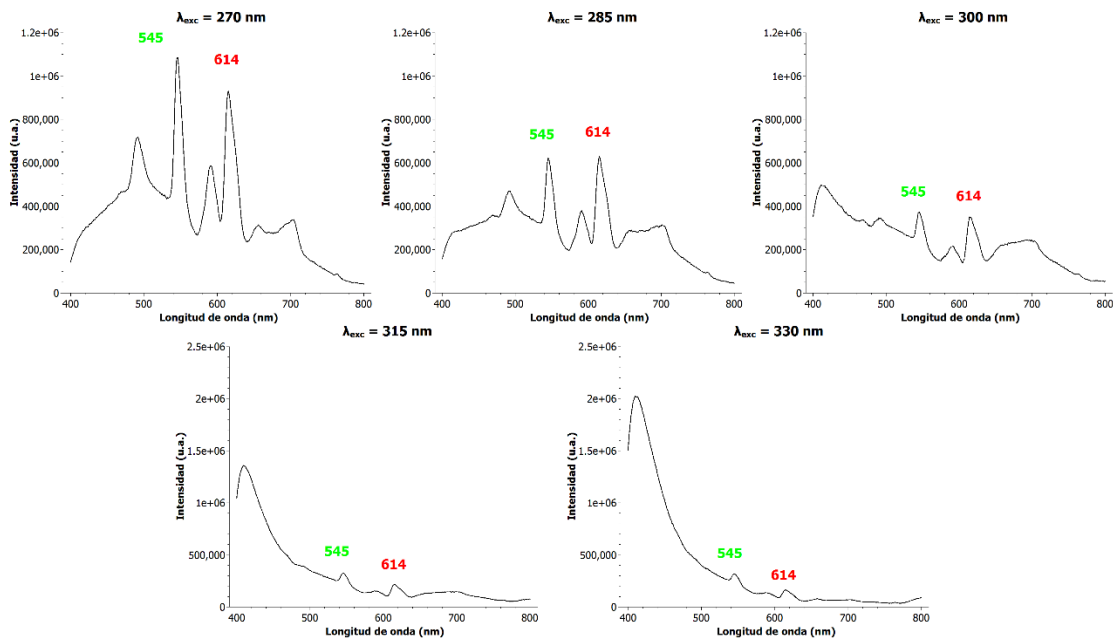


Fig. 34. Espectros FL de emisión medidos a las películas de $HfO_2:Tb^{3+} + Eu^{3+}$ para un tiempo de depósito de 600 s sobre sustratos de vidrio a una temperatura de 500°C.

Para una longitud de onda de excitación de 340 nm, se puede observar una banda centrada a una longitud de onda de 413 nm la cual se observa en color azul a la vista, esta emisión es atribuida a la matriz de HfO_2 la cual se atribuye a defectos intersticiales de la red [70].

Las muestras sintetizadas a 40%Eu+60%Tb y 50%Eu+50%Tb, presentan una mayor uniformidad entre los picos de 545 nm y 614 nm, es por esta razón que fueron elegidas para obtener los espectros de emisión a diferentes longitudes de onda, los cuales se presentan en las Figs. 35 y 36.

En las figuras 35 y 36 se puede observar una emisión luminiscente en color azul proveniente de la matriz, la mayor intensidad obtenida para esta emisión fue medida con una longitud de onda de excitación de 330nm, para esta longitud de onda las emisiones de los iones de Tb^{3+} y Eu^{3+} disminuyen de manera considerable. Al utilizar longitudes de onda de excitación cercanas a 270nm se puede observar una emisión luminiscente intensa proveniente de los iones de activadores con picos máximos centrados en 545 y 614 nm correspondientes a los colores verde y rojo respectivamente.

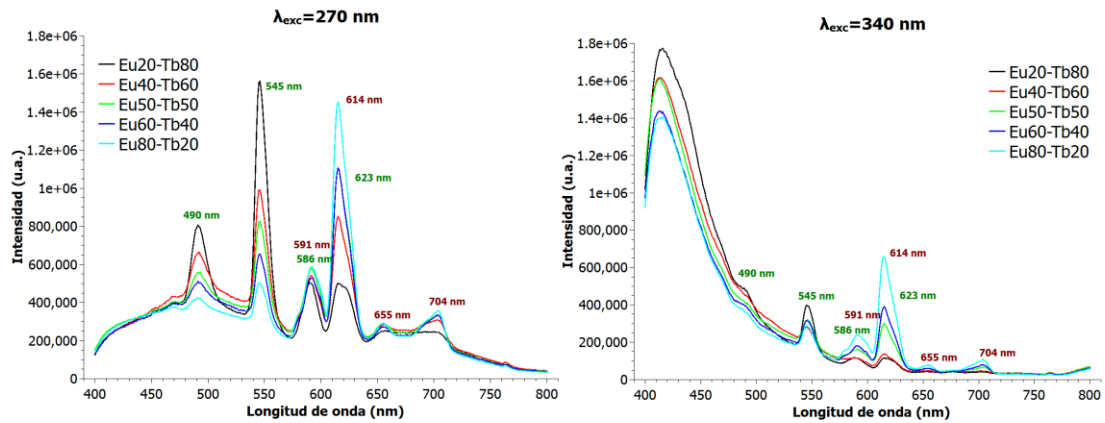


Fig. 35. Espectros de emisión FL para la película de HfO_2 impurificada con 60%Tb + 40% Eu a una temperatura de 500°C por un tiempo de depósito de 600 s, sobre sustrato de vidrio.

De acuerdo a estos resultados, al emplearse longitudes de onda de excitación entre 285 y 300 nm favorecen una emisión luminiscente correspondiente a los colores azul, rojo y verde, los cuales conforman la luz blanca.

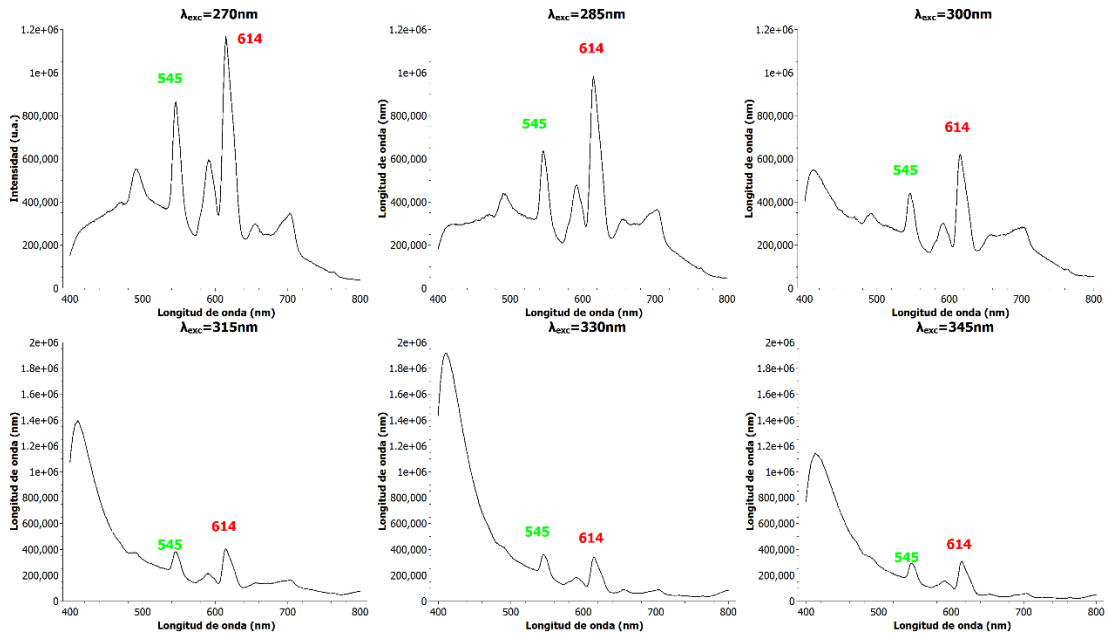


Fig. 36. Espectros de emisión FL para la película de HfO_2 impurificada con 50%Tb + 50% Eu a una temperatura de $500^\circ C$ por un tiempo de depósito de 600 s, sobre sustrato de vidrio.

DIAGRAMA DE CROMATICIDAD (ESPECTROS PL)

Se realizó el análisis de los espectros de emisión foto-luminiscentes de diversas películas empleando el software CIE desarrollado en Matlab. Los primeros resultados son mostrados en la Fig. 37 en donde se analizaron los espectros medidos a las muestras sintetizadas con diferentes combinaciones de Tb^{3+} y Eu^{3+} .

Se puede observar que las posiciones en la paleta de colores van desde un color verde pálido hasta un color naranja de acuerdo con la cantidad de Eu^{3+} o Tb^{3+} . Estos resultados muestran un comportamiento de tipo lineal sobre el diagrama cromático, cabe señalar de manera sobresaliente que el color de la emisión luminiscente de las películas puede ser controlada de acuerdo a las diferentes combinaciones de Tb^{3+} y Eu^{3+} empleadas en la síntesis, permitiendo una modulación por concentración de impurificante. Las coordenadas cromáticas de la Fig. 37 se reportan en la Tabla 11.

CAPITULO VI: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 11. Coordenadas cromáticas de los puntos representados en la Fig. 37.

Punto	Coordenadas Cromáticas
a	$x_a = 0.314082, y_a = 0.392035$
b	$x_b = 0.338198, y_b = 0.370389$
c	$x_c = 0.360427, y_c = 0.358782$
d	$x_d = 0.362197, y_d = 0.35064$
e	$x_e = 0.390075, y_e = 0.335643$

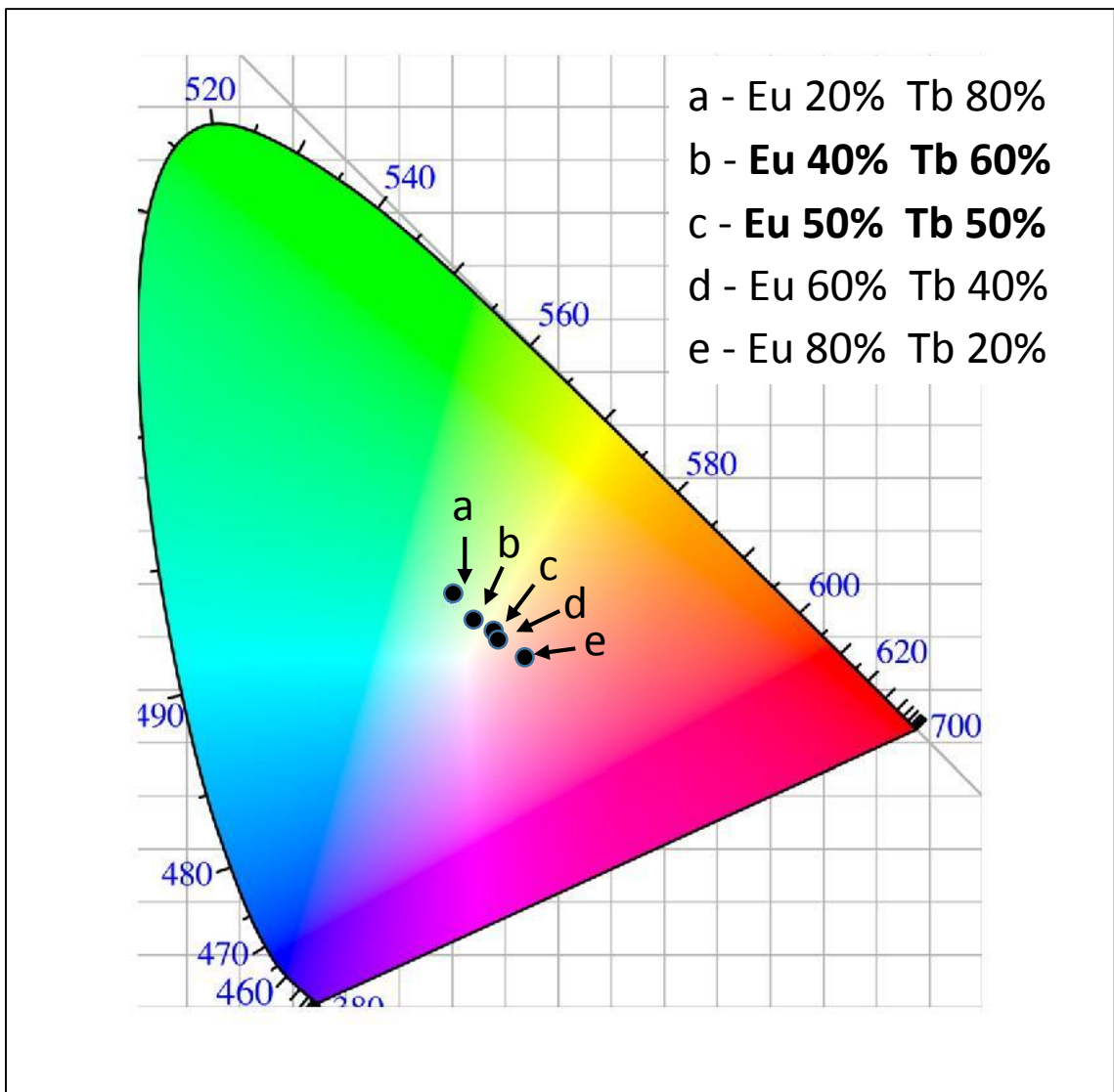


Fig. 37. Diagrama de cromaticidad obtenido a partir de los espectros PL de las películas impurificadas con diferentes combinaciones de $\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$.

En la figura 38 se muestra los puntos en el diagrama de cromaticidad obtenido a partir de los espectros de emisión medidos a la muestra sintetizada a partir de una combinación de 50%Tb + 50%Eu. En dicha figura se observa que a medida que cambia la longitud de onda de excitación de 285nm a 330 nm la emisión luminiscente adquiere una tonalidad de color azul, esto se debe a que la matriz presenta una emisión luminiscente cercana a los 413 nm correspondiente al color azul con un máximo para una longitud de onda de excitación de 340 nm. Este comportamiento del material permite una modulación por longitud de onda de excitación. La combinación de ambas modulaciones “modulación por coconcentración de impurificantes” y “modulación por longitud de onda de excitación” permite obtener una emisión luminiscente en una amplia región del diagrama de cromaticidad, y lo mas importante es que en esta región se encuentra incluida la emisión de color blanco, objetivo principal de este trabajo.

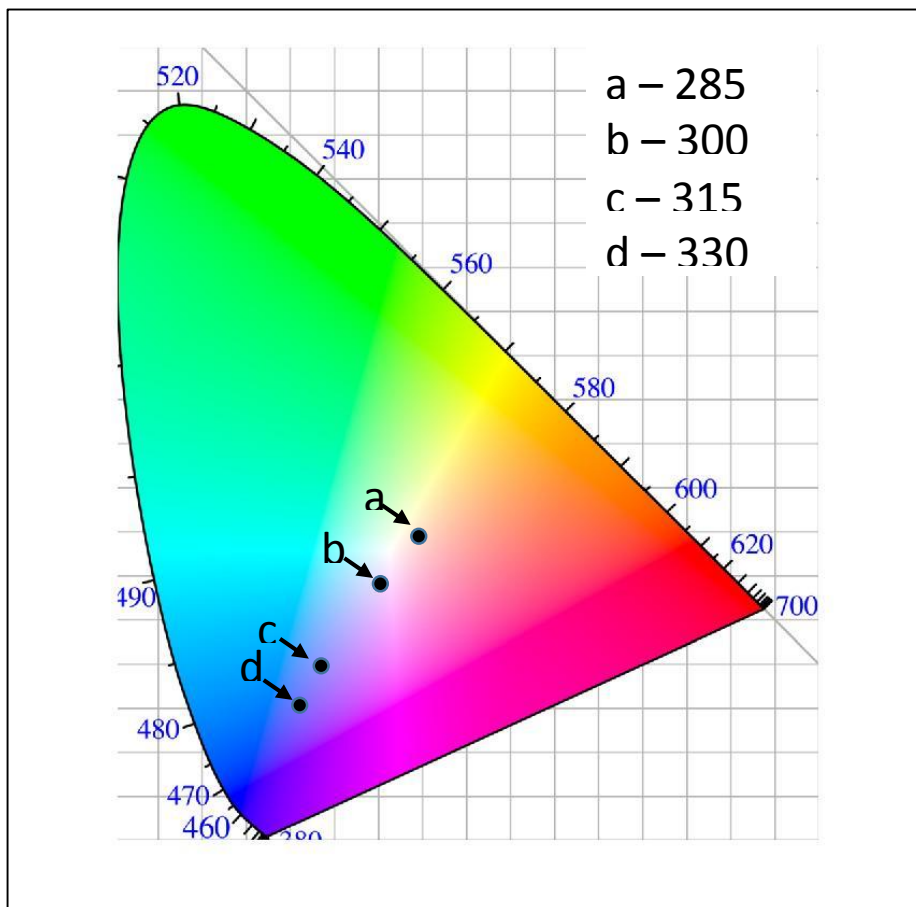


Fig. 38. . Coordenadas de cromaticidad obtenidas a partir de los espectros de emisión PL de la muestra impurificada con una solución combinada de 50%Tb +50% Eu.

Con la finalidad de obtener una emisión en color blanco se sintetizaron películas con diferentes combinaciones de Eu^{3+} y Tb^{3+} , realizando una modulación por concentración de impurificantes. Las combinaciones fueron: 60Tb+40Eu, 57Tb+43Eu, 55Tb+45Eu, 53Tb+47Eu y 50Tb+50Eu. Los espectros de emisión FL obtenidos se realizaron para diferentes longitudes de onda de excitación, realizando una modulación por longitud de onda de excitación.

De acuerdo a los resultados obtenidos la muestra que presenta una emisión luminiscente de color blanco fue sintetizada a partir de una combinación de soluciones en un porcentaje de 55% Tb + 45% Eu, con una longitud de onda de excitación de 297 nm, en la Fig. 39 se muestra el comportamiento de esta muestra a diferentes longitudes de onda de excitación.

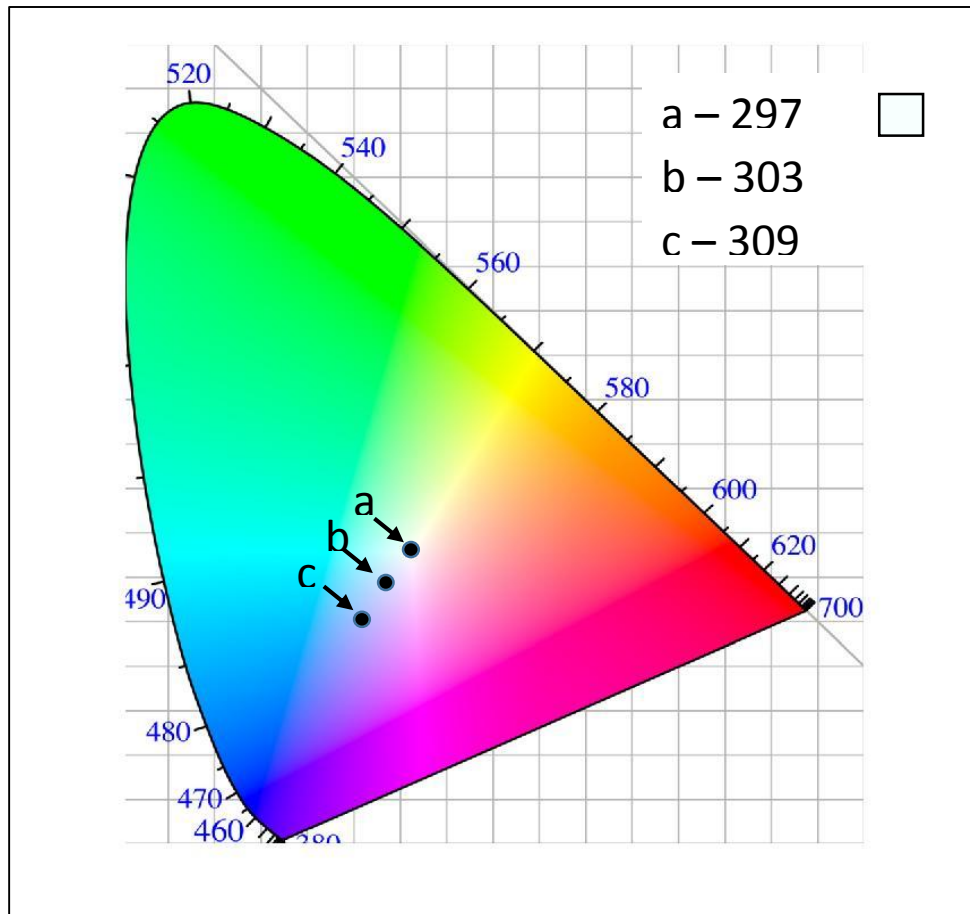


Fig. 39. Diagrama de cromaticidad obtenido para los espectros de emisión PL medidos a la muestra sintetizada a partir de una solución con una combinación de 55% Tb + 45% Eu a diferentes longitudes de onda de excitación.

Las coordenadas de cromaticidad obtenidas para el punto más cercano al color blanco son: $x = 0.325908$ y $y = 0.334891$. la emisión presenta un color representado en el recuadro de la Fig. 39.

ESPECTROSCOPIA CATODOLUMINISCENTE.

El análisis catodoluminiscente (CL) se realizó a muestras impurificadas con terbio y europio en diferentes proporciones, los espectros obtenidos se muestran en la Fig. 40.

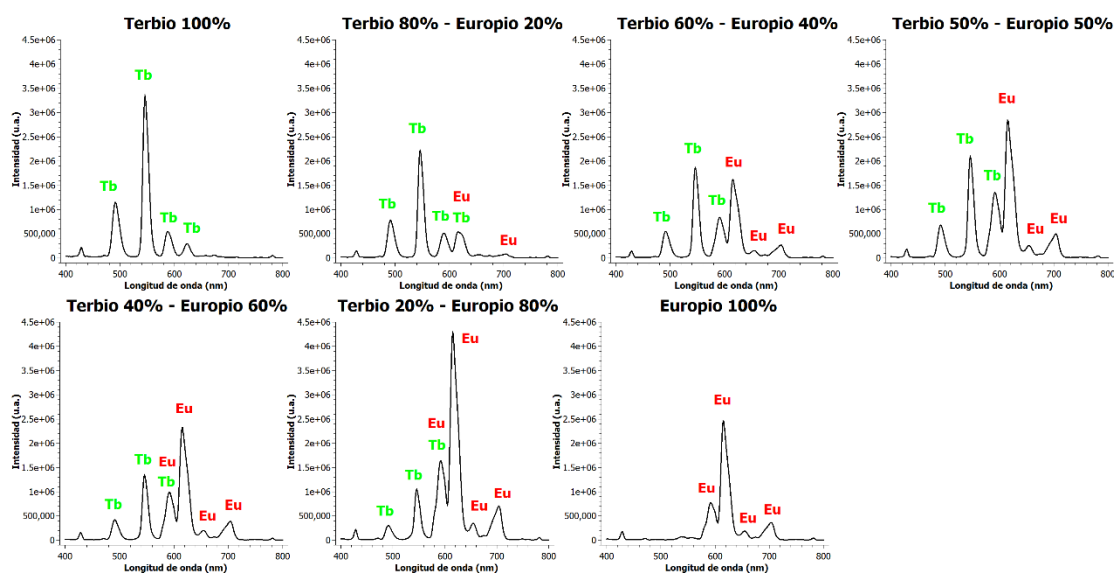


Fig. 40. Espectros CL medidos a las películas impurificadas a partir de soluciones impurificadas con $Tb^{3+} + Eu^{3+}$ en diferentes combinaciones

De acuerdo a la posición de los picos de emisión se observa una emisión conjunta de los iones de Eu^{3+} y de Tb^{3+} sin que exista una marcada transferencia de carga entre ellos, lo cual se manifestaría con la ausencia de algunos de estos picos. Al observar los diferentes espectros de emisión CL encontramos que existe una relación directa entre de la cantidad de Eu^{3+} y Tb^{3+} empleada en la síntesis y la intensidad luminiscente correspondiente a estos iones. Es de gran importancia resaltar que la película impurificada únicamente con Eu^{3+} mostró una menor intensidad luminiscente que la película sintetizada con 20% Tb + 80% Eu,

lo cual indica una mayor actividad por parte de los iones de Eu^{3+} , esto podría indicar que algunos iones de Tb^{3+} pudieran estar actuando como sensibilizadores para los iones de Eu^{3+} , o que los iones de Eu^{3+} se encuentren en sitios dentro de la red que permita que su emisión sea más favorable.

DIAGRAMA DE CROMATICIDAD (ESPECTROS CL)

Los diagramas de cromaticidad se obtuvieron a partir de los espectros de emisión catodoluminiscentes medidos a las muestras impurificadas con $Tb^{3+} + Eu^{3+}$. En la Fig. 41 se puede observar el diagrama de cromaticidad correspondiente a las diferentes muestras sintetizadas.

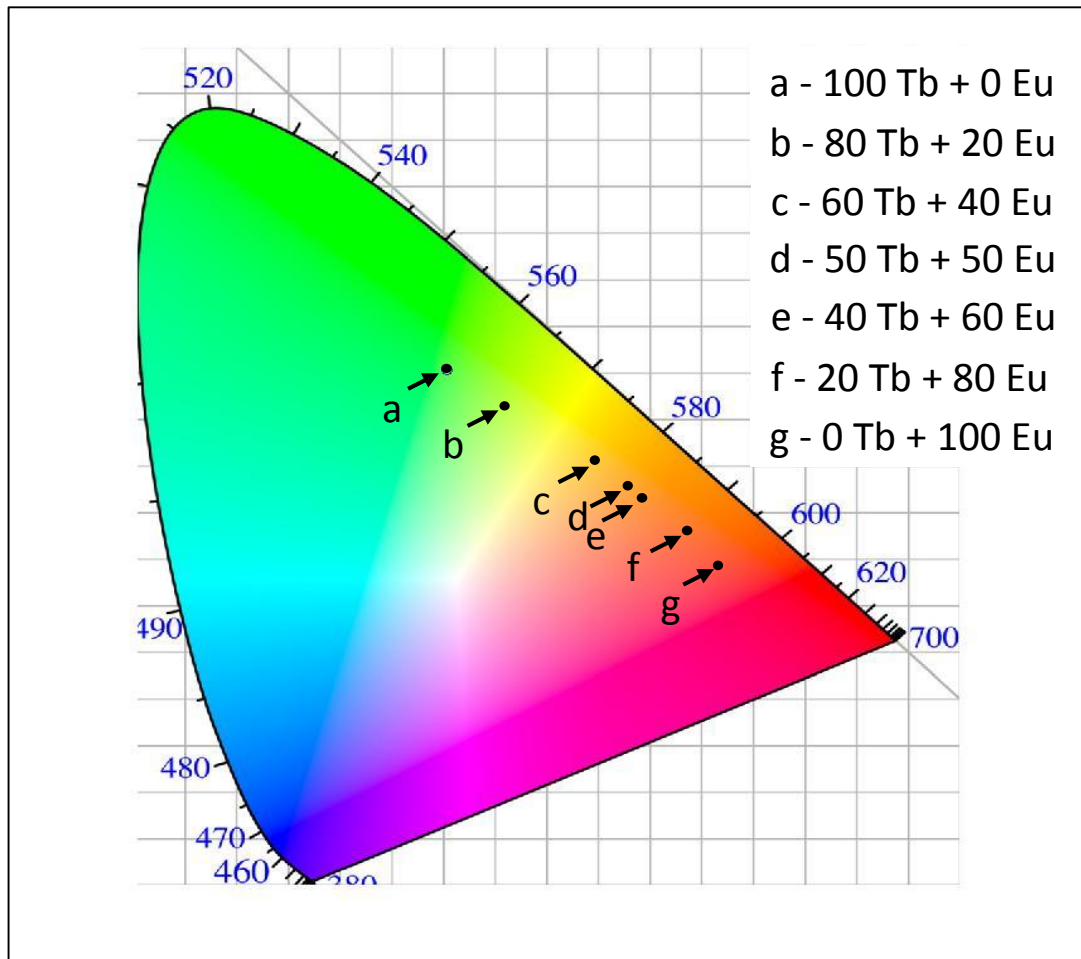


Fig. 41. Diagrama cromático sobre el que se representan los puntos asociados con los espectros de emisión CL de las películas de $HfO_2Tb^{3+} + Eu^{3+}$.

Se puede observar que la emisión de la matriz no es visible, por lo que únicamente se manifiestan las emisiones de los iones activadores, una combinación equilibrada de las emisiones de color rojo y verde proporcionarían un color amarillo, no logrado en estas muestras, por lo que fue necesario sintetizar películas de $HfO_2:Tb^{3+} + Eu^{3+}$ a partir de las siguientes combinaciones de solución: Tb75%+Eu25%, Tb70%+Eu30% y Tb65%+Eu35%. Los puntos sobre el diagrama cromático se muestran en la Fig. 42. En donde se aprecia que el color mas cercano al deseado amarillo lo presenta la muestra depositada a partir de una solución de Tb70%+Eu30%, cuyas coordenadas cromáticas son: $x = 0.4275, y = 0.4934$.

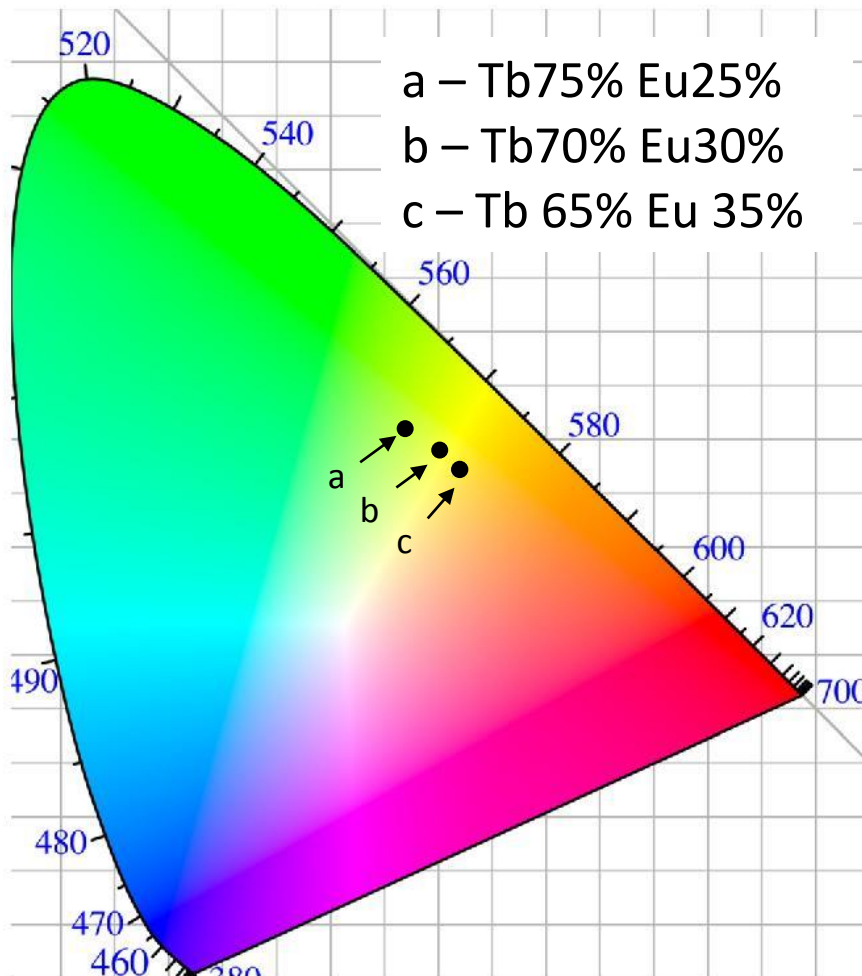


Fig. 42. Diagrama cromático de los espectros CL medidos a las películas de $HfO_2:Tb^{3+} + Eu^{3+}$ con diferentes combinaciones de impurificante.

TIEMPOS DE DECAIMIENTO

En la Fig. 43 se muestran los tiempos de decaimiento luminiscente para las películas de $HfO_2:Tb^{3+}$ y $HfO_2:Eu^{3+}$ con una concentración de impurificante del 5%, depositadas sobre vidrio a una temperatura de 500 °C durante 300 s. Debido a que las gráficas logarítmicas de ambos tiempos de decaimiento no resulta en una línea recta, implica que no se trata de un decaimiento de tipo exponencial simple, por lo tanto se realizó un ajuste mediante la sumatoria de cuatro exponenciales para la curva de decaimiento que corresponde a la transición ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (542 nm) del ion de Tb^{3+} , Fig 43a, de esta manera:

$$I = A + B_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + B_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + B_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}} + B_4 e^{-\frac{t}{\tau_4}}$$

En donde A es la emisión de fondo y B_1, B_2, B_3, B_4 y τ_n son los parámetros de ajuste, mientras que para la curva de decaimiento de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (613 nm) correspondiente al ion Eu^{3+} el ajuste corresponde una doble función exponencial:

$$I = A + B_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + B_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}$$

Los valores numéricos de estos parámetros son listados en la Tabla 12. El tiempo de decaimiento promedio (τ_a) el cual fue calculado mediante la siguiente ecuación:

$$\tau_a = \frac{\sum B_i \tau_i^2}{B_i(\tau_i)}$$

Los valores promedio de los tiempos de decaimiento fueron 1.31 y 1.09 para Tb^{3+} y Eu^{3+} respectivamente.

CAPITULO VI: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 12. . Valores numéricos de los parámetros de ajuste para los tiempos de decaimiento de las películas de $HfO_2:Tb^{3+}$ y $HfO_2:Eu^{3+}$.

HfO₂:Tb - $\tau_a=1.31$ ms.			HfO₂:Eu - $\tau_a=1.09$ ms.		
Coefficient	Decay times	%	Coefficient	Decay times	%
A = 0.455			A = 3.874		
B₁ = 7.226 x 10³	$\tau_1 = 0.050$	7.13	B₁ = 8.874	$\tau_1 = 0.900$	91.3
B₂ = 4.673 x 10³	$\tau_2 = 0.404$	37.28	B₂ = 237.37	$\tau_2 = 3.209$	8.7
B₃ = 2.649 x 10³	$\tau_3 = 1.031$	58.87			
B₄ = 1.514 x 10¹	$\tau_4 = 5.786$	1.72			

Debido a que el ajuste de la gráfica obtenida no es una línea recta, sugiere que existen diferentes procesos de transición del estado base al estado excitado, un posible caso hipotético es que las transiciones desde el estado excitado al estado base se diera en diferentes estados vibracionales lo que se podría traducir en un retardo del tiempo de decaimiento.

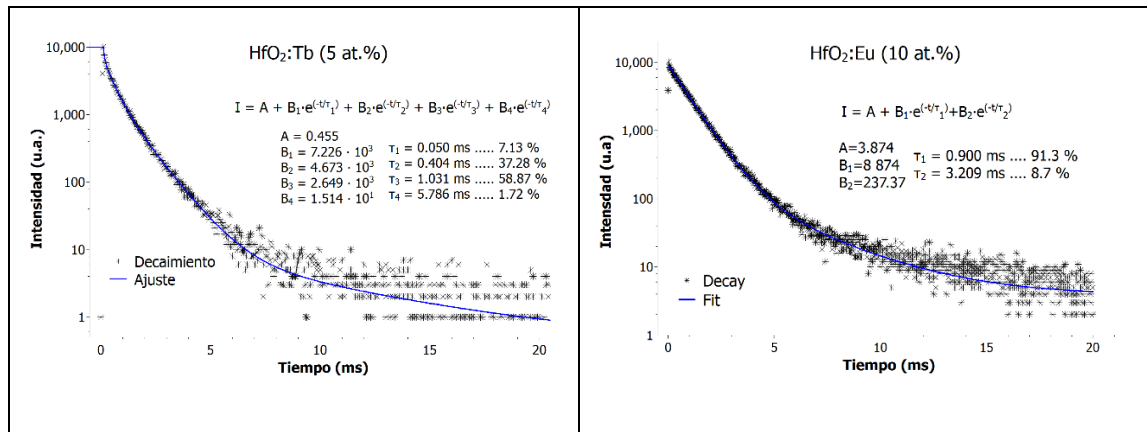


Fig. 43. Tiempos de decaimiento medidos a las películas de $HfO_2Tb^{3+} + Eu^{3+}$ depositadas sobre sustratos de vidrio a una temperatura de 500 °C con una concentración de impurificante del 5% para un tiempo de depósito de 300 s.



CAPITULO VII: CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

CAPITULO VI: CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO.

Se obtuvieron películas delgadas de HfO_2 , $HfO_2:Tb^{3+}$, $HfO_2:Eu^{3+}$, $HfO_2:Ce^{3+}$ y $HfO_2:Tb^{3+} + Eu^{3+}$, mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico sobre sustratos de vidrio, cuarzo o silicio monocristalino (1 1 1), empleando precursores órgano-metálicos a diferentes condiciones de síntesis.

Las películas obtenidas son amorfas para temperaturas de síntesis menores a 550 °C, se observó una posible cristalización de la fase metaestable ortorrómbica en forma de nanocristales, las películas sintetizadas a 550°C presentaron una mezcla de fases predominantemente en la fase monoclinica con un crecimiento preferencial sobre el plano (111) y en menor medida la fase ortorrómbica.

La composición química de las películas determinada mediante XPS demostró que las películas están conformadas por hafnio y oxígeno principalmente con pequeñas cantidades de carbono residual debido a los precursores utilizados y sodio proveniente sustrato de vidrio utilizado.

Las películas obtenidas presentan una alta transmitancia en la región del ultravioleta cercano, el visible y parte del infrarojo desde los 250 hasta los 1000 nm, con valores que oscilan entre el 80 y 99%, por lo que se considera que estas películas tienen una alta transparencia.

La morfología fue determinada mediante MFA, las imágenes mostraron que pueden ser obtenidas películas con superficies muy lisas con rugosidades menores a los 5 nm, estos valores son comparables a los obtenidos mediante técnicas más costosas.

El espesor mínimo obtenido fue de 35 nm, depositada sobre silicio a una temperatura de 500°C. Existe la posibilidad de obtener espesores menores y un mejor control del espesor al emplear concentraciones menores en la solución precursora, de acuerdo a los datos obtenidos se determinó una tasa de depósito de 0.88 nm/s para una temperatura del sustrato de 500 °C y 3 nm/s para 550°C.

CAPITULO VI: CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO.

Los espectros foto-luminiscentes de las películas impurificadas con Eu^{3+} , Tb^{3+} y Ce^{3+} , arrojaron espectros característicos de estos iones, con estrechas bandas de emisión para Eu^{3+} y Tb^{3+} , debido a las transiciones 4f – 4f apantalladas por el campo cristalino, sin embargo para el ion de Ce^{3+} se observaron bandas anchas producidas por las transiciones 5d – 4f, las cuales si son afectadas por el campo cristalino.

Los espectro foto-luminiscentes medidos a las películas impurificadas con $Eu^{3+} + Tb^{3+}$ mostraron las emisiones características de ambos iones, en donde la intensidad de uno u otro se ve favorecida de acuerdo a la concentración utilizada para cada ion. Se observó una emisión característica de la matriz de HfO_2 , cercana a los 400 nm al emplear longitudes de onda de excitación en un rango de 280 hasta mas 340 nm, presentando un máximo de emisión al emplear una excitación de 330 nm. De esta manera se obtuvo una emisión en color blanco mediante la combinación de las bandas principales de los iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} visibles en color rojo y verde respectivamente, combinada con la emisión de la matriz observable en color azul. La coordenadas cromáticas de esta emisión fueron de $x = 0.325908, y = 0.334891$, muy cercanas a $x = 0.333, y = 0.333$ pertenecientes al punto acromático o color blanco.

Los espectros catodoluminiscentes obtenidos mediante el análisis de las muestras impurificadas con $Eu^{3+} + Tb^{3+}$ no mostraron la emisión de la matriz, observando solo las bandas características de estos iones, un buen balance entre las emisiones de ambos iones se presentó para la película impurificada con 30 % Eu + 70 % Tb obteniendo una emsión en color amarillo.

REFERENCIAS

- [1] <http://firstbiz.firstpost.com/biztech/global-combined-device-shipments-reach-2-5-bn-units-2014-gartner-80543.html>
- [2] J. Garcia-Torres, P. Bosch-Jimenez, E. Torralba-Calleja, M. Kennedy, H. Ahmed, J. Doran, D. Gutierrez-Tauste, L. Bautista, M. D. Pirriera, Highly efficient luminescent materials: Influence of the matrix on the photophysical properties of Eu(III) complex/polymer hybrids, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 283 (2014) 8 – 16.
- [3] Newton H, A history of luminescence from the earliest times until 1900, Philadelphia, American Philosophical Society, USA (1957).
- [4] C.H. Kim, I.E. Kwon, C.H. Park, Y.J. Hwang, H.S. Bae, B.Y. Yu, C.H. Pyun, G.Y. Hong, Phosphors for plasma display panels, *J. Alloys Comp.* 311 (2000) 33-39.
- [5] R.P. Rao, D. J. Devine, RE-activated lanthanide phosphate phosphors for PDP applications, *J. Lumin.* 87/89 (2000) 1260-1263.
- [6] C.R. Ronda, Recent achievement in research on phosphors for lamps and displays, *J. Lumin.* 72/74 (1997) 49-54.
- [7] W. M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC Press Taylor & Francis Group London (2007).
- [8] P. D. Rack, P H. Holloway, The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays, *Materials Science and Engineering R21* (1998) 171-219.
- [9] T. Suyama, K.Okamoto, Y. Hamakawa, New type of thin-film electroluminescent device having a multilayer structure, *Applied Physics Letters*, 41 (1982) 462 – 464.
- [10] K. Ohmi, S. Tanaka, H. Kobayashi, T. Nire, Electroluminescent Devices with (Y₂O₂S:Tb/ZnS)_n Multilayered Phosphor Thin Films Prepared by Multisource Deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, 31 part 2 9B (1992) L1366 – L1369.
- [11] M. Leskelä, Rare earths in electroluminescent and field emission display phosphors, *Journal of alloys and Compounds*, 275 – 277 (1998) 702 – 708.
- [12] P.D. Rack, P.H. Holloway, The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays, *Materials Science and Engineering, R21* (1998) 171 – 219.
- [13] R. Chow, S. Falabella, G.E. Loomis, F. Rainer, C.J. Stolz, M.R. Kozlowski, Reactive evaporation of low-defect density hafnia, *Appl. Opt.* 32 (1993) 5567-5574.

- [14] S. M. Edlou, A. Smajkiewicz, G. A. Al-Jumaily, Optical properties and environmental stability of oxide coatings deposited by reactive sputtering, *Appl. Opt.* 32 (1993) 5601-5605.
- [15] J.M. Khoshman, M.E. Kordesch, Amorphous hafnium oxide thin films for antireflection optical coatings, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 2500-2502.
- [16] National Physics Laboratory (NPL) Kaye&Laby, Tables of Physical and Chemical constants:
http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_5/2_5_8.html
- [17] R. Chora-Corella, M. García-Hipólito, O. Álvarez-Fragoso, M.A. Álvarez-Pérez, C. Falcony, Caracterización de películas luminiscentes de óxido de hafnio activadas con Eu^{3+} depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, *Revista Mexicana de Física* 55 (2009) 226-231.
- [18] R.R. Manriquez, J.A. Góngora, J. Guzmán-Mendoza, T.R. Montalvo, J.C. Olguín, M. García-Hipólito, Photo-, cathodo- and thermoluminescent properties of dysprosium-doped HfO_2 films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Appl. Radiat. Isot.* 92 (2014) 91–95.
- [19] J. Guzmán-Mendoza, D. Albarrán-Arreguín, O. Alvarez-Fragoso, M.A. Alvarez-Perez, C. Falcony, M. García-Hipólito, Photoluminescent characteristics of hafnium oxide layers activated with trivalent terbium ($\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$), *Radiat. Eff. Defects* 162 (2007) 10-11.
- [20] S. Chen, Z. Liu, L. Feng, X. Zhao, Photoluminescent properties of undoped and Ce-doped HfO_2 thin films prepared by magnetron sputtering, *J. Lumin.* 153(2014) 148-151.
- [21] W. Lo, A. Kamath, S. Kher, C. Metzner, Deposition and characterization of HfO_2 high k dielectric films. *J Mater. Res.* 19 (2004) 1775-1782.
- [22] F.L. Martínez, M. Toledano-Luque, J.J. Gandía, J. Cárabe, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, I. Mártil, Optical properties and structure of HfO_2 thin films grown by high pressure reactive sputtering, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 5256-5265.
- [23] J. Fan, H. Liu, Q. Kuang, B. Gao, F. Ma, Y. Hao, Physical properties and electrical characteristics of H_2O -based and O_3 -based HfO_2 films deposited by ALD, *Microelectronics Reliability*, 52 (2012) 1043-1049.
- [24] M. Alvisi, S. Scaglione, S. Martelli, A. Rizzo, L. Vasanelli., Structural and optical modification in hafnium oxide thin films related to the momentum parameter transferred by ion beam assistance, *Thin Solid Films* 354 (1999) 19-23.
- [25] T. Nishide, S. Honda, M. Matsuura, M. Ide, Surface, structural and optical properties of sol-gel derived HfO_2 films, *Thin Solid Films* 371 (2000) 61-65.

- [26] M. Langlet, J.C. Joubert, The pyrosol process or the pyrolysis of an ultrasonically generated aerosol, Chemistry of Advanced Materials ed. by C.N.R. Rao (Blackwell Scientific Publications; Oxford 1993).
- [27] M. García-Hipólito, U. Caldiño, O. Alvarez-Fregoso, M.A. Alvarez-Pérez, R. Martínez Martínez, C. Falcony, Violet-blue luminescence from hafnium oxide layers doped with CeCl₃ prepared by spray pyrolysis technique, Physica Status Solidi (a) 204 (2007) 2355-2361.
- [28] R. Martinez-Martinez, A.C. Lira, A. Speghini, C. Falcony, U. Caldiño, Blue-yellow photoluminescence from Ce³⁺→Dy³⁺ energy transfer in HfO₂:Ce³⁺:Dy³⁺ films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 3160 – 3165.
- [29] A.I. Ramos-Guerra, J.Guzmán-Mendoza, M.García-Hipólito, O.Alvarez-Fregoso, C.Falcony, Multicolored photoluminescence and structural properties of zirconium oxide films co-doped with Tb³⁺ and Eu³⁺ ions, Ceramics International 41 (2015) 11279 – 11286.
- [30] Y. Kojima, M. Numazawa, T. Umegaki, Fluorescent properties of a green-to red-emitting Eu³⁺, Tb³⁺ co-doped amorphous calcium silicate phosphor, Journal of Luminescence 132 (2012) 2648 – 2652.
- [31] J. Cui, X. Zeng, M. Zhou, C. Hu, W. Zhang, J. Lu, Tunable blue and orange emissions of ZnS:Mn thin films deposited on GaN substrates by pulsed laser deposition, Journal of Luminescence 147 (2014) 310 – 315.
- [32] J. Yang, C. Zhang, C. Li, Y. Yu, J. Lin, Energy Transfer and Tunable Luminescence Properties of Eu³⁺ in TbBO₃ Microspheres via a Facile Hydrothermal Process, Inorg. Chem. 47 (2008) 7262 – 7270.
- [33] Y. Kojima, M. Numazawa, T. Umegaki, Fluorescent properties of a green-to red-emitting Eu³⁺, Tb³⁺ codoped amorphous calcium silicate phosphor, Journal of Luminescence 132 (2012) 2648 – 2652.
- [34] M. Alonso, E.J. Finn, Física Volumen III: Fundamentos cuánticos y estadísticos, Addison-Wesley iberoamericana E.U.A 1986.
- [35] D.R. Vij, Luminescence of Solids, Plenum press, New York and London 1998.
- [36] H.W. Leverenz, An introduction to luminescence of solids, John Wiley and sons, Inc. New York, 1950.
- [37] J. García Solé, L.E. Bausá, D. Jaque, An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, John Wiley & Sons, England 2005.
- [38] J. Chen, W. Cranton, M. Fhin, Handbook of Visual Display Technology, Springer Berlin Heidelberg, 2012.

- [39] G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag.
- [40] A. Tucic, G. Brankovic, Z. Marinkovic, L. Mancic, O. Milosevic, Synthesis of the films by the pyrosol process, *cehm. Ind.* 56 (9) (2002) 375 – 380.
- [41] M. Langlet, J.C. Joubert, The pyrosol process or the pyrolysis of an ultrasonically generated aerosol, *Chemistry of Advanced Materials* ed. by C.N.R. Rao (Blackwell Scientific Publications; Oxford 1993).
- [42] D. Perendis, L.J. Gauckler, Thin film deposition using spray pyrolysis, *Journal of Electroceramics* 14 (2005) 103 – 111.
- [43] B.D. Cullity, *Elements of X ray Diffraction*, Addison – Wesley Publishing Company, USA 1956.
- [44] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, CENGAGE Learning, México 2008.
- [45] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214-1222.
- [46] Owen T. *Fundamentos de la espectroscopia UV-Vis moderna: conceptos básicos* Agilent Technologies, Alemania 2000: 1-138.
- [47] W. Zhou, Z. L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications*, Springer science + bussines media USA 2006.
- [48] D. Gonçalves, E. Irene, *Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry*, *Quim. Nova.* 25(5) (2002) 794-800.
- [49] Ohio State University, Centre for Industrial Sensors and Measurements. Department Material Science and Engineering. Group of Inorganic Material Science. *Measurement of Membrane Thickness by Ellipsometry. Protocol.* 2007: 1-16.
Recuperado de:
http://www.matsceng.ohio-state.edu/ims/Protocol_Ellipsometry.pdf. 2011.
- [50] R. Vázquez, *Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas de HfO₂ depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico*, Tesis de maestría, IPN, CICATA-LEG, México (2006).
- [51] T.P. Smirnova., V.V. Kaichev., L.V. Yakovkina, V.I. Kosyakov, S.A. Beloshapkin, F.A. Kuznetsov, M.S. Lebedev, V.A. Gritsenko, *Composition and Structure of Hafnia Films on Silicon.*, *Inorganic Materials*, 44 (2008) 965-970.
- [52] J. Aarik, A. Aidla, A.A. Kiisler, T. Uustare, V. Sammelselg, Influence of substrate temperature on atomic layer growth and properties of HfO₂ thin films, *Thin Solid Films* 340 (1999) 110-116.

- [53] C.Y. Ma, W.J. Wang, J. Wang, C.Y. Miao, S.L. Li, Q.Y. Zhang, Structural, morphological, optical and photoluminescence properties of HfO₂ thin films, *Thin Solid Films* 545 (2013) 279 – 284.
- [54] R.F. Silva, M.E.D. Zaniquelli, O.A. Serra, I.L. Torriani, S.G.C de Castro, Europiu, and terbium carboxylate interactions in monolayers and Langmuir-Blodgett films, *Thin Solid Films* 324 (1998) 245-252.
- [55] NIST, X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, Version 3.5 (Webversion: <http://srdata.nist.gov/xps/>)
- [56] Y. Sohn., Structural and spectroscopic characteristics of terbium hydroxide/oxide nanorods and plates, *Ceramics International* 40 (2014) 13803–13811.
- [57] T. Nishide, S. Honda, M. Matsuura, M. Ide, Surface, structural and optical properties of sol-gel derived HfO₂ films, *Thin Solid Films* 371 (2000) 61-65.
- [58] Y. Tsou, F.C. Ho, Optical properties of hafnia and coevaporated hafnia:magnesium fluoride thin films, *Applied Optics* 35 (1996) 5091 – 5094.
- [59] A.A.Sviridova, N.V. Suikovskaya, Transparent limits of interference films of hafnium and thorium oxides in the ultraviolet region of the spectrum, *Opt. Spectrosc. USSR*. 22 (1967) 509 – 512. Traducción al inglés.
- [60] J.P. Lehan, Y. Mao, B.G. Bovard, H.A. Macleod, Optical and microstructural properties of hafnium dioxide thin films, *Thin Solid Films* 203-2 (1991) 227 – 250.
- [61] T.J. Bright, J.I. Watjen, Z.M. Zhang, C. Muratore, A.A. Voevodin, Optical properties of HfO₂ thin films deposited by magnetron sputtering: From the visible to the far-infrared, *Thin Solid Films* 520 (2012) 6793 – 6802.
- [62] J. M. Khoshman, M.E. Kordesch, Optical properties of a-HfO₂ thin films, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 3530 – 3535.
- [63] S. F. Choy, V. S. W. Lim, R. Gopalakrishan, A. Trigg, L. K. Bera, S. Matthew, N. Balasubramanian, M. S. Joo, B. J. Cho, C. C. Yeo, Characterization of Hafnium Oxide Thin Films Prepared By MOCVD, *Characterization and Metrology for VLSI Technology: 2003 International Conference*, American Institute of Physics 0-7354-0152-7/03.
- [64] S. Pasko, G. Liliane, H. Pfalzgraf, A. Abrutis, Synthesis and characterization of hafnium tert-butylacetoacetate as new MOCVD precursor for HfO₂ films, *Materials Letters* 59 (2005) 1836 – 1840.

- [65] M. Aguilar-Frutis, M. García, C. Falcony, G. Plesch, S. Jiménez-Sandoval. A study of dielectric characteristics of aluminum oxide thin films deposited by spray pyrolysis from Al(acac), *Thin Solid Films*, 389 (2001) 200-206.
- [66] P. N. Hazin, C. Lakshminarayan, L. S. Brinen, J. L. Knee, J. W. Bruno, W. E. Streib, K. Foltz, Luminescence spectra and lifetimes of cerium(III) compounds as indicators of solution behavior and radiative efficiency, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1393 – 1400.
- [67] Y. Pan, M. Wu, Q. Su, Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor, *Materials Science and Engineering B* 106 (2004) 251 – 256.
- [68] S. Chen, X. Zhao, H. Xie, J. Liu, L. Duan, X. Ba, J. Zhao, Photoluminescence of undoped and Ce-doped SnO₂ thin films deposited by sol-gel-dip-coating method, *Applied Surface Science* 258 (2012) 3255 – 3259.
- [69] R. Martínez-Martínez, M. García, A. Speghini, M. Bettinelli, C. Falcony, U. Caldiño, Blue-green-red luminescence from CeCl₃- and MnCl₂-doped hafnium oxide layers prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 395205 (7pp).
- [70] J. Guzmán, M.A. Aguilar, G. Alarcón, M. García, A. Maciel, J. Azorín, T. Rivera, C. Falcony, Synthesis and characterization of hafnium oxide films for thermo and photoluminescence applications, *Applied Radiation and Isotopes* 68 (2010) 696 – 699