



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“CARACTERÍSTICAS LUMINISCENTES DE LAS PELÍCULAS DE  
 $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  CO-DOPADAS CON Bi Y Li”

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:  
ISELA PADILLA ROSALES

TUTOR  
DR. CIRO FALCONY GUAJARDO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

COMITÉ TUTOR  
DR. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO  
DR. SEBASTIAN LÓPEZ ROMERO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO, D.F. ENERO 2014



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.



## Dedicatoria

*Por todo el esfuerzo y dedicación que implicó tanto la realización de esta tesis como la conclusión de esta etapa, dedico este trabajo con todo mi amor a mi familia.*

*A mis padres Goyis Rosales y Feliz Padilla, quienes con sus palabras y enorme apoyo me han ayudado y motivado día con día a superar cualquier obstáculo y me han dado la fuerza necesaria para continuar y finalizar satisfactoriamente cada ciclo que comienzo en mi vida.*

*A mi hermano Edgar Padilla, por preocuparse y cuidar de mi en todo momento. Por escucharme y ofrecerme consejos en momentos de angustia.*

*A Edgar Herrera, por su cariño y motivación sembrada en mí, que me ha hecho crecer profesionalmente y como persona, así como por todas las palabras de aliento en los momentos difíciles.*

*A mi tía Ma. Victoria Castillo, quien me brindó su hogar y de quien he recibido apoyo y comprensión.*

*A todos ellos les expreso mi más profundo amor por todo el apoyo recibido y le agradezco a dios por la maravillosa experiencia que permitió vivir durante esta etapa y por las grandiosas personas que como ustedes, puso en mi camino para dar este gran paso en mi vida.*





# Agradecimientos

Para la elaboración del proyecto correspondiente a este trabajo de tesis, recibí el apoyo de muchas personas, quienes contribuyeron en menor o gran medida a lo que se presenta en esta tesis y sin quienes no habría sido posible lograr este objetivo. Porque todo va acompañado de un gran esfuerzo que se aligera en el camino con la contribución de mucha gente, quiero mencionar y expresar mi más sincero agradecimiento a las siguientes personas:

Al Dr. Ciro Falcony, porque es y ha sido un gran guía en esta experiencia profesional, por toda la sabiduría que me ha compartido y por la confianza que ha depositado en mí. Quiero agradecerle especialmente por todo el tiempo invertido en el desarrollo de este proyecto que con su gran enseñanza me ha dirigido por el camino de la investigación, y que con todo ello me ha llenado de gran admiración como persona y como tutor.

Al Dr. Manuel García, quien con sus consejos y su experiencia me ha extendido su apoyo en todo momento. Le agradezco mucho por todos sus comentarios y observaciones que enriquecieron este proyecto desde su comienzo hasta su conclusión.

A Zacarías Rivera, por la enorme ayuda en la parte técnica y todas las enseñanzas que me brindó en el proceso experimental, así como por todas sus sugerencias y comentarios recibidos durante todo este proyecto.

A Ana Soto, por toda la ayuda recibida en la parte de la caracterización morfológica de las películas, así como por el apoyo y la amistad que me ha brindado.

A Marcela Guerrero por su apoyo en el uso de las diferentes técnicas de ca-

racterización empleadas en este trabajo.

A todos los integrantes del grupo de investigación de "Materiales Nanoestructurados", que en algún momento me brindaron su ayuda con la aclaración de dudas y porque de cada uno de ellos recibí opiniones constructivas.

A José Salazar por el enorme apoyo y la enseñanza de nuevas herramientas de trabajo para la elaboración de esta tesis así como los tiempos en la lectura que dedicó a ella. Agradezco por haber encontrado un amigo en él.

A Edgar Herrera, por su enorme apoyo y sugerencias en la elaboración de las imágenes de esta tesis, así como todos sus comentarios en la redacción de este trabajo.

Finalmente le agradezco mucho a todas las personas que me ofrecieron su ayuda, y de las cuales recibí su apoyo en alguna parte de la elaboración de esta tesis, así como en lo implicado para la conclusión de este proyecto.

# Tabla de contenido

<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>Introducción</b>	<b>5</b>
<b>Antecedentes y Justificación</b>	<b>6</b>
<b>Objetivos</b>	<b>9</b>
<b>1. Fundamentos teóricos</b>	<b>11</b>
1.1. Técnica de depósito . . . . .	11
1.1.1. Técnica de rocío pirolítico ultrasónico . . . . .	11
1.1.1.1. Procesos de descomposición del precursor . . . . .	13
1.1.1.2. Componentes del sistema de rocío pirolítico . . . . .	14
1.2. Técnicas de caracterización . . . . .	17
1.2.1. Difracción de rayos X . . . . .	17
1.2.2. Microscopía electrónica de barrido . . . . .	22
1.2.3. Perfilometría . . . . .	25
1.2.4. Espectroscopía Infrarroja . . . . .	27
1.2.4.1. Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier . . . . .	27
1.2.5. Espectroscopía fotoluminiscente . . . . .	29
1.2.5.1. Espectrofluorímetro . . . . .	29
1.3. Fundamentos de Luminiscencia . . . . .	31
1.3.1. Centros luminiscentes . . . . .	33
1.3.2. Transferencia de carga y energía en la luminiscencia . . . . .	34
1.3.3. Materiales usados como hospedantes de iones . . . . .	35

1.3.4.	Concentración de centros luminiscentes . . . . .	36
1.3.5.	Centros ópticamente activos . . . . .	37
1.3.5.1.	Tierras raras como iones dopantes ópticamente activos . . . . .	38
1.3.6.	Símbolos espectroscópicos . . . . .	38
1.3.7.	Aplicaciones . . . . .	41
1.3.7.1.	Lámparas fluorescentes . . . . .	41
<b>2.</b>	<b>Desarrollo experimental</b>	<b>43</b>
2.1.	Preparación de los sustratos . . . . .	43
2.2.	Reactivos y Solvente . . . . .	44
2.3.	Proceso de operación del sistema de rocío pirolítico . . . . .	45
2.4.	Equipos de caracterización . . . . .	48
<b>3.</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>49</b>
3.1.	Espesor y rugosidad . . . . .	49
3.2.	Morfología superficial . . . . .	53
3.3.	Composición química . . . . .	55
3.4.	Estructura . . . . .	57
3.5.	Espectroscopía infrarroja . . . . .	58
3.6.	Propiedades fotoluminiscentes de películas de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ co-dopadas con $Bi$ y $Li$ . . . . .	62
3.6.1.	Propiedades fotoluminiscentes de las películas de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ . . . . .	62
3.6.2.	Efecto de la incorporación del ion $Bi^{3+}$ en las películas de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ . . . . .	66
3.6.3.	Efecto de la incorporación del ion $Li^+$ en las películas de $Al_2O_3 : Eu^{3+} : Bi^{3+}$ . . . . .	71
<b>4.</b>	<b>Conclusiones y perspectivas</b>	<b>79</b>
4.1.	Conclusiones . . . . .	79
4.2.	Perspectivas . . . . .	81
	<b>Bibliografía</b>	<b>87</b>

# Índice de figuras

1.1. Descomposición del aerosol dependiente de la temperatura. . .	14
1.2. Diagrama esquemático de los elementos que conforman el sistema de rocío pirolítico ultrasónico, así como las diferentes zonas involucradas en el proceso [1]. . . . .	16
1.3. Espectro electromagnético. . . . .	18
1.4. Espectro de radiación de frenado mostrando picos de radiación característicos $K_\alpha$ y $K_\beta$ de un ánodo de molibdeno. . . . .	19
1.5. Esquema que representa la difracción de rayos X. . . . .	20
1.6. Geometría de difracción de Seeman-Bohlin, donde $f$ = focalización efectiva de la fuente de rayos X, $\gamma$ = ángulo de incidencia y $\theta$ = ángulo de Bragg. . . . .	21
1.7. Interacción del haz de electrones con una muestra sólida. . . .	22
1.8. Esquema con los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido. . . . .	23
1.9. Esquema del espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier. . . . .	28
1.10. Diagrama esquemático de los principales elementos de un espectrofluorímetro. . . . .	30
1.11. Material luminiscente que contiene iones activadores (A)(que muestran la emisión deseada), iones sensibilizadores (S), y defectos (D), dónde se muestran los diferentes procesos involucrados en la luminiscencia del mismo. . . . .	32
1.12. Diagrama de coordenada configuracional. . . . .	34
1.13. Proceso de transferencia de energía del ion sensibilizador al activador. . . . .	35
2.1. Esquema del sistema de rocío pirolítico ultrasónico . . . . .	45

3.1. Película de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ depositada sobre cuarzo donde se muestra la opacidad de la película y la uniformidad que presenta en la mayor parte del área depositada. . . . .	50
3.2. Perfil de rugosidad y espesor de una película de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ donde se observa un espesor promedio de $4.5\mu m$ y rugosidad promedio de $1.27\mu m$ . . . . .	51
3.3. Perfil de rugosidad y espesor de una película de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ impurificada con 0.5 % de $BiCl_3$ , donde se observa un espesor promedio de $3.9\mu m$ y rugosidad promedio de $1.62\mu m$ . . . . .	52
3.4. Perfil de rugosidad y espesor de una película de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ impurificada con 0.5 % de $BiCl_3$ y 2 % de $LiCl$ , donde se observa un espesor promedio de $4.2\mu m$ y rugosidad promedio de $1.11\mu m$ . . . . .	53
3.5. Micrografía de una película de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ impurificada con Bi y Li a una amplificación de X500 . . . . .	54
3.6. Micrografía de una película de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ a una amplificación de X500 . . . . .	54
3.7. Micrografía de una película de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ impurificada con Bi y Li a una amplificación X2500 . . . . .	54
3.8. Micrografía de una película de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ impurificada con Bi y Li a una amplificación de X5000 . . . . .	54
3.9. Espectro por dispersión de energía para una película de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ impurificada con 0.5 % de $BiCl_3$ y 2 % de $LiCl$ , en el que se observa la incorporación de Bi y Eu, así como los demás elementos. . . . .	55
3.10. Difracción de Rayos X para una película de $Al_2O_3$ impurificada con 6 % de Eu, 0.5 % de Bi y 2 % de Li. . . . .	58
3.11. Espectro de transmisión IR para películas de $Al_2O_3$ con los diferentes dopantes. . . . .	59
3.12. Espectro de transmisión IR para películas de $Al_2O_3$ , impurificadas con 6 % de Eu y diferentes concentraciones de Li. . . . .	61
3.13. Espectro de transmisión IR para películas de $Al_2O_3$ , impurificadas con 6 % de Eu, 0.5 % de Bi y diferentes concentraciones de Li. . . . .	61
3.14. Espectro de emisión y excitación de películas de $Al_2O_3$ para una $\lambda_{ex} = 250nm$ y $\lambda_{em} = 394nm$ . . . . .	63
3.15. Espectro de emisión de películas de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ para una $\lambda_{ex} = 250nm$ . . . . .	65

3.16. Espectro de excitación de películas de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ para una $\lambda_{em} = 615nm$ . . . . .	66
3.17. Variación de la intensidad del pico de emisión (615nm) en función de la concentración de $EuCl_3$ en la solución. . . . .	67
3.18. Fotografía de una película de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ sin ser excitada por una lámpara de radiación UV. . . . .	67
3.19. Fotografía de una película de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ después de ser excitada con una lámpara UV, con $\lambda = 254nm$ . . . . .	67
3.20. Espectro de emisión de películas de $Al_2O_3$ impurificadas con 0, 0.5 y 5 % de $BiCl_3$ en la solución, y variación de la intensidad del pico en 394nm en función del contenido de $BiCl_3$ en solución (0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 5, 7.5 y 10 %) (insertada). . . . .	68
3.21. Espectros de emisión para películas de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ impurificadas con 2.5, 5, 7.5 y 10 % de $BiCl_3$ en solución y variación de la intensidad de los picos en (615nm) y (394nm) en función del contenido de $BiCl_3$ (insertada). . . . .	70
3.22. Espectros de excitación para películas de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ sin $BiCl_3$ y con 0.5 % de $BiCl_3$ en solución. . . . .	71
3.23. Espectros de emisión para películas con 6 % de $EuCl_3$ , 2 % de $LiCl$ y diferentes concentraciones de $BiCl_3$ (0, 0.5, 2.5 y 5 %) e insertada la variación de la intensidad del pico (615nm) en función del contenido de $BiCl_3$ (0.5, 1, 2.5, 5, 7.5 y 10 %). . . . .	73
3.24. Espectros de emisión para películas con 6 % de $EuCl_3$ , 0.5 % de $BiCl_3$ y diferentes concentraciones de $LiCl$ (0, 1, 2, 3 y 4 %) e insertada la variación de la intensidad del pico (615nm) en función del contenido de $LiCl$ . . . . .	74
3.25. Comparación entre los espectros de excitación de las películas de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ , $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ impurificada con Bi y $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ impurificada con Bi y Li. . . . .	76
3.26. Comparación de las intensidades de emisión entre las películas de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ , $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ impurificada con Bi y $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ impurificada con Bi y Li. . . . .	77





# Resumen

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de películas luminiscentes de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ , así como el estudio del efecto que tiene la incorporación de Li y Bi como co-activadores de la luminiscencia.

Esencialmente el proceso de síntesis de las películas se realizó mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, por medio del cual se agregaron Bi y Li en concentraciones de 0.5 y 2.0 % respectivamente. Dichas impurezas fueron incorporadas a las películas de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ , con el fin de incrementar la intensidad de emisión de las mismas. Con estas características se realizaron estudios sobre las propiedades morfológicas de las películas así como de la composición química, las cuales fueron determinadas por medio de un Microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FESEM). A partir de éste se obtuvieron las micrografías correspondientes a dichas concentraciones, en donde se observa que las películas están representadas de forma general por aglomerados de material con estructuras globulares.

Estudios referentes a la estructura, por medio de Difracción de Rayos X, muestran que todas las películas obtenidas son amorfas, independientemente de sus características de depósito. En adición a los anteriores métodos se realizaron mediciones de Espectroscopía Infrarroja (IR) y fotoluminiscencia. La espectroscopía IR por un lado, proporcionó información acerca de la incorporación del Li en las películas y las mediciones de fotoluminiscencia por otro, el efecto de la incorporación de Bi y Li como co-activadores.

De los espectros de emisión de las películas de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  impurificadas, se observó que la adición del ion Bi produce una disminución en la intensidad de la emisión, lo que probablemente indica que el Bi actúa como un centro capturador de carga que disipa la energía de recombinación como energía no

radiativa, impidiendo con ello la transferencia de carga de la matriz al ion  $Eu^{3+}$ , lo que da como consecuencia dicha disminución. Para compensar este efecto, el Li se implementó como co-dopante, ya que se sabe que es un buen compensador de carga y ayuda a mejorar la luminiscencia. A pesar de ello, se observó que la incorporación de  $Li^+$  como co-activador no produce un incremento en la intensidad de las películas de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ , sin embargo cuando el ion  $Bi^{3+}$  es incorporado conjuntamente con el Li, el efecto es favorecido, produciendo un incremento en la intensidad luminiscente del 62%.

# Abstract

The purpose of this study is to report the synthesis and characterization of luminescent  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  films, as well as the study of the effects produced by the incorporation of Li and Bi as luminescent co-activators.

The synthesis process of the films was performed by the ultrasonic spray pyrolysis technique. Bi and Li were added in 0.5 and 2.0 %, respectively. These impurities were incorporated in  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  films to enhance the emission intensity. Some studies about the morphological properties of the films as well as the chemical composition were carried on based on these features which were determined by the Scanning Electron Microscope. Micrographs with the concentrations mentioned above were obtained; it can be seen that the films are formed by agglomerates of material with a globular surface.

Studies about structure were done by means of X ray diffraction. They show an amorphous structure of all the films independently of the deposition characteristics. In addition to the previous methods, infrared spectroscopy and photoluminescence measurements were done. On one hand, infrared spectroscopy gave information when lithium was incorporated in the films and, on the other hand, photoluminescence monitored the effect produced when Bi and Li are used as co-activators.

With the emission spectra of doped  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  films, it was seen that the addition of Bi produces a decrease in emission intensity. Probably, this behavior indicates that the Bi ion is a center which captures charge that produces non-radiative energy dissipation, preventing the transfer of energy from the matrix to the ion. To compensate this effect, Li was incorporated as a co-activator since it was known as a good charge compensator and enhances the luminescence. It was found that the intensity in photoluminescent films

$AL_2O_3 : Eu^{3+} : Bi^{3+}$  has not increased when adding  $Li^+$  ion as a co-activator; however, when  $Bi^{3+}$  ion is added together with Li, the effect is good, producing an increase of 62%.

# Introducción

Actualmente los materiales luminiscentes se encuentran presentes en muchas áreas de la vida cotidiana y cada vez se requiere de materiales más eficientes que puedan satisfacer las necesidades del ser humano. Con el fin de poder aportar algo a la tecnología empleada en este tipo de materiales, este trabajo se ha enfocado en la obtención de películas de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  cuyas propiedades luminiscentes están dirigidas al ámbito de la iluminación. Para lograr este objetivo se ha realizado el estudio de los efectos que producen el Bi y Li al incorporarse en este material, con el propósito de hacer más eficiente la emisión de luz roja que tiene el ion  $Eu^{3+}$  al incorporarse en la matriz de  $Al_2O_3$ .

El óxido de aluminio  $Al_2O_3$  es un material que ya ha sido ampliamente estudiado debido a su utilidad como matriz hospedante de una gran variedad de centros luminiscentes. Sus propiedades físicas y químicas, como lo son su amplia banda prohibida y su estabilidad química, lo hacen un material adecuado para dicho propósito. Esta es la razón por la cual en el presente trabajo ha sido usado como material de estudio en la obtención de películas luminiscentes para lo cual se incorporó el ion  $Eu^{3+}$  como centro luminiscente, el cual fue sintetizado a partir del compuesto  $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ . Dicho compuesto contiene al elemento Eu, perteneciente a la familia de las tierras raras, en las cuales se han encontrado excelentes características luminiscentes debido al proceso de recombinación dentro de sus niveles de energía al ser incorporados en este óxido.

En la búsqueda de un material cuya emisión de luz roja fuera eficiente, se ha utilizado  $Eu^{3+}$  debido a su ya conocida emisión en  $615nm$  asociada a la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Esta propiedad es muy importante debido a que se puede utilizar para diferentes aplicaciones, de entre las cuales están las pan-

tallas en las que se requiere una alta calidad y suficiente brillo, así como en la generación de luz blanca para lámparas comúnmente usadas en el hogar, etc.

Algunas de estas aplicaciones requieren de equipos en los que se pueda lograr el depósito de películas sobre áreas grandes. Con el fin de satisfacer esta necesidad se ha hecho uso de la técnica de Rocío pirolítico, en la cual pueden obtenerse recubrimientos de buena calidad y sobre superficies grandes, además de ser una técnica de bajo costo que puede ser implementada a nivel industrial por dichas características.[2]

## Antecedentes y Justificación

Actualmente el estudio de materiales luminiscentes ha adquirido mayor impulso debido al desarrollo de nuevos dispositivos optoelectrónicos. Como ejemplo se tienen las pantallas de televisores y computadoras, que han venido cambiando constantemente debido a que se requiere una alta resolución en las mismas, así como una alta eficiencia [3], por esta razón los materiales luminiscentes, también conocidos como fósforos, han sido esenciales en aplicaciones de esta índole.

Por otro lado se tiene el campo de la iluminación, con el desarrollo de lámparas fotoluminiscentes y diodos emisores de luz blanca (LEDs), en donde se requiere de materiales luminiscentes como óxidos, sulfatos y oxisulfatos dopados con algún metal de transición o bien con algún ion perteneciente a las tierras raras. Los fósforos basados en óxidos han tenido un gran potencial para la obtención de este tipo de materiales, sin embargo, se requiere una alta estabilidad y suficiente brillo, por lo que los materiales utilizados para dicho propósito deben cumplir con estas características[4].

Diferentes compuestos han sido usados como matrices hospedantes, de entre las cuales se encuentran: vanadato de itrio ( $YVO_4$ ), wolframato de estroncio ( $SrWO_4$ ), óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ), entre otros. Sin embargo,  $Al_2O_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  exhibe excelentes características luminiscentes, ya que puede ser excitado con radiación UV, y esto lo hace factible en el uso de lámparas y pantallas.

Existen diferentes técnicas que pueden ser usadas para la obtención de películas luminiscentes y la elección de la técnica depende de las características que se quieran obtener en las películas. Algunas de ellas como: sol-gel, “sputtering” y depósito por vapor químico (CVD), ya han sido usadas para la obtención de películas de óxido de aluminio, sin embargo, las desventajas de algunas de estas técnicas recaen en el hecho de que es necesario un sistema de vacío, como es el caso del sistema de “sputtering” o bien se requieren tratamientos térmicos posteriores para mejorar las propiedades luminiscentes, como es el caso de los depósitos por sol-gel. Es así como la técnica de rocío pirolítico resulta ser una técnica simple en comparación de las ya mencionadas, por ser de bajo costo y no requerir de un sistema de vacío. Los tratamientos térmicos, por otro lado, mejoran las propiedades luminiscentes pero pueden ser prescindibles, ya que aún sin ellos se obtienen buenas características.

Es importante resaltar que la síntesis por la técnica de rocío pirolítico de películas de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  ya ha sido reportada . Sin embargo puede verse que las propiedades luminiscentes no son del todo buenas ya que la incorporación del ion  $Eu^{3+}$  es poco eficiente, siendo necesarias concentraciones del ion en un 10 % para obtener como resultado en la muestra un 1.43 % [5]. Por ello, en la búsqueda de un material cuyas características luminiscentes sean mejoradas, se requiere de una buena incorporación de la tierra rara, lo que garantiza una mejoría en dichas características, que es parte de lo que se reporta en el presente trabajo.

Para satisfacer las necesidades ya mencionadas, diferentes elementos han sido agregados a la matriz para mejorar la luminiscencia del material; se tienen reportes en los que el ion  $Li^+$  se ha implementado para mejorar la emisión y en los que ha resultado eficiente, por lo que ha sido incorporado en una gran cantidad de materiales, tales como:  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ [6],  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ [7],  $SnO_2 : Eu^{3+}$  [8] ,  $MgO : Eu^{3+}$ [9], en donde el ion  $Li^+$  actúa como co-activador y compensador de carga.[10]

Por otro lado se tienen elementos como el ion  $Bi^{3+}$ , con los que se observa una transferencia de energía de este ion al ion activador, lo que conlleva a un aumento de la emisión característica del material. Es así como se pretende mejorar las características luminiscentes de las películas de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  incorporando el ion  $Bi^{3+}$  y el ion  $Li^+$ .





# Objetivos

## Objetivo general

El objetivo general del presente estudio es la obtención y caracterización de películas de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  cuya emisión sea mayor en intensidad por medio de la incorporación de otras impurezas, como lo son Li y Bi.

## Objetivos específicos

Dentro de los objetivos específicos se tienen los siguientes:

- Determinar las condiciones óptimas de depósito de tal forma que las propiedades fotoluminiscentes de películas de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  sean mejoradas.
- Aumentar la intensidad de la emisión característica del ion  $Eu^{3+}$  (615nm) usando  $Bi$  y  $Li$  como co-activadores.
- Identificar los porcentajes óptimos de soluto de cada uno de los precursores, que mejoren la intensidad de la emisión producida por el ion  $Eu^{3+}$ .
- Estudiar el efecto de la incorporación de los iones  $Li^+$  y  $Bi^{3+}$  como co-activadores de la luminiscencia en películas de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ .
- Caracterizar las películas obtenidas por medio de diferentes técnicas como: Espectroscopía fotoluminiscente, Espectroscopía IR, Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Perfilometría.



# Capítulo 1

## Fundamentos teóricos

### 1.1. Técnica de depósito

Existen diferentes técnicas de depósito para preparar recubrimientos o películas luminiscentes, como lo son: rocío pirolítico, sol-gel, depósitos por vapor químico, entre otras. Cada una de las cuales tiene diferentes características que la hacen apropiada para ciertas aplicaciones, ya que a partir de ellas se obtienen propiedades estructurales, morfológicas, ópticas que difieren entre sí dependiendo de la técnica usada. Por ello es muy importante saber el tipo de películas que se quieren obtener y los materiales precursores a usar para hacer una buena elección de la técnica de depósito.

El presente trabajo está basado en la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, por ser ésta una de las técnicas de depósito más accesibles económicamente, además de tener otras ventajas como la relativa facilidad con la que se pueden incorporar las impurezas.

#### 1.1.1. Técnica de rocío pirolítico ultrasónico

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico, como su nombre lo indica, está basada en el proceso de pirolísis, proceso en el que una sustancia se descompone por efecto térmico.

En términos generales la técnica de rocío pirolítico, en el presente trabajo, es llevada a cabo por medio de un nebulizador ultrasónico. Dicho equipo tiene un recipiente en donde está contenido el material precursor a ser depositado,

que posteriormente es transportado en forma de aerosol a la superficie del sustrato, donde será depositada la película. La solución es nebulizada por medio de excitación ultrasónica para el subsecuente proceso de pirólisis, que tiene lugar sobre la superficie del sustrato.

El funcionamiento del nebulizador ultrasónico se basa en la aplicación de las propiedades de un cristal piezoeléctrico, el cual genera un haz ultrasónico, que en inglés lleva como nombre “geyser”. Este haz es dirigido a la superficie del líquido en donde es generado un fenómeno de cavitación en el seno del líquido. Es así como las vibraciones producidas sobre la superficie a partir de este cristal, dan como resultado la generación de pequeñas gotas que son las que forman el aerosol. Las propiedades del aerosol dependen en gran medida del tipo de solución, así como de la frecuencia e intensidad del haz ultrasónico producido por el nebulizador. Otro parámetro importante es la tensión superficial, ya que esta propiedad de los fluidos determina en gran medida la generación de gotas así como su diámetro involucrado.

La ecuación de Kelvin [11] proporciona la relación matemática que existe entre la longitud de onda de las vibraciones  $\lambda$  con la frecuencia de excitación  $f$ . Dicha ecuación está dada por la siguiente fórmula:

$$\lambda = \left( \frac{2\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.1)$$

Donde,  $\sigma$  es la tensión superficial y  $\rho$  es la densidad del líquido.

Por otro lado se tiene también la fórmula de Lang, una ecuación que relaciona el diámetro ( $d$ ) de las gotas generadas por el nebulizador, con la frecuencia del mismo ( $f$ ), y está dada por:

$$d = k \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.2)$$

Donde  $k$  es una constante,  $\sigma$  y  $\rho$  son la tensión superficial y densidad, respectivamente.

A partir de estas ecuaciones y con el conocimiento de los parámetros involucrados, se puede obtener el tamaño aproximado de las gotas generadas en el aerosol producido por el material precursor. Cuanto menor es el tamaño

de gota se tienen mejores características en la película, como mayor uniformidad y menor rugosidad. Cuando las gotas son pequeñas, se da lugar a la pronta vaporización del solvente, a diferencia de las gotas grandes las cuales se impactarán sobre la superficie del sustrato con gran parte del solvente, el cual se evaporará posteriormente, produciendo con ello mayor rugosidad en las películas.

En conclusión la formación o morfología de la película depende del proceso del aterrizaje de la gota, la reacción y la evaporación del solvente. Este último está relacionado con el tamaño de la gota y el momento que lleva ésta al impactarse sobre la superficie, así como de la temperatura del sustrato [12].

#### **1.1.1.1. Procesos de descomposición del precursor**

De manera general, cuando se está depositando la película se tienen simultáneamente distintos procesos sobre la superficie, es decir, cuando la gota golpea el sustrato se presentan las siguientes etapas: evaporación del solvente residual, difusión de las gotas y descomposición del material precursor [13].

De forma más detallada, se tienen diferentes tipos de descomposición de la solución que dependen directamente de la temperatura de depósito (fig.1.1) y que se describen a continuación[14]:

Proceso A: Este proceso corresponde a la temperatura más baja, en el cual las gotas golpean directamente la superficie del sustrato y donde posteriormente se descomponen.

Proceso B: El solvente se evapora completamente durante el viaje de las gotas hacia el sustrato, dando como resultado un precipitado en la superficie del mismo. Ahí es donde también se se lleva a cabo la descomposición de los precursores.

Proceso C: El solvente es evaporado antes de que las gotas lleguen al sustrato, posteriormente el precipitado pasa a fase vapor sin descomponerse y el vapor resultante se difunde hacia el sustrato, donde finalmente se da el proceso de CVD (“Chemical Vapor Deposition”).

Proceso D: En este proceso los precursores pasan a fase vapor donde se pro-

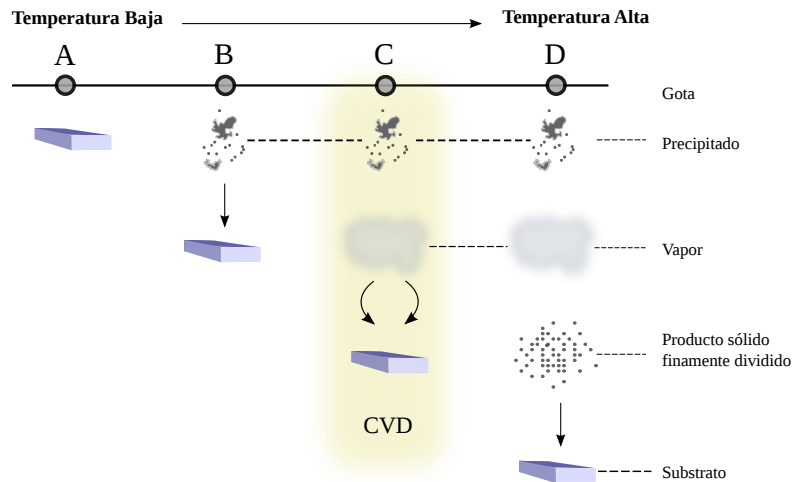


Figura 1.1: Descomposición del aerosol dependiente de la temperatura.

duce la reacción química y posteriormente se forman partículas en fase sólida.

Se sabe que los depósitos que se llevan a cabo en los procesos A y D no tienen buena adherencia, aunque para el proceso A se tienen sus excepciones, caso contrario a los procesos B y C donde se tiene buena adherencia.

En el caso específico de este trabajo es deseable trabajar en el proceso C, ya que en éste se obtendría una película menos porosa y con mayor uniformidad. En este proceso la mayoría de las gotas llegaría en fase gaseosa, lo que permitiría la mayor evaporación del solvente, una mayor difusión de los precursores sobre toda la superficie del sustrato y la mejor distribución de los elementos. Todo esto, finalmente, daría como consecuencia mejores propiedades de la película.

#### 1.1.1.2. Componentes del sistema de rocío pirolítico

El sistema de rocío pirolítico cuenta con diferentes componentes y dependiendo del sistema usado éstos pueden variar, sin embargo, todos ellos tienen en común los siguientes elementos [15]:

- Generador ultrasónico: Es el principal componente del equipo ya que a

partir de éste se genera el aerosol a depositar.

- Boquilla: Tubo de vidrio cuya principal función es dirigir al aerosol a la superficie del sustrato, el diámetro y la altura de éste depende de las condiciones de depósito para obtener un buen depósito y evitar la unión de las gotas en el recorrido de la misma.
- Baño térmico: La principal función del baño térmico es suministrar calor al sustrato sobre el cual se va a depositar la película, de tal forma que el sustrato alcance la temperatura adecuada para promover la vaporización de la solución y así obtener la película deseada.
- Sistema de extracción: El sistema de extracción tiene como objetivo evacuar los gases residuales originados por el depósito.

En la figura 1.2, se pueden observar los diferentes elementos del sistema de rocío pirolítico, así como las diferentes zonas en las que puede clasificarse el proceso:

- Zona de pulverización: En esta zona se encuentra el nebulizador ultrasónico, por medio del cual se lleva a cabo el proceso de pulverización o generación de aerosol a partir de la solución precursora.
- Zona de transporte: Como su nombre lo indica, en esta zona se lleva a cabo el transporte del aerosol por medio del gas de arrastre, a través de los conductos de plástico, hacia la zona de pirólisis.
- Zona de Pirólisis: En esta zona se encuentra la placa calefactora, sobre la cual está el sustrato, donde se lleva a cabo el proceso de pirólisis, gracias a la temperatura alcanzada por la superficie.

Dependiendo de las características que se quieran obtener en las películas se deben tener en cuenta todos los parámetros antes mencionados tales como: tamaño de gota, temperatura del sustrato, gas de arrastre, etc.

En resumen, las propiedades de las películas estarán determinadas por la temperatura del sustrato, la atmósfera del ambiente, el gas de arrastre y el tamaño de gota, entre otros, ya que estos factores influyen directamente en la composición y estructura de las películas. El espesor de las películas, por otro lado, está determinado por la distancia entre la boquilla y el sustrato, la



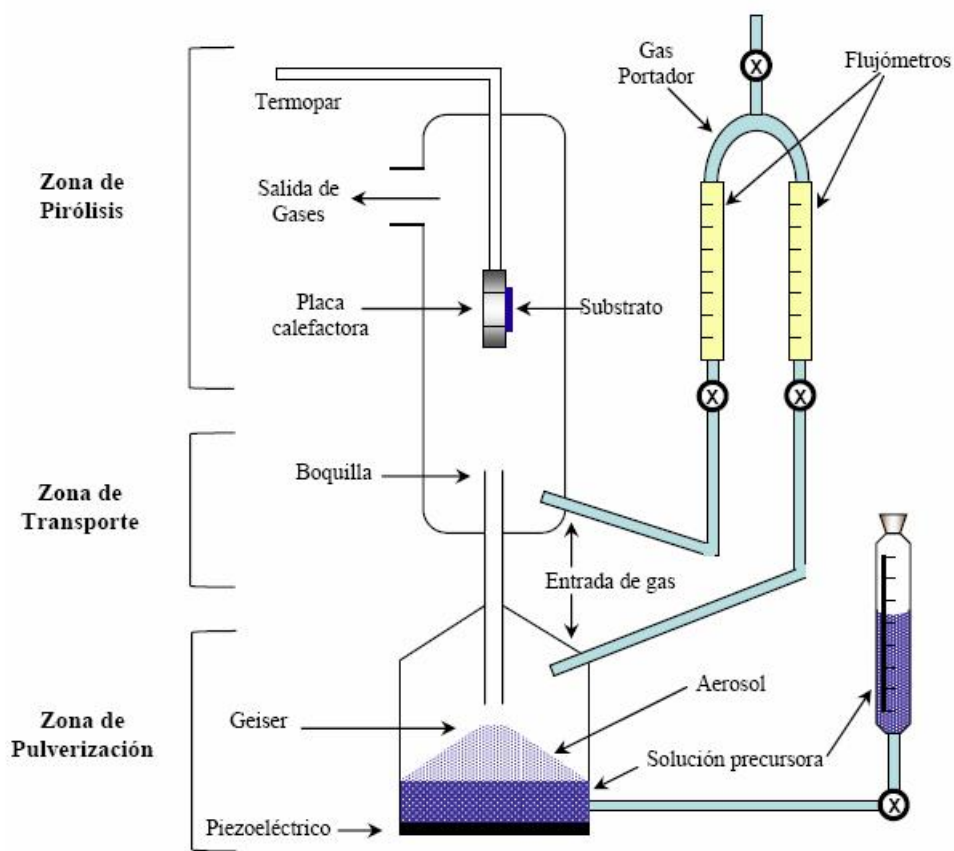


Figura 1.2: Diagrama esquemático de los elementos que conforman el sistema de rocío pirolítico ultrasónico, así como las diferentes zonas involucradas en el proceso [1].

concentración de la solución precursora y la cantidad de solución precursora rociada sobre el sustrato.

Finalmente, como ya se mencionó, la formación o morfología de la película depende del proceso que tenga la gota al caer al sustrato, la reacción y la evaporación del solvente y otros factores como el tamaño de gota y la velocidad de la misma.

Estos parámetros determinarán las características finales de las películas y la calidad en las mismas, como buena uniformidad y adherencia.

## 1.2. Técnicas de caracterización

Existen diferentes técnicas de caracterización que pueden ser usadas para poder describir las diferentes propiedades de los materiales, como lo son: morfológicas, ópticas, estructurales, entre otras. Cada una de éstas permite entender de manera más clara los procesos luminiscentes involucrados en el material de estudio, que es uno de los objetivos. Por ello en el presente trabajo se hace uso de algunas técnicas ya conocidas que se describen a continuación.

### 1.2.1. Difracción de rayos X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 y su naturaleza era desconocida, pero ahora se sabe que se trata de radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero con una longitud de onda más corta. La unidad de medida de esta región es del orden de  $\text{Å}$  y la longitud de onda usada en difracción de rayos X cae en el rango de 0.5 a 2.5  $\text{Å}$  (fig.1.3). Esencialmente los rayos X son producidos cuando partículas cargadas eléctricamente, tales como electrones, con suficiente energía cinética son rápidamente desaceleradas.

La forma en el que la radiación es producida recae en el uso de un tubo de rayos X, el cual contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos, sobre los cuales se aplica un alto voltaje. El voltaje entre los electrodos dirige rápidamente a los electrones hacia el ánodo o blanco que posteriormente da lugar al impacto de los electrones sobre el ánodo. En la colisión se produce radiación de frenado y radiación característica, la cual depende del material del ánodo. Este hecho es el responsable del origen de los rayos X, que son producidos en el punto de impacto y simultáneamente radiados en todas direcciones. Es importante resaltar que la mayor parte de la energía cinética de los electrones es transformada en calor en el momento del impacto y menos del uno por ciento es transformada en rayos X.

La figura 1.4 muestra el espectro de la intensidad de radiación producida en un ánodo de molibdeno para diferentes voltajes de aceleración entre los elec-

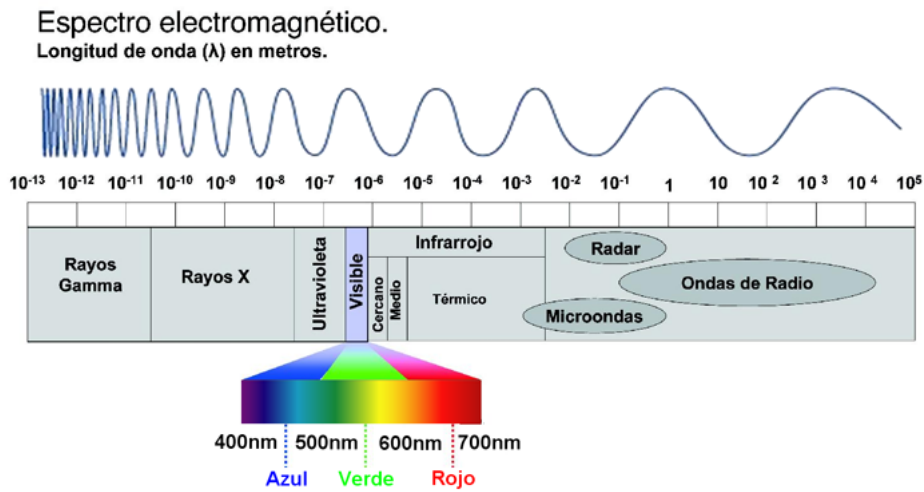


Figura 1.3: Espectro electromagnético.

trodos. A medida que se incrementa el voltaje de aceleración se incrementa la intensidad de los rayos X emitidos. El fondo continuo de la intensidad de radiación se denomina radiación de frenado o “bremsstrahlung”. En la misma figura se observa que conforme se incrementa el voltaje, la intensidad de radiación se corre hacia longitudes de onda más cortas.

Por otro lado se tiene la aparición de líneas características del blanco o “target”. Las líneas características aparecen formando grupos espectrales; cada serie tiene un potencial de excitación diferente para un mismo elemento. Las distintas series espectrales se designan por las letras K,L,M. La longitud de onda para cada línea en cada serie se incrementa en el sentido K,L,M. Para Mo las líneas K tienen longitudes de onda de  $0.7 \text{ \AA}$ , las líneas L de  $5 \text{ \AA}$  y las líneas M presentan longitudes de onda más grandes.

Una vez que se tiene claro el origen de los rayos X es importante saber cual es el origen de la difracción. La difracción es originada a partir de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas. Éste es esencialmente un fenómeno de dispersión, en donde un gran número de átomos son los responsables de dicho fenómeno, el efecto de difracción se origina sólo si los átomos están arreglados periódicamente en una red, ya que los haces que son dispersados por

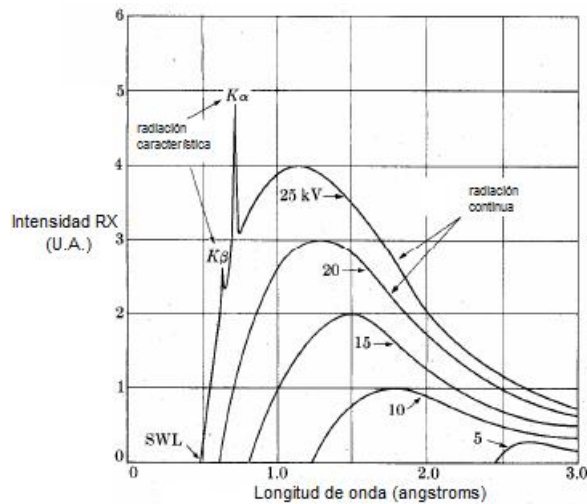


Figura 1.4: Espectro de radiación de frenado mostrando picos de radiación característica  $K_\alpha$  y  $K_\beta$  de un ánodo de molibdeno.

éstos tienen relaciones de fase bien definidas, que generan una interferencia constructiva o destructiva. En la mayoría de las direcciones la interferencia es destructiva y en muy pocas se presenta interferencia constructiva, la cual da lugar a la difracción de los haces. Para que ocurra difracción de rayos X es necesario que el espacio entre las capas atómicas del material sea cercano a la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos de forma regular en el espacio.

W.L Bragg estudió la difracción de rayos X y estableció la condición para la interferencia constructiva de un haz, a un ángulo  $\theta$ , dada por la siguiente ecuación:

$$\lambda = 2d \sin \theta \tag{1.3}$$

La ley de Bragg puede ser usada en dos formas, en una de las cuales la longitud de onda  $\lambda$  y el ángulo  $\theta$  son conocidos y con el cual se puede medir el espacio  $d$  entre diferentes planos de un cristal, es decir, un análisis de estructura, o por otro lado conocer la distancia entre los planos de un cristal y medir  $\lambda$  y con ello determinar la longitud de onda de la radiación usada, llamada espectroscopía de rayos X (figura 1.5).

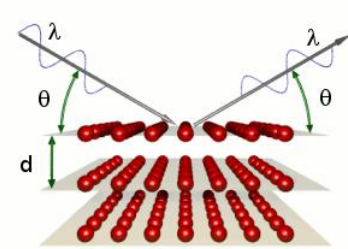


Figura 1.5: Esquema que representa la difracción de rayos X.

Cuando la luz es difractada por un plano cristalino y se cumple ahí la ley de Bragg, entonces se observará interferencia constructiva o un pico de difracción. Por lo tanto, cada plano o conjunto de planos paralelos donde se cumple la ley de Bragg dará origen a un solo pico de difracción. Al conjunto de picos de difracción se le denomina patrón de difracción.

Existen diferentes métodos de difracción de rayos X. Como ya se mencionó, la presencia de un pico de difracción se tiene cuando se satisface la ley de Bragg, lo que hace que  $\lambda$  y  $\theta$  en un cristal cumplan ciertas condiciones, y una forma de satisfacer esta ley es variando continuamente ambos parámetros. La forma en la que cambian  $\lambda$  y  $\theta$ , es lo que distingue a los tres principales métodos de difracción[16].

- Método de Laue: En el método de Laue, al hacer incidir el haz sobre la muestra cristalina, el ángulo de Bragg  $\theta$  se mantiene fijo para cada conjunto de planos, mientras que la longitud de onda  $\lambda$ , difractada por dicho conjunto es variable, por lo que cada haz difractado tiene una longitud de onda diferente.
- Método de cristal rotatorio: En este método, el cristal es colocado con uno de sus ejes normal al haz de RX, donde  $\lambda$  se mantiene fija y  $\theta$ , es en parte variable ya que no toma todos los posibles valores entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$  para cada conjunto de planos. A medida que el cristal rota, sólo algunos conjuntos de planos tendrán el ángulo de Bragg, condición para que se de la reflexión del haz incidente, que dará paso a la formación del haz difractado.

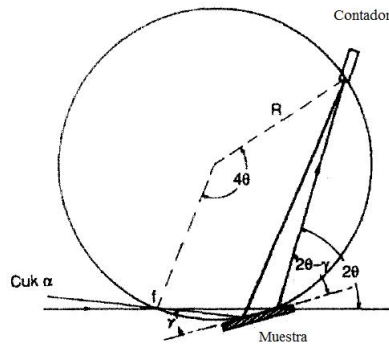


Figura 1.6: Geometría de difracción de Seeman-Bohlin, donde  $f$  = focalización efectiva de la fuente de rayos X,  $\gamma$  = ángulo de incidencia y  $\theta$  = ángulo de Bragg.

- Método de polvos: En el método de polvos, como su nombre lo indica, la muestra analizada consiste en un polvo muy fino que es sometido al haz de rayos X con  $\lambda$  fija y un ángulo  $\theta$  variable.

La extensión de los métodos de difracción de rayos X a películas delgadas no ha sido alcanzada con mucha efectividad, debido al gran poder de penetración que tienen los rayos X. Esto provoca que el sustrato, en lugar de la película, domine la señal dispersada de los rayos X, por ello para películas se requiere de tiempos más largos de conteo y una geometría diferente, donde se emplee un ángulo de incidencia rasante. A esta configuración se le conoce con el nombre de la geometría de difracción de Seeman-Bohlin, la cual es empleada con el punto focal de la fuente de rayos X, la película y la rejilla del detector colocados sobre la circunferencia de un círculo. Cada uno de los picos difractados en diferentes ángulos son secuencialmente barridos a medida que el detector de rayos X se mueve sobre la circunferencia (véase fig. 1.6) [17].

De forma general el método usado para el análisis de las películas aquí estudiadas está basado en la geometría de haz rasante.

## 1.2.2. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más usadas para el estudio y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos. La utilidad de esta técnica proviene de toda la información obtenida a partir de la interacción de un haz de electrones con la muestra. De entre la información que se puede obtener se encuentra; la composición de la muestra, topografía, cristalografía, etc.[18]

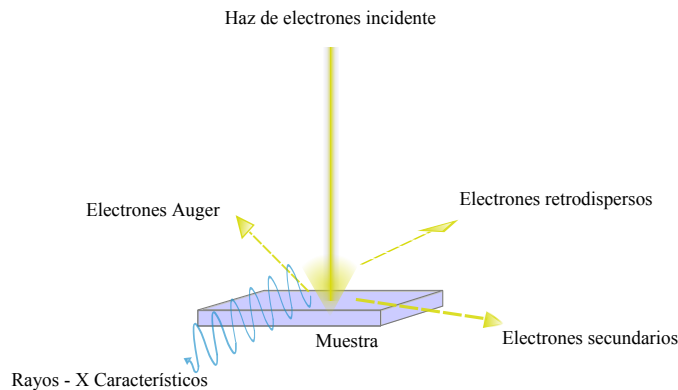


Figura 1.7: Interacción del haz de electrones con una muestra sólida.

La interacción entre el haz de electrones y la muestra (figura 1.7) da como origen diferentes tipos de fenómenos que pueden ser clasificadas en dos tipos:

- 1.- Fenómenos de dispersión elástica: Los fenómenos de este tipo afectan la trayectoria del haz de electrones dentro de la muestra sin alterar la energía cinética de los mismos.
- 2.- Fenómenos de dispersión inelástica: En este tipo de fenómenos se produce una pérdida de energía o transferencia de energía de los electrones a los átomos de la muestra, produciendo a su vez: electrones secundarios, electrones Auger, electrones retrodispersados, rayos X característicos y “bremss-

trahlung” (el continuo o fondo), pares electrón-hueco en semiconductores y aislantes; radiación electromagnética en la región ultravioleta, visible e infrarroja y vibraciones de la red (fonones).

Este tipo de microscopía debe trabajar en un sistema de vacío, tal que permita el viaje del haz de electrones a través de la columna. El sistema de vacío usado depende de las necesidades del equipo. El nivel de vacío, por otro lado, depende de la técnica a utilizar.

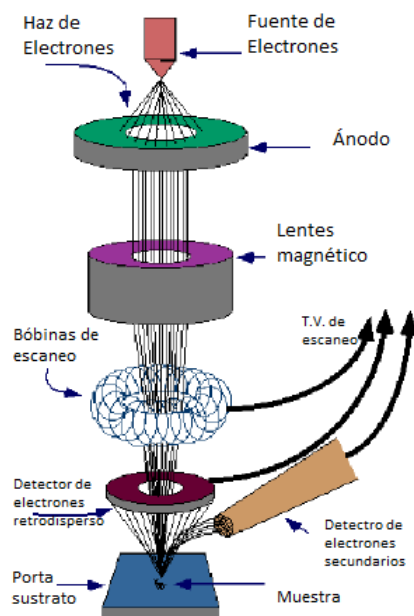


Figura 1.8: Esquema con los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido.

Existen dos fenómenos físicos para la generación del haz de electrones, uno de ellos se debe al efecto termoiónico y el otro al efecto de emisión de campo. El efecto termoiónico se lleva a cabo cuando una diferencia de potencial es aplicada en un filamento que lo lleva a una temperatura tal que éste comienza a desprender electrones, para dicho propósito se utilizan filamentos de tungsteno ( $W$ ) o cristales de hexaboruro de lantano  $LaB_6$ , también conocidos como cátodos. A diferencia de éste, el efecto de emisión de campo tiene



como ventaja la monocromaticidad, que no puede ser obtenida tan eficientemente con el efecto termoiónico. Sin embargo, la fuente de tungsteno es la más económica y fácil de remplazar pero desafortunadamente es el emisor con las propiedades físicas más limitadas.

A diferencia de los microscopios ópticos que utilizan lentes ópticas, este equipo utiliza lentes electromagnéticas, las cuales ayudan a dirigir el haz hacia la muestra.

De las lentes electromagnéticas las primeras en encontrarse en la construcción del SEM son las lentes condensadoras. Como su nombre lo indica la función de éstas es condensar al haz, y usualmente se requieren de una a tres lentes para demagnificar el haz de electrones en el SEM. Posteriormente se tiene la apertura condensadora, que es aquella que colimará el haz.

Las siguientes componentes son las bobinas deflectoras. La función de este juego de bobinas es el de alinear el cono de iluminación hacia el eje óptico.

Finalmente se tienen las lentes objetivas, las cuales tienen como función enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. En la figura 1.8 se pueden observar los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido.

Dentro de las señales obtenidas de la interacción de los electrones con la materia, se encuentran: electrones retrodispersos, electrones secundarios y rayos X característicos. Para poder colectar los electrones secundarios, el detector los selecciona por su energía, la cual es pequeña, y se debe principalmente a que fueron sometidos a colisiones debidas al haz primario. Su energía se encuentra en un rango de 0 a 50 eV, con una mayor probabilidad de tener energías entre los 3 a 5 eV [19].

La imagen topográfica es una contribución principalmente de los electrones secundarios, que son aquellos que emite la muestra por dispersión inelástica del haz incidente y que cuentan con una energía menor a 50 eV. En cambio los electrones retrodispersos son emitidos con una energía menor a 10 keV y tienen una amplia variación energética en el caso donde el haz incidente tiene poca energía.

Los rayos X característicos son utilizados para poder determinar y cuantificar la composición química del material estudiado. Rayos X característicos de las líneas  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $L_\alpha$ , etc, son producidos cuando el haz expulsa electrones de las capas atómicas K, L, etc, de los elementos en la muestra, los cuales son expulsados y llenados posteriormente por electrones de capas con mayor energía. Este proceso va acompañado de la emisión de fotones con una frecuencia  $\nu$ . Esta frecuencia es característica del elemento en cuestión y se puede expresar por la ley de Moseley.

$$\sqrt{\nu} \propto Z - C \quad (1.4)$$

Donde  $Z$  es el número atómico del elemento y  $C$  es una constante para cada línea característica. Al medir la longitud de onda y la intensidad del fotón emitido se puede obtener un análisis químico semicuantitativo.

### 1.2.3. Perfilometría

Perfilometría es una técnica mecánica que se utiliza para medir el espesor y rugosidad de películas o recubrimientos. El instrumento utilizado para analizar la textura superficial recibe el nombre de perfilómetro. La operación de este equipo consiste en el escaneo de la superficie de una película mediante un aguja, similar a la de un fonógrafo, la cual a partir de movimientos mecánicos registra la superficie de la muestra. Estos movimientos se presentan a partir de la detección electromagnética que percibe la aguja y que posteriormente trazan la topografía de la película. El espesor puede medirse a partir de un pequeño escalón en la película, el cual puede ser producido durante el crecimiento de la misma o posterior al depósito.

La aguja está hecha de diamante y tiene forma de cono, con ángulos de 45 °C o 60 °C, y un radio en la punta, que puede ir de 0.2 a 25  $\mu\text{m}$ . La fuerza de la aguja puede ser de 0.1 a 50 mg. Una de las cualidades de esta clase de equipos es que puede medir espesores que van de 50Å a 800Å. El espesor de la película se escanea directamente conforme va cambiando la altura, el cual puede visualizarse posteriormente en el perfil de rugosidad en  $\mu\text{m}$  [20].

Existen diferentes factores que limitan la precisión de las mediciones obtenidas por la aguja, de entre las cuales se encuentran:

- Penetración de la aguja: Si la muestra analizada, es una muestra suave, se puede provocar un rayado en la superficie que impide la obtención de datos reales sobre el espesor y la rugosidad.
- Rugosidad del sustrato: Cierta grado de ruido es introducido en las mediciones, que genera incertidumbre en la posición del escalón a partir del cual se mide el espesor de la muestra.
- Vibraciones en el equipo. Para minimizar errores en la medición debidas a vibraciones en el equipo, es importante que éste cuente con un soporte rígido.

Los nuevos instrumentos tienen la capacidad de realizar funciones de nivelación y medidas controladas por una computadora. El movimiento vertical de la aguja es digitalizado, permitiendo con ello procesar los datos para magnificar áreas de interés y permitir hacer ajustes para obtener el mejor perfil.

La aguja es el principal elemento de un perfilómetro, ya que ésta es la interface entre la superficie de la muestra y el sistema de adquisición de datos. El calibrador es otro elemento importante, por la interface entre la aguja y la electrónica, éste contiene el mecanismo de pivote para el brazo de la aguja y es el medio de control de la fuerza de rastreo entre la aguja y la superficie. La salida del calibrador es demodulada y amplificada para posteriormente ser digitalizada y almacenada. El sistema de medición consiste de una plataforma que puede desplazarse en forma horizontal, la muestra colocada sobre esta plataforma es analizada por la aguja, la cual escanea el perfil de la superficie, que es mostrado en pantalla de forma gráfica.

Para el presente trabajo las fuentes de error más probables son: la rugosidad de las películas y en menor medida la penetración de la aguja. La rugosidad puede ser el factor más importante ya que a partir de cierto escalón hacia la superficie se realiza la medida de espesor y si ésta resulta ser bastante rugosa la medida de espesor puede ser confusa, a pesar de ello se tiene una buena aproximación a las medidas de espesor. La penetración de la aguja puede ser otra fuente de error si no se elige la fuerza adecuada con la cual la aguja barre la superficie. Sin embargo, para el equipo utilizado este parámetro puede ser modificado de tal forma que se imprima una fuerza muy pequeña que no provoque el rayado de la muestra. A pesar de ello los datos obtenidos por perfilometría son confiables si se tienen presentes estos factores.

### 1.2.4. Espectroscopía Infrarroja

La espectroscopia infrarroja es una técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula. El principio de esta técnica consiste en hacer pasar radiación infrarroja sobre la muestra para después analizar qué partes de la radiación son absorbidas por la misma en una energía particular.

A través del espectro de absorción se pueden observar picos en una determinada energía, los cuales corresponden a las frecuencias de vibración de algunas de las moléculas presentes en el material [21].

Espectroscopía infrarroja es una técnica experimental muy versátil que permite obtener espectros de muestras en fase líquida, sólida y gaseosa.

#### 1.2.4.1. Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier

Los espectros de absorción de infrarrojo generalmente son medidos por medio del llamado espectrómetro por transformada de Fourier (FTIR) de sus siglas en inglés (Fourier Transform InfraRed), este tipo de espectrómetros se basa esencialmente en un interferómetro de Michelson, el cual consiste de un espejo fijo, un espejo móvil y un divisor de haz. La unidad de medida ampliamente usada en espectroscopia infrarroja es el número de onda  $\bar{\nu}$  dado en  $cm^{-1}$ . El interferómetro de Michelson consiste en dos espejos planos perpendiculares, uno de los cuales puede moverse en una dirección perpendicular al plano del espejo. En éste también se tiene un divisor de haz, el cual tiene una película semireflejante. Para un divisor de haz ideal, 50 % de la radiación es reflejada y el otro 50 % es transmitida al otro espejo.

En esta configuración el haz infrarrojo proveniente de la fuente es dirigido al divisor de haz en donde, como su nombre lo indica, divide en dos al haz proveniente de la fuente, al llegar aquí una parte del haz es reflejada hacia el espejo fijo y la otra pasa a través del divisor hacia el espejo móvil, donde son reflejados para después regresar al divisor y recombinarse en un nuevo haz para producir el efecto de interferencia, el cual pasará a través de la muestra para posteriormente ser enfocado por el detector. Como resultado se obtiene un interferograma, que es un registro de las señales del detector como función de la diferencia de camino para los dos haces en el interferómetro[22].

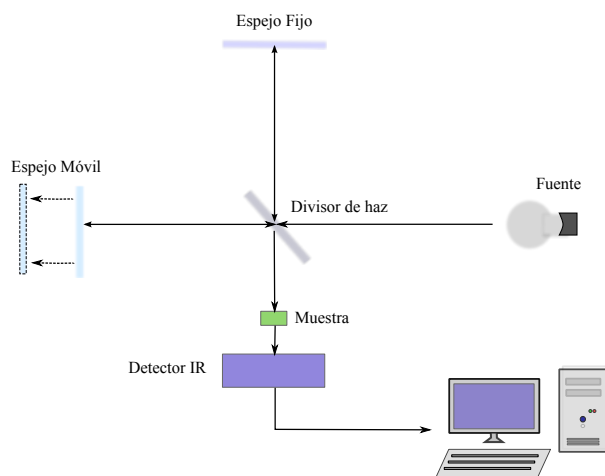


Figura 1.9: Esquema del espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier.

Los espectrómetros FTIR utilizan una fuente de luz térmica (varilla de carburo de silicio) para la región media del infrarrojo. Para la región lejana, utilizan lámparas de Hg a alta presión y para la región del infrarrojo cercano, son usadas lámparas de tungsteno o halógeno.

La operación matemática aplicada al interferograma es la Transformada de Fourier. La cual convierte la señal, de una función del retardo ( $x$ ) a una señal que es función de la frecuencia.

$$S(\bar{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} I(x) \cos(2\pi\bar{\nu}x) dx \quad (1.5)$$

El resultado obtenido por el instrumento es un espectro, el cual está dividido en tres regiones principales, infrarrojo lejano  $< 400\text{cm}^{-1}$ , infrarrojo medio  $(4000 - 400)\text{cm}^{-1}$  y el infrarrojo cercano  $(13000 - 4000)\text{cm}^{-1}$ .

Para los objetivos de este trabajo se está interesado principalmente en la región del infrarrojo medio, ya que en este rango es dónde estarán presentes las bandas asociadas a los compuestos de los cuales se tiene conocimiento, como lo es el  $Al_2O_3$  y de aquellos que probablemente pueden surgir en la película debido a los elementos implementados como dopantes. Como ejemplo se tienen los picos asociados al  $Al_2O_3$  y a enlaces tipo O-H, cada uno de los cuales mostraría bandas en aproximadamente  $(750 - 850)cm^{-1}$  [23] y en  $3400cm^{-1}$ [24], respectivamente.

## 1.2.5. Espectroscopía fotoluminiscente

### 1.2.5.1. Espectrofluorímetro

La fotoluminiscencia se presenta a partir de la excitación de un material con radiación electromagnética en el rango óptico, así como el infrarrojo y UV cercano, que en términos prácticos le llamaremos luz. El equipo experimental que proporciona la información acerca de dichas interacciones, lleva como nombre Espectrofluorímetro. Este equipo consta esencialmente de una lámpara, dos monocromadores, y un detector (fig.1.10).

Para obtener un espectro de excitación o emisión la muestra debe ser excitada con una lámpara, que está seguida de un monocromador, el monocromador de excitación. Posteriormente la luz emitida por la muestra es colectada mediante lentes de enfoque y analizada por un segundo monocromador, el monocromador de emisión. Finalmente se encuentra un detector conectado a una computadora, mediante el cual se muestran los dos tipos de espectros.

En el espectro de emisión, la longitud de onda de excitación se mantiene fija para registrar la intensidad de la luz emitida a diferentes longitudes de onda. Este registro se hace mediante el monocromador de emisión.

En el espectro de excitación la longitud de onda de emisión se mantiene fija en el monocromador de emisión, mientras que la longitud de onda de excitación es escaneada en un amplio rango del espectro.

A partir de este equipo se pueden realizar mediciones con diferentes modos de excitación, es decir, se tienen dos modos en los cuales la excitación per-

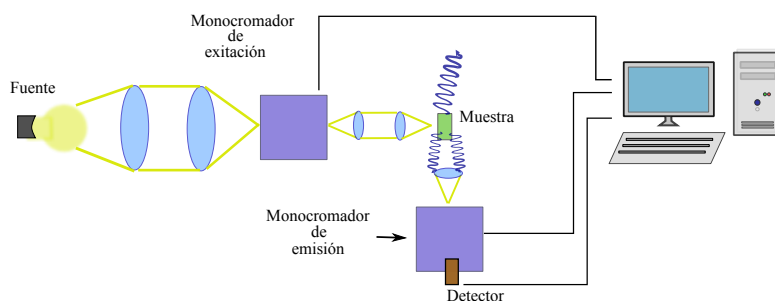


Figura 1.10: Diagrama esquemático de los principales elementos de un espectrofluorímetro.

manece estacionaria.

Modo fosforescente: Este modo es generado bajo excitación pulsada en el cual una cierta densidad de centros son excitados. Una vez que se encuentran en este estado pueden decaer al estado base por medio de emisión de luz o bien por medios no radiativos dando como resultado un tiempo de decaimiento de la señal.

Modo fluorescente: A diferencia del primero, este modo es generado bajo excitación continua, en el cual la intensidad de excitación se mantiene constante para cada longitud de onda, así la intensidad emitida permanece constante con el tiempo.

La intensidad de excitación puede o no mantenerse constante en el tiempo. Para el caso en el que es constante, la excitación recibe el nombre de continua y para el caso contrario recibe el nombre de excitación pulsada.

Para los objetivos del presente trabajo se tiene especial interés en la excitación continua, ya que se quieren estudiar los procesos radiativos, independientes

del tiempo, de los niveles de energía del ion  $Eu^{3+}$ .

### 1.3. Fundamentos de Luminiscencia

La luminiscencia, en términos simples, es un proceso que corresponde a la emisión de radiación electromagnética de un sistema que es excitado por alguna forma de energía.

Los materiales luminiscentes, también llamados fósforos, son en su mayoría materiales inorgánicos que consisten en una red hospedante, la cual es intencionalmente dopada con impurezas, llamados activadores. En ellos es llevado a cabo el proceso de luminiscencia, proceso que se presenta cuando el activador absorbe radiación electromagnética que da lugar a la excitación del electrón, el cual pasa del estado base a un estado excitado. Una vez ahí, el electrón se relaja y regresa al estado base dando como resultado emisión de radiación electromagnética. Este proceso no es único ya que existen aquellos que son no radiativos, en los cuales la energía es disipada por vibraciones en la red y por consiguiente causan un incremento en la temperatura del mismo. En la mayoría de los casos se desea anular o disminuir este efecto para hacer más eficiente la luminiscencia [25].

Otro proceso importante que puede darse en el material, cuando presenta una baja absorción, es aquél en el que se implementa una segunda impureza. Esencialmente el papel de ésta es absorber la energía y transferirla posteriormente al ion activador, esta segunda impureza recibe comúnmente el nombre de sensibilizador o co-activador (fig.1.11)[26].

El color de la emisión del material puede ser modificado con la elección de un ion adecuado sin necesidad de cambiar la red hospedante, la cual aloja a los iones que son incorporados como impurezas.

Existen diferentes fuentes de energía con las que un material puede ser excitado. Dependiendo de éstas, las luminiscencias reciben diferentes nombres, de entre las cuales están las siguientes:

- Fotoluminiscencia: La luminiscencia se presenta a partir de la desexcitación con radiación electromagnética.



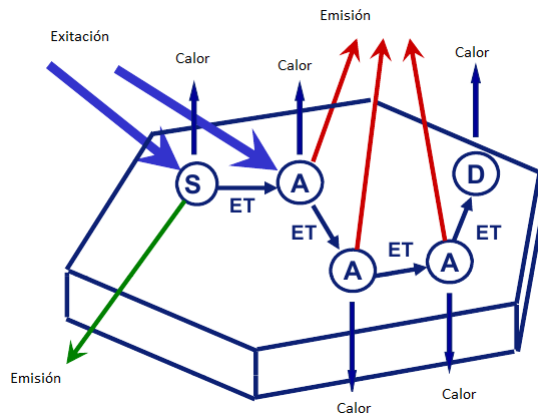


Figura 1.11: Material luminescente que contiene iones activadores (A)(que muestran la emisión deseada), iones sensibilizadores (S), y defectos (D), dónde se muestran los diferentes procesos involucrados en la luminiscencia del mismo.

- Catodoluminiscencia: La luminiscencia es producida a partir de la excitación del material con un haz de electrones.
- Radioluminiscencia: La excitación se realiza mediante la excitación con radiación electromagnética de alta energía como lo son; rayos X, rayos  $\alpha$ , rayos  $\gamma$ .
- Termoluminiscencia: La emisión de radiación se presenta a partir de la liberación de calor por calentamiento.
- Electroluminiscencia: El material emite cuando se hace pasar una corriente eléctrica a través de él.
- Triboluminiscencia. La generación de radiación se da mediante efectos mecánicos.
- Sonoluminiscencia: Ondas acústicas pasan a través de un líquido.
- Quimiluminiscencia. Se da mediante la reacción química de la sustancia.

Una forma de medir los efectos de la fotoluminiscencia en un material, es a partir del equipo llamado espectrofluorímetro, el cual ya ha sido discutido

anteriormente (1.2.5.1) y en dónde puede verse con más detalle la teoría relacionada con este equipo.

### 1.3.1. Centros luminiscentes

En los centros luminiscentes la emisión es generada sobre un centro óptico, contraria a la emisión que resulta de transiciones ópticas entre los estados de la banda de la matriz hospedante o de transiciones entre dos centros. Un centro óptico puede ser un ion simple o un ion molecular.

Se habla de luminiscencia característica o emisión característica, cuando las transiciones ópticas involucran a estados del mismo ion. Dicha luminiscencia puede estar representada por bandas de emisión pronunciadas o bien por bandas anchas, estas últimas pueden exceder incluso los 50 nm. Bandas de emisión anchas son observadas cuando el carácter del enlace químico entre el estado base y el estado excitado difieren considerablemente. Esto va de la mano con el cambio en la distancia de equilibrio entre el ion emisor y su entorno químico, que puede ser explicado a través del diagrama de coordenada configuracional que se muestra en la figura 1.12.

En dicho diagrama  $Q_g$  y  $Q_e$  representan la distancia metal-ligante del estado base y del estado excitado, respectivamente.  $E_a$  y  $E_e$  son las energías a las cuales las bandas de absorción y emisión tienen su máxima intensidad respectivamente.  $\Delta$  es la energía de la llamado línea de fonón cero. Esta transición involucra la relajación del estado excitado al estado base. No hay estados fonónicos excitados involucrados, de ahí la razón de su nombre. La frecuencias fonónicas de estos estados están dadas por  $\hbar\omega_b$  y  $\hbar\omega_e$ , respectivamente. Las energías de relajación de los estados base y excitado pueden expresarse como un producto de la energía fonónica y de los llamados factores de Huang-Rhys. Los factores Huang-Rhys  $S_g$  y  $S_e$ , proporcionan el número medio de fonones involucrados en los procesos de absorción para el estado base y emisión para el estado excitado, respectivamente.[26]

En general es común observar bandas anchas de emisión para transiciones ópticas en la capa semi llena  $d$ , de iones pertenecientes a los metales de transición  $d \rightarrow d$ . Aunque también se observan para transiciones entre las capas  $5d$  y  $4f$  de las tierras raras ( $d \rightarrow f$ ) y para iones que tienen un par de electrones aislados en  $s$ , iones con estructura electrónica  $s^2$ , como  $Tl^+$ ,

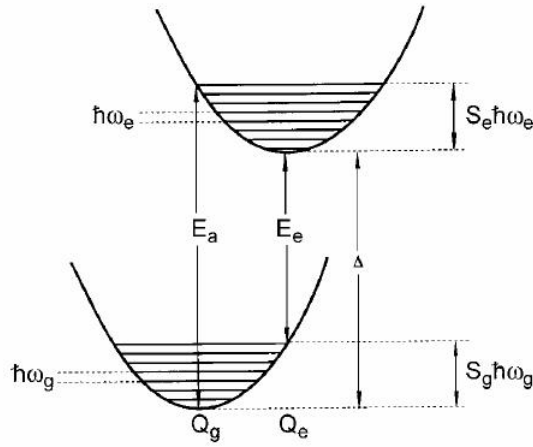


Figura 1.12: Diagrama de coordenada configuracional.

$Pb^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$  o  $Bi^{3+}$ . Bandas de emisión más pronunciadas son características de transiciones ópticas con la misma naturaleza en el enlace químico para el estado base y el estado excitado.

### 1.3.2. Transferencia de carga y energía en la luminiscencia

Para el caso de transferencia de carga, las transiciones ópticas se dan entre diferentes tipos de orbitales o entre estados electrónicos de diferentes iones. El proceso de excitación cambia la distribución de la carga sobre el centro óptico y como consecuencia el enlace químico también sufre cambios. Para este proceso se tienen generalmente bandas anchas de emisión.

Existen transiciones en las cuales hay emisión de luz y en las que no las hay. Estas últimas reciben el nombre de transiciones no radiativas, ya que al darse el proceso de desexcitación se tienen emisiones multifonónicas, las cuales en la mayoría de los casos no son favorables para la luminiscencia.

Además de los procesos no radiativos que ya se mencionaron, existe otro proceso de desexcitación muy importante para algunas aplicaciones en las que se quiere hacer más eficiente la emisión del material de interés. Este

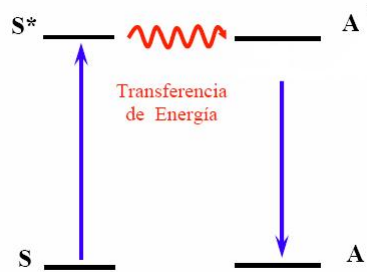


Figura 1.13: Proceso de transferencia de energía del ion sensibilizador al activador.

proceso recibe el nombre de luminiscencia interna o transferencia de energía y consiste principalmente en lo siguiente: Se tiene un centro que absorbe una cierta energía de excitación  $h\nu_D$ . Al ser absorbida esta energía, el centro pasa a un estado excitado  $S^*$ , en otros casos el centro  $S$  se relajaría al estado base y en consecuencia emitiría fotones, pero ahora la situación es algo diferente, ya que el centro transfiere o dona esta energía de desexcitación a otro centro  $A$ , el cual al recibir esta energía pasa a un estado excitado  $A^*$ . Cuando éste se relaja a su estado base, se lleva a cabo el proceso de emisión, con una energía característica del centro  $A$  de  $h\nu_A$ , por esta razón el centro  $S$  recibe el nombre de donador o sensibilizador y el centro  $A$  recibe el nombre de Aceptor (figura 1.13)[26].

### 1.3.3. Materiales usados como hospedantes de iones

Algunos materiales aislantes son usados para hospedar iones dopantes ópticamente activos de entre los cuales se encuentran los óxidos, como lo son:  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Y_3Al_3O_{15}$  u otros compuestos como:  $Y_2O_3$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $ZnS$ , etc. La selección de la red hospedante depende de los requerimientos de las aplicaciones que se le quieran otorgar al material. De entre los elementos de selección se encuentran: energía de excitación, entorno químico, temperatura, etc.

De los ejemplos anteriores, el óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) es de especial interés por sus cualidades como matriz hospedante, especialmente como hospedante de tierras raras. En general, ha sido un material muy importante en el desarrollo tecnológico, tanto en aplicaciones en óptica como en electrónica. El

óxido de aluminio es un miembro importante de la familia de los cerámicos que tiene un amplio rango de aplicaciones tales como en dispositivos microelectrónicos y nanoelectrónicos. Ha sido usada para recubrimientos refractarios, antirreflectivos, anticorrosivos [27], repelentes de agua, ocasionalmente en sensores de humedad [28], materiales biocerámicos en bioingeniería[29], lectores de códigos de barras, dispositivos emisores de luz orgánicos, lentes ópticas , etc.

Dichas capacidades se deben a sus propiedades tales como: alta conductividad térmica[30], dureza, alto índice de refracción, alta constante dieléctrica[31], alta estabilidad química y térmica[32]. Sus diferentes propiedades y algunas veces contradictorias lo hacen un material muy versátil, como ejemplo en aplicaciones optoelectrónicas tiene buena homogeneidad y características dieléctricas.

Un centro luminiscente tiene diferentes propiedades, dependiendo de la matriz hospedante donde esté incorporado, lo que se debe al cambio directo del entorno donde está localizado el centro[33].

#### **1.3.4. Concentración de centros luminiscentes**

Un factor muy importante que está relacionado con la luminiscencia de un material es la concentración de los centros luminiscentes presentes en éste. Ya que cuando se produce un incremento en la concentración de estos centros, se observa que la intensidad de la luz emitida aumenta, lo cual está íntimamente relacionado con la eficiencia de la absorción, que a su vez depende de la densidad de centros luminiscentes dentro del material. Este efecto se produce hasta una cierta concentración crítica. Después de esta concentración crítica se comienza a ver una disminución en la intensidad de la emisión del material analizado. por lo tanto cuando se quiere tener un material cuya emisión sea eficiente se debe tener en cuenta este proceso para así usar la concentración óptima.

Este efecto de disminución en la intensidad de la emisión que se presenta al incrementar la concentración de los centros recibe el nombre de “concentration quenching”. El efecto de apagamiento por concentración tiene su origen en la transferencia de energía que se presenta entre los centros luminiscentes, su origen se debe principalmente a dos efectos, uno de los cuales está rela-

cionado con el hecho de que la energía de excitación emigra de un centro a otro hasta que por último se presenta emisión multifonónica. A los centros causantes de ello se les conoce con el nombre de “killers” o trampas de apagamiento. Otra de las causas se debe a la transferencia de energía resonante que puede darse entre centros adyacentes del mismo tipo. Esta transferencia puede darse debido a la disposición particular de los niveles de energía que tienen dichos centros que propician que la energía de excitación se pierda vía un mecanismo de relajación.

### 1.3.5. Centros ópticamente activos

Los centros ópticamente activos juegan un papel muy importante en el proceso de emisión de luz, ya que muchas de las propiedades ópticas de algunos materiales dependen de éstos. Se trata principalmente de iones que son introducidos en la matriz del material, o bien defectos de la red, también llamados centros de color. Estos iones o defectos les confieren características propias del material que dependen mucho del dopante incorporado así como de la red hospedante, el proceso básico consiste en que los centros suministran niveles de energía dentro de la banda prohibida del material, lo que da lugar a transiciones ópticas.

Las propiedades ópticas del material dependen del tipo de dopante y de la matriz en la que es incorporado. Generalmente los óxidos puros son ópticamente inertes en el rango visible, pero cuando se integra en ellos iones de metales de transición, el material se vuelve ópticamente activo, es decir, emite en una cierta longitud de onda en el visible. De entre los elementos que comúnmente son usados como dopantes se encuentran los iones de metales de transición, que tienen la característica de que al ser implementados en la matriz remplazan a uno de los iones, dando como resultado un material colorido. De la misma manera sucede con los iones de tierras raras. En el caso de los metales de transición esto se debe a la configuración electrónica que tienen los elementos de esta clase, ya que la capa 3d de éstos está parcialmente llena. Para los iones de tierras raras se tiene un comportamiento similar.

Los electrones que se encuentran en capas llenas no pueden ser excitados a un estado de mayor energía por medio de la absorción de luz visible ya que ellos están fuertemente enlazados. Por ello algunos compuestos como el NaCl

son ópticamente inertes, ya que están enlazados iónicamente. A pesar de ello, existen algunas excepciones, de entre las cuales se encuentran los átomos pertenecientes a los metales de transición, postransición, los átomos de tierras raras y los actínidos [34].

### 1.3.5.1. Tierras raras como iones dopantes ópticamente activos

Las tierras raras son aquellos elementos que se encuentran en la tabla periódica después del Lantano hasta el átomo de Iterbio. Estos elementos se caracterizan por tener una configuración electrónica semillena en la última capa 4f, lo cual les confiere sus propiedades ópticas, ya que los electrones de valencia son los responsables de las transiciones ópticas. Éstos son los que hacen posible su incorporación en distintas matrices, como cationes divalentes o trivalentes. Este último es el caso del  $Eu^{3+}$  ion usado en este trabajo.

En la tabla 1.1 se tiene un listado de los iones pertenecientes a las tierras raras, así como el número de electrones que tienen en la capa 4f.

Estos iones tienen la siguiente configuración electrónica:

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

Donde  $n$  va desde 1 hasta 13 (Tabla 1.1).

### 1.3.6. Símbolos espectroscópicos

Es importante describir a los átomos y moléculas mediante sus configuraciones electrónicas para tener una descripción de la disposición de los átomos, sin embargo esta información no contiene las diferentes formas en la que los electrones pueden ocupar los orbitales, para ello es necesario el uso de los llamados microestados de la configuración que permiten conocer esto último.

El espín total está dado por la suma vectorial de los momentos angulares de espín de cada electrón.

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3 + \dots$$

Donde la magnitud del espín total está dada por

Ion	Número de electrones en la capa 4f
$Ce^{3+}$	1
$Pr^{3+}$	2
$Nd^{3+}$	3
$Pm^{3+}$	4
$Sm^{3+}$	5
$Eu^{3+}$	6
$Gd^{3+}$	7
$Tb^{3+}$	8
$Dy^{3+}$	9
$Ho^{3+}$	10
$Er^{3+}$	11
$Tm^{3+}$	12
$Yb^{3+}$	13

Tabla 1.1: Número de electrones( $n$ ) en la capa 4f de iones lantanidos trivalentes.

$$S = S(S + 1)^{\frac{1}{2}}\hbar$$

Cuando se tienen 2 electrones, el valor de  $S$  es uno si los espines son paralelos e igual a cero si los espines son antiparalelos, pero cuando se está tratando con más de dos electrones se tiene que proceder de la siguiente manera:

Históricamente los estados  $S$ ,  $P$ ,  $D$  y  $F$  se observaron espectroscópicamente y a partir de ellos se asignaron los símbolos  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$ , entonces para los orbitales  $l = 0, 1, 2, \dots$ , el momento angular total del orbital de un término atómico se designa con la mayúscula que le corresponde, esto puede verse en la siguiente tabla.



$L$	Letra
0	S
1	P
2	D
3	F
4	G

Del 5 en adelante se continua, omitiendo la J.

El número cuántico de espín total de un átomo frecuentemente se expresa como la multiplicidad del término y tiene el valor de  $2S + 1$ . El valor de la multiplicidad se coloca como superíndice a la izquierda de la letra que representa el valor de L. A partir de estos valores se genera la representación completa del término, al cual se denomina símbolo del término.

$S$	$2S + 1$
0	1
$\frac{1}{2}$	2
1	3
$\frac{3}{2}$	4
2	5

El momento angular total a lo largo de un eje dado se representa con  $M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, 0, \dots, -L$ , que también puede escribirse de la siguiente forma  $M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + \dots$ . Para un valor dado de S se tiene  $M_S = S, S - 1, S - 2, \dots, -S$  o  $M_S = m_{s_1} + m_{s_2} + \dots$ . Así el momento angular total del electrón es la suma vectorial del momento angular orbital y el momento angular del espín  $j = l + s$ .

Acoplando el momento angular orbital resultante (L) con el momento angular de espín (S), el nuevo número cuántico J se obtiene.

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$$

El número posible de valores de J cuando  $L < S$  sería igual a  $2S + 1$  y recibe el nombre de multiplicidad de un estado. La multiplicidad se indica en la

parte superior izquierda del símbolo del estado y el valor de J en la parte inferior derecha.

Como ejemplo tómesese el caso de un átomo de Helio, cuyo orbital es 1s, debido a que se tienen dos espines antiparalelos  $S=0$ , y  $L=0$  como  $J=L+S$ , esto implica que  $J=0$ , así se tiene que  $L=0$ ,  $J=0$  y  $S=0$ , por lo tanto, la multiplicidad es igual a uno y el término espectroscópico para el estado basal es  $^1S_0$ .

### 1.3.7. Aplicaciones

Dentro de los ejemplos ilustrativos de materiales luminiscentes se encuentran las lámparas fluorescentes, centelladores, fósforos para diodos emisores de luz así como para pantallas para televisiones y computadoras, entre otros.

#### 1.3.7.1. Lámparas fluorescentes

La principal aplicación en la que esta enfocado este trabajo es en el desarrollo de lamparas fluorescentes, sobre todo en aquellas que están basadas en la descarga de Hg a baja presión. El mecanismo de esta clase de lámparas, consiste en hacer pasar una corriente a través de los átomos de Hg, el paso de ésta sobre dichos átomos genera luz Uv como consecuencia de las transiciones electrónicas en los átomos, produciendo una emisión localizada en aproximadamente 254 nm, que posteriormente es convertida en luz visible. La conversión de luz Uv a visible se realiza por medio de algún material luminiscente, por lo que los materiales usados para dicho propósito necesitan tener una gran absorción en el rango cercano a los 254 nm para que se de la conversión en luz visible de manera eficiente. La energía de la banda prohibida del material correspondiente a esta longitud de onda es de 4.9 eV, por lo que los materiales usados para tales aplicaciones requieren de una energía mínima en la banda prohibida de 4.9 eV, por ello los materiales luminiscentes adecuados para dicho propósito son los aislantes, ya que estos tienen grandes energías en su banda prohibida.[35]

La lámparas actuales tienen una gran eficiencia en lo que cabe a conversión de radiación Uv a visible, cerca del 90% de los fotones Uv absorbidos son convertidos en luz visible. Sin embargo, se tiene una eficiencia en energía

limitada, aproximadamente del 25 %.

Las lámparas fluorescentes modernas contienen iones de tierras raras como lo son: gadolinio, terbio, itrio, cerio y europio, por ello la importancia de las tierras raras, las cuales juegan un papel muy importante en el proceso de luminiscencia. Para lámparas fluorescentes, la mayoría de fósforos tienen un color blanco, que es un elemento esencial para evitar la absorción de luz visible. Este color blanco se consigue con la combinación de emisores de luz en los tres colores básicos (rojo, verde y azul) y que es también el principio de algunos dispositivos como las pantallas de televisores y computadoras. Por ello la importancia de las tierras raras en este tipo de aplicaciones.

# Capítulo 2

## Desarrollo experimental

El proceso experimental es una de las partes más importantes para la obtención de buenos resultados, debido a que son muchos los parámetros que deben ser modificados y controlados para tener como resultado películas de calidad, ya que son éstas las que posteriormente son objeto de estudio y análisis.

Para tener una idea clara del procedimiento que se lleva a cabo en la obtención de las películas, se muestran a continuación de manera detallada los materiales usados para tal objetivo, así como las etapas seguidas durante el proceso.

### 2.1. Preparación de los sustratos

Las películas fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo fundido ( $SiO_2$ ), los cuales fueron sometidos a una limpieza profunda, previa al depósito. Esto con el fin de evitar un depósito sobre acumulación de polvo o grasa, que no permite una buena adherencia de la película al sustrato.

La limpieza de los sustratos consistió básicamente en someter a éstos a diferentes soluciones, con la finalidad de remover los contaminantes de la superficie. Para dicho propósito se utilizaron las siguientes soluciones: detergente Extran con agua destilada en una proporción de 40 % y 60 % respectivamente. Combinación de ácido sulfúrico  $H_2SO_4$ , agua destilada y peróxido de sodio  $Na_2O_2$  en proporciones de 60 % , 20 % y 20 % respectivamente.

Una vez que se tuvieron las soluciones preparadas, el procedimiento consistió en lavar los sustratos primeramente con la solución de Extran y agua, durante 5 minutos en un agitador ultrasónico. Posteriormente se enjuagaron y se llevaron a la segunda solución, de ácido sulfúrico, en el cual se mantuvieron por 10 minutos en el agitador ultrasónico. Finalmente se enjuagaron por tres veces consecutivas en agua desionizada por 5 minutos.

Al término del proceso de enjuagado se procedió con el secado, el cual se hizo mediante un flujo de gas de Nitrógeno ( $N_2$ ), procediendo hasta eliminar los residuos de agua sobre la superficie del sustrato.

## 2.2. Reactivos y Solvente

Los reactivos son otra parte esencial del trabajo experimental ya que a partir de éstos se forma el compuesto presente en la película. Con el objetivo de formar óxido de aluminio impurificado con Eu y los co-activadores Bi y Li, por la técnica de rocío pirolítico, se usaron los siguientes precursores:

Para obtener la matriz precursora de  $Al_2O_3$  se usó tricloruro de aluminio hexahidratado ( $AlCl_3 : 6H_2O$ ), el cual tiene un peso molecular de 241.13 g/mol. Para implementar las diferentes impurezas se utilizaron los siguientes precursores: tricloruro de europio hexahidratado ( $EuCl_3 : 6H_2O$ ), tricloruro de bismuto ( $BiCl_3$ ) y cloruro de litio ( $LiCl$ ), los cuales fueron incorporados en la solución en concentraciones del 6.0 %, 0.5 % y 2.0 %, respectivamente. Dichos compuestos tienen un peso molecular de 366.41, 315.34 y 42.39 g/mol, respectivamente. Todas las soluciones se obtuvieron a una molaridad de 0.035 M.

Como solvente se usó principalmente agua desionizada (18M $\Omega$ ) para todas las soluciones. En aquellas que contenían  $BiCl_3$  fue necesario agregar 4 ml de ácido clorhídrico ( $HCl$ ) para evitar la formación de un precipitado.

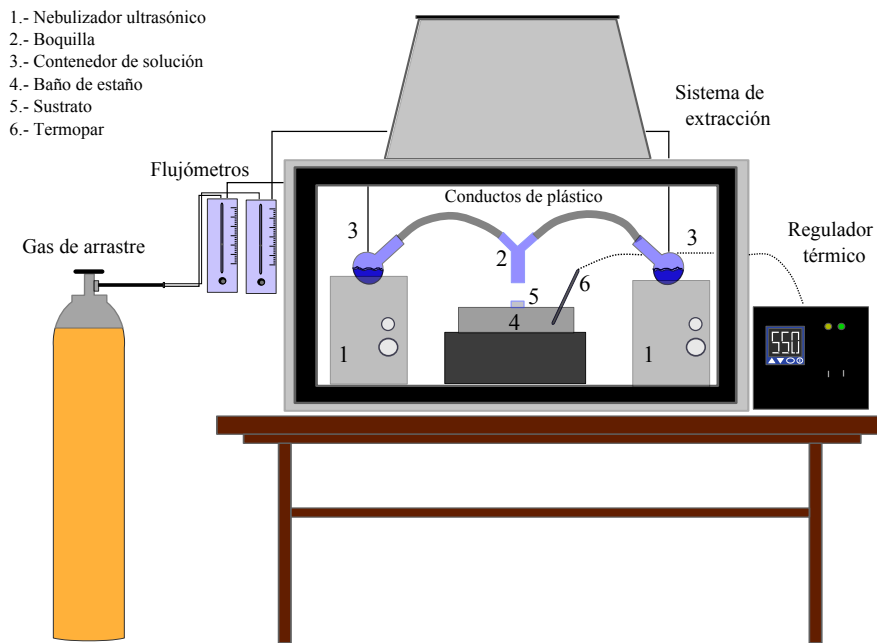


Figura 2.1: Esquema del sistema de rocío pirolítico ultrasónico

### 2.3. Proceso de operación del sistema de rocío pirolítico

Como ya se ha mencionado, los parámetros utilizados en el proceso de síntesis son realmente importantes para obtener una buena calidad en las películas así como reproducibilidad en las mismas. Por ello se describen a continuación las características específicas del equipo de depósito así como los detalles experimentales utilizados en el mismo, que conllevaron a la obtención de buenos resultados.

Las características de cada sistema varían dependiendo del lugar donde se realicen los depósitos. Particularmente el equipo utilizado, representado en la figura 2.1, cuenta con los siguientes elementos:

- Sistema de extracción de acero inoxidable.
- Dos nebulizadores ultrasónicos, que operan cada uno a una frecuencia de 1.7 MHz.

- Esferas contenedoras de vidrio, de aproximadamente 300 ml.
- Baño térmico, de estaño fundido, sometido a una temperatura de 550°C.
- Regulador de temperatura.
- Termopar, a través del cual se puede comparar la temperatura establecida en el regulador con la obtenida en el baño de estaño.
- Dos flujómetros, que miden hasta 25 l/min.
- Dos conductos de plástico, cada uno de los cuales sale de un nebulizador ultrasónico, por donde es dirigido el aerosol a depositar.
- Boquilla de vidrio, de aproximadamente 10 cm de altura, que tiene como objetivo dirigir el aerosol hacia la superficie del sustrato.
- Gas de arrastre, específicamente aire convencional.

A partir de los componentes ya mencionados se realiza el proceso de depósito que es llevado a cabo dentro de la cámara de extracción, donde se produce la síntesis de los materiales. Dentro de la misma, se tienen ambos nebulizadores ultrasónicos, así como todos los componentes del sistema. Como ya se mencionó es importante que el proceso se dé dentro de la cámara de extracción para desalojar los gases residuales resultantes de la síntesis.

Una vez que todo está dentro de la cámara de extracción, las soluciones a depositar son vertidas en las esferas de vidrio. Las esferas están montadas sobre los nebulizadores para ser sometidas a vibraciones ultrasónicas, lo que da lugar a la generación del aerosol. Cada una de estas esferas tiene una entrada para el gas de arrastre (aire) y una salida para el aerosol, en donde son conectadas las mangueras de plástico. Cuando se tiene suficiente aerosol dentro de las esferas, el flujo de aire se pone en marcha a una razón de 10 l/min sobre cada esfera. Posteriormente, el aerosol proveniente de ambos nebulizadores es arrastrado por los tubos conductores de plástico hasta llegar a la boquilla, en donde se unen ambos flujos. Gracias a la geometría de la boquilla, el flujo resultante es dirigido de forma aproximadamente laminar hacia la superficie del sustrato.

Sobre la superficie del sustrato se lleva a cabo el proceso de pirólisis que se debe principalmente a la temperatura alcanzada por el mismo. Esto es debido al contacto térmico que tiene el sustrato con una placa metálica, la cual a su vez está colocada sobre la superficie del estaño fundido. El proceso de pirólisis da origen al compuesto resultante presente en la película.

El tiempo de depósito es otro de los parámetros que resulta ser muy importante en el grado de espesor de la película que se quiere obtener. Para los objetivos del trabajo, se mantuvo un tiempo constante de 10 minutos para cada película.

Es importante mencionar que, para fines de seguridad, antes y después del depósito la campana de extracción debe estar en funcionamiento para eliminar los gases residuales dentro de la misma y así poder sacar la muestra.

Después de tener conocimiento sobre el funcionamiento del equipo de rocío pirolítico y de los diferentes elementos involucrados se procedió con la elaboración de las películas, las cuales se fueron realizando a diferentes concentraciones y con diferentes compuestos en el orden que muestra la tabla 2.1

Película	% $EuCl_3$ en sol.	% $BiCl_3$ en sol.	% $LiCl$ en sol.
$Al_2O_3$	0	0	0
$Al_2O_3$	0	0.5,1,1.5,2,2.5,5,7.5,10	0
$Al_2O_3 : Eu^{3+}$	6	0	0
$Al_2O_3 : Eu^{3+}$	6	0, 5, 7.5, 10	0
$Al_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$	6	5	1,2,3,4
$Al_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}, Li^+$	6	0.5, 1, 2.5, 5, 7.5, 10	2
$Al_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}, Li^+$	6	0.5	1,2,3,4
$Al_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}, Li^+$	6	0.5	2

Tabla 2.1: Películas depositadas durante el desarrollo experimental a 550 °C, con un flujo de aire de 15 l/min y un tiempo de depósito de 10 minutos.



## 2.4. Equipos de caracterización

Para la caracterización óptica, estructural y morfológica de las películas fue necesario la utilización de diferentes equipos, cuyas particularidades se mencionan a continuación:

- Microscopía electrónica de Barrido: Para la obtención de información relacionada con las propiedades morfológicas, así como la composición de las mismas, se empleó un microscopio electrónico de barrido, de la marca JEOL, cuyo modelo es el JSM-6300, que opera a un voltaje máximo de 30 KV y proporciona ampliificaciones hasta un rango máximo de 300000X.
- Difracción de rayos X: La caracterización estructural de las muestras se realizó mediante Difracción de Rayos X, haciendo uso de un difractómetro de la marca SIEMENS, modelo D-5000 que opera a un voltaje de 60KV con una corriente de 50 mA y una fuente de Cu.
- Espectroscopía Infrarroja: Para este tipo de caracterización se utilizó un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR Nicolet 6700) equipado con una fuente láser de He/Ne un divisor de haz de CsI y un detector DTGS-CsI para detección en un rango espectral de 225 a 6400  $\text{cm}^{-1}$  (IR medio y lejano).
- Espectroscopía fotoluminiscente: Los espectros de emisión y excitación fotoluminiscentes fueron obtenidos mediante un espectrofluorímetro de la marca Horiba, modelo *FluoroMax<sup>1</sup>*, con una lámpara de xenón de 150W.
- Perfilometría de contacto: para analizar la textura superficial de las películas se utilizó un perfilómetro de superficie o contacto KLA TEN-COR que tiene una longitud de escaneo de 30 mm, velocidad de escaneo de  $10\mu\text{m}/\text{s}$  a  $400\mu\text{m}/\text{s}$ .

# Capítulo 3

## Resultados y Discusión

En esta sección se presenta la discusión acerca de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización, los cuales permitirán conocer las distintas características morfológicas, estructurales y fotoluminiscentes de las películas, que conllevarán al mejor entendimiento de los procesos luminiscentes involucrados en las mismas.

### 3.1. Espesor y rugosidad

Las películas obtenidas por medio de la técnica de rocío pirolítico con los precursores usados, dan como resultado en el presente trabajo, películas gruesas. Esto se debe por un lado, a los tiempos de depósito relativamente altos y por otro al tipo de precursores usados. Aumentar los tiempos de depósito permite una mayor uniformidad en las películas depositadas, sin embargo, como resultado se obtienen películas más gruesas. Este factor puede ser un inconveniente dependiendo de las aplicaciones que se le quieren otorgar a las películas. Para los propósitos de este trabajo la producción de películas gruesas es favorable.

La apariencia de las películas aquí estudiadas presentan de forma general un color blanco, con bastante opacidad (fig. 3.1). Esta característica se debe principalmente a la dispersión de luz que tiene el material depositado sobre la superficie del sustrato. Este fenómeno es resultado de la rugosidad de la superficie de las películas, la cual depende en gran medida de los materiales usados como precursores (cloruros). La formación de la película depende

del proceso que se da en el aterrizaje de las gotas hacia el sustrato, la reacción de los precursores y la evaporación del solvente son también factores importantes. Aparentemente por las características de las películas obtenidas, pareciera que no se está llevando a cabo el proceso de sublimación de los precursores, que probablemente se debe a que por encima de la placa calefactora la temperatura es menor a la del baño térmico y este efecto no da paso a la sublimación del material, que específicamente para cloruros se requiere de una temperatura cercana a los 200 °C. Por ello, en la superficie del sustrato se depositan cúmulos de material solidificado, los cuales también dependen del tamaño de la gota y en los que muchas veces parte del solvente aún no se ha evaporado. Esto da como resultado una alta rugosidad, a diferencia de las películas depositadas en el proceso en el que se lleva a cabo la sublimación de los precursores, que da como consecuencia películas más planas, caso contrario a este trabajo. A pesar de ello se obtienen películas con buena uniformidad en gran parte de la superficie de la película y que además presentan buena adherencia.

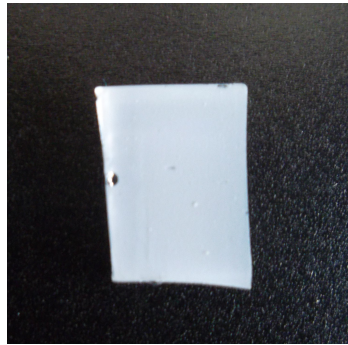


Figura 3.1: Película de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  depositada sobre cuarzo donde se muestra la opacidad de la película y la uniformidad que presenta en la mayor parte del área depositada.

Cabe mencionar que las medidas de espesor y rugosidad se obtuvieron mediante el uso de un perfilómetro. Para determinar el espesor fue necesario tener un escalón del sustrato al material depositado, es decir, una región en la que no se tiene material. En dicha región se llevó a cabo el barrido de la aguja, en distancias de uno a dos milímetros, a una velocidad de barrido de 0.10 mm/s. Tres diferentes zonas de la muestra fueron sometidas a medición

para después obtener el espesor promedio de los correspondientes perfiles de rugosidad.

El espesor de una película depende principalmente del control que se tiene en la tasa de crecimiento, la cual a su vez depende de diferentes factores, como: la cantidad de solución precursora esparcida sobre la película, la concentración de la solución precursora y la temperatura. Por otro lado, el factor que influye directamente en el espesor de la película es el tiempo empleado en el depósito, por lo que es importante fijar éste para cada una de las muestras y así obtener espesores similares. Como ya ha sido mencionado, el tiempo de depósito para las películas obtenidas fue de 10 minutos, dando como resultado películas gruesas (ver fig.3.2).

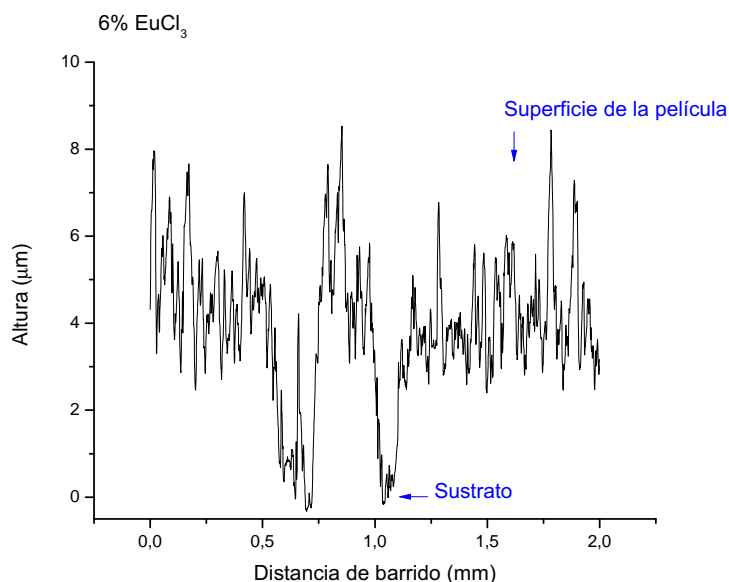


Figura 3.2: Perfil de rugosidad y espesor de una película de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  donde se observa un espesor promedio de  $4.5\mu m$  y rugosidad promedio de  $1.27\mu m$ .

Los espesores de las películas obtenidas resultan ser afectados con relativa facilidad, mostrando ligeras variaciones, las cuales dependen principalmen-

te de las condiciones de depósito. Sin embargo, para películas depositadas en las mismas condiciones, las variaciones en espesor son relativamente pequeñas. Como ejemplo se tienen los perfiles de rugosidad de las películas de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ ,  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  (impurificada con  $BiCl_3$ ) y  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  (impurificada con  $BiCl_3$  y  $LiCl$ ). Estas muestras fueron obtenidas en la misma serie de depósito y los espesores obtenidos fueron:  $4.5$ ,  $4.2$  y  $3.9\mu m$  respectivamente y una rugosidad promedio de:  $1.27$ ,  $1.11$  y  $1.62\mu m$ , respectivamente (figuras 3.2, 3.3 y 3.4). Lo que da como resultado un espesor promedio de  $(4.2 \pm 0.3)\mu m$  y una rugosidad promedio de  $(1.33 \pm 0.26)\mu m$ .

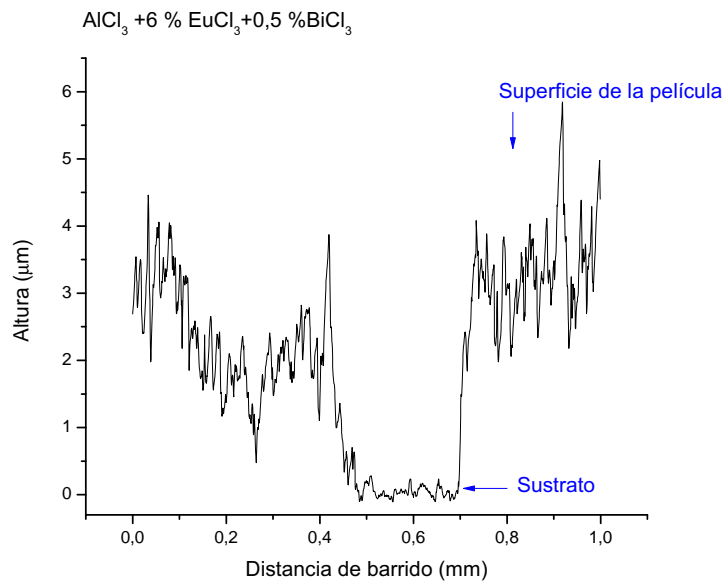


Figura 3.3: Perfil de rugosidad y espesor de una película de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  impurificada con 0.5% de  $BiCl_3$ , donde se observa un espesor promedio de  $3.9\mu m$  y rugosidad promedio de  $1.62\mu m$ .

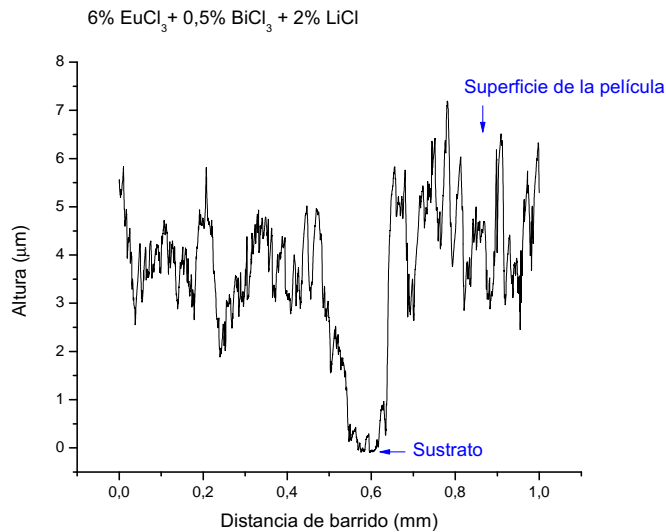


Figura 3.4: Perfil de rugosidad y espesor de una película de  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  impurificada con 0,5% de  $\text{BiCl}_3$  y 2% de  $\text{LiCl}$ , donde se observa un espesor promedio de  $4,2\mu\text{m}$  y rugosidad promedio de  $1,11\mu\text{m}$ .

## 3.2. Morfología superficial

La morfología superficial de las películas fue observada mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido (FESEM), a partir del cual se obtuvieron las micrografías correspondientes a muestras con diferentes impurezas. Es decir, para aquellas a las que se agregó Bi y Li independientemente y conjuntamente. El mismo estudio se realizó para películas con diferentes contenidos de Bi, sin embargo los resultados conseguidos no muestran cambios significativos producto de la variación de concentración o de las diferentes impurezas utilizadas.

La figura 3.5 representa la micrografía de una muestra de óxido de aluminio impurificada con Eu, Li y Bi, donde puede observarse que la película está compuesta de aglomerados de material, la mayoría con formas globulares. Estas características se ven reflejadas en todas las muestras analizadas, como puede verse en la figura 3.6, que a diferencia de la primera sólo contiene Eu como dopante.

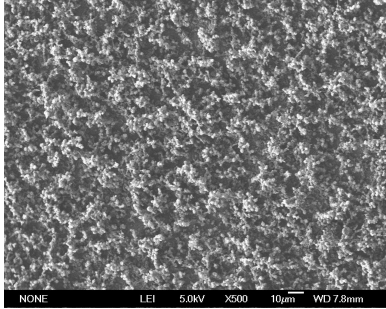


Figura 3.5: Micrografía de una película de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  impurificada con Bi y Li a una amplificación de X500

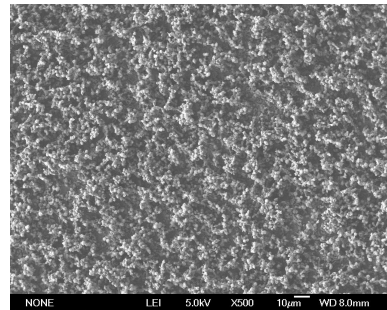


Figura 3.6: Micrografía de una película de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  a una amplificación de X500

Cada una de las muestras estudiadas posee características similares en lo que se refiere a la morfología superficial, ya que no se aprecian grandes cambios en las micrografías. Estas características están representadas de manera general en las figuras 3.18 y 3.19 donde puede observarse la superficie de una película a diferentes amplificaciones. Las micrografías permiten apreciar de manera más clara la formación de pequeñas burbujas con deformaciones, que se deben principalmente al intento de escape de los gases residuales hacia la superficie, lo que genera, en algunas burbujas, fracturas debidas al aumento en la presión interna del gas antes de escapar.

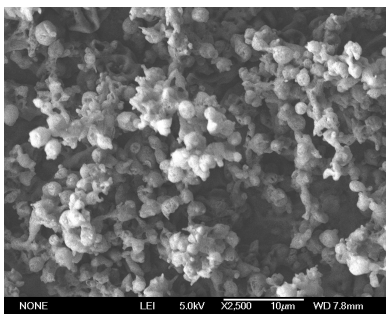


Figura 3.7: Micrografía de una película de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  impurificada con Bi y Li a una amplificación X2500

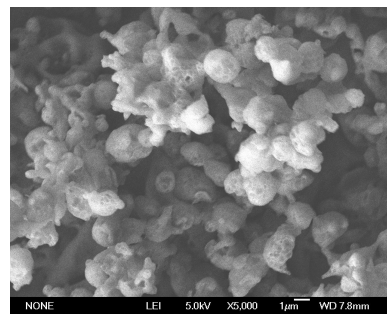


Figura 3.8: Micrografía de una película de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  impurificada con Bi y Li a una amplificación de X5000

### 3.3. Composición química

La composición química de las películas se obtuvo mediante EDS, por sus siglas en inglés (“Energy Dispersive Spectroscopy”). Este análisis permite conocer la cuantificación de los contenidos, en porcentaje atómico, de cada uno de los elementos incorporados en las películas.

Debido a que en el proceso experimental la concentración de  $EuCl_3$  se mantuvo constante, el análisis se realizó principalmente para las películas en las que el contenido de  $BiCl_3$  se modificó de manera controlada, esto con el fin de corroborar la implementación de este compuesto en las películas.

La cuantificación se obtuvo para los diferentes elementos presentes en las películas, como: O, Al y Eu (fig.3.9), aunque se dio énfasis a las cantidades obtenidas para Bi. Este análisis se realizó para películas con concentraciones de 0.5, 1, 1.5 y 2 % de  $BiCl_3$ .

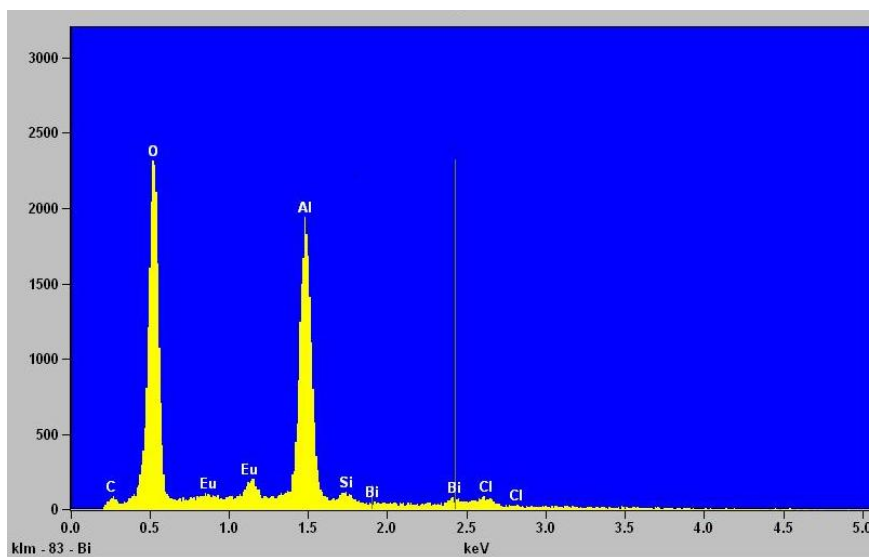


Figura 3.9: Espectro por dispersión de energía para una película de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  impurificada con 0.5 % de  $BiCl_3$  y 2 % de  $LiCl$ , en el que se observa la incorporación de Bi y Eu, así como los demás elementos.



Los resultados obtenidos por EDS para películas de  $Al_2O_3$  sin Europio y con él pueden observarse en la tabla 3.1. En dicha tabla se tiene la cuantificación para los elementos de O, Al y Cl en el caso de las películas de  $Al_2O_3$ , agregando la medición de Eu para las que fueron impurificadas con éste. De esta tabla se observa que para la película intrínseca, es decir para aquella en la que sólo se tiene la matriz de  $Al_2O_3$ , se tiene una película bastante estequiométrica, ya que los elementos presentes en ésta se encuentran en cantidades proporcionales a los coeficientes estequiométricos del compuesto en cuestión, teniendo 59.34 % de 60.00 % para el elemento O y 38.16 % de 40 % para el elemento Al.

Para la película que está impurificada con Eu se tienen cantidades cercanas a las condiciones estequiométricas, presentando 55.76 % para O, 36.22 % para Al y 5.05 % para Eu. De la película en la que sólo se tiene Eu así como de aquellas que están impurificadas con diferentes cantidades de Bi se observa que la incorporación de Eu en las diferentes películas resulta ser bastante eficiente, ya que se está obteniendo un porcentaje cercano al incorporado en la concentración de la solución precursora, el cual es del 6 %.

% atómico en solución ( $EuCl_3$ )	% atómico de O	% atómico de Al	% atómico de Cl	% atómico de Eu
0 % Eu	59.34±0.91	38.16±0.57	2.50 ± 0.35	0
6 % Eu	55.76±0.52	36.22±0.41	2.97 ± 0.19	5.05 ± 0.22

Tabla 3.1: Contenidos en porcentaje atómico de O, Al, Cl y Eu presentes en una película de  $Al_2O_3$  sin Eu y con él, a una concentración del 6 % en solución.

Por otro lado, para el caso del Bi, se observa una buena incorporación del mismo, incluso para bajas concentraciones (0.5 %) y puede verse que el contenido de éste, presente en las películas, resulta ser proporcional al agregado en la solución (véase tabla 3.2).

% atómico en solución ( $BiCl_3$ )	% atómico de $O$	% atómico de $Al$	% atómico de $Cl$	% atómico de $Eu$	% atómico de $Bi$
0.5 % Bi	$54.13 \pm 0.38$	$37.98 \pm 0.33$	$2.70 \pm 0.35$	$5.04 \pm 0.13$	$0.15 \pm 0.10$
1.0 % Bi	$56.18 \pm 0.33$	$34.74 \pm 0.44$	$2.89 \pm 0.30$	$5.34 \pm 0.34$	$0.84 \pm 0.13$
1.5 % Bi	$54.53 \pm 0.14$	$36.15 \pm 0.66$	$2.62 \pm 0.40$	$5.03 \pm 0.42$	$1.67 \pm 0.37$
2.0 % Bi	$54.29 \pm 0.27$	$35.84 \pm 0.56$	$2.81 \pm 0.19$	$5.35 \pm 0.47$	$1.71 \pm 0.15$

Tabla 3.2: Contenidos en porcentaje atómico de O, Al, Cl, Eu y Bi, presentes en las películas con diferentes concentraciones de Bi en la solución, para 6 % de Eu y 2 % de Li constante.

### 3.4. Estructura

Se realizaron estudios de difracción de rayos X para obtener la estructura del material en películas sin contenido de Li, en otras con Bi y Li y en aquellas con diferente concentración tanto de Bi y Li, sin embargo, los resultados obtenidos por los difractogramas muestran que, de forma general, se tiene una estructura amorfa, independiente de los cambios realizados en las condiciones de depósito como: componentes y concentración.

En la figura 3.10 se tiene el espectro de difracción de rayos X para una película de  $Al_2O_3$  impurificada con 6 % de Eu, 0.5 % de Bi y 2 % de Li depositada a 550 °C, en el que se infiere que la estructura del material de estudio es amorfa ya que no se observan picos de difracción asociados a una estructura cristalina. Sin embargo, para estos materiales se observa que presentan un orden que se extiende en distancias que sólo abarcan algunos átomos y que se denomina orden de corto alcance. Este efecto no puede verse en los espectros de difracción de rayos X, pero sí se ve manifestado en los procesos de fotoluminiscencia, debido a que se llevan a cabo las transiciones electrónicas entre los diferentes estados del material de estudio, los cuales serán mostrados más adelante.

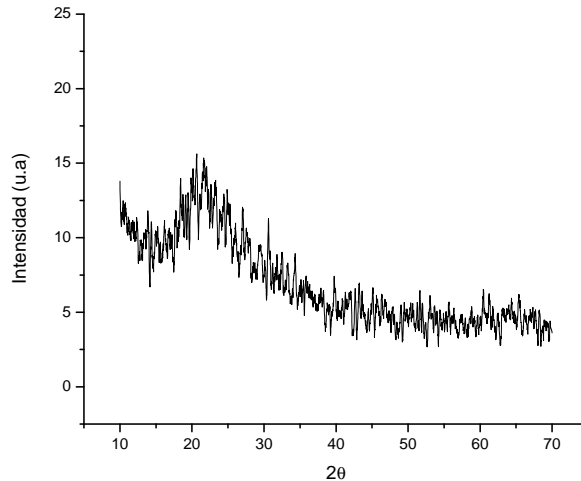


Figura 3.10: Difracción de Rayos X para una película de  $Al_2O_3$  impurificada con 6 % de Eu, 0.5 % de Bi y 2 % de Li.

### 3.5. Espectroscopía infrarroja

Con el fin de poder conocer el tipo de compuestos que están presentes en las películas aquí estudiadas, se hicieron mediciones de espectroscopía infrarroja. A continuación se muestran los diferentes espectros de transmisión del infrarrojo para películas de óxido de aluminio con las diferentes impurezas implementadas.

La figura 3.11, muestra el espectro de transmisión en la región infrarroja de películas de óxido de aluminio con las diferentes impurezas y sin ellas, en las que se tienen 6 %  $EuCl_3$ , 0.5 %  $BiCl_3$  y 2 %  $LiCl$ , dichas cantidades fueron agregadas a la solución antes de llevarse a cabo el proceso de síntesis.

Como ya fue mencionado, la temperatura de depósito de las películas fue de 550 °C, la cual se mantuvo constante para todos los depósitos, así como la molaridad de las soluciones precursoras, esto con el fin de analizar el efecto que tienen otros parámetros, como la concentración de los componentes. A partir de estas condiciones se hace la comparación de los espectros de transmisión, y

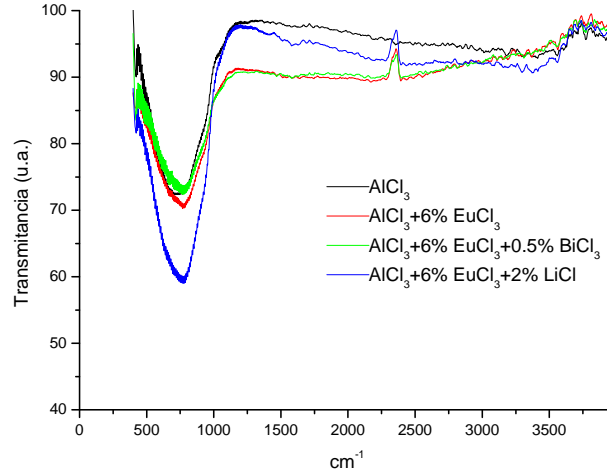


Figura 3.11: Espectro de transmisión IR para películas de  $Al_2O_3$  con los diferentes dopantes.

las bandas presentes cuando se incorpora uno u otro elemento como dopante.

Haciendo un análisis más detallado de cada uno de los espectros mostrados en la figura 3.11, se tiene que para una película de  $Al_2O_3$  se observa una banda centrada en aproximadamente  $765\text{cm}^{-1}$ , la cual está asociada a la superposición de los modos de enlace de O-Al-O ( $600 - 750\text{cm}^{-1}$ ), y Al-O-Al en ( $750 - 850\text{cm}^{-1}$ ) [23]. Este pico está presente en todas las muestras, debido a que todas ellas contienen óxido de aluminio. Puede observarse que no se presentan cambios en esta banda al agregar las diferentes impurezas, lo que no da espacio a un mayor análisis en lo que corresponde a esta banda.

En algunos de los espectros se observa una pequeña banda situada en  $2360\text{cm}^{-1}$ , la cual no está presente en la película de óxido de aluminio. Esto se debe a que este pico está asociado principalmente a variaciones de  $CO_2$  presentes en la atmósfera dentro de la cámara de infrarrojo, que se hacen notar durante las mediciones de espectroscopía IR. Lo cual explica la aparición de éste en algunas muestras y otras no, como es el caso de la película con óxido de aluminio.

Por otro lado, puede observarse que también se tiene una banda no muy pronunciada asociada a enlaces tipo O-H. La banda se comienza a ver en aproximadamente  $3400\text{cm}^{-1}$ , y se debe principalmente a moléculas de agua presentes en las muestras [24].

En esta misma figura se observa el espectro para una película en la que se tiene 2% de  $\text{LiCl}$  en solución, y puede notarse una pequeña banda situada en aproximadamente  $1580\text{cm}^{-1}$ . Esta banda puede estar asociada principalmente a compuestos en los que el carbono está presente, es decir se podrían tener compuestos del tipo  $\text{LiCO}_2$  que presenta picos en  $(1330, 1564, 1751)\text{cm}^{-1}$  o asociado a  $\text{LiCO}_2 : \text{CO}_2$  que presenta una banda en  $1575\text{cm}^{-1}$  [36]. Esta pequeña banda está presente en todas las muestras que tienen Li dentro de sus componentes, como se aprecia en la figura 3.12, donde se realizó un barrido en la concentración de Li de 1,2,3,4 y 5% en solución para películas con 6% de  $\text{EuCl}_3$ . En esta figura se observa que conforme la cantidad de Li en solución se incrementa, la magnitud de esta banda lo hace, proporcionando información acerca del aumento que se tiene de estas moléculas en las películas. Probablemente la presencia de este nuevo compuesto y el incremento del mismo, pueden afectar las condiciones óptimas para la luminiscencia en cuestión de la estructura que tiene el material a nivel local, porque esencialmente el papel del Li es actuar como compensador de carga y no en la formación de un nuevo compuesto, que a medida que se incrementa la concentración del Li, se reduce la eficiencia de éste como compensador de carga. El efecto de este incremento se puede observar más adelante en el análisis que corresponde a la fotoluminiscencia del material.

En la figura 3.13 se tienen los espectros de transmisión para películas en las que la cantidad de Eu y Bi se mantuvieron constantes en 6% y 0.5% respectivamente, variando sólo el contenido de Li en la solución en 0% , 1% , 2% , 3% y 4%. En estas muestras como en las anteriores puede verse la presencia de enlaces O-H, donde se aprecia que al aumentar el contenido de Li esta banda se hace más pronunciada, lo que probablemente indica que la película se hace más porosa.

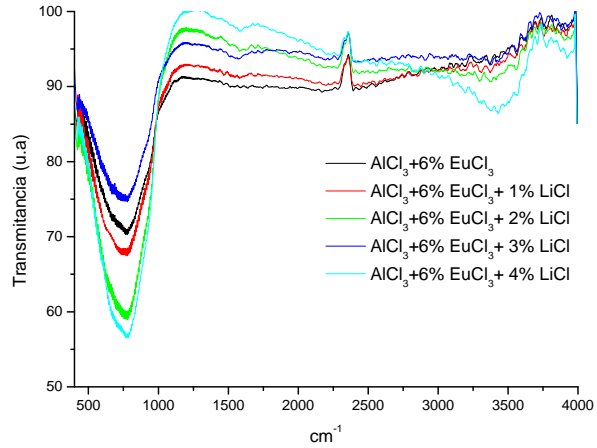


Figura 3.12: Espectro de transmisión IR para películas de  $Al_2O_3$ , impurificadas con 6 % de Eu y diferentes concentraciones de Li.

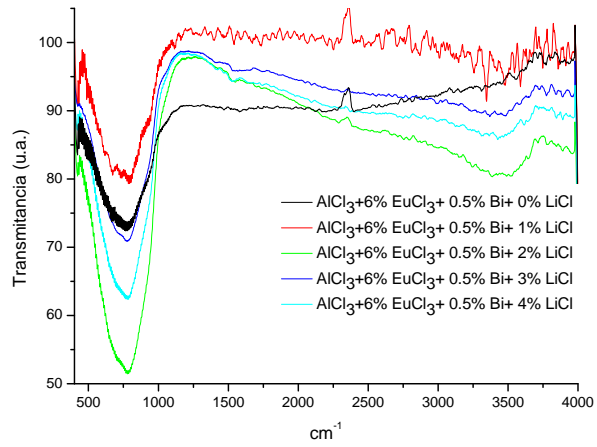


Figura 3.13: Espectro de transmisión IR para películas de  $Al_2O_3$ , impurificadas con 6 % de Eu, 0.5 % de Bi y diferentes concentraciones de Li.

## 3.6. Propiedades fotoluminiscentes de películas de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ co-dopadas con $Bi$ y $Li$

Este trabajo se enfocó esencialmente en la obtención de películas de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  cuyas características proporcionen una emisión eficiente de luz roja. Ya se tienen reportes acerca de este material que incluyen estudios de la intensidad de la emisión en función de la concentración del dopante [5]. Sin embargo en el presente trabajo se encontraron mejores condiciones de depósito, y se realizaron estudios del efecto de la incorporación de  $Bi$  y  $Li$  como co-activadores de la luminiscencia. Los resultados obtenidos son presentados a continuación comenzando con todo lo referente a las películas de óxido de aluminio y continuando con aquellas en las que los dopantes fueron incorporados.

### 3.6.1. Propiedades fotoluminiscentes de las películas de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$

El material estudiado en el presente trabajo consiste en una red hospedante, que en este caso se trata de  $Al_2O_3$ , y de un centro luminiscente, el ion  $Eu^{3+}$ , también llamado ion activador. Posteriormente la matriz fue impurificada de manera controlada con  $Bi$  y  $Li$ , elementos que actúan en consecuencia como co-activadores de la luminiscencia del material. Compuestos como  $LiCO_2$  están presentes en las películas que fueron impurificadas con  $LiCl$  pero no fueron implementados de manera voluntaria y su efecto es observado sólo con la presencia de  $Li$ , el cual será discutido más adelante.

Para tener un análisis completo de los resultados, en lo que se refiere a fotoluminiscencia, se comenzó con el estudio de los espectros de emisión y excitación de las películas en las que sólo se tiene el compuesto  $Al_2O_3$ , la red hospedante, y de manera subsecuente con aquellas en las que se agregaron las impurezas. Es importante resaltar que todas las mediciones fueron realizadas bajo excitación continua.

En la figura 3.14 se muestra el espectro de emisión y excitación de una película de  $Al_2O_3$ . El espectro de excitación (insertado en la figura) se obtuvo para una longitud de onda de emisión de  $\lambda = 394nm$ . En dicho espectro puede

verse una amplia banda centrada en  $\lambda = 250nm$ , longitud de onda correspondiente a la región ultravioleta. Dicha banda se debe probablemente a la recombinación de estados localizados dentro del  $Al_2O_3$ , es decir, a transiciones entre estados localizados en la "pseudo-band gap" de dicho óxido[37].

Por otro lado, en la misma figura, se tiene el espectro de emisión del mismo material, para una longitud de onda de excitación de  $250nm$ , el cual muestra una amplia banda centrada en  $394nm$ , que se debe a las transiciones ya mencionadas.

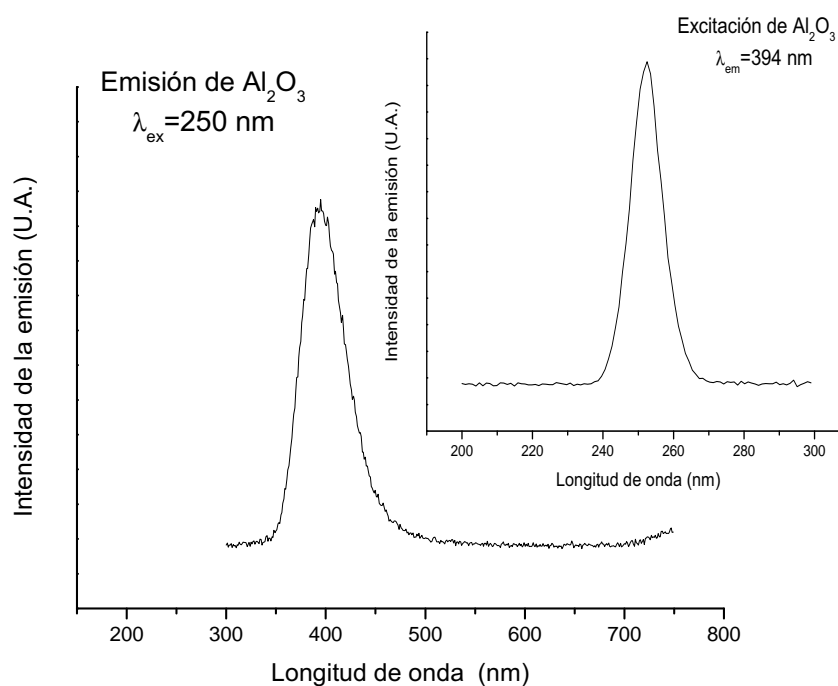


Figura 3.14: Espectro de emisión y excitación de películas de  $Al_2O_3$  para una  $\lambda_{ex} = 250nm$  y  $\lambda_{em} = 394nm$ .

Teniendo en cuenta el proceso de recombinación de estados que se tiene en la matriz hospedante, se incorpora de manera controlada en la solución  $EuCl_3 : 6H_2O$ , el cual se ve manifestado en los espectros de emisión obtenidos.



nidos para dichas muestras. Al incorporarse este ion, la misma banda que aparece en las películas de  $Al_2O_3$  está presente, pero con la diferencia de que ésta disminuye conforme aumenta la concentración de  $EuCl_3$  en el material, lo que se debe a la transferencia de carga que existe de la matriz al ion activador [38], [39].

Ya que se tienen claras las características fotoluminiscentes de las películas de  $Al_2O_3$ , el análisis se realiza para aquellas en las que el Eu está incorporado como dopante en la matriz. En base a resultados obtenidos en trabajos previos [40], y comprobados a su vez para éste, la película que mostró las mejores características luminiscentes corresponde a aquella en la que se tiene una concentración de 6 % de Eu, depositada a una temperatura de 550°C con un tiempo de depósito de 10 minutos. Con dicha muestra se obtuvieron los espectros de emisión y excitación que se observan en las figuras 3.15 y 3.16 respectivamente.

En el espectro de emisión, correspondiente a la película cuyo contenido de  $EuCl_3$  en solución es 6 % (figura 3.15), pueden verse los picos característicos asociados al ion trivalente  $Eu^{3+}$ , los cuales se presentan en las siguientes longitudes de onda: 590, 615, 654 y 702nm que a su vez corresponden a transiciones entre los siguientes estados de energía:  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , respectivamente.

Por otro lado se obtuvo también el espectro de excitación (Fig.3.16) para la emisión a 615nm, el cual muestra una banda ancha a 250nm y otras bandas más nítidas en 363, 380, 393, 413 y 464nm, estas últimas corresponden a transiciones electrónicas entre los estados  $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ ,  $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$ ,  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ,  $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ ,  $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$  y  $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ , respectivamente [41] [42].

La banda centrada en 267nm, equivalente a 4.6 eV, representa básicamente un proceso de transferencia de carga de la matriz hospedante al ion activador  $Eu^{3+}$ . Esta banda corresponde a una energía menor a la de la banda prohibida del óxido de aluminio, que es aproximadamente de 5.63 eV [43], por lo que se puede inferir que se tiene un proceso de recombinación de estados. Las otras bandas más nítidas, están asociadas al ion  $Eu^{3+}$  y son transiciones que corresponden a los niveles energéticos del ion. Éstas representan las longitudes de onda o energía que el material absorbe y con las cuales él puede ser excitado para producir en el presente trabajo emisión de radia-

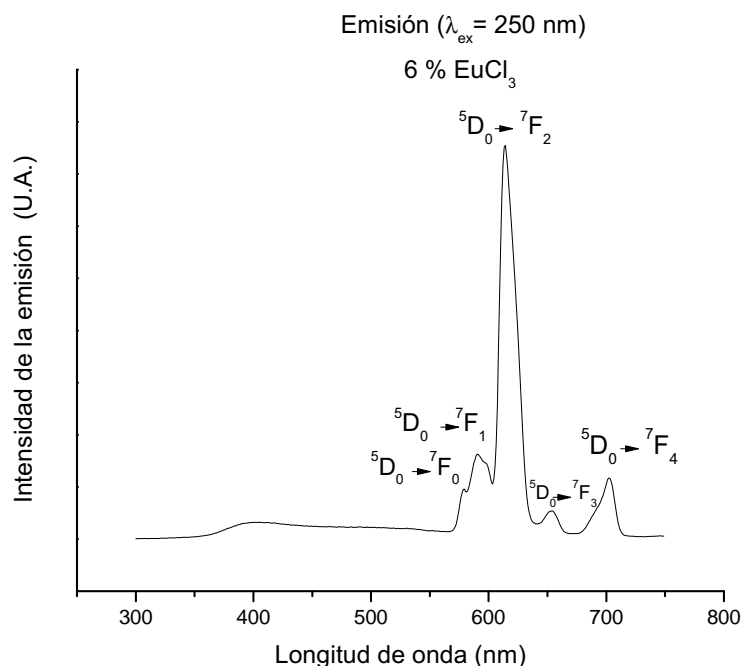


Figura 3.15: Espectro de emisión de películas de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  para una  $\lambda_{ex} = 250nm$ .

ción electromagnética en el rango visible. Específicamente, se está interesado en la emisión más predominante que está ubicada en (615nm), la cual da un color rojo y que es una componente esencial para la generación de luz blanca.

Como ya se mencionó, la concentración óptima de dopante ( $EuCl_3$ ) usada fue de 6%. Esta cantidad se obtuvo a partir de los espectros de emisión para el barrido de concentración de  $EuCl_3$  en la solución, donde se utilizaron 1, 4, 6, 8, 10 y 15% de este compuesto. La figura 3.17 muestra las intensidades de emisión correspondientes a cada una de las concentraciones, y en ella puede observarse una disminución de la intensidad de la emisión a partir del 6%, lo cual es un reflejo del fenómeno conocido como apagamiento por concentración o bien “quenching” del inglés. Este término se refiere principalmente a una disminución de la intensidad de la emisión del material debido al aumento en la cantidad de iones activadores en la matriz, los cuales comienzan

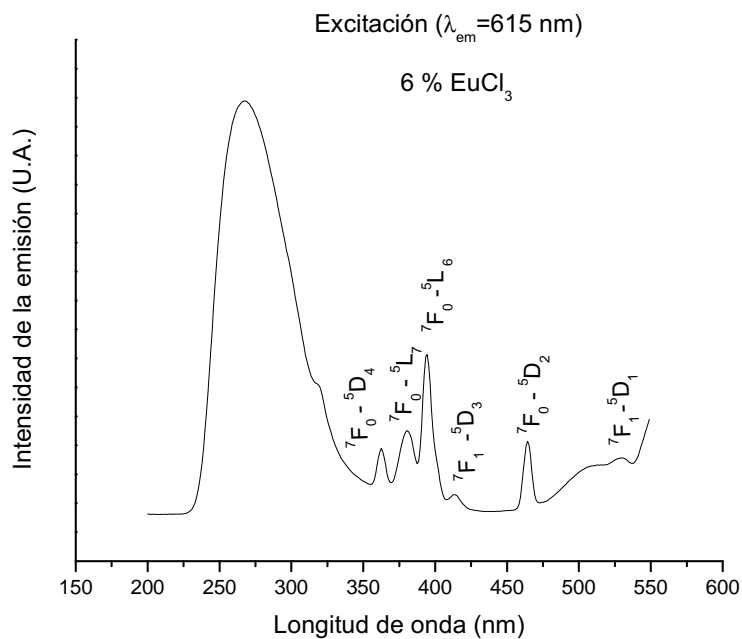


Figura 3.16: Espectro de excitación de películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  para una  $\lambda_{em} = 615\text{nm}$ .

a interactuar los unos con los otros, transfiriéndose mutuamente la energía absorbida, debido a la cercanía de los mismos, lo que da como resultado una disminución en la intensidad [44].

### 3.6.2. Efecto de la incorporación del ion $\text{Bi}^{3+}$ en las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$

Una vez que se establecieron las condiciones de depósito, así como la concentración usada de Eu, para mejorar la intensidad de la emisión de las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ , se procede con la incorporación de  $\text{BiCl}_3$  con el objetivo de aumentar la intensidad de emisión de las mismas.

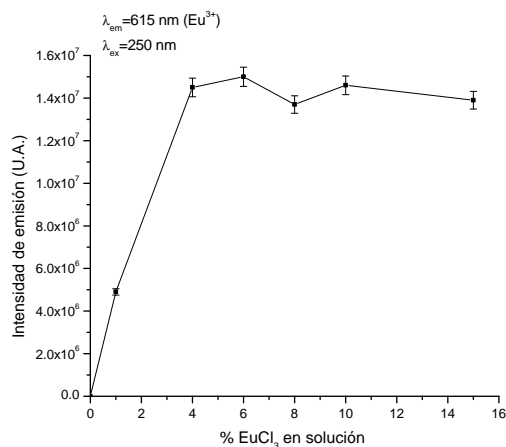


Figura 3.17: Variación de la intensidad del pico de emisión (615nm) en función de la concentración de  $\text{EuCl}_3$  en la solución.

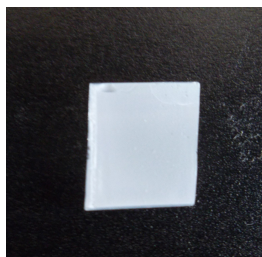


Figura 3.18: Fotografía de una película de  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  sin ser excitada por una lámpara de radiación UV.



Figura 3.19: Fotografía de una película de  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  después de ser excitada con una lámpara UV, con  $\lambda = 254\text{nm}$ .

Para observar el efecto de la incorporación de este nuevo elemento en las películas, se obtuvieron los respectivos espectros de emisión y excitación. Primeramente se procedió con la incorporación de Bi, como impureza en la matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , para observar el efecto que se tiene en ésta y posteriormente analizar el comportamiento cuando se tienen ambas impurezas (Eu y Bi).

Con el fin de hacer el análisis correspondiente a la parte de fotoluminiscencia, se requirió trabajar con diferentes concentraciones de  $\text{BiCl}_3$ , las cuales

se incorporaron en la solución en las siguientes concentraciones: 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 5, 7.5 y 10 %. Dicha variación se realizó con el propósito de ver el efecto que se produce en la intensidad de la emisión asociada a la matriz al cambiar la concentración de Bi. Es así como se obtuvieron los espectros de emisión correspondientes a cada una de las concentraciones usadas y que pueden observarse en la figura 3.20. En dicha figura se muestra una disminución significativa en la intensidad asociada a la matriz, al incorporar mayores cantidades de Bi. Esta disminución se debe probablemente a un efecto de transferencia de carga de la matriz hacia el Bi, que se ve favorecida al aumentar la concentración de estos iones. En consecuencia, la energía absorbida por el material es disipada por medios no radiativos, debido a que no se observa una emisión asociada al ión  $Bi^{3+}$  en el rango de medición del espectro electromagnético.

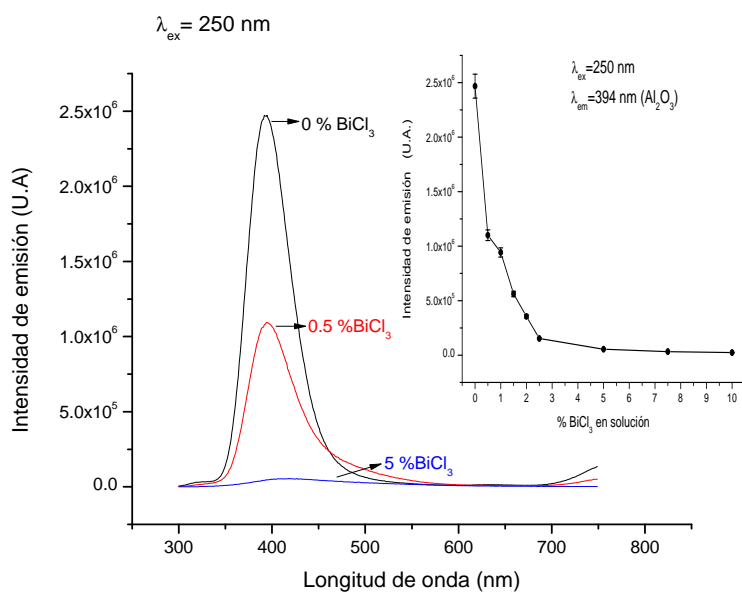


Figura 3.20: Espectro de emisión de películas de  $Al_2O_3$  impurificadas con 0, 0.5 y 5 % de  $BiCl_3$  en la solución, y variación de la intensidad del pico en 394nm en función del contenido de  $BiCl_3$  en solución (0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 5, 7.5 y 10 %) (insertada).

Es importante resaltar que los espectros de emisión y excitación se obtuvieron para muestras depositadas en las mismas condiciones. Por lo que de aquí en adelante se pueden hacer comparaciones entre espectros pertenecientes al mismo conjunto de mediciones, ya que de un bloque a otro, los espesores de las películas varían ligeramente.

El siguiente proceso se centra en observar el efecto que tiene la incorporación de  $BiCl_3$ , cuando se tiene al ion activador  $Eu^{3+}$ , para ello se eligió una concentración fija de este elemento, que se obtuvo a partir de los resultados previos, donde la máxima intensidad de la emisión asociada con este compuesto se tiene para una concentración del 6%. Una vez establecido este parámetro se da paso al co-dopado con  $BiCl_3$ , el cual es agregado en las siguientes concentraciones: 2.5, 5, 7.5 y 10% en solución.

Al implementar dichas cantidades de Bi, se observa que la emisión característica del ion Eu (615nm), se ve modificada de manera desfavorable, ya que cuanto mayor es la concentración de Bi, la emisión disminuye gradualmente, como se observa para el caso en el que se tiene 10% de Bi (figura 3.21). Este comportamiento indica que probablemente el Bi está actuando como un centro capturador de carga, disipando la energía absorbida como energía no radiativa, lo que inhibe la transferencia de carga que había en un principio hacia el ion activador  $Eu^{3+}$ . En este caso el Bi no actúa como sensibilizador como suele comportarse en algunos materiales donde es implementado, sino lo contrario, ya que no se produce una transferencia de energía del Bi hacia el Eu.

Como ya se mencionó, se esperaba que la incorporación de Bi favoreciera la intensidad de la emisión del ion Eu, por medio de transferencia de energía, no obstante a partir del espectro de emisión pudo observarse que no se tiene una emisión asociada al ion  $Bi^{3+}$ . Dicho ion suele presentar una banda de emisión en 410nm que posteriormente da lugar al efecto de transferencia de energía ya mencionado[45]. Sin embargo, este proceso no se presentó para el material estudiado. Debido a que se está tratando con un material amorfo no se conoce la estructura del material, lo que impide saber como está integrado el Bi. Las condiciones estructurales para los casos donde se observa una emisión característica del Bi se deben principalmente a que está incorporado en una red cristalina, donde en algunos casos entra en una forma sustitucional a la red. Este no es el caso del presente trabajo ya que por ser un material

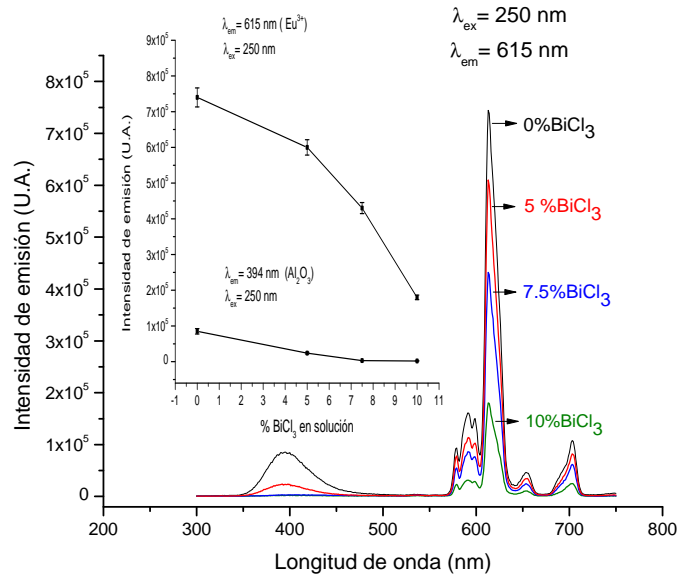


Figura 3.21: Espectros de emisión para películas de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  impurificadas con 2.5, 5, 7.5 y 10 % de  $BiCl_3$  en solución y variación de la intensidad de los picos en (615nm) y (394nm) en función del contenido de  $BiCl_3$  (insertada).

desordenado el Bi no se encuentra en un campo cristalino bien definido lo que no le permite que sea radiativo y eso hace que se asocie con los defectos entrando como un centro capturador de carga dentro del material.

Es importante tener en cuenta que la concentración de Bi juega un papel muy importante en el proceso de transferencia de energía, ya que para grandes concentraciones de Bi este efecto se ve reducido. Sin embargo, se observó que incluso para pequeñas cantidades de Bi la intensidad de la emisión del material disminuye.

En lo que se refiere a los espectros de excitación de películas impurificadas con Bi (figura 3.22), se pueden observar cambios asociados a la incorporación este ion. Uno de ellos está relacionado con un corrimiento del pico de absorción del material a menores energías, que sólo se presenta cuando el ion

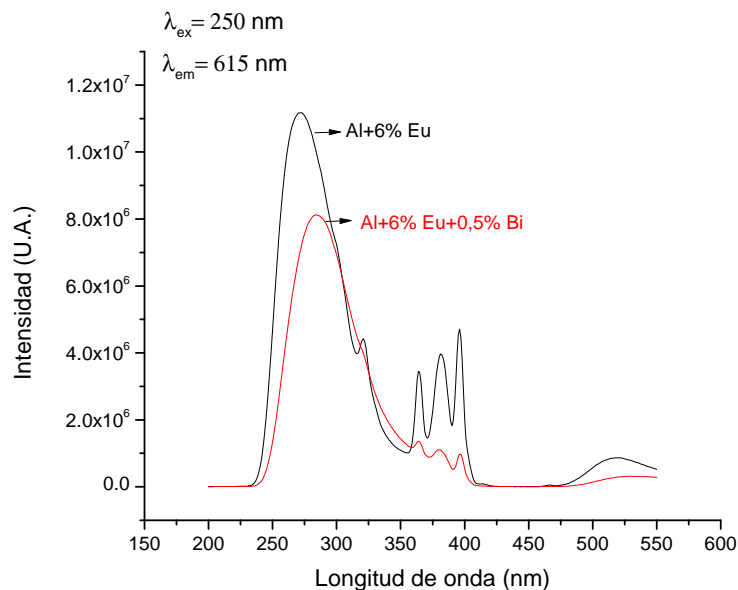


Figura 3.22: Espectros de excitación para películas de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  sin  $BiCl_3$  y con 0.5 % de  $BiCl_3$  en solución.

Bi es implementado en la matriz. Este efecto puede deberse a la generación de estados localizados dentro de la matriz que permiten que la energía de absorción se reduzca, produciendo un corrimiento en la longitud de onda de absorción hacia menores energías.

### 3.6.3. Efecto de la incorporación del ion $Li^+$ en las películas de $Al_2O_3 : Eu^{3+} : Bi^{3+}$

Debido a los desfavorables resultados que se tuvieron al implementar Bi como co-activador, se prosiguió con la incorporación de otro elemento para compensar la pérdida de intensidad de emisión. Fue así como se pensó en un material que por sus propiedades físicas y químicas ayudara a aumentar la emisión de las películas. Uno de los elementos que ya ha sido estudiado y reportado por poseer características que favorecen la intensidad de la emisión en algunos materiales, es el Li. Se tienen gran cantidad de reportes en



los que su implementación ha dado muy buenos resultados[9]. Dentro de sus cualidades se encuentra su pequeño radio iónico, que le provee cierta movilidad al implementarse en la matriz, lo que le ayuda a incorporarse de manera eficiente y de esta forma mejorar la cristalinidad en muchos materiales[46]. Siendo así, el elemento Li resultó ser el candidato para cumplir con los objetivos del presente trabajo.

Para poder observar el efecto del Li como impureza, se tomó una cantidad fija de Bi, específicamente 5 %, y a partir de ésta junto con el 6 % de Eu, se modificó la concentración de Li, en 0, 1, 2, 3, 4 y 5 % en la solución para posteriormente obtener los espectros de emisión, mostrados en la figura 3.23. En esta figura se muestra la tendencia que se tiene en la intensidad de la emisión al cambiar la concentración de Li, de donde se observa que la incorporación del Li tiene un efecto favorable, como se esperaba, mostrando que la mayor intensidad de emisión se tiene para 2 % de LiCl. De la misma gráfica se observa que al incrementar la concentración de 1 a 2 %, la intensidad llega a un máximo. A partir de ahí la intensidad de la emisión comienza a disminuir, presentándose nuevamente un efecto de “quenching” por concentración de Li, dando lugar a la utilización del 2 % de Li para las subsecuentes películas. Este efecto de apagamiento se presenta probablemente por un aumento en los defectos del material, debido al aumento de iones de Li que reducen de alguna manera el orden que se tiene a corto alcance, que produce inevitablemente un incremento en la concentración de centros inactivos que dan lugar al efecto de apagamiento[47]. Otro factor importante al cual puede estar atribuida la disminución de la intensidad está relacionado con la generación de carbonatos de litio, que se incrementan al aumentar la cantidad de éste, ya que los átomos comenzarían a enlazarse con carbonos impidiendo con ello que el Li entre a la matriz como compensador de carga, lo que inevitablemente afectaría el proceso de transferencia de carga produciendo una disminución en intensidad de la emisión.

Al incorporar al ion  $Li^+$  dentro del material de estudio se tiene un efecto muy favorable para la emisión. Este efecto depende mucho de la concentración de  $LiCl$  que está incorporado ya que se puede favorecer la emisión de la matriz  $Al_2O_3$  o bien la emisión del ion activador  $Eu^{3+}$ . Debido a que se está interesado principalmente en la emisión asociada al ion  $Eu^{3+}$ , se da énfasis a los efectos producidos en éste.

De los resultados anteriores, y con el conocimiento de que la incorporación de Li ayuda a producir un incremento en la intensidad de la emisión asociada al ion Eu, inclusive con la disminución que había producido el ion Bi, se realizó un barrido en la concentración de Bi para obtener una mayor eficiencia en la emisión. Las concentraciones usadas para dicho propósito, fueron las siguientes: 0, 0.5, 1, 2.5, 5, 7.5 y 10 %.

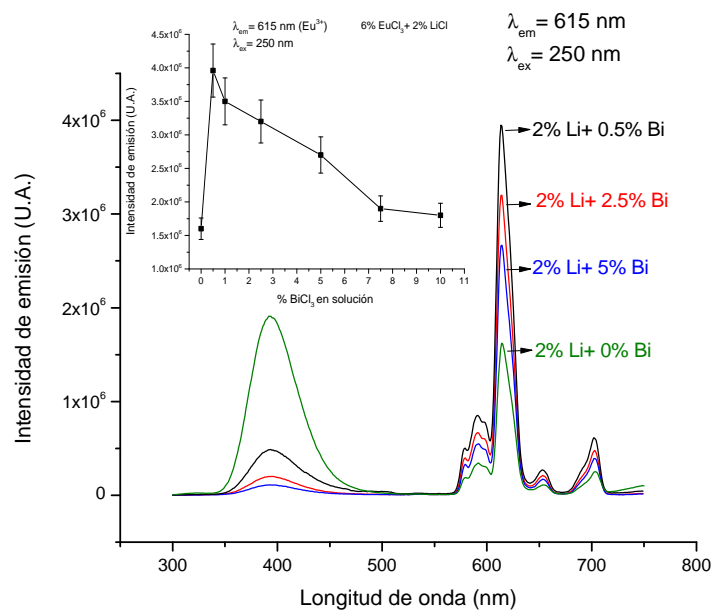


Figura 3.23: Espectros de emisión para películas con 6% de  $EuCl_3$ , 2% de  $LiCl$  y diferentes concentraciones de  $BiCl_3$  (0, 0.5, 2.5 y 5%) e insertada la variación de la intensidad del pico (615nm) en función del contenido de  $BiCl_3$  (0.5, 1, 2.5, 5, 7.5 y 10 %).

En la figura 3.23 se tienen los resultados obtenidos de los espectros de emisión para 2% de Li y diferentes concentraciones de Bi. De ésta se observa que la máxima intensidad de emisión se alcanza para 0.5% de  $BiCl_3$ , a partir de este valor la intensidad comienza a disminuir, lo que indica que se requieren de pequeñas cantidades de Bi para impedir nuevamente el efecto de “quenching”.

Finalmente, se tiene que la concentración óptima de Bi para aumentar la intensidad resulta ser para 0.5 %. A partir de este nuevo parámetro se realizó un nuevo barrido en la concentración de *LiCl*, con el fin de reproducir los resultados obtenidos para 5 % de Bi. La gráfica correspondiente esta representada en la figura 3.24. Este bloque de mediciones se realizó para un conjunto de muestras más delgadas, en las cuales se tiene un espesor promedio de  $2.5 \mu m$ . Sin embargo la comparación entre las intensidades de las mismas es válida ya que toda la serie fue depositada en las mismas condiciones. Es importante tener en cuenta este factor ya que las películas son muy susceptibles a cambios en el depósito que dan como consecuencia diferentes espesores y a su vez cambios en la intensidad.

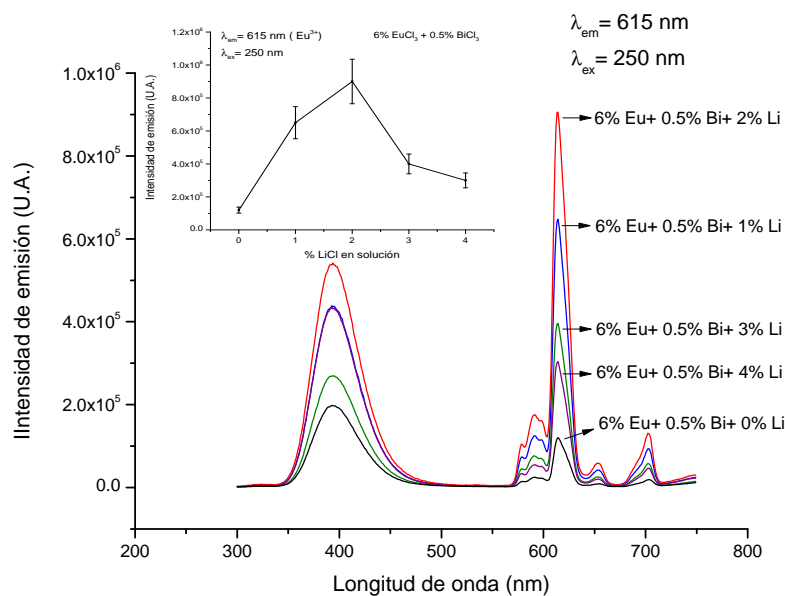


Figura 3.24: Espectros de emisión para películas con 6 % de  $EuCl_3$ , 0.5 % de  $BiCl_3$  y diferentes concentraciones de  $LiCl$  (0, 1, 2, 3 y 4 %) e insertada la variación de la intensidad del pico (615nm) en función del contenido de  $LiCl$ .

Para concluir, se muestra un análisis de los espectros de excitación y emisión

para las películas más representativas, es decir, para películas de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ ,  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  impurificadas con 0.5 % de Bi y  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  impurificadas con 0.5 % de Bi y 2 % de Li. Al tener las gráficas juntas se pueden comparar las intensidades correspondientes a cada una de ellas y las diferencias que existen entre las mismas.

En lo que se refiere a los espectros de excitación, se tienen diferencias claras entre las tres muestras estudiadas. Primeramente, para aquellas que fueron impurificadas con Bi se observa un corrimiento en el pico máximo de  $270nm$  a  $284nm$ (fig.3.25), que como ya se discutió, probablemente se debe a la generación de estados localizados dentro de la matriz que permiten que la energía de absorción se reduzca. Para el caso en el que se tiene tanto Li como Bi se observa el mismo corrimiento acompañado de un ligero ensanchamiento de la banda. Aparentemente ambos efectos están asociados sólo con la presencia de Bi, ya que no se observan diferencias claras con la incorporación de Li en lo que se refiere a la forma del espectro. No obstante, de los espectros de emisión se puede ver claramente el efecto que tiene la presencia conjunta del Li y Bi.

Los espectros de emisión se obtuvieron para muestras depositadas en las mismas condiciones, y para hacer una comparación entre las intensidades de emisión fue necesario obtener la incertidumbre asociada a los diferentes parámetros tanto en el equipo como en las muestras. Se realizaron mediciones en diferentes zonas de la muestra para obtener la incertidumbre asociada con la muestra y se modificaron ligeramente algunos parámetros en el equipo para obtener la incertidumbre asociada a él. Aunque las unidades de medición son arbitrarias, es posible hacer comparaciones entre los espectros para muestras depositadas en las mismas condiciones.

De la figura 3.26 se observa que la incorporación de Bi, como ya se ha discutido, reduce la intensidad de la emisión. En este caso se observa en un 63 % con respecto a la película que tiene sólo Eu. Para aquella que sólo fue depositada con Li, se observa sólo una ligera variación del 25 % que está incluso dentro del margen de error de la muestra en comparación, por lo que no se pudo concluir que el Li actúe de forma negativa. Para el caso en el que se tienen Bi y Li conjuntamente, el cambio es realmente significativo ya que la intensidad aumenta en un 62 %. De aquí que la implementación del Li, como ya se ha reportado, mejora la emisión del material.

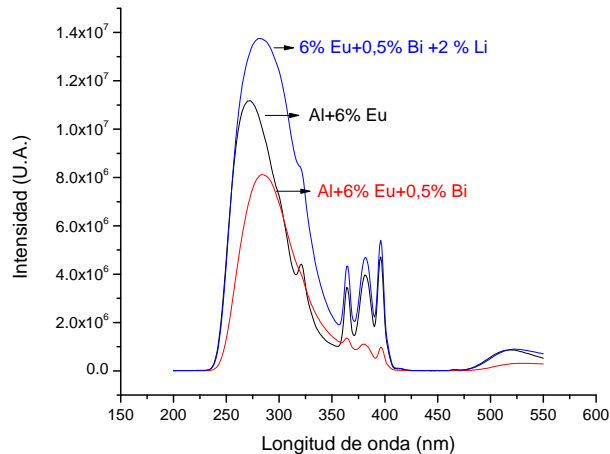


Figura 3.25: Comparación entre los espectros de excitación de las películas de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ ,  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  impurificada con Bi y  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  impurificada con Bi y Li.

Haciendo un análisis más detallado de los espectros, se puede ver cómo la incorporación de Bi reduce tanto la emisión intrínseca de la matriz como la del ion activador, efecto que se debe a una descompensación de carga que produce el ion  $Bi^{3+}$  al ser implementado en el material, así como la inhibición de la transferencia de carga de la matriz al ion. A diferencia de la incorporación de Li, con el cual se observa que la disminución en la emisión del óxido de aluminio es mínima, lo que lleva a pensar que la introducción del litio no produce grandes cambios en la red local para mejorar el orden a corto alcance. No basta con eso, sino que se requiere de un elemento que fomente la transferencia de carga para aumentar la emisión, papel que se logra con la incorporación de Bi y Li, ya que claramente se tiene una reducción en la emisión asociada al óxido de aluminio, que va de la mano con el incremento en la intensidad de la emisión del Eu, que era el objetivo inicial.

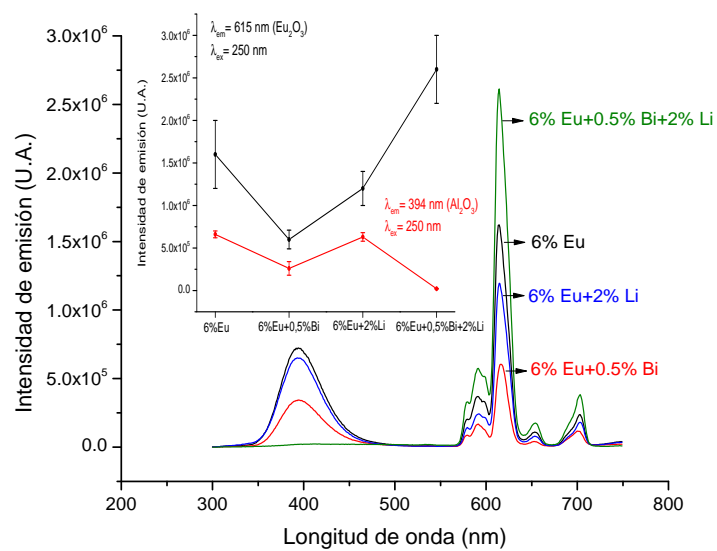


Figura 3.26: Comparación de las intensidades de emisión entre las películas de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ ,  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  impurificada con Bi y  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  impurificada con Bi y Li.



# Capítulo 4

## Conclusiones y perspectivas

### 4.1. Conclusiones

De los resultados obtenidos de todas las técnicas de caracterización empleadas, se tiene que las películas cumplen con los objetivos planteados para este trabajo, desde las características estructurales, morfológicas y las más relevantes, las propiedades fotoluminiscentes, todas ellas son mencionadas a continuación.

Mediante la técnica de rocío pirolítico se obtuvieron películas de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  las cuales fueron impurificadas con Bi y Li de manera satisfactoria, mostrando una buena adherencia y homogeneidad en las mismas a pesar de tener una estructura amorfa y una alta rugosidad. Sin embargo la alta rugosidad de las películas produce una gran dispersión de la luz, que para aplicaciones en lámparas, resulta ser de gran conveniencia, porque se requiere dispersión en todas las direcciones.

De los estudios de DRX se tienen películas con estructuras amorfas, que a pesar de ello presentan buenas características fotoluminiscentes, ya que se trata de un material que tiene un arreglo a corto alcance, que permite que se lleven a cabo los procesos luminiscentes.

De los análisis de EDS se tiene que la incorporación de los dopantes resulta ser bastante eficiente, incluso para pequeñas cantidades, lo que conlleva a su vez a una eficiencia en el proceso de luminiscencia, debido a la buena incor-



poración de la tierra rara (Eu) así como la del ion  $Bi^{3+}$ , obteniendo como resultado una incorporación del 5% en la película para una concentración del 6% de Eu en la solución y una incorporación del 0.15% para una concentración de 0.5% de Bi en la solución.

En lo que se refiere a los análisis de fotoluminiscencia se tiene que para el barrido de concentración de Eu, la mayor intensidad de emisión de éste, se tiene para 6% ya que a partir de esta cantidad se presenta el efecto de apagamiento, es decir, para concentraciones mayores a 6%, la intensidad de la emisión comienza a disminuir.

De los espectros de emisión se observó que al implementar Bi en la matriz de  $Al_2O_3$  o bien  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ , el proceso de transferencia de carga se ve afectado por la incorporación de Bi, que probablemente actúa como un centro capturador de carga que inhibe la transferencia de la misma de la matriz al ion activador, produciendo por consecuencia una pérdida de energía por medios no radiativos, lo que conlleva a la disminución de la emisión intrínseca tanto de la matriz de  $Al_2O_3$  como del ion Eu.

La incorporación del ion  $Li^+$ , por otro lado, permite que el efecto de reducción de la emisión producido por el Bi sea compensado por la presencia de éste, el cual actúa como compensador de carga, lo que permite que el proceso de transferencia de carga se presente nuevamente de forma eficiente.

Finalmente, se tiene que la incorporación de Li por sí sólo no produce un aumento en la emisión, aunque tampoco la desfavorece totalmente ya que se tienen ligeras variaciones en la emisión que se encuentran dentro del margen de error para películas que sólo tienen Eu. Sin embargo se observa que la incorporación conjunta de Bi y Li en el material a bajas concentraciones (0.5% y 2%, respectivamente) favorece la transferencia de carga de la matriz al ion activador, lo que produce un incremento total en la emisión luminiscente del 63%.

## 4.2. Perspectivas

Para lograr un mejor entendimiento de los efectos producidos por la incorporación de Bi y Li como co-activadores de la luminiscencia se requiere de una complementación de los resultados aquí obtenidos, por otras técnicas de caracterización, que enriquezcan los estudios presentados. Dentro de las técnicas que podrían ser de utilidad se encuentran: espectroscopía por reflexión difusa y estudios de fotoluminiscencia en la región IR. Por un lado reflexión difusa sería de ayuda ya que se está tratando con películas de un alto grado de rugosidad, estudios que no pueden lograrse con la técnica de espectroscopía UV-VIS, debido a sus limitantes para analizar películas de grandes espesores y alta rugosidad. En el área de fotoluminiscencia se podrían obtener los espectros de emisión y excitación para regiones en el IR, los cuales ayudarían a entender si el material emite en alguna parte de esta región.

En lo que se refiere a composición es importante conocer con mayor certeza los compuestos presentes en el material, así como la información acerca del entorno molecular. Por lo que se podrían realizar estudios de espectroscopía Ramman o mediciones con espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), la cual puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, incluyendo la incorporación del Li, la cual no puede ser detectada por EDS.

Obtener los tiempos de decaimiento para cada una de las películas aquí estudiadas y analizar los resultados obtenidos de éstos para poder relacionarlos con los resultados de los espectros de emisión.

Implementar como dopante al ion  $Tb^{3+}$  el cual tiene una emisión en la región del verde en el espectro electromagnético y usar conjuntamente la producida por la matriz para obtener el principio de la generación de luz blanca, que podría ser más eficiente con la incorporación de co-activadores para aumentar la emisión del material.



# Bibliografía

- [1] Gérard Blandenet, Michel Court, Yves Lagarde. Thin layers deposited by the pyrosol process . *Thin Solid Films*, 77:81–90, 1981.
- [2] Dainius Perednis and Ludwig J. Gauckler. Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14:103, 2005.
- [3] C.Ronda T.Justel, H.Nikol. New de developments in the field of luminescent materials. 77:511, 2003.
- [4] Min Yang Zhiguo Xia, Daimei Chen. Synthesis and luminescence properties of  $YVO_4 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$  phosphor with enhanced photoluminescence by  $Bi^{3+}$  doping. *journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 2009.
- [5] F. Ramos-Brito E.Martínez, M.García. Characterization of  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  Luminescent Coatings Prepared by Spray Pyrolysis Technique. *Solid State Physics*, 220(44):677, 2000.
- [6] K. Rajesh, P. Shajesh, O. Seidel, P. Mukundan, K.G.K. Warriar. A Facile SolGel Strategy for the Synthesis of Rod-Shaped Nanocrystalline High-Surface-Area Lanthanum Phosphate Powders and Nanocoatings. *Advanced Functional Materials*, 17(10):1682, 2007.
- [7] Jung Hyun Jeong, et al. Li-doping effect on the photoluminescence behaviors of Eu-doped ceramic phosphors. *Journal of Luminescence*, 122(10):87, 2007.
- [8] Jun Yeol Cho , Young Rag Do and Young-Duk Huh. Analysis of the factors governing the enhanced photoluminescence brightness of Li doped  $Y_2O_3 : Eu$  thin film phosphors . *Applied Physics Letters*, 89(13):131915, 2006.

- [9] Jinsong Huang. Solgel preparation and photoluminescence enhancement of  $Li^+$  and  $Eu^{3+}$  co-doped  $YPO_4$  nanophosphors . *Optical Materials*, 32:857, 2010.
- [10] K.M. Nissamudeen, S.Sankar, A.H.Bahna, K.G.Gopchandran. Studies on the influence of lithium incorporation in the photoluminescence of  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70:821, 2009.
- [11] Gérard Blandenet, Michel Court, Yves Lagarde. Thin layers deposited by the pyrosol process. *Thin Solid Films*, 77:83, 1981.
- [12] Pramod S.Patil. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 59(185-198):186–187, 1999.
- [13] Dainius Perednis. *Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells* . PhD thesis, Swizz Federal Intitute of Technology Zurich, Lithuania, August 1973.
- [14] Ludwig J. Gauckler Dainius Perednis. Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of electroceramics*, 14(103-111):109, 2005.
- [15] Pramod S.Patil. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 59(185-198):186, 1999.
- [16] B.D. Cullity. *Elements of x-ray diffraction*. Addison Wesley Publishing Company , 1956.
- [17] Milton Ohring. *Materials Science of Thin Films*. Academic press , 2002.
- [18] Peter M. Martin. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Elsevier Inc. , 2010.
- [19] Joseph J.Goldstein. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, 1994.
- [20] Milton Ohring. *Materials science of thin films*. Academic press , 2002.
- [21] Barbara H.Stuaart. *Infrared Spectroscopy:Fundamentals and Applications*. John Willey & Sons, Ltd., 2004.

- [22] J.García Solé. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Willey & Sons, Ltd., 2005.
- [23] C.Falcony J.J. Araiza, M.Aguilar-Frutis. Optical, structural and electrical characteristics of aluminum oxinitride thin films deposited in an Ar-N gas mixture RF-sputtering system. *Materials in electronics*, 16:659, 2005.
- [24] Kasuo Nakamoto. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds part A*. John Willey & Sons., 2009.
- [25] J. García Solé. *An Introduction of the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Willey & Sons., 2005.
- [26] Cess R. Ronda. *Luminescence: From Theory to Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2008.
- [27] Dianran Yana, et al. An investigation of the corrosion behavior of  $Al_2O_3$ -based ceramic composite coatings in dilute HCl solution. *Surface and Coatings Technology*, 141(1):1, 2001.
- [28] Nursen Avci, et al. Optical and structural properties of aluminium oxide thin films prepared by a non-aqueous sol-gel technique. *Surface and Coatings Technology*, 59(2):327, 2011.
- [29] Birsan, M., et al. Alumina based composites with possible medical applications. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 9(8):2634, 2007.
- [30] Yeonkyu Ko Siddhartha K. Pradhan, Philip J. Reucroft. Crystallinity of  $Al_2O_3$  films deposited by metalorganic chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 176:382, 2004.
- [31] M.Aguilar-Frutis, et al. A study of the dielectric characteristics of aluminum oxide thin films deposited by spray pyrolysis from Al. *Thin Solid Films*, 389:200, 2001.
- [32] Guzmán-Mendoza, et al. . Structural characteristics of  $Al_2O_3$  thin films prepared by spray pyrolysis. *Journal of Physics Condensed Matter*, 13(50):955, 2001.

- [33] B.C.Grabmaier G.Blasse. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, 1994.
- [34] B. Henderson and G.F. Inbusch. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Clarendon, 1989.
- [35] Cess R. Ronda. *Luminescence: From Theory to Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2008.
- [36] Z.H Kafafi, R.H Biups, W.E Billups, J.L Margrave. Carbon Dioxide Activation by Lithium Metal. 1.Infrared Spectra of  $Li^+CO_2^-$ ,  $Li^+CO_2^{4-}$ , and  $Li_2^{2+}CO_2^{2-}$  in Inert-Gas Matrices. *American Chemical Society*, 105(12):3888, 1983.
- [37] M.S. Akselrod, et al. Fluorescent Aluminum Oxide Crystals for Volumetric Optical Data Storage and Imaging Applications. *Journal of Fluorescence*, 13(6):266, 2003.
- [38] Gérard Panczer Michael Gaft, Renata Reinfeld. *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Springer, 2005.
- [39] E.F Huerta Cuevas, I. Padilla, R. Martinez-Martinez, J.L Hernandez-Pozos, U.Caldiño, C.Falcony. Extended decay times for the fotoluminescence of  $Eu^{3+}$  ions in aluminum oxide films through interactions with localized states. *Optical Materials*, 34:1139, 2012.
- [40] E.F Huerta Cuevas, I. Padilla, R. Martinez-Martinez, J.L Hernandez-Pozos, U.Caldiño, C.Falcony. Extended decay times for the fotoluminescence of  $Eu^{3+}$  ions in aluminum oxide films through interactions with localized states. *Optical Materials*, 34:1137–1142, 2012.
- [41] M. Dejneka, E. Snitzer, R.E. Riman. Blue, green and red fluorescence and energy transfer of  $Eu^{3+}$  in fluoride glasses . *Journal of Luminescence*, 65:232, 1995.
- [42] T. Shi, J.A. Zhou, Q.H. Shen. . *Rare Metal Materials and Engineering*, 39:266, 2010.
- [43] C. Falcony M.Aguilar-Frutis, M.García. Optical and electrical prperties of aluminum oxide films deposited by spray pyrolysis. *Applied Physics Letters*, 72(17):1701, 1998.

- [44] E.F Huerta Cuevas, I. Padilla, R. Martinez-Martinez, J.L Hernandez-Pozos, U.Caldiño, C.Falcony. Extended decay times for the photoluminescence of  $Eu^{3+}$  ions in aluminum oxide films through interactions with localized states. *Optical Materials*, 34:1140, 2012.
- [45] W.J. Park, M.K. Jung, D.H. Yoon. Influence of  $Eu^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$  co-doping content of photoluminescence of  $YVO_4$  red phosphors induced by ultraviolet excitation. *Sensors and Actuators B*, 126:326, 2007.
- [46] K.M. Nissamudeen, S.Sankar, A.H. Bahna, K.G. Gopchandran. Studies on the influence of lithium incorporation in the photoluminescence of  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70:821, 2009.
- [47] Zhang Lixin, et al. Preparation and photoluminescence enhancement of  $Li^+$  and  $Eu^{3+}$  co-doped  $YPO_4$  hollow microspheres. *Journal of rare earths*, 31(5):452, 2013.