



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Síntesis, mediante la técnica de Rocío Pirolítico, y  
caracterización de películas fotoluminiscentes de óxido de  
hafnio activadas ópticamente por iones de tierras raras  
(Tb y Eu).**

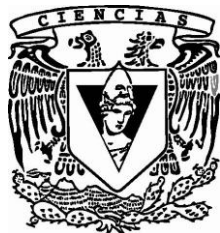
**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FISICO**

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

**JUAN CARLOS GUZMÁN OLGUÍN**



**DIRECTOR DE TESIS:  
Dr. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO  
2012**

## **TITULO:**

**“Síntesis, mediante la técnica Rocío Pirolítico, y caracterización de películas luminiscentes de óxido de hafnio activadas ópticamente por iones de tierras raras (Tb y Eu)”**

# INDICE

RESUMEN-----	XX
INTRODUCCION-----	XX
CAPITULO 1. La técnica de Rocío Pirolítico.-----	XX
CAPITULO 2. Técnicas de Caracterización.-----	XX
a).- Difracción de rayos-X	
b).- Microscopía electrónica de barrido (SEM)	
c).- EDS	
CAPITULO 3. Luminiscencia-----	XX
CAPITULO 4. Condiciones experimentales.-----	XX
CAPITULO 5. Resultados y discusión-----	XX
CONCLUSIONES-----	XX
BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS-----	XX

## RESUMEN

Mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, se depositaron películas de óxido de hafnio activadas ópticamente con europio y terbio trivalentes. Estas películas son amorfas a temperaturas de sustratos menores de 350° C, mientras que para temperaturas mayores las películas son policristalinas presentando la fase monoclinica del HfO<sub>2</sub>. La rugosidad de las películas (algunas micras de rugosidad) varía con las temperaturas de depósito; como lo muestran las micrografías obtenidas con SEM. Los resultados de los estudios de composición elemental (en función de las temperaturas de depósito y las concentraciones de los iones activadores de la luminiscencia) muestran que los materiales obtenidos tienen estequiometrías cercanas a las ideales. Se estudiaron los espectros fotoluminiscentes de esas películas como función de algunos parámetros de depósito, tales como las temperaturas de sustratos y las concentraciones de los iones activadores (Eu<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup>). Para el caso de HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, excitando con radiación de una longitud de onda de 395 nm, todos los espectros de emisión fotoluminiscente presentan bandas centradas en 578, 591, 598, 612, 653 y 703 nm, asociadas a las transiciones electrónicas propias del Eu<sup>3+</sup>. A medida que las temperaturas de sustratos se incrementan, se observa un aumento de las intensidades fotoluminiscentes. Asimismo, se observa una inhibición de la intensidad de la fotoluminiscencia a partir de determinados valores de la concentración del ion activador. En este caso, la banda principal de excitación, centrada en 395 nm, hace de este material un excelente candidato para aplicaciones en lámparas de estado sólido con emisión de luz blanca.

Para el caso de las películas de HfO<sub>2</sub>: Tb<sup>3+</sup>, las propiedades fotoluminiscentes se estudiaron también en función de las temperaturas de sustrato y las concentraciones del ion activador:

Tb. Cuando se excitan con 262 nm todos los espectros muestran bandas centradas en 488, 542, 584 y 621 nm, las cuales corresponden a las transiciones electrónicas:  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  ( $j = 3, \dots, 6$ ) características del ion de  $Tb^{3+}$ . La emisión dominante corresponde al color verde y depende de la concentración de Tb incorporado en la matriz.

## INTRODUCCION

El óxido de hafnio ( $HfO_2$ ) se ha estudiado ampliamente en años recientes ya que posee importantes características físico-químicas. Cuando se prepara en forma de películas este óxido posee índice de refracción relativamente alto (1.89); buenas estabilidades mecánica, térmica y química; estas características hacen que este material sea un candidato potencial para múltiples usos, tales como: a) aislantes eléctricos en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos debido a su constante dieléctrica alta y amplia brecha energética ( $E_g = 5.68$  eV). En forma pura (óxido de hafnio) y su aleación con silicio, (silicato de hafnio) se espera que substituyan al dióxido de silicio como aislantes en las estructuras MOS (Metal-Oxido-Semiconductor) ampliamente usadas en la microelectrónica [1]; b) películas detectoras de gases [2, 3]; c) capas de protección activas en procesos de foto-catálisis [4]; d) capas ópticas anti-reflejantes, ya que este material tiene una transmisión óptica alta (80%-98%) en la región del visible y cercano infrarrojo [5, 6]; etc. Además, este interesante óxido forma tres estructuras cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica y sus transiciones de fase se realizan a temperaturas relativamente altas, lo cual contribuye a la estabilidad antes mencionada.

Recientemente, el óxido de hafnio se ha utilizado como anfitrión o matriz de los iones de tierras raras y elementos de transición para producir luminóforos (materiales luminiscentes)

[7, 8, 9, 10]. Este óxido activado con algunos iones de tierras raras trivalentes posee notables características foto y catodoluminiscentes [11, 12].

Actualmente existen múltiples y variadas técnicas para el depósito de películas como: Depósito por haces moleculares (Electron Beam Epitaxy) [13], Erosión Catódica (Sputtering) [14], Sol-Gel [15], Depósito de Capas Atómicas (Atomic Layer Deposition) [16], Rocío Pirolítico Ultrasónico (Ultrasonic Spray Pyrolysis, (RPU)) [17], etc. Entre ellas, la técnica de RPU es adecuada para preparar películas delgadas, gruesas y polvos; es un proceso simple y económico para obtener materiales de cualquier composición, especialmente óxidos, sulfuros, seleniuros, metales, etc. Las soluciones precursoras usadas en esta técnica se obtienen a partir de sales inorgánicas y también de sales orgánicas tales como cloruros, nitratos, acetatos, acetilacetatos, etóxidos, butóxidos, etc., disueltas en agua des-ionizada, alcoholes u otros solventes orgánicos [18]. Finalmente, este proceso de depósito de películas y polvos tiene ventajas tales como: bajo costo, altas tasas de depósito, facilidad de operación y la capacidad para realizar depósitos sobre áreas grandes, además de ser escalable a niveles industriales.

Los compuestos activados con iones de tierras raras tienen bandas de absorción y de emisión que surgen de transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$ . Los materiales luminescentes eficientes se requieren en una amplia gama de usos, incluyendo las lámparas fluorescentes, pantallas de plasma, láseres, pantallas planas electro-luminiscentes, tubos de rayos catódicos, dispositivos de centelleo, proyección de imágenes en radiografías, guía de ondas superficiales, etc. [19]. Para esas aplicaciones es necesario producir materiales con alta eficiencia en los tres colores básicos: azul, verde y rojo, y aún mejor, materiales con emisión blanca. En dispositivos de estado sólido, una de las formas más prometedoras de

producir luz blanca es con el uso de diodos emisores de luz (LEDs, por sus siglas en inglés) que emitan radiación ultravioleta en el rango de 360 nm a 400 nm en combinación con luminóforos (materiales luminiscentes) que emitan en los colores verde y rojo. Esta tendencia proporciona un espectro blanco más balanceado que el tradicional conjunto de LED azul más un luminóforo amarillo y además, un control más simplificado que la combinación de LEDs individuales que emitan en azul, verde y rojo para generar luz blanca. Luego entonces, actualmente se realizan esfuerzos para desarrollar nuevos luminóforos que emitan en forma más intensa en la región roja del espectro electromagnético. Los materiales luminiscentes basados en óxidos semiconductores y aislantes son muy promisorios para estas aplicaciones, debido a los valores amplios de sus brechas de energía ( $E_g$ ) y a sus absorbancias bajas en la región visible del espectro, además de las ventajas propias de los óxidos (estabilidad química y térmica) respecto de otros compuestos como los sulfuros y oxisulfuros. Entre esos óxidos, el emisor de luz roja y verde  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ;  $\text{Tb}^{3+}$  estudiado en la presente investigación, presenta una excelente posibilidad para la obtención de luz blanca en aplicaciones con LEDs, debido a que poseen bandas de excitación centradas en 380 nm (para Tb) y 395 nm (para Eu), las cuales son cercanas con el espectro de emisión de los LEDs basados en GaN [20].

En esta investigación se presenta el comportamiento fotoluminiscente de películas de  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$  depositadas mediante Rocío Piroclítico Ultrasónico, las cuales muestran emisiones en las regiones azul-violeta, roja y verde, respectivamente. Dichas emisiones varían en intensidad a medida que lo hacen los parámetros de depósito involucrados. También se muestran las características de la morfología superficial, la composición química y la estructura cristalina de dichas películas en función de parámetros

de depósito como la temperatura de depósito y la concentración del activador de la luminiscencia.



## **CAPITULO 1. La técnica de Rocío Pirolítico.**

Esta técnica se emplea para el depósito de películas sobre un substrato caliente a partir de la pirolisis (descomposición físico-química de un material por efecto del calentamiento en ausencia de un medio oxidante) del aerosol de una solución química, el cual es generado mediante la implementación de un atomizador ultrasónico y transportado por un gas de arrastre. Las ventajas que presenta este método son su facilidad de operación, su bajo costo y la calidad del depósito que se obtiene.

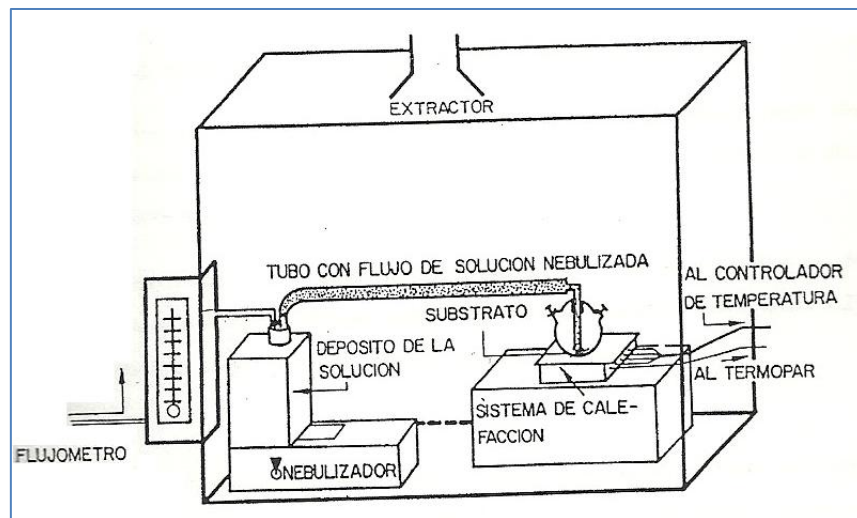
El equipo utilizado para la implementación de la técnica de rocío pirolítico es relativamente simple y económico. Éste consiste esencialmente de dos zonas independientes unidas por medio de una manguera de transporte: la cámara de atomización y la zona de depósito. El aerosol generado en la primera zona será transportado mediante un gas de arrastre hasta la segunda zona donde se llevará a cabo la reacción pirolítica sobre el substrato caliente.

La originalidad y ventaja de esta técnica radica en el proceso de atomización ultrasónica. El principio fundamental de este proceso se describe a continuación. Cuando un haz ultrasónico de alta frecuencia (100KHz – 10 MHz) se hace incidir en una interfaz gas-líquido, se origina un geiser en la superficie del líquido. La altura del geiser es proporcional a la intensidad acústica y su formación va acompañada por la generación de un aerosol, el cual resulta de las vibraciones en la superficie del líquido y la cavitación en la interfaz gas-líquido. Las propiedades de este aerosol dependerán de la naturaleza del líquido y de la frecuencia e intensidad acústica. Esta técnica fue desarrollada originalmente

por un equipo de investigación en el Centro de Investigación Nuclear de Grenoble (CENG) quienes la patentaron con el nombre de proceso pirosool en 1971.

El gas de arrastre únicamente cumple el objetivo de trasportar el aerosol que se crea en la cámara de atomización hacia la zona de depósito, inicialmente pasa a través de un flujómetro para ser controlado y medido, después es conectado a la cámara de atomización donde arrastra al aerosol hasta la zona de depósito.

En la zona de depósito se realiza el depósito sobre el sustrato, para ello es necesario un sistema de calentamiento que le permita al sustrato adquirir una gran variedad de temperaturas (100°C-600°C). En este caso se utiliza estaño fundido. Se pueden considerar varios mecanismos de depósito, dependiendo la temperatura de la superficie del sustrato. En las ilustraciones 1.1 y 1.2 se muestran el esquema del sistema de depósito y las características de los depósitos de una solución en función de la temperatura para el proceso rocío pirolítico.



**Ilustración 1.1** Esquema del sistema de depósito de películas por rocío pirolítico.

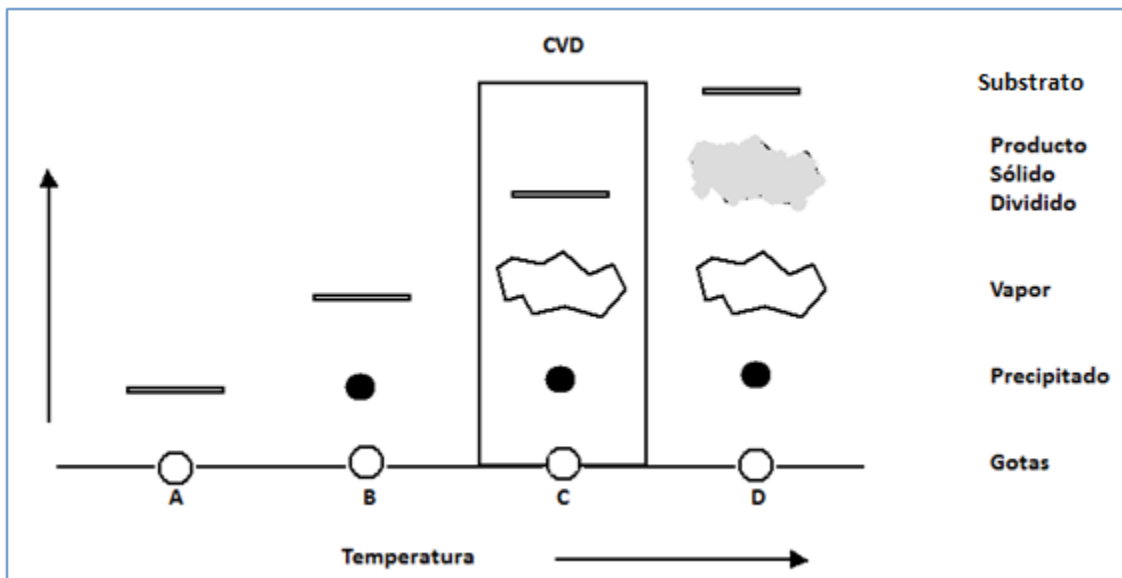


Ilustración 1.2 Esquemas de depósito para el proceso de pirosol.

- A) A bajas temperaturas, las gotas llegan al sustrato en forma líquida. El solvente en el cual se encuentra disuelto el material fuente se evapora lentamente, dando lugar a un material no bien procesado y de mala calidad.
- B) A temperaturas mayores, el solvente tiene tiempo de evaporarse parcialmente antes de alcanzar el sustrato y los precipitados impactan la superficie del sustrato en estado sólido, donde ocurre la disociación de los precursores.
- C) A temperaturas suficientemente altas, la evaporación del solvente y la sublimación de los precipitados ocurren en sucesión, conforme las gotas se aproximan al sustrato. Los vapores obtenidos se difunden hacia el sustrato donde reaccionan químicamente para obtener el compuesto final.
- D) A temperaturas demasiado altas, la reacción química se produce antes que el vapor haga contacto con el sustrato. Obteniendo sobre el sustrato un polvo fino del material procesado y no precisamente una película.

En todos los mecanismos antes descritos se obtiene un recubrimiento, pero, solo en el C se obtiene una buena adherencia y propiedades óptimas. Aunque existen métodos como el de recocido para mejorar la adherencia, las propiedades ópticas difícilmente serán muy buenas. En el mecanismo C el material se obtiene en forma de película, tiene buena adherencia y buenas propiedades ópticas. En este caso al proceso de pyrosol se clasifica como una de las múltiples técnicas CVD (Chemical Vapor Deposition). El producto de la reacción pirolítica es una película, cuyas propiedades de composición adherencia y morfología dependerán de las condiciones experimentales del depósito.

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

### **a).- Difracción de rayos-X**

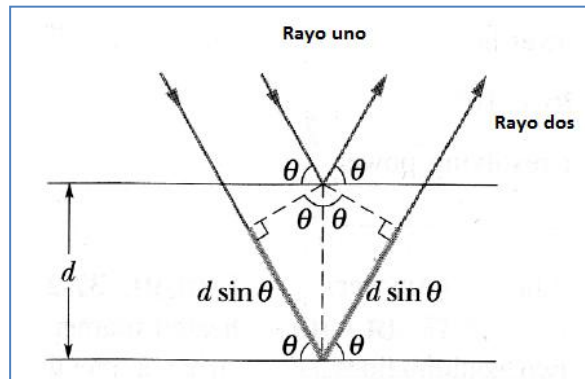
Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por W. Roentgen cuando estaba trabajando con un tubo de rayos catódicos. Descubrió que los “rayos” que se originaban en el punto donde los rayos catódicos (electrones) chocaban contra el tubo de vidrio, o contra un blanco dentro del tubo, podían pasar a través de materiales opacos a la luz y activar una pantalla fluorescente o una película fotográfica. Investigó este fenómeno extensamente y encontró que en algún grado todos los materiales eran transparentes a estos rayos y que la transparencia disminuía con forme aumentaba la densidad.

Roentgen no pudo desviar estos rayos en un campo magnético, ni pudo observar fenómenos de refracción o interferencia asociados con ondas. Dado que la teoría electromagnética clásica predice que cuando se aceleran las cargas radian ondas electromagnéticas, es natural esperar que los rayos X sean ondas electromagnéticas producidas por la aceleración de los electrones cuando son frenados por el blanco. En 1899, Haga y Wind observaron un ligero ensanchamiento de un haz de rayos X al pasar a través de unas rendijas de unas cuantas milésimas de milímetro; suponiendo que esto se debía a la difracción, estimaron la longitud de onda del orden de  $10^{-10}\text{m} = 1 \text{ \AA}$ . En 1912, Laue sugirió que dado que las longitudes de onda de los rayos X eran del mismo orden de magnitud de la separación entre los átomos de un cristal, la ordenación regular de los átomos de uno de ellos podía actuar como una rejilla tridimensional para la difracción de los rayos X. Después de esta sugerencia, Friedrich y Knipping hicieron pasar un haz colimado de rayos X a través de un cristal detrás del cual había una placa fotográfica. Además del haz central, observaron una distribución uniforme

de puntos, pudieron calcular que su haz de rayos X contenía longitudes de onda entre 0.1 Å a 0.5 Å. Este experimento confirmó dos suposiciones: 1) los rayos X son una forma de radiación electromagnética y 2) los átomos en los cristales están distribuidos uniformemente.

Una manera de analizar la difracción de los rayos X por los cristales, fue propuesta por William Lawrence Bragg en 1912. Para entender la explicación de Bragg, se puede visualizar los átomos de un cristal como colocados en varios planos, los cuales reflejan los rayos X. Esto es, el efecto de un solo plano de átomos en un rayo X es dispersado en forma que la ley de reflexión usual se cumple; ángulo de incidencia = ángulo de reflexión. El efecto de los planos de átomos paralelos al primer plano es el de producir interferencia de las ondas dispersadas del rayo X, de modo que solo los rayos reflejados a ciertos ángulos interfieren constructivamente y son observados. La condición para la interferencia constructiva es que los rayos reflejados por planos sucesivos recorran trayectorias que difieran en longitud por un número entero de longitudes de onda. Por tanto, un rayo X de longitud de onda  $\lambda$ , (ver ilustración 2.1) que golpea un par de planos paralelos a una distancia  $d$  será reflejado, con el ángulo de incidencia igual al ángulo de reflexión, si el ángulo  $\theta$  entre la dirección del rayo X y el plano satisface la condición de Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



**Ilustración2.1 Construcción Geométrica de la Ley de Bragg**

El camino del rayo reflejado del plano inferior es más largo que el camino del rayo reflejado del plano superior, por la longitud de  $2d \sin \theta$ , que debe igualar a  $n\lambda$  para que haya interferencia constructiva.

Esta relación es conocida como Ley de Bragg y se obtuvo mediante una simple construcción geométrica. La Ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red de átomos que forman el cristal. La ecuación también nos dice que existirá difracción de Bragg solamente si  $\lambda \leq 2d$ . Por eso, si se quiere estudiar la estructura cristalina de un sólido cristalino (en los cuales la separación entre los átomos ( $d$ ) es de un par de Angstroms  $10^{-10}$  m.) deben utilizarse Rayos X.

Un factor de forma se utiliza en difracción de rayos X y la cristalografía para correlacionar el tamaño de partículas con dimensiones del orden de sub-micrómetros dentro de un sólido y el ensanchamiento de un pico en un patrón de difracción. Dicha ecuación es conocida como la ecuación de Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

donde  $K$  es el factor de forma,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es el ensanchamiento de línea en la mitad de la intensidad máxima en radianes, y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

## Producción de los rayos X.

El espectro de rayos X emitido por un material sobre el cual se hace incidir un haz de electrones acelerados, se origina debido a las interacciones entre los electrones y los átomos del material. Para analizar el espectro de frecuencias de los rayos X producidos por un tubo de rayos catódicos y para estudiar los efectos de cambios en el voltaje de aceleración y en la composición del ánodo del tubo son empleados cristales con ayuda de la Ley de Bragg. La ilustración 2.2 muestra un espectro de rayos X típico, que se produce bombardeando un blanco de molibdeno con electrones.

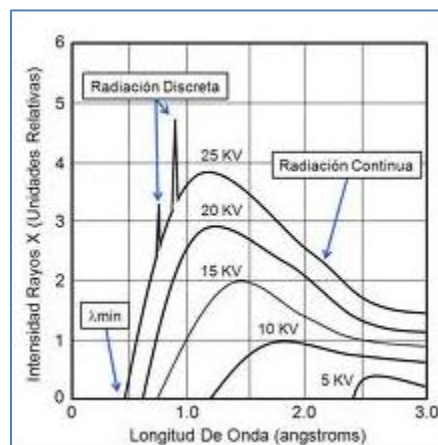


Ilustración 2.2 Espectro de Rayos X

El espectro consta de líneas estrechas, (espectro característico del material del blanco), superpuestas sobre un espectro continuo, (originado por la desaceleración experimentada por los electrones incidentes al interactuar con los fuertes campos electromagnéticos del núcleo de los átomos del material blanco), el cual tiene una línea de corte muy precisa,  $\lambda_m$ , la cual es independiente del material del blanco pero depende de la energía de los electrones proyectiles. La energía cinética de cada electrón acelerado a través de una



diferencia de potencial  $V_0$  es  $eV_0$ , ahora si un electrón cede toda su energía a un solo fotón, entonces la mínima longitud de onda del fotón vendrá dada por:

$$E_{max} = h \nu_m = \frac{hc}{\lambda_m} = eV_0$$

$$\lambda_m = \frac{1.24 \times 10^4}{V_0} \text{ A} \quad \text{relacion de Duane - Hunt}$$

Los picos agudos del espectro de rayos X fueron estudiados por Moseley en 1913. Moseley dedujo que los picos eran producidos por el mismo proceso que produce el espectro óptico de los elementos: Un fotón emitido cuando un electrón hace una transición de un nivel de energía superior a un nivel de energía inferior en un átomo. En este caso, la transición es posible cuando un electrón del haz de rayos catódicos golpea al átomo y arranca un electrón de un nivel de energía inferior en el átomo. También encontró una perfecta correlación entre las frecuencias de la línea  $K\alpha$  de los rayos X y el orden de los elementos como se determina por sus propiedades químicas. Esta regularidad en el espectro de los rayos X de los elementos ocurre porque las capas electrónicas internas involucradas en las transiciones no varía mucho de un átomo al siguiente; el único cambio que afecta los niveles de energía de esos electrones es el cambio en la carga de los núcleos.

#### **b).- Microscopía electrónica de barrido (SEM).**

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es utilizado para la observación de la morfología superficial de una muestra. El análisis consiste a grandes rasgos en coleccionar los electrones secundarios y/o retrodispersados emitidos por la superficie de la muestra cuando

esta es radiada con un fino haz de electrones, obteniendo como resultado una imagen de dos dimensiones que muestra la morfología superficial de la muestra. El MEB requiere un sistema electrónico óptico para producir un haz de electrones, una plataforma para colocar la muestra, un detector de electrones secundarios para su colectación, una unidad de visualización de imagen y un sistema para la ejecución de varias operaciones.

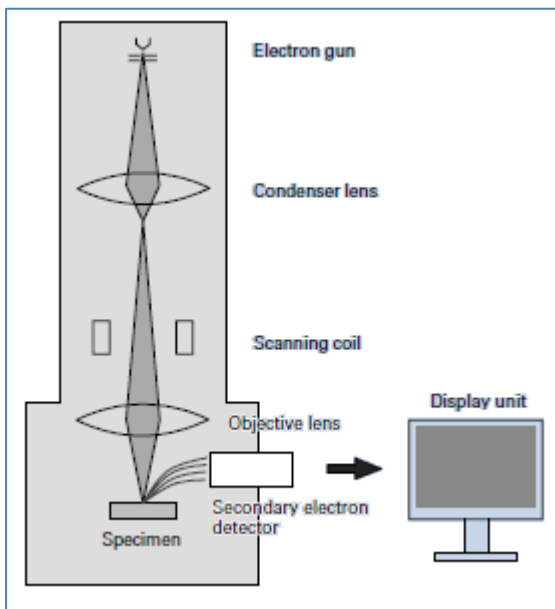


Ilustración 2.3 Construcción básica del MEB

El sistema electrónico óptico consiste de un generador de electrones, un condensador de lente y un lente objetivo para producir el fino haz de electrones, además de un explorador el cual permite barrer toda la muestra con el haz de electrones. Este sistema junto con la plataforma donde se coloca la muestra se

mantiene al vacío.

El generador de electrones produce un haz de electrones mediante la técnica conocida como emisión termoiónica, los termo electrones son emitidos desde un filamento (cátodo) hecho de un alambre delgado de tungsteno debido al calentamiento del filamento a altas temperaturas ( $2800^{\circ}\text{K}$ ). Estos termo electrones son reunidos como un haz de electrones, fluyendo dentro de la placa de metal (ánodo) mediante la aplicación de un voltaje positivo (1 a 30 kV) al ánodo. Si un hueco se hace en el centro del ánodo, el haz de electrones fluye a través de este hueco. Cuando se coloca un electrodo (llamado electrodo Wehnelt) entre el cátodo y el ánodo, y le aplicamos un voltaje negativo, es posible ajustar la corriente del haz de electrones. Entonces el haz de electrones es finamente enfocado por la acción del

electrodo Wehnelt. El punto más fino del haz es nombrado crossover y tiene aproximadamente un diámetro de 15 a 20  $\mu\text{m}$ .

Un microscopio electrónico generalmente usa lentes magnéticas. Dos etapas de lentes tiene el MEB que combinan el lente condensador y el lente objetivo, están localizadas debajo del generador de electrones (el colocar una lente bajo el generador de electrones nos permite ajustar el diámetro del haz de electrones). La lente objetivo se usa para enfoca, y determina el diámetro final del haz de electrones. La “apertura” es una placa metálica delgada con un agujero pequeño, está colocada entre las dos etapas de lentes, y permite que una parte del haz de electrones alcance el lente objetivo (esto depende de la excitación del lente condensador).

En el espacio conocido como la plataforma de la muestra, se coloca la muestra para ser analizada, esta puede realizar movimientos horizontales (X, Y), verticales (Z), inclinar la muestra (T) y rotacionales (R). Los movimientos X y Y se usan para la selección del campo de visión, mientras que el Z nos proporciona un cambio de la resolución en la imagen y profundidad de enfoque.

El detector de electrones secundarios se utiliza para detectar los electrones secundarios emitidos por la muestra. Con un centellador (substancia fluorescente) se recubre la punta del detector y un alto voltaje (10 kV) se le aplica. Los electrones secundarios provenientes de la muestra son atraídos hasta el alto voltaje generando luz cuando estos golpean el centellador. Esta luz se envía a un tubo foto-multiplicador (PMT) a través de una luz guía. Después, la luz es convertida a electrones y esos electrones son amplificados como una señal eléctrica. Un suplementario electrodo, llamado colector, se coloca antes del

centellador con el fin de ayudarlo adquiere electrones secundarios, algunos cientos de volts se aplican en el colector, mediante el cambio de este voltaje, es posible controlar el número de electrones secundarios que se quieren coleccionar.

La señal de salida amplificada se transfiere a la unidad de visualización. El visualizador está en todo momento sincronizado con el barrido del haz de electrones, variaciones de brillo en la imagen formada en la pantalla del monitor dependen del número de electrones secundarios coleccionados. Una velocidad lenta en el barrido se utiliza para la adquisición de imágenes nítidas.

El interior del sistema electrónico óptico y la cámara de la muestra tienen que mantenerse a alto vacío de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  Pa. Por lo tanto los componentes son evacuados generalmente por algún tipo de bomba.

### c).- EDS

Como se explicó anteriormente, cuando los electrones inciden dentro de una sustancia, varios electrones y ondas electromagnéticas son emitidos desde la sustancia. La ilustración 2.4 muestra un diagrama esquemático de la

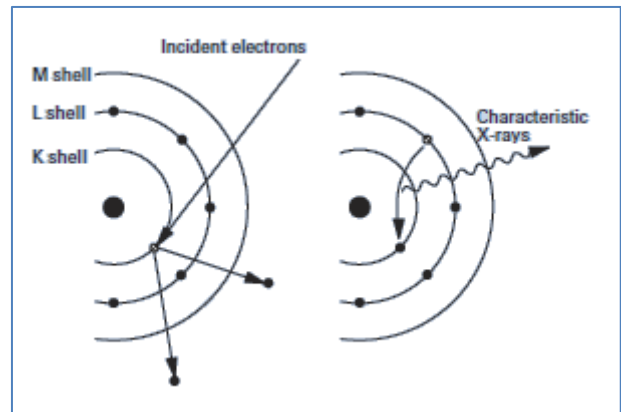


Ilustración 2.4 Generación de rayos X característicos.

generación de rayos X característicos. Cuando

electrones en orbitales interiores son emitidos desde los átomos constituyentes en la sustancia debido a la irradiación de los electrones incidentes, las vacantes generadas en los orbitales son llenadas por electrones de orbitales exteriores, y la sustancia emite rayos X

cuyas energías corresponden a la diferencia de energías entre el orbital exterior de electrones y el orbital interior de electrones. Estos rayos X son llamados “rayos X característicos”, debido a que sus energías (longitudes de onda) son características de elementos químicos individuales. Por esto son utilizados en análisis elementales. Los rayos X característicos que son emitidos por la excitación de los electrones en los orbitales K son llamados “líneas K”, de la misma manera para los orbitales L y M. Mientras el elemento sea más pesado la energía de sus rayos X característicos será más alta, así como la energía de los electrones necesaria para excitarlos. Por otra parte, cuando los electrones incidentes son desacelerados por el núcleo atómico, diferentes rayos X son emitidos, los cuales son llamados “rayos X continuos”.

El Espectrómetro de Dispersión de Energía de rayos X (EDS) se usa para analizar el espectro de los rayos X característicos midiendo la energía de los rayos X. Como lo muestra la ilustración 2.5, cuando los rayos X emitidos por la muestra ingresan en el detector semiconductor, los pares electrón-hueco son generados cuyas cantidades corresponden a la energía de los rayos X.

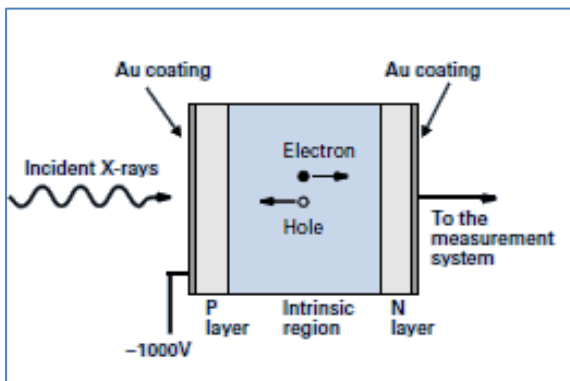


Ilustración 2.5 Construcción del detector semiconductor EDS

Midiendo estas cantidades (corriente eléctrica) podemos obtener el valor de la energía de los rayos X. El detector es enfriado por Nitrógeno líquido para reducir el ruido eléctrico. Las ventajas del EDS es

que los rayos X de un ancho rango de elementos químicos (desde el Boro hasta Uranio) son

analizados simultáneamente. El análisis químico por elementos que se realiza en este sistema puede ser cualitativo o cuantitativo. En el modo cualitativo, sólo se identifican los elementos presentes en la muestra irradiada con el haz de electrones. Debido a que la intensidad de los rayos X característicos es proporcional a la concentración del elemento correspondiente es posible hacer un análisis cuantitativo, en éste se compara el espectro de energía obtenido con una muestra patrón con el espectro de energía obtenido de la muestra prueba, analizada bajo las mismas condiciones experimentales con las que se analizó la muestra patrón.

## CAPITULO 3. Luminiscencia

La luz está constituida de partículas llamadas fotones, un fotón es una unidad de energía cuántica de valor  $h\nu$ . La emisión de la luz ocurre en un material cuando éste es energizado mediante una fuente. Si la fuente es calor proveniente del material mismo, la radiación emitida es llamada luz térmica. Si la fuente es externa al material, la radiación emitida es llamada luminiscencia. La luminiscencia puede obtenerse mediante distintos tipos de energía, es decir que dependiendo de la fuente de excitación se puede clasificar, algunos tipos son: la catodoluminiscencia que se genera mediante el uso de un haz de electrones, la quimioluminiscencia mediante reacciones químicas, la mecanoluminiscencia que resulta de cualquier acción mecánica sobre un sólido, la fotoluminiscencia se genera utilizando radiación electromagnética (por ejemplo, ultravioleta).

Un material luminiscente sólo emite radiación cuando la energía de excitación es absorbida. Este proceso de absorción se muestra en los espectros de absorción óptica; son gráficos que relacionan la absorción con un rango de longitudes de onda y nos indican la longitud de onda con la cual se excita el ion de TR y la matriz que lo contiene. Ver ilustración 3.1.

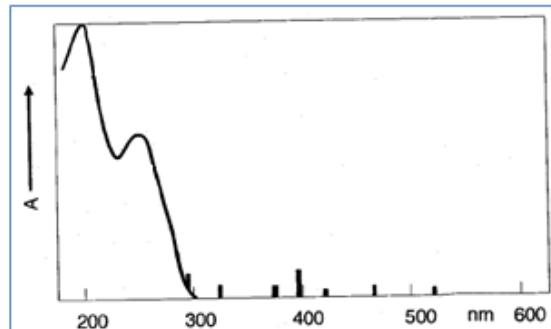


Ilustración 3.1 Esquema de un espectro de absorción

Las bandas que contiene el espectro de absorción son de distintas formas (anchas, estrechas y de distintas intensidades), y este hecho puede ser explicado usando el diagrama de coordenada configuracional. Dicho diagrama muestra las curvas de la energía potencial del centro de absorción como función de una coordenada configuracional (la cual describe uno de los modos vibracionales del centro involucrado). El diagrama para este modo se reduce a graficar la energía E contra R la distancia entre el ion y sus alrededores con los que se encuentra ligado. Ver ilustración 3.2.

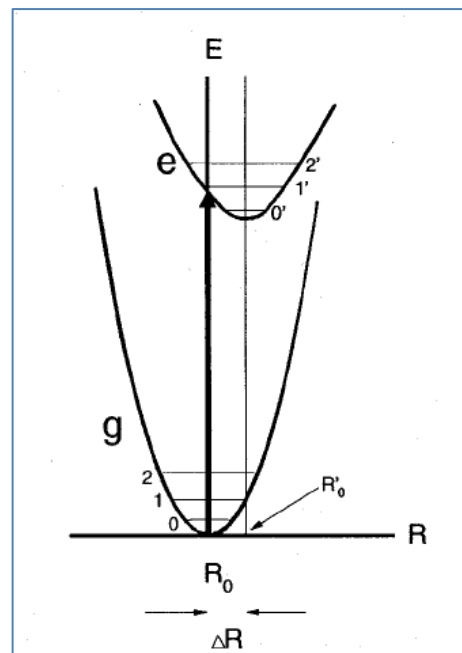


Ilustración 3.2 Diagrama configuracional coordenado

La forma parabólica que se observa en las curvas se debe a que se considera que el movimiento vibracional es armónico, es decir la fuerza restauradora es proporcional al desplazamiento  $F = -k (R-R_0)$ . Lo que nos lleva a decir que a este tipo de fuerza le corresponde una energía potencial cuya dependencia de R es parabólica:  $E=1/2k(R-R_0)^2$ . El mínimo en  $R_0$  corresponde a la distancia de equilibrio en el estado más bajo. La solución a este problema nos da los niveles de energía del oscilador armónico  $E_n=(n+1/2)h\nu$ , donde  $n = 0, 1, 2, \dots$  y  $\nu$  es la frecuencia del oscilador. En nuestro caso, en el estado base  $n=0$ , tenemos la probabilidad más alta de encontrar al sistema que es en  $R_0$ . Lo mencionado anteriormente para el estado base es consistente con los otros estados excitados, en el diagrama E-R éstos también son parábolas, pero con diferentes valores en las distancias de equilibrio  $R_0'$  y la constante de fuerza  $k'$ . Estas diferencias se deben a que en los estados excitados el enlace químico es diferente al del estado base.



Debido a la cesión de energía por el centro luminiscente, la energía emitida siempre es menor a la energía absorbida, por lo tanto en un proceso fotoluminiscente la longitud de onda de la luz emitida por el material es mayor a la de la luz utilizada como fuente de excitación. A esta diferencia de energía se le conoce como corrimiento de Stokes, nos proporciona información acerca de la interacción del centro luminiscente y los vecinos.

Con ayuda de la ilustración 3.2 el fenómeno de luminiscencia se puede explicar de la siguiente manera: La absorción ocurre en una banda óptica ancha (del estado g-e) y lleva al “centro” a un nivel vibracional del estado excitado ( $1'$ ). En la emisión el “centro” regresa primero al más bajo nivel vibracional del estado excitado ( $0'$ ), cediendo el exceso de energía a sus alrededores. A esta etapa se conoce como relajación. Después bajo la emisión de radiación el “centro” regresa a un alto nivel vibracional del estado base ( $1$ ) espontáneamente desde el nivel vibracional más bajo del estado excitado, para volver a experimentar una etapa de relajación que lo llevara al nivel vibracional más bajo del estado base. A continuación se mencionan los procesos físicos que juegan un papel importante en el fenómeno de luminiscencia:

-Absorción: puede tomar lugar en el activador, en otro ion, o en la matriz. Altas energías de excitación siempre excitarán la red huésped (matriz), en el caso de la fotoluminiscencia, la excitación directa del activador es posible únicamente con radiación ultravioleta y/o visible. Las diferencias en las propiedades espectrales de absorción de cada material dependen del activador y de la matriz en la que este se encuentre; en general podemos decir que se deben a dos factores: Covalencia: la capacidad de formar un enlace entre dos átomos compartiendo electrones, la cual aumenta o disminuye dependiendo la concentración de iones activadores y la interacción que se pueda dar entre sus electrones y la matriz. Campo

cristalino: es el campo eléctrico que sienten los iones activadores debido a la interacción con la matriz en la que se encuentren, obviamente este campo también depende del tipo de iones que se encuentren en la matriz.

-Emisión desde el activador.

-Regreso al estado base sin emisión de radiación: Este proceso de retorno hacia el estado base sin la emisión de radiación fundamentalmente trata de una superposición o deformación de niveles de energía (tipo escalera) mediante variaciones de la temperatura, para no emitir sino acumular energía para más tarde emitirla y obtener una eficiencia luminiscente mayor.

-Transferencia de Energía entre los centros luminiscentes:

Algunos de los iones activadores de la luminiscencia son los de tierras raras (TR) y los iones de transición. A continuación se presenta información sobre las tierras raras (TR).

### **Iones de Tierras Raras**

Los iones de tierras raras (TR) se caracterizan por tener incompleto el orbital 4f. Este orbital se encuentra dentro del ion y está rodeado por los orbitales  $5s^2$  y  $5p^6$ , los cuales se encuentran completamente llenos. Por tanto la influencia de la matriz en las transiciones ópticas dentro de la configuración  $4f^n$  es pequeña (no despreciable). En el siguiente esquema se muestran los niveles de energía de la configuración  $4f^n$  de los iones trivalentes ó lantánidos. Este es el llamado diagrama de Diecke.

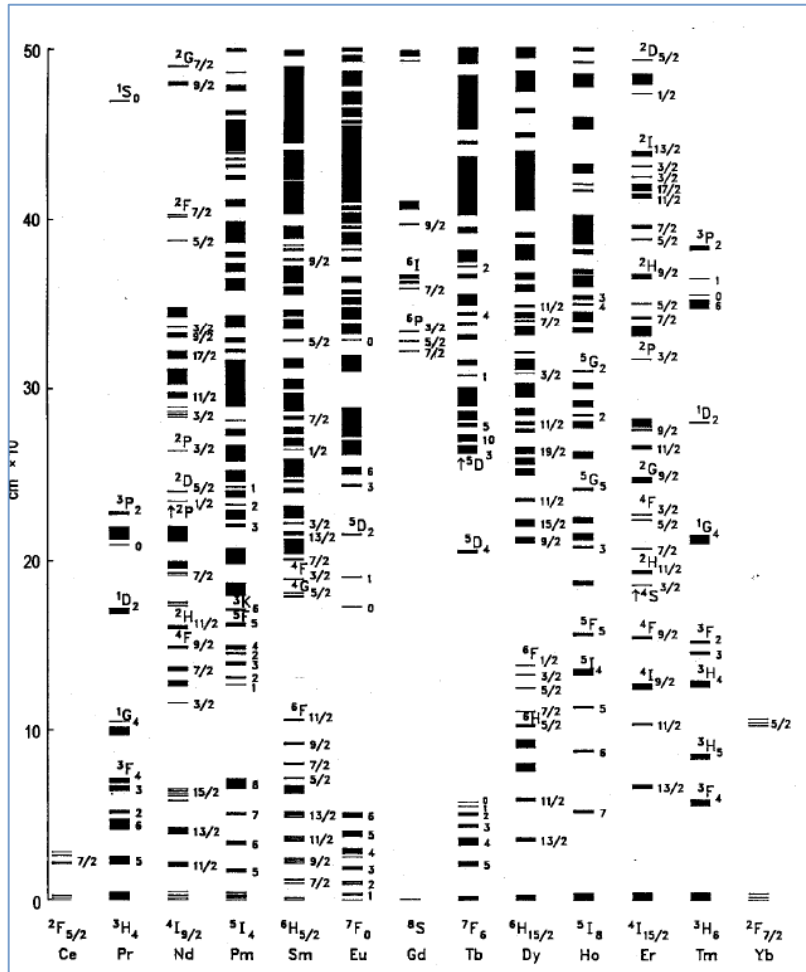


Ilustración 3.3 Niveles de energía de tierras raras.

Las transiciones de absorción óptica están fuertemente prohibidas por las reglas de selección de paridad. Hablando de una manera general el color de los óxidos de  $\text{TR}^{+2\delta+3}$  es muy cercano al blanco. Las transiciones ópticas permitidas de los iones de las TR son dos; transferencia de carga ( $4f^n \rightarrow 4f^{n+1}$ ) y la transición ( $4f^n \rightarrow 5d$ ), ambas son permitidas, tienen  $\Delta R \neq 0$  y aparecen en el espectro como bandas de absorción anchas. Las transiciones de transferencia de carga se encuentran para iones de TR que desean ser reducidos y las transiciones  $4f^n \rightarrow 5d$  transiciones para iones que desean ser oxidados.

En átomos multi-electrónicos existe un acoplamiento electrostático entre los espines para dar un momento angular de espín total  $S$ , otro acoplamiento electrostático entre los diferentes orbitales para formar un momento angular orbital total  $L$  y un acoplamiento vía interacciones magnéticas de estos momentos de espín y angular totales para dar un momento total  $J$ . El acoplamiento Russell-Saunders indica que para orbitales llenos  $L=S=J=0$ . Los niveles de energía se ordenan según las reglas de Hund las cuales son:

1. El término con máxima multiplicidad ocupa el mínimo de energía.
2. Para una multiplicidad dada, el término con el máximo  $L$  tiene la mínima energía.
3. Para átomos, con capas llenas a menos de la mitad, el nivel con la mínima  $J$  es el mínimo de energía.

Los símbolos espectroscópicos son una descripción abreviada de la energía, momento angular y multiplicidad del espín de un átomo en un estado particular. En la parte superior izquierda del símbolo del estado se indica la multiplicidad  $2S+1$  y en la parte inferior derecha el valor del número cuántico  $J=S+L$ , el cual debe cumplir la regla de selección del espín ( $\Delta J=\pm 1$ ) para transiciones permitidas. Esta simbología se utiliza para representar las transiciones que ocurren en el material luminiscente.

Donde  $S$  y  $L$  toman los valores de las distintas combinaciones de las sumas  $S=\sum_i^i s_i$  con  $s_i=\pm 1/2$  y  $L=\sum_i^i l_i$   $l_i=0,1,2,\dots,n-1$  y  $i$ = número de electrones en la subcapa semi-llena.

## CAPITULO 4. Condiciones experimentales.

La técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU) consiste principalmente en formar, mediante ultrasonido, un aerosol a partir de una solución precursora y trasportarlo mediante un gas de arrastre hasta un sustrato –previamente calentado hasta una determinada temperatura- donde se realiza una reacción pirolítica con lo cual se obtiene un depósito sólido en forma de película sobre dicho sustrato (generalmente vidrio). Los reactivos utilizados para los depósitos de las películas de  $\text{HfO}_2: \text{Eu}^{3+}$  son:  $\text{HfCl}_4$  (alfa Aesar) 99 % de pureza y  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich Chemical Co.) 99.99% de pureza. Para las películas de  $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ , se usa  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich Chemical Co.) 99.99% de pureza como fuente de Tb.

La solución precursora se prepara a partir de  $\text{HfCl}_4$  disuelto en agua desionizada a una molaridad de 0.05M. Las concentraciones del ion activador ( $C_{\text{Eu}}$ ) o dopante ( $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) fueron 0, 5, 10, 15 y 20 en porcentajes atómicos, con respecto al contenido de  $\text{HfCl}_4$ . Y para el caso del dopaje con Tb ( $C_{\text{Tb}}$ ) tomó los valores: 0, 2, 5, 10, 20 y 40 en porcentaje atómico.

Los sustratos fueron piezas de vidrio Corning 7059 (1cm X 1.5 cm). Las temperaturas de depósito ( $T_s$ ) variaron entre 300 °C y 600° C en pasos de 50° C (para películas dopadas con Eu) y entre 300 y 550 °C para aquellas activadas con Tb. El tiempo de depósito fue de 15 minutos (para películas activadas con Eu) y 5 minutos para aquellas Activadas con Tb. El flujo de gas de arrastre (aire seco filtrado) fue 10 litros por minuto. Los espesores de las películas fueron, en promedio, de 30 micrómetros (para películas con Eu) y 10 micrómetros (para aquellas con Tb), medidos con un perfilómetro Sloan Dektak IIA.

La fotoluminiscencia (FL, espectros de excitación y emisión) fue medida mediante un espectrofluorímetro SPEX Fluoro-Max-P. La estructura cristalina se determinó con difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) en un difractor marca SIEMENS D-5000 ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\text{CuK}_\alpha$ ). La composición química fue medida mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés) instalada en un microscopio electrónico de barrido marca Cambridge-Leica modelo Stereoscan 440 con un detector de rayos X Pentatet Oxford modelo XPI-138-10 equipado con una ventana de Berilio. Las imágenes de la morfología superficial de las películas depositadas se obtuvieron por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) mediante el microscopio antes mencionado.

## CAPITULO 5. Resultados y discusión

### 5.1 Películas de HfO<sub>2</sub>: Eu

La ilustración 5.1 muestra los resultados de XRD (Difracción de Rayos X) efectuados sobre las películas de HfO<sub>2</sub> depositadas a temperaturas de sustratos de 300, 350, 400, 500 y 600 °C. Las películas depositadas a 300 y 350 °C tienen cristalinidad pobre de modo que pueden considerarse como amorfas o nanocrystalinas; para temperaturas mayores, las películas muestran bandas o picos que corresponden a la fase monoclinica del óxido de hafnio policristalino (con referencia a la tarjeta JCPDS 431017).

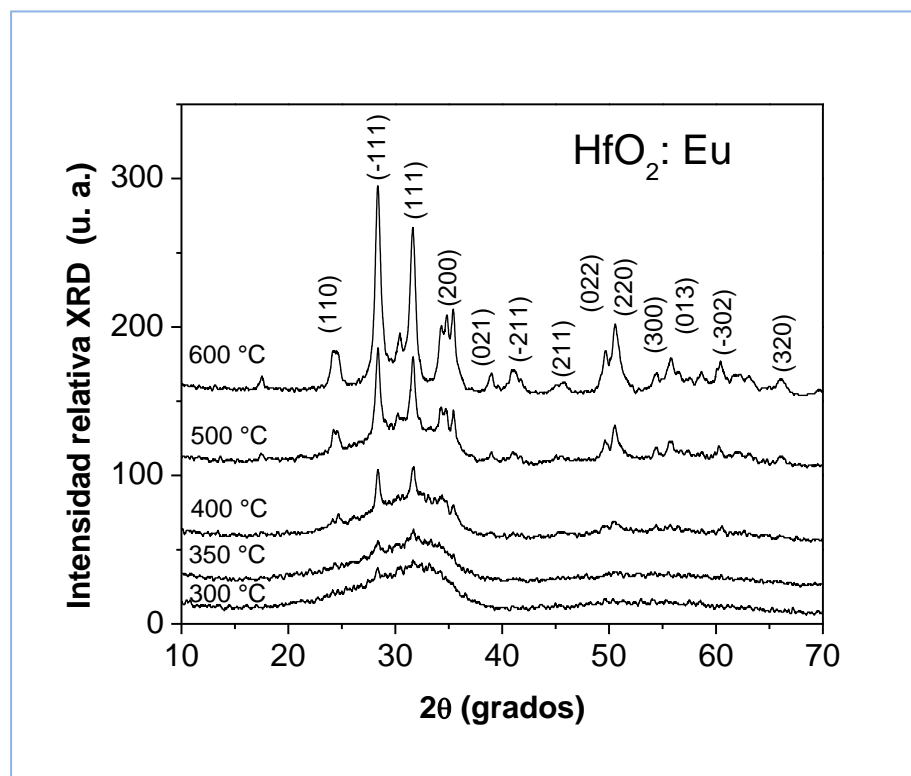


Ilustración 5.1 . Difractogramas de XRD para películas de HfO<sub>2</sub> depositadas a temperaturas de sustratos de 300, 350, 400, 500 y 600 °C.

La presencia de picos de difracción más intensos, a medida que se incrementa la temperatura de depósito, podría indicar un incremento en el tamaño de los cristalitas constituyentes de las películas. También es posible apreciar que el pico más intenso corresponde a la orientación (-111) situado aproximadamente en  $2\theta = 28^\circ$ .

Mediante la aplicación de la fórmula de Scherrer [21], se estimó el tamaño de los cristalitas constituyentes del material depositado, para este fin se consideró el pico más intenso con la orientación (-111) de la película depositada a 600 °C. El tamaño de los cristalitas resultó ser de 20 nm.

Los resultados de las mediciones de la composición elemental de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  efectuadas por EDS, se presentan en las tablas 1 y 2. La tabla 1 resume los porcentajes atómicos relativos de oxígeno, hafnio, europio y cloro contenidos en las películas, como función de la concentración del activador de la luminiscencia (Eu), en las soluciones de partida, para muestras depositadas a 600 °C. En este caso, es posible observar que el contenido relativo de oxígeno prácticamente se mantiene constante; el contenido de hafnio disminuye y los contenidos de europio y cloro claramente aumentan, lo que parece natural al aumentar el contenido de  $\text{EuCl}_3$  en las soluciones iniciales. Este hecho podría indicar que los iones de Eu substituyen a los iones de Hf en la red del  $\text{HfO}_2$  y los de Cl podrían situarse en lugares propios de iones de oxígeno cercanos a los iones de Eu. El proceso de compensación de carga, para mantener la neutralidad eléctrica de las moléculas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}$ , requiere de un mecanismo de substitución, que debe estudiarse y que está más allá de los alcances de la presente investigación.



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

**Tabla I. Porcentajes atómicos de Oxígeno, Hafnio, Europio y Cloro presentes en películas de HfO<sub>2</sub>: Eu, medidos por EDS, depositadas con diferentes concentraciones de Eu ( $C_{Eu}$ ) en la solución inicial. En este caso,  $T_s = 600$  °C.**

La tabla 2 muestra resultados similares a aquellos presentados en la tabla anterior, pero ahora como función de las temperaturas de sustrato, manteniendo constante la concentración del activador ( $EuCl_3$ , 10 at %) en las soluciones de partida. Aquí se observa que el contenido relativo de oxígeno también se mantiene prácticamente constante y el de hafnio aumenta, mientras que los contenidos relativos de europio y cloro disminuyen a medida que las temperaturas de sustrato se incrementan. Con el aumento de las temperaturas de sustrato, existe una mayor energía térmica superficial lo que propicia una mejor cristalización del material depositado (como lo corroboran los resultados de difracción de rayos-X) y esto impide la incorporación de europio y cloro en las mismas proporciones que a temperaturas menores; ya que para mayores temperaturas de sustrato

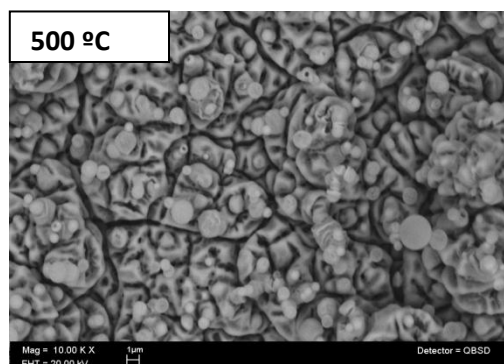
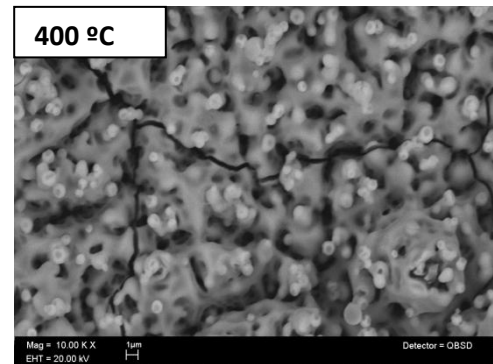
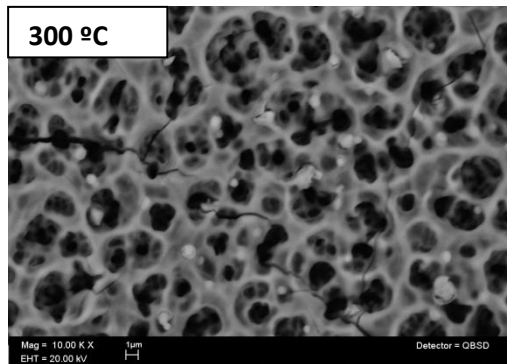
se facilita una mayor disociación y evaporación de especies relacionadas con las moléculas de  $\text{EuCl}_3$ .

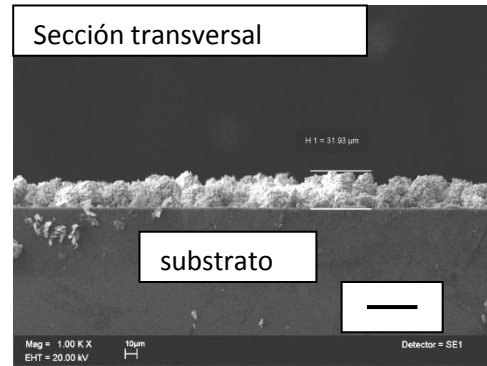
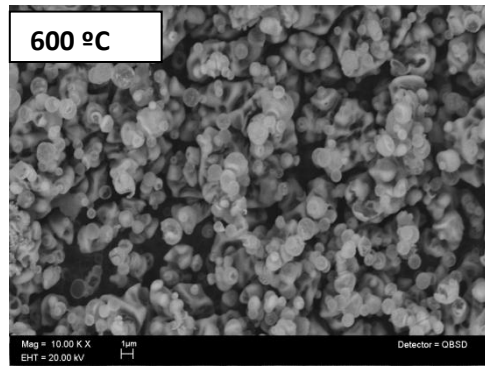
Ts (°C)	Oxígeno	Hafnio	Europio	Cloro
300	68.9	23.5	3.4	5.7
350	68.3	23.7	3.0	5.0
400	68.0	25.0	2.7	4.3
450	67.7	26.0	2.3	4.0
500	67.8	26.5	1.9	3.8
550	67.6	27.2	1.8	3.4
600	67.3	27.6	1.8	3.3

**Tabla 2. Porcentajes atómicos de Oxígeno, Hafnio, Europio y Cloro presentes en películas de  $\text{HfO}_2$ : Eu, medidos por EDS, depositadas a diferentes temperaturas de substratos. En este caso,  $\text{CEu} = 10 \text{ at } \%$ .**

Lo anterior explica también la disminución de las cantidades de Eu incorporadas en el material final, respecto de las cantidades del mismo incorporadas en las soluciones de partida. Por ejemplo, si en la solución inicial se introdujo un 10 at % de  $\text{EuCl}_3$ , en el material ya procesado el contenido de Eu es sólo del 1.8 at %, como puede verse en las tablas antes descritas.

La ilustración 5.2 presenta las micrografías de la morfología superficial de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}(10 \text{ at } \%)$ , obtenidas por SEM. Se presentan imágenes de muestras depositadas a 300, 400, 500 y 600 °C, además de una vista en sección transversal de la muestra depositada a 600 °C. Aquí es posible observar superficies rugosas y continuas. En términos generales, se observa que la morfología de las películas depende de las temperaturas de substrato. Las películas depositadas a 300 °C presentan superficies rugosas, porosas y con la presencia de grietas; presumiblemente, en este caso, la energía térmica del substrato no es suficiente para procesar completamente al material y formar superficies cerradas y compactas. Además, de acuerdo con los resultados de XRD, en este caso el material depositado es no-cristalino. Las películas depositadas a 400 °C presentan superficies con menos poros y aparentemente más compactas con la aparición de algunas partículas de forma esférica, aunque aún aparecen algunas grietas.



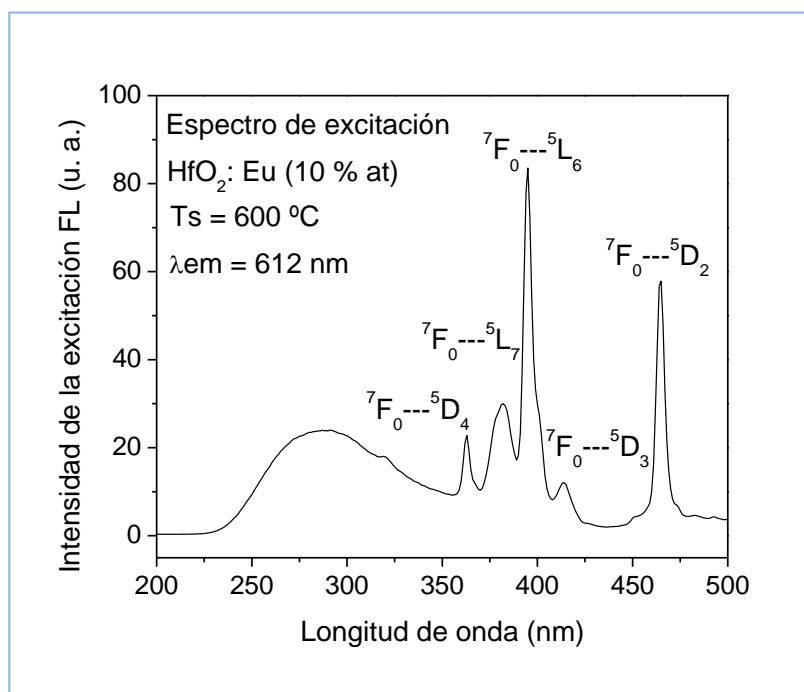


**Ilustración 5.2. Micrografías obtenidas por SEM, sobre la morfología superficial de películas de HfO<sub>2</sub>: Eu (10 at %) depositadas a temperaturas de sustratos de 300, 400, 500 y 600 °C. Además, se presenta una micrografía de la sección transversal de la película depositada a 600 °C; en este caso, la barra negra mostrada en la imagen representa aproximadamente 30 µm.**

A medida que se incrementa la temperatura hasta 500 °C se observan superficies más cerradas, con una mayor cobertura del sustrato y con partículas esféricas de mayor tamaño. Probablemente, esas características se obtengan debido a que a mayores temperaturas de sustrato las especies precursoras adquieran una mayor energía cinética superficial lo que permite una más completa reacción pirolítica y una mayor cristalización. Las superficies de las muestras depositadas a 600 °C presentan una morfología superficial formada por una gran cantidad de partículas esferoides crecidas en forma de racimos y sin lograr una completa cobertura del sustrato. Es característico de los materiales crecidos por la técnica de RPU (cuando se usan precursores inorgánicos y agua como solvente) que a temperaturas de sustrato del orden de 600 °C y mayores la reacción pirolítica (evaporación de los solventes y formación del óxido) se realiza en la fase de vapor en las proximidades del sustrato dando origen a materiales en forma de polvos más que a películas.

Estos polvos caen ya procesados sobre el sustrato y en general tienen poca adherencia a él. Lo anteriormente referido es válido sólo si las gotitas del aerosol son todas del mismo tamaño, pero como en la realidad se tiene que el aerosol está formado por una gran cantidad de tamaños de gotas, el proceso antes referido (formación de polvos) se realiza sólo en forma parcial. De esta manera, en las muestras preparadas a 600 °C se observan zonas del sustrato sin cubrir aunque el material tiene aún regular adherencia al sustrato. Finalmente, se muestra una imagen de la sección transversal de la película depositada a 600 °C, donde es posible observar un crecimiento nodular más que columnar y además se corrobora que el espesor de la misma (aproximadamente 30 µm) coincide razonablemente con el valor medido por Perfilometría. Se nota también, que la película es prácticamente uniforme en su espesor. Como pudo observarse de las micrografías de las películas depositadas a varias temperaturas de sustrato, en todos los casos se tienen morfologías con una gran área superficial lo cual es muy ventajoso para algunas aplicaciones.

En la ilustración 5.3 se presenta el espectro de excitación para películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  (10 at % en la solución inicial) depositadas a una temperatura de sustrato de 600 °C. Este espectro fue tomado fijando la longitud de onda de emisión en 612 nm que corresponde a la banda con máxima intensidad (emisión roja) en el espectro de emisión.

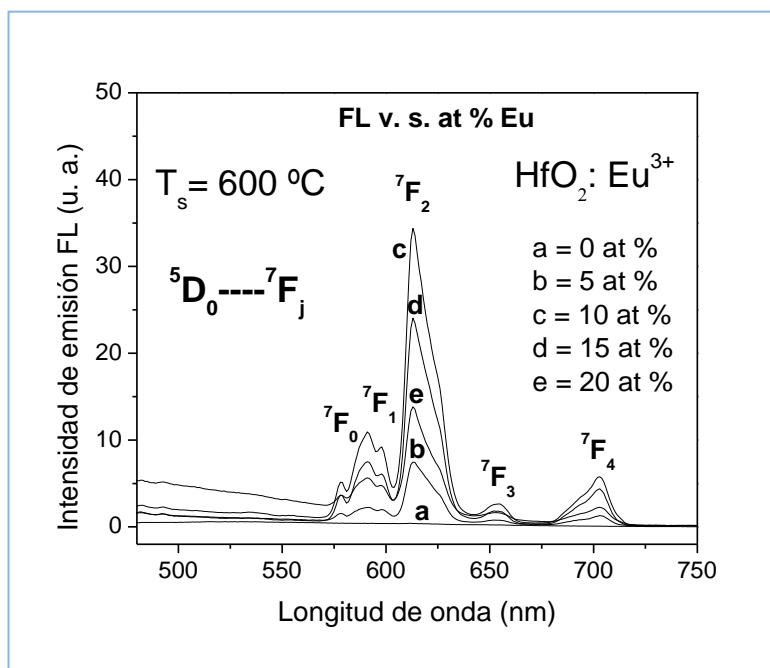


**Ilustración 5.3.** Espectro de excitación para una película de HfO<sub>2</sub>: Eu (10 at %). La temperatura de sustrato fue de 600 °C y la longitud de onda de emisión se fijó en 612 nm.

El espectro de excitación es la “huella digital” de las características de absorción que corresponden a las transiciones  $4F^n \rightarrow 4F^n$  de los iones de europio. En este caso, se observan seis bandas centradas en 288 nm, 363 nm, 382 nm, 395 nm, 414 nm y 465 nm; las últimas cinco bandas corresponden a las transiciones electrónicas de absorción  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente. La banda ancha centrada en 288 nm podría estar asociada con algún tipo de absorción de la matriz o anfitrión ( $\text{HfO}_2$ ). Esta energía de excitación deberá ser necesariamente liberada mediante transiciones radiativas, las cuales no se observan en los espectros de emisión (ilustración 5.4 y 5.5), además de las emisiones típicas de los iones de Eu. Esto indica que se está llevando a cabo una transferencia de energía (energía de excitación absorbida por el  $\text{HfO}_2$ ) desde el material anfitrión hacia los iones de Eu, los que la liberan emitiendo fotones, lo

cual contribuye a mejorar las intensidades de las emisiones características de los iones del europio trivalente. El pico más intenso en el espectro de excitación ocurre a 395 nm y radiación con esta longitud de onda es seleccionada para excitar, en este caso, al material depositado.

En la ilustración 5.4 se muestran los espectros de FL en función de la longitud de onda, de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  realizando variaciones en las concentraciones del activador de la luminiscencia ( $C_{\text{Eu}}$ ).



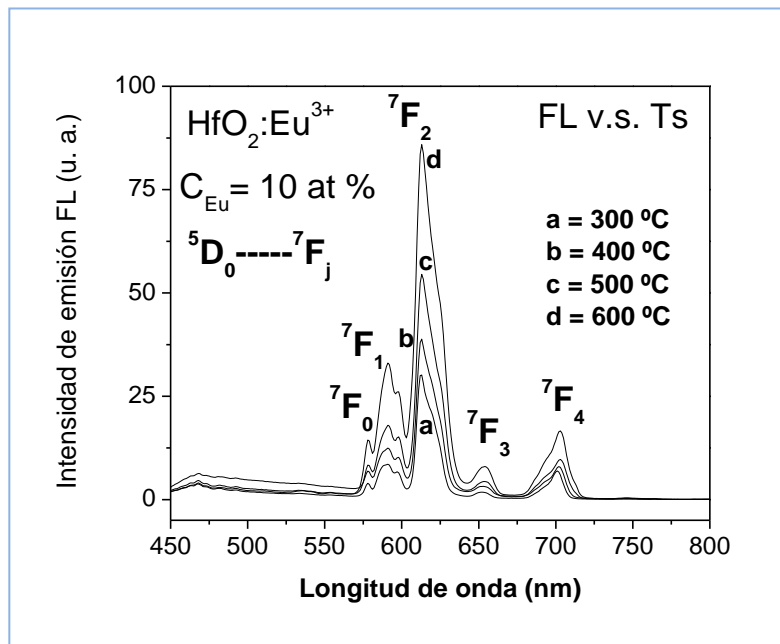
**Ilustración 5.4.** Espectros de emisión FL de películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}$  en función de la longitud de onda con variaciones en la concentración de los iones activadores de la luminiscencia. Las películas fueron depositadas a  $600\text{ °C}$  y la longitud de onda de la radiación excitante fue  $395\text{ nm}$ .

En este caso, la temperatura de substratos fue 600 °C y la longitud de onda de excitación fue 395 nm. Estos espectros exhiben una fuerte emisión roja al excitarlos con radiación ultravioleta. La emisión desde el nivel  $^5D_0$  de los iones de  $Eu^{3+}$  muestra picos centrados en 578, 591, 598, 612, 653 y 703 nm, los cuales son asignados a las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , respectivamente. Puede observarse que a medida que se incrementa la concentración del ion activador la intensidad FL también lo hace hasta alcanzar un valor óptimo, 10 at % de  $EuCl_3$  en la solución inicial (1.8 at % medido por EDS); a partir de este punto se observa una inhibición de la intensidad de la FL debido a un exceso de los activadores de la luminiscencia ( $Eu^{3+}$ ), este efecto es conocido como “concentration quenching”. Cuando se incorpora, en la matriz de  $HfO_2$ , una cierta cantidad de iones de  $Eu^{3+}$ , se observa una determinada intensidad de la emisión, a medida que se incrementa el número de activadores la intensidad de la emisión aumenta. Pero existe un límite para la incorporación de dichos activadores ya que cuando superan cierta cantidad de ellos están tan cercanos unos de otros que se realiza una transferencia múltiple de la energía de excitación, la cual en conjunto puede perderse en un sumidero de energía o defecto estructural de la matriz y disiparse en forma no radiativa, en forma de fonones, en vez de fotones, lo que provoca que la intensidad de la FL disminuya para concentraciones altas de  $Eu^{3+}$  [22].

En la ilustración 5.5 se presentan los espectros de FL en función de la longitud de onda, de las películas de  $HfO_2:Eu^{3+}$  con variaciones en los valores de las temperaturas de substratos. En este caso, la concentración del activador de la luminiscencia fue de 10 at % de  $EuCl_3$  en la solución inicial (1.8 at % de Eu, medido por EDS) y la longitud de onda de excitación fue de 395 nm. Nuevamente los espectros de FL presentan picos centrados en 578, 591,



598, 612, 653 y 703 nm, los cuales son asignados a las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente.



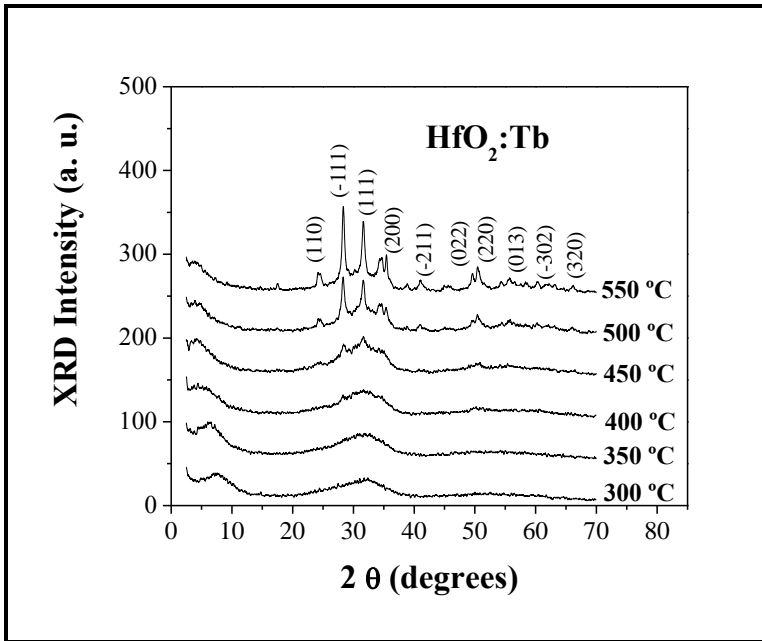
**Ilustración 5.5** Espectros de emisión FL de películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}$  (10 at %) para diferentes temperaturas de sustratos. La longitud de onda de la radiación excitante fue 395 nm.

Aquí se observa que la intensidad de la emisión FL se incrementa a medida que lo hace la temperatura de sustratos. Como se observó, a partir de los resultados de XRD, a medida que aumenta la temperatura de sustratos se logra una mejor cristalización del material depositado y con esto una mejor distribución de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  que logran incorporarse a la red de la matriz, de forma tal que están suficientemente separados para impedir la transferencia de energía de excitación y por ende la disminución de la intensidad FL. Esto se observa por lo menos para la máxima temperatura de sustratos empleada (600 °C). Si hipotéticamente se aumentara aún más la temperatura de sustratos (lo que en el caso de la presente investigación es técnicamente imposible ya que los sustratos de vidrio tienden a

reblandecerse (y contaminar) para temperaturas alrededor de 650 °C y además se obtendría más un polvo que una película) probablemente se observara una inhibición de la FL debido a la formación de cúmulos cristalinos de los iones de Eu que debido a su cercanía realizarían transferencias de energía, la cual se disiparía eventualmente en un sumidero de energía (energy sink) en forma de fonones y no de fotones.

### **5.1 Películas de HfO<sub>2</sub>: Tb**

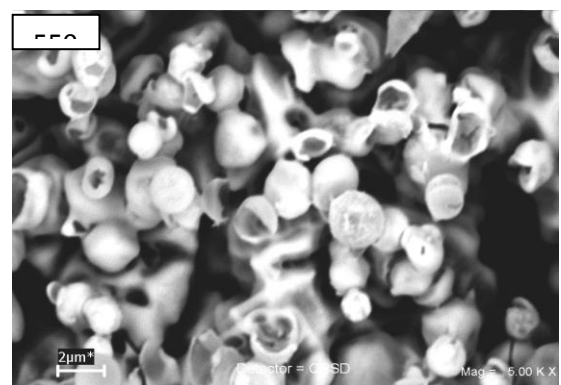
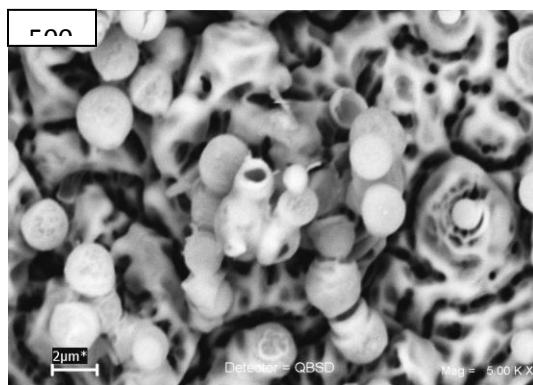
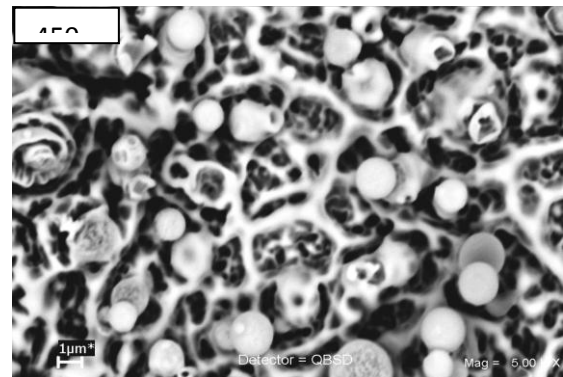
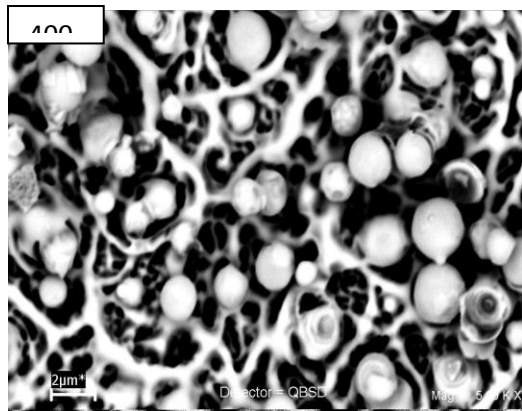
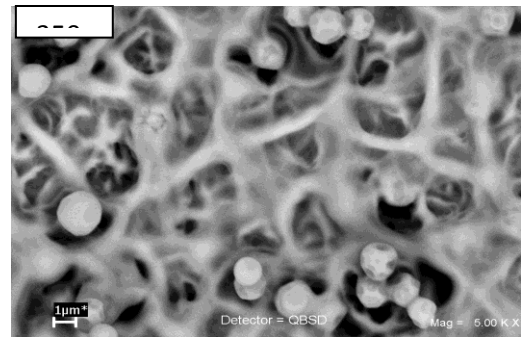
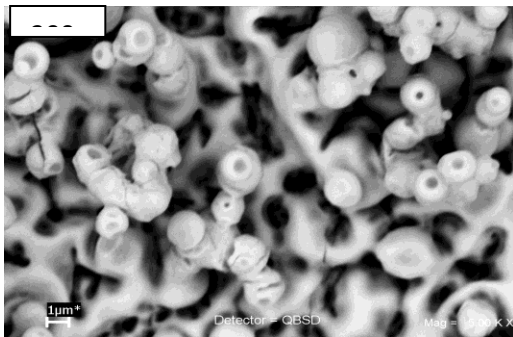
Los espesores de las películas de HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> fueron en promedio de 10 μm. Los resultados de las mediciones de XRD para las películas de HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> (5 %) en función de las temperaturas de substrato se muestran en la ilustración 5.6. Para temperaturas de substrato menores a 450 °C la estructura de las películas es no- cristalina ó amorfa. Para temperaturas mayores aparecen picos asociados a la estructura monoclinica del óxido de Hafnio. En este caso, los difractogramas muestran reflexiones centradas en 24.57, 28.34, 31.649, 34.318, 34.661 and 35.435 grados, las cuales corresponden a los planos de difracción: (1 1 0), (-1 1 1), (1 1 1), (0 0 2), (0 2 0) and (2 0 0), respectivamente. La reflexión de mayor intensidad es la (-1 1 1), estos datos coinciden con los de la tarjeta JCPDS 43-1017.

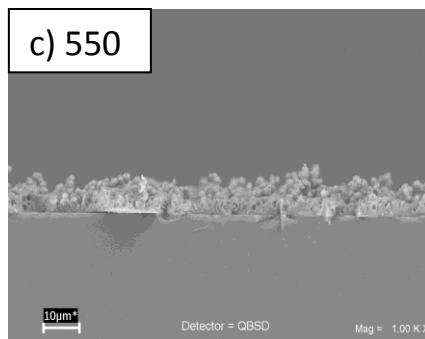


**Ilustración 5.6** Difractogramas de XRD para películas de HfO<sub>2</sub>: Tb<sup>+3</sup> depositadas a temperaturas de substratos de 300, 350, 400, 450, 500 y 550 °C.

La morfología superficial de las películas de HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>+3</sup> fue analizada por SEM. Los resultados muestran que dicha morfología depende de la temperatura de depósito. En la ilustración 5.7 se aprecian las diferencias en la morfología superficial como función de las temperaturas de sustrato. Para las temperaturas menores se puede apreciar una estructura de “venas” con huecos o cráteres y partículas redondeadas. Para temperaturas mayores las superficies muestran una mejor distribución de las partículas redondeadas ó esféricas y una disminución de los huecos ó porosidad. También, para las muestras depositadas a 550°C se observa una superficie con partículas más esféricas (granular) con un remanente de la naturaleza cavernosa. Además, en la última micrografía se observa una vista en sección transversal de la muestra depositada a 550°C donde se aprecian dos tipos de estructuras:

una cercana al sustrato más densa y con cavidades y la otra encima de ella formada por apilamientos irregulares de partículas “esféricas”.





**Ilustración 5.7 Micrografías obtenidas por SEM, sobre la morfología superficial de películas de HfO<sub>2</sub>: Tb +3 como función de Ts: 300°C-550°C (cada 50°C) y la sección transversal a 550°C.**

Se realizaron mediciones de EDS para diferentes composiciones de cloruro de Tb, manteniendo la temperatura de substrato constante (550 °C), para determinar la composición química de las películas de HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>. Los resultados se resumen en la tabla 3, en este caso, se observa un aumento de terbio y cloro a medida que se incrementa la concentración del activador (Tb); también se observa una reducción del contenido de hafnio, además de que el contenido relativo de oxígeno se mantiene prácticamente constante. La reducción del contenido de hafnio observada se debe presumiblemente a la incorporación de terbio y cloro en la matriz.

En forma análoga, la tabla 4 muestra el análisis químico de las películas depositadas a distintas temperaturas manteniendo constante la concentración de Tb (5% atómico). Se observa un incremento en el contenido de hafnio y una reducción de terbio y cloro a medida que aumenta la temperatura de depósito; el contenido de oxígeno se mantiene sin variaciones significativas. A temperaturas bajas la energía térmica superficial suministrada por el substrato es insuficiente para disociar las moléculas precursoras iniciales y evaporar el solvente y los gases residuales (H<sub>2</sub>O, HCl, Cl, etc.). Esto inhibe el completo procesamiento de las películas y explica el alto contenido de terbio y cloro incorporado en

las películas. A medida que se incrementa la temperatura de sustrato también lo hace la energía térmica superficial lo que permite la completa descomposición de los precursores.

C <sub>Tb</sub> (a/o)	Oxígeno	Hafnio	Terbio	Cloro
0	66.74	32.62	0.00	0.64
2	68.70	29.57	0.53	1.20
5	68.03	29.30	0.95	1.72
10	67.13	27.01	2.53	3.33
20	67.90	24.46	3.63	4.01
40	68.13	21.84	4.90	5.13

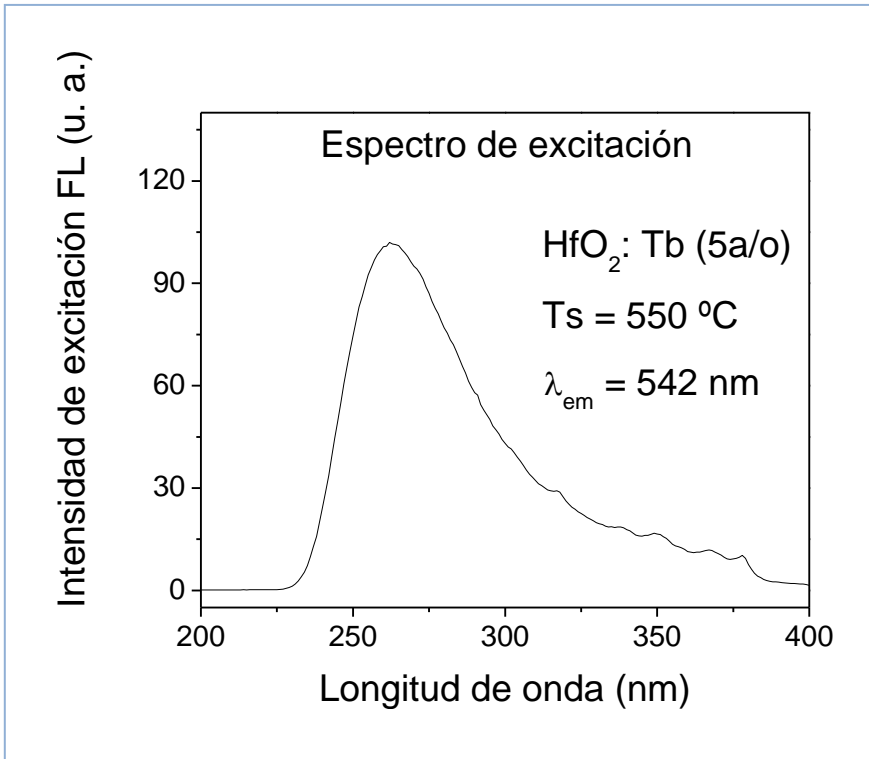
**Tabla 3. Porcentajes atómicos de oxígeno, hafnio, terbio y cloro en películas de HfO<sub>2</sub>: Tb<sup>3+</sup> depositadas a T<sub>s</sub>= 550 °C, a diferentes concentraciones de Tb (C<sub>Tb</sub>) en la solución inicial.**

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

**Tabla 4. Porcentajes atómicos de oxígeno, hafnio, terbio y cloro en películas de HfO<sub>2</sub>: Tb<sup>+3</sup> depositadas a diferentes temperaturas de sustrato con CTb= 5 %.**

Esta situación promueve la evaporación de los productos residuales y la formación de los cristales de las películas de HfO<sub>2</sub>: Tb<sup>+3</sup>. Con esta cristalización los contenidos relativos de hafnio and oxígeno tienden hacia sus valores ideales (estequiométricos).

La ilustración 5.8 presenta el espectro de excitación; aquí es posible observar una banda ancha centrada en 262 nm, la cual corresponde al máximo valor de la intensidad de emisión; esta banda es debida a una absorción por transferencia de carga, las absorciones debidas al ion de terbio son las bandas pequeñas localizadas entre 300 y 400 nm. La radiación elegida para excitar a las películas de HfO<sub>2</sub>: Tb<sup>+3</sup> en este trabajo fue la de 262 nm.



**Ilustración 5.8. Espectro de excitación para una película de HfO<sub>2</sub>:Tb+3 (5%). La temperatura de substrato fue de 550 °C .**

En la ilustración 5.9 se muestran los espectros de emisión de las películas de HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>+3</sup> depositadas a 550 °C con variaciones en la concentración de los iones activadores de la luminiscencia (Tb). Se observan varias bandas centradas en 488, 542, 584 y 621 nm, las cuales corresponden a las transiciones electrónicas  $^5D_4 - ^7F_6$ ,  $^5D_4 - ^7F_5$ ,  $^5D_4 - ^7F_4$  y  $^5D_4 - ^7F_3$ , respectivamente. Estas transiciones son características del terbio trivalente. La banda centrada en 544nm (color verde) es la de mayor intensidad.



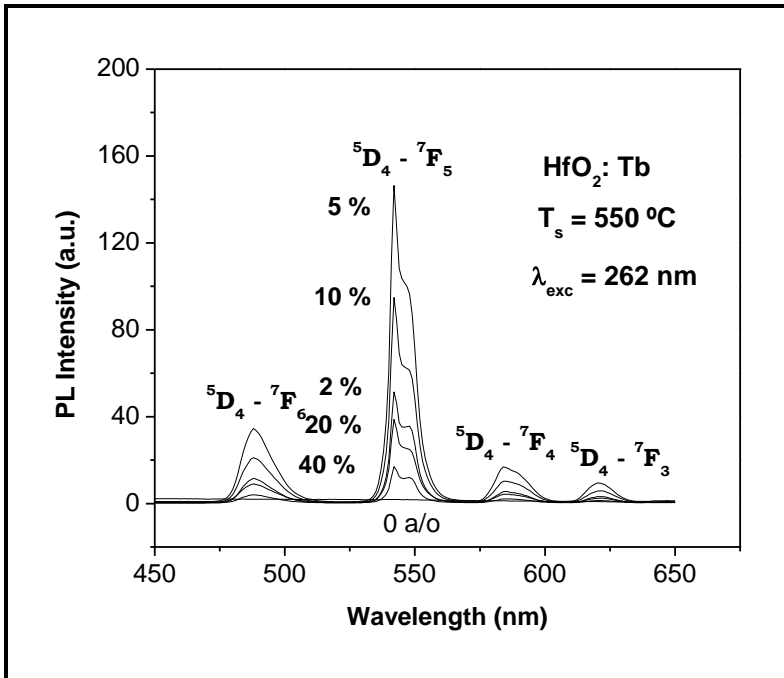
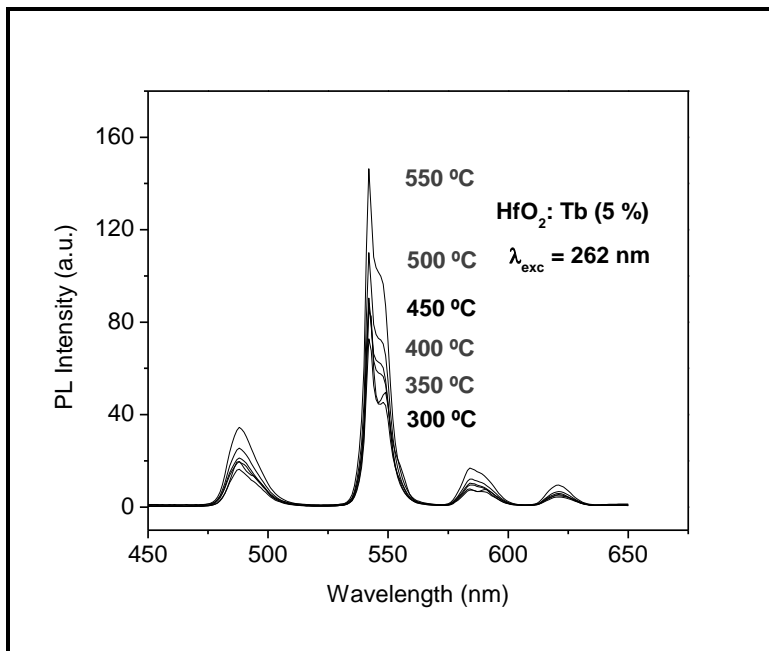


Ilustración 5.9. Espectros PL para  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$ , películas depositadas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , como función de las concentraciones de terbio en las soluciones de inicio.

Como puede observarse de la ilustración, la máxima intensidad de la emisión se logra para un 5% atómico (5 a/o) de  $\text{TbCl}_3$  en la solución de rocío. También se observa una inhibición de la luminiscencia por concentración de activadores (concentration quenching) para valores de la concentración mayores al (5 a/o) de  $\text{TbCl}_3$ . A este respecto, Dexter and Schulman [16] han sugerido que a altas concentraciones del activador la energía de excitación puede migrar de un centro luminiscente a otro hasta alcanzar un sumidero de energía donde ésta se pierde en procesos no radiativos (principalmente emisión de fonones a la red huésped), es decir sin la emisión de fotones. En este caso, a medida que se incrementa la concentración de Tb en la red cristalina huésped se favorece una transferencia de energía de excitación entre los iones de terbio debido a su cercanía y esta

energía perderse como vibraciones de la red dejando de contribuir a la intensidad de luz emitida. Para concentraciones bajas del ion activador esto no sucede ya que los iones están suficientemente separados para prevenir las transferencias de la energía de excitación.

Los espectros de las intensidades de emisión en función de la longitud de onda para las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$  para una concentración del 5% de Tb y variando las temperaturas de depósito se presentan en la ilustración 5.10



**Ilustración 5.10 Dependencia de la temperatura del sustrato con la intensidad de emisión PL de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$  para la óptima concentración de Tb (5%).**

Aquí se puede observar que la intensidad de la fotoluminiscencia se incrementa a medida que lo hace la temperatura de depósito. Una mejor cristalización de las películas a medida que la temperatura de depósito aumenta una reducción de iones de cloro son muy probablemente los responsables de este comportamiento. Ambos efectos producen una mejor incorporación y distribución de los iones de Tb en la red huésped impidiendo

fenómenos de transferencia de energía de excitación produciendo un incremento en la intensidad de emisión. En este caso, no se observa una disminución de la intensidad de emisión en función de las temperaturas empleadas (hasta 550°C). Se hizo un intento de depositar películas a temperaturas mayores a 550 °C (600 °C); el material obtenido resultó polvoso y con poca adherencia al sustrato y realmente no constituyó una película sólida.

## **CONCLUSIONES.**

Se ha observado una fuerte fotoluminiscencia (roja y verde) a partir de películas de óxido de hafnio activadas con iones de europio y terbio trivalentes, depositadas por la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico. Estas películas poseen muchas propiedades deseables como son: buena adherencia al sustrato, uniformes en cuanto a su espesor, gran área superficial y alta intensidad en su emisión luminiscente; además de que la técnica de depósito tiene las ventajas de ser relativamente económica, fácil de usarse y de emplear temperaturas de depósito relativamente bajas además de ser escalable a niveles de industriales. Los análisis por difracción de rayos-X mostraron que la estructura cristalina de las películas depositadas depende de la temperatura del sustrato durante el depósito; para temperaturas de sustratos menores de 400° C el material es no cristalino y para temperaturas mayores las películas poseen la fase monoclinica del HfO<sub>2</sub>. Con el empleo de la fórmula de Scherrer se hizo una estimación del tamaño de los cristallitos constituyentes del material bajo estudio y éste resultó ser de 20 nanómetros. Se logra, también, una alta tasa de depósito, 2 µm por minuto. Además, las películas muestran superficies rugosas con una estructura de “venas” combinada con apilamientos irregulares de partículas “esféricas”.

En el caso de las películas de HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> el espectro de excitación mostró que radiación con una longitud de onda de 395 nm es la óptima para excitar la emisión roja centrada en 612

nm. Todos los espectros de la FL presentan bandas centradas en 578, 591 y 598, 612, 653 y 703 nm, los cuales son asignados a las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente. Además, se observó una inhibición (quenching) de la intensidad de la FL para valores mayores de la concentración óptima (1.8 at % de  $\text{Eu}^{3+}$ ) y se observó que la intensidad de la FL aumenta a medida que lo hace la temperatura de substratos.

También, debería enfatizarse que los trabajos publicados sobre películas fotoluminiscentes (emisión roja) de óxido de hafnio activadas ópticamente con iones de europio trivalente son muy escasos y que, hasta donde sabemos, esta es la primera vez que se emplea la técnica de RPU para depositarlas. Además, considerando sus propiedades fotoluminiscentes, tanto de emisión (fuerte emisión roja de banda estrecha) como de excitación (máximo en 395 nm coincidente con el espectro de emisión de los LEDs basados en GaN), estas películas son excelentes candidatas como emisoras del color rojo en lámparas de estado sólido con emisión de luz blanca.

Para el caso de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$  también, como en el caso de las activadas con Eu; se observan superficies rugosas (formadas por “cráteres” y partículas “esféricas”) dependientes de las temperaturas de substrato. Asimismo las medidas de XRD mostraron que la cristalinidad depende también de la temperatura de substrato durante el depósito; a temperaturas bajas las películas son amorfas y para temperaturas mayores presentan la fase monoclinica del óxido de Hafnio.

Las emisiones fotoluminiscentes de las películas de óxido de hafnio activadas ópticamente con iones de terbio, son típicas de las transiciones electrónicas entre los niveles:  $^5D_4 - ^7F_6$ ,  $^5D_4 - ^7F_5$ ,  $^5D_4 - ^7F_4$  and  $^5D_4 - ^7F_3$  del ion terbio trivalente.

También se observó una inhibición de la emisión debido a la concentración (concentration quenching) para concentraciones mayores a 5% Tb en la solución de partida. Se observó que a medida que aumenta la temperatura de substrato -en el rango de temperaturas empleado en este trabajo-también la intensidad de la emisión luminiscente lo hace.

Finalmente, se confirmó que el óxido de hafnio es una matriz adecuada para alojar iones de tierras raras como centros activos y producir luminiscencia de intensidad alta.

## **BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS**

1. David W. Abraham, Martin M. Frank, and Supratik Guha, *Applied Physics Letters* **87**, (2005) 252502 (3pp).
2. S. Capone, G. Leo, R. Rella, P. Siciliano,a) and L. Vasanelli *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **16**, No. 6, (Nov/Dec 1998) 3564.
3. A. Avila-García, M. García-Hipólito, *Sensors and Actuators B* **133** (2008) 302-307
4. J. Domaradzki, D. Kaczmarek, E.L. Prociow, A. Borkowska, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, D. Schmeisser, G. Beuckert, *Surface & Coatings Technology* **200** (2006) 6283.
5. Samad M. Edlou, Ali Smajkiewicz, and Ghanim A. Al-Jumaily, *Applied Optics* Vol. **32**, No. 28 (1 October 1993) 5601.
6. J.M. Khoshman, M.E. Kordesch / *Surface & Coatings Technology* **201** (2006) 3530.
7. V. Kiisk, I. Sildos, S. Lange, V. Reedo, T. Ta'tte, M. Kirm, J. AarikV. *Applied Surface Science* **247** (2005) 412.
8. M. Villanueva-Ibañez, C. Le luyer, C. Dujardin, J. Mugnier, *Materials Science and Engineering B* **105** 12 (2003).
9. M. Villanueva-Ibañez, C. Le luyer, O. Marty, J. Mugnier, *Optical Materials* **24** 51 (2003).
10. M. García-Hipólito, O. Alvarez-Fregoso, J. Guzmán, E. Martínez, and C. Falcony. *Physica Status Solidi (a)*, **201** R127 (2004).

11. C. Chacón-Roa, J. Guzmán-Mendoza, M. Aguilar-Frutis, M. García-Hipólito, O. Alvarez-Fragoso and C. Falcony, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** (2008) 015104.
12. J. Guzmán-Mendoza, D. Albarrán-Arreguín, O. Alvarez-Fragoso, M. A. Alvarez-Perez, C. Falcony and M. García-Hipólito, *Radiation Effects & Defects in Solids* vol. **162**, (2007) 723.
13. S.M.A. Durrani, *Sensors and Actuators B* **120** (2007) 700.
14. E. E. Hoppe, R. S. Sorbello, and C. R. Aita, *Journal of Applied Physics* **101**, (2007) 123534.
15. M. Zaharescu, V.S. Teodorescu, M. Gartner, M.G. Blanchin, A. Barau, M. Anastasescu, *Journal of Non-Crystalline Solids* **354** (2008) 409.
16. M.-Y. Ho and H. Gong, G. D. Wilk, B. W. Busch, and M. L. Green, P. M. Voyles, D. A. Muller, and M. Bude, W. H. Lin and A. See, M. E. Loomans and S. K. Lahiri, *Journal of Applied Physics*, Vol. **93**, (2003) 1477.
17. M. Langlet and J. C. Joubert, in *Chemistry of Advanced Materials* (edited by C.N.R. Rao) Blackwell Science, Oxford, England, (1993) p.55.
18. Dainius Perednis & Ludwig J. Gauckler, *Journal of Electroceramics*, **14**, (2005) 103.
19. S. Lange, V. Kiisk, V. Reedo, M. Kirm, J. Aarik, I. Sildos, *Optical Materials* **28** (2006) 1238.
20. C. E. Rodríguez-García, N. Perea-López, G. A. Hirata and S. P. DenBaars, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** (2008) 092005 (4pp).

21. B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, Prentice Hall, New Jersey, USA, third edition, (2001).

22.G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin, Germany,(1994).