



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

**Estudio de las Propiedades Óptico-Luminiscentes  
de las Películas de Óxido de Hafnio Activadas  
con Terbio Trivalente ( $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$ ).**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

F Í S I C O

P R E S E N T A :

DAVID DE JESÚS ALBARRÁN ARREGUÍN

DIRECTOR DE TESIS

DR. OCTAVIO ÁLVAREZ FRAGOSO

2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ**  
**Jefe de la División de Estudios Profesionales de la**  
**Facultad de Ciencias**  
**Presente**

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito: "Estudio de las Propiedades  
Óptico-Luminiscentes de Películas de Óxido de Hafnio Activadas con Terbio  
Trivalente ( $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$ )"

realizado por Albarrán Arreguín David de Jesús

con número de cuenta 08623370-9 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario Dr. Octavio Alvarez Fragoso

Propietario Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez

Propietario Dr. Ciro Falcony Guajardo

Suplente Dr. Fermín Castillo Mejía

Suplente Dr. José Guzmán Mendoza

Consejo Departamental de Física

M. EN C. ALICIA ZÁRZOSA PÉREZ

FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**IF I HAVE SEEN FURTHER THAN OTHERS**

**IT WAS BY STANDING UPON THE**

**SHOULDERS OF GIANTS.**

**SIR ISAAC NEWTON.**

**DEDICATORIA**

A la memoria de mis padres y hermano,

Jaime Albarrán Guzmán†

Celia Arreguín Pérez†

Alejandro Albarrán Arreguín†

quienes siempre creyeron en mis capacidades y aptitudes, impulsando con amor y cariño, su sueño y mi porvenir. A mis hermanos Jaime Albarrán Arreguín y Celia Albarrán Arreguín, y sus familias, por su apoyo moral. A mi Familia Arreguín quienes no dejaron de impulsarme y apoyarme, para terminar este ciclo, a todos ellos mil gracias, por lo que les dedico el presente trabajo.

A Sergio E. Loyola, Uriel Juárez y Familia, Héctor Gamboa y Juan M. Sánchez, quienes en todo momento me apoyaron incondicionalmente ofreciendo su amistad, para finalizar el trabajo. Gracias.

Este trabajo no habría sido posible sin la ayuda del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM y la colaboración del Dr. José Guzmán, M. en C. Rafael Martínez y M. en C. Jesús Armando Lara, quienes agradezco su paciencia y conocimientos que me brindaron en la elaboración de este trabajo. Gracias.

Tengo una gratitud con el Dr. Ciro Falcony quién ofreció todas las facilidades para el uso de los Laboratorios de Física del CINVESTAV-IPN y en forma muy especial al Dr. Octavio Álvarez Fragoso y al Dr. Manuel García Hipólito, por su comprensión, apoyo y amistad, por las etapas que pase en la realización del trabajo. Gracias por permitirme haber alcanzado el objetivo.

## ÍNDICE

	PÁG.
AGRADECIMIENTOS	i
PRÓLOGO	1
CÁPITULO I .- Técnicas de depósito y caracterización	7
CÁPITULO II.- Aspectos fundamentales de la luminiscencia	25
CÁPITULO III.- Resultados y discusión	39
CONCLUSIONES	65
REFERENCIAS	68

## PRÓLOGO

Durante los últimos años, la Ciencia y la Tecnología han tenido un gran avance en cuanto a la elaboración de materiales luminiscentes los cuales se pueden aplicar en la fabricación de despliegues visuales a color, diseñados para su aplicación en monitores de televisión, computadoras, osciloscopios, microscopios electrónicos etc. Por ello, los despliegues visuales han generado gran interés en el ámbito tecnológico y comercial. Las propiedades luminiscentes de estos materiales se hacen importantes ya que el desarrollo de la tecnología cada vez requiere de materiales con mayor calidad y ciertas características, que los hagan adecuados para la formación de imágenes con buena brillantez, alto contraste, alta resolución, respuesta rápida, bajo costo y por supuesto durabilidad.

Actualmente, los materiales luminiscentes tienen una gama amplia de aplicaciones, tales como: por los ya mencionados despliegues visuales planos pantallas de monitor activados mediante tubo de rayos catódicos, paneles de iluminación con base en plasmas AC, dosímetros termoluminiscentes, pantallas intensificadoras de rayos-X, lámparas de iluminación y, en general, en dispositivos electroluminiscentes [1]. Para estos tipos de aplicaciones es necesario lograr depositar películas de calidad que emitan en los tres colores básicos ( azul. verde y rojo ). Es conocido que los elementos de las tierras raras como el terbio, europio, cerio, etc., son hasta ahora, los activadores más importantes de la luminiscencia y esto ha dado un gran impulso al estudio de materiales del tipo II-VI, como son los óxidos, sulfuros, seleniuros, etc. impurificados con dichas tierras raras [2]. El

espectro de emisión de los materiales activados ópticamente con terbio trivalente posee bandas centradas en las regiones azul, verde, amarillo-naranja y rojo, dependiendo de la influencia de la matriz y coactivadores [3].

En este caso, la mayor intensidad de alguna de esas bandas depende, en buena medida, de la naturaleza del material (matriz) donde se aloja la impureza activadora (terbio). El óxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ) ha atraído mucho la atención en la ciencia y la tecnología debido a sus notables propiedades tales como: estabilidad térmica, dureza [4,5], constante dieléctrica alta, índice de refracción baja y banda prohibida amplia, etc. Lo que lo hace adecuado para una amplia variedad de aplicaciones tales como: cubiertas ópticas, detectores por centelleo, guía de ondas superficiales y dispositivos semiconductores oxido-metálicos (MOS) de la próxima generación [6,7].

Sin embargo, a pesar de que la mayoría de las propiedades del hafnio han sido extensamente analizadas, los estudios sobre las propiedades luminiscentes de este material son escasos [8,9]. Como ya se ha mencionado, el hafnio se puede preparar en diferentes formas tales como polvos, mono-cristales y películas. En el caso de las aplicaciones luminiscentes, cuando se deposita como películas presenta ciertas ventajas con relación a cuando se prepara en forma de polvos: mejor estabilidad térmica; posee mayor uniformidad en sus propiedades a través del área cubierta; presenta buena adherencia al substrato; mejores propiedades mecánicas, etc. Los semiconductores luminiscentes forman una importante clase de materiales con aplicaciones en el campo de despliegues

visuales (televisión, películas electroluminiscentes, diodos), de los que se obtiene una mejor resolución y contraste en las imágenes con un gasto menor de material.

La técnica utilizada en este trabajo de tesis -para lograr la síntesis de dicho material en película delgada- es conocida como Depósito Químico de Vapores Asistido Térmicamente, reconocida en la literatura especializada como **CVD** por sus siglas en inglés, Chemical Vapor Deposition.

Una de las técnicas del método CVD, es el Rocío Piroclítico Ultrasónico, se distingue entre otras por su manejo relativamente simple y probablemente es la más económica para el depósito de películas sobre áreas grandes, escalable para aplicaciones industriales; debido a que prescinde de los costosos equipos de vacío que necesariamente usan la mayoría de los procesos arriba mencionados. Esta técnica se ha empleado exitosamente para preparar películas luminiscentes de materiales tales como ZnO:Tb [10], ZnO:In [11], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb [12], ZnS:Mn [13], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CeCl<sub>3</sub> [14], ZnO:Li [15], etc.

## **JUSTIFICACIÓN**

Hasta donde se tiene conocimiento, no existen en la literatura reportes acerca del estudio de las propiedades luminiscentes de películas de óxido de hafnio activado ópticamente con iones de terbio trivalente, por lo que los resultados de la presente investigación serían los primeros que del tema se tengan, lo que garantiza la originalidad de este trabajo y la contribución en la generación de nuevos conocimientos.

## **OBJETIVO**

El objetivo del presente trabajo, es depositar películas de óxido de hafnio impurificadas con terbio trivalente ( $\text{HfO}_2 : \text{Tb}^{+3}$ ), mediante el método de Rocío Pirofítico Ultrasónico, así como su caracterización mediante estudios de estructura cristalina; morfología superficial; composición química, fotoluminiscencia y catodoluminiscencia . En la síntesis del material antes citado se variarán los valores de parámetros de depósito, tales como la temperatura del sustrato durante el crecimiento y la concentración relativa del activador de la luminiscencia ( terbio trivalente;  $\text{Tb}^{+3}$  ).

## **ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO**

El trabajo está organizado de la siguiente manera: En el capítulo uno, se hace una descripción de la técnica de Rocío Pirofítico y algunas de sus características y se establecen los valores de los parámetros de preparación de las muestras estudiadas, tales como: temperatura del sustratos y concentración de las impurezas de terbio ( $\text{Tb}^{+3}$ ). Así mismo, se mencionan las técnicas de caracterización utilizadas y se esbozan brevemente sus principios básicos. En el capítulo dos se hace una descripción de los conceptos básicos de la luminiscencia. En el capítulo tres se presentan los resultados de la investigación realizada y el análisis de los mismos. Finalmente, se presentan las conclusiones generales del estudio realizado. También, se incluyen algunas recomendaciones para el trabajo a futuro en este amplio tema y se enlistan las referencias consultadas durante el desarrollo de este trabajo.

# RESUMEN

## **Estudio de las Propiedades Óptico-Luminiscentes de las Películas de Óxido de Hafnio Activadas con Terbio Trivalente ( $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$ ).**

Empleando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, se han sintetizado películas de óxido de Hafnio ( sin impurezas intencionales ) y activadas ópticamente con iones de Terbio. Se ha determinado la estructura cristalina del material obtenido empleando difracción de rayos-X. Se presentan los rasgos de la morfología superficial de dichas películas obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido. La composición química del material depositado se determina por espectroscopia de dispersión de energía ( EDS ). Se estudian las propiedades de fotoluminiscencia y catodoluminiscencia, en función de los parámetros de preparación variados ( temperatura del substrato y concentración del activador ). Las películas bajo estudio en este trabajo, fueron preparadas a partir de soluciones acuosas con base en cloruro de Hafnio y cloruro de Terbio.

A partir de los resultados del estudio realizado se observa que la estructura cristalina del material producido (películas de  $\text{HfO}_2 : \text{Tb}^{+3}$ ) depende de la temperatura del substrato durante el crecimiento. Para temperaturas de substrato menores de  $400^\circ\text{C}$  el material es amorfo y para temperaturas mayores (  $450^\circ\text{C}$  ) la estructura cristalina resulta ser monoclinica.

Los resultados de la composición elemental muestran ( con ligeras variaciones, debido a la incorporación de Tb y Cl ) la estequiometría de  $\text{HfO}_2$  para el material procesado a la temperatura más alta.

Para el caso de películas de  $\text{HfO}_2 : \text{Tb}^{+3}$ , se obtuvieron los espectros de excitación y de emisión; para una longitud de onda de excitación de 262 nm, todos los espectros de emisión muestran bandas centradas en 488nm, 542nm, 584nm y 621nm, las cuales corresponden a las transiciones entre los niveles electrónicos  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  (  $j = 3, \dots, 6$  ) propios del ion terbio trivalente. La intensidad fotoluminiscente alcanza valores prácticamente constantes para muestras depositadas a temperaturas de substrato mayores a 550°C. También se observa una extinción de la luminiscencia ( concentration quenching ) para valores de la concentración del ion activador por encima de 0.95 a/o. Se presentan las características de la morfología superficial de las películas en función de la temperatura del substrato.

# CAPITULO I. TÉCNICAS DE DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN

## INTRODUCCIÓN

Los métodos para la preparación de películas delgadas a partir de la fase de vapor se pueden dividir esencialmente en dos grupos principales: *métodos químicos y métodos físicos*.

Entre los métodos químicos más importantes están: *Depósito Químico de Vapores asistido Térmicamente (CVD)* y *Depósito Químico de Vapores asistido por Plasma (PECVD)*; siendo el primero el que nos interesa en este trabajo. Algunos métodos físicos más conocidos en la preparación de películas se encuentran entre: *Erosión Catódica (Sputtering)* y *Evaporación en el Vacío*.

Los métodos CVD y PECVD son utilizados en la tecnología de semiconductores para la preparación de películas delgadas amorfas o microcristalinas de alta pureza. A menudo se depositan películas cristalinas sobre un sustrato cristalino del mismo material (*e.g. Si sobre Si*), un proceso conocido como *homoepitaxia*. Cuando se depositan sobre un material diferente, el proceso se denomina *heteroepitaxia*. Para llevar a cabo tales depósitos se utilizan una gran variedad de reacciones químicas, generadas por la descomposición de los solventes utilizados en los procesos [16].

### 1.1 ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.

Durante décadas en el área de materiales se han desarrollado técnicas de depósito de películas, que presenten ventajas como: su bajo costo, una razón de depósito alta, su fácil operación y su capacidad de depósito en grandes áreas, en

estos aspectos sobresale la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico, proceso que ha probado ser muy eficiente para sintetizar polvos luminiscentes y películas [17].

Esta técnica la desarrollo un equipo de investigación en Física Nuclear de Grenoble, Francia (CENG), en 1971, lo cual patentaron bajo el nombre de proceso Pirosol [18] y han trabajado por 10 años en una amplia variedad de aplicaciones [19,20], por lo que han obtenido diferentes materiales en forma de películas y polvos. Durante estudios preliminares a cargo de CENG, se estudio su aplicación en la industria y se incorporo a está para la elaboración de películas superconductoras, semiconductoras, luminiscentes, etc.

El sistema de rocío pirolítico ultrasónico consta de dos zonas independientes; la primera zona que se llama *cámara de atomización* y la segunda zona de *reactor pirolítico*.

La cámara de atomización lo compone un transductor piezoeléctrico, colocado en la base de la cámara, que esta conectado a un generador de voltaje de alta frecuencia (100KHz - 10MHz) en la que se hace incidir una solución que genera una interfase gas-líquido que origina un geiser en la superficie del líquido. La altura de este geiser resulta ser proporcional a la intensidad acústica y su formación va acompañada por la generación de un aerosol, debido a las vibraciones en la superficie del líquido y a su cavitación. La cavitación se debe a una serie de efectos ultrasónicos que se caracterizan por la formación y destrucción de burbujas en el seno del líquido, siendo estas gotas esféricas compactas (llenas) o huecas. En ciertas soluciones se pueden producir ciertas reacciones químicas en el interior del liquido. Esto se debe a la acción electrolítica,

provocada por la aparición de cargas eléctricas iguales y opuestas, en los extremos contrarios de la gota [21].

Las características de la pastilla piezoeléctrica responsable de la generación del ultrasonido son: un cerámico circular de 30mm de diámetro, conectado a dos electrodos y cubierto con una capa protectora de laca. La pastilla esta hecha por lo regular de *titanato de bario* o *circonato de plomo*, por lo que estos materiales son capaces de resistir una potencia de excitación elevada, trabajan con una frecuencia constante de hasta 1500Hz, para un espesor de aproximadamente de 2mm. Los valores reportados con mejor rendimiento se ubican en las frecuencias de 750-800KHz. Sin embargo, la frecuencia se puede incrementar utilizando pastillas más delgadas y disponiendo de un generador que opere a mayores frecuencias, si es necesario.

La pulverización se genera por un principio fundamental de atomización ultrasónica, partiendo de la siguiente relación:

$$D = \alpha \lambda_c \quad (1)$$

Donde  $D$  es el diámetro de las gotas,  $\alpha$  es una constante y  $\lambda_c$  relaciona la longitud de onda de las vibraciones con la frecuencia de excitación  $f$  de la siguiente forma que se basa en la ecuación de Kelvin [22], por lo que se tiene la siguiente ecuación:

$$\lambda_c = \left( \frac{2\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Donde  $\sigma$  representa la tensión superficial del líquido y  $\rho$  es la densidad de la solución. Una determinación experimental de la constante  $\alpha$  [23], entre el diámetro de las gotas y la frecuencia resulta ser igual a:

$$D = k \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (3)$$

En la figura 1.1 se presentan las curvas experimentales comparativas entre el sistema ultrasónico y neumático para el caso del agua, en el cual, el diámetro más probable de las gotas (atomizadas) es de aproximadamente 2 micras a la frecuencia de 3M Hz y 30 micras si la frecuencia es de 70 KHz. Para una frecuencia de 800 KHz, su diámetro aproximado es de 4  $\mu\text{m}$ , por lo que al incrementar la frecuencia (ec. 3) el diámetro disminuye y el volumen se homogeniza.

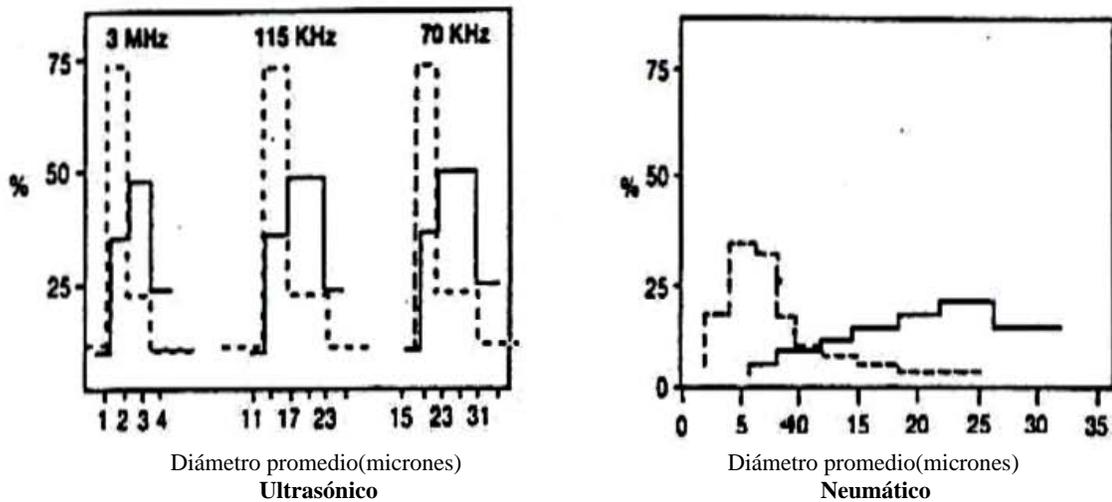


Fig. 1.1.- Tablas comparativas entre la atomización ultrasónica y atomización neumática.

En la gráfica de la izquierda, la línea discontinua relaciona la frecuencia con el diámetro de la gota, y en la línea continua se relaciona la uniformidad del volumen de la gota con respecto a la frecuencia, esto es, el ancho de la

distribución y el diámetro pequeño de las gotas, es la principal ventaja del método de la atomización ultrasónica. La gráfica de la derecha es comparativa con respecto a la técnica de atomización neumática, en donde el diámetro y el volumen de la gota, es aleatorio e irregular.

Del análisis anterior- ilustrativo para el agua- el diámetro de las gotas atomizadas no depende solamente de la frecuencia, sino también de las características del líquido como son: la tensión superficial  $\sigma$ , su densidad  $\rho$  y de la viscosidad  $\eta$ . Además, en el crecimiento de películas por esta técnica se ha determinado que sus características morfológicas, estructurales, grosores y uniformidad, dependen de factores tales como: la cantidad y composición del aerosol, de la temperatura del substrato y el tiempo de deposito.

La relación que asocia el radio de las gotas con las propiedades intrínsecas de la solución es:

$$R = \frac{P_s}{(\sigma \eta)} \quad (4),$$

donde  $P_s$  es la presión de vapor saturado formado. Con ésta ecuación se puede obtener el valor óptimo del radio de la gota para determinar el valor de la frecuencia ultrasónica necesaria para obtenerlo, y por último, determinar un valor de flujo de gas portador adecuado para el transporte del aerosol hacia el substrato caliente. Es decir, esta ecuación nos ayuda a determinar las condiciones experimentales optimas para la elaboración de películas delgadas en función de la composición de la solución de inicio en el proceso de deposito.

El arrastre del aerosol hacia la zona del reactor se lleva a cabo por medio de la inyección de gas -que en este caso consiste de aire purificado- por un tubo de plástico delgado que se encuentra por encima de la superficie del líquido. Además la inyección del gas le imprime cinética al aerosol en su camino hacia el reactor pirolítico. El flujo del gas es un parámetro a fijar y en nuestro caso fue de 8lt/min para éste trabajo. Este flujo de gas se transporta por medio de un tubo de plástico con un diámetro de 30mm, que se conecta a una boquilla de 35mm de diámetro con la que se barre la superficie del substrato para que el aerosol reaccione con la superficie del substrato y así, generar el deposito sólido por la reacción pirolítica que se genera en la superficie del substrato como se ilustra en la figura 1.2.

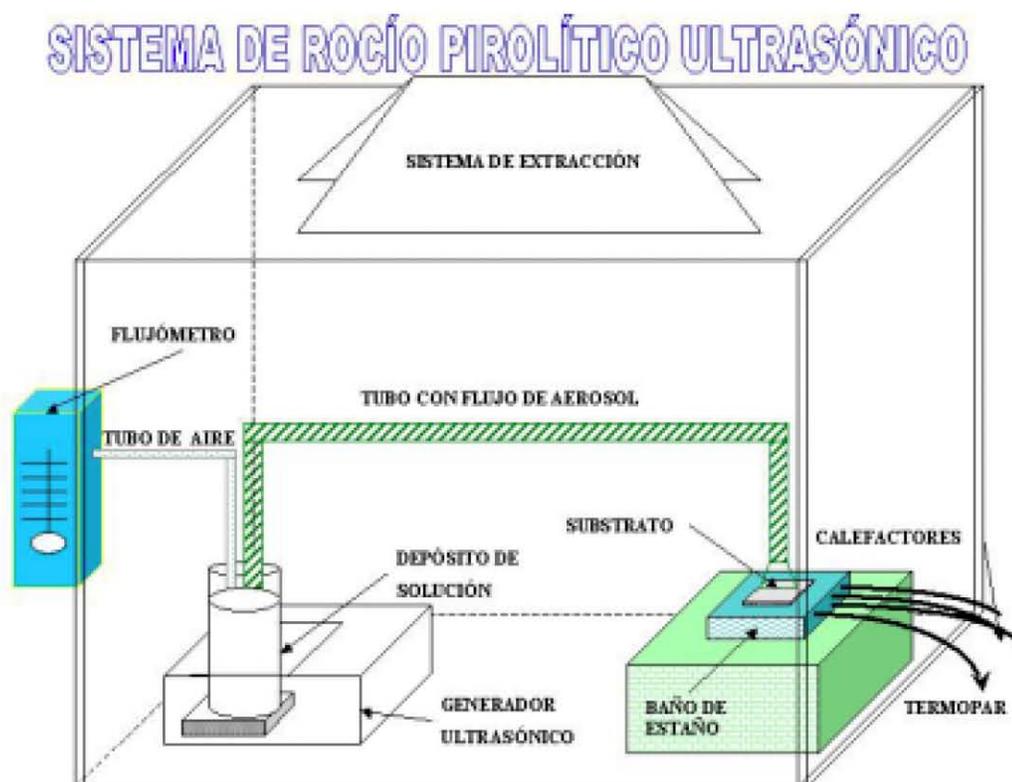


Figura 1.2.- *Sistema de Rocío Pirolítico Ultrasónico*

Esta técnica de *rocío pirolítico* es un proceso bien establecido para el depósito de películas [20]. Las ventajas de este proceso son: su alta razón de depósito, el recubrimiento puede ser sobre grandes áreas, su bajo costo, su fácil operación y la uniformidad de las películas obtenidas.

El aerosol generado en la cámara de atomización se hace incidir sobre el sustrato caliente situado en un baño de estaño (Sn), cuya temperatura puede variarse y es controlada con ayuda de un termopar de *Chromel-Alumel*. En cuanto el aerosol se pone en contacto con el sustrato caliente, los solventes de la solución se vaporizan produciendo una cubierta sólida en el sustrato lo cual induce un gradiente de temperatura que disminuye al incrementar el espesor del depósito, por lo que el crecimiento de la película es más lento de tal manera que el tiempo se convierte en una variable a considerar ya que relaciona la razón de vaporización del solvente con la razón de crecimiento del depósito. En el siguiente esquema se presentan las etapas de formación de la película en función de la temperatura y el tiempo de depósito por la técnica de pirólisis.

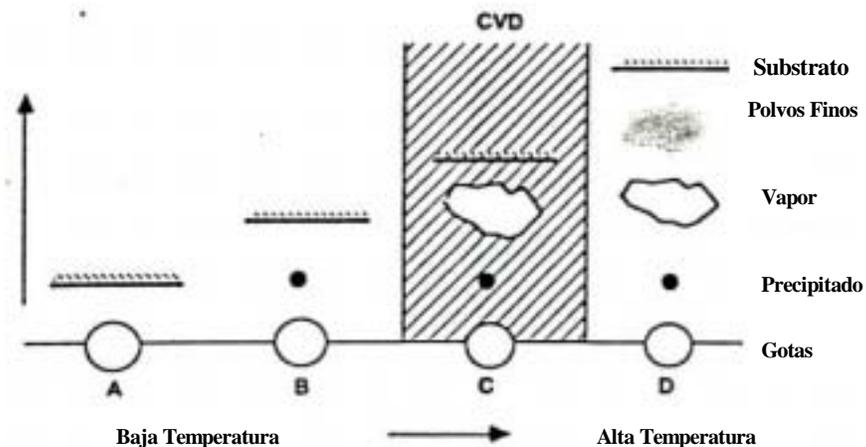


Figura 1.3.- Esquema de reacción en función de la temperatura para proceso del Rocío Pirolítico.

- A.- Para temperaturas bajas (alrededor 250°C), el aerosol llega al sustrato en estado líquido. Al contacto se evapora el solvente dejando una película gruesa en el sustrato.
- B.- Al incremento de temperatura, el solvente tiene tiempo de evaporarse antes de llegar al sustrato lo que induce un recubrimiento en forma sólida que normalmente resulta ser un aglomerado de carácter amorfo.
- C.- Para temperaturas mas altas y soluciones volátiles (alcohol etílico, metanol), la evaporación del solvente y la sublimación de los precipitados ocurren consecutivamente. Los vapores de la reacción química se difunden en el sustrato en una fase gas-sólido heterogénea para producir el producto final. Este es un caso típico de depósito químico en fase de vapor (CVD-Chemical Vapor Deposition ).
- D.- A temperaturas excesivamente altas, la reacción química se efectúa antes de que alcance el sustrato. El producto de dicha reacción cae en forma de polvo fino en el sustrato.

En los cuatro puntos anteriores es posible obtener una película, pero la adherencia al sustrato es muy pobre en los casos A, B y D. Mientras que en el caso C, se produce una película con buena adherencia al sustrato y en general de alta calidad.

Por otro lado, se ha determinado por medio de la experimentación y la observación, que el crecimiento de las películas se puede dividir en ciertas etapas de crecimiento. Estas etapas son las siguientes:

- a. *Nucleación*. Esta es la etapa durante la cual se forman pequeños núcleos los cuales están distribuidos sobre la superficie del sustrato.
- b. *Crecimiento del Núcleo y Formación de las Islas*. Las cuales a menudo presentan la forma de pequeños cristales.

- c. *Coalescencia de las Islas*. En este proceso tenemos que las islas, se aglomeran dejando canales o espacios entre ellos.
- d. *Canales*. En el proceso de depósito de la película, estos se irán llenando de acuerdo a las condiciones *b* y *c*.

Durante la etapa de crecimiento de los núcleos y la formación de las islas, algunas islas entran en contacto mutuo, motivo por el cual la etapa de coalescencia ha comenzado. Las islas en la etapa de coalescencia se comportan como dos gotas cuando estas se unen. Por este proceso la mayor energía interfacial que posee el sistema cuando las islas están aisladas, decrece. Las islas más grandes crecen más rápido. Finalmente se presenta el llenado de los canales vacíos que se forman en la etapa de coalescencia y que desaparecen después de un cierto tiempo de depósito, dependiendo éste del material depositado.

En la mayoría de los procesos CVD, el material se forma sobre la superficie del sustrato, como en el caso del material que sintetizamos en este trabajo, donde el sustrato utilizado fue: *sustratos de vidrio corning*. La nucleación para este caso toma lugar en sitios selectos sobre la superficie del sustrato, así que el crecimiento de la película se presenta debido a que los átomos que se adicionan a estos sitios de la superficie y también por la difusión superficial sobre la superficie vacía. Los átomos se acomodan de alguna manera con los átomos del sustrato para formar un cristal o un policristalino con alguna orientación preferencial.

En la figura 1.5 esquematizamos los procesos de crecimiento de películas delgadas. La calidad y la adherencia de la película depende del tiempo transcurrido y de la temperatura de depósito. Por lo que la superficie del sustrato debe contar con la mayor limpieza, para que la película crezca.

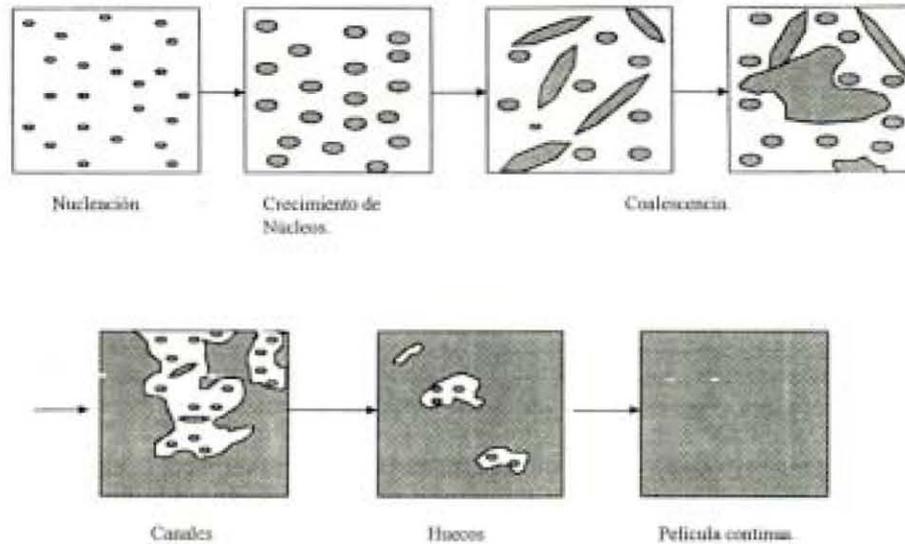


Fig. 1.5.- Se presentan las etapas de crecimiento de la película, conforme transcurre el tiempo de depósito.

## 1.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

### Estructura cristalina por medio de rayos X.

La técnica de caracterización estructural por rayos X, consiste en hacer incidir sobre la superficie de la muestra por analizar, un haz coherente de rayos X, los cuales van a interactuar con los átomos constituyentes de la muestra y dependiendo del arreglo de estos, el espectro de interacción denominado patrón de difracción, indicará el tipo de estructura cristalográfica que tiene la muestra. Es decir, la interacción de los rayos X con los átomos de la muestra, relacionan la estructura cristalina con la longitud de onda de la radiación incidente. Esta relación es conocida como la Ley de Bragg ya que fue el primero en relacionar matemáticamente la estructura cristalina de los sólidos con la longitud de onda de la radiación incidente de rayos X [26], es decir:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (5)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de la radiación difractada. En la figura 1.6 se muestra la representación esquemática de la incidencia de la radiación sobre el cristal y el barrido de la película por la difracción de los Rayos-X utilizando un equipo Siemens D-5000 así como la relación angular  $2\theta$  de la difracción.

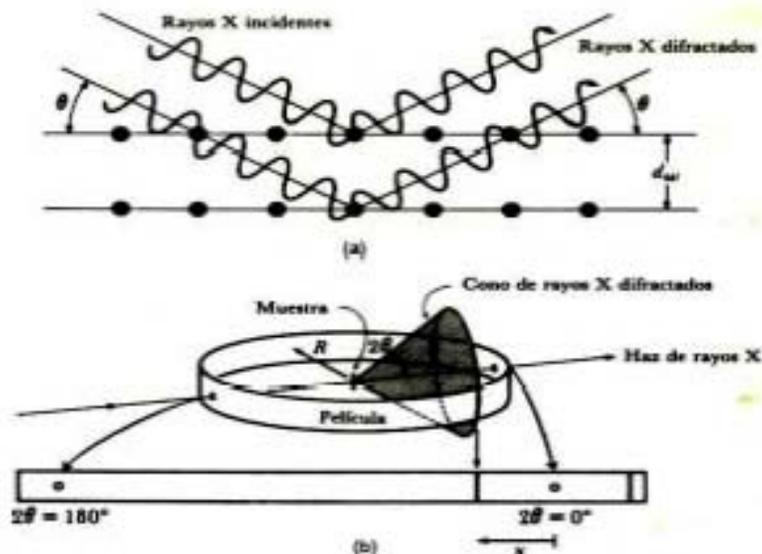


Figura 1.6.- a) Diagrama de la Ley de Bragg, a partir de la interacción entre radiación y materia, b) determinación del ángulo de difracción.

### Morfología superficial.

El estudio de la morfología superficial en materiales sólidos se lleva a cabo, en general, por medio del Microscopio Electrónico de Barrido (**Scanning Electron Microscope, SEM**), el cual tiene la capacidad de analizar la superficie de un material dado y proporcionar la información necesaria para obtener la morfología superficial en cuanto a su forma, tamaño de aglomerados, cúmulos y tamaño de

fases, así como su composición química por medio de un detector acoplado al mismo, el cual se denomina EDS (Electrón Dispersión Spectroscopy). En nuestro estudio se utilizó el Microscopio electrónico de barrido Leica-Cambridge 440 con el EDS acoplado marca Pentafet, para análisis de composición química [26]. Este análisis por EDS se basa en la descripción teórica siguiente:

Cuando un electrón, con alta energía, golpea a un átomo expulsa un electrón de las capas internas del átomo, por decir la capa  $K$ . Este deja un vacío o hueco en la capa, por lo que un electrón de las capas externas, correspondiente a un nivel de energía  $E_f$ , puede caer a llenar el hueco, liberando una cantidad de energía  $E_f - E_i$ , igual a la diferencia entre los dos niveles de energía; esta energía es liberada como un fotón de rayos-X de frecuencia:

$$\nu = \frac{E_f - E_i}{h}$$

donde:

$E_f$  = Nivel final de energía.

$E_i$  = Nivel inicial de energía.

$h$  = Constante de Planck ( $6.625 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ).

$\nu$  = Frecuencia.

Esta representación corresponde al 4<sup>a</sup> postulado del modelo de hidrógeno, donde Bohr enfatiza la importancia que el electrón gira alrededor del protón con movimiento circular, debido a la fuerza de Coulomb y de acuerdo a las Leyes de Newton. Las orbitas permitidas son aquellas en el que el momento angular del electrón orbitante es un múltiplo entero  $h/2\pi$ , esto es,  $L = n\hbar$ . Cuando el electrón esta en una orbita permitida, el átomo no radía energía.

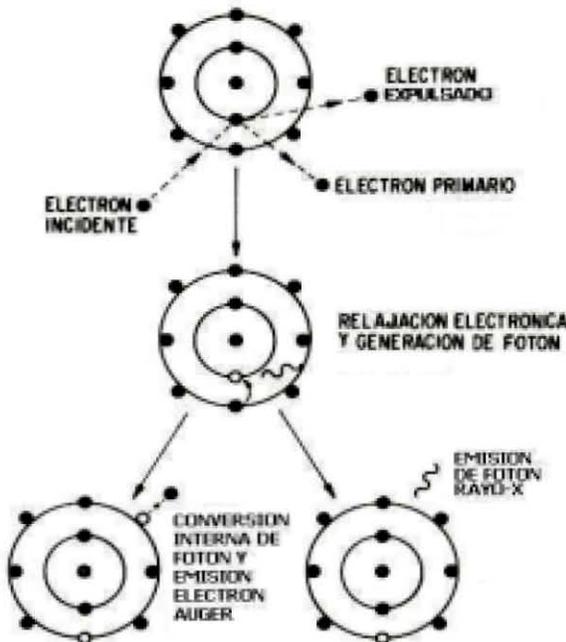


Figura 1.7. Interacción electrón incidente con el átomo. Probabilidad de emisión de Rayos-X o electrones Auger.

En la figura 1.7 se muestra la probabilidad de que una transición ocurra. El diagrama esquematiza los dos eventos más competitivos en la emisión fotónica del átomo: los Rayos-X y los Electrones Auger.

Esta técnica de microscopía electrónica separa los rayos-X característicos producidos por la interacción del haz electrónico-muestra, de acuerdo a sus energías, y mediante el uso de un detector cristalino de estado sólido  $Si(Li)$ .

Cuando el detector de  $Si(Li)$  recibe un fotón de rayo-X proveniente de la muestra, los electrones de los átomos de  $Si$  se excitan. Cada electrón excitado absorbe 3.8 eV de energía, por lo que los electrones son excitados por un solo pulso de rayos-X, es decir, se crea un número de pares electrón-hueco proporcional a su energía. Después de cada pulso, se produce una corriente proporcional a su energía. Después de cada pulso, se produce una corriente proporcional a su energía del rayo-X. La corriente es amplificada y después

almacenada de acuerdo a su amplitud, por un analizador multicanal. Después del conteo de un número suficiente de rayos-X, la salida del multicanal constituye el espectro de rayos-X generados en la muestra. La adición de *Li* ayuda a reducir el efecto de las pequeñas cantidades de impurezas contenidas en el *Si* (como el boro), sin embargo la alta movilidad del *Li* en la red del *Si* obliga a que el detector de *Si* sea operado a bajas temperaturas, utilizando por lo regular el nitrógeno líquido como elemento refrigerante [27].

Existen estándares de referencias certificados muy precisos con los que se pueden calibrar y relacionar las cantidades observadas en la muestra, por lo tanto, dependiendo del material que compone la muestra, las transiciones que dan origen a un mayor porcentaje de fluorescencia son las denominadas  $k_{\alpha}$ . Un análisis de la muestra con EDS, determinara su composición química y proporcionara la concentración de los elementos que componen a la muestra.

### **FOTOLUMINISCENCIA Y CATODOLUMINISCENCIA**

Los espectros fotoluminiscentes de excitación y emisión se obtuvieron mediante un espectrofluorímetro PERKIN ELMER, Modelo LS50B, el cual consta de una fuente de excitación consistente en una lámpara de xenón de emisión continua de 150 Watts; (1) que produce un pulso intenso de radiación de corta duración sobre el rango espectral del instrumento. El funcionamiento del equipo es de la manera siguiente: La energía de la fuente es focalizada por un espejo elipsoidal (2), y reflejada por un espejo toroidal (3) hacia la rejilla de entrada (4) del monocromador. El monocromador consiste de una rendija de entrada, una

rejilla de difracción (5) con 1440 líneas por milímetro, un espejo esférico (6) y una rendija de salida (7).

Una banda estrecha de longitudes de onda emerge de la rendija de salida con la longitud de onda central determinada por la orientación de la rejilla de difracción, la cual se controla por un motor de paso. La mayoría del haz de excitación es transmitido a la muestra con la focalización de un espejo toroidal (8) y una pequeña porción es reflejada por un divisor de haz (9) hacia el fotomultiplicador de referencia (10). Para una corrección de la respuesta del fotomultiplicador de referencia una curva de calibración de rodamina es almacenada como línea base dentro del instrumento. La energía emitida por la muestra es focalizada por el espejo toroidal (11) hacia la rendija (12) del monocromador de emisión; el cual consiste de una rendija de entrada, un espejo esférico (13), una rejilla de difracción (14) con 1200 líneas por milímetro y la rendija de salida (15). La banda ancha de longitud de onda que sale por la rendija que tiene una longitud de onda central que es determinada por la orientación de la rejilla de difracción es controlada por un motor de paso. Al salir el haz del monocromador, este se hace incidir en un fotomultiplicador (16) en donde se colecta toda la información que sale de la muestra.



sobre el rango por analizar. A diferencia del espectro de emisión, en el espectro de excitación el monocromador de emisión se fija en alguna longitud de onda específica que se desee analizar, en la que se ha observado que hay emisión.

Cuando se toma un espectro de excitación, la primera información se obtiene es la longitud de onda óptima para excitar la muestra, la cual corresponde al pico más intenso en el espectro de excitación, o el de mayor interés. Una vez que se conoce la longitud de onda óptima de excitación, esta es utilizada para generar un espectro de emisión, el cual nos da la información de la respuesta de la muestra lo cual permite determinar el tipo de transiciones radiativas presentes y los niveles de energía que los originan.

Las características de la emisión catodoluminiscente se obtuvieron posicionando las muestras en una cámara metálica a una presión menor o igual a  $10^{-2}$  Torr, y sometiéndolas a la acción de un haz de electrones provenientes de un cañón de cátodo frío LUMINOSCOPE modelo ELM-2 MCA, RELION Co. El haz de electrones se deflectó a un ángulo de  $90^\circ$  para bombardear al material luminiscente en incidencia normal a su superficie. Los voltajes de aceleración de los electrones incidentes se varían desde 6 hasta 12 kV, en pasos de 2kV. La corriente utilizada fue de 0.05 mA y el área irradiada fue circular con un radio aproximado de 3 mm.

La luz emitida después de la excitación antes referida, se colecta mediante una fibra óptica y se envía al espectrofluorímetro antes mencionado. Nuevamente el espectrofluorímetro procesa la información recibida y la presenta en forma de una gráfica bidimensional de intensidad relativa de la emisión en función de la

longitud de onda de la radiación emitida [33]. En la figura 1.9 se muestra un diagrama esquemático del arreglo experimental utilizado en este caso.

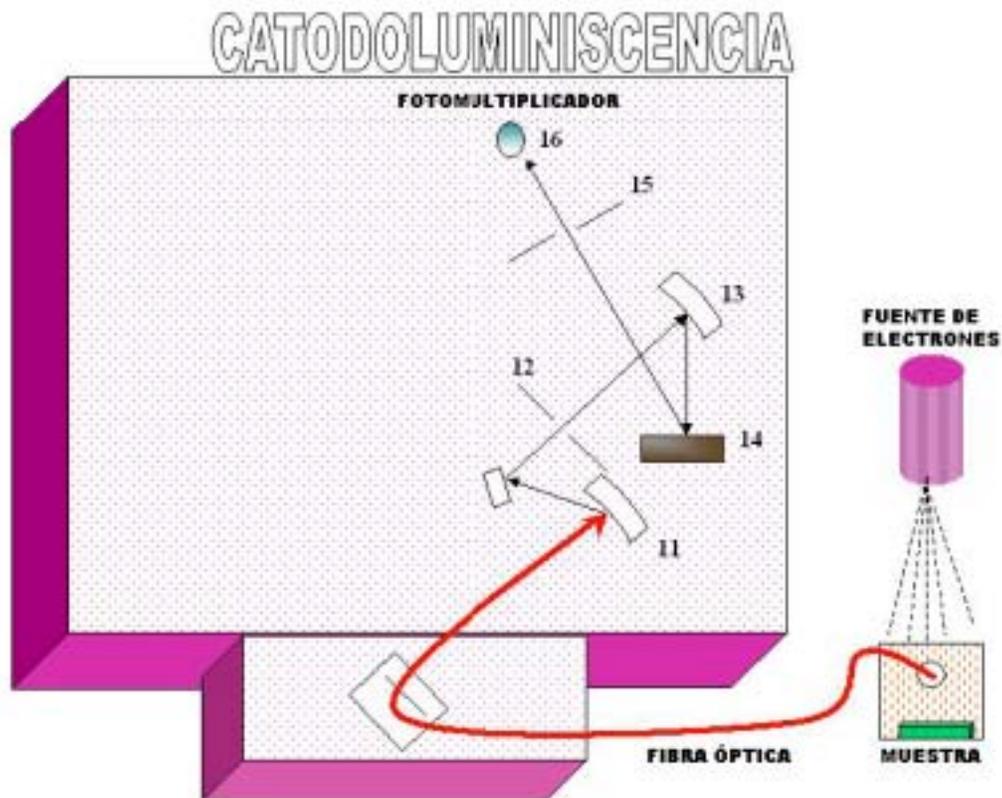


FIG. 1.9 Diagrama del instrumental para la caracterización de catodoluminiscencia.

## CAPITULO II. ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LA LUMINISCENCIA

### INTRODUCCIÓN

Los fenómenos luminosos han despertado el interés desde tiempos inmemorables principalmente los que se presentan en animales y plantas. Las primeras referencias escritas respecto a los animales marinos aparecen en las crónicas chinas Shih Ching (libro de la Odas) en el periodo de 1500 a 1000 a.c. En Grecia en el periodo de 384 a 324 a.c. Aristóteles observó y registro en su “*De Coloribus*” la forma cómo algunos peces emiten luz en estado de descomposición. En el año de 1565 d.c. el científico español N. Monarde escribió acerca del extraordinario color azul intenso de un extracto acuoso de la madera llamada “*Linum Nephriticum*”. Esa misma solución fue estudiada 90 años después por grandes científicos de la época cómo Ahtanasius Kircher en Alemania., Francisco Grimaldi en Italia, así cómo Robert Boyle e Isaac Newton en Inglaterra.

Cada uno reporto en sus escritos que esta solución al ser iluminada por la luz blanca emitía una luz amarilla muy intensa. Nadie identificó el fenómeno hasta el año de 1852 que el físico inglés George Stokes retoma los estudios que se habían realizado años anteriores usando ciertos tipos de filtros, así cómo algunos prismas demostraron que la luz incidente en una región espectral al ser absorbida era transformada por la solución y a su vez emitida a una región espectral diferente. Es decir que incidía en una longitud de onda menor y era emitida a una longitud de onda mayor. Está emisión de luz por dicha solución desaparecía aparentemente en forma instantánea cuando no existía excitación alguna, Stokes le dio el nombre de *fluorescencia*.

La emisión de luz de los sólidos fue reportada por primera vez en el año 1603 por Vicencios Cascariola quién calentó polvos de barita natural (sulfato de bario) con carbón y encontró que la mezcla resultante en forma de torta brillaba en la noche y supuso que la piedra se cargaba de luz solar por el día y brillaba durante horas en la oscuridad. Por eso le llamó “Lápiz Solaris”. En el año de 1640 Fortuni Liceti escribió la primera monografía acerca de la piedra del Sol mencionando que éste material también era conocido por los griegos quienes la llamaban *Litosforo* o piedra de fósforo que significa “dador de luz”.

A partir de Cascariolo se designó a las sustancias que presentan estas propiedades de brillar durante varios minutos e inclusive horas después de haber sido excitadas como sustancias fosforescentes. En el año 1888 el químico Alemán E. Wiedemann introdujo el término *Luminiscencia* para abarcar los dos fenómenos de *fluorescencia* y *fosforescencia* y la definió como el proceso por el cual un material emite luz sin generar radiación térmica [33].

La *Fosforescencia* presenta dos manifestaciones que están asociadas al comportamiento que se tiene respecto a la presencia de la fuente de excitación. Es decir, en el fenómeno de fluorescencia cuando se retira el estímulo, todos los electrones regresan al estado base, por lo tanto se emiten fotones dentro de un intervalo menor a  $10^{-8}$ seg. En la fosforescencia la emisión puede llegar a  $10^{-7}$ seg a minutos e incluso horas. A este tipo de materiales luminiscentes se les denomina de larga persistencia, ya que cuándo se elimina la fuente de excitación los electrones regresan a su estado base, pero lo hacen de una forma lenta, teniendo como consecuencia luminiscencia prolongada.

La aplicación de materiales luminiscentes a las necesidades humanas, son enormes, cómo por ejemplo, *Lámparas fluorescentes, particularmente en los tubos de rayos catódicos de las pantallas de la televisión, electroluminiscencia en diodos, pantallas fluoroscópicas de rayos-X, detectores y aplicaciones a dispositivos opto-electrónicos* [34].

## 2.1 FENÓMENO LUMINISCENTE

**Luminiscencia**, es el término generalmente aplicado a todas las formas de “calor frío”, contrario a la incandescencia que es la emisión de luz que se obtiene al utilizar como fuente el calor, tal como sucede en la radiación del cuerpo negro.

La luminiscencia es causada por el movimiento de electrones dentro del sólido a través de transiciones electrónicas que brincan de un estado de mayor energía a un estado de menor energía. Hay muchos tipos de luminiscencia, por ejemplo, la *quimioluminiscencia*, es producida por ciertas reacciones químicas, principalmente oxidaciones, a bajas temperaturas; la *electroluminiscencia*, es la aplicación de un campo eléctrico a través del sólido que resulta en la conversión de corriente eléctrica a luz; la *triboluminiscencia* que es producida por cristales frotados o comprimidos. La *Bioluminiscencia* que es producida por una enzima que se presenta en los organismos vivientes, muchos de ellos microscópicos, que se agrupan en la superficie. Otros ejemplos de bioluminiscencia incluyen gusanos, insectos, hongos, bacterias en troncos podridos o pescados en descomposición. También la luminiscencia es causada por absorción de alguna forma de energía radiante, tal como la radiación ultravioleta o rayos X (o por alguna otra forma de energía, tal como mecánica), y cesa tan pronto como (o a muy corto tiempo) la

estimulación externa termina, entonces se conoce como *Fluorescencia*. Si la luminiscencia continua después de que la estimulación externa a cesado, entonces este se conoce como *Fosforescencia*, como se muestra en la figura 2.1. El término fosforescencia es a menudo incorrectamente utilizado como sinónimo de luminiscencia.

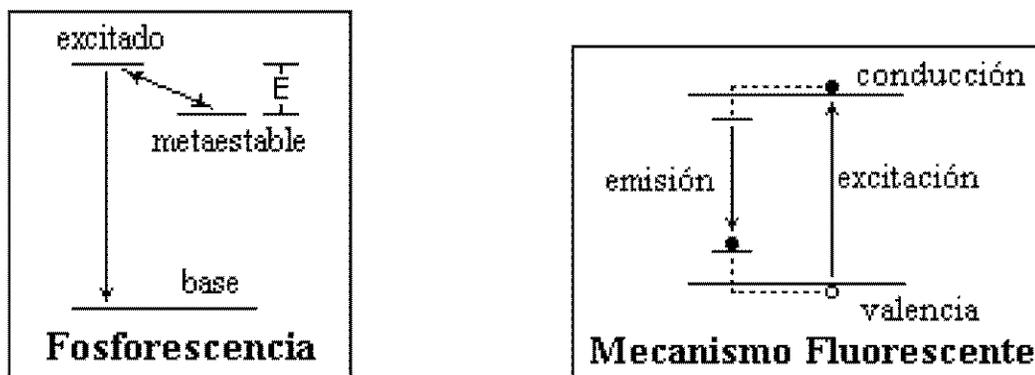


FIG. 2.1 Procesos de emisión luminiscente.

La *Termoluminiscencia* es fosforescencia producida por temperaturas por encima de cierto punto. Este no debe confundirse con incandescencia, la cual ocurre a muy altas temperaturas; en termoluminiscencia, el calor no será la fuente principal de energía, solo el cambio abrupto que produce otra fuente.

*Radioluminiscencia* es luminiscencia causada por radiación energética de rayos-X o rayos gamma. En lugares que confinan materiales radiactivos, la duración del resplandor permite a los detectores medir la intensidad de emisión de los materiales radiactivos. La *Fotoluminiscencia* no debe confundirse con reflexión, refracción o dispersión de luz, la cual causa la mayor parte de los colores que vemos en el día o en el brillo de la luz artificial. La fotoluminiscencia se distinguirá

en que la luz absorbida es de longitud de onda corta que produce luz de longitud de onda larga.

## **2.2 CENTROS ACTIVADORES Y CO-ACTIVADORES DE LA LUMINISCENCIA**

La luminiscencia es un fenómeno en el cual los estados electrónicos del sólido son excitados por una fuente de energía externa y la energía de excitación es liberada como luz visible. La fuente externa cuenta con longitud de onda corta, usualmente luz ultravioleta, que cuando interacciona con el sólido, libera la luz en longitud de onda larga a este fenómeno se llama fotoluminiscencia.

La fotoluminiscencia en sólidos, en el caso de aislantes inorgánicos y orgánicos, y semiconductores, se clasifican en términos de la naturaleza de las transiciones electrónicas para producirlas. Estas son de dos tipos: **luminiscencia intrínseca** y **extrínseca** [35].

Luminiscencia intrínseca, está descrita por la teoría de bandas de la estructura electrónica del sólido, la cual proporciona los estados excitados deslocalizados para los electrones. Sean defectos de la red cristalina (sitios sustitucionales o intersticiales), que pueden localmente modificar la estructura electrónica del sólido, produciendo estados excitados localizados (creación de los niveles de energía en la banda prohibida del material semiconductor por impureza).

Las transiciones ópticas en luminiscencia intrínseca pueden distinguirse entre:

- Recombinación de electrones libres de la banda de conducción (BC) con los huecos de la banda de valencia (BV).
- Recombinación de los excitones (electrones y hoyos unidos por interacción Coulombiana, así formando una pareja electrón-hoyo).

Luminiscencia extrínseca se debe a que el sólido contiene impurezas tales como los iones metálicos de transición o elementos de tierras raras en su estructura cristalina. Los sólidos puros no presentan luminiscencia, pero cuando se incorporan impurezas en concentraciones de algunos ppm (partes por millón) puede causar una remarcable luminiscencia, cuando el sólido es excitado. Normalmente diferentes tipos de impurezas están presentes en la sólido y en algunos casos co-activan la luminiscencia.

Las transiciones ópticas en luminiscencia extrínseca pueden distinguirse entre:

- Recombinación de los excitones (electrón-hueco apareados) enlazados a los centros de defecto (excitón auto-atrapado en  $\text{SiO}_2$ ).
- Transición electrónica de los estados excitados de un centro defecto a su estado base (F-centro en zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )).
- Transición de una carga de un estado deslocalizado (la banda de conducción) en un estado localizado de un centro defecto.

La intensidad de la luminiscencia, dependerá de los efectos térmicos y de la interacción entre electrones y fonones, los cuales participan en las transiciones ópticas. Asumiendo que a bajas temperaturas hay una débil interacción electrón-

fonón, el espectro luminiscente consistirá de picos y bandas estrechas. Por el contrario, a altas temperaturas, la interacción electrón-fonón produce que la estructura del sólido entre en resonancia, lo que incrementa la probabilidad de ocupar estados no radiativos, que resulta en un ensanchamiento de los picos y bandas del espectro de emisión.

**ACTIVADOR**, es una impureza, la cual causa luminiscencia en el sólido (matriz), por defectos de la red, vacancias, dislocaciones, intersticios, en donde se incorporara la impureza. Normalmente se le llama *centro luminiscente* ( $Mn^{+2}$  en willemite,  $Eu^{+3}$  en apatite).

### **CO-ACTIVADOR**

Cuando el centro es excitado transfiere su energía de excitación al centro vecino que esta en estado base, por lo que esta energía lo excita emitiendo luz visible, por lo que se habla de una emisión sensibilizadora ( $Pb^{+2}$  es co-activador para el  $Mn^{+2}$  en calcita). Los procesos de co-activación pueden ser explicados por una transferencia de energía del co-activador al activador.

### **SATURACIÓN**

Cuando dos centros están próximos entre si, uno de los centros es excitado y transfiere su energía de excitación a el centro vecino produciendo un proceso no radiativo, por lo que se dice que el centro aniquila (quencher) la emisión, El proceso de aniquilación (quenching) puede ser explicado por una modificación de

los niveles de energía del sólido (matriz), el cual hace la activación luminiscente muy ineficiente. A este proceso se llama auto-aniquilación (auto-quenching).

## **2.3 FÍSICA DE LA LUMINISCENCIA**

El modelo del átomo de hidrógeno como un sistema solar en miniatura, fue una visión del átomo vista a través de los lentes de la Mecánica Newtoniana, que falla al explicar el comportamiento del átomo. Cuando se calienta el gas de hidrógeno, este resplandece formando líneas espectrales. Los colores de las líneas son rojo brillante, un azul cielo y un profundo violeta. Se necesita más que la Mecánica Newtoniana para entender por qué emite ese espectro, sólo para explicar estos tres colores.

A mediados del siglo XIX, Michael Faraday vio una gran manera de explicar el fenómeno eléctrico y magnético desde el punto de vista de campos eléctricos y magnéticos. Estos campos son esencialmente mapas de las fuerzas eléctricas y magnéticas. En 1860 James Clark Maxwell descubrió que las cuatro ecuaciones que gobernaban el comportamiento de los campos eléctricos y magnéticos, pueden ser combinados para hacer una ecuación de onda. Maxwell construyó su ecuación de la onda, después de hacer una pequeña pero crucial corrección a una de las ecuaciones electromagnéticas.

La importancia de la ecuación de onda de Maxwell fue que esta predice que una combinación de los campos eléctricos y magnéticos, viajan a través del espacio en una manera ondulatoria. Igualmente fue el hecho que la ecuación de onda, permitió a Maxwell calcular la velocidad de la onda sería aproximadamente un billón de pies por segundo. Entonces solo la luz se conocía que viajará a estas

velocidades, Maxwell hizo el intento que llevó al descubrimiento de la teoría electromagnética, y que la luz consiste de una onda de campos eléctricos y magnéticos de fuerza.

Mientras la teoría de Maxwell trabajaba bien en el diseño de antenas, este no explicaba bien el comportamiento del átomo de hidrógeno. Cuando se aplica la teoría de Maxwell, al modelo del sistema solar en el hidrógeno, este predice que el electrón radiará luz continuamente. Pero también predice que el átomo se autodestruirá. La predicción sin duda es que el electrón continuará radiando luz de longitud de onda cada vez más corta, mientras cae espiralmente más rápido hacia el núcleo, hasta chocar.

Una vez establecida la necesidad de una construcción habilidosa, el trabajo fue llevado a cabo con éxito por Schrödinger, en 1926. La ecuación célebre que resultó, la ecuación de Schrödinger, no se obtuvo por deducción, sino por una combinación de conceptos de la física corpuscular y de la física ondulatoria.

$$H\Psi = E\Psi$$

donde  $H$  es el hamiltoniano del sistema,  $T$  energía cinética y  $V$  energía potencial

$$H = T + V$$

Esta ecuación es una ecuación de valores propios. Sólo existen soluciones  $\Psi_n(x)$  (vectores propios) para un conjunto discreto de valores de  $E_n$ :  $E_0, E_1, E_2, \dots$  (valores propios). Significa que la ecuación contiene la cuantificación de la energía. Los valores permitidos de la energía dependen del potencial y por otra parte, la función  $\Psi(x)$  corresponde a una onda de probabilidad.

La ecuación de Schrödinger permitió la descripción de sistemas físicos a nivel microscópico. Caracterizando un sistema dado por una energía potencial de interacción y sustituyendo esa energía potencial en la ecuación de Schrödinger, se espera obtener resultados que estén de acuerdo con las medidas experimentales. Así se trabaja, en particular, en la Física nuclear y en la Física del estado sólido [36].

Una forma de describir los fenómenos luminiscentes fue propuesta por Von Hippel (1936), él cual propuso un *Diagrama Configuracional* sobre la base de los estados cuánticos del ión que están compuestos de contribuciones rotacional, vibracional y electrónica. El espaciamiento de la energía característica de estos grados de libertad, varía uno del otro por ordenes de magnitud, resultando en las diferentes técnicas de espectroscopía para el estudio de las transiciones rotacional, vibracional y electrónica. Toda transición electrónica en el ión va acompañado por cambios en los estados rotacional y vibracional [37].

Cuando un ión es sometido a una transición pasa a un estado electrónico diferente, los electrones se pueden reordenar ellos mismos mucho más rápido que los núcleos. Una muy buena aproximación consiste en considerar que el estado electrónico se reordena espontáneamente, mientras que para los núcleos la configuración permanece constante. La coordenada configuracional representa los cambios de las coordenadas nucleares de todos los iones de la red que constituyen el centro luminiscente. Por los tanto, se considera que un electrón siempre ocupa un estado de energía estacionario correspondiente a cada posición del núcleo.

La ordenada del modelo de la coordenada configuracional representa su energía potencial para el estado base y excitado. La coordenada configuracional es esencialmente un arreglo  $3N$  dimensiones, donde  $N$  es el número de iones que constituyen el centro luminiscente. El modo local de vibración que influye principalmente en la intensidad de la energía electrónica, es a través de considerar un estado en el cual los iones rodean el activador en el centro, manteniendo la simetría total de vibración. Si solo este modo de vibración se toma en cuenta, la coordenada configuracional se aproxima a ser unidimensional [38].

Los procesos de absorción y emisión son dominados por el principio de Franck-Condon, el cual es interpretado como sigue. Cuando se somete a la molécula a transiciones de estados electrónicos, los electrones se acomodan mucho más rápido que los núcleos, esto es, los estados electrónicos pueden instantáneamente ocurrir, mientras que la configuración nuclear permanece fija. Como se muestra en la fig. 2.3 las transiciones de absorción y emisión son mostradas por flechas verticales.

Cuando un ión excitado alcanza un estado electrónico alto  $0 \rightarrow a$ , emitirá espontáneamente un fotón, que regresará al electrón a su estado electrónico base. Este fenómeno se llama fluorescencia, y ocurre en un tiempo de algunos nanosegundos después de la excitación.

A menudo el ión será primero sometido a una secuencia de pasos no radiativos hasta alcanzar el menor nivel del estado excitado  $a \rightarrow b$ . La energía en esta relajación vibracional es usualmente convertida a energía térmica entre los

iones vecinos. Una vez que el centro ha alcanzado la posición de equilibrio  $b$  en el estado excitado, entonces regresa otra vez verticalmente al estado base en la posición  $c$ , detectándose la emisión de la radiación por parte del sistema. Una vez en  $c$ , el centro se relaja hacia la posición de equilibrio  $0$  y cede de nuevo su energía en exceso en forma fonónica a través de un proceso no radiativo. En el diagrama de la fig. 2.3. se indican las transiciones a través de estos centros.

A esta diferencia de energía se conoce con el nombre de “*Corrimiento Stokes*” y puede proporcionar información de la interacción entre el centro luminiscente y los iones vecinos. La naturaleza de esta interacción determina en buena medida la curvatura de las curvas configuracionales de los estados básicos y excitado del centro luminiscente.

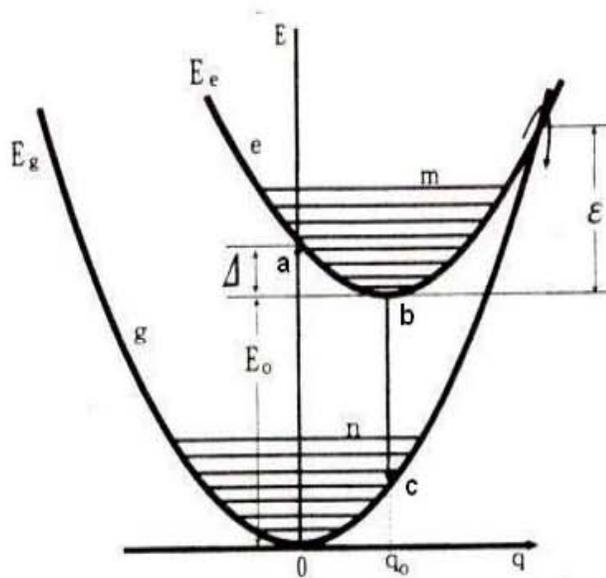


FIG. 2.3 Modelo de la Coordenada Configuracional de los centros localizados.

Su desplazamiento en la abscisa configuracional también puede explicar por qué la eficiencia de un material luminiscente puede decrecer violentamente al

aumentar la temperatura a la cual se realiza el proceso: ya que una vez que el sistema luminiscente se encuentra en la curva del estado excitado, a partir de esta posición, se puede caer al estado básico sin emitir fotones. Este proceso, conocido como “destrucción térmica luminiscente”, puede competir con la emisión de luz y hacer que la eficiencia emisora del centro luminiscente disminuya radicalmente con la temperatura.

## **2.4 ESPECTROSCOPÍA FOTOLUMINISCENTE Y CATODOLUMINISCENTE**

El éxito de la espectroscopia óptica no había sido posible sin el desarrollo de la tecnología. Para remplazar el Sol como una fuente de luz, los diferentes tipos de lámparas de arco y las lámparas inventadas en la última década del siglo XIX, proporcionan los modelos básicos para las fuentes de luz usadas en la espectroscopia luminiscente de hoy día.

Los dos tipos de espectro luminiscente que se pueden distinguir son: *excitación* y *emisión*.

En el caso del espectro de excitación la muestra se irradia con una longitud de onda constante de alta energía (normalmente luz ultravioleta) y su emisión se analiza en el intervalo del visible. El espectro de excitación sobre el pico de mayor excitación espectral para posteriormente aplicar esta longitud de onda de excitación.

El espectro de emisión proporciona información en la distribución espectral de la luz emitida por el sólido. Para registrar un espectro de emisión, el sólido es excitado (radiación ultravioleta, rayos-X, rayos  $\gamma$  y rayos catódicos  $e^-$ ), y su emisión

es dirigida a un monocromador en donde, la intensidad de la emisión es registrada como una función de la longitud de onda. El arreglo consiste de una fuente de excitación, un monocromador, un compartimiento para la muestra, un monocromador de emisión y un detector.

En este trabajo de tesis se estudian las características foto y catodoluminiscentes de películas de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$ . Por lo que respecta a la fotoluminiscencia, ésta se analiza activando al material con radiación ultravioleta y los espectros de excitación determinan la energía óptima de excitación que produce la mayor intensidad de emisión. Por lo que respecta a la catodoluminiscencia (CL) este término se deriva del uso de electrones de alta energía (rayos catódicos) como fuente de excitación, es decir, la excitación del material es por medio de un haz de electrones acelerados ó rayos catódicos. Al interaccionar los electrones incidentes, acelerados por una diferencia de potencia alta, con el material sucede lo siguiente: a) la carga del sólido puede redistribuirse para oponerse al cambio repentino en el campo eléctrico; b) las interacciones con la red cristalina pueden resultar en dispersiones(desviaciones de la trayectoria original); c) la dispersión inelástica puede resultar en pérdidas de energía bien definidas de los electrones incidentes y d) tales pérdidas de energía características pueden envolver excitaciones de una sola partícula o colectivas (plasmones) de los electrones del sólido. En su subsecuente relajación al estado base, entre los niveles de energía característicos del sólido, se producen los fotones que son detectados como CL [39].

### CAPITULO III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$ .

Las películas de óxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ) dopadas con terbio trivalente ( $\text{Tb}^{+3}$ ) se prepararon utilizando la técnica de Rocío Pirofítico Ultrasónico ya descrita; en este proceso se usa una solución acuosa, la cual contiene los materiales que se van a depositar; dicha solución está compuesta de la siguiente manera: *Oxicloruro de Hafnio*  $\text{HfCl}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , a una molaridad de 0.7M en agua deionizada como solvente, la impurificación se logra incorporando *Cloruro de Terbio*  $\text{TbCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  en diferentes concentraciones: 2, 5, 10, 20 y 40 % (a/o), estos porcentajes están con relación al contenido del hafnio en la solución.

El substrato que se usó fue vidrio Corning 7059, los cuales antes de ser colocados en el baño de estaño fundido, son sometidos a un proceso de limpieza que consiste en: sumergirlos en acetona para retirar la grasa de la superficie de ambas caras, posteriormente se enjuagan con agua desionizada para remover la acetona y por último se dejan en alcohol, todo ello para evitar impurezas superficiales no deseadas. La temperatura del substrato durante el depósito se varió entre  $300^\circ\text{C}$  y  $550^\circ\text{C}$ , en pasos de  $50^\circ\text{C}$ . El tiempo de depósito de las películas fue de 5-6 minutos. El flujo del gas portador del aerosol fue de 8 litros por minuto, en este caso fue aire filtrado.

Se elaboraron, inicialmente, un conjunto de muestras a 5% de Terbio constante, variando la temperatura de substrato desde  $300^\circ\text{C}$  hasta  $550^\circ\text{C}$  en incrementos de  $50^\circ\text{C}$ , para analizar la estructura cristalina de los depósitos como función de la

temperatura de depósito. A 600°C el depósito consiste de polvo sin adherencia al sustrato. Posteriormente, se elaboró otro conjunto de muestras a temperatura de sustrato constante e igual a 550°C, variando la concentración del activador (Tb).

### 3.1 ESPESORES

Los espesores de las películas de óxido de hafnio dopadas con terbio son de aproximadamente de 10 micrómetros. Considerando los tiempos de depósito de 5-6mins, tenemos que el crecimiento del material es alta, ya que es poco usual tener depósitos con una tasa mayor a dos micrómetros por minuto. En la figura 1, se muestra el espesor determinado por SEM así como la morfología granular del material.

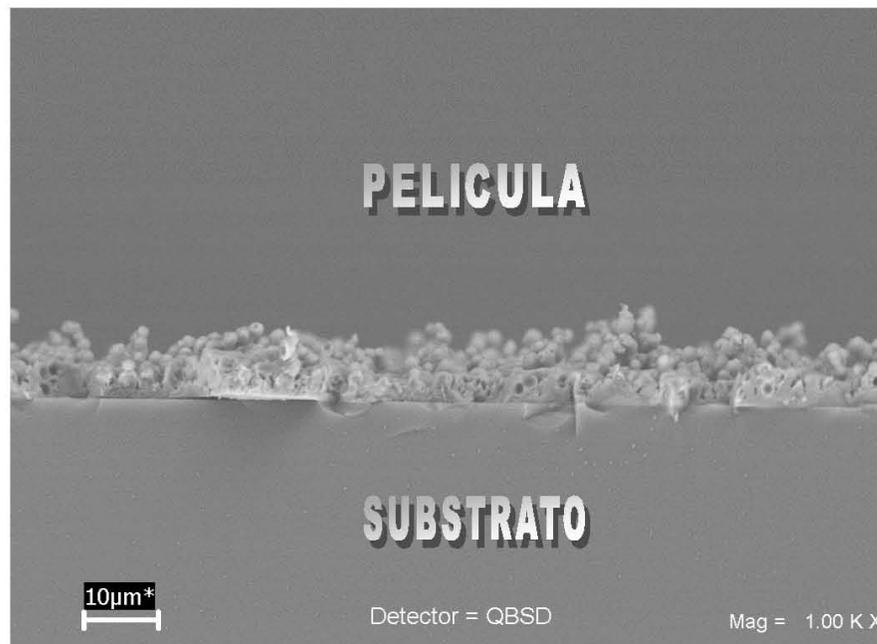


FIG 1. Micrografía obtenida por SEM para la película de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$  (5 %) depositada a una temperatura de 550°C.

Además podemos identificar dos tipos de morfologías, una que corresponde al depósito no homogéneo y amorfo ubicado entre el vidrio y el material granular, mientras que la otra morfología es del tipo de apilamiento de esferas de manera irregular.

El análisis de la estructura cristalina de películas de  $\text{HfO}_2 : \text{Tb}^{+3}$ , previamente elaboradas, se realizó por medio de la difracción de rayos-X, el cual mostró que la cristalinidad del material producido depende de la temperatura del sustrato durante el crecimiento. En la figura 2 se presentan los difractogramas a diferentes temperaturas del sustrato.

Los siguientes difractogramas corresponden a las muestras con un dopaje de 5 % de cloruro de terbio en la solución inicial y depositada a seis distintas temperaturas del sustrato: 300, 350 400, 450, 500 y 550°C.

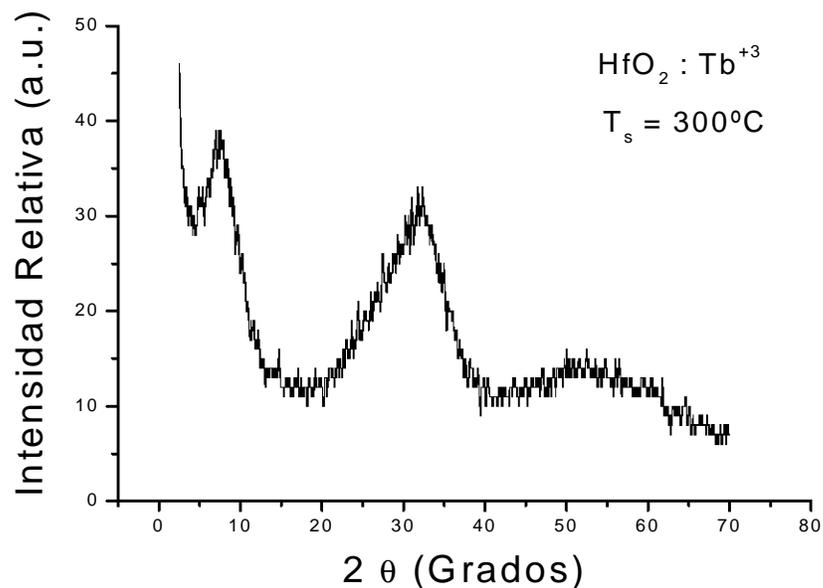


FIG 2a. Patrón de Difracción de Rayos-X para películas de  $\text{HfO}_2 : \text{Tb}^{+3}$  (5 %).

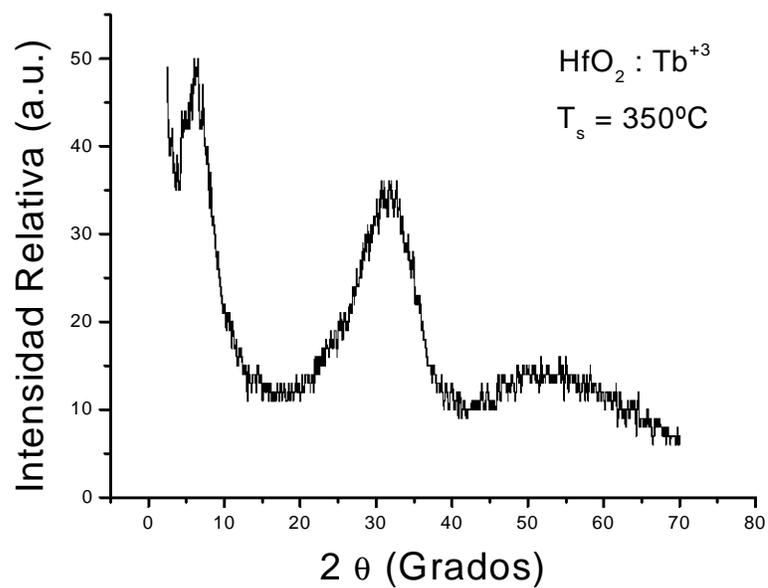


FIG 2b. Patrón de Difracción de Rayos-X para películas de  $\text{HfO}_2 : \text{Tb}^{+3}$  (5 %).

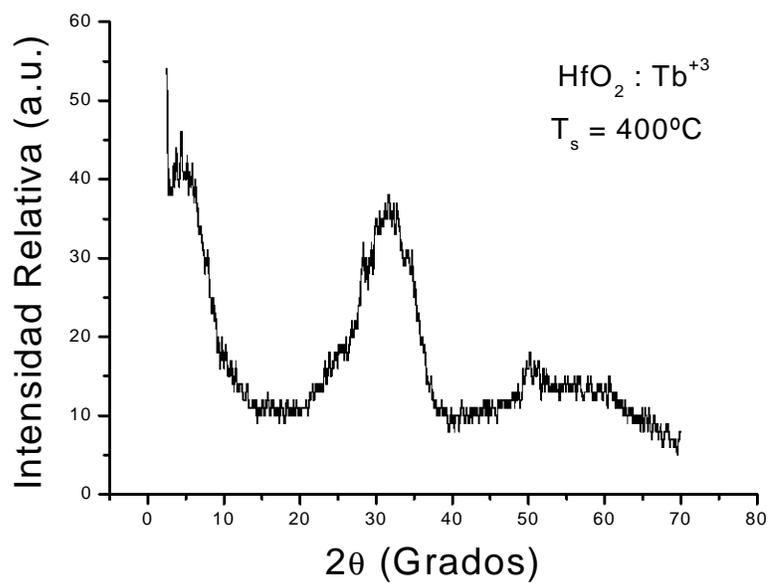


FIG 2c. Patrón de Difracción de Rayos-X para películas de  $\text{HfO}_2 : \text{Tb}^{+3}$  (5 %).

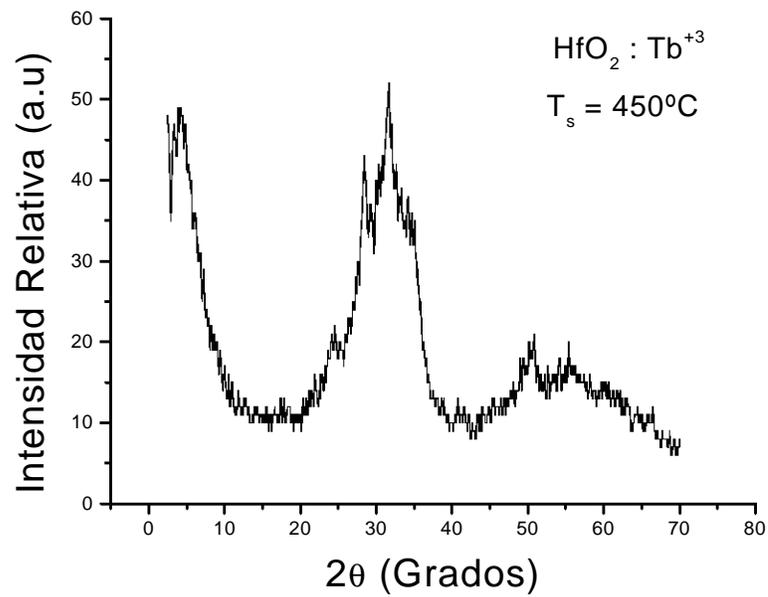


FIG 2d. Patrón de Difracción de Rayos-X para películas de  $\text{HfO}_2 : \text{Tb}^{+3}$  (5 %).

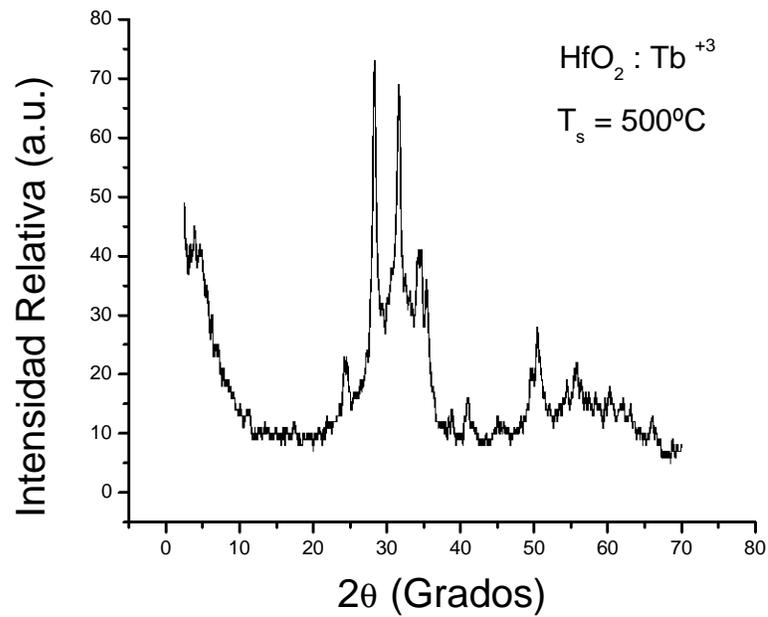


FIG 2e. Patrón de Difracción de Rayos-X para películas de  $\text{HfO}_2 : \text{Tb}^{+3}$  (5 %).

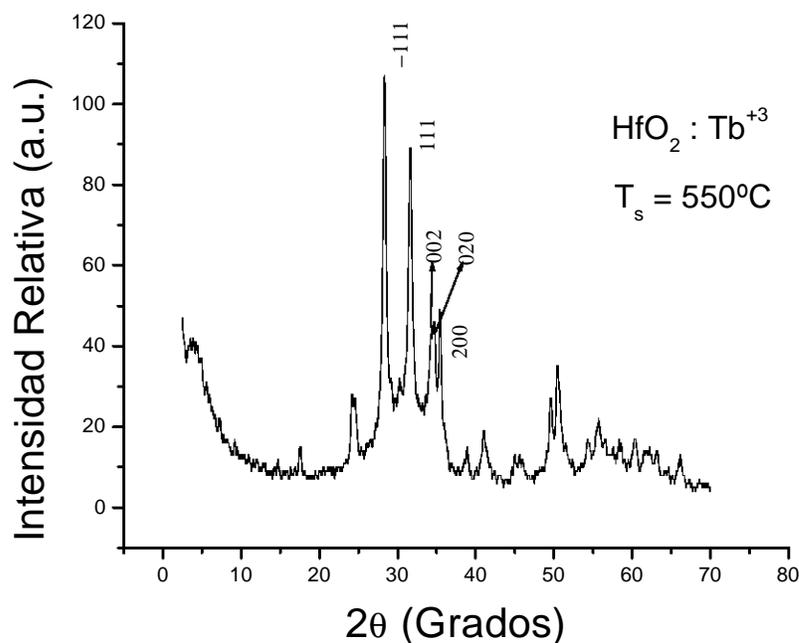


FIG 2f. Patrón de Difracción de Rayos-X para películas de  $\text{HfO}_2 : \text{Tb}^{+3}$  (5 %).

Se observa claramente que el material permanece en un estado no-cristalino, probablemente amorfo o nanocristalino, para temperaturas menores a  $450^\circ\text{C}$ . Esto se indica por la ausencia de picos bien definidos, además se observa una banda muy amplia pero no es claro que esta banda esté asociada a la estructura monoclinica, lo más probable es que sea debido a la difracción del substrato de vidrio amorfo.

A temperaturas superiores a  $450^\circ\text{C}$ , aparecen los picos asociados a la fase monoclinica. El incremento de la temperatura resulta en una mejor cristalización, en donde la disminución de la anchura en los picos, refleja las características cristalinas del material. En estos casos, el patrón de difracción muestra picos característicos centrados en:  $28.34^\circ$ ,  $31.649^\circ$ ,  $34.318^\circ$ ,  $34.661^\circ$  y  $35.435^\circ$ , los

cuales corresponden a los planos de difracción:  $(\bar{1}11)$ ,  $(111)$ ,  $(002)$ ,  $(020)$  y  $(200)$  correspondientes a una estructura cristalina denominada monoclinica.

En el caso cristalino, la reflexión  $(\bar{1}11)$  es la más intensa indicando una orientación preferencial del crecimiento de la película en esa dirección perpendicular a la superficie en crecimiento. La identificación de la(s) fase(s) cristalina(s) presente(s) en el material depositado se hace por comparación con las tarjetas de la ASTM existentes para el Hafnio. Los valores de los parámetros de red es decir; las dimensiones de la celda unitaria :  $a = 5.1157\text{\AA}$ ,  $b = 5.1819\text{\AA}$  y  $c = 2851\text{\AA}$  fueron obtenidos por comparación de los picos y su ubicación respecto al ángulo de difracción usando la tarjeta JCPDS 43-1017 correspondiente al óxido de hafnio con estructura monoclinica.

### 3.2 MORFOLOGIA SUPERFICIAL

Los resultados obtenidos, por medio de la Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), para la morfología superficial de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$ , muestran que dicha morfología es dependiente de la temperatura de crecimiento. La figura 3 muestra una micrografía de la superficie de una película depositada a una temperatura de sustrato de  $300^\circ\text{C}$ , aquí se observa una concentración de cúmulos de material el cual no ha sido completamente procesado, debido a que está temperatura, la energía superficial es insuficiente para la cristalización.

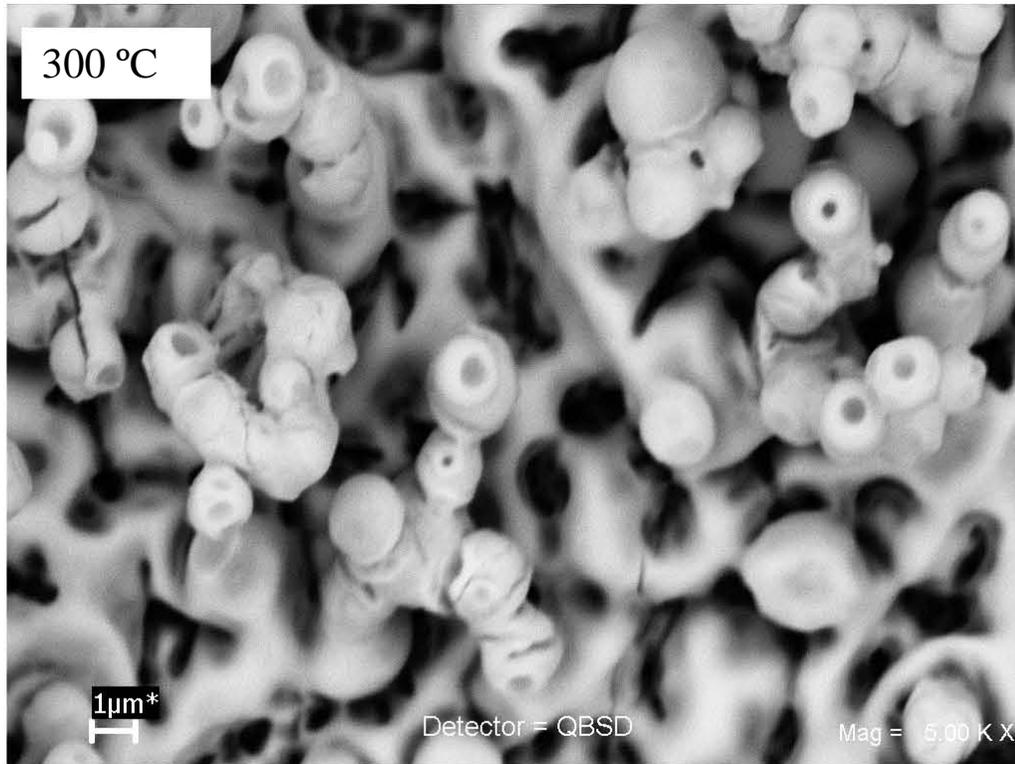


FIG 3. Micrografía obtenida por SEM de las películas  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$  (5 %) correspondiente a una temperatura del sustrato de  $300^\circ\text{C}$ .

En la medida, en que incrementa la temperatura del sustrato, el material depositado presenta una mejor distribución y formación de “venas” características de las reacciones del soluto con respecto a la temperatura (CVD). La figura 4, muestra esta formación descrita anteriormente, además de presentar estructuras de tipo esféricas, que parecen agruparse en ciertos puntos de la película.

En las figuras 3 al 6, la superficie venosa, corresponde al crecimiento inicial de la película. En una segunda etapa, vemos el incremento en el número de esferas granulares, que terminan sobresaliendo, cuando la temperatura del sustrato alcanza los  $550^\circ\text{C}$ .

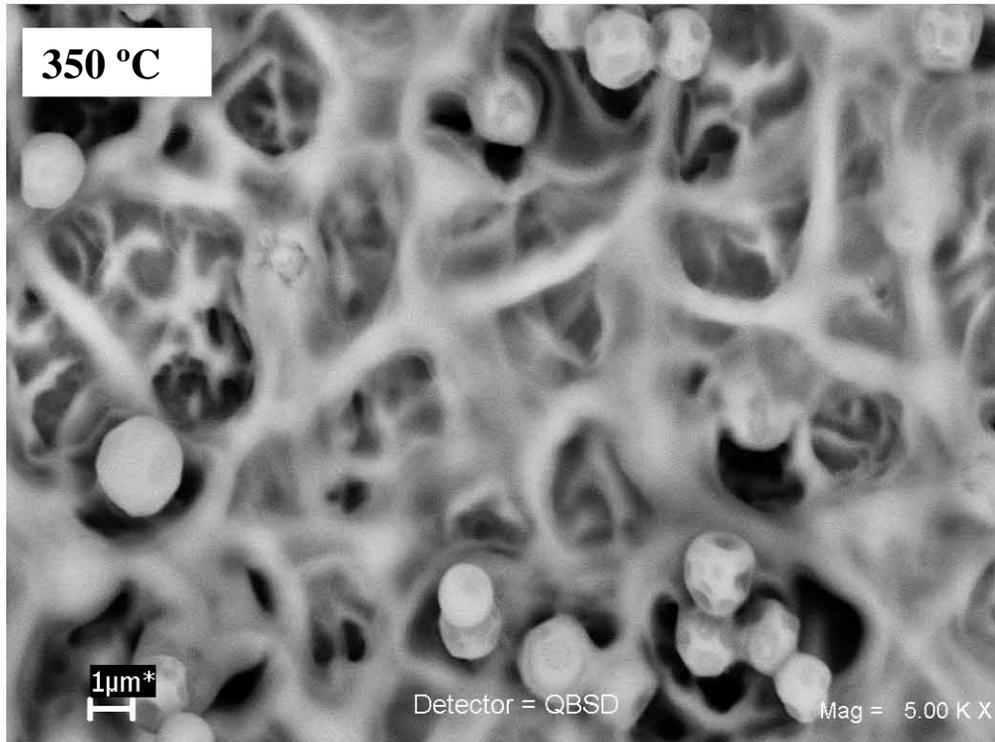


FIG 4. Micrografía obtenida por SEM de las películas  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$  (5 %) correspondiente a una temperatura del sustrato de 350°C.

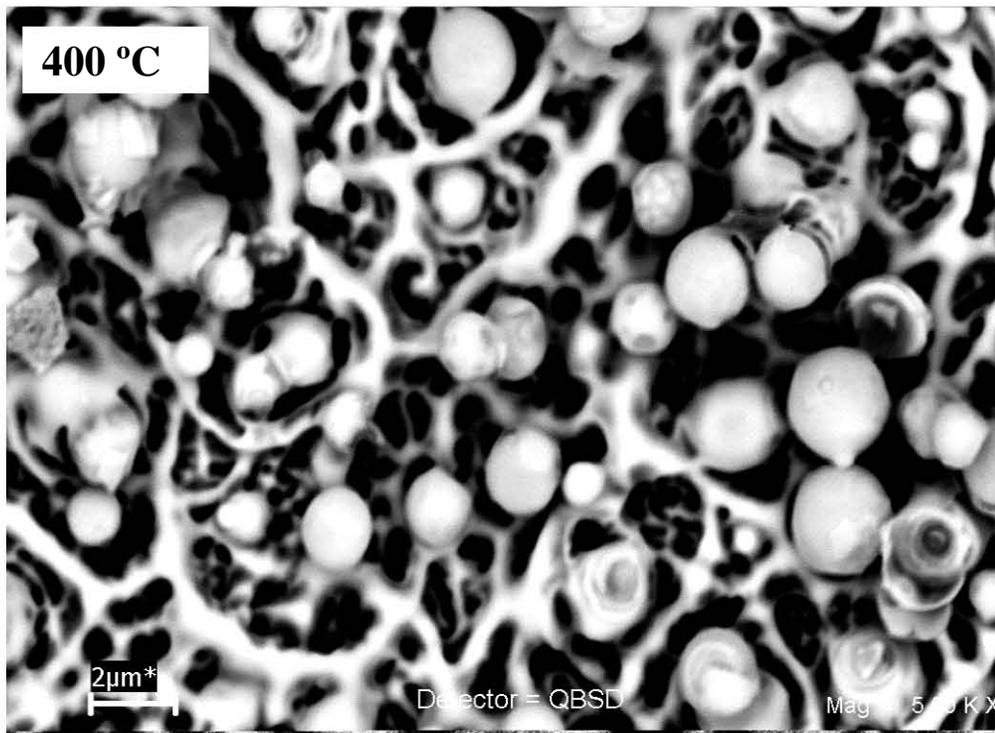


FIG 5. Micrografía obtenida por SEM de las películas  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$  (5 %).  $T_s=400^\circ\text{C}$ .

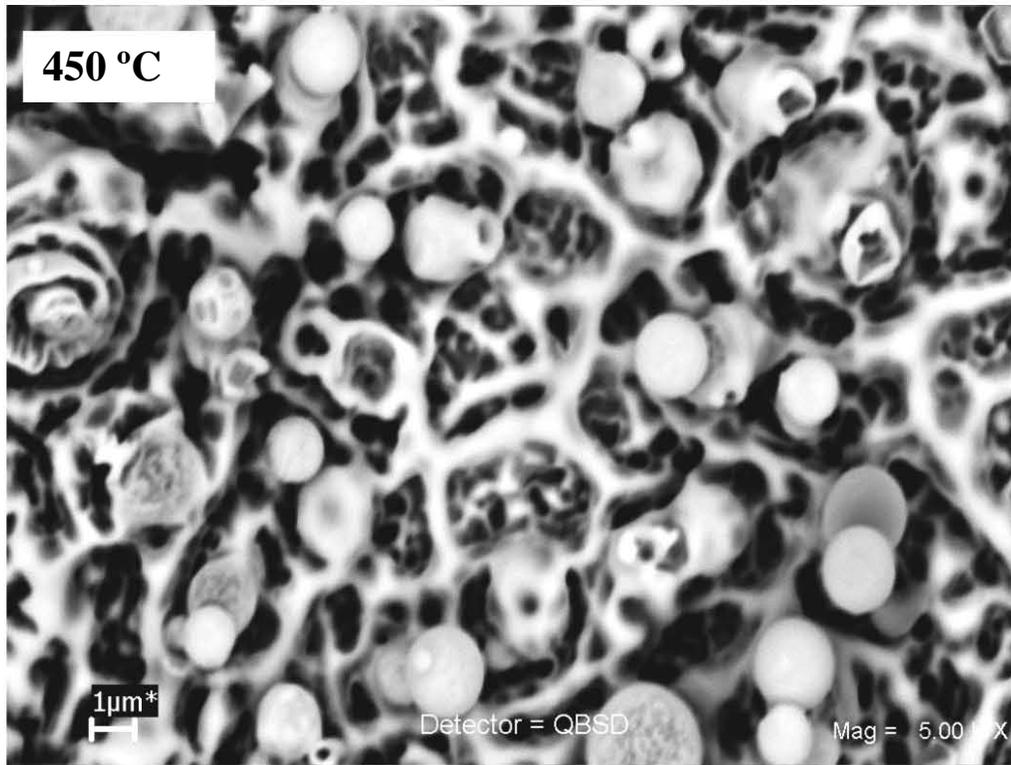


FIG 6. Micrografía obtenida por SEM de las películas HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>+3</sup> (5 %). T<sub>s</sub>=450°C

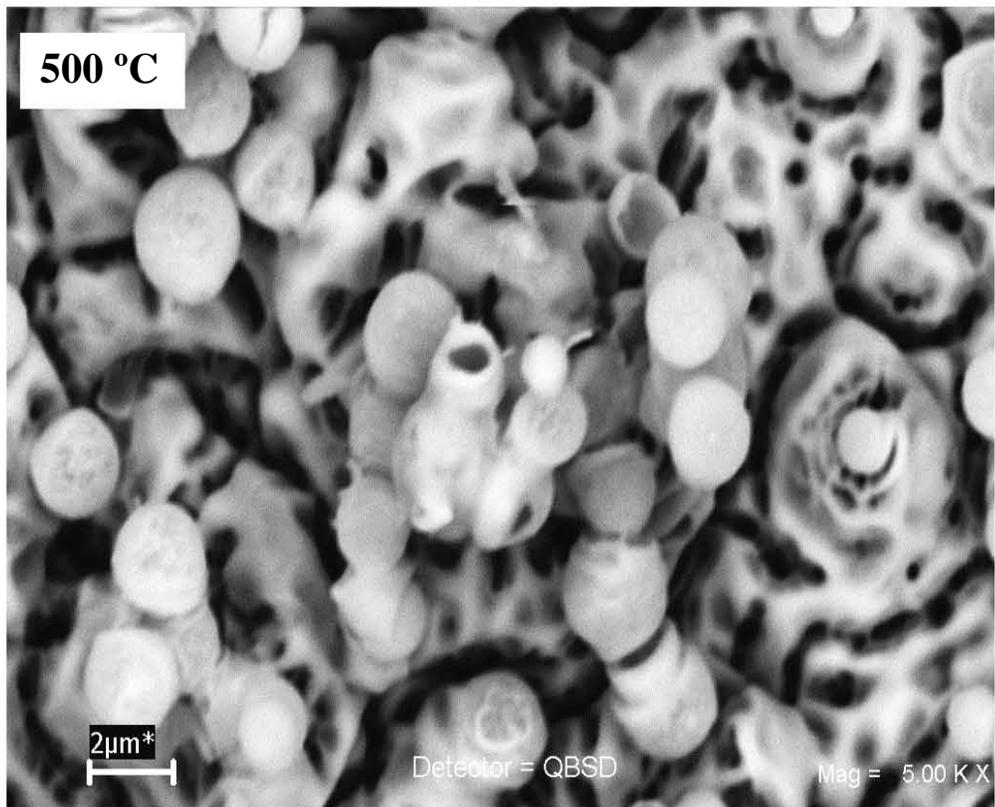


FIG 7. Micrografía obtenida por SEM de las películas HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>+3</sup> (5 %). T<sub>s</sub>=500°C

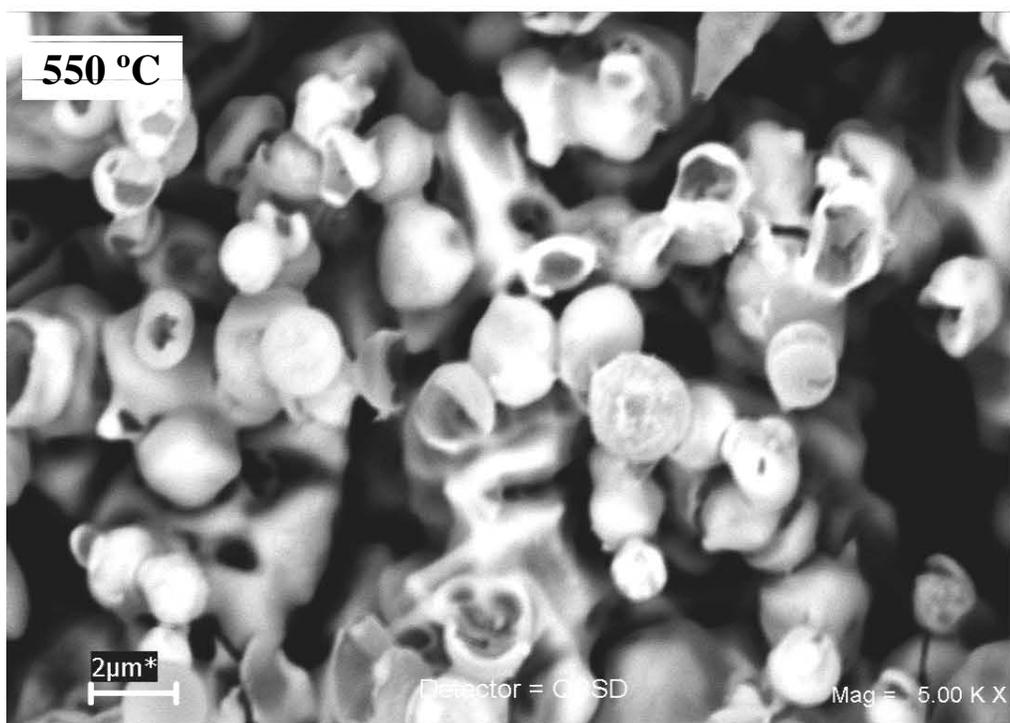


FIG 8. Micrografía obtenida por SEM de las películas  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$  (5 %).  $T_s=550^\circ\text{C}$

En la figura 5, se observa la primera etapa de crecimiento de la película, en forma de enrejado o venas, que se debe a la precipitación de la gota a la superficie conforme la toca, estos es, al momento que la gota se asienta en la superficie esta se desparrama hacia los bordes, dejando al centro de está hueca. En las figuras 4, 5 y 6, se ve con más detalle estas etapas de crecimiento, a temperatura menores a  $450^\circ\text{C}$ , en donde se observa que el número de venas disminuye en la etapa de crecimiento a temperaturas mayores a  $450^\circ\text{C}$ .

En las figuras 9 a 14 se ilustra la morfología superficial a menor amplificación para mostrar la regularidad del depósito respecto a  $T_s$ .

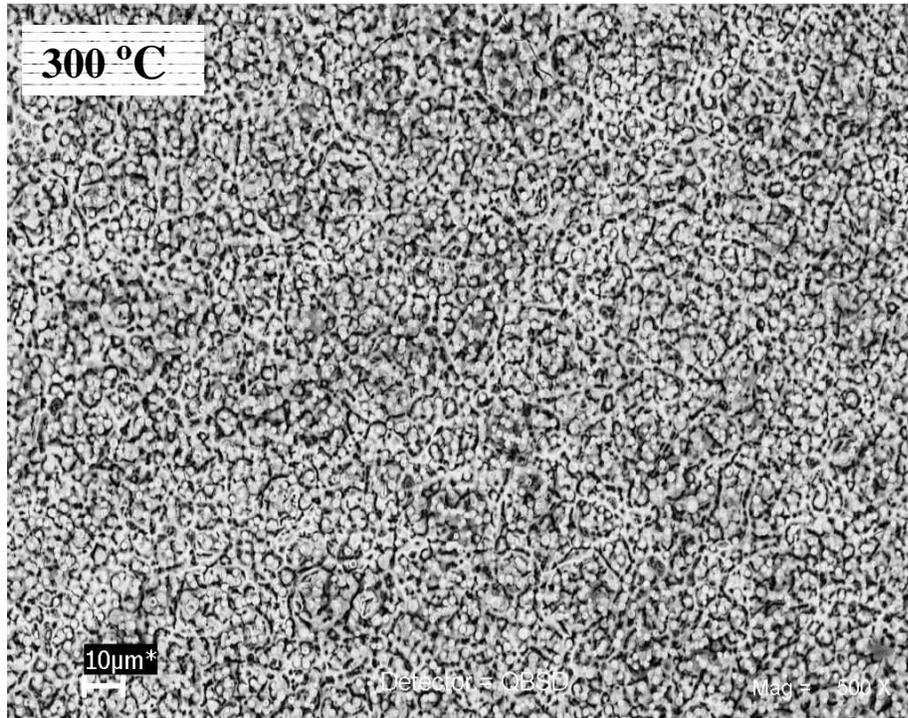


FIG 9. Micrografía obtenida por SEM de las películas HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>+3</sup> (5 %). Ts=300°C

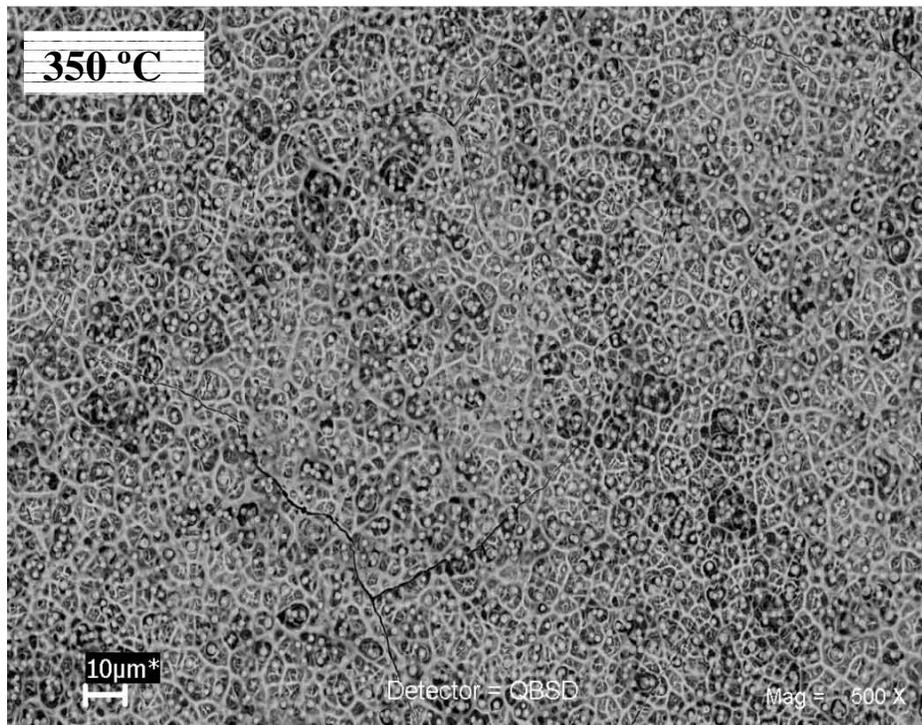


FIG 10. Micrografía obtenida por SEM de las películas HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>+3</sup> (5 %).Ts=350°C

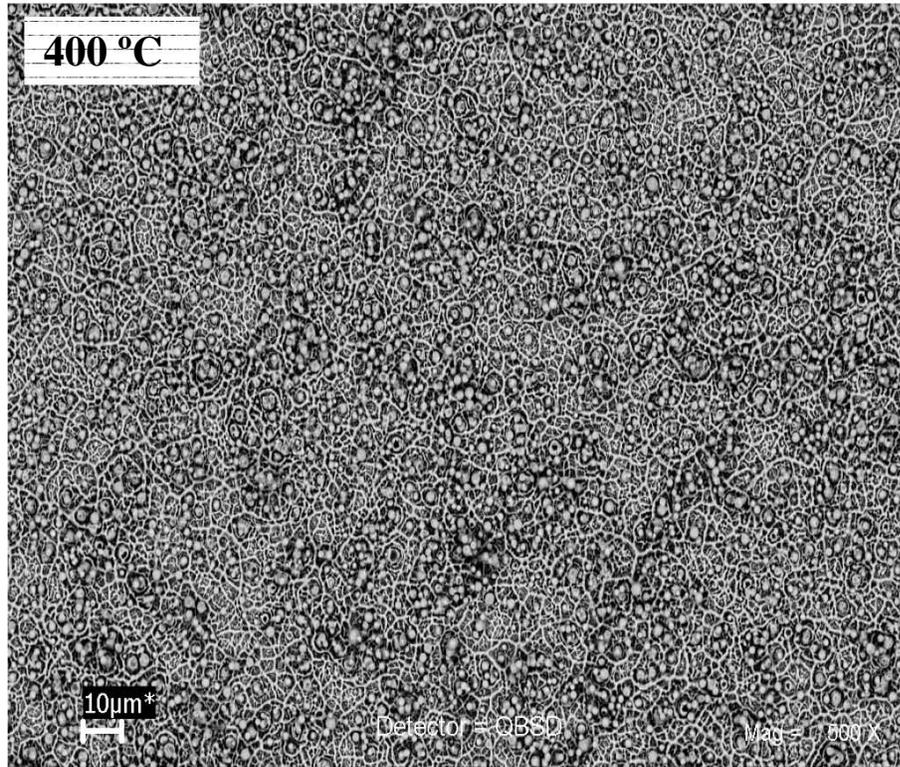


FIG 11. Micrografía obtenida por SEM de las películas  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$  (5 %).  $T_s=400^\circ\text{C}$

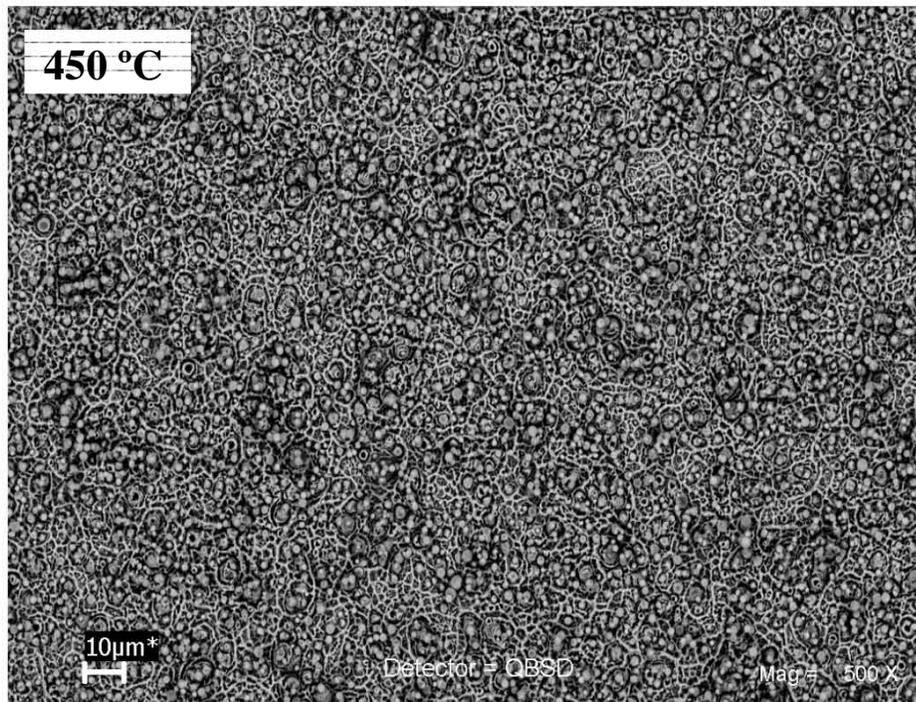


FIG 12. Micrografía obtenida por SEM de las películas  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$  (5 %).  $T_s=450^\circ\text{C}$

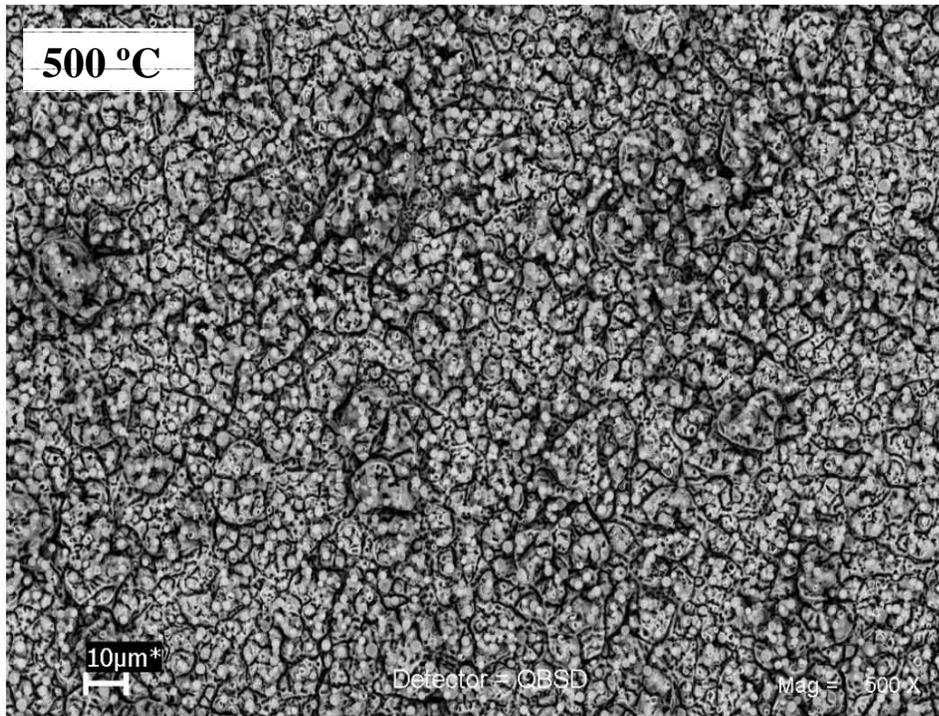


FIG 13. Micrografía obtenida por SEM de las películas HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>+3</sup> (5 %).Ts=500°C

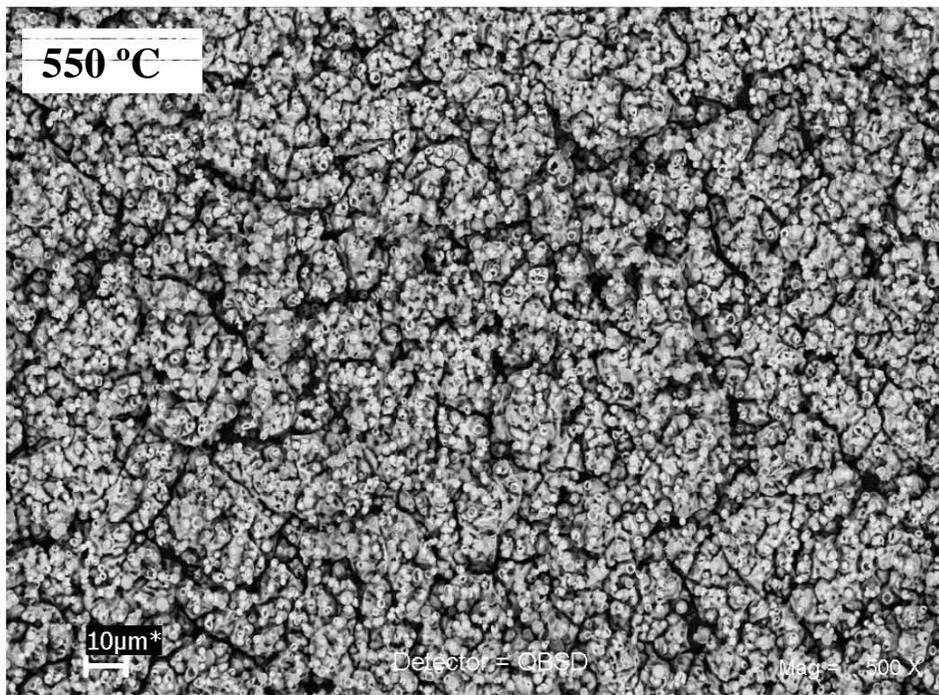


FIG 14. Micrografía obtenida por SEM de las películas HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>+3</sup> (5 %).Ts=550°C.

En las figuras 9 y 10 se pueden observar algunas fracturas debido probablemente a esfuerzos inducidos en el proceso de depósito. Sin embargo, la superficie es tersa y sin huecos. La superficie de las muestras correspondientes a las figuras 11 y 12, son homogéneas, sin fracturas, sin huecos y de apariencia brillante, mientras que la superficie de las muestras en las figuras 13 y 14, presentan fracturas a todo lo largo y ancho de la muestra indicando que los esfuerzos internos al momento de su depósito fueron mayores que en el caso de las películas depositadas a 300 y 350°C. Por otro lado, las películas correspondientes a las figuras 13 y 14 se observan con mayor densificación y tamaño de grano. Por otro lado, al comparar nuestros resultados con lo reportado internacionalmente [41], tentativamente sugerimos que las películas amorfas crecidas a  $T_s$  400 y 450°C (fig. 11 y 12) pueden tener aplicaciones como sensores de gases de  $CO_2$  por su alta sensibilidad reportada en [40] ya que los amorfos no presentan fronteras de grano que sirvan como centros de absorción de impurezas o gases que degraden la sensibilidad del material en su aplicación real.

### 3.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA

Con el fin de cuantificar la cantidad de Terbio que se incorpora en el óxido de Hafnio se realizó un análisis por medio de EDS para películas con diferentes concentraciones en la solución inicial de cloruro de Terbio, manteniendo fija la temperatura del sustrato (550°C). Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 1. Asimismo, se analizaron las muestras preparadas a distintas temperaturas

del sustrato fijando la concentración en 5 %. Los resultados se presentan en la tabla 2.

En la figura 15 se muestra un espectro típico de EDS donde se grafican la intensidad (número de cuentas) en función de la energía de los Rayos-X característicos correspondientes a cada uno de los elementos que constituyen a las películas.

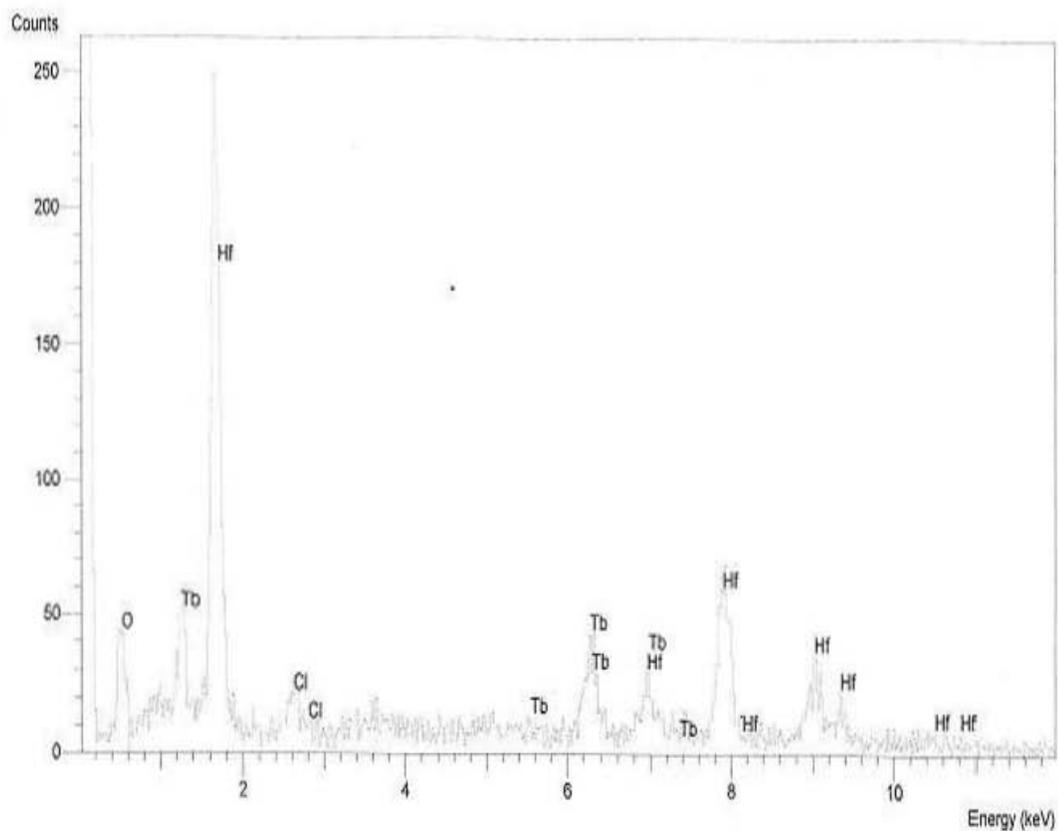


FIG 15. Espectro característico de EDS para películas de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$  (5 %) correspondiente a una temperatura del sustrato de 550°C.

En la tabla 1 se presentan los contenidos relativos de Oxígeno, Hafnio, Terbio y Cloro presentes en las películas de  $\text{HfO}_2 : \text{Tb}^{+3}$  como función del porcentaje del activador en la solución inicial. Se observa una reducción del contenido relativo de Hafnio de forma sistemática así como un incremento del Terbio y Cloro a medida que se incrementa la concentración del activador. Parece natural que el contenido del Terbio y Cloro se incrementen en la película a medida que se incrementa el contenido del Cloruro de Terbio en la solución.

Al mismo tiempo la reducción de Hafnio observada se puede considerar como debido a que el Terbio se incorpora en sitios de la red matriz reduciendo de esta manera el número efectivo de átomos de Hafnio en su composición global.

La tabla 2 muestra los resultados del análisis EDS, pero ahora en función de la temperatura del substrato durante el depósito, manteniendo constante la concentración del activador en 5 % en la solución. En este caso, se observa un aumento en el contenido relativo de Hafnio y una reducción en los contenidos de Terbio y Cloro a medida que aumenta la temperatura del substrato.

**Tabla 1.**

Porcentaje atómico de oxígeno, hafnio, terbio y cloro en películas de  $\text{HfO}_2 : \text{Tb}^{+3}$  medidas mediante EDS para diferentes concentraciones de Tb ( $C_{\text{Tb}}$ ),  $T_s = 550$  °C.

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

Para temperaturas del sustrato bajas la energía térmica superficial es probablemente insuficiente para disociar las moléculas iniciales y evaporar los solventes y los gases residuales ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}$ , etc.). Esto perturba la formación y cristalización de la película  $\text{HfO}_2 : \text{Tb}^{+3}$ , por lo cual explica las concentraciones relativamente altas del Terbio y Cloro en este caso. A medida que aumenta la temperatura del sustrato también aumenta la energía térmica superficial lo cual

permite alcanzar una completa descomposición del material que llega al sustrato.

**Tabla 2.**

Porcentaje atómico de oxígeno, hafnio, terbio y cloro en películas de  $\text{HfO}_2 : \text{Tb}^{+3}$  medidas mediante EDS para diferentes temperaturas de sustrato ( $T_s$ ),  $C_{\text{Tb}} = 5\%$ .

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

Esta condición promueve la evaporación de los productos residuales con mayor rapidez evitando así la incorporación del cloro y la formación de cristales de  $\text{HfO}_2$  hace que la incorporación de Terbio en sitios de la red cristalina sea más homogénea lo cual induce una disminución del Terbio respecto al Hafnio. En

consecuencia, el Hafnio se incrementa sistemáticamente respecto a Ts, mientras que el Terbio y el Cloro disminuyen sistemáticamente.

### 3.4 ESPECTROS FOTO-LUMINISCENTES Y CATODO-LUMINISCENTES.

La luminiscencia en  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$  ocurre por electrones excitados en los centros activadores generados por los iones de terbio en la red monoclinica.

La caracterización de las películas delgadas de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$ , en la espectroscopia fotoluminiscente tiene como objetivo mostrar la eficiencia de la película en cuanto a la concentración de la impureza, la distribución sobre está y las condiciones de depósito óptimas; es por ello, que el espectro de excitación, nos provee de información de estos estados.

De la muestra más representativa, se obtuvo que la intensidad de emisión correspondió a una temperatura de depósito de  $550^\circ\text{C}$ , con una concentración atómica de 5% de  $\text{Tb}^{+3}$ . La determinación de la longitud de onda de excitación fue a partir de una observación inicial con una lámpara de mano con longitudes de onda de 366 y 254nm. La mayor intensidad observada fue a 254nm, posteriormente en el espectrofluorímetro la longitud de onda de excitación se determinó en 262nm, que es la que produce la mayor intensidad de emisión (pico centrado en 542nm) como se muestra en la figura 16.

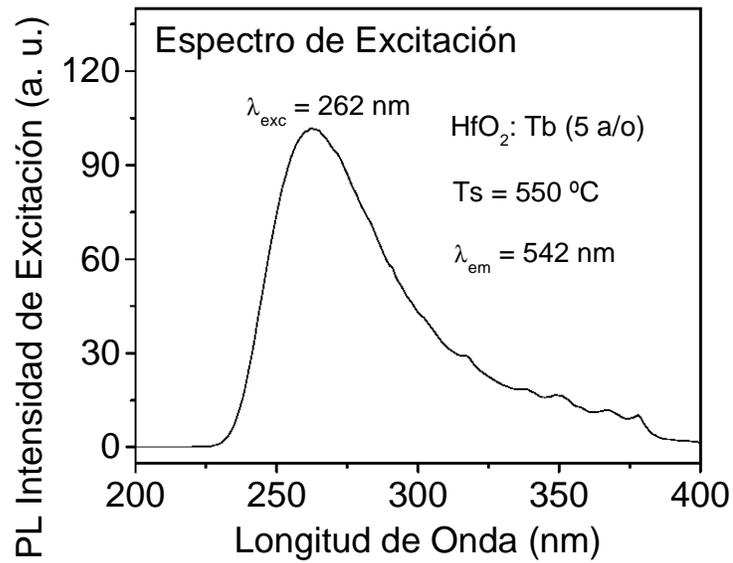


FIG 16. Espectro de excitación fotoluminiscente de la película de HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>+3</sup> (5 %).

En la fig. 17 se muestra la variación de la emisión luminiscente en función de la temperatura del sustrato durante el crecimiento del material a concentración de Tb constante (5%). La intensidad de la emisión PL aumenta a medida que se incrementa la T<sub>s</sub>, probablemente debido a una mejor cristalización de la matriz como se observó en la difracción de rayos-X, y probablemente a una reducción del contenido del cloro presente en las muestras a medida que aumenta la T<sub>s</sub>.

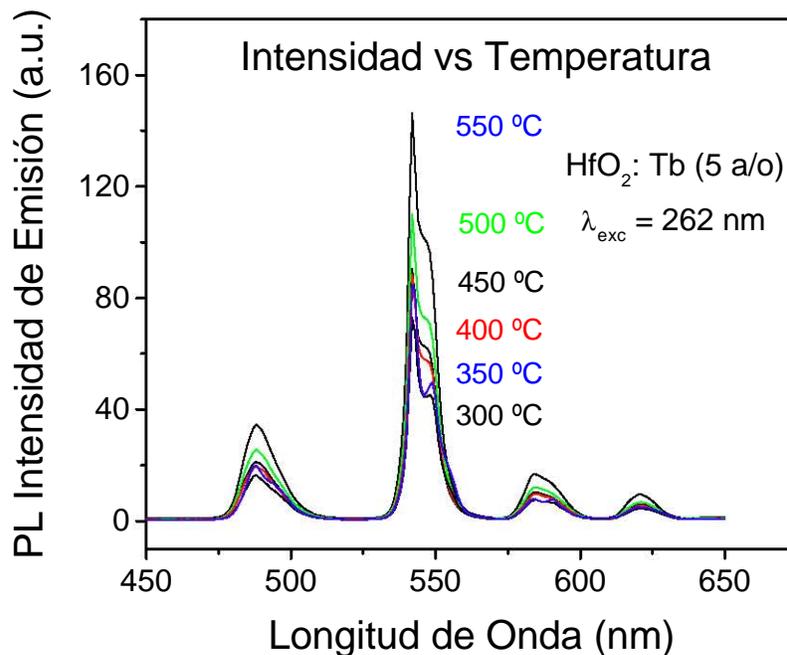


FIG 17. Espectro de emisión fotoluminiscente de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$  (5 %)

En la figura 18, se muestra un espectro de emisión en función de la concentración de terbio a temperatura de substrato constante 550C. Aquí se notan varias bandas marcadas en la figura, centradas en 488nm, 542nm, 584nm y 621nm, respectivamente las cuales corresponden a las transiciones electrónicas  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_6$ ,  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$ ,  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_4$  y  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_3$  del ión del terbio trivalente incorporado en la matriz de hafnio [41], que corresponden exactamente con las bandas en la figura17.

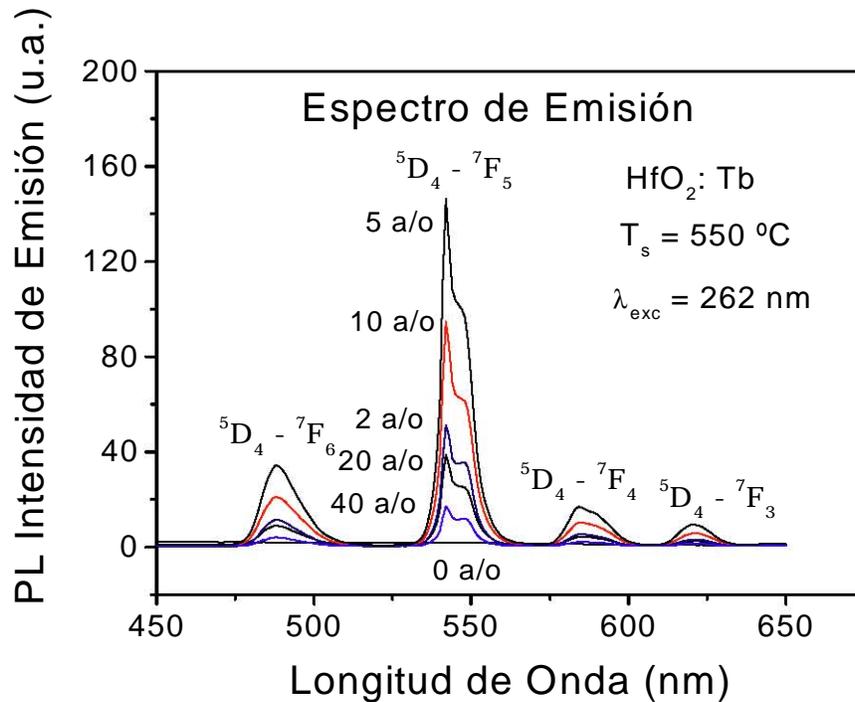


FIG 18. Espectro de emisión fotoluminiscente de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$  en función de la concentración de terbio a temperatura de sustrato constante.

Como se puede observar, al incrementar de 2 a 5 % de Terbio, la intensidad luminiscente se incrementa. Sin embargo, al seguir incrementando la concentración de Terbio la intensidad luminiscente disminuye sistemáticamente indicando que si se incrementa el contenido de Tb a cantidades mayores del 40% se producirá el aniquilamiento total de la luminiscencia, es decir, el efecto conocido como quenching se pondrá de manifiesto, como se nota en la disminución sistemática de la intensidad luminiscente al incrementar de 20 a 40% la concentración de Terbio.

Los resultados del análisis de la catodoluminiscencia se presentan en la figura 19, en donde se determina la variación de la intensidad con respecto a la

temperatura  $T_s$ , fijando las condiciones de deposito de 5 % de Terbio con un voltaje acelerador de electrones de 12 kV.

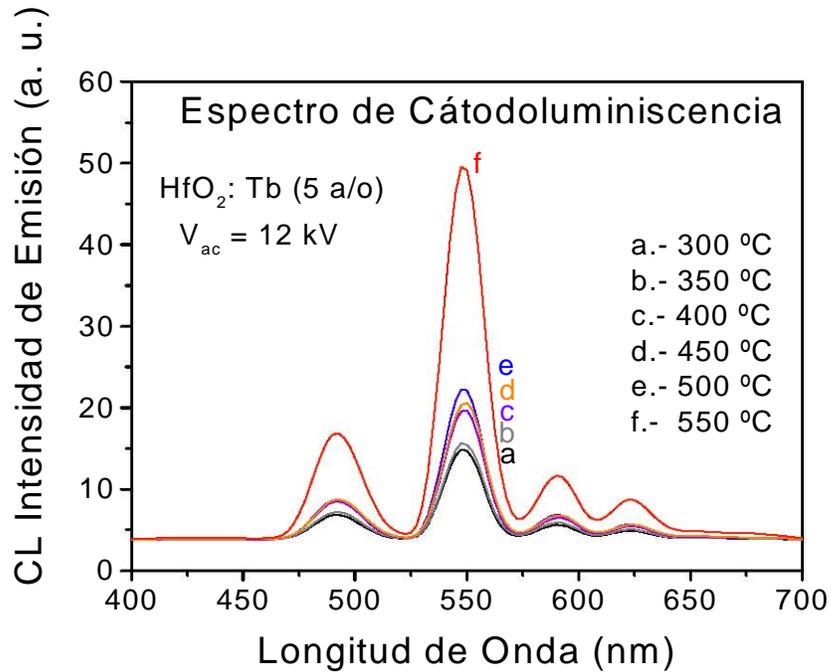


FIG 19. Espectro de emisión catodoluminiscente de las películas de HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>+3</sup>.

Es notable el comportamiento de la emisión catodoluminiscente respecto a la temperatura, ya que su comportamiento es totalmente similar al encontrado en la fotoluminiscencia, es decir, la mayor intensidad CL lo manifiesta la película depositada a la mayor  $T_s$ , así como las bandas de emisión corresponden exactamente a las bandas en fotoluminiscencia, con lo cual se comprueba que el ión de Terbio es el responsable de activar el proceso luminiscente en esta matriz cristalina de Oxido de Hafnio.

En la figura 20 se presenta el espectro catodoluminiscente CL, de la película de Oxido de Hafnio dopada con terbio, la medición se realizó bajo la

excitación de un estado estacionario de voltaje de aceleración de 12kV. El espectro de emisión observado consiste de las mismas bandas características del ión de terbio trivalente en la capa 4f y un comportamiento similar al mostrado en el espectro fotoluminiscente de emisión visto en la figura 18.

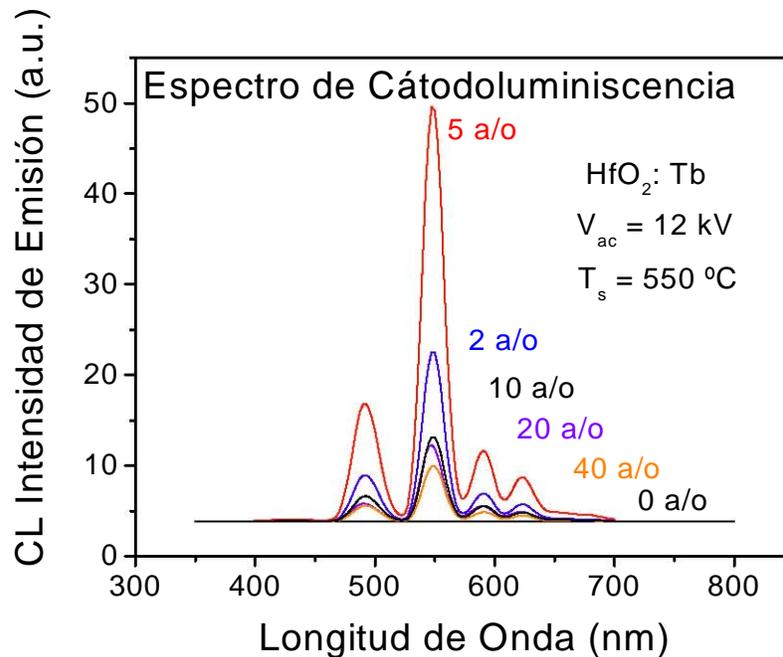


FIG 20. Espectro de emisión catodoluminiscente de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$ .

Tanto la fotoluminiscencia como la catodoluminiscencia presentan las mismas bandas y picos de emisión localizados en 488nm, 542nm, 584nm y 621nm, que corresponden a las transiciones:  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_6$ ,  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$ ,  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_4$  y  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_3$  del ión de Terbio. Estas transiciones emiten en los colores: azul, verde, amarillo y rojo siendo el color verde el más intenso en su emisión, para todas las muestras. Además, por los resultados obtenidos se puede sugerir que la

concentración de 5% de Terbio y una temperatura de sustrato de 550°C, son las condiciones óptimas para el crecimiento de este tipo de película luminiscente.

## CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo fue el de preparar Óxido de Hafnio impurificadas con iones de Terbio trivalente, en forma de películas mediante la técnica de Rocío Pirofítico y caracterizar sus propiedades estructurales y opto-luminiscentes, de composición química y morfología superficial. Por tanto, toda posible conclusión deberá desprenderse de los resultados obtenidos durante la investigación.

Se mostró que la técnica de rocío pirolítico, además de sencilla, es relativamente económica, capaz de producir películas de buena calidad con los requerimientos adecuados para su aplicación como un material con propiedades luminiscentes sobresalientes. Las películas depositadas poseen buena adherencia al sustrato utilizado, con espesor uniforme y homogeneidad en sus propiedades luminiscentes. Se logra una tasa de depósito tan alta como  $2\mu\text{m}$  por minuto.

Los análisis mediante difracción de Rayos-X, muestran que la cristalinidad depende de las condiciones de preparación, principalmente de la temperatura de sustrato durante el depósito. Los resultados indicaron que la estructura cristalina de las películas de  $\text{HfO}_2 : \text{Tb}^{+3}$  es similar a la de  $\text{HfO}_2$ . Se observa que para  $T_s$  menores a  $450^\circ\text{C}$  el material es no cristalino, es decir, amorfo y que para temperaturas mayores se obtienen bandas y picos correspondientes a la fase cristalina de estructura monoclinica. También se observa una dirección preferencial de crecimiento  $(\bar{1}11)$  perpendicular a la superficie sustrato.

A bajas temperaturas de sustrato, las películas depositadas poseen superficies rugosas debido a un crecimiento en forma de “venas” que corresponde

a una primera etapa de crecimiento determinado por SEM. Al incrementarse la temperatura de substrato, la superficie del depósito indica un crecimiento granular con algunas fracturas que son debidas a esfuerzos internos inducidos por el proceso de depósito mismo.

Por lo que respecta a las propiedades luminiscentes, se obtuvieron las emisiones de color: azul, verde, amarillo y rojo (bandas centradas en 488nm, 542nm, 584nm y 621nm) a partir de la espectroscopia fotoluminiscente, siendo el color verde la emisión más intensa. Estas emisiones son características de transiciones electrónicas entre los niveles energéticos del ión de Terbio trivalente  $^5D_4 - ^7F_6$ ,  $^5D_4 - ^7F_5$ ,  $^5D_4 - ^7F_4$  y  $^5D_4 - ^7F_3$ .

Se presenta una tendencia a la extinción de la emisión por concentración de impurezas si el contenido de éstas sobrepasa su valor óptimo, 0.95 a/o ( 5% en la solución de inicio) medido por EDS. La intensidad de la emisión se incrementa a medida que lo hace la  $T_s$ . Notable y sorpresivamente se observó, en el caso de la cátodoluminiscencia, también presenta una tendencia al aniquilamiento de la intensidad luminiscente a medida que se incrementa la concentración de las impurezas activadores para valores mayores de 2.53 a/o ( 10% en la solución de inicio) medidos por EDS.

Además, se observa un aumento de la intensidad de la emisión verde en función de la temperatura de substrato durante el crecimiento. Se mostró que el Hafnio es una adecuada matriz para los iones de Terbio centros activos productores de emisiones luminiscentes en varios colores, como son: azul, verde, amarillo-naranja y rojo. Finalmente, se puede concluir, que sobre la base del

trabajo de investigación y experimentación, que la técnica de Rocío Pirolítico (en su versión ultrasónica) ha producido materiales de alta calidad en sus propiedades estructurales, de composición elemental, topografía superficial y luminiscente. El Hafnio se ha constituido como una matriz adecuada para iones de tierras raras como centros activos emisores de luz. Y hasta donde se sabe, por vez primera se presentan los espectros foto y cátodoluminiscentes generados por esta investigación sobre los materiales arriba mencionados. Después de los cual puede afirmarse que se ha cumplido con los objetivos planteados al inicio de éste trabajo. Por otro lado, las posibles aplicaciones de estas películas - considerando lo reportado en la literatura internacional – sería en : sensores de gases en particular de CO<sub>2</sub> aquellas películas que son amorfas, ya que los amorfos no presentan fronteras de grano ni dislocaciones, que actúan como centro de absorción de impurezas en películas cristalinas, ocasionando que la sensibilidad del material se degrade con el tiempo de sensado de los gases, lo que ocasiona que no sean aplicables comercialmente, además, por el tipo de morfología superficial que todas las películas mostraron, es muy probable que este material pueda aplicarse como catalizador en diversos procesos industriales y por último, están las aplicaciones como recubrimiento luminiscente en pantallas de rayos catódicos para diferentes equipos electrónicos tales como: osciloscopios y pantallas planas. En consecuencia, proponemos el fabricar sensores de gases como continuación de esta investigación en la Ciencia de Materiales.

## REFERENCIAS

- [1] G. Blasse & B.C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, Berlín. 1994.
- [2] C.N. King, Conference Record of the International Displays Research Conference, San Diego, Calif. 1985. 155 p.
- [3] D.R. Vij. *Luminescence of Solids*. Plenum Press.1998.
- [4] H. Ibégazéne, S.Alpérine & C.Diot, *J. Mater. Sci.* 30, 1995. 938p.
- [5] J. Wang, H. P. Li & R. Stevens. *J. Mater. Sci.* 27, 1992. 5397p.
- [6] G. D. Wilk, R.M. Wallace & J.M. Anthony. *J. Appl. Phys.* 89. 2001. 5243p.
- [7] L. Niimistö, J. Päiväsaari, J. Niimistö, P. Nieminen. *Phys. Stat. Sol. A.* 201. 2004.1443p.
- [8] M. Villanueva-Ibañez, C. Le Luyer, C. Dujardin & J. Mugnier, *Mater. Sci. Eng. B.* 105. 2003. 12p.
- [9] M. Villanueva-Ibañez, C. Le Luyer, O. Marty & J. Mugnier, *Opt. Mater.* 24. 2003. 51p.
- [10] A. Ortiz, C. Falcony, M. García & A. Sánchez, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 20 (1987) 670-671p.
- [11] A. Ortiz, M. García, C. Falcony, *Thin Solid Films*, 207 (1992) 175-180p.
- [12] C. Falcony, A. Ortiz, J.M. Domínguez, M.H. Farías, L. Cota-Araiza, G. Soto, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 267p.
- [13] C. Falcony, M. García, A. Ortiz, J.C. Alonso, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 1525p.

- [14] C. Falcony, M. García, A. Ortiz, O. Miranda , I. Gradilla, G. Soto, L. Cota-Araiza, M.H. Farías, J.C. Alonso, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2860p.
- [15] C. Falcony, A. Ortiz, J. Hernández-A, M. García, J.C. Alonso, *Thin Solid Films* 293 (1997) 103p.
- [16] Ricardo Pérez Arellano, Tesis “ Síntesis y propiedades de las películas delgadas de Carburo de Estaño depositados por plasma”, 1998. 26 p.
- [17] M. Langlet and J.C. Joubert, in :*Chemistry of Advanced Materials*, edited for C.N.R. Rao ( Blackwell Science, Oxford, England, 1993), 55 p.
- [18] J. Spitz & J.C. Viguie. French Patent 7038371 (1970), Japanese Patent 8384457 (1971).US Patents 389031 (1974), 3880112 (1975), FRG patent 2151809 (1974), Br patent 1362803 (1974).
- [19] G. Blandenet, M. Court & Y. Lagarde. *Thin Solid Films.* 77
- [20] J.C. Viguie and J. Spitz, *J. Electrochem. Soc.* 122, 1975. 585 p.
- [21] Manuel Recuero López. *Ingeniería Acústica*. Edit. Praninfo S.A., Madrid, España. 1994. 490 p.
- [22] J.W.S. Rayleigh. *The Theory of Sound*, 2. Dover Publications, New York, (1945). 344 p.
- [23] R.J. Lang, *J. Acoust. Soc. Am.* 34, (1962). 6 p.
- [24] Donald R. Askeland, *La Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Grupo Editorial Iberoamérica. 1987.
- [25] Arthur Beiser, *Concepts of Modern Physics*, 4<sup>a</sup> edition. McGraw-Hill International.1987. 357-360p.
- [26] Norma Estela Flores y Jorge Enrique Figueroa, *FÍSICA MODERNA*, Edit. Pearson & Prentice–Hall.2004. p.47-70.

- [27] M.J. Yacaman, R. Reyes. Microscopia Electrónica, CONACYT, 1995. p.13-39.
- [28] Jeremy I. Pfeffer y Shlomo Nir. Modern Physics: An Introductory Text, Imperial College Press. 2000. 193-213 p.
- [29] Nicolás Alonso-Vante. Electroquímica y electrocatálisis. Volumen IIb. Técnicas de Investigación Aplicada a Sistemas Electroquímicos. Primera edición virtual y en papel, e-libro.net, Buenos Aires, Septiembre de 2003. 17p
- [30] Theodore G.Rochow & Paul A.Tucker. Introduction to Microscopy by Means of Light, Electrons, X Rays, or Acoustics, 2ª Ed. Plenum Press, New York. 1994. Cap 15.
- [31] Elizabeth M. Slayter & Henry S. Salyter. Light and Electron Microscopy, Cambridge University Press. 1992 p.212-220.
- [32] T. Hase, T. Kano, E. Nakasawa, H. Yamamoto, Phosphors Materials for Cathodo-Ray Tubes, in: Advances in Electronics and Electron Physics, Vol. 79. Academic Press(1990) 271p.
- [33] H.W. Leverentz. An Introduction to Luminescence of Solids, John Wiley & Sons. New York, 1950
- [34] Di Bartolo, Baldassare. Luminescence of Organic Solids. Edit Plenum Press.1978. 539-545p
- [35] Takashi Hase, Tsuyoshi Kano, et al. Phosphor Materials for Cathode-Ray Tubes. Academic Press, 1990. 271-289p
- [36] Jorge Dias de Deus et al. Introducción a la Física. 2ª edición, Edit McGraw Hill. 2001. 429-433p

- [37] S.M. Blinder. Introduction to Quantum Mechanics. Elsevier Academic Press. 2004
- [38] D.R. Vij. Luminescence of Solids. Plenum Press.1998
- [39] Ronald Gautreau, William Savin. Física Moderna, McGraw-Hill. 101p.
- [40] M. F. Al-Kuhaili, S. M. A. Durrani and E. E. Khawaja. J. Phys. D: Appl. Phys. **37** (2004) 1254-1261p