



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

“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS
LUMINISCENTES DE ZnS ACTIVADAS CON EUROPIO DEPOSITADAS
POR LA TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO”

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
MARTHA JUDITH RIVERA MEDINA

TUTOR PRINCIPAL
DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR
DR. LUIS RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ
INSTITUTO DE FÍSICA

DR. VOJTECH JANCIK
INSTITUTO DE QUÍMICA

CUIDAD DE MÉXICO

JUNIO 2016



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

This research is dedicated to a person who arrived unexpectedly in my life. You transformed and moved deeper fibers in me. My priority, my motivation, this is for you K E T H

A mis padres, quienes con su ejemplo he llegado hasta este punto. Siempre les estaré eternamente agradecida por quererme tanto. Sus consejos me han servido de mucho durante esta etapa de mi vida, sus palabras de aliento nunca me dejan caer para que yo continúe adelante y siempre perseverante.

A mis hermanos y hermanas por apoyarme incondicionalmente en todo.
Gracias por darme lo más bello de ustedes mis amados sobrinos.

A mi prometido, Víctor Augusto, gracias por todo tu amor y cariño. Tú has sido pilar fundamental para no dejarme caer; aunque hemos pasado momentos difíciles por la distancia, todo sacrificio tiene una gran recompensa.

A Luis Angel, gracias por todos tus consejos, tu amistad y por darme el último empujón para venirme a estudiar la maestría. Aún me duele tu inesperada partida, pero recuerda debemos hacerlo y hacerlo de buena voluntad.

Agradecimientos

Estoy eternamente agradecida a Dios por su infinita misericordia en cada etapa de mi vida. Gracias Señor por darme salud, sabiduría y entendimiento para lograr este triunfo en mi vida.

Mil gracias al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón por depositar un voto de confianza en mí para la realización de este proyecto. Gracias por aceptarme en su grupo de trabajo y enseñarme pacientemente temas de física. He aprendido mucho de usted, en lo laboral y como persona y sé que cuento con un gran amigo. Gracias por todos los consejos que me ha dado a lo largo de la maestría.

Gracias a mi comité tutor. Al Dr. Luis Rodríguez Fernández por todo su apoyo y al Dr. Vojtech Jancik (Dr. Beto) por la ayuda brindada en la parte química; sus palabras siempre fueron acertadas cuando más las necesite.

A los miembros del jurado. Al Dr. José Manuel Hernández Alcántara, Dr. Sergei Fomine, Dr. Mayo Villagrán Muniz y la Dra. Elsi Violeta Mejía Uriarte por sus comentarios que enriquecieron este proyecto.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por acogerme afectuosamente y permitirme formar parte de su comunidad. Al Instituto de Investigaciones en Materiales por las instalaciones prestadas para llevar a cabo esta investigación; qué más puedo decir, ahora el IIM ya es mi segundo hogar.

Al Centro de Investigaciones en Micro y Nanotecnología de la Universidad Veracruzana; en especial, al Dr. Julián Hernández Torres y la M. en C. Angélica Gutiérrez Franco por toda la ayuda en microscopía electrónica de barrido. Es un gusto poder regresar a las instalaciones donde comencé este amor por la ciencia.

Al Instituto de Física, en especial al Dr. José Luis Boldú Olaizola y al Fis. Jorge Barreto Rentería por las mediciones de resonancia paramagnética electrónica, gracias a su intervención lograron que lo imposible se hiciera más que posible. De igual forma al Instituto de Química y a la M. en C. Virginia Gómez Vidales por su asistencia en EPR.

Infinitas gracias a cada uno de los técnicos académicos que sin dudarlos estuvieron presentes. A continuación menciono a cada uno de ellos:

- Ing. Juan Manuel García León por su asistencia en el laboratorio de películas delgadas.
- Al Dr. Omar Novelo Peralta y Fis. Josué Esaú Romero Ibarra por apoyarme en SEM y EDX .
- M. en C. Adriana Tejeda Cruz por su gran paciencia y ayuda incondicional en las mediciones de DRX.
- Ing. Carlos Flores Morales por su valioso tiempo prestado en AFM.

- A los técnicos del acelerador Pelletron: Sr. Karim López, Ing. Francisco Jaimes e Ing. Mauricio Escobar, por su asistencia en los estudios por RBS y PIXE.
- QFB. Damaris Cabrero Palomino por su ayuda en termogravimetría.
- Al Dr. José Luis Ruvalcaba por su asistencia para los estudios por PIXE y XRF. A Mayra Manrique Ortega por el estudio de fluorescencia de rayos X.
- Al Ing. Fernando Silvar Gómez por su asistencia brindada.

Le doy gracias a mis amigas del posgrado: Natalia, Kari, Lili Barrita, Laura y Liliana, de cada una de ustedes he aprendido muchísimo.

A mi amiga Flor Hernández, llegaste en una estadía y te marchaste convirtiéndote en una de mis mejores amigas.

A mis compañeros del laboratorio: Angie, Benito, Lorenzo, Omar, Jesús, Anie, Sergio y Alonso.

Al personal de la biblioteca, por toda su ayuda durante mi estancia en maestría.

Agradezco el apoyo económico otorgado para la realización de esta investigación a nivel maestría al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y PAPIIT – UNAM a través del proyecto IG 1 00614.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	i
INTRODUCCIÓN	iii
ANTECEDENTES	vi
I. Luminiscencia	vi
II. ZnS como material huésped	vii
III. Europio divalente como centro luminiscente.....	viii
IV. Dispositivo emisor de luz azul: ganador de un Premio Nobel.....	ix
JUSTIFICACIÓN	xi
OBJETIVOS	xi
I. Objetivo General	xi
II. Objetivos Particulares	xi
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO	1
1.1 Rocío Pirolítico Ultrasónico	1
1.1.1 Introducción.....	1
1.1.2 Atomización ultrasónica de líquidos.....	2
1.1.3 Proceso de rocío pirolítico.....	3
1.1.4 Implementación experimental.....	6
1.2 Principio de luminiscencia	8
1.2.1 Absorción interbanda	10
1.2.2 Tasa de transición para absorción directas.....	11
1.2.3 Tipos de transiciones.....	15
1.3 Centros luminiscentes	17
1.3.1 Absorción y emisión vibracional	18
1.3.2 Impurezas paramagnéticas en cristales iónicos.....	20
CAPÍTULO 2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	22
2.1 Análisis termogravimétrico	22
2.2 Difracción de rayos X.....	25
2.2.1 Generación de rayos X.....	25
2.2.2 Rayos X de haz rasante.....	25
2.3 Microscopía electrónica de barrido.....	27
2.4 Fluorescencia de rayos x por energía dispersa	29
2.5 Microscopía de fuerza atómica	31
2.6 Espectroscopia UV-Vis	33
2.6.1 Ley de Beer - Lambert	34

2.6.2	Reflectancia	35
2.6.3	Instrumentación	35
2.7	Espectrofluorimetría	36
2.7.1	Instrumentación	38
CAPÍTULO 3.....		39
DESARROLLO EXPERIMENTAL		39
3.1	Preparación de sustratos	39
3.2	Solución precursora	39
3.2.1	Precusores químicos (sales).....	39
3.2.2	Disolventes	44
3.2.3	Preparación.....	45
3.3	Crecimiento de las películas delgadas	45
3.3.1	Configuración del equipo de rocío pirolítico ultrasónico.....	45
3.3.2	Procedimiento.....	47
3.3.3	Parámetros de depósito.....	47
3.2	Caracterización de las películas delgadas	49
CAPÍTULO 4.....		50
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		50
4.1	Influencia del disolvente.....	50
4.1.1	Propiedades estructurales	50
4.1.2	Propiedades morfológicas.....	52
4.1.3	Propiedades luminiscentes	54
4.2	Películas luminiscentes de ZnS activadas con Eu ²⁺	59
4.2.1	Propiedades cristalográficas	60
4.2.2	Propiedades morfológicas.....	62
4.2.3	Composición química.....	63
4.2.4	Propiedades ópticas.....	65
4.2.5	Detección del Eu ²⁺	72
4.3	Mecanismos de reacción	73
4.3.1	Pesado y mezclado físico	73
4.3.2	Preparación de solución	74
4.3.3	Nebulización	78
4.4.	Incorporación de europio	79
CONCLUSIONES.....		81
TRABAJO A FUTURO		83

APENDICES	84
A. Teoría cuántica de absorción y emisión radiativa	84
Coeficientes de Einstein.....	84
Radiación de un cuerpo negro.....	86
Tasa de transición cuántica	87
Reglas de selección	92
B. Análisis termogravimétrico.....	93
Zn(CH ₃ COOH) ₂ • 2H ₂ O en aire	93
EuCl ₃ en aire.....	94
CH ₃ NHCSNHCH ₃ en aire	95
REFERENCIAS	97

RESUMEN

El presente trabajo de investigación, en modalidad de tesis a nivel maestría, expone la primera parte del proyecto de investigación doctoral dónde se contempla la fabricación de un dispositivo optoelectrónico en miniatura que brille intensamente en azul. En esta tesis se presenta la fabricación y caracterización de la capa activa. Su realización se llevo a cabo durante un periodo de dos años y medio.

Mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico se fabricaron películas delgadas de sulfuro de zinc activadas con europio divalente (ZnS:Eu) que muestran una fuerte emisión en el azul. Dichas películas fueron crecidas a una temperatura constante de 450 °C y están soportadas sobre vidrio tipo sódico-cálcico que no interfieren con el material depositado. El porcentaje del dopante empleado fue de 5% en solución, siendo la cantidad real incorporada menor al 1 % molar.

Se estudió la influencia que tiene el disolvente utilizado, para la solución precursora, en el crecimiento de las capas delgadas. Los precursores empleados fueron metanol, etanol, dimetilformamida e isopropanol. Se muestran resultados significativos en cuanto la fase cristalina y por ende la microestructura, luminiscencia e incorporación del dopante en la red. La fase obtenida depende fuertemente del método de depósito y las propiedades fisicoquímicas del disolvente. La fase encontrada para etanol y n. n' dimetilformamida fue óxido de zinc. Para isopropanol fue una mezcla de fases entre óxido de zinc y sulfuro de zinc, siendo esta última la que predomina. Con la solución de metanol, la fase encontrada fue puramente sulfuro de zinc y las películas cuentan con una microestructura adecuada para el alojamiento del ion activador de europio, mostrando una emisión eficiente en el azul. A partir de estos resultados se decidió trabajar con la solución de metanol para la fabricación de las películas de ZnS:Eu.

Se caracterizaron las propiedades cristalográficas, morfológicas, y ópticas de las películas de luminiscentes de ZnS:Eu, a la par se realizó un estudio comparativo entre la matriz de ZnS y la película que contiene la impureza. Mediante difracción de rayos X, en modo de ángulo rasante, se determinó que la fase cristalina corresponde a sulfuro de zinc con un sistema hexagonal y dirección preferencial en el plano (002). Esto se ve corroborado mediante microscopia electrónica de barrido de alta resolución dónde se observa una microestructura bien definida de nanobarras con caras hexagonales de 50 a 200 nm de diámetro, crecidas perpendiculares al sustrato. Con ayuda de microscopia de fuerza atómica se determinó que dichas nanobarras están compuestas de nano partículas aglomeradas con un tamaño de cristal aproximado a los 24 nm. Las películas presentan la fase wurtzita sin necesidad de realizar un tratamiento térmico posdepósito.

Las películas de ZnS:Eu muestran una intensa emisión en el azul centrada en 455 nm del espectro. La intensidad del pico es 200 más alta que la máxima luminiscencia que pueda presentar la película de ZnS. A partir de las mediciones de absorción Uv-Vis de alta resolución se calcula la brecha

prohibida del material huésped de ZnS siendo de 3.71 eV. Con la incorporación de europio el nivel de fermi se mueve dentro de la banda de conducción dando cabida a la apertura de la brecha (3.73 eV). El primer estado excitado de europio se localiza justo por debajo de la banda de conducción y el estado basal se propone en 0.85 eV por encima de la banda de valencia tomando en consideración las mediciones de espectrofluorometría.

La presencia del ion de europio se corroboró mediante mediciones de resonancia paramagnética electrónica. Se especula un mecanismo de reacción de las posibles reacciones que ocurren en solución hasta el depósito de la película delgada. Finalmente, se proponen dos métodos en la incorporación del ion de europio divalente en la red cristalina del sulfuro de zinc.

Palabras Claves:

Rocío pirolítico ultrasónico
Películas delgadas luminiscentes
Emisión en el azul

INTRODUCCIÓN

La fabricación de nuevos materiales luminiscentes ha sido de gran importancia en los últimos años debido a que ha permitido el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos en capa delgada. Las películas delgadas luminiscentes tienen una gran variedad de aplicaciones en el desarrollo científico e industrial. Es posible encontrar materiales emisores de luz en señalizaciones luminosas y en una variedad de dispositivos luminiscentes modernos como: lámparas fluorescentes, tableros automovilísticos, pantallas y láseres en estado sólido.

La nueva generación de dispositivos optoelectrónicos, en película delgada, ha resaltado la importancia de emplear novedosos materiales luminiscentes; los cuales, para su fabricación, requieren de costosos métodos de depósito ya que la mayoría de las técnicas necesitan de sistemas de vacío. No obstante, una técnica económica y basada en una química suave es el rocío pirolítico (SP), en particular, rocío pirolítico ultrasónico (USP). A partir del proceso pirosol (UPS) se han fabricado películas delgadas de calcogénuros metálicos. Tal es el caso ZnO:Al como contacto conductor transparente [1], ZrO:Eu como electrólito sólido en celdas de combustibles [2], etc. Con propósitos de luminiscencia se ha reportado el crecimiento de películas delgadas por SP de diversos semiconductores. El caso más estudiado es el ZnS:Mn, que emite intensamente en la región amarillo-naranja [3]. Con menor energía el Ga₂O₃:Eu [4] y Y₂O₃:Eu [5] brillan en el rojo; mientras que, el ZnO [6], Ga₂O₃:Tb [4] y Y₂O₃:Tb [5] lo hacen en la región del verde.

Los materiales luminiscentes en capa delgada suelen estar soportados sobre una matriz (huésped) de óxido o sulfuro metálico; tal como se observan en los ejemplos antes mencionados. El activador óptico lo conforma, en su mayoría, iones de metales de transición y lantánidos, o defectos intrínsecos del propio material semiconductor (ZnO). Una propiedad que comparten los materiales huésped es su amplia brecha prohibida que lo hacen excelentes candidatos para alojar impurezas. Tal es el caso del ZnS; el cual es un semiconductor tipo II-VI de banda directa. El ZnS ha sido ampliamente utilizado como material huésped para una variedad de centros luminiscentes. Las propiedades ópticas son de suma importancia para alojar impurezas, pero también las propiedades estructurales. Esto se ve reflejado en técnicas de espectroscopia UV-Vis dónde la absorción y emisión del centro luminiscente puede estar influenciada por la vecindad de la red. La importancia de acoplar una determinada fase cristalina a un material repercute favorablemente en la década de los noventa, cuando los recientes laureados del Premio Nobel 2014 en física, lograron crecer un cristal de GaN (semiconductor III-V) en fase wurtzita [7]. Cuya investigación derivó en el desarrollo del primer dispositivo emisor de luz azul tipo LED, a pesar que los LED ya se comercializaban desde hace más de 70 años atrás.

¿Cómo es entonces que un dispositivo emisor de luz haya sido premiado, cuando dicha tecnología está disponible desde los años 60's? Para abordar a esta pregunta se debe tomar en consideración dos perspectivas que conllevan a

un fin común. La primera de ellas es la tecnología empleada para la elaboración del LED. Durante los 60's esta tecnología no era compatible para conseguir una emisión a mayores energías del espectro electromagnético. Para ello, fue necesario crecer cristales de GaN en la fase deseada. La segunda de ellas se basa en la dificultad y tiempo que tomó llegar a dicha tecnología; principalmente, por qué para lograr un dispositivo rentable que emite en el azul no es trivial. Es por ello que desde tiempo atrás hay un gran interés en crear nuevos materiales emisores de luz en el rango del azul.

Se han reportado diversos trabajos de materiales orgánicos e inorgánicos que emiten intensamente en el azul. Recientemente el ion de Eu^{2+} ha sido investigado como un activador que presenta luminiscencia en el azul en una gran variedad de materiales huésped en la forma de polvos, nanopartículas o nanocristales, derivados de zeolitas y ZnS [8–14]. En la forma de película delgada se ha reportado el ion de Eu^{2+} dentro de una red de $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ [15] y Ta_2O_5 [16], etc.

Teóricamente se ha comprobado las características luminiscentes del ion Eu^{2+} incorporado en más de 300 compuestos inorgánicos. La energía de la primera transición del ion libre de Eu^{2+} , $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ (4.2 eV) sufre un corrimiento de Stokes hacia el rojo por efecto del campo cristalino [17]. Consecuentemente las energías de excitación y emisión pueden ser moduladas a través de cambios en la composición y estructura del material huésped [18]. A pesar que dicha compilación se encuentran 35 trabajos relacionados con sulfuros dopados con europio divalente, que presentan emisiones desde el azul (459 nm) hasta el rojo (680 nm), el sulfuro de zinc no está incluido. Lo cual es sumamente extraño porque el ZnS es uno de los semiconductores más empleados para el alojamiento de impurezas con el propósito de emisión de luz.

Por otra parte, en la literatura se puede encontrar una diversidad de reportes sobre estudios relacionados con sistemas de ZnS:Eu en cristales, polvo, nanocristales, nanopartículas y nanoalambres [14,19–23].

No obstante, en película delgada se ha realizado una mínima investigación sobre el tema y los pocos trabajos publicados datan de hace más de 20 años de antigüedad en dispositivos optoelectrónicos tipo TFEL (*thin film electroluminescent*) Además que la emisión que presenta no se encuentra en el rango azul-verde característico del ion de Eu^{2+} [24,25].

Debido al gran auge por crear materiales factibles que produzcan luz en el rango del azul y más aún de baja dimensionalidad, este proyecto se enfoca en el crecimiento de capas delgadas fotoluminiscentes de sulfuro de zinc activadas con europio por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

La presente investigación, a grandes rasgos, se divide en tres partes:

Primeramente, con el propósito de obtener películas luminiscentes en el azul y debido a que la técnica de rocío pirolítico ultrasónico se presta a la manipulación de varios parámetros durante el depósito de capas delgadas, se optó por cambiar el disolvente principal en la solución precursora. La razón detrás de ello radica desde la perspectiva del proceso de atomización, ya que al cambiar los parámetros fisicoquímicos de la solución precursora se ve afectada la generación de gotas y por ende el depósito en capa delgada. Se evaluaron las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas en función del disolvente

utilizado tanto en películas delgadas del material huésped y aquellas que contienen europio.

Una vez encontradas las condiciones de depósito, incluyendo el disolvente, se fabricaron películas sulfuro de zinc activadas con europio que presentan una intensa emisión en el azul. Se evaluaron las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de aquellas películas que contenían el ion activador y del material huésped.

Se propone un mecanismo de reacción de los precursores químicos en solución a partir de las observaciones vistas durante su preparación. A la par se especula la incorporación del ion activador de Eu en la red de ZnS proponiendo dos métodos.

ANTECEDENTES

I. Luminiscencia

El término de luminiscencia fue usado por primera vez in 1888 por el físico Eilhard Wiedemann. Wiedemann describió a “todo aquel proceso que involucra emisión de luz no solo condicionada por el aumento en la temperatura” (radiación térmica). A dicho fenómeno se le denominó luminiscencia o “luz fría [26]; no es relativamente nuevo, ya que desde tiempos memorables era perceptible por nuestros ancestros. Se podía observar en acontecimientos naturales como auroras boreales, o vegetación marina que emane una “luz en el océano;” al igual era posible encontrar animales luminosos y madera fosforescente [26]. Sin embargo, la ciencia no era lo suficientemente precisa para poder describir la física detrás del proceso que involucra la luminiscencia. Fue hasta la introducción de la mecánica cuántica y a los conceptos que se conocen sobre el átomo, que ahora se tiene el conocimiento necesario para describir a la luminiscencia [27].

Los materiales luminiscentes abarcan desde los naturales, en minerales o rocas [28], hasta los actuales sintetizados para las diversas aplicaciones en el área de la optoelectrónica. Los materiales luminiscentes pueden ser moleculares en forma de pigmentos orgánicos sostenidos en redes inorgánicas o metal-orgánicas [29–31]. También ser inorgánicos como sales binarias, ternarias, etc., en forma de nano partículas (bulto) [32–34] o ancladas sobre un sustrato (película delgada). Para la mayoría de los materiales luminiscentes inorgánicos, el material que sostendrá a la impureza fósforo está conformado de sulfuros u óxidos semiconductores. Entre los fósforos comunes están los elementos de la tabla periódica que conforman los metales de transiciones y lantánidos que dependiendo de su estado de oxidación es el color que emiten [35].

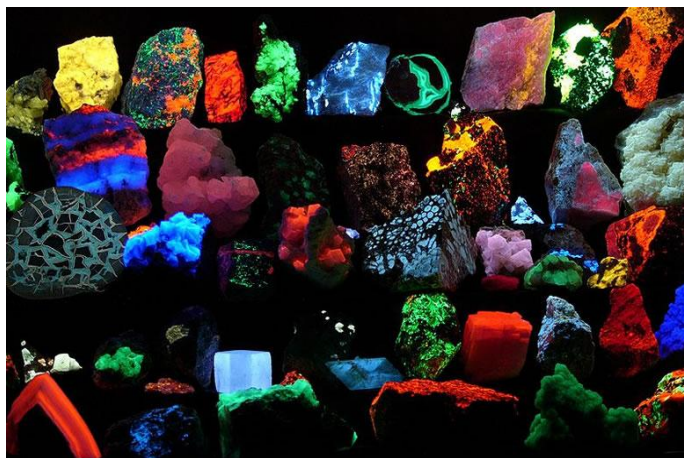


Fig. I Minerales y rocas luminiscentes iluminadas bajo luz ultravioleta. Fuente: Geology.com (Luminicent Materials)

II. ZnS como material huésped

El sulfuro de zinc es un semiconductor de tipo II-VI de banda directa; el cual es sumamente importante debido a su amplia brecha. Se le considera un material muy atractivo para diversas y modernas aplicaciones tecnológicas en estado sólido. El gran interés que atrae el uso de este material radica desde 1866 [36]; principalmente por sus excelentes propiedades ópticas. El sulfuro de zinc tiene una banda directa de 3.68 eV en la región UV (bulto) [37]. Cuenta con una alta transparencia en el visible (>60% en transmitancia) [38]. Su índice de refracción oscila alrededor de 2.35 [39].

En cuanto a sus propiedades estructurales, el ZnS puede presentarse en dos tipos de estructura cristalina: hexagonal (wurtzita) y cúbica (zinc blenda); siendo esta última la fase más estable para materiales crecidos a bajas temperaturas; mientras que, la fase hexagonal-wurtzita suele cristalizar a 760 °C después de realizar un tratamiento térmico post-depósito [40]. No obstante, ambas estructuras comparten ciertas características, tal como su número de coordinación (cuatro para cada ion) y su geometría tetraédrica (hibridación sp^3).

Entre las aplicaciones del sulfuro de zinc se encuentra su uso como material huésped para dispositivos optoelectrónicos y diodos emisores de luz [41]. Debido a su estabilidad química y amplia brecha, al ZnS, se le ha considerado un material muy prometedor para alojar impurezas de iones con similar radio iónico, responsables de dar el color característico en dichos dispositivos [39,42,43]. Se ha reportado iones dopantes de Mn^{2+} y Cu^{2+} en una matriz de ZnS que emiten en el naranja y azul, respectivamente [44]. En cristales de ZnS, se ha reportado iones dopantes de Tb^{3+} , donde se aprecia una emisión de banda-ancha en el verde [45]. Por otra parte, en aplicaciones fotovoltaicas el ZnS reemplaza al CdS como capa amortiguadora en celdas solares. A comparación con CdS, el sulfuro de zinc es un material no tóxico para el cuerpo humano; es un material barato y abundante [46].

Hay diversas técnicas de depósito por las cuales se ha crecido el sulfuro de zinc en capa delgada. Con propósitos de luminiscencia se ha depositado películas policristalinas por la ruta de sol-gel [47]. Se han estudiado las propiedades luminiscentes en función del dopante e influencia del sustrato en que crece la película y las propiedades morfológicas que esto conlleva; dichas películas fueron depositadas por MOCVD (*Molecular Organic Chemical Vapor Deposition*) [48]. Además por la técnica de rocío pirolítico se han crecido películas de ZnS para determinar sus propiedades morfológicas, ópticas y estructurales [39,40,49,50]. No obstante, al realizar depósitos mediante rutas químicas es difícil controlar los parámetros de depósito; ya que dependen de diversos factores. Entre los típicos problemas, se encuentra la formación de fases enriquecidas en oxígeno. El ZnO suele formarse al depositar bajo atmósferas no inertes [47,51]. Para evitar la formación de ZnO se han depositado películas de ZnS con ayuda de vacío tal como: sublimación [52], EBE (*electron beam evaporation*) [48] y erosión catódica asistida por radio frecuencia [53].

III. Europio divalente como centro luminiscente

Los lantánidos son unos de los elementos más utilizados para el dopaje de compuestos orgánicos e inorgánicos en la fabricación de materiales luminiscentes. Estos se caracterizan por su capa 4f parcialmente llena, sus electrones son apantallados del campo externo debido a los electrones en la capa 5s² y 5p⁶ [54]. Esta característica única en los lantánidos, los acreditan como buenos centros luminiscentes al incorporarlos en materiales huésped cristalinos. La intensidad que presentan dichos centros luminiscentes es de gran importancia en la industria opto-electrónica [25,55]; principalmente porque constituyen a la capa responsable de dar el color característico en estos dispositivos.

En la mayoría de los casos, al trabajar con lantánidos se restringe a compuestos en su máximo estado de oxidación; es decir, (3+) para casi todos. No obstante, entre estos mismos, el Eu tiene el estado de oxidación divalente más accesible debido a su configuración electrónica del orbital medio-lleno 4f⁷. Como consecuencia, cuenta con un alto grado de estabilidad al intercambio de energía [56].

Las propiedades únicas del ion Eu²⁺ están influenciadas por la distancia entre los niveles energéticos de los orbitales 4f y 5d. Los orbitales 4f no se ven perturbados por la presencia de ligantes, o en su defecto, el campo cristalino del huésped. Por otra parte, la energía de los orbitales 5d es fácilmente perturbada. Esta subcapa exterior (5d) difiere por completo de los electrones de la capa interna (4f). A lo que lleva, explicar por qué la transición entre el estado basal y el primer estado excitado corresponde a 4f⁶5d¹ es considerada la primera transición para el Eu²⁺ dentro de un sistema cristalino [57]. Debido a estas pequeñas divisiones en los niveles energéticos de la capa 5d, la emisión del europio divalente se muestra como una amplia banda que abarca desde longitudes de onda en el rango de 390-540 nm [12,16,57-61]. En general, la emisión del ion de Eu²⁺ depende fuertemente de la composición de la matriz, la estructura electrónica y la simetría del cristal. Es por ello que la emisión del ion Eu²⁺ puede variar desde el ultravioleta hasta el rojo [17].

Se han reportado diversos trabajos utilizando europio divalente como ion luminiscente en un sinnúmero de compuestos como complejos de coordinación, nanopartículas, películas delgadas y crecimiento de cristales. Los primeros trabajos reportados sobre complejos de coordinación sintetizados que presentan luminiscencia debido al encapsulamiento del ion Eu²⁺ son los criptandos y ésteres corona [57,62]. Por otra parte, hay un gran número de reportes referentes a las síntesis de nanopartículas luminiscentes que contienen al Eu²⁺ como centro emisor. Se han utilizado matrices huéspedes de tiogalatos ternarios de metales alcalino-térreos y de transición que muestran una emisión en el UV-azul en MgGa₂S₄:Eu²⁺ M= (Ca, Sr, Ba, Zn) [36] y con Mg emite intensamente en el verde [63]. Partículas de silicato de zinc con tamaño aproximado a 20 nm dopadas con Eu²⁺ se han sintetizado con propósitos de servir como fósforo emisor en un dispositivo tipo LED que emite en el rango del azul (418 nm) [64]. Además se ha reportado la síntesis de nuevas partículas

luminiscentes de fluoro borato de bario y aluminio ($\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$) dopadas con europio divalente que sustituye al Ba mostrando una amplia emisión en el azul [12]. De igual forma, nano partículas de fosfatos con flúor $[\text{M}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Eu}^{2+}]$ de alcalino-térreos ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [65] presentan una emisión en 440 nm; dichas partículas fueron sintetizadas por el método de combustión.

Diversas publicaciones han reportado el crecimiento de cristales como material huésped del ion de Eu^{2+} . Recientemente se logró, mediante un derivado de zeolitas (aluminosilicatos), incorporar iones de Eu^{2+} por el método de estado sólido e intercambio iónico. La fuente luminiscente es cloruro de europio trivalente que se reduce por medio de un tratamiento térmico en atmosfera inerte [13]. Los centros luminiscentes están esparcidos y no en aglomeraciones. No obstante, desde tiempo atrás se ha trabajado en el crecimiento de cristales de halogenuros alcalinos ($\text{NaCl}, \text{KBr}, \text{KCl}, \text{CsCl}$) dopados con europio divalente arrojando resultados muy significativos en cuanto la intensa emisión en el azul. Se conoce la presencia de una geometría definida de la nanoestructura formada por el ion emisor denominada fase de Suzuki [66]. Análogamente, cristales de CaF_2 fueron crecidos al difundir europio divalente en la matriz del cristal obteniendo la emisión característica del ion Eu^{2+} [67].

En película delgada, se han utilizado compuestos multicomponentes como material huésped. El crecimiento de dichas capas delgadas tiene la finalidad de actuar como material fósforo en diversos dispositivos opto-electrónicos. Se han estudiado compuestos ternarios de $\text{M}^{\text{IIA}} \text{M}_2^{\text{IIIA}} (\text{S}, \text{Se})_4$ dopados con lantánidos para aplicaciones de emisión de luz y su incorporación en un dispositivo opto-electrónico. Entre los más destacados y estudiados es $\text{CaAl}_2\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$, ya que cuenta con una emisión eficiente en el rango del azul [68]. Por rocío pirolítico se obtuvieron películas delgadas de $\text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ donde $\text{M} = (\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$. Para este caso se muestra emisión en el azul y el rojo, debido a que ciertos iones de Eu^{3+} se incorporan en la matriz multicomponente [69]. De igual manera, óxidos y sulfuros metálicos se han utilizado como matriz para alojará el ion emisor de Eu^{2+} . Recientemente se ha preparado el Ta_2O_5 dopado con europio divalente a partir de la técnica de erosión catódica [16].

Hay varias publicaciones de nanopartículas implementando el sulfuro de zinc como huésped del europio divalente donde se observa la emisión característica del ion Eu^{2+} . En la mayoría de los casos fue necesaria la reducción del Eu^{3+} a Eu^{2+} mediante tratamientos térmicos en atmosferas inertes. No obstante para el $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$, como película delgada, se ha reportado como capa fósforo en dispositivos electroluminiscentes [25]; en algunos casos, se co-dopa para incrementar la intensidad luminosa [24].

IV. Dispositivo emisor de luz azul: ganador de un Premio Nobel

En los últimos años ha crecido el interés por implementar tecnologías verdes como lo es el sustituir los focos incandescentes por dispositivos de luz fría; cuyo propósito es el ahorro de energía eléctrica. Para lograrlo fue necesario el ensamble de un dispositivo tipo LED (Light Emitting Diode) que combina a tres colores fundamentales: rojo, verde y azul. La finalidad de mezclar estos

tres colores, ajustando la intensidad de la luz emitida, permite producir una luz blanca más pura. No obstante, el desarrollo de estos dispositivos ha sido un desafío. Los LEDs que producen luz blanca han estado disponibles menos de una década atrás a pesar de que algunos LEDs ya se comercializaban desde los 60's [70]. Entre los avances necesarios para lograr el LED de luz blanca fue la invención del LED azul.

El interés por producir luz azul ha sido un tema de gran realce en la ciencia; ya que tuvieron que pasar cerca de 30 años entre el LED rojo y la invención del primer LED azul rentable. El principal motivo fue que la tecnología utilizada por los científicos de los años 60 no era compatible para reproducir luz azul. No obstante, mediante el crecimiento de cristales semiconductores fue que las primeras investigaciones dieron resultados positivos. Fue hasta finales del siglo XX que científicos de origen Japonés desarrollaron un dispositivo capaz de brindar una emisión intensa en el azul. Por tal motivo en el 2014 les otorgaron el Premio Nobel en el área de Física.

JUSTIFICACIÓN

La justificación de este trabajo radica en la implementación de un nuevo material luminiscente que emita intensamente en el azul mediante el empleo de un semiconductor tipo II-VI. Para ello, se utilizó el ZnS debido a que presenta excelentes propiedades ópticas para el alojamiento de centros luminiscentes. La mínima cantidad de trabajos publicados sobre capas delgadas luminiscentes que emiten en la región del azul y que sean dopadas con un solo núcleo metálico utilizando un semiconductor tipo II-VI proveen una nueva línea de investigación para futuros trabajos en la industria optoelectrónica. Es por ello que en el presente trabajo se pretende realizar películas delgadas de ZnS activadas con un lantánido y evaluar sus propiedades ópticas, cristalográficas y morfológicas.

OBJETIVOS

I. Objetivo General

Fabricar y caracterizar películas delgadas luminiscentes teniendo como matriz ZnS y activarlas con europio por la técnica de rocío pirolítico.

II. Objetivos Particulares

- Fabricar películas delgadas de ZnS:Eu variando una de las principales propiedades de la solución precursora: el disolvente.
- Evaluar las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de las películas de ZnS:Eu²⁺ por las técnicas de caracterización correspondientes.
- Describir posibles mecanismos de reacción que conlleva el crecimiento de películas delgadas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

CAPÍTULO 1

“Cuando la ciencia era joven y las complejidades del conocimiento estaban al alcance de una mente individual, tal vez no se necesitará dirección. El vagabundeo a ciegas por los parajes inexplorados de la ignorancia podía conducir a maravillosos hallazgos accidentales.”
Isaac Asimov (1920-1992)

MARCO TEÓRICO

1.1 Rocío Pirolítico Ultrasónico

1.1.1 Introducción

Como es sabido, una capa delgada puede ser depositada sobre un sustrato por medio de métodos físicos o químicos. Entre los métodos químicos se encuentra la técnica de rocío pirolítico. En el siguiente esquema (*Fig. 1.1*) se clasifican las técnicas utilizadas para depositar películas delgadas por rutas químicas; grandes rasgos hay dos distintas fuentes: en fase gaseosa y fase líquida.

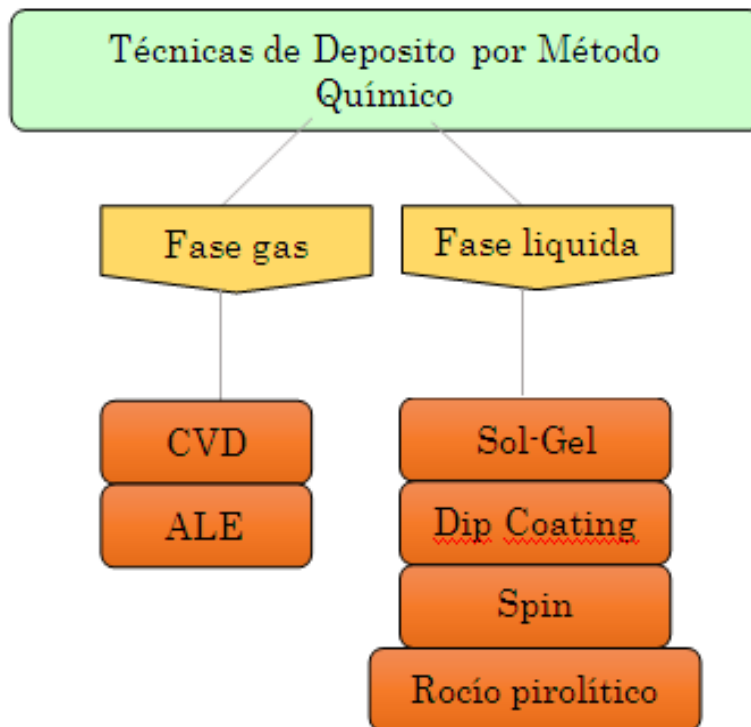


Fig. 1.1 Técnicas de depósito de películas delgadas por el método químico.

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico (UPS), o pirosol, es conocida de hace tiempo atrás, ya que era utilizada con fines de uso médico. No obstante, para aplicaciones en el área de materiales es reciente. Entre sus principales aplicaciones está el depósito en película delgada y crecimiento de nanopartículas. Durante las últimas décadas, nuevas tecnologías en capas

delgadas han sido de gran importancia; principalmente, por las ventajas funcionales que ofrece en comparación con materiales en bulto. Entre las principales ventajas de UPS sobre otras técnicas son:

- No requiere de un sistema de vacío
- Los sustratos pueden tener geometrías complejas
- Películas uniformes y con alta calidad
- Rentabilidad en el costo

No obstante de manera similar la técnica ofrece desventajas como:

- Manejo y control de parámetros del depósito
- Reproducibilidad
- Ambiente oxidante

1.1.2 Atomización ultrasónica de líquidos

Cuando la superficie de un líquido experimenta disturbios a cierta amplitud, las fuerzas de tensión superficial pueden excederse resultando en la formación de pequeñas gotas. Este es el caso cuando un líquido es agitado por ondas ultrasónicas intensas, hace que se rompa en gotitas en la interfaz con un gas u otro líquido; es decir, se atomiza el líquido. Hay distintos métodos de atomización debido a una fuerza de vibración de externa [71]. No obstante, lo más importante para rocío pirolítico ultrasónico es cuando las vibraciones se propagan a través del líquido, dónde la superficie del líquido se encuentra expuesto a un gas (aire). Este tipo de atomización se observa en líquidos con baja viscosidad que son sometidos a intensas vibraciones ultrasónicas.

Es posible predecir el tamaño de gota que se produce al atomizar el líquido [72]. El factor que dictamina el tamaño y tiene un mayor impacto durante el proceso de atomización es la frecuencia de excitación. Entre mayor sea esta frecuencia, el tamaño de la partícula decrece. No obstante, las características del fluido a atomizar dependen de varios parámetros físicos; tal como la tensión superficial, la viscosidad y densidad de la solución precursora.

La correlación entre la longitud de onda capilar (λ_c) en la superficie del líquido y el diámetro promedio de las gotas generadas (D) está dado por la ecuación:

$$D = \alpha \lambda_c \quad \text{Ec 1.1}$$

Donde α es una constante. Basándose en la ecuación de Kelvin [73], la longitud de onda capilar puede escribirse como:

$$\lambda_c = \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad \text{Ec 1.2}$$

Donde σ es la tensión superficial de la solución precursora, ρ es la densidad y f es la frecuencia de excitación de la fuente ultrasónica. Experimentalmente se ha determinado el valor de la constante α , dando lugar a:

$$D = 0.34 \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \approx \left(\frac{\pi\sigma}{4\rho f^2} \right)^{1/3} \quad \text{Ec 1.3}$$

Al igual que el tamaño de gota, es posible predecir la cantidad del líquido que está siendo nebulizado. Para una frecuencia ultrasónica constante y una tasa de flujo constante, la producción de la neblina está dada por [72]:

$$r = \frac{p_s}{\sigma\eta} \quad \text{Ec 1.4}$$

dónde p_s representa la presión de vapor saturada de la solución precursora, σ es la tensión superficial y η representa la viscosidad dinámica.

1.1.3 Proceso de rocío pirolítico

La técnica de rocío pirolítico es posible analizarla por medio de tres pasos principales:

- Atomización de la solución precursora
- El transporte en aerosol de las gotas
- Descomposición de la solución precursora para iniciar el crecimiento de la película.

1.1.3.1 Atomización de la solución precursora

El primer paso para el depósito por rocío pirolítico es la atomización de la solución precursora. La idea principal es generar gotas a partir de la fuente líquida y mandarlas, con cierta velocidad inicial, hacia la superficie del sustrato previamente calentada. Aquí dependiendo de la técnica de rocío pirolítico utilizada se definen varios parámetros de la atomización. Entre los más influyentes es la diferencia en el tamaño de gota; ya que es bien sabido que el tamaño de gota es menor para una atomización generada a partir de una fuente ultrasónica.

Otros parámetros involucran, la tasa de atomización y la velocidad inicial de las gotas generadas. La velocidad inicial de las gotas es de suma importancia para determinar la tasa de depósito (cantidad de gotas por tiempo que llegan a la superficie del sustrato), la tasa de calentamiento de la gota, y el tiempo que la gota permanece durante el transporte [72].

1.1.3.2 Transporte de las gotas en aerosol

Después de que las pequeñas gotas dejan el atomizador, estas se dirigen hacia la superficie del sustrato con una velocidad inicial determinada por los parámetros de la atomización. Los gotitas van contenidas en forma de aerosol y

todas son transportadas hacia la superficie del sustrato. Durante su trayecto experimentan una serie de cambios físicos y químicos que dictaminan la calidad de la película delgada.

Durante el transporte del aerosol hay ciertas fuerzas que rigen la trayectoria de las gotas. Estas fuerzas son: gravedad, termofóretica y Stokes [74].

La fuerza gravitacional empuja las gotas hacia el sustrato. La masa de la gota dictamina la fuerza de gravedad. Entre más pequeña sea la masa, la fuerza con la que llegan a la superficie del sustrato es menor permitiendo que se evapore el solvente antes de llegar al sustrato. Otro parámetro fundamental es la concentración de la solución precursora, ya que la masa de la gota depende de esta. *La fuerza de Stokes* está relacionada con la fricción que experimenta las gotas con las moléculas del ambiente durante su trayectoria hacia el sustrato. Stokes es un factor que influye directamente en la velocidad y el tamaño de la gota. Por ende, las gotas que se mueven con una velocidad mayor experimentan una fuerza de retención mayor. *La fuerza termofóretica* es la fuerza que rige la calidad del depósito de la película delgada para el sistema de rocío pirolítico implementado en el laboratorio. Esta fuerza se le considera una fuerza de retardo que ocasiona una disminución en la velocidad de las gotas mientras estas se aproximan a la superficie del sustrato caliente. Esta fuerza solo depende del gradiente de temperatura prevaleciente en la cercanía del sustrato (distancias de $\sim 5 - 7$ mm).

1.1.3.3 Descomposición del precursor

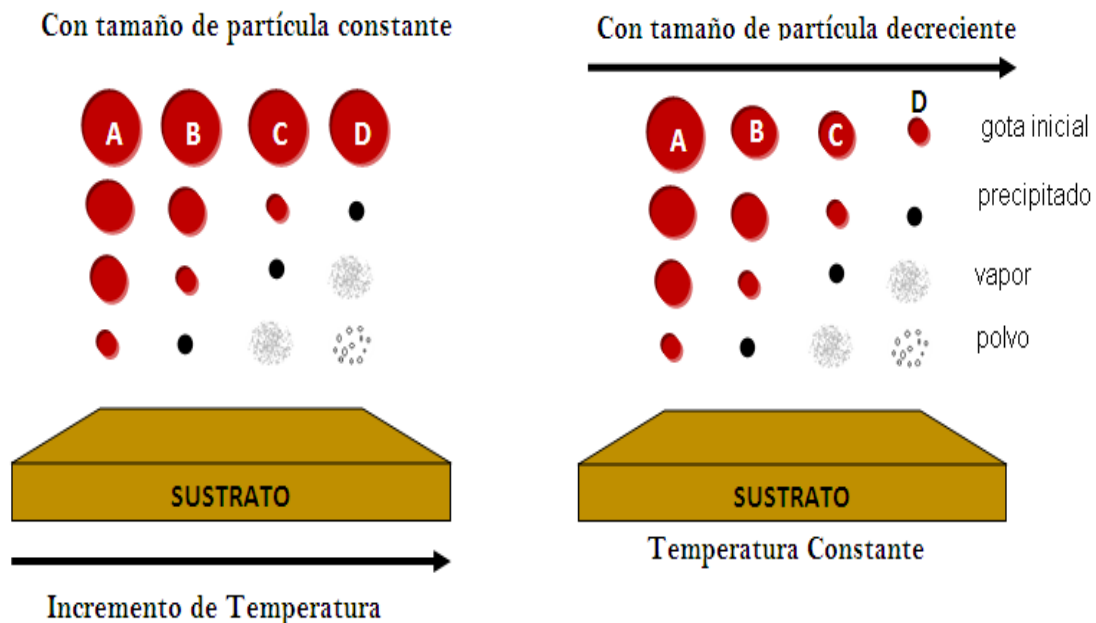


Fig. 1.2 Posibles procesos a ocurrir durante el transporte de las gotas de rocío al interaccionar con la superficie al incrementar la temperatura del sustrato

Fig. 1.3 Posibles procesos a ocurrir durante el transporte de gotas al decrecer su tamaño e interaccionar con la superficie del sustrato a una temperatura constante.

El precursor al acercarse al sustrato se somete a diversos cambios físicos y químicos. Hay cuatro distintos procesos que pueden ocurrir dependiendo del tamaño de la gota y el gradiente de temperatura antes de llegar al sustrato Fig. 1.2 y Fig. 1.3 se muestran los cuatro procesos físicos en los que la gota interacciona con la superficie del sustrato. Todos los procesos ocurren durante el depósito; no obstante, el proceso “C” es el deseado para que crezca una película densa y de buena calidad. En este proceso ocurre una reacción tipo CVD (chemical vapor deposition).

Proceso A.- Baja temperatura de sustrato /tamaño de gota grande

El proceso A ocurre cuando gotas de gran tamaño se acercan sobre la superficie caliente del sustrato y la temperatura no es lo suficientemente alta para evaporar por completo el disolvente de la solución precursora. Las gotas se impactan sobre el sustrato y el disolvente se evapora lentamente dejando a su vez un precipitado de las moléculas y/o partículas del material precursor sin reaccionar sobre la película.

Proceso B.- Temperatura baja-intermedia de sustrato / tamaño de gota grande-mediana

En este proceso, inicialmente se generan gotas de tamaño mediano; aquí, el disolvente de las gotas, se evapora justamente al llegar a la superficie del sustrato, y el precipitado se impacta sobre el sustrato. Algunas partículas del precipitado se evaporan y otras condensan formando islas. La calidad y adherencia de la película es muy pobre.

Proceso C.- Temperatura intermedia-alta de sustrato / tamaño de gota mediana-pequeña

Justo antes de llegar a la vecindad del sustrato el disolvente de las gotas se logra evaporar formando un precipitado anticipado. Conforme el precipitado se acerca al sustrato, este se descompone y se convierte en un vapor que da lugar a reacciones heterogéneas que forman la película a través de los siguientes pasos:

1. Las moléculas reactantes se difunden hacia la superficie.
2. Se adsorben ciertas moléculas en la superficie
3. Ocurre una difusión superficial y una reacción química dónde se incorporan los compuestos químicos en la red.
4. Desorción y difusión de las moléculas producidas en la superficie.

Estos cuatro pasos que ocurren durante el proceso C, es una reacción típica CVD. Aquí se obtienen resultados positivos en cuanto al crecimiento de películas delgadas con buenas propiedades.

Proceso D.- Temperatura alta de sustrato / tamaño de gota pequeño

Si la gota generada es muy pequeña o se tiene temperaturas relativamente altas durante el proceso, se formará rápidamente un precipitado. Dicho precipitado se dirige al sustrato, dónde la vaporización de los reactivos toma lugar llevando a cabo la reacción química en fase vapor. La reacción homogénea conlleva la condensación de las moléculas a pequeños cristallitos, formando un precipitado en forma de polvo sobre la superficie del sustrato.

1.1.4 Implementación experimental

La técnica de rocío pirolítico es muy versátil en cuanto a la sofisticación del equipo debido a que no requiere de un sistema de vacío. Los elementos implementados para fabricar un sistema casero en el laboratorio son de uso comercial y de fácil acceso. Independiente de su sencilla implementación, la rentabilidad del proceso está sujeta a una serie de parámetros experimentales. A grandes rasgos se dividen en dos categorías dependiendo que parámetros rigen durante el *proceso de atomización* o el *proceso de depósito*.

1.1.4.1 Parámetros durante la atomización

Fuente acústica

La fuente acústica depende directamente de dos parámetros: la fuerza ultrasónica y la frecuencia de excitación. La fuerza ultrasónica rige la tasa del aerosol atomizado; una vez alcanzada la frecuencia umbral, la cantidad de gotitas generadas incrementa continuamente dependiendo de la fuerza aplicada a la cerámica. Es por ello que la frecuencia de excitación es de suma importancia; ésta debe ser ajustada a valores cercanos a la frecuencia de resonancia de la cerámica [72].

Flujo de arrastre

De igual forma, el flujo de arrastre influye en la tasa del aerosol. Al incrementar el flujo de arrastre la tasa aumenta proporcionalmente. El flujo de arrastre no debe exceder a 15 l/min; si el flujo tiene valores más grandes, la neblina se apaga produciendo gotas mucho más grandes y con una mayor probabilidad que condensen durante el transporte hacia la región del reactor de pirolisis.

Altura o cantidad de solución precursora en el nebulizador

Para que la producción del aerosol sea constante y continua es ideal colocar una bureta que nivele la cantidad de la solución en el nebulizador. No obstante, el sistema empleado para los depósitos de esta tesis no incluye una

bureta como tal. A pesar de ello, el tipo de nebulizador utilizado asegura una producción de neblina continua, incluso para tiempos largos.

Solución precursora

La solución precursora juega un papel muy importante durante el proceso de la atomización. La naturaleza del disolvente afecta a la tasa del aerosol generado; ya que ésta es una función creciente de la razón “r” (Ec. 1.4) en la producción de la neblina.

La concentración del soluto y la temperatura de la solución influyen en las propiedades físicas de la fuente líquida; por ende, la tasa de atomización cambia.

1.1.4.2 Parámetros durante el depósito

La química

Los parámetros químicos (sales metálicas y disolventes) determinan, en la mayoría de los casos, la reacción química que ocurre en el sustrato.

En la solución precursora es vital encontrar compatibilidad entre las especies que conformarán al depósito y el disolvente que transportará a dichas especies. El soluto debe disolverse por completo en el disolvente. La solución debe ser estable a condiciones de temperatura y presión ambiente; ya que así es posible asegurar que las especies químicas no se descompongan antes de llegar al sustrato. La temperatura de evaporación del disolvente y de sublimación de los precursores deben ser relativamente bajas comparadas con la temperatura de pirolisis para así asegurar que la reacción química se lleve a cabo en fase vapor.

Los compuestos organometálicos son preferiblemente utilizados como fuente metálica. Estos compuestos son termodinámicamente y químicamente estables; además, cumplen con las condiciones anteriormente citadas. Entre los compuestos más comunes son:

- Acetatos
- Alcoxidos
- β - dicetonatos

Temperatura de depósito

Como en cualquier proceso químico que es activado térmicamente, la temperatura es el factor principal. Se le considera como la temperatura de depósito a la temperatura superficial del sustrato.

Tasa de depósito

Hay dos factores que afectan directamente a la tasa de depósito:

- a) La cantidad de las especies químicas inmersas en la solución precursora que son transportadas en cierto tiempo.
- b) La temperatura superficial del sustrato.

Al dejar fija la temperatura del sustrato se puede optimizar las propiedades del depósito. Sí se mantiene la temperatura y la tasa del flujo de gas de arrastre constante es posible predecir una relación lineal de crecimiento para depósitos significativos (tiempos de minutos).

$$\frac{de}{dt} = \lambda cd \quad \text{Ec 1.5}$$

Dónde de/dt es la tasa de crecimiento, c es la concentración de las sales en la solución precursora, d es la tasa de flujo de la neblina y λ es una constante que depende de la temperatura y del flujo de gas de arrastre. Dicha relación lineal denota la proporción entre la cantidad de los elementos inmersos en la solución precursora transportados por unidad de tiempo y la cantidad de material que está siendo depositado por unidad de tiempo dada a una temperatura y tasa de flujo del gas de arrastre.

1.2 Principio de luminiscencia

Al fenómeno que involucra la absorción de energía y subsecuentemente la emisión de luz se le llama *luminiscencia*. Dicha emisión está descrita cuantitativamente dentro del espectro del visible por la longitud de onda de la luz (nanómetros). Los colores del espectro se dividen como sigue:

Violeta e índigo	400-450 nm
Azul y aqua	450-500 nm
Verde	500-570 nm
Amarillo y naranja	570-610 nm
Rojo	610 hasta 750 nm (aproximadamente)

Los materiales que provocan este fenómeno se les llama *fósforos*. La mayoría de los fósforos comerciales son compuestos inorgánicos en forma de polvos o películas delgadas. Estos materiales contienen una o más impurezas (activadores) en concentraciones molares muy pequeñas. Entre las impurezas que destacan son los lantanidos y metales de transición. Si los iones de las impurezas no se activan por sí solos, es necesario, entonces, el uso de sensibilizadores. Aquí la energía es absorbida por los sensibilizadores y es transferida a los iones activadores, tal como se muestra en la Fig. 1.4. Por otra parte, la matriz huésped que aloja a la impureza juega un papel muy importante en la emisión; ya que la matriz puede interaccionar con la impureza como un sensibilizador. Para ello debe ocurrir una transferencia de energía de los estados de la matriz hacia los iones activadores.

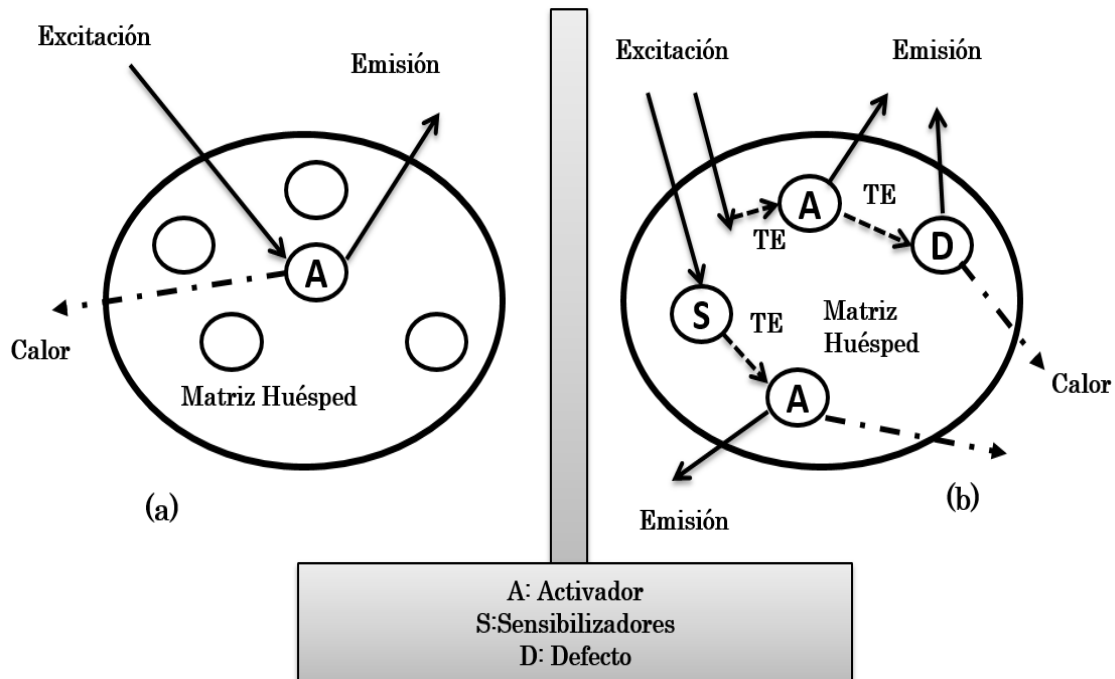


Fig. 1.4 Diagrama esquemático (a) una excitación directa y (b) una excitación indirecta seguida de una transferencia de energía del sensibilizador o la matriz hacia el ion activador.

Las impurezas son excitadas mediante diversos medios y por ende la clasificación de los diversos tipos de luminiscencia (Tabla 1.1).

Tabla 1.1 Tipo de luminiscencias según el medio de excitación.

<i>Medio de excitación</i>	<i>Tipo de luminiscencia</i>
Electrones energéticos	Catodoluminiscencia (CL)
Por fotones (luz ultravioleta)	Fotoluminiscencia (PL)
Voltaje eléctrico	Electroluminiscencia (EL)
Energía proveniente de una reacción química	Quimioluminiscencia
Por deformación mecánica	Triboluminiscencia
Cristalización de sustancias	Cristaluminiscencia
Al aplicar calor	Termoluminiscencia
Por reacciones bioquímicas	Bioluminiscencia

El proceso por el cual se lleva a cabo el fenómeno de emisión de un material luminiscente (fósforo) al ser excitado por una fuente externa con lleva dos proceso que están ligados. El primero de ellos es la absorción interbanda de un electrón localizado en un nivel energético menor que es promovido a un nivel de energía mayor. Subsecuentemente, al relajar el electrón, este emite luz llevando a cabo una serie de transiciones directas o indirectas.

1.2.1 Absorción interbanda

En sólidos cristalinos semiconductores y aislantes los niveles de energía de los electrones de valencia forman bandas de energía con estados de energía deslocalizados. En estos se observa un borde de absorción causado por la aparición de transiciones ópticas a través de la banda prohibida del material, esto conlleva a investigar el proceso físico que se produce cuando los electrones se excitan entre las bandas de un sólido.

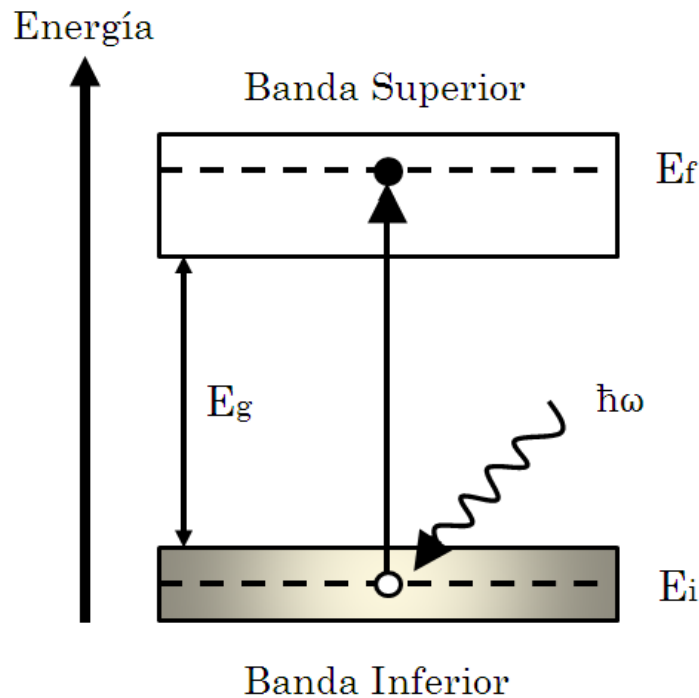


Fig. 1.5 Absorción interbanda entre un estado inicial con energía E_i en la banda inferior ocupada y un estado final con energía E_f en la banda superior vacía.

En la Fig. 1.5 se muestra un esquema simplificado de dos bandas separadas en un sólido. Las transiciones ópticas serán posibles siempre y cuando las reglas de selección lo permitan (en el apéndice A hay una detallada explicación de las reglas de selección). Durante la transición, un electrón brinca de la banda de menor energía a la banda superior mediante la absorción de un fotón. Esto solo puede ocurrir si hay un electrón en el estado inicial (i) en la banda inferior; y por el principio de exclusión de Pauli, el estado final (f) en la banda superior se encuentra vacío.

Aplicando la ley de conservación de energía, la transición interbanda está dada por:

$$E_f = E_i + \hbar\omega \quad \text{Ec 1.6}$$

En la Fig. 1.5 es posible percatarse que E_g es la energía correspondiente a la banda prohibida. Lo que implica que una transición interbanda no sucederá al menos que se cumpla que la energía del fotón es mayor que la brecha prohibida.

$$\hbar\omega > E_g$$

Ec 1.7

La excitación del electrón deja entonces al estado inicial con energía E_i en la banda inferior desocupada. Es decir, promueve la creación de un hueco en dicho estado inicial; mientras que el estado final ahora hay un electrón. Por ende estas transiciones se consideran de pares electrón-hueco.

1.2.2 Tasa de transición para absorción directas

La banda prohibida puede ser del tipo directa o indirecta dependiendo de la posición relativa del mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia en la zona de Brillouin. Para un material con banda directa, ambos ocurren en la zona central donde $k=0$ en el diagrama $E-k$. En el caso de un material de banda indirecta el mínimo de la banda de conducción no se localiza en $k=0$ (ver Fig. 1.6).

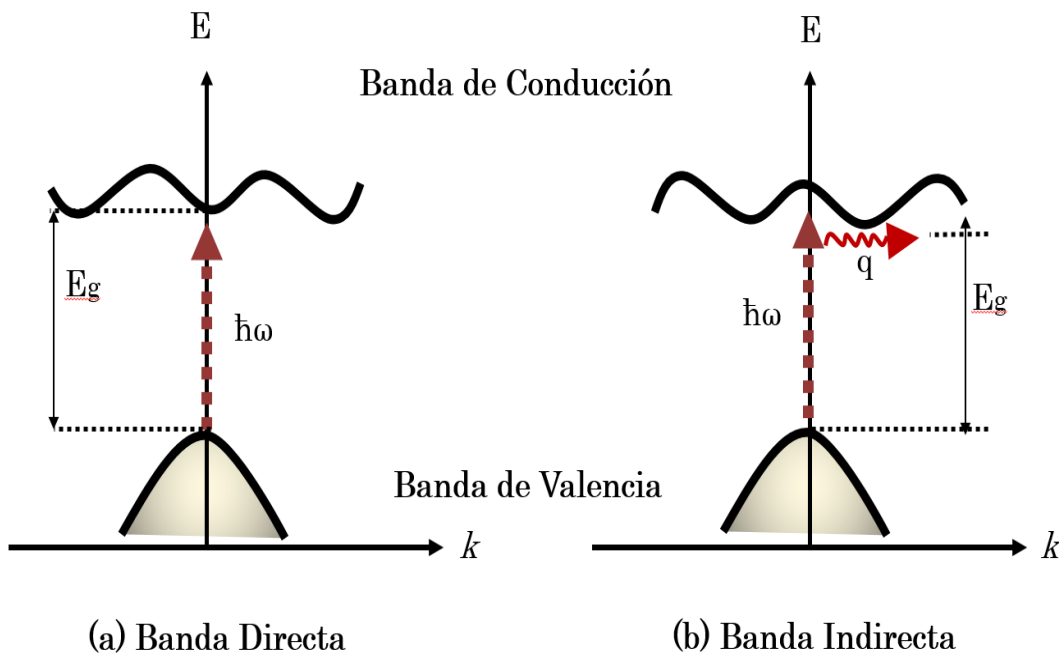


Fig. 1.6 Transiciones interbanda en sólidos: (a) de banda directa, (b) de banda indirecta. Para el caso (b) la flecha roja indica la absorción o emisión de un fonón.

Uno de los parámetros básicos para determinar las propiedades ópticas es el *coeficiente de absorción* (α). Este cuantifica la cantidad de luz absorbida por un medio óptico. Se denomina como la fracción de energía absorbida en unidad de longitud del medio. Este coeficiente está determinado por la tasa de transición $W_{i \rightarrow f}$ para un electrón en el estado inicial cuántico ψ_i a un estado final ψ_f por la absorción de un fotón con frecuencia angular ω tal como se discute en el apéndice A (Ec. A12), la tasa de transición está determinada por la regla de oro de Fermi.

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 g(\hbar\omega) \quad \text{Ec 1.8}$$

Por ende la tasa de transición depende de dos factores:

- El elemento de la matrix M
- La densidad de estados $g(\hbar\omega)$

El elemento de la matrix describe el efecto de la perturbación externa que es causado por la onda de luz. Está dado como:

$$M = \langle f | H' | i \rangle \quad \text{Ec 1.9}$$

$$= \int \psi_f^*(r) H'(r) \psi_i(r) d^3r \quad \text{Ec 1.10}$$

siendo H' la perturbación asociada con dicha onda, r la posición del electrón. Es importante mencionar que se hace un estudio semiclásico ya que los fotones se describen como ondas planas. Por ende para dicha perturbación tenemos que:

$$H' = -p_e \cdot \varepsilon_{\text{fotón}} \quad \text{Ec 1.11}$$

En electromagnetismo tenemos que si una partícula ha sido perturbada por un campo eléctrico, la energía de la partícula es $-p \cdot \varepsilon$. Dónde p es el momento dipolar de la partícula y ε es el campo eléctrico de una onda plana descrita como:

$$\varepsilon_{\text{fotón}}(r) = \varepsilon_0 e^{\pm ik \cdot r} \quad \text{Ec 1.12}$$

Es decir la perturbación asociada por la luz:

$$H'(r) = e \varepsilon_0 \cdot r e^{\pm ik \cdot r} \quad \text{Ec 1.13}$$

Para sólidos cristalinos los estados electrónicos están determinados por funciones de Bloch. El teorema de Bloch describe el movimiento de los electrones en un sólido. Un sólido cuenta con una estructura cristalina con un arreglo periódico, dónde los átomos ocupan una posición en la red. Debido a dicho ordenamiento, el potencial del cristal es una función periódica $u(r)$; cuya función debe cumplir que: $u(r) = u(r+T)$. Siendo T un vector de translación de la red. Por ende la función de onda de un electrón dentro de una red periódica está dado por:

$$\psi(r) = u(r) e^{ik \cdot r} \quad \text{Ec 1.14}$$

Entonces para el estado inicial y final las funciones de onda quedan como:

$$\psi_i(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_i(r) e^{ik_i \cdot r} \quad \text{Ec 1.15}$$

$$\psi_f(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_f(r) e^{ik_f \cdot r} \quad \text{Ec 1.16}$$

dónde V es el volumen normalizado de la celda.

Sustituyendo en la integral del elemento de la matriz (Ec. 1.15 y Ec. 1.16 en Ec 1.13)

$$M = \frac{e}{V} \int_{\text{toda el cristal}} u_f^*(r) e^{-k_f \cdot r} (e \varepsilon_0 \cdot r e^{\pm ik \cdot r}) u_i(r) e^{ik_i \cdot r} d^3r \quad \text{Ec 1.17}$$

Para simplificar la integral se debe asumir que hay conservación de momento en todo el cristal y se debe cumplir el teorema de Bloch. Por conservación de momento implica que al cambiar el momento del electrón este debe ser igual al momento del fotón. Es decir:

$$\hbar k_f - \hbar k_i = \pm \hbar k \quad \text{Ec 1.18}$$

Es equivalente al decir que el factor de fase debe ser igual a cero para cumplir con un envolvente periódico en todo el cristal. Además al decir que U_i y U_f son funciones periódicas en mismo cristal, la integral que representa al elemento de matriz nos queda como:

$$|M| \propto \int u_i^*(r) x u_f d^3r \quad \text{Ec 1.19}$$

tomando en cuenta la polarización de la luz sobre el eje x ; además, los límites de la integral es sobre todo el cristal. El elemento de la matriz, entonces, representa el momento dipolar eléctrico de la transición y esté difiere entre materiales.

Para transiciones de absorción directas el vector de onda está representado por una línea vertical en el diagrama $E-k$ debido a que el vector de onda del fotón es depreciable por ser mucho menor que el vector de onda del electrón. Consideremos el siguiente análisis:

Vector de un fotón está dado por:

$$\frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{Ec 1.20}$$

siendo λ la longitud de onda de luz, con valor de k en el orden de 10^7 m^{-1} . El vector de onda para un electrón es mucho más grande porque está relacionado con la zona de Brillouin (π/a). Dónde a es el parámetro de red del cristal ($a \approx 10^{-10} \text{ m}$). Es por ello que:

$$k_f = k_i \quad \text{Ec 1.21}$$

La segunda parte del análisis para la tasa de transiciones directas consiste en calcular la densidad de estados $g(\hbar\omega)$. Para sistemas sólidos, dicha densidad es considerada como un conjunto de estados que recaen sobre bandas continuas. Para electrones en la banda, la densidad de estados por unidad de energía:

$$g(E)dE = 2g(k)dk \quad \text{Ec 1.22}$$

donde $g(k)$ es la densidad de estados en el espacio k . El 2 indica que hay dos estados electrónicos (spin) para cada estado- k .

$$g(E) = \frac{2g(k)}{dE/dk} \quad \text{Ec 1.23}$$

dE/dk es el módulo de estados en la curva de dispersión $E-k$. Para calcular la densidad de estados $g(k)$ se tiene que considerar ciertos números de k -estados en un volumen en el espacio k definido entre la distancia entre un orbital y otro con radio k y $k+dk$, respectivamente. El volumen en el espacio k para sólidos cristalinos (3D) está dado por:

$$D(k) = \frac{a^3}{(2\pi)^3} \quad \text{Ec 1.24}$$

Mientras que el volumen definido entre los orbitales es:

$$4\pi k^2 dk \quad \text{Ec 1.25}$$

Por ende, $g(k)$:

$$g(k)dk = \frac{a^3}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk \quad \text{Ec 1.26}$$

$$g(k)dk = \frac{a^3 k^2}{2\pi^2} dk \quad \text{Ec 1.27}$$

Sí se sabe la relación entre E y k de la estructura de bandas del material; es posible entonces, determinar la densidad de estados por unidad de energía. Para electrones en una banda parabólica con masa efectiva m^* $g(E)$ es:

$$g(E) = \frac{a^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad \text{Ec 1.28}$$

La densidad de estados en conjunto es el factor final obtenido evaluando $g(E)$ en E_i y E_f cuando están relacionados con $\hbar\omega$ a través de los detalles de la estructura de bandas.

1.2.3 Tipos de transiciones

Cuando el electrón se encuentra en estado excitado, hay diversas formas que este pueda regresar al estado basal: radiativa o no-radiativa.

1.2.3.1 Transiciones radiativas

El proceso de emisión radiativa ocurre al excitar al ion activador; posterior, se lleva a cabo una transferencia entre los niveles de bandas emitiendo un fotón. Al término “bandas” se refiere a que pueden ser estados intrínsecos o niveles que se generan por las impurezas al dopar el material. Dichas transiciones pueden ser de diferentes índoles:

- i. Transiciones entre banda intrínseca y estados de la impureza.
- ii. Transiciones banda a banda.
- iii. Transiciones entre niveles donadores (activadores) y aceptadores (sensibilizadores).
- iv. Transiciones que ocurren dentro de la banda correspondiente al centro luminescente sin necesidad de ionizarlo.

La tasa de emisión espontánea para transiciones radiativas entre dos niveles energéticos está dado por el coeficiente de Einstein A (referirse al Apéndice A).

Si el nivel superior tiene una población N en tiempo t , la tasa de transición radiativa es:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{radiativa} = -AN \quad Ec\ 1.29$$

Esto muestra el número de fotones emitidos en un tiempo dado es proporcional al coeficiente A y a la población en nivel superior. La ecuación para la tasa de emisión es resuelta:

$$N(t) = N(0)e^{-At} \quad Ec\ 1.30$$

Tal como se definió en el Apéndice A, el tiempo de vida de una emisión radiativa está dado por:

$$\tau_R = A^{-1} \quad Ec\ 1.31$$

Siendo entonces la tasa de emisión para una emisión radiativa:

$$N(t) = N(0) \exp(-t/\tau_R) \quad Ec\ 1.32$$

El coeficiente A es directamente proporcional al coeficiente B (referirse al apéndice A). El coeficiente B determina la probabilidad de absorción. Lo que implica que aquellas transiciones con coeficientes grandes de absorción, al igual tengan probabilidades de emisión altas y por ende pequeños tiempos de vida de emisión radiativa. No obstante, el hecho que las probabilidades se relacionen entre sí no implica que el espectro de emisión y absorción sea el mismo. Principalmente, porqué el nivel superior debe estar poblado para que haya una alta probabilidad de que se lleve a cabo una transición.

La intensidad de luminiscencia a frecuencia ν se describe como:

$$I(h\nu) \propto |M|^2 g(h\nu) \times \text{Factor de disponibilidad} \quad \text{Ec 1.33}$$

El factor de disponibilidad indica la probabilidad de accesibilidad entre ambos niveles. M es el elemento de matriz, $g(h\nu)$ es la densidad de estados para la transición (la probabilidad de que ocurra la transición determinada por la regla de oro de Fermi).

Este nuevo término de factor de disponibilidad es muy importante para la emisión espontánea que se lleva a cabo al excitar los electrones con fotones (e.i. luz UV). Los electrones se relajan rápidamente al estado más bajo dentro de la banda de conducción. Dichos electrones posteriormente forman una distribución térmica que en condiciones normales los electrones se relajan dentro del rango de $K_B T$.

Los huecos siguen un comportamiento similar en cuanto al proceso de relajación. La luz emitida entre los estados del electrón y del hueco son térmicamente ocupados. Por ende solo emiten dentro de un rango muy pequeño entre el nivel excitado y el estado basal. En comparación con el proceso de absorción los fotones son absorbidos a cualquier estado que esté dentro de la banda de conducción.

Como se discutió anteriormente, la emisión radiativa no es el único mecanismo en el cual los electrones en el estado excitado pueden decaer al estado basal. Al igual, los electrones pueden decaer de manera no-radiativa (explicación en la siguiente sección). Sí el proceso de relajación no-radiativa ocurre en un intervalo más rápido que las transiciones radiativas, entonces muy poca luz será emitida.

La eficiencia de luminiscencia η_R se calcula en función de la tasa de población de los estados excitados cuando se lleva a cabo el proceso no-radiativo.

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{total} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N \left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right) \quad \text{Ec 1.34}$$

dónde τ_R es la tasa de emisión radiativa, τ_{NR} es la tasa de emisión no radiativa. Entonces, por ende η_R está dada por la razón entre la tasa de emisión radiativa y la tasa total de excitación.

$$\eta_R = \frac{AN}{N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right)} \quad \text{Ec 1.35}$$

recordando que $A=\tau_R^{-1}$ entonces la Ec. 1.35 queda como:

$$\eta_R = \frac{AN}{N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right)} \quad \text{Ec 1.36}$$

$$\eta_R = \tau_{NR} \left(\frac{1}{1 + \tau_R/\tau_{NR}} \right) \quad \text{Ec 1.37}$$

Sí $\tau_R \ll \tau_{NR}$ se acerca a la unidad; es por ello que, la máxima cantidad de luz emitida ocurre para este caso.

Sí $\tau_R \gg \tau_{NR}$ es una cantidad muy pequeña y la luz emitida es casi nula.

Es por ello que, para tener una eficiencia de luminiscencia se requiere que la vida de emisión radiativa sea un período mucho más corto que el período de la vida de emisión no-radiativa.

1.2.3.2 Transiciones no radiativas

La energía que es absorbida por los centros luminiscentes pero no emitida como una emisión radiativa es disipada entonces a la red. Hay diversos mecanismos que llevan a una transición no radiativa; compitiendo con aquellas radiativas y afectando significativamente a la luminiscencia. Estos mecanismos se describen como:

- i. Generación de fonones debido a vibraciones térmicas.
- ii. Recombinación en los estados superficiales, dislocaciones, frontera de granos, poros, etc., mediante pérdida energética a través de vibraciones escalonadas (proceso de cascada), entre niveles meramente espaciados que se extienden por toda la brecha emitiendo un fotón en cada paso.
- iii. No todos los sitios ocupados por defectos pueden actuar como centros de recombinación para así permitir a los portadores recombinarse radiativamente. Es decir puede haber recombinaciones radiativamente y no-radiativas.
- iv. El proceso Auger, en el cual la energía es capturada por los portadores y excita a otro en la vecindad del cristal dando lugar a la pérdida no radiativa de energía. El otro portador puede regresar a un estado de energía más bajo por emisión múltiple de fonones.

1.3 Centros luminiscentes

En materiales cristalinos que sirven como huésped de impurezas, los defectos en la misma red y dichas impurezas actúan como centros luminiscentes. Debido a la diferencia del ambiente químico que experimenta el

centro luminiscente ocurren interacciones en la red. Los estados electrónicos de los centros son fuertemente acoplados a los fonones del material huésped.

1.3.1 Absorción y emisión vibracional

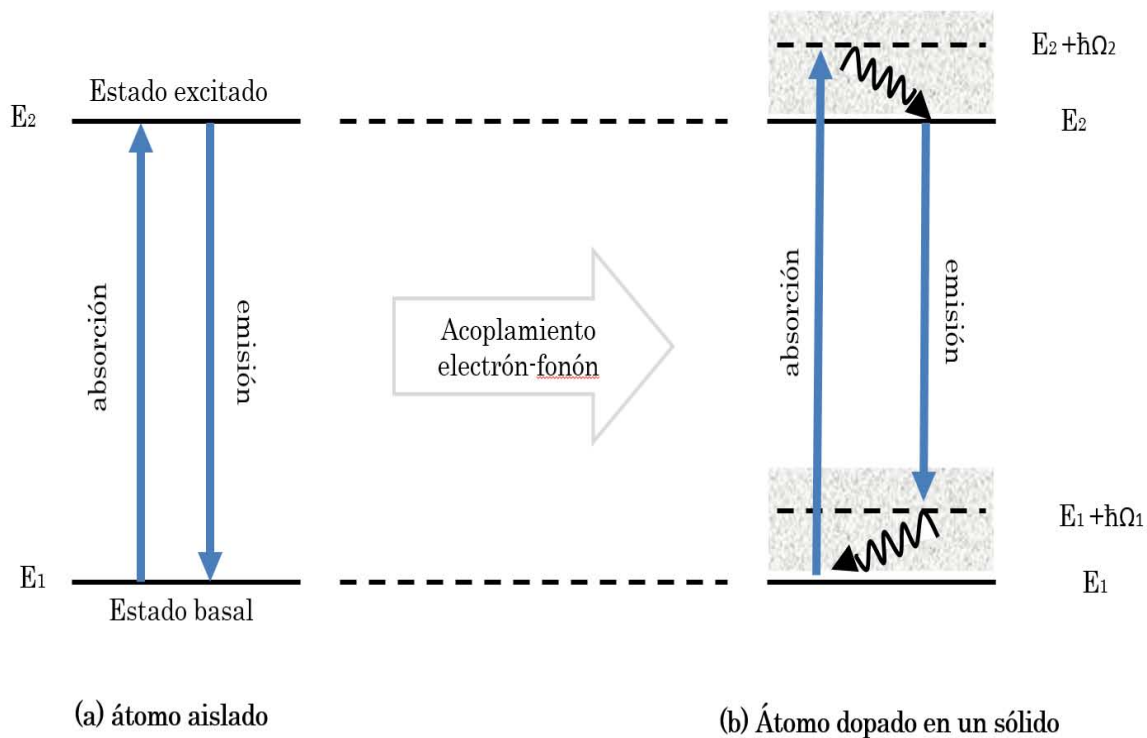


Fig. 1.7 (a) Transiciones ópticas entre el estado basal y el estado excitado de un átomo aislado. (b) Transiciones de absorción y emisión en un sólido que involucra interacciones de acoplamiento electrón-fonón con cada estado electrónico a una banda continua de fonones.

Supóngase el caso de un cristal molecular, dicho cristal se encuentra unido mediante enlaces. Los átomos en la molécula están en constante vibración; el movimiento genera una energía adicional a la energía electrónica. Es por ello que es factible asociar una serie de niveles vibracionales a cada estado electrónico. Ahora supóngase el caso de un átomo que entra a la red de un cristal ópticamente inerte, los estados electrónicos se acoplan a un continuo de modos vibracionales en vez de modos discretos de energía. Es decir, los estados electrónicos de los átomos que se incorporan como impurezas se encuentran fuertemente acoplados a los modos vibracionales del material huésped mediante interacciones electrón-fonón. Estos estados son localizados cerca de lugares específicos en la red cristalina dando lugar a la formación de bandas continuas debido al acoplamiento de los estados electrónicos discretos a los modos vibracionales (fonones).

Considerando una baja densidad de iones dopantes en un material huésped o mínimos defectos en un cristal ópticamente inerte, las transiciones vibracional-electrónica se describe como se muestra en la Fig. 1.7(b) En figura (a). Se observa las transiciones ópticas entre el estado basal de un átomo aislado (ion dopante) a energía E_1 y uno en su estado excitado E_2 . Si el átomo se coloca dentro un material huésped cristalino, los niveles electrónicos pueden

acoplarse a las vibraciones de la red mediante interacciones electrón-fonón. Es por ello que la presencia del acoplamiento conlleva a la formación de bandas continuas de modos fonónicos con cada estado electrónico.

Se puede llevar a cabo transiciones ópticas entre las bandas vibrónicas siempre que las reglas de selección lo permita. Primero se considera la absorción. Dicho proceso es cuando un electrón es promovido del estado basal al estado excitado mediante la absorción de un fotón, creando a su vez un fonón. Mediante la conservación de energía se requiere que la frecuencia angular Ω_2 del fonón involucrado satisfaga:

$$\hbar\omega_a = (E_2 + \hbar\Omega_2) - E_1 = (E_2 - E_1) + \hbar\Omega_2 \quad \text{Ec 1.38}$$

siendo $\hbar\omega_a$ la energía del fonón. El término $(E_2 - E_1)$ indica el máximo de energía permitida para los modos fonónicos.

Después del que el fotón ha sido absorbido, el electrón se relaja no-radiativamente al fondo de la banda superior. Posteriormente, el electrón promovido regresa al fondo de la banda inferior mediante transiciones vibracionales de energía:

$$\hbar\omega_e = E_2 - (E_1 + \hbar\Omega_1) = (E_2 - E_1) - \hbar\Omega_1 \quad \text{Ec 1.39}$$

dónde Ω_1 es la frecuencia del fonón que fue creado en la banda del estado basal. Una vez que el electrón esté en la banda del estado basal, este se relaja al fondo de la banda mediante transiciones no-radiativas; al exceso de energía vibracional se disipa hacia la red en forma de calor.

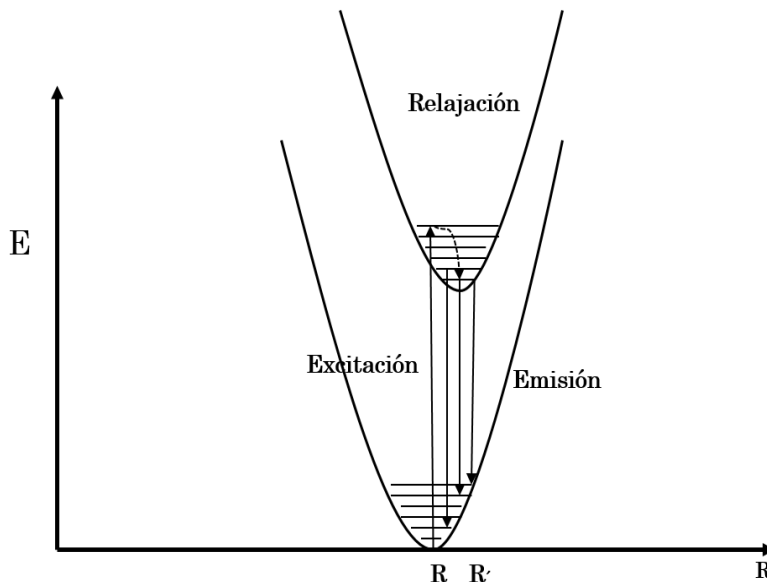


Fig. 1.8 Diagrama de coordenada configuracional para un centro luminiscente.

Es posible observar que la emisión generalmente se lleva a cabo a menores energías que la absorción tal como se muestra en la Fig. 1.8.

1.3.2 Impurezas paramagnéticas en cristales iónicos

Las impurezas paramagnéticas están conformadas por iones de metales de transición y tierras raras ya que estos metales tienen ópticamente activos los orbitales 3d y 4f, respectivamente, al estar parcialmente llenos. Dichos iones metálicos suelen estar presentes naturalmente en ciertos minerales. No obstante, para aplicaciones tecnológicas, se han utilizado como iones dopantes en materiales semiconductores.

1.3.2.1 El efecto del campo cristalino y acoplamiento vibracional

Para el caso de un cristal iónico, las impurezas metálicas sustituyen los sitios catiónicos en la red. Las impurezas típicamente se encuentran presentes en cantidades muy pequeñas; es por ello que las interacciones entre los iones dopantes dentro de la red se desprecian por estar separados entre sí. El único efecto a considerar es la perturbación de los niveles electrónicos de los iones dopantes debido al ambiente cristalino en el que se encuentran.

Al colocar iones dopantes en un cristal huésped, las propiedades ópticas de estos se verán modificados por las interacciones con el cristal. Con una interacción débil se muestra un espectro de absorción y emisión como líneas bien definidas. En cambio, si la interacción es fuerte, las frecuencias de las transiciones serán distintas a aquellas de los iones aislados; entonces, los espectros se ensanchan en un continuo. Comúnmente los dopantes de la serie 4f son débilmente acoplados, mientras que los dopantes de la serie 3d están fuertemente acoplados. Un ion positivo que se introduce a la red cristalina se encontrará rodeado de un grupo de aniones; estos mismos producen un campo eléctrico en el sitio del catión perturbando a su vez los niveles atómicos del ion dopante. A esta interacción se le denomina como el efecto del campo cristalino. Los niveles energéticos del ion dopante ocasionado por el cristal se determina por teoría de perturbación.

El acoplamiento debido al campo cristalino proviene del campo eléctrico estático y dinámico. El primero de ellos se refiere a la interacción eléctrica que los átomos resienten al posicionarlos en un sitio en la red. Mientras que el efecto dinámico se refiere al posicionar aniones colindantes fuera de posición generando un campo eléctrico que resiente el ion dopante.

El aumento de la degeneración de los niveles atómicos del ion libre debido al campo estático se determina por medio de la simetría del ambiente cristalino en el que se envuelve la impureza. Tal como un átomo libre bajo un campo magnético debido a su simetría los niveles magnéticos son degenerados. Al aplicar un campo externo y debido al momento dipolo magnético se define una orientación preferencial y el desdoblamiento de los niveles ocurre por efecto Zeeman. Al igual ocurre para los iones dopantes dentro del cristal. Los niveles magnéticos del ion son degenerados, pero el desdoblamiento de niveles en un cristal se debe a la simetría del cristal huésped.

El campo cristalino dinámico da origen al acoplamiento vibracional. Las vibraciones del cristal causan que los iones se desplacen de sus posiciones en equilibrio y por ende altera el campo eléctrico que siente el ion dopante. Esto altera la perturbación de los niveles electrónicos; así, se acoplan las vibraciones a los niveles electrónicos del sistema.

La magnitud del campo cristalino para los metales de transición y las tierras raras son distintas; principalmente, debido a la configuración electrónica de los electrones ópticamente activos. Para el caso de los metales de transición, los iones se forman al remover los electrones de la capa más externa, orbitales 4s, dejando los orbitales 3d en la parte exterior del ion. Debido al tamaño de los orbitales d, el radio de los iones se engrandan. Por el contrario, en la mayoría de las tierras sus iones se forman al remover los electrones de la capa 6s, dejando ópticamente activos los orbitales 4f dentro de las capas 5s y 5p. Por ende sus radios son pequeños. Debido a esto los electrones de las capas externas, los electrones de la capa 4f, queda parcialmente blindados de los campos externos. Por ende, los metales de transición son más propensos a resentir el campo cristalino que las tierras raras.

1.3.2.2 Iones de lantánidos

La magnitud del campo cristalino en los iones dopantes de las tierras raras no es significativa debido al acoplamiento de los niveles ópticamente activos. No obstante, los iones de las tierras raras dentro de un cristal están regidos, primeramente, por el acoplamiento spin-orbita debido a que este es directamente proporcional a la carga nuclear del ion el cual depende del número atómico. Las tierras raras cuentan con átomos de gran tamaño. Por ende, la interacción principal es el acoplamiento spin-orbita (varia con Z^4 ; Z es el número atómico). Estas interacciones desdobla la estructura de los iones librea en estructuras más finas, las cuales son definidas por los números cuánticos $|LSJ\rangle$. En términos de espectroscópicos se describe como $^{2S+1}L_J$. Entonces el campo cristalino perturba a estos estados, incrementando sus energías ligeramente y provocando nuevos.

CAPÍTULO 2

*“La ciencia no es en sí, sino una perversión de sí misma a menos que tenga como objetivo final el mejoramiento de la humanidad”
Nikola Tesla (1856-1943)*

TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1 Análisis termogravimétrico

La técnica de análisis termogravimétrico mide la cantidad y rapidez del cambio en masa de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo. Para el desarrollo de esta técnica se selecciona una atmosfera, ya sea inerte o reactiva, la cual debe estar controlada. En términos generales, esta técnica permite realizar medidas de composición de materiales y predecir su estabilidad en función de la temperatura. Por ende, con análisis termogravimétrico es posible caracterizar cualquier material que pueda presentar alguna pérdida o ganancia del peso debido a oxidación o deshidratación y futura descomposición. Además es posible determinar la composición de sistemas multicomponentes, realizar estudios de vida media, evaluar el contenido de humedad o disolventes volátiles e inclusive realizar estudios de adsorción y desorción [75].

Un equipo de termogravimetría (Fig. 2.1) está compuesto de una microbalanza o termobalanza que es muy sensible a los cambios en masa, la cual puede sostener muestras desde 1mg. La balanza proporciona información cuantitativa sobre la pérdida o ganancia de masa durante el análisis. Además cuenta con un horno programable que abarca el rango de temperatura propuesto para el estudio. Con ayuda de un circuito electrónico permite manipular la rampa de calentamiento (° C/min); la cual debe permanecer constante durante la medición. Por último se requiere un sistema de suministro de gas de purga para abastecer la atmosfera de trabajo (inerte o reactiva) de la muestra. El resultado del análisis se muestra como una curva (TG) % Masa vs. Temperatura en ° C, tal como se muestra en la Fig. 2.2. La forma que toman las caídas en la curva de TG está determinada por el mecanismo y la cinética de los procesos involucrados causados el cambio en la masa [76] cinética de los procesos térmicos inducidos se describen por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)h(P) \quad \text{Ec. 2.1}$$

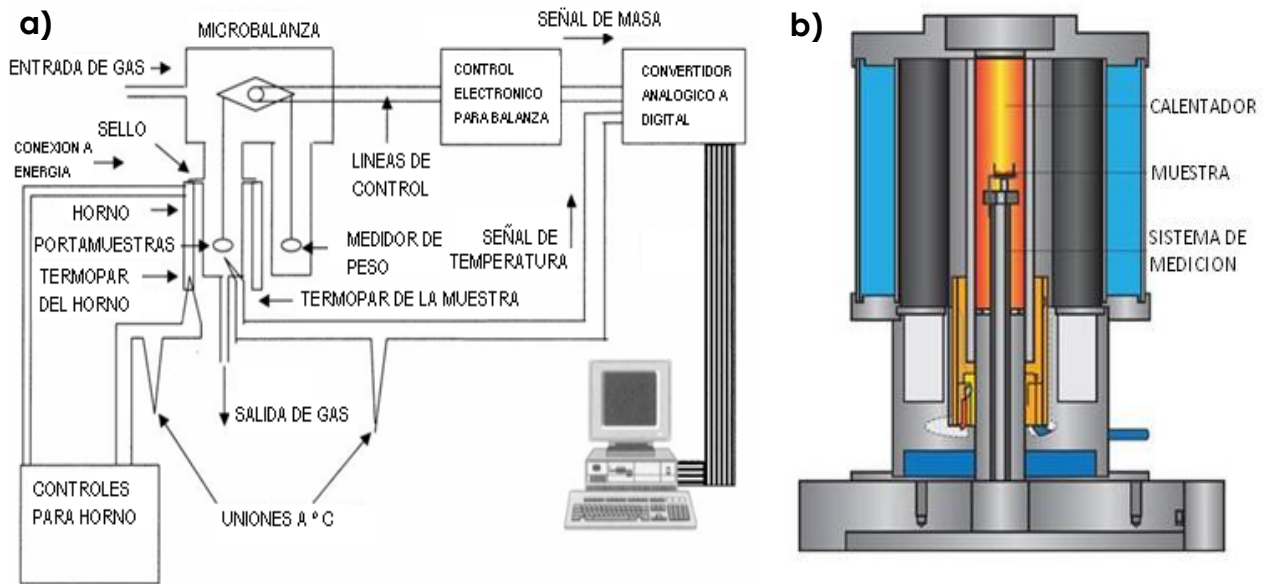


Fig. 2.1 (a) representación esquemática de las componentes que integran un sistema de termogravimetría (b) Representación del horno donde se coloca la muestra.

dónde T es la temperatura, α el grado de conversión, P la presión del sistema. La presión afecta a la cinética de procesos, ya que en ocasiones reactivos y/o productos se presentan en estado gaseoso. A pesar de ello, su contribución indicada en el término $h(P)$ se ignora frecuentemente en simulaciones cinéticas. Esto se logra al introducir exceso de gas reactivo en muestras que presentan reacciones del tipo sólido-gas; por ejemplo, la oxidación de metales y al hacer pasar un flujo de gas inerte para eliminar eficazmente cualquier producto gaseoso. Por ende la Ec. 2.1 se reduce a:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{Ec. 2.2}$$

La dependencia de la tasa respecto a la temperatura se encuentra representada por la constante de velocidad $k(T)$; mientras que la dependencia respecto a la conversión está dada por $f(\alpha)$. El grado de conversión se determina experimentalmente como una fracción de la masa total perdida durante el proceso. Entonces, para cualquier material y sistema la fracción de masa se comporta como:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad \text{Ec. 2.3}$$

siendo m_i y m_f la masa inicial y final, respectivamente. Fig. 2.3 se representa la curva de la conversión. A medida que el proceso inicia hasta su finalización, el parámetro “ α ” aumenta dentro del intervalo 0-1. En términos generales el valor de “ α ” representa el progreso de la transformación de un material, la cual puede ocurrir en etapas o en un solo paso. Esto depende del material y la atmósfera empleada para su caracterización.

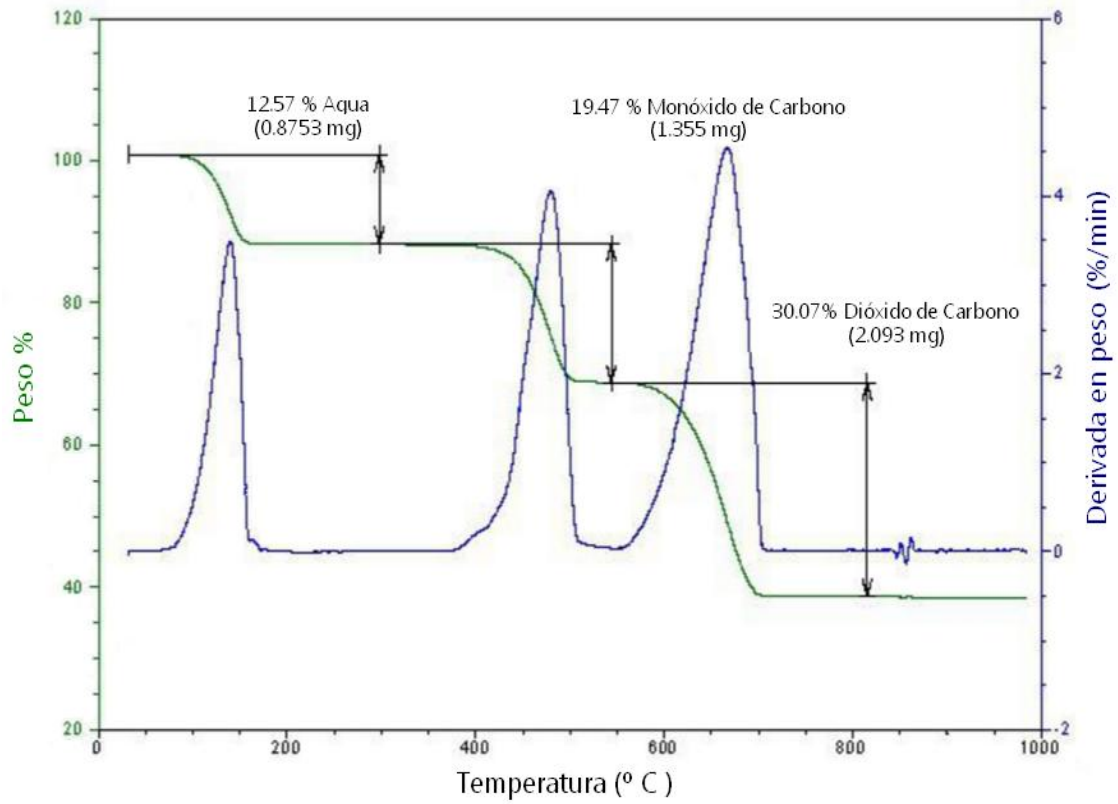


Fig. 2.2 Curva TG representativa de la descomposición del oxalato de calcio en atmósfera inerte.

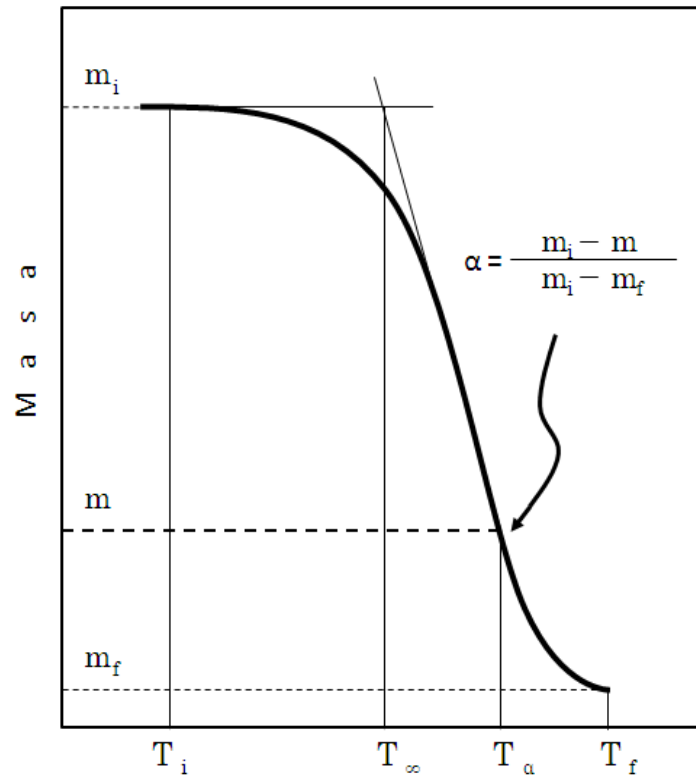


Fig. 2.3 Evaluación de las temperaturas características de una curva TG.

2.2 Difracción de rayos X

2.2.1 Generación de rayos X

Los rayos x se generan por medio de dos métodos distintos: A partir de una fuente metálica o de un sincrotrón. El primer método consiste en un dispositivo llamado tubo de rayos X donde se generan ondas electromagnéticas causadas por el impacto de electrones de alta energía en un “blanco” metálico. Este sistema es el más simple de los métodos y por ende, el más empleado en un laboratorio debido a su fácil manejo. Bajo este sistema, las fuentes convencionales de rayos x presentan una baja eficiencia debido a las propiedades térmicas del material “blanco”.

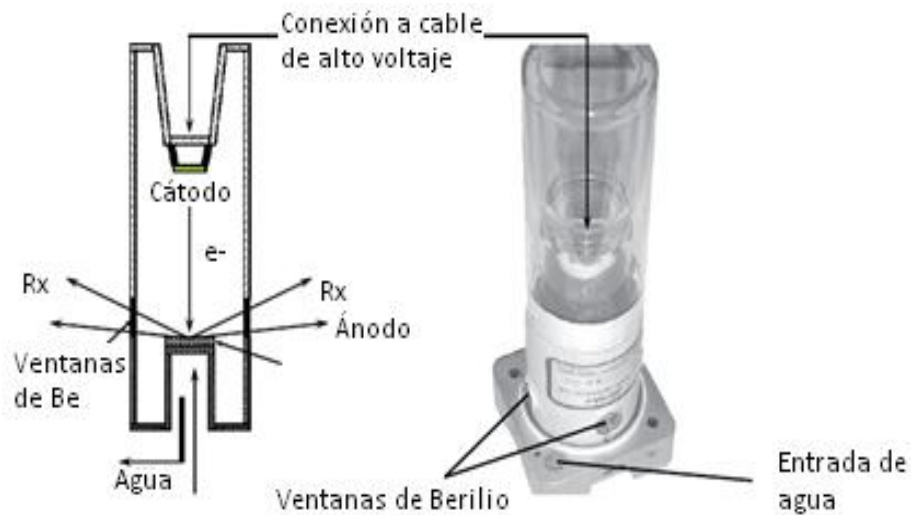


Fig. 2.4 Tubo de rayos X utilizado para la técnica de rayos X de polvos.

Los difractómetros para el análisis en “polvo”, convencionalmente se basan en este principio. Estos se componen de un tubo donde el ánodo y cátodo están fijos dentro de una cerámica, vidrio o recipiente metálico, sellado en alto vacío. Los electrones emitidos de alta energía son generados por el cátodo (generalmente lo conforma un filamento de tungsteno) y son acelerados hacia el ánodo mediante un potencial electrostático alto entre el ánodo y cátodo. La eficiencia de generación de rayos x por este método es muy baja ($\sim 1\%$) ya que la mayoría de la energía suministrada se convierte en calor. Por lo que el ánodo debe ser enfriado continuamente con agua para evitar su fusión. Solo una pequeña porción de fotones generados son útiles y pasan a través de las ventanas de berilio del tubo de rayos x para ser empleados durante el análisis [77]. En Fig. 2.4 se muestra un esquema y forma de un tubo de rayos x de un difractómetro de rayos x para la técnica de polvos.

2.2.2 Rayos X de haz rasante

La difracción de rayos X se basa en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación de alta energía como los rayos X atraviesa una

muestra de espesor determinado comparable con la longitud de onda de la radiación. Los rayos X tienen longitudes de onda del orden de Angstroms, al igual que las distancias interatómicas de los componentes en la red cristalina. Al ser emitidos sobre la muestra a analizar, estos rayos se difractan con ángulos que dependen de las distancias interplanares [78].

La técnica de difracción de rayos X es versátil y no destructiva. El análisis por difracción de rayos X está regido por la Ley de Bragg [79] esta nos explica el comportamiento de los patrones interferidos de los rayos X en los cristales por medio de:

$$n\lambda = 2d \text{sen}(\theta) \quad \text{Ec. 2.4}$$

dónde n es el índice de miller, λ es la longitud de onda de los rayos X, d la distancia interplanar de la red cristalina y θ el ángulo de entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Esta técnica es primordial para la caracterización de materiales ya que permite determinar si el material siendo analizado es cristalino; brinda la información sobre la estructura cristalina, la fase correspondiente y orientaciones cristalográficas. La técnica de polvos, generalmente emplea una configuración geométrica convencional de θ - 2θ (Bragg-Brentano) o geometría de “reflexión”, en dónde el ángulo de incidencia es igual al ángulo de haz difractado con respecto a la superficie de la muestra [Fig. 2.5 (a)]. No obstante, el método de Bragg-Brentano maneja ángulos de incidencia relativamente grandes; por lo tanto, los rayos X incidentes penetran la muestra a uno cuantos cientos de micrómetros. De modo que, al realizar mediciones en película delgada, esta penetración suele llegar hasta el sustrato. Por lo tanto, DRx convencional no es adecuada para el estudio detallado en capas delgadas. Para un caso multicapas, por esta técnica solo permitirá el rastreo de la estructura completa; es decir, sin importar en que capa se lleve a cabo la medición siempre se obtendrá una mezcla de fases. Lo que se verá reflejado en los picos difractados en el patrón correspondiente. A diferencia con el método de haz rasante, un sistema multicapa es posible medir la fase de cada una de ellas [80]. La configuración de haz rasante se ha desarrollado para superar estas limitaciones, ya que los rayos X incidentes son más sensibles a la región cercana de la superficie de la muestra.

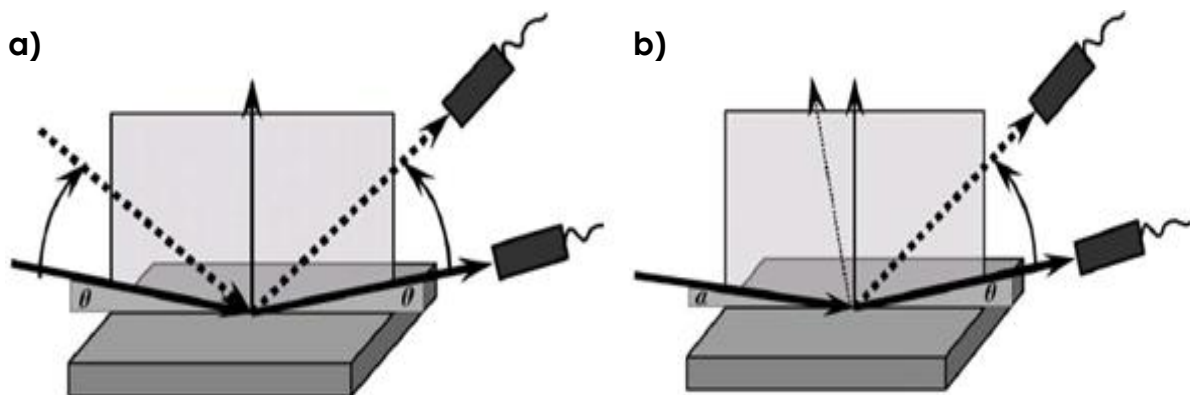


Fig. 2.5 Representación esquemática de un sistema de difracción de rayos X a) Bragg-Brentano y b) en modulo de haz rasante.

La configuración del método por haz rasante se muestra en la Fig. 2.5 (b). Los rayos X se hacen pasar a través de una hendidura adecuada que posteriormente inciden sobre la muestra con un ángulo α , el cañón de rayos X incidentes permanece fijo, mientras que el detector se coloca en el eje 2θ . El haz de rayos X que irradia la superficie tiene un ángulo de incidencia ligeramente mayor que el ángulo crítico de la reflexión total. Por lo que, los planos difractados pertenecen a los planos perpendiculares de la superficie. Mediante haz rasante es posible determinar la estructura cristalina de unos cientos de angstroms [81].

Empíricamente a partir de un patrón de difracción es posible conocer orientaciones preferenciales, el tamaño del cristal y microtensiones en la red cristalina.

2.3 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos, heterogéneos dentro del rango de un nanómetro (nm) hasta micrómetros (μm). Lo que hace la técnica muy útil es la capacidad de representar la superficie del material en tres dimensiones observando claramente imágenes de la estructura morfológica y topográfica. Mediante esta técnica es posible observar magnificaciones de superficie desde 10x hasta 100,000x de aumento. Durante el proceso de escaneo, la muestra es irradiada por un haz de electrones puntual, en dónde para analizar la muestra se hace un barrido sobre la superficie de interés. Al hacer chocar estos electrones sobre la superficie del material se producen varias señales características del material que mediante detectores éstas serán aprovechadas para crear una imagen o análisis composicional. Entre estas se encuentran electrones de dos tipos, rayos X característicos de cada átomo y fotones de distintas energías. Todas en conjunto sirven para examinar diferentes propiedades de la muestra como lo es la topografía, cristalinidad y composición [82].

El principio de SEM radica en que los electrones emitidos son producidos mediante un filamento de tungsteno dentro de una columna que se encuentra en alto vacío (10^{-7} Torr). Dentro de esta columna, el haz de electrones se dirige a través de un embobinado electromagnético que aceleran y reflejan electrones con una velocidad de 0.1-30 keV hacia la muestra. Mientras que por medio de una serie de lentes electroestáticos el haz es enfocado en un punto con un diámetro de 20 nm. Ya ahí se realiza el barrido por toda la superficie de la muestra. Este barrido es causado por un sistema de bobinas de barrido situadas en la parte inferior de la columna tal como se muestra en Fig. 2.6. Las señales retrodispersadas son capturadas por detectores superficiales llamados centiladores que amplifican la señal. La resolución de un microscopio de barrido de emisión de campo es alta hasta de 3 nm.

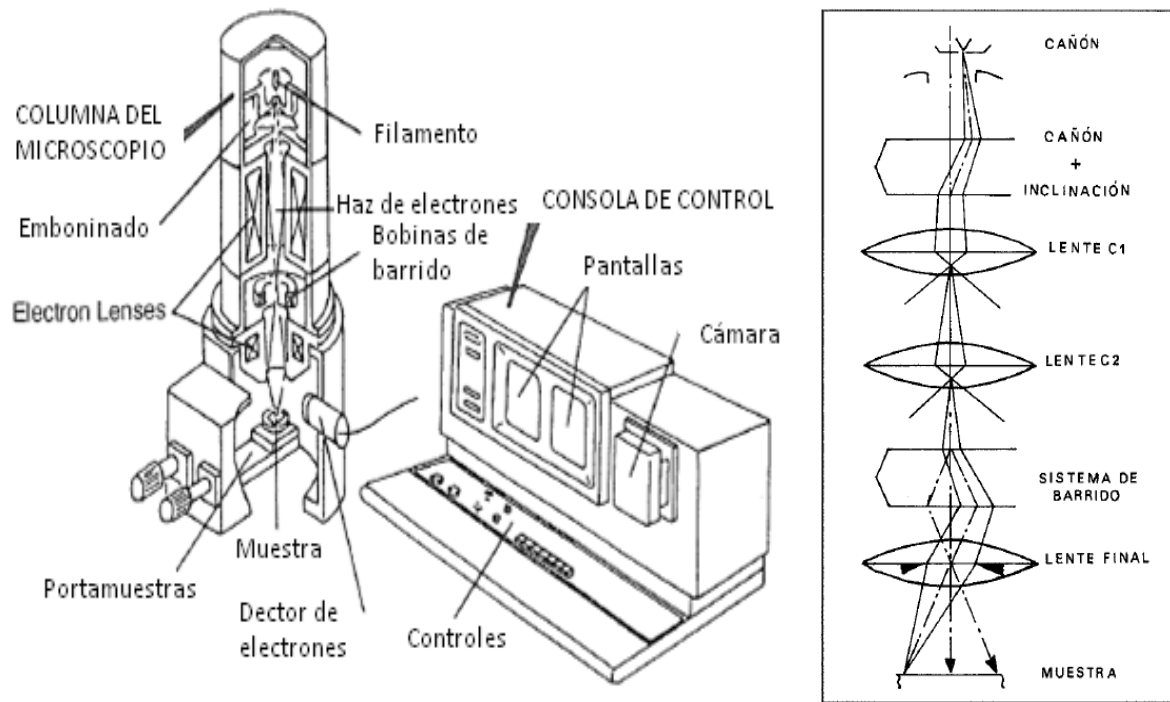


Fig. 2.6 Diagrama esquemático de un analizador de SEM

La estructura del microscopio está conformada por la columna (donde se generan los electrones), la consola de control y bombas de vacío. Los equipos modernos constan de sofisticados convertidores de señal de electrones a imagen. Mediante un teclado especial se controla el software del sistema para indicar los parámetros de trabajo, tal como: el voltaje de aceleración, la corriente de operación, la apertura de la lente y posición de la muestra [83].

La imagen morfológica o topográfica se produce a causa de los electrones generados al impactar el haz sobre la muestra. Los electrones secundarios o de baja energía se utilizan para dar detalle topográfico. Al inclinar la muestra, se tiene una mayor producción de electrones secundarios; por ende es posible observar contrastes entre relieves por la diferencia de intensidades. Al igual para muestras con composición heterogénea el contraste nos indica fases, posible difusión y composición química. Debido a la diferencia atómica, para materiales pesados se observa una imagen mucho más brillante; a diferencia que para átomos pequeños las zonas suelen ser opacas. Por otra parte los electrones retrodispersados, son electrones de mayor energía que provienen de los electrones cercanos al núcleo. Con estos electrones es posible obtener información composicional. En la se muestran el diagrama se muestra la configuración de la recolección de electrones secundarios y retrodispersados mediante un detector tipo Evarhart-Thornley (E-T).

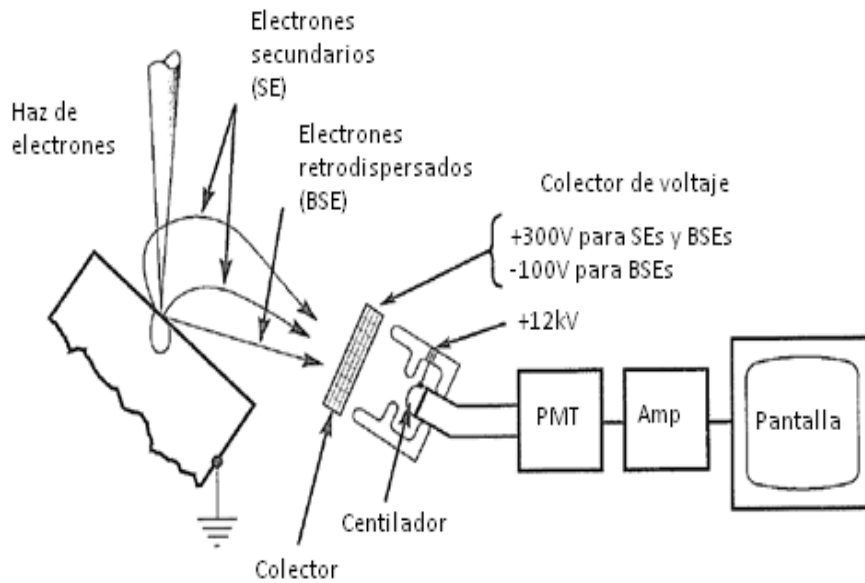


Fig. 2.7 Diagrama que muestra la colección de electrones y análisis de estas señales mediante un detector tipo Everhart-Thornley.

Las muestras deben ser sólidas preferentemente conductoras y que no se degraden en vacío. Para el caso de muestras semiconductoras o aislantes la preparación de estas es relativamente sencilla ya que ésta es recubierta por una capa conductora; como cinta de grafito, pintura de plata, o una capa nanométrica de oro para brindarle las propiedades conductoras. La mayoría de los especímenes analizados por SEM son muestras de alrededor de 12 mm de diámetro con espesores de 3 nm. Sin embargo, la cámara de soporte puede acoplarse para muestras de cualquier tamaño siempre y cuando no se modifiquen las condiciones requeridas para el análisis. El enfoque general de la selección de muestras es entre más pequeña mejor con el objetivo de no comprometer el aspecto de las características de interés y la capacidad del microscopio [84].

2.4 Fluorescencia de rayos x por energía dispersa

El análisis de fluorescencia de rayos x por energía dispersa (EDS) es un procedimiento estándar no destructivo que sirve para identificar y cuantificar la composición elemental de una muestra, con tamaños pequeños. El microanálisis que realiza esta técnica es de 1 μm por debajo de la superficie. En esta técnica, el material de análisis es bombardeado con electrones de alta energía producidos por un filamento de tungsteno, que al interactuar con la muestra se producen rayos X que son captados por un espectroscopio de rayos X. Los rayos X medidos son característicos de cada átomo que integra la muestra. Este aditamento se adapta en los microscopios electrónicos de barrido; ya que los rayos X por energía dispersa son una de las señales que se obtienen al realizar SEM.

El principio de la técnica de fluorescencia de rayos X por energía dispersa se basa en la medición energética de rayos X proveniente del átomo al cual se le ha removido un electrón de su estructura al ser excitado previamente

con electrones. Para la eliminación de un electrón de la estructura atómica es necesario aplicar cierta energía, lo suficientemente grande que permita desprender al electrón del estado en que se encuentra. Dependiendo del nivel energético en que se encuentren los electrones a remover de la configuración del átomo se clasifican la energía desprendida. En primera instancia y como caso particular se debe considerar la energía de un electrón en reposo y en un espacio libre como cero, un electrón involucrado en un enlace presenta una energía negativa. Los electrones que se encuentren más cercanos al núcleo se les consideran con la energía más negativa. La clasificación de las capas cercanas al núcleo K, L, M, etc., dónde K es la capa más cercana al núcleo y así sucesivamente [85] [ver Fig. 2.8 (a)].

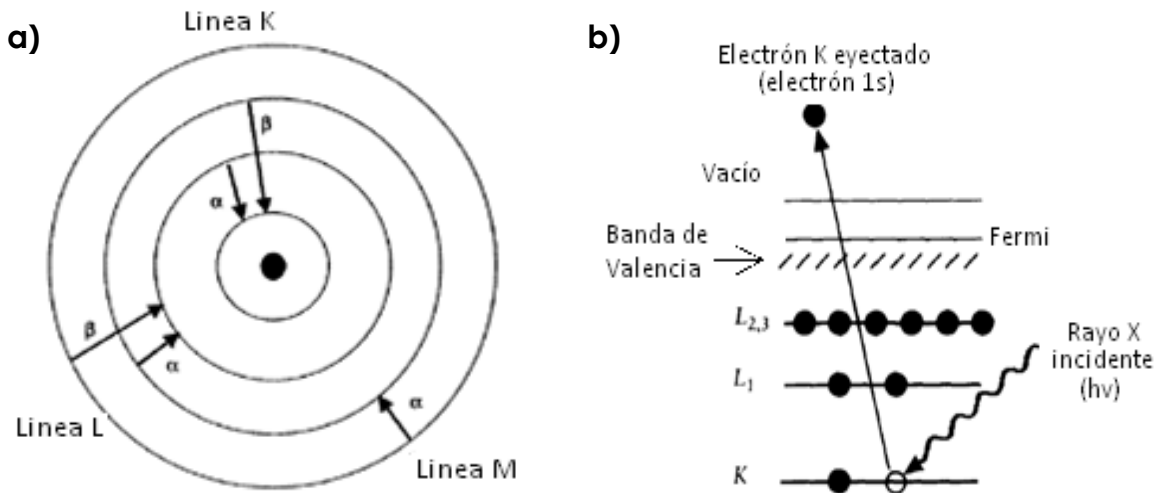


Fig. 2.8 a) Esquema de las capas y subcapas de un átomo. b) Diagrama que muestra la fotoionización de un átomo por la expulsión de un electrón cercano al núcleo.

El proceso de fotoemisión al excitar un átomo se representa en la Fig. 2.8 (b), dónde un electrón de la capa K es expulsado del átomo. El espectro de fotoelectrones reproduce la estructura electrónica de un elemento con precisión; ya que todos los electrones con una energía de enlace menor a la energía del fotón de rayos X incidido aparecerán en el espectro resultante. La energía de los fotones emitidos de la muestra es característica de cada átomo; a partir de esto, es posible identificar y cuantificar el porcentaje atómico [86]. El análisis semicuantitativo que se realiza con este aditamento en la columna del microscopio puede detectar casi todos los elementos de la tabla periódica; abarca desde el boro hasta el uranio. La sensibilidad de los equipos modernos está en el rango de 0.1, lo cual no permite medir a menores cantidades de de 1% atómico. Es decir, no es apta para muestras con porcentajes de dopante a nivel de partes por millón.

El análisis por EDS incorporado al microscopio de electrones se ha vuelto una técnica indispensable de microanálisis de rayos X. Esto se fundamenta en las cualidades de la columna del microscopio, el cual puede ajustar los valores de energía del haz de electrones y la corriente dentro de un rango de 1 a 30 kV y 10^{-8} - 10^{-11} Amp, respectivamente. El voltaje de operación está relacionado con la penetración de los de los electrones acelerados en la muestra. Para análisis

precisos y superficiales deben utilizarse voltajes relativamente pequeños. Estas características junto con los componentes que integran a la consola de control son suficientes para realizar el estudio de fotoemisión. El detector utilizado es independiente a la estructura del microscopio, el cual se integra en la columna mediante una interfaz mecánica que al igual debe estar al vacío. Los detectores están conformados por un cristal de Si-Li o germanio de alta pureza; para mantener el buen funcionamiento es necesario un compartimento de enfriamiento (nitrógeno líquido); no obstante los nuevos equipos de emisión de campo el enfriamiento se basa en el método de Peltier [87].

2.5 Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM) permite observar y medir la microestructura de los materiales a un nivel superficial con alta resolución en tiempo real mediante interacciones puramente electroestáticas entre una punta piezoeléctrica y la superficie del material. Los perfiles obtenidos pueden ser representados tridimensionalmente; por ende, se obtiene información detallada de la topografía de la muestra. Una ventaja de la técnica de escaneo mediante una punta (SPM) es que no requiere condiciones específicas de ultra alto vacío. El tipo de muestras a analizar suelen ser de todo tipo: materiales cerámicos, polímeros en película delgada e incluso biológicas donde se requiere reacciones en tiempo real al aplicarle temperatura. El tamaño de las muestras puede ser tan pequeño como 5nm para los equipos más modernos. Dependiendo de las especificaciones de la muestra, un microscopio de AFM puede ajustarse para trabajar de diversos modos: tapping, contacto e imagen de fase [88].

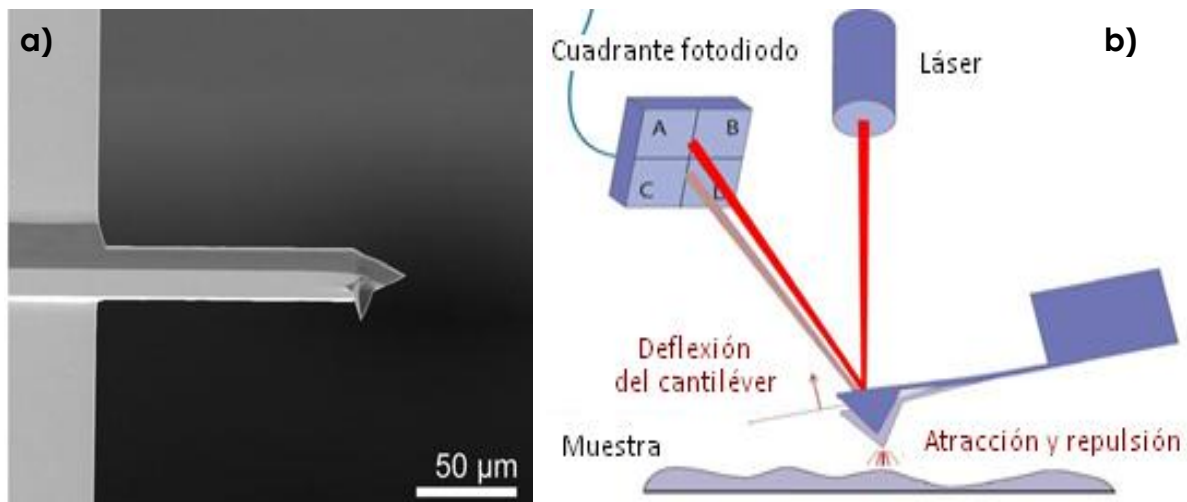


Fig. 2.9 a) Estructura de una sonda de silicio. b) Funcionamiento de la sonda en la caracterización de una muestra.

El equipo utilizado emplea una lámina flexible (cantiléver) que cuenta con una micropunta llamada sonda; posicionada en un extremo del cantiléver. La sonda funciona como un resorte con el cual se mide la interacción entre la muestra y la punta. La sonda puede variar según el material de análisis. En general, están constituidas de materiales muy rígidos o muy frágiles. Si el

modo de trabajo es de contacto se prefiere trabajar con una sonda de un material muy rígido como nitruro de silicio (Si_3N_4). No obstante, puntas de silicio (Si) son mejores en cuanto a que presentan una menor tensión residual, y al tener una punta más aguada permite una mejor evaluación de la profundidad topográfica de la muestra [89]. No obstante, las puntas de silicio son muy frágiles y pueden romperse al contacto con la superficie.

El fundamento básico de AFM está dado por la fuerza de atracción o repulsión que se presenta en un punto dado entre la muestra y la sonda; ésta interacción, puede convertirse en una flexión o desviación del cantiléver. Debido a que la lámina está unida de manera rígida al equipo; entonces es posible evaluar si la interacción es atractiva o repulsiva por parte de la muestra. En el mapeo matricial que genera la sonda durante el barrido sobre la muestra detecta las zonas más profunda de la superficie a través de diversos mecanismos de interacción entre la sonda y la superficie. El sistema estándar de detección de un AFM, utiliza luz láser que se refleja desde la parte superior del cantiléver empleando el principio de palanca óptica: Cualquier cambio en el ángulo de flexión del cantiléver se mide con respecto a la posición original. Tal como se muestra en Fig. 2.10 el principio físico sobre la sonda se rige por la ley de Hooke Ec. 2.5.



Fig. 2.10 Esquema representativo del principio físico de la sonda.

$$F = -k(S)$$

Ec. 2.5

dónde F significa la fuerza para extender el resorte, el cual depende de la forma lineal de la distancia extendida S . Las constantes elásticas k oscilan entre 0.005 N/m y 40 N/m dependiendo del diseño del microscopio.

Un equipo de de AFM cuenta como principales componentes: una sonda, un escáner, controlador y la unidad de procesamiento de las señales enviadas al ordenador principal. Específicamente la sonda es el elemento más importante; ya que debe resistir el barrido sobre superficies heterogéneas. El traductor de la sonda convierte el barrido en una imagen la cual su resolución no debe exceder el 1nN para no romper la punta. Por otra parte el escáner piezoeléctrico es el componente que dictamina la orientación en X-Y-Z. Para poder visualizar la muestra antes de realizar el barrido es necesario contar con un microscopio óptico cerca de la base que sostendrá la muestra [90].



Fig. 2.11 Componentes principales de un microscopio de AFM

2.6 Espectroscopia UV-Vis

En general, cuando se hace incidir radiación electromagnética sobre una muestra puede ocurrir una serie de procesos, como lo son: absorción, transmisión, reflexión, refracción y dispersión (Fig. 2.12). Dependiendo de la naturaleza de la muestra, estos procesos arrojan información elemental de los componentes que la integran. Para que una radiación electromagnética incidente, interactúe con la materia esta debe tener una longitud de onda del mismo tamaño o menor que las dimensiones del cuerpo irradiado. La radiación en la región del UV-Vis produce efecto sobre los electrones de enlace y permite obtener información de las transiciones electrónicas de las moléculas [91].

La espectroscopia UV-Vis emplea radiación electromagnética del espectro que ocupa longitudes de onda de 200 – 800 nm. Cuando dicha radiación incide sobre la muestra, es parcialmente absorbida en ella; generando una transición entre los niveles energéticos de los átomos. Por lo que el átomo o molécula implicada pasa a un estado excitado. Para que se produzca una absorción la energía de los fotones excitantes ($h\nu$) debe ser igual a la diferencia de energía entre el estado base y excitado del material (Ec. 2.6). El resto de la radiación es transmitida.

$$\Delta E = E_{excitado} - E_{basal} = h\nu \quad \text{Ec. 2.6}$$

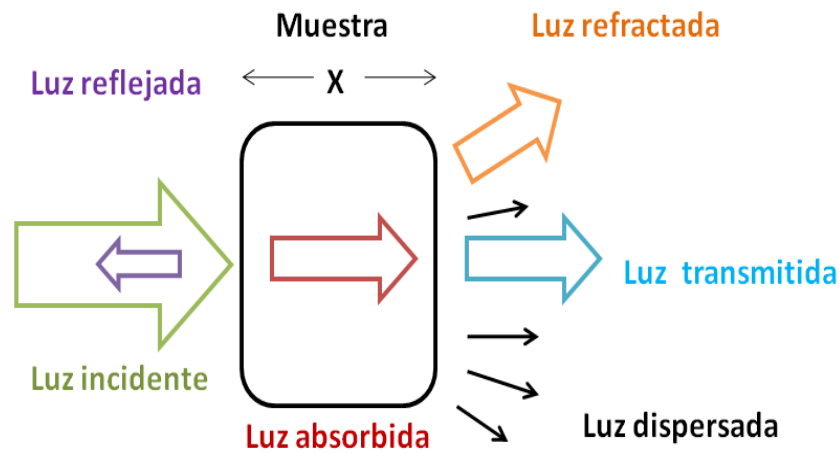


Fig. 2.12 Procesos que ocurren al hacer incidir radiación electromagnética sobre una muestra de espesor "x".

Dado que parte de la energía $h\nu$ de una frecuencia determinada se absorbe, la intensidad de la radiación incidente disminuye, lo que sirve para la identificación o cuantificación de compuestos. Posteriormente, el átomo regresa al estado base en forma de calor, por reemisión de radiación fluorescente o reacciones fotoquímicas [92].

2.6.1 Ley de Beer - Lambert

La proporcionalidad entre la intensidad de luz incidente y transmitida está dada por la ley de Beer - Lambert. La cual es aplicable para cualquier medio absorbente, sobre todo en líquidos. No obstante, para sólidos se deben considerar los procesos de reflexión provenientes de la superficie.

Supóngase que un haz de luz se propaga en cierta dirección, Z por mencionar un ejemplo, la intensidad en posición "z" es $I(z)$, entonces el decremento de la intensidad al atravesar el sólido depende del espesor de dicho sólido. La relación entre la absorción de un medio óptico en función del espesor está dictaminada por el coeficiente de absorción " α ". Para el caso de un material sólido con una superficie lisa (película delgada) se aplica la Ec 2.7 [93].

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad \text{Ec. 2.7}$$

dónde " I_0 " es la luz incidida ($z=0$).

La transmitancia en función de la reflectancia " R " está dictaminado por

$$T = (1 - R_1)^{-\alpha l} (1 - R_2) \quad \text{Ec. 2.8}$$

dónde la R_1 y R_2 son las reflectancias de las superficies frontal y trasera, respectivamente, del medio óptico. El siguiente apartado es para tomar en consideración como calcular la reflectancia de la superficie y cómo está relacionado con la absorción del medio óptico.

Por otra parte, supóngase que la absorción del medio óptico se realiza solo en determinadas zonas como centros luminiscente, la ley de Beer – Lambert se aplica como en un medio en solución.

Considerándose que el medio absorbente esta disuelto en una matriz transparente, dónde la concentración está directamente relacionada con la cantidad del análisis, en su defecto de los centros luminiscentes. Entonces, la concentración está relacionada con un factor de extinción molar “ ϵ ” dónde la ley de Beer – Lambert se ajusta como la Ec. 2.9 [91].

$$A = \epsilon lc \quad \text{Ec. 2.9}$$

dónde “A” es la absorbancia del medio óptico, “l” el espesor del material y “c” la concentración de los centros luminiscentes.

2.6.2 Reflectancia

Cuando el haz de luz incide sobre la superficie de una película delgada, el haz puede ser reflejado, transmitido, absorbido o refractado. Las posibilidades de estos fenómenos dependen del ángulo de incidencia del haz sobre la superficie de la película. Es por ello que, cualquier variación en la película como: espesor, porosidad, homogeneidad afecta significativamente las propiedades ópticas de las películas delgadas [94]. Para el análisis de capas con superficies lisas y reflejantes se utiliza espectroscopia UV-Vis; la señal que se capta es el haz reflejado. Si el haz reflejado tiene el mismo ángulo de incidencia se le denomina como *reflectancia especular*. No obstante, para una película delgada que tiene una superficie muy rugosa, dónde el ángulo de incidencia al chocar con la superficie lo refleja con otra dirección se le llama *reflectancia difusa*. Ambas son no destructivas ya que no se necesita diluir en una matriz transparente. El espectro resultante se obtiene en porcentaje de reflexión (%R) vs longitud de onda (λ).

La relación entre la reflectancia y la absorbancia del medio óptico están ligados mediante la propiedad del índice de refracción complejo “ \tilde{n} ”. El cual consta de una parte real y otra imaginaria. La parte real es el índice de refracción “n” y la imaginaria “k” depende del coeficiente de absorción “ α ”. La reflectancia depende en n y k mediante la Ec. 2.10. Cabe mencionar que el coeficiente de reflexión es entre el medio y el aire a una incidencia normal a la superficie [93].

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad \text{Ec. 2.10}$$

2.6.3 Instrumentación

Un espectrofotómetro de UV-Vis generalmente consta de una fuente de energía estable, un selector de longitud de onda, un portamuestras, detector de radiación y dispositivo de procesamiento y lectura de las señales. Además de

los componentes básicos, hay una serie de espejos que dirigen y focalizan el haz desde la fuente al detector, así como rendijas de entrada y salida para la radiación electromagnética.

Un espectrofotómetro puede ser de un solo haz o de doble haz. En un equipo de un solo haz deja pasar toda la luz a través de la celda; para tomar el espectro referencia se debe remover la muestra. Mientras que un equipo de doble haz, la radiación incidente se divergen en dos antes de llegar a la muestra. Un haz es utilizado como referencia (100% transmitancia); el otro haz, se hace incidir sobre la muestra. Un esquema típico se muestra en la Fig. 2.13, dónde el portamuestras se coloca en paralelo con la referencia. La medida que arroja el dispositivo es la razón entre las intensidades de ambos haces.

Las fuentes utilizadas suelen ser continuas; es decir, que emiten radiación que no varía bruscamente entre longitudes de onda adyacentes, sino que su intensidad varía de forma gradual en función de la misma. La radiación, comúnmente, proviene de lámparas de filamento de tungsteno, de arco de deuterio e hidrógeno o lámpara de arco de xenón dependiendo de la región del espectro con la que se requiere excitar [91].

El monocromador tiene como objetivo el descomponer la radiación policromática en sus componentes, dando un haz monocromado cuya longitud de onda sea la necesaria para analizar la muestra. El monocromador con mayor utilidad es aquel que integra una red de difracción que consiste en una serie de líneas idénticas y perfectamente situadas en paralelo sobre una superficie plana.

El detector es un transductor que convierte la energía radiante, proveniente de la muestra, que llega en una señal eléctrica directamente proporcional al poder radiante, la cual es procesada y amplificada para su lectura.

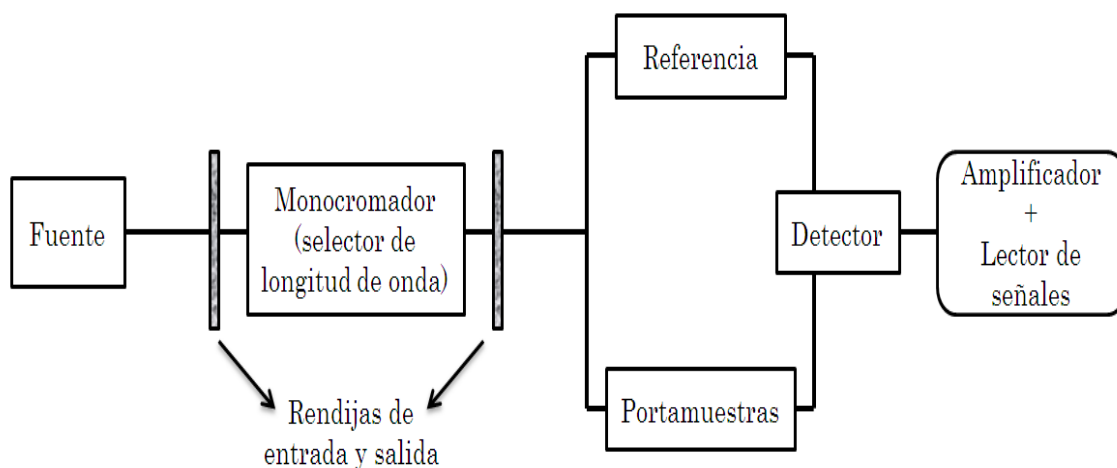


Fig. 2.13 Esquema de los componentes básicos de un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz.

2.7 Espectrofluorimetría

La espectroscopia de fotoluminiscencia es una técnica complementaria a la espectroscopia de UV-Vis y sirve para evaluar las propiedades de emisión óptica de un material. En ella se evalúa la luz emitida desde un estado excitado

hasta su estado base, posterior a la excitación inducida por un haz de energía electromagnética del orden de > 3 eV.

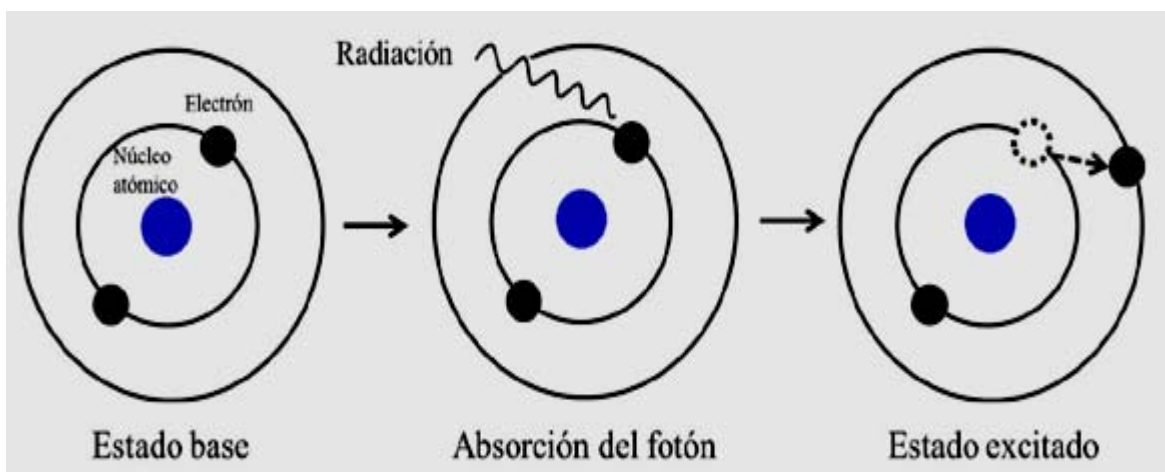


Fig. 2.14 Absorción de radiación UV-Vis hasta un estado excitado

Es de mayor interés, en absorción y fluorimetría, la región del ultravioleta - visible del espectro electromagnético; ya que, a estas regiones, ocurre la excitación de electrones de la capa externa de toda molécula o átomo (Fig. 2.14). El estado excitado es estable sólo durante un tiempo ($1-10 \times 10^{-9}$ segundos) [95]. Cada estado electrónico está compuesto de niveles llamados vibracionales. Cuando el átomo absorbe energía electromagnética cae en cualquier nivel vibracional de un estado electrónico de mayor energía (estado excitado). La cesión de energía puede producirse por: relajación vibracional, conversión interna, fluorescencia y emisión fosforescente [95].

En espectroscopia óptica una muestra es irradiada por un haz monocromático con una longitud de onda variante. Todo aquel centro activo, incluyendo la matriz del material huésped, cuando se excita, se observa una banda de absorción en el espectro óptico. Se puede obtener información muy importante de la espectroscopia óptica (revela los niveles de energía en el estado excitado); sin embargo, se debe tener en cuenta que la espectroscopia de absorción óptica es de menor sensibilidad comparada con luminiscencia. La razón detrás de esto es porque la absorción es un proceso sustractivo.

La espectroscopia de luminiscencia es un proceso muy sensible pues la concentración de los centros luminiscentes se encuentran en el orden de 1% molar [35]. La absorción de la energía excitante resultante de la luminiscencia de la muestra se despliega en un espectro de excitación. Para obtener este espectro, es necesario acoplar dos monocromadores. Uno es utilizado para separar la frecuencia excitante (escanea la frecuencia de excitación); mientras que el segundo es utilizado para separar una región específica del espectro de luminiscencia. Este segundo monocromador se programa a una frecuencia específica (λ de emisión). El espectro de excitación demuestra que para una luminiscencia eficaz no sólo la presencia de un nivel de emisión es importante; sino que también la presencia de todo aquel nivel superior que requiere de una absorción suficientemente intensa. Los espectros de excitación permiten elegir la longitud de onda más efectiva para la observación de una luminiscencia eficaz [96].

La energía radiante que regresa al estado base en forma de luz se representa en un espectro de emisión. La intensidad de la banda o pico de fotoluminiscencia está directamente relacionado con el análito emisor de luz; y está depende de: la capacidad para absorber luz y la eficacia con que convierte la luz absorbida en luz fluorescente emitida (rendimiento cuántico). No obstante, hay ciertos factores que afectan a la fluorescencia, como son parámetros físicos del montaje, como de la propia muestra (concentración) [95].

2.7.1 Instrumentación

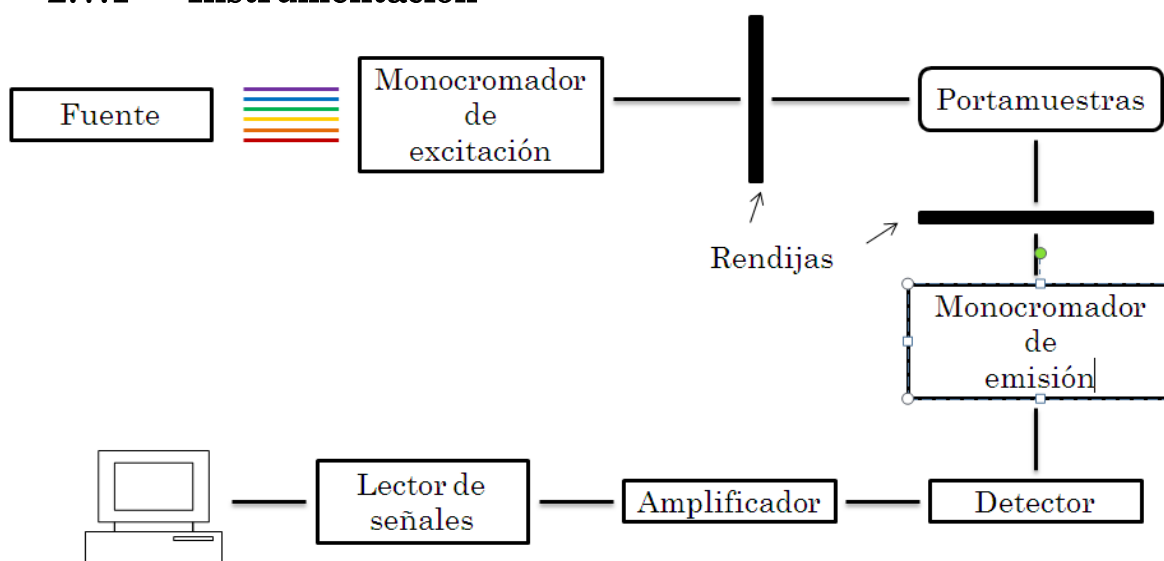


Fig. 2.15 Esquema de los componentes básicos de un espectrofluorómetro.

Un espectrofluorómetro es muy similar a aquel utilizado en espectroscopía UV-Vis. La sensibilidad del equipo para la recepción de luz fluorescente depende de los componentes que lo integran. Las partes básicas de un espectrofluorómetro son: la fuente, dos monocromadores (excitación y emisión), el portamuestras que es colocado entre rendijas, el detector, amplificador y lector de señales (Fig. 2.15).

La fuente está compuesta de una lámpara de arco de xenón. Dicha lámpara proporciona una gran uniformidad de intensidad emitida, a pesar que dan líneas características muy intensas en la región del visible. Los instrumentos de fluorescencia se caracterizan por incorporar dos selectores de radiaciones antes y después del portamuestras. Los tipos de selectores que utiliza esta técnica son monocromadores de red. Estos se disponen en un ángulo de 90° . La apertura de las rendijas pueden variar entre 0.5 y 30 mm [95].

Actualmente se utilizan fuentes de láser, las cuales proporcionan mayor sensibilidad y selectividad. No obstante, la excitación por medio de un láser suele restringirse a un solo par de longitudes de onda de excitación. Un láser típico utilizado en espectrofluorometría es He-Cd. Las longitudes de ondas de excitación posibles de utilizar son 325 y 442 nm.

CAPÍTULO 3

*Tres reglas básicas:
En el caos está la sencillez
En el conflicto está la armonía
En el medio de la dificultad está la oportunidad
Albert Einstein (1879-1955)*

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se relata el procedimiento experimental realizado en el crecimiento de las capas delgadas luminiscentes. En primera instancia se explica la preparación de sustratos y solución precursora. Posteriormente, se expone el crecimiento de las capas y las distintas variaciones realizadas durante el depósito. Finalmente, se describe la respectiva caracterización de las películas; se mencionan las técnicas y equipos utilizados.

3.1 Preparación de sustratos

Se utilizaron portaobjetos de vidrio sódico-cálcico de la marca LAUKA con espesor aproximado a 1mm. Las dimensiones de los sustratos empleados fueron de 27mm x 16mm.

La limpieza de los sustratos se realizó utilizando tricloroetileno y acetona como principales reactivos desengrasantes. Mientras que metanol tipo R al $\geq 99.9\%$ (Sigma-Aldrich) como enjuague entre tricloroetileno y acetona. Se introdujeron, por un período de 5-10 min, en un baño ultrasónico entre cada disolvente. Para su almacenamiento se dejaron en metanol tipo R. Para secar los sustratos se utilizó N_2 presurizado.

3.2 Solución precursora

3.2.1 Precursores químicos (sales)

Los precursores utilizados para el depósito de capas delgadas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico son compuestos organometálicos. En el capítulo 1, sección 1.1.4.2, se abordaron las propiedades que deben cumplir los precursores metálicos en la preparación de la solución precursora. Para propósitos de esta investigación se utilizaron complejos metálicos como acetatos y β - dicetonatos; principalmente, por que cuentan con temperaturas de descomposición viables para la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

Acetatos

En general, los acetatos metálicos hidratados tienen la fórmula $(CH_3COO)_n M \cdot xH_2O$, donde M es el catión metálico, CH_3COO es el grupo acetato coordinado al metal y x es el número de moléculas de agua presentes.

Comparadas con otras sales inorgánicas, los acetatos presentan relativamente altas solubilidades atribuidas al grupo metilo, el cual también dictamina el grado de hidratación en solución; lo que fomenta que estas sales se disocien completamente. Sin embargo, las sales análogas para los metales de transición son parcialmente solubles.

Ya que estos, frecuentemente adoptan estructuras dinucleares que puentean con los acetatos (enlace metal-metal) y la interacción axial con bases de Lewis (agua) no permite la completa ruptura de los enlaces [97]. Es por ello que, en la mayoría de los casos se utilizan solventes polares como metanol e isopropanol.

En cuanto a la temperatura de descomposición, ésta depende de los compuestos intermediarios formados durante el calentamiento, la hidratación de la molécula y naturaleza del gas de trabajo. Se ha demostrado el impacto que tienen las tasas de calentamiento y el tamaño de muestra en la formación de los compuestos intermedios [98]. La temperatura de descomposición para los acetatos son relativamente altas comparadas con oxalatos, hidróxidos o carbonatos (e.i. Ca y Mg). No obstante, para el caso del zinc $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$, su temperatura de descomposición es baja comparada análogamente con las sales mencionadas anteriormente.

β -dicetonas

La forma más simple de estos compuestos y el más utilizado es penta-2,4-dionato (acetilacetato). Dicho compuesto tiene propiedades muy específicas debido a sus estructura (la presencia de dos grupos carbonilos separados por un átomo de carbono). Su principal característica es la tautomería ceto-enol, la presencia de la cetona y las formas de enol en equilibrio. En el caso de las β -dicetonas, el equilibrio está fuertemente desplazado hacia la forma enol debido a la formación de distintas estructuras de resonancia como un anillo de seis miembros. No obstante, este equilibrio se ve afectado por una serie de factores, siendo los más importantes: la polaridad del disolvente y la presencia de sustituyentes en el esqueleto orgánico. La capacidad de formar complejos estables con la mayoría de los metales es debido a su forma enol [99].

Las sales de β -dicetonatos tienen solubilidades altas en solventes orgánicos [100]. No obstante, en agua no son tan solubles y estos suelen formar precipitados. Las temperaturas de descomposición varían en un rango de 150 a 400 °C. Como grupo, los acetilacetatos, son menos estables que otros quelatos. La mayoría se descompone en productos gaseosos como acetona, metanol y CO_2 [101].

Los precursores utilizados fueron:

- Acetato de zinc dihidratado al 98+%(Aldrich)
- 1,3 dimetiltiourea al 99.9% (Aldrich)
- Cloruro de europio trivalente hexahidratado al 99.9% (Aldrich)

Para determinar la descomposición de cada una de las sales se realizó un estudio termo-gravimétrico; ya que de esta manera es posible especular la temperatura de depósito de las capas delgadas.

3.2.1.1 Análisis termo-gravimétrico

Acetato de zinc dihidratado

La Fig. 3.1 muestra la curva de TGA para el acetato de zinc dihidratado. El análisis se realizó a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min utilizando aire como gas de trabajo. Existe una primera pérdida de masa a partir de los 60 hasta 130 °C, aproximadamente. Dicha pérdida equivale a un 16.5% real (16.4% calculado) de la masa total del compuesto que se adjudica a dos moléculas de H₂O. La siguiente pérdida de masa describe la descomposición completa del acetato de zinc; la curva es prolongada que cae sobre el rango de 150 a 260 °C y equivale a un 83% en pérdida en masa.

La descomposición del acetato anhidro conlleva la formación de subproductos volátiles; los productos finales suelen ser acetona y dióxido de carbono[102,103]. Se especula que la descomposición del Zn(CH₃COO)₂ • 2H₂O primeramente se deshidrata, hay un cambio de fase de sólido a líquido dónde parte de los subproductos se subliman y justo después se descompone completamente sin evidencia de formación de partículas de ZnO a pesar de que se encuentre en atmósferas oxidantes, como aire, la cual pueda contribuir a la formación del óxido de zinc [103].

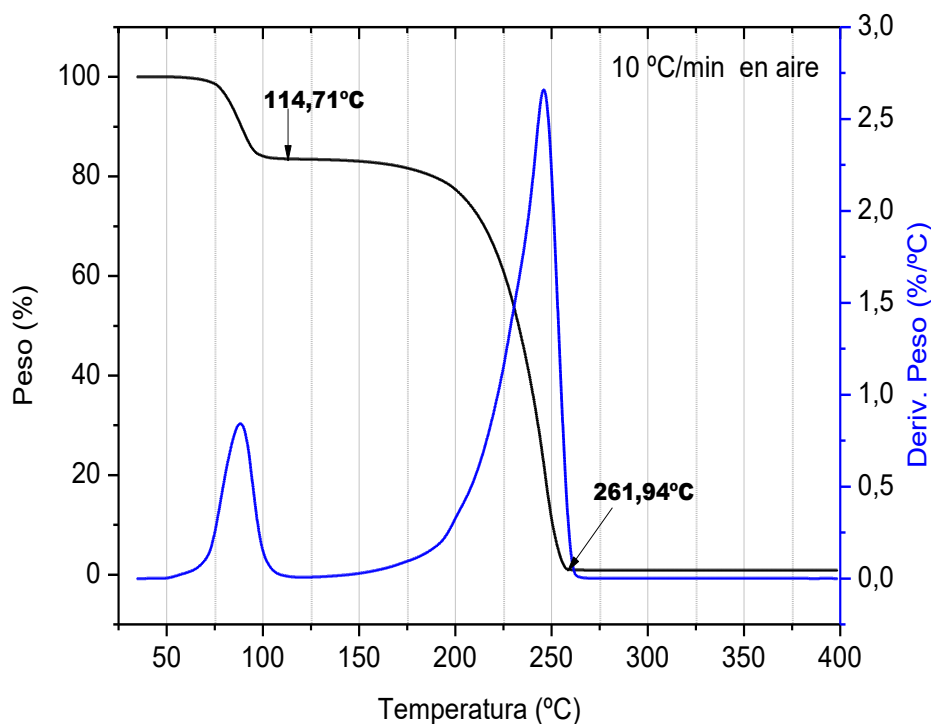


Fig. 3.1 Termograma del precursor acetato de zinc dihidratado utilizando aire como gas de trabajo a una velocidad de calentamiento de 10° C/min.

Cloruro de europio

La tasa de calentamiento para el precursor de cloruro de europio hexahidratado fue de 20 °C/min en una atmosfera de aire utilizando un porta muestras de alumina.

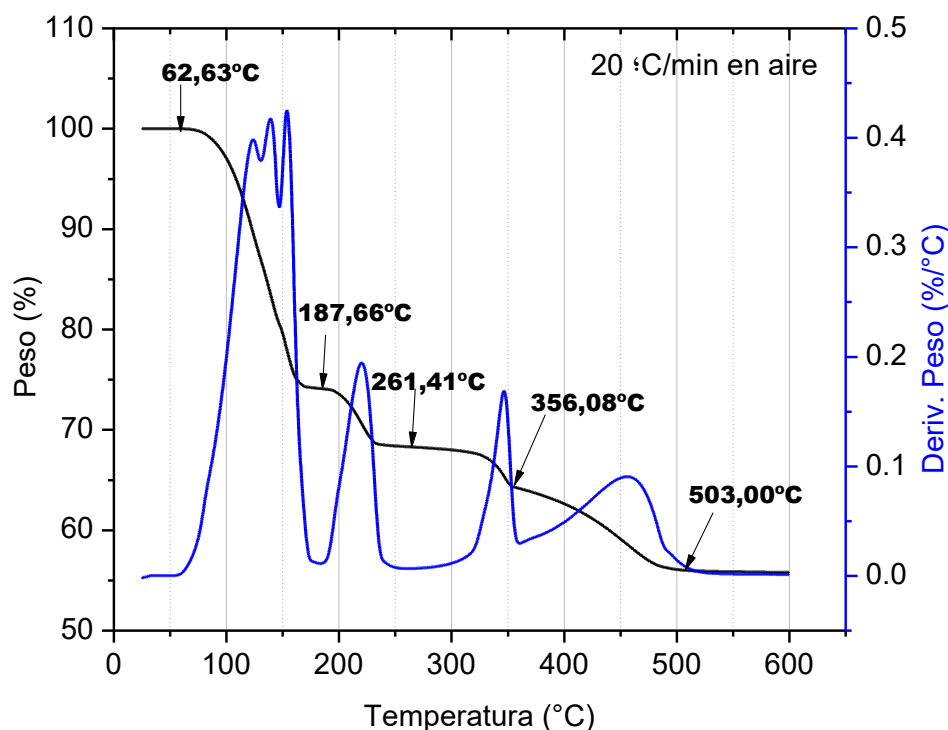
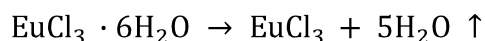


Fig. 3.2 Termograma del precursor de cloruro de europio utilizando aire como gas de operación a una velocidad de calentamiento de 20° C/min.

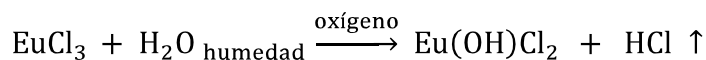
El cloruro de europio trivalente con seis moléculas de agua ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) coordinadas en la esfera del europio, se descompone en una serie de pasos intermedios hasta la formación de un oxiclورو.

A la temperatura de 62.63 °C el compuesto comienza a perder masa hasta estabilizarse en 187.66 °C. Esta pérdida está adjudicada a la evaporación completa de 5 moléculas agua. Dejando una molécula de agua en la esfera de coordinación. La pérdida real arrojada por termo-gravimetría muestran un 25.85% en masa (Ver apéndice B). Tal como se muestra en la siguiente reacción química:

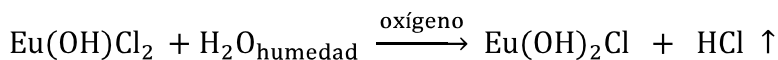


Una segunda transición ocurre entre 187.66 y 261.41 °C. En este paso comienza la formación de hidroxicluros de europio [104] debido a la interacción entre la molécula restante en la esfera de coordinación del cloruro de europio o con moléculas de agua suspendidas en el flujo de aire húmedo durante el análisis. Subsecuentemente, la formación y liberación de ácido

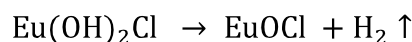
clorhídrico. El comportamiento de la segunda pérdida de masa está dictaminada por la siguiente reacción química:



Entre 261 y 356 °C hay una pérdida real del 4.1 % en peso que se debe a la formación y liberación de un HCl. No obstante, la reacción continúa con el agua del ambiente, lo que remite a la formación de un segundo grupo hidróxido.



Finalmente entre 356 y 503 °C se localiza una última pérdida de peso adjudicada a liberación de grupos HCl. No todos los "Cl" se liberan por completo a estas temperaturas. Principalmente, porqué sales de cloro tienen un alto punto de fusión; y por ende temperaturas de descomposición elevadas. Es por ello que a la par, durante este paso, se presume la formación de un oxiclورو de europio (≥ 350 °C) [105].



A temperaturas mayores (~ 900 °C) todo el oxiclورو de europio se convierte en Eu_2O_3 [105]. Para propósitos de esta investigación basta con determinar la temperatura (450°C) de formación del oxido de europio.

N, N' Dimetil-tiourea

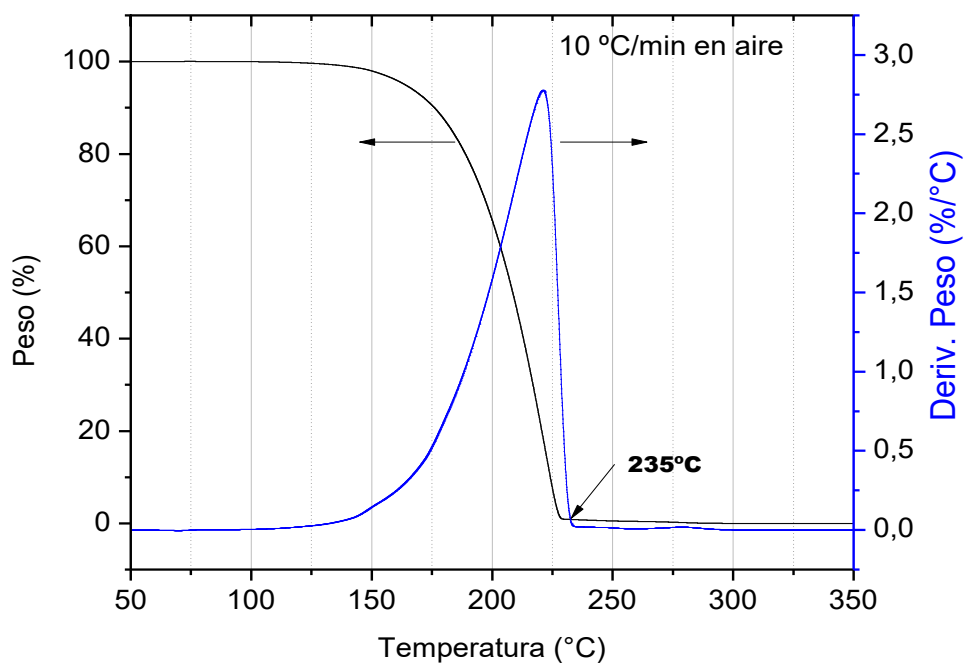


Fig. 3.3 Termograma del precursor *n, n'* dimetil-tiourea utilizando aire como gas de operación a una velocidad de calentamiento de 10° C/min.

El análisis se realizó bajo una atmosfera de aire a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El termograma correspondiente se muestra en la Fig. 3.3. La descomposición total de la N, N' dimetil-tiourea se lleva a cabo en un solo paso a partir de los 100 °C hasta 240 °C. Se ha reportado que la descomposición de esta sal ocurre en tres pasos simultáneos; no obstante, solo es posible observarlo por medio de estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Entre los 60 – 62 °C la sal se funde. Por encima de esta temperatura ocurre un doble proceso superpuesto: ebullición y descomposición [106].

3.2.2 Disolventes

En el capítulo 1 en la sección 1.2 se mencionan los parámetros físicos de la solución precursora que afectan directamente en la generación de gotas; estos son: la presión de vapor, la tensión superficial y la viscosidad dinámica. Los últimos dos parámetros dependen de las fuerzas intermoleculares de la solución, las cuales al ser perturbadas por un fuerza externa (en este caso vibración ultrasónica) disocia cualquier fuerza de unión fomentando la nebulización. Por otra parte, la presión de vapor es muy importante para la técnica de rocío pirolítico. Esta es una propiedad coligativa, lo que indica que está directamente ligada a las propiedades físicas del disolvente en cuestión y las concentraciones de las sales.

Se evaluó la influencia del disolvente en la solución precursora, para ello se emplearon los siguientes disolventes:

- Metanol anhidro al 99.8% (Sigma-Aldrich)
- Etanol anhidro tipo ACS al 99.8% (J.T. Baker)
- Dimetilformamida al 99.9 +% (Aldrich)
- Isopropanol tipo ACS al 99.93% (J.T. Baker)

De igual forma se utilizó ácido acético glacial clase 8 (Sigma-Aldrich) en cantidades muy pequeñas.

Las propiedades físicas más relevantes de los disolventes utilizados para la técnica de rocío pirolítico se enlistan en la Tabla 3.1

Tabla 3.1 Disolventes utilizados para la preparación de la solución precursora con sus respectivas propiedades físicas.

<i>Disolvente</i>	<i>Presión de vapor (mmHg a 20° C)</i>	<i>Punto de ebullición (° C)</i>	<i>Constante dieléctrica</i>
<i>Metanol</i>	97	65	32.7
<i>Etanol</i>	43.9	78	24.5
<i>Isopropanol</i>	32.4	82	17.9
<i>n, n' dimetilformamida</i>	2.7	152	36.7
<i>Agua</i>	17.54	100	80.1
<i>Ácido acético</i>	11.25	118	6.15

3.2.3 Preparación

Las sales fueron pesadas en una balanza analítica Explorer Pro de la marca OHAUS. La razón molar de las sales fue de 1:1.5 de zinc con respecto al azufre. La cantidad de europio suministrado fue al 5 por ciento atómico con respecto al zinc. Se utilizó una mezcla de disolvente/agua a una razón e 3:1. Agregando primeramente el disolvente polar y posteriormente el agua. El agua utilizada es desionizada proporcionada por el equipo Advantage A10 de Milli-Q. Por cada 100 mL de solución se agregaron 5 mL de ácido acético después de mezclar las sales con la mezcla disolvente/agua. Se le midió el pH después de verter cada disolvente en el recipiente que contienen las sales previamente pesadas. Comenzando con el disolvente más polar ya que logra disolver todas las sales (e.i. alcohol); posteriormente, el agua desionizada y finalmente el ácido acético. En cada etapa la solución es agitada magnéticamente por alrededor de 3 min entre etapa; la agitación es constante a una velocidad media.

La solución se preparó el mismo día que fueron depositadas las películas. Es importante conservar este parámetro constante para evitar degradación de la solución precursora.

3.3 Crecimiento de las películas delgadas

3.3.1 Configuración del equipo de rocío pirolítico ultrasónico

El sistema de rocío de pirolítico ultrasónico utilizado para el depósito de las películas delgadas se muestra en la *Fig. 3.4*. Dicho sistema fue construido en el laboratorio; por ende es relativamente barato comparado con sistemas comerciales.

La configuración del equipo consiste básicamente de dos partes que se encuentran unidas por medio de la zona de transporte (2). La primera sección (1) es la cámara de atomización. Esta parte la conforma el humidificador comercial Sun Shine, responsable de generar las vibraciones ultrasónicas mediante una cerámica colocada en la parte inferior de la tina de agua. Justo por encima del nivel del agua se coloca el nebulizador. Para propósitos de esta investigación se utilizó un nebulizador de vidrio tipo bola con una entrada y una salida en la parte superior con una separación de 90° entre ambas. En el nebulizador se genera el aerosol. Mediante transferencia de momento, las vibraciones se propagan hasta la solución precursora colocada dentro del nebulizador de bola. Se introduce el gas de arrastre por una de la entrada del nebulizador; la neblina es transportada a la zona del reactor de pirolisis (3) a través de la zona de transporte hasta llegar a la campana de depósito. La zona de transporte está conformada por una manguera plástica de 50 cm de largo.

En la zona del reactor de pirolisis (3) se lleva a cabo el proceso CVD para el depósito de la película delgada. En ésta zona se encuentra el calentador de acero inoxidable; su configuración se basa principalmente de dos partes que están separadas por medio de una placa delgada del mismo material. En la parte inferior del calentador se localizan las resistencias de 24 V con 500 W de potencia cada una. Por encima de la placa divisora se encuentra la cavidad que

sostendrá al estaño. El baño de estaño cuenta con una abertura de 5 cm de diámetro; aquí se coloca el porta sustrato (silicio o nitruro de aluminio) flotando sobre él. La temperatura es controlada mediante un sistema automático. Con ayuda de un termopar es posible determinar la temperatura que se encuentra del baño de estaño. El sustrato es calentando mediante la transferencia de calor del baño de estaño-porta sustrato y del porta sustrato-superficie del sustrato. Debido al gradiente de temperatura el sistema debe ser calibrado de tal manera que la temperatura reportada en cada depósito sea la temperatura real del sustrato.

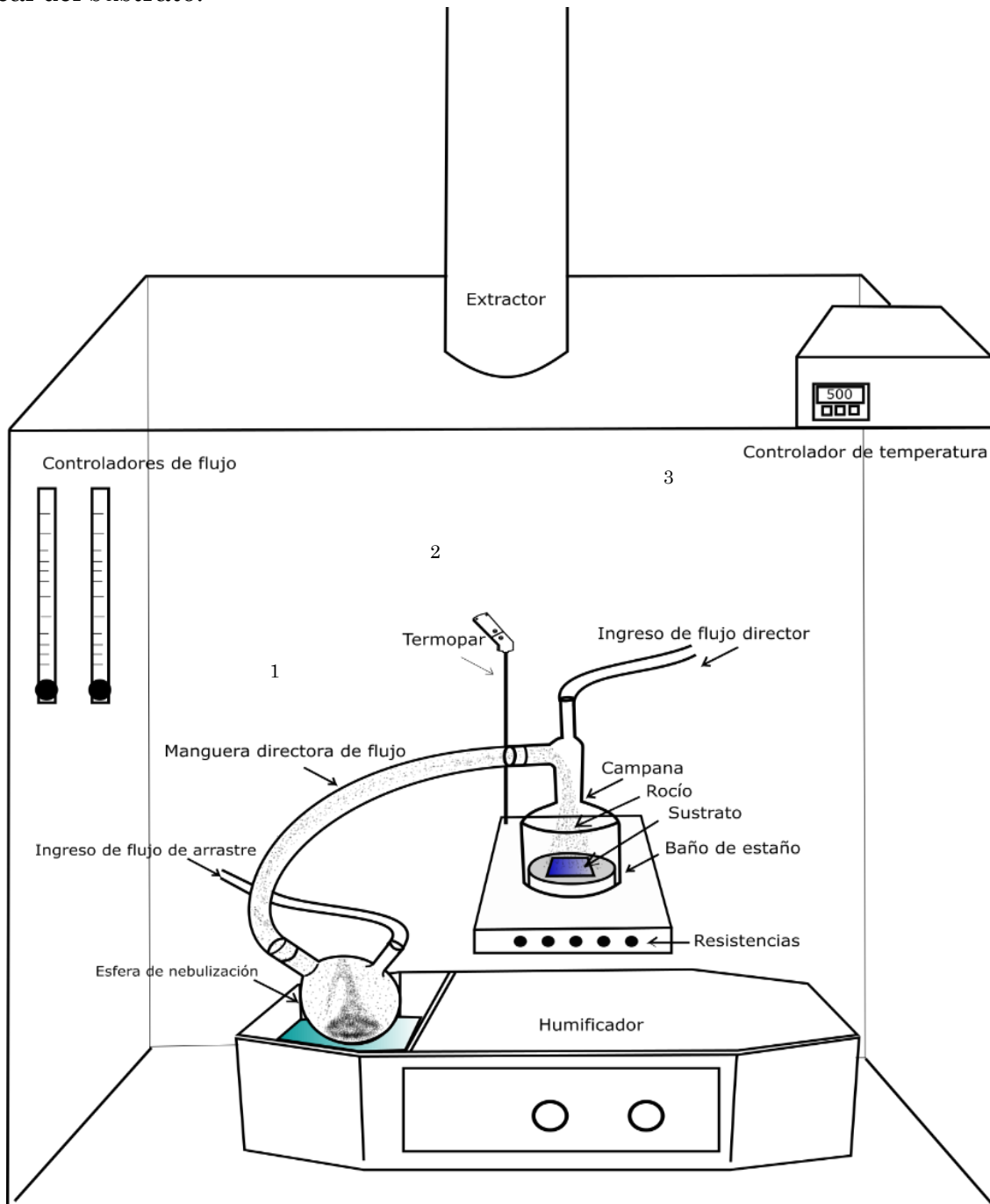


Fig. 3.4 Sistema de rocío pirolítico ultrasónico utilizado para el depósito de películas delgadas.

En la parte superior de la campana de depósito se localiza una segunda entrada de gas que direcciona al aerosol hacia la superficie del sustrato. Los gases de trabajo pueden ser de distinta naturaleza durante un mismo depósito; no obstante, para propósitos de esta tesis el gas de arrastre y director son de la misma composición.

La geometría del reactor de pirolisis se le considera del tipo perpendicular ya que el flujo del aerosol arriba en dirección normal a éste. Dicha configuración restringe el área a ser depositada. Además conlleva a la formación de gradientes de espesores en forma circular si la campana de depósito tiene una estructura cónica. Para poder evitar esto, se optó por utilizar campanas en forma cilíndrica. Se observa un flujo laminar que llega al sustrato; como resultado, el depósito mejora en cuanto homogeneidad.

3.3.2 Procedimiento

Primeramente, en una esquina, se le coloca un pedazo de oblea de silicio, que se adhiere al sustrato añadiendo una gota de pintura de plata en la zona deseada. La finalidad de dicho escalón es para no cubrir una zona con película, y poder medir su espesor por perfilometría. El sustrato requiere de un precalentamiento para evitar que se quiebre debido a un choque térmico al colocarlo sobre el porta-sustrato. Para ello, se coloca el sustrato sobre un recipiente cuadrado metálico y se deja reposar, por un lapso de 3 min, sobre una de las paredes del calentador de acero inoxidable. Finalmente, el sustrato se transporta hasta zona de pirolisis y se coloca sobre el porta-sustrato. Se ajusta toda la zona del reactor de pirolisis y la zona de la cámara de atomización. Se enciende el sistema para comenzar con la generación de gotas. Se cierra el equipo herméticamente para así evitar fuga de gases residuales peligrosos. Dichos gases se retiran mediante el sistema de extracción que está colocado en la parte superior del equipo.

Una vez que finalice el depósito, antes de abrir el equipo debe asegurarse que el proceso de pirolisis ha acabado por completo, para así evitar el escape de gases residuales. Se apaga el humidificador, lo que provoca la extinción de neblina. Se vuelve a calentar el recipiente metálico para colocar, nuevamente, sobre este, el sustrato con la película delgada. El retiro del sustrato debe ser paulatino y con mucha precaución; ya que, de esta forma, se evita que el sustrato se rompa debido al choque térmico y al rápido enfriamiento de las especies químicas en la película delgada. Se retira el recipiente y se deja enfriar lentamente afuera sobre una cerámica. Una vez que el sustrato, ya con la película, alcanza temperatura ambiente, se limpia con N_2 . Finalmente, se guarda en su respectivo recipiente.

3.3.3 Parámetros de depósito

3.3.3.1 Temperatura

A partir de los resultados arrojados por termogravimetría (sección 3.2.1.1), se observa que la temperatura de descomposición de las sales son

variadas entre sí. El acetato de zinc dihidratado y dimetiltiourea, al tener grupos orgánicos en su estructura, fomenta con el incremento de la temperatura la formación de complejos volátiles, lo que resulta en temperaturas de descomposición relativamente bajas. Por el otro lado el cloruro de europio hexahidratado, al ser una sal de carácter iónico, su temperatura de descomposición es más elevada. Para poder determinar una temperatura de depósito se tomó en consideración la temperatura de descomposición más elevada de los precursores químicos, ya que así se asegura que cada uno de ellos logró descomponerse durante el proceso de pirólisis.

El cloruro de europio es la sal que tiene la temperatura de descomposición más alta; por ende, a partir de los datos arrojados por TGA se determinó un rango de temperaturas para realizar los depósitos de las películas. La temperatura donde se muestra una transición y que da cabida a la formación de un complejo de europio es alrededor de los 450 °C. Consecuentemente, el rango de temperaturas asignado osciló entre 375 a 500 °C con escala de 25 °C. Siendo las películas depositadas a 450 °C aquellas que mostraron mejor resultado en cuanto a una emisión en azul y uniformidad de la capa para la solución de metanol. Si la temperatura es muy baja (375 °C) se observa depósito pero no luminiscencia. No obstante, conforme va aumentando la temperatura, la tasa de depósito disminuye un poco. En cuanto a la luminiscencia existe una mezcla de colores entre verde, rojo y azul. En 450 °C el crecimiento de la película ya se mostraba uniforme y con emisión en el azul en casi toda la película. Al excitar la película, se percataron patrones de depósito a pesar que a simple vista la capa cubría todo el sustrato.

Se tomó en consideración lo observado en el crecimiento de las capas delgadas utilizando la solución de metanol y se extrapoló para cada disolvente empleado. En términos generales, a 450 °C existió depósito, a pesar de que la tasa de crecimiento es distinta para cada disolvente, lo que conlleva a distintos espesores.

3.3.3.2 Gas y flujos de trabajo

El gas de trabajo se determinó basándose en el grado de fotoluminiscencia que presentaron las películas depositadas con la solución de metanol. El primer gas empleado fue nitrógeno; no obstante, a pesar de que se observa depósito, éste no presenta emisión alguna. Por otra parte, se optó por utilizar aire comprimido limpio; aquí, la película se observó ligeramente más uniforme y es posible observar emisión de la capa delgada. Estos primeros depósitos se realizaron a flujos constantes de 0.78 L/min y 0.18 mL/min, para el gas de arrastre y el gas director, respectivamente. Sin embargo, a estos flujos se logra ver que se direccionaban hacia un lado de la campana del reactor de pirólisis. En primera instancia, se optó por cambiar el flujo acarreador. Se comenzaron con valores pequeños de flujo, pero con éstos no era posible arrastrar las gotas hasta la campana. Por lo que se fue incrementando hasta un punto en que la neblina presente en el nebulizador se extingue. El mejor flujo registrado fue de 1.15 L/min. Para el flujo director, este se dictaminó según lo observado durante el depósito, ya que el cono de gotas se direccionaba

hacia un lado de la campana. A mayores flujos la direccionalidad era más notoria; por el contrario, para flujos pequeños el cono de gotas no permanecía estable en una posición. El mejor flujo director se registró en 0.63 mL/min.

3.3.3.3 Tiempo de depósito

Para obtener una tasa de depósito primeramente se colocó 10 mL de solución precursora en el nebulizador y se realizaron depósitos con los flujos antes establecidos hasta agotar la solución precursora durante el proceso de nebulización. Este proceso se realizó para cada uno de los disolventes empleados. Los tiempos de depósito varió según el disolvente. Posteriormente, se realizó un barrido de tiempos de depósito en función de la emisión y espesor de la película. La tasa aproximada de depósito se estableció en 60 nm/min para las películas crecidas con solución de metanol.

3.2 Caracterización de las películas delgadas

Se caracterizaron las películas luminiscentes evaluando las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas. Las propiedades estructurales se evaluaron mediante la técnica de difracción de rayos X de haz rasante en un difractómetro Ultima IV de Rigaku. Se determinó la fase [base de datos PDF-2 (2004)] utilizando el software Diffrac Plus 2005. La topografía y la morfología se obtuvieron mediante las técnicas de microscopia de fuerza atómica (AFM) y microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), respectivamente. Los equipos empleados para AFM fueron un JSPM-4210 Scanning Probe Microscope de JEOL y JSM-7600f fiel emission scanning electron microscope de JEOL para FE-SEM. A la par con el estudio morfológico, se evaluó la composición química mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX) en un detector de la marca INCA.

Mediante un espectrofluorómetro de la marca Cary y con un arreglo de fibras ópticas se determinó la densidad óptica de las películas delgadas a partir de mediciones de reflectancia especular. De esta forma se determinó la brecha prohibida de la capa de ZnS y de ZnS:Eu utilizando las bandas de absorción. La fotoluminiscencia en las capas ZnS activadas con europio se midió en un espectrofluorómetro de la marca FluoroMax de SPEX con lámpara de xenón. De igual forma, para contrarrestar la influencia de la lámpara de xenón se utilizó un láser He-Cd de la marca KIMMO, con una longitud de onda de 325 nm. Finalmente, para la detección de Eu se utilizó la técnica de resonancia paramagnética electrónica utilizando un espectrómetro de la marca Jeol modelo JES-RE3X.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Influencia del disolvente

4.1.1 Propiedades estructurales

Para poder determinar la fase cristalina de las películas delgadas, se realizaron mediciones de difracción de rayos X de polvos en modo de haz rasante, en la Fig. 4.1 se muestran los patrones de difracción obtenidos. La fase para metanol fue ZnS, mientras que para los disolventes de etanol y DMF la fase encontrada fue de ZnO. En el caso de isopropanol se encontró una mezcla de ambas, siendo ZnS la que predomina. Este comportamiento es posible explicarlo mediante las diferencias entre las propiedades físicas de los disolventes. La solución precursora cuenta con una combinación de presiones parciales de vapor de cada disolvente y esto influye en la presión de vapor total (p_s); no obstante, el disolvente que se encuentra en mayor proporción es aquel que rige el comportamiento durante el proceso de atomización del líquido y el de pirolisis.

Para el caso del metanol, la presión de vapor es elevada, lo que conlleva que su punto de ebullición sea bajo. Es un disolvente muy polar con una constante dieléctrica elevada con respecto al etanol e isopropanol; lo que conduce a una total disolución de las sales que puede favorecer las reacciones químicas presentes. Durante el proceso de nebulización el metanol será el disolvente con mayor posibilidad de arrastrar a las sales (solvatación de los iones) hacia el reactor de pirolisis por su alta presión de vapor. Esto no quiere decir que sea el único disolvente nebulizado, sino una combinación de metanol/agua/ácido acético. Debido al gradiente de temperatura, el disolvente se evaporará a tiempo, dejando a los iones libres para que ocurra el proceso de pirolisis. Consecuentemente el depósito de las sales sobre el sustrato. Durante el proceso de pirolisis los iones pueden reaccionar con los disolventes.

Por otro lado, las propiedades físicas de la DMF son completamente distintas a excepción de la constante dieléctrica. El agua, a diferencia de ésta, tiene una presión de vapor mayor (ver Tabla 3.1). Lo que implica que a pesar de que la DMF se encuentre en mayor proporción, el agua sea la responsable por la formación de óxido de zinc en la película. Es posible que una combinación de agua y DMF arrastren las sales hacia el reactor de pirolisis (siendo el agua que tenga la mayor probabilidad de nebulización). Al tener una presión de vapor mucho menor, la DMF retrasa su participación en el proceso de pirolisis. Es decir, por su bajo punto de ebullición, los iones metálicos de los precursores se combinan con el agua para formar un óxido metálico.

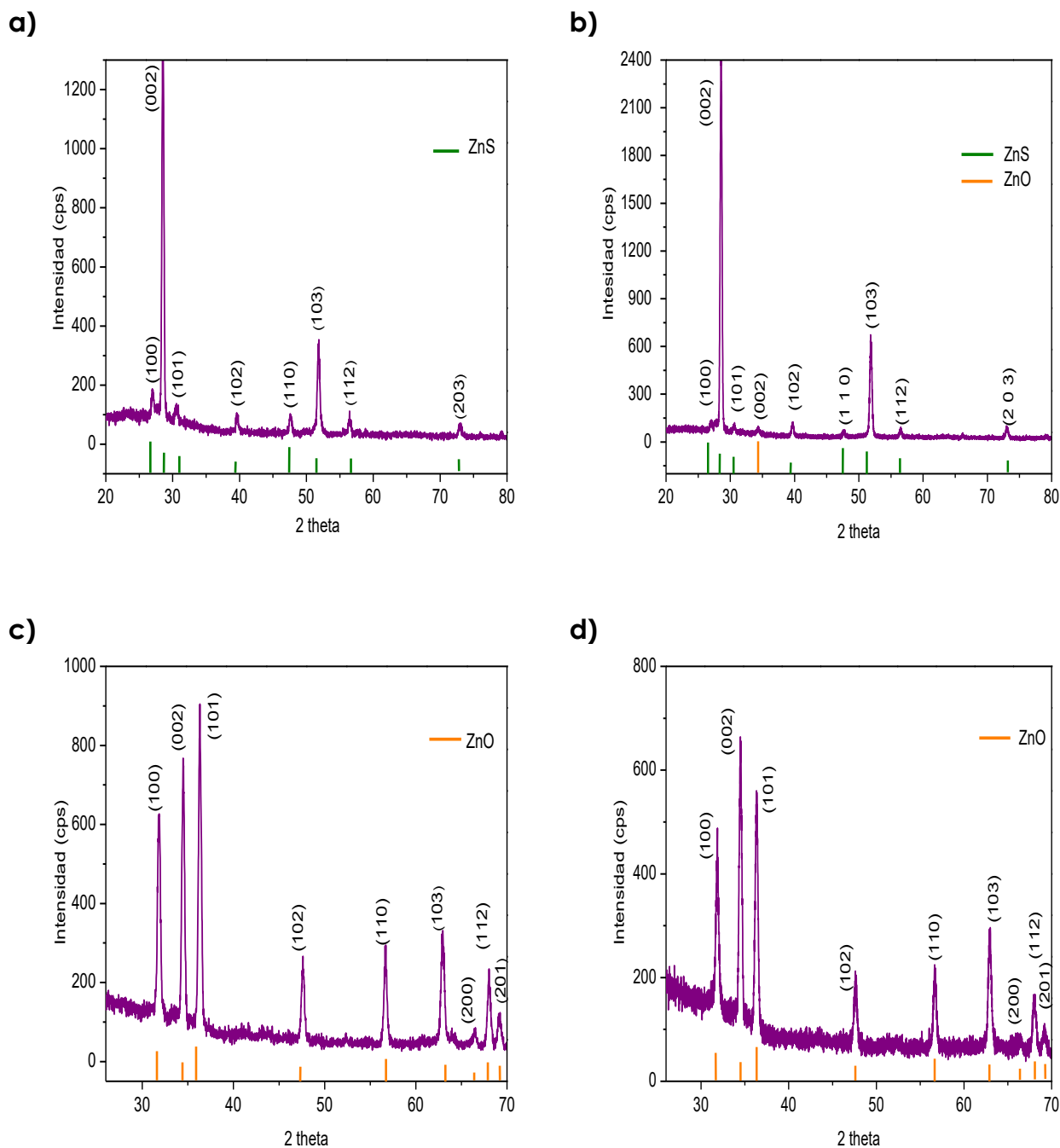


Fig. 4.1 Patrones de difracción de las películas luminiscentes dopadas al 5 % atómico de Eu depositadas a 450 ° C. Dependiendo del disolvente utilizado la fase es distinta. (a) metanol (b) isopropanol, (c) etanol y (d) DMF.

Las propiedades físicas del etanol e isopropanol son muy parecidas pero se observan ciertas diferencias en cuanto a la fase cristalina que presentan las películas delgadas a ser depositadas con los disolventes etanol o isopropanol. La fase cristalina formada para etanol fue ZnO; mientras que para isopropanol fue una mezcla de sulfuro de zinc (mayoritaria) y óxido de zinc. Desde el punto de vista de la polaridad del disolvente, se determina la solubilidad de las sales

metálicas y la reactividad de los precursores en un ambiente particular [107]. La polaridad del disolvente está relacionada con la constante dieléctrica. Entre más polar sea un disolvente tendrá una mayor constante dieléctrica. Otro aspecto a valorar, es la naturaleza del disolvente. Hay disolventes próticos y apróticos; los cuales determinan la capacidad de formar o no, puentes de hidrogeno debido a los grupos OH. Ambos disolventes (etanol e isopropanol) son polares próticos. El etanol, al tener una mayor presión de vapor, tiene una ligera ventaja durante el proceso de nebulización. No obstante, debido a la capacidad de formar puentes de hidrogeno se especula que, el etanol fomenta la formación de óxidos metálicos al depositarse como película delgada. Por otro lado, el isopropanol, por tener una presión de vapor menor, retrasa su participación durante el proceso de nebulización dándole oportunidad a los iones metálicos a reaccionar durante la pirolisis.

Un aspecto a considerar es la naturaleza de las sales precursoras. El zinc es un elemento que tiene una mayor afinidad por el azufre que por el oxígeno [108], incluso en atmosferas oxidantes, como lo es el proceso de rocío pirolítico. La fase que predomina es el ZnS para los disolventes con una presión de vapor alta. Al combinar el agua con los otros disolventes, las propiedades de la solución precursora cambian, dependiendo la mezcla de agua/disolvente se observa la formación de un óxido de zinc.

La determinación de la fase se realizó consultando la base de datos PDF-2 (2004). Las fases de sulfuro de zinc y óxido de zinc corresponden a las fichas 00-005-0492 y 01-089-0510, respectivamente. En la Tabla 4.1 se muestran las propiedades cristalográficas para ambas fases.

Tabla 4.1 Datos cristalográficos para las fases encontradas dependientes de los disolventes utilizados.

<i>Fase</i>	<i>Estructura cristalina</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Parámetros de red(Å)</i>
<i>ZnS</i>	Wurtzita	P63mc (186)	a=3.82 c=6.26
<i>ZnO</i>	Wurtzita	P63mc (186)	a=3.24 c=5.20

Las fases de ZnS y ZnO son hexagonales, no difieren en su grupo espacial; por lo que la posibilidad que un átomo de oxígeno remplace a un átomo de azufre es alta, ya que puede hacerlo de forma sustitucional sin afectar a la red. El radio iónico del azufre es muy parecido al del oxígeno; puede entonces sustituir uno con el otro sin alterar su estructura.

4.1.2 Propiedades morfológicas

De igual manera se evaluaron las propiedades morfológicas de cada una de las películas en función del disolvente utilizado. En la Fig. 4.2, se muestran las micrografías correspondientes a los análisis de microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica.

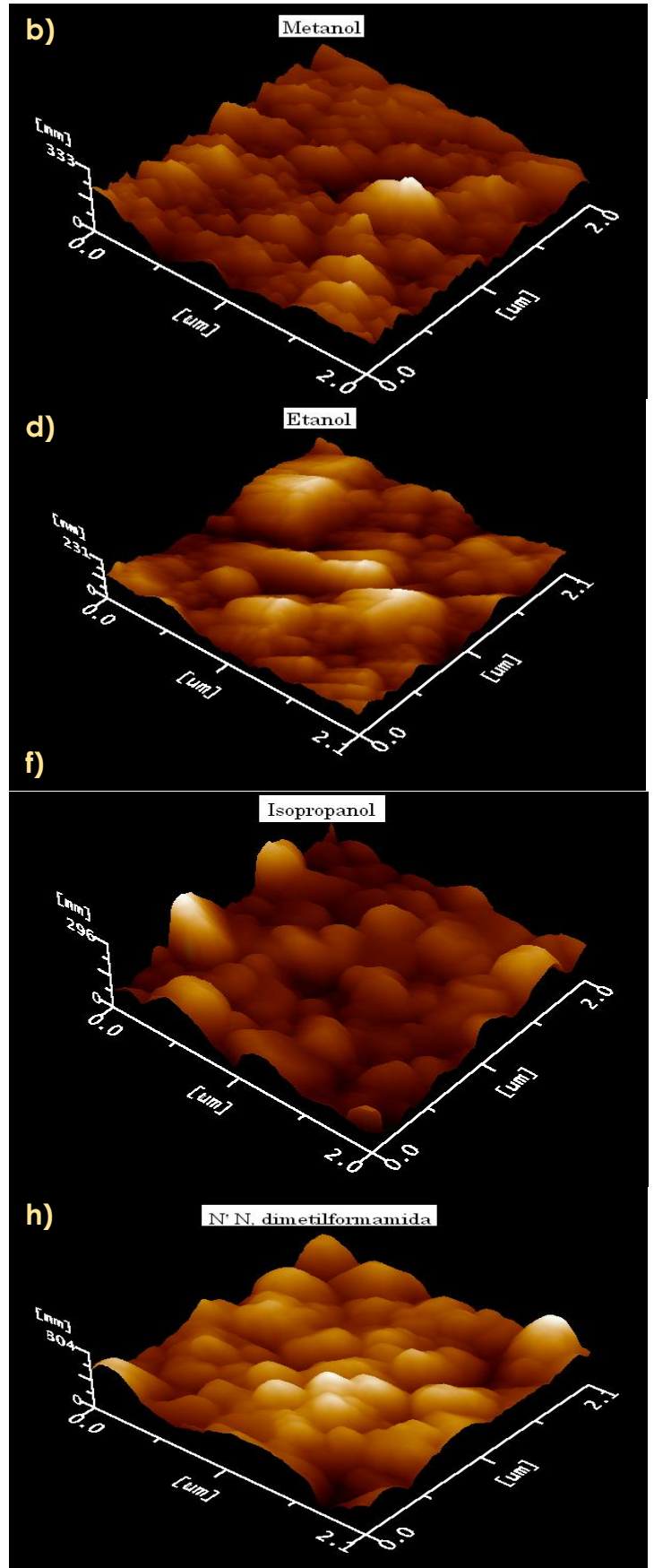
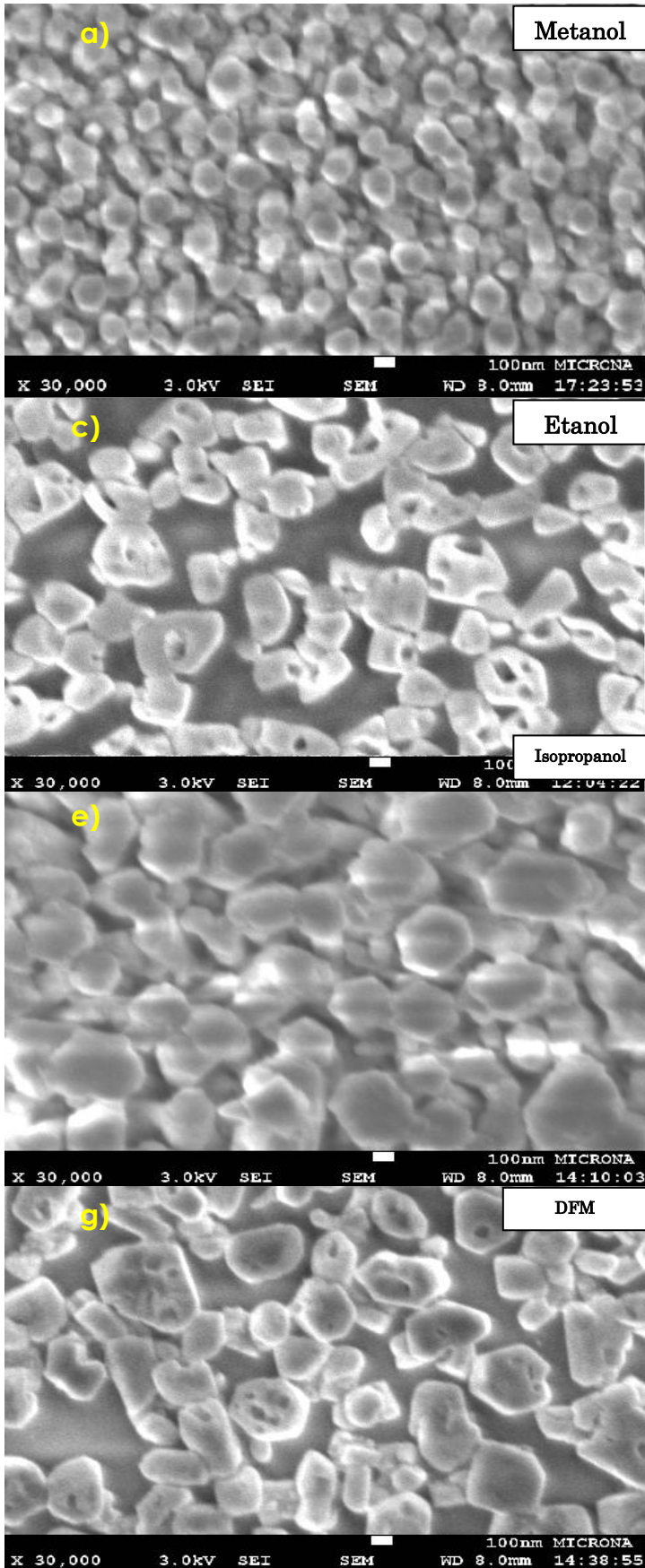


Fig. 4.2 Micrografías de las películas luminiscentes dopadas al 5 % atómico de Eu crecidas a 450 °C variando el disolvente. a y b) metanol, c y d) etanol, e y f) isopropanol y g y h) DMF.

En la Fig. 4.2 *a* y *e* se observa una microestructura hexagonal perteneciente a la fase de ZnS. Es evidente la formación de nano barras orientadas sobre el eje *c*. El tamaño de las nano barras difieren según el disolvente; con isopropanol el diámetro es aproximadamente el triple que para el metanol. Las películas son uniformes y densas a pesar de la evidente rugosidad que presentan. Para las películas delgadas con fase de ZnO se observa el crecimiento de partículas aisladas con tendencia a formar hexágonos. No obstante, es evidente la porosidad que exhiben dichas partículas. Este comportamiento se ha observado anteriormente por Messing; el disolvente y las propiedades de la solución precursora influyen en la morfología de las partículas crecidas por el método de rocío pirolítico [109].

Durante el proceso de rocío pirolítico, la solución es atomizada para crear el aerosol; las gotas formadas son sometidas a una serie de procesos: como la evaporación del solvente y condensación de las sales para formar el precipitado. Durante la condensación, la pirolisis es fundamental; ya que el disolvente que envuelve a las gotas puede quedar atrapado. Al incrementar la temperatura, la presión del disolvente ocluido en la partícula aumenta hasta el punto de romper su pared para su liberación, lo que ocasiona la formación de partículas huecas.

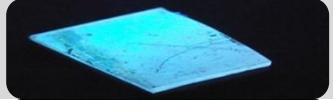



4.1.3 Propiedades luminiscentes

Después del crecimiento de las películas se evaluó su emisión, en primera instancia, con una lámpara UV utilizando una longitud de onda de excitación (λ_{ex}) de 254 nm. La concentración del dopante de Europio fue al 5% atómico con respecto al zinc para todos los casos. El color observado para las películas depositadas con metanol e isopropanol fue azul; mientras que, para las películas crecidas con etanol y DMF el color de la emisión es verde (ver Tabla 4.2).

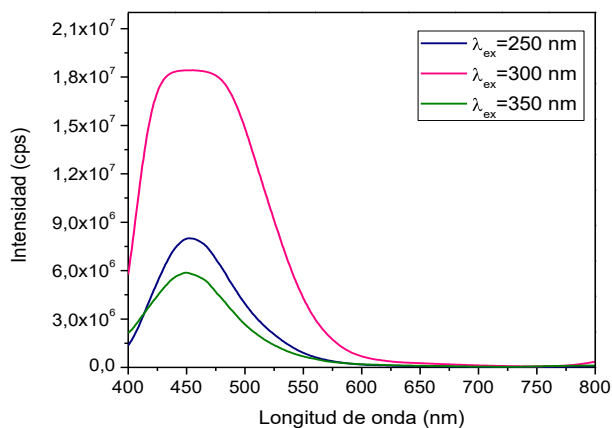
Con la finalidad de determinar la máxima longitud de onda de emisión (λ_{em-max}) se realizó un estudio a tres distintas longitudes de onda de excitación λ_{ex} : 250, 300 y 350 nm. En la Fig. 4.3 se observa la intensidad e intervalo de emisión excitando a las λ_{ex} antes mencionadas para cada película. Es evidente que la película delgada crecida con metanol presenta una emisión intensa en ~ 455 nm comparada con aquella depositada con DMF en ~ 491 nm. En la Tabla 4.2 se observa la longitud de onda de emisión (λ_{em}) correspondiente a cada λ_{ex} en función del disolvente. Cabe mencionar que el ancho de la banda de emisión es muy similar entre los espectros de fotoluminiscencia. Este comportamiento es característico del ion de Eu^{2+} [69,110–112].

Las películas que luminescen en el azul presentan una máxima intensidad al ser excitadas con 300 nm. Por el otro lado, aquellas películas con emisión en el verde al ser activadas con 350 nm, presentan el mismo comportamiento de máxima intensidad. Esto implica que su longitud de onda de máxima excitación (λ_{ex-max}) debe estar cercana a dichos valores.

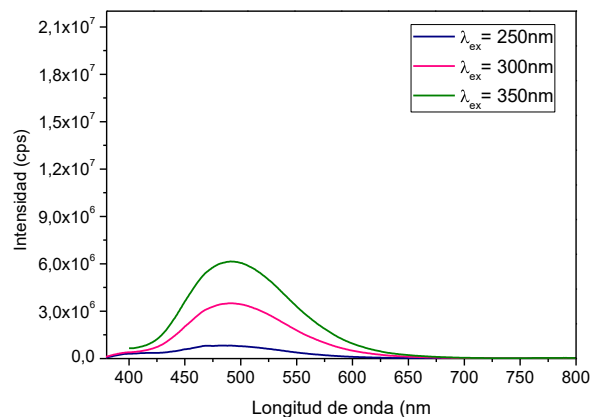
Tabla 4.2 Longitudes de onda de emisión al excitar las películas luminiscentes a tres distintas energía en función del disolvente. Dependiendo de la fase, la emisión varía en rango del azul-verde.

Disolvente Fase	Longitud de onda de excitación (nm)	Longitud de onda de emisión (nm)	Color en el visible
Metanol ZnS	250	452	
	300	455	
	350	449	
Etanol ZnO	250	482	
	300	491	
	350	491	
Isopropanol ZnS/ZnO	250	466 y 505	
	300	455 y 506	
	350	466 y 514	
DFM ZnO	250	467	
	300	491	
	350	491	

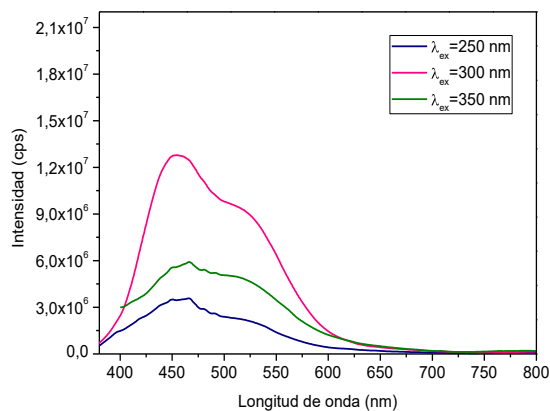
Metanol



Etanol



Isopropanol



DMF

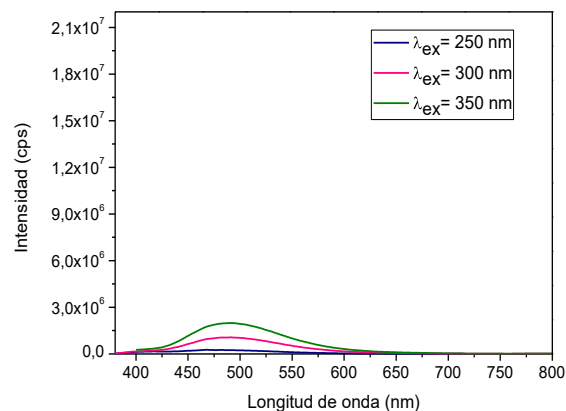


Fig. 4.3 Espectros de emisión excitando a tres distintas longitudes de onda 250, 300 y 350 nm para las películas delgadas dopadas al 5% de Eu en función del disolvente.

Para determinar la energía necesaria de activación que produzca su máxima emisión, se realizaron los espectros de excitación a la λ_{em} dónde se encontró la máxima intensidad para cada película depositada con su respectivo disolvente. Posteriormente, con esta λ_{ex-max} se realizaron mediciones pertinentes y así determinar la longitud de onda de máxima emisión. Los resultados se muestran en la Fig. 4.4; la energía mínima requerida para la activación de las películas luminiscentes depositadas con metanol e isopropanol es de 3.69 eV. Mientras que para el disolvente de etanol y DMF es de 3.33 y 3.34 eV, respectivamente. Se activaron las películas con estas energías presentando una máxima emisión en 455 nm (rango del azul) para el metanol. Por lo contrario la luminiscencia en verde persiste para las películas crecidas con etanol y DMF; la λ_{ex-max} que presentan es de 491 nm. Un caso particular es el isopropanol, en el cual es posible apreciar que es una combinación de colores entre el azul y verde. El espectro de máxima emisión lo confirma presentado dos bandas de emisión transpuestas; sin embargo, es posible apreciar el máximo de cada una de ellas. La primera se localiza en 454 nm (azul) y la otra un poco más tenue en 507 nm (verde).

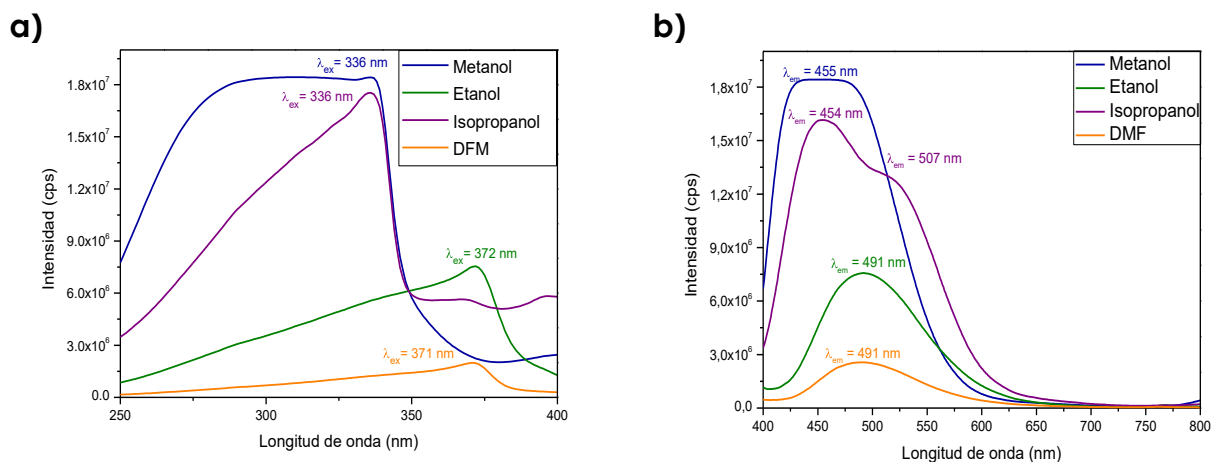


Fig. 4.4 Espectros de máxima emisión a) y excitación b) de las películas luminiscentes depositadas a 450 °C dopadas al 5 % de Eu en función del disolvente utilizado en la solución precursora.

4.1.3.1 Discusión sobre ZnO

El óxido de zinc es un material semiconductor que presenta propiedades luminiscentes en el verde debido a defectos en la red; por ello, la importancia de tomar unas cuantas líneas para discutir si el Eu es el ion causante de la emisión en el verde que presentan las películas delgadas crecidas con los disolventes de etanol y DMF.

Se ha utilizado el ZnO:Tr (Tr = ion de tierra rara) para crear materiales luminiscentes. El europio sí se llegase a incorporar lo hace en forma de Eu_2O_3 o EuOCl como centro luminiscente, que tiene una emisión en el rojo [113,114].

Para este caso la transferencia de carga ocurre desde la matriz de óxido de zinc al centro emisor del compuesto de Eu [115]. Esto ocurre, principalmente, por la baja solubilidad de iones de Eu en la matriz de óxido de zinc debido a los defectos intrínsecos del material. Por otra parte, la influencia de hidróxidos presentes en la matriz provenientes del compuesto precursor, puede extinguir o retardar la emisión en rojo del ion Eu^{3+} , en caso de que llegase a incorporar en la red [114]. Esta podría ser una posibilidad del porqué no se observa una emisión en rojo al dopar con iones de Eu^{3+} ; ya que para la preparación de la solución precursora se utilizó una mezcla de disolvente/agua.

El material de ZnO presenta dos tipos de emisiones características del material. La primera de ellas en el UV por ser un semiconductor de brecha amplia y directa [116]; por ende, la emisión por excitones da hincapié al origen de dicha emisión [117,118]. Por otra parte, la emisión típica del ZnO es en el rango 400-600 del espectro (verde) causado por diversos niveles no profundos que se producen debido a los defectos intrínsecos del material [113]. En la Tabla 4.3 se muestra los tipos de defectos que se pueden encontrar en la matriz de ZnO y la posición que se encuentran dentro de la brecha prohibida.

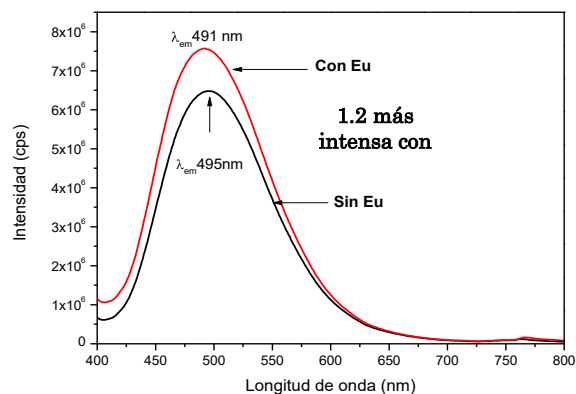
Tabla 4.3 Defectos intrínsecos de ZnO y posición dentro de la brecha prohibida [116].

Defectos en la red	Localización
Vacancias de oxígeno ($\text{Vo}^0 \text{Vo}^+ \text{Vo}^{++}$)	Por debajo de la banda de conducción en el siguiente orden: $\text{Vo}^0 > \text{Vo}^+ > \text{Vo}^{++}$
Vacancias de zinc	0.3 eV por encima de la banda de valencia
Oxígeno intersticial	0.4 eV por encima de la banda de valencia
Zinc intersticial	0.5 eV por debajo de la banda de conducción.

La emisión en el verde se origina debido a vacancias de oxígeno, zinc intersticial y estados superficiales de pares donador-aceptor [119–121]. Una manera de determinar sí la emisión en verde que presentan las películas crecidas con etanol y DMF provienen de los defectos intrínsecos de la matriz, específicamente de vacancias de oxígeno; ya que estas tienen propiedades paramagnéticas [120].

Para determinar la posible incorporación de Eu en la matriz se realizaron mediciones de fluorimetría a una capa delgada de ZnO sin Eu. Dicho comparativo se realizó para las películas depositadas con etanol y DMF. Se muestran los espectros de fotoluminiscencia en la *Fig. 4.5*.

ZnO (etanol)



ZnO (DMF)

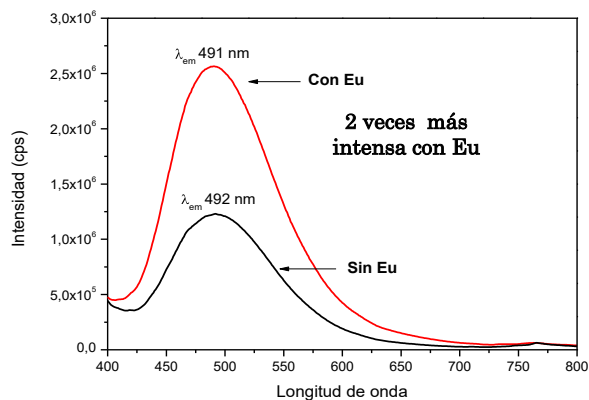


Fig. 4.5 Espectros de emisión comparativos de las películas delgadas depositadas con etanol y DMF al doparlas con 5 % atómico de Eu (línea roja) y sin dopaje (línea negra).

Como se puede observar no persiste un cambio significativo en cuanto a la longitud de onda de emisión. Por otro lado, la intensidad de ésta depende fuertemente de las propiedades ópticas del material; es por ello que el espesor de la película delgada se ve correlacionado con la intensidad de la emisión [122,123]. Para las películas con el 5 % Eu los espesores fueron de 245 nm y 602 nm para aquellas crecidas con etanol y DMF, respectivamente. Al no dopar las películas y mantener las mismas condiciones de depósito, los espesores variaron; siendo estos de 203 nm (etanol) y 379 nm (DMF). Esto explica por qué para el caso del etanol la intensidad de la capa delgada con Eu es 1.2 mayor que aquella sin dopaje. Lo mismo ocurre para la película depositada con DMF; la capa con dopante es el doble de intensa que sin incorporar europio.

El tamaño de la partícula tiene influencia en la posición del pico máximo de emisión, si este disminuye hay un corrimiento hacia mayores energías (confinamiento de la partícula) [124,125]. Se determinó el tamaño del cristal mediante la ecuación de Scherrer [126] (Ec. 4.1) para las películas luminiscentes de ZnO crecidas con etanol y DMF en función del dopante.

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos\theta_B} \quad \text{Ec 4.1}$$

dónde λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes (λ para el cobre de 0.15404 nm), B es el ancho a media altura del pico difractado y θ_B es el ángulo de Bragg.

En la Fig. 4.6 se muestra el ajuste gaussiano al pico del plano (002) de los difractogramas de la Fig. 4.1 (c) y (d) correspondientes a las películas de ZnO con dopaje de Eu. Sin embargo, para poder observar si éste corrimiento se le adjudica a una disminución en el tamaño de la partícula se determinó su tamaño a aquellas capas delgadas sin dopante. En Fig. 4.7 se muestra el ajuste gaussiano para dichas películas.

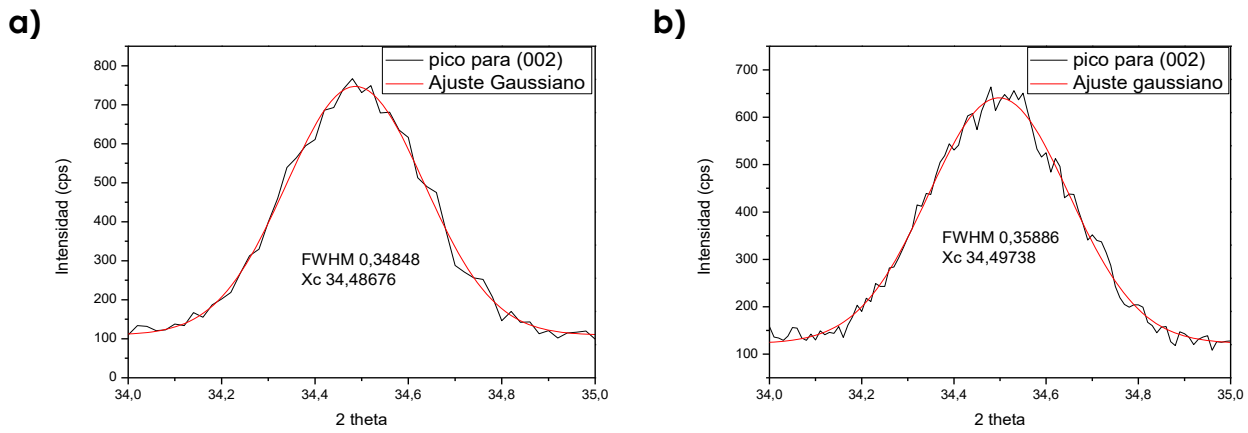


Fig. 4.6 Ajuste gaussiano para el pico del plano (002) del patrón de difracción de las películas delgadas de ZnO depositadas con a) etanol b) DFM dopadas al 5% atómico.

A partir de los datos obtenidos del ajuste gaussiano se encontró que el tamaño del cristal disminuye para el caso de DFM hasta 2.6 nm (corrimiento de 1 nm). No obstante, para el etanol, al dopar la película con europio el tamaño de la partícula incrementa por 1.5 nm. Este resultado afirma que la luminiscencia de las películas crecidas con etanol y DFM se debe a los defectos intrínsecos del ZnO.

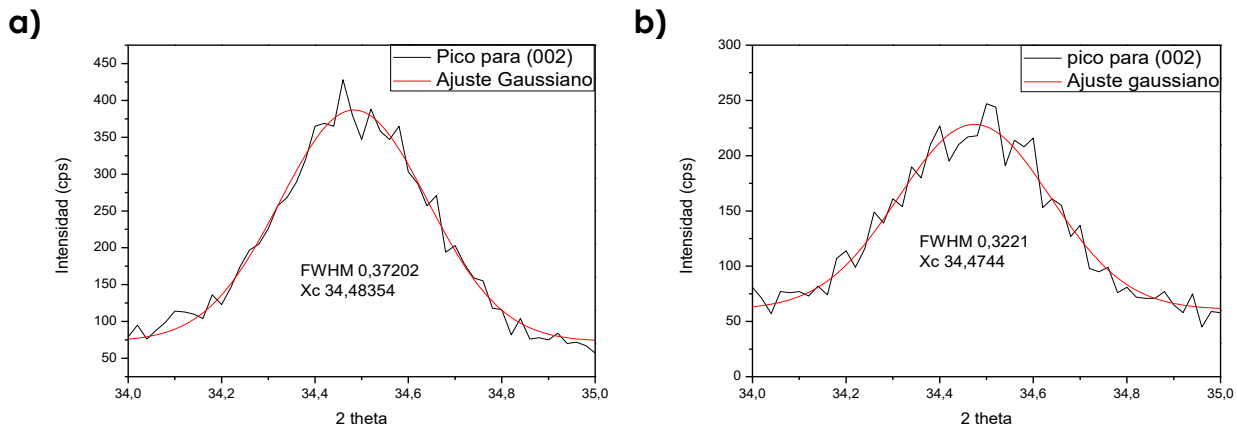


Fig. 4.7 Ajuste gaussiano para el pico del plano (002) del patrón de difracción de las películas delgadas de ZnO depositadas con a) etanol b) DFM sin dopaje.

4.2 Películas luminiscentes de ZnS activadas con Eu^{2+}

En el apartado anterior, se determinó la fase de la matriz que alojará las impurezas de europio en función del disolvente empleado para el crecimiento de las capas delgadas. Se concluyó que para las películas crecidas con etanol y DFM la fase corresponde al ZnO. La emisión en el verde se debe a los defectos intrínsecos del material. No obstante, para la película crecida con metanol, se determinó que la fase es ZnS; la emisión se localiza en el rango del azul. En este apartado se abordará la caracterización de dicha película luminiscente.

En primera instancia, se crecieron películas delgadas de ZnS sin dopante para determinar posibles cambios estructurales y morfológicos. Se evaluaron las propiedades ópticas incluyendo la fotoluminiscencia. A partir de ahora se le designa el nombre de “ZnS” a aquellas películas crecidas con metanol sin la incorporación de Eu; al igual que “películas luminiscentes” a las películas de ZnS:Eu²⁺ depositadas con metanol y dopadas al 5% atómico de Eu.

4.2.1 Propiedades cristalográficas

En la Fig. 4.8 se muestran los difractogramas correspondientes a las películas de ZnS y ZnS:Eu²⁺. Ambas películas presentan la fase cristalina Wurtzita 2H del sulfuro de zinc. Para la película sin dopante se observa la difracción del pico en $2\theta = 34.36^\circ$ correspondiente al plano (002) de la fase de ZnO. Al incorporar Eu este pico no difracta, siendo únicamente la fase de ZnS que se encuentra presente.

La estructura de sulfuro de zinc puede encontrarse en dos tipos: blenda o wurtzita (ver antecedentes sección II). Al ser dos sistemas cristalinos distintos, habrá ciertos picos que difractan característicos de cada sistema. La ZnS-wurtzita tiene dos picos bien definidos localizados en $2\theta \approx 28.5^\circ$ para el plano (002) y 51.7° pertenece al plano (103).

Los datos cristalográficos se muestran en la Tabla 4.4. La película de ZnS y la película luminiscente tienen el mismo grupo espacial de P6₃mc (186). Los parámetros de red fueron calculados a partir de los datos obtenidos de los difractogramas arrojados. Utilizando la ley de Bragg (Ec. 2.4) se determinaron las distancias interplanares correspondientes al ángulo de difracción θ . De igual forma, esto se corroboró con la base de datos del programa DIFRAC PLUS.

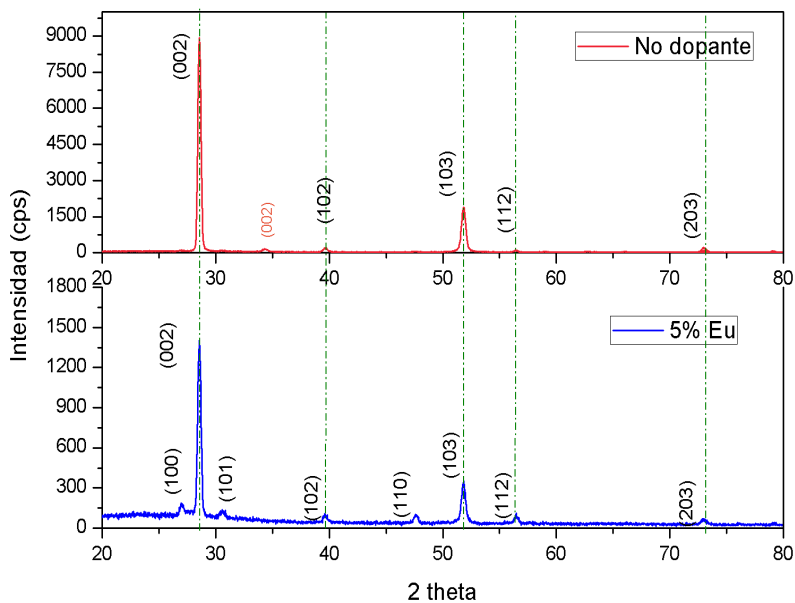


Fig. 4.8 Difractogramas que muestran un cambio en la red cristalina al incorporar iones de Eu²⁺. Ambas fases son hexagonal Wurtzita.

Una vez identificada la distancia interplanar correspondiente a los picos difractados, se utiliza la relación de distancia interplanar-índices de Miller para el sistema hexagonal (Ec. 4.2) [127] para encontrar los parámetros de red “a” y “c”. El parámetro de red “a” se determinó a partir del pico (002) y “c” del plano (103). Los resultados se localizan en la Tabla 4.4.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ec 4.2}$$

Al incorporar Eu^{2+} hay un aumento en el parámetro de red “c” de 0.015 Å. La intensidad de los picos de difracción, característicos del sistema hexagonal, decrecen al incorporar los átomos de Eu en la red. Esto indica que hay una pérdida de cristalinidad debido a la distorsión que sufre la red por la gran diferencia de radios entre los iones de Eu^{2+} (0.109 nm) y Zn^{2+} (0.074 nm) [23,128]. Los resultados arrojados por los difractogramas indican la posible incorporación de iones de Eu^{2+} en la red. No obstante, la diferencia entre los radios iónicos Zn^{2+} y Eu^{2+} supera el 45% de diferencia. De acuerdo a la reglas de Goldschmidt, en sólidos iónicos, se sustituye un catión de la red original por otro, siempre y cuando el tamaño entre los cationes varía dentro del 15% en diferencia. Sí el rango del tamaño de los cationes varía dentro de 15-30%, la sustitución de los iones de Zn^{2+} por Eu^{2+} es limitada. Al superar este valor, la sustitución es casi nula [129]. Esto no indica que no hay Eu^{2+} incorporado en la red, sino que es muy poca la cantidad que logra entrar en esta. Una posibilidad es que el Eu^{2+} se aloje superficialmente periódicamente como centros emisores. El crecimiento ocurre como tal que la nucleación de Zn-S forme la estructura cristalina hexagonal y el ion de Eu^{2+} se aloje cerca de los defectos de la red quedando químicamente estable.

Swiatek y *et al.* hace referencia a trabajos previos de ZnS:Eu como centros emisores en capas luminiscentes dentro de un dispositivo optoelectrónico. La concentración de tierras raras dentro de dichas capas activas está en el rango de 0.1 y 1.0 mol %. Esta cantidad es mínima, pero la estructura policristalina que presentan la capa fósforo juega un papel importante, ya que dichas impurezas pueden alojarse en la frontera de grano. Mediante mediciones de resonancia paramagnética nuclear (EPR) Swiatek determinó que el Eu^{2+} se encuentra aislado (no hay formación de cúmulos) sustituyendo al zinc dentro de una estructura hexagonal (2H) [130]. Esto se acopla a los resultados obtenidos.

Tabla 4.4 Datos cristalográficos para la película de ZnS y ZnS:Eu²⁺

Muestra	Fase	Estructura cristalina	Grupo espacial	Parámetros de red (Å)
ZnS	ZnS	Wurtzita	P63mc (186)	a= 3.862 c=6.225
ZnS:Eu ²⁺	ZnS	Wurtzita	P63mc (186)	a=3.830 c= 6.240

Se determinó el tamaño del cristal mediante Scherrer (Ec. 4.1) utilizando el pico (002) de ambas películas de ZnS sin dopante y con la incorporación de Eu^{2+} . El ajuste gaussiano correspondiente a cada capa delgada se muestra en la Fig. 4.9. Para la película de ZnS el tamaño del cristal es 24.84 nm; mientras que para el caso de la película luminiscente es de 24.05 nm. La reducción del cristalito es de 0.79 nm al incorporar Eu [128].

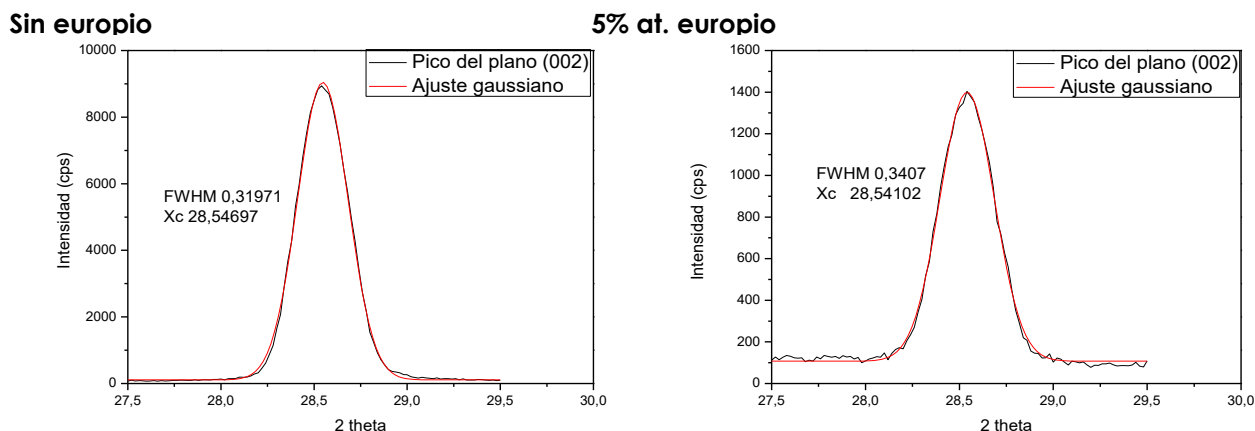


Fig. 4.9 Ajuste gaussiano para el pico del plano (002) del patrón de difracción de las películas delgadas de ZnS y ZnS:Eu.

4.2.2 Propiedades morfológicas

Mediante microscopia electrónica de barrido de emisión de campo se observó el crecimiento policristalino de nano barras hexagonales de las películas de ZnS y ZnS:Eu²⁺ tal como se observa en las Fig. 4.10 y Fig. 4.11, respectivamente. Las barras están orientadas sobre el eje z perpendiculares al sustrato. Esto confirma los resultados antes vistos de difracción de Rx, ya que las películas presentan un crecimiento preferencial sobre plano (002). De igual forma para tener un perfil de la rugosidad y topografía de las muestras se le realizaron mediciones por microscopía de fuerza atómica en la Fig. 4.12 se detalla los perfiles correspondientes; es evidente que las películas son rugosas y están conformadas por partículas aún más pequeñas (agregados).

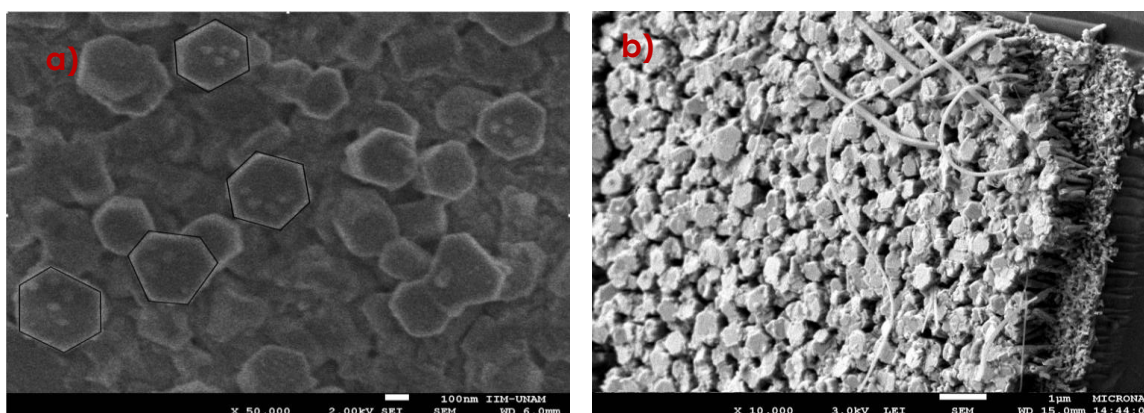


Fig. 4.10 Micrografías para las películas de ZnS a) vista superficial b) vista transversal a una rotación de 188.4° y 6.1° de inclinación.

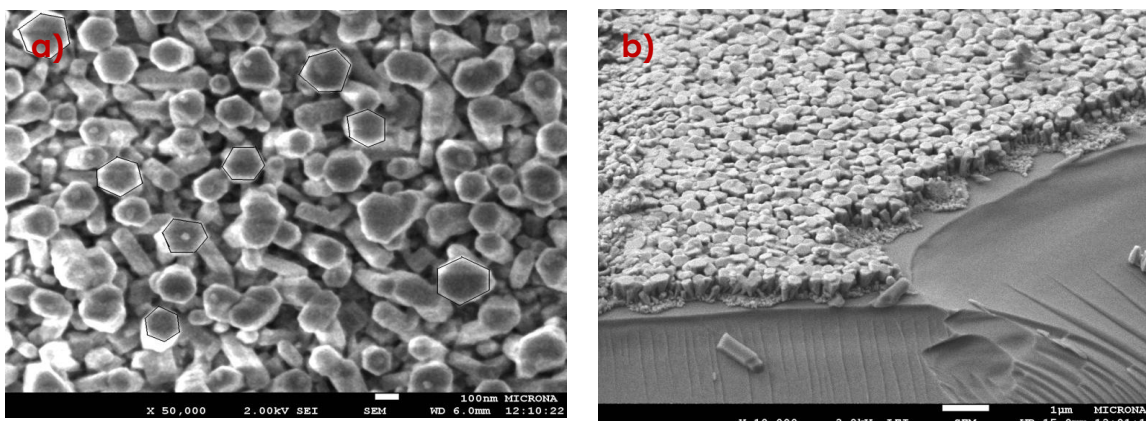


Fig. 4.11 Micrografías para las películas de ZnS:Eu²⁺ a) vista superficial b) vista transversal a una rotación de 94.6° y 8° de inclinación.

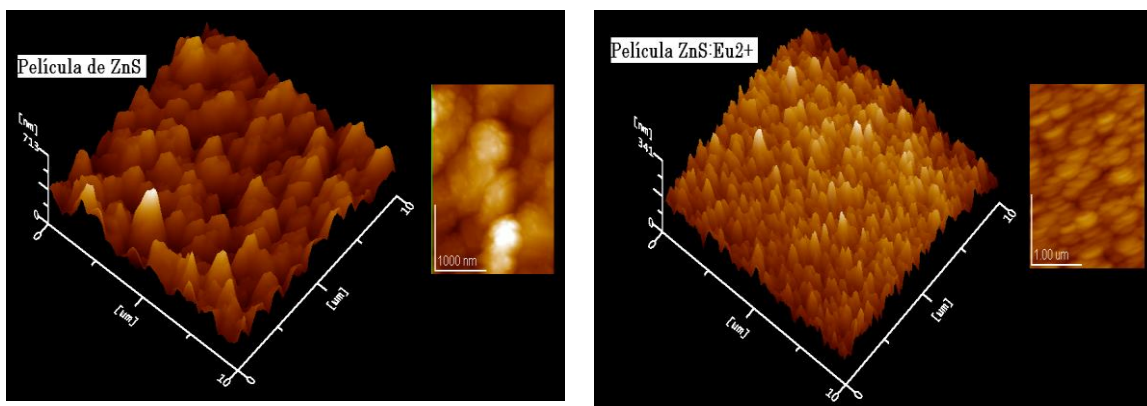


Fig. 4.12 Micrografías de AFM para las películas de ZnS y ZnS:Eu²⁺. Ambas se muestran en vista 3D y vista 2D.

4.2.3 Composición química

Se evaluó la composición química de las películas de ZnS y ZnS:Eu²⁺ por la técnica de fluorescencia de rayos x por energía dispersiva (EDS). El espectro de la matriz de sulfuro de zinc se detalla en la Fig 4.13 cabe mencionar que mediante el software del equipo se le resta la contribución del sustrato tipo sodíco-cálcico. Los porcentajes atómicos se localizan en la Tabla 4.5.

Se observa que para la película de ZnS hay un 20% atómico de oxígeno. Lo cual explica la presencia de una segunda fase (ZnO), tal como lo describe difracción de rayos X. En el caso de la película luminiscente hay un 9.0% de oxígeno remanente; este oxígeno proviene del agua utilizada en el proceso de rocío pirolítico. No obstante, no es suficiente para formar una segunda fase por lo que se observa en DRx. Los átomos de oxígeno pueden sustituir al azufre en la red; como tal se percata una disminución en el porcentaje de azufre. Por medio de la técnica de EDS no es posible detectar la presencia de europio, a pesar que se dopa a un 5 % atómico con respecto al zinc. Ahora bien, este 5% atómico es en solución; ya en película delgada depende mucho de la técnica de depósito.

Por rocío pirolítico ultrasónico este fenómeno es típico [131]. Se ha visto que solo el 20% de la cantidad esperada es la que se llega a depositarse en la película delgada. Es decir, la película de ZnS:Eu^{2+} puede tener a lo máximo un 1% atómico de europio (depende de las condiciones de depósito). Esta cantidad se encuentra justo en el límite de detección del equipo de medición para EDS. Es por ello, que no se detecta el europio. Lo que afirma que la cantidad depositada debe ser muy poca.

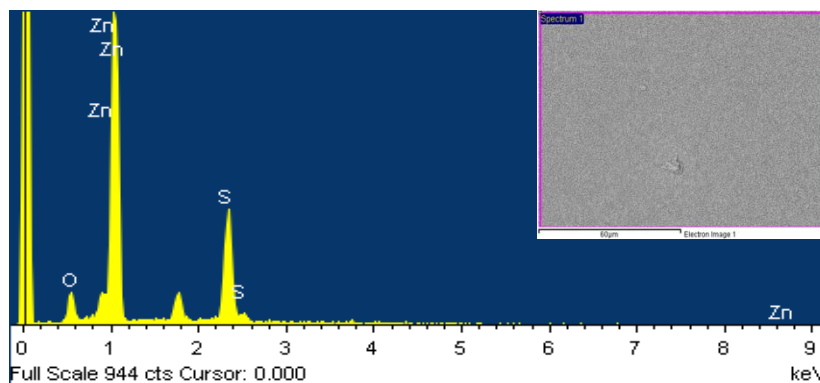


Fig. 4.13 Espectro de fluorescencia de rayos X para la película de ZnS . La micrografía inscrita describe la zona de medición.

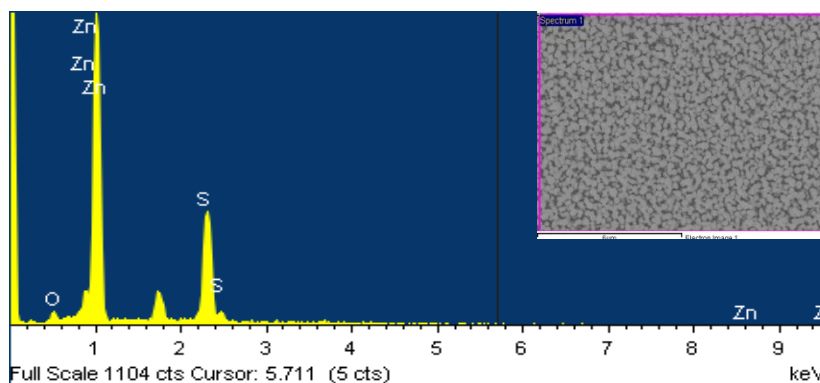


Fig. 4.14 Espectro de fluorescencia de rayos X para la película de ZnS:Eu^{2+} . La micrografía inscrita describe la zona de medición.

Tabla 4.5 Porcentajes atómicos de las películas delgadas de ZnS y ZnS:Eu^{2+} calculados por la técnica de EDS.

Muestra	% atómico de los elementos			
	Zn	S	O	Eu
ZnS	44.3	36.0	19.7	0
ZnS:Eu^{2+}	48.4	42.6	9.0	0

Tomando en cuenta los valores de los porcentajes atómicos se observa que la película luminiscente tiene ligeramente mayor concentración de zinc que de azufre, pero el oxígeno reemplaza a dicho azufre en la red tomando la posición en la red cristalina.

4.2.4 Propiedades ópticas

4.2.4.1 Cálculo de brecha prohibida

El cálculo de la brecha prohibida se realizó por medio de espectroscopia Uv-Vis. Para ello fue necesario llevar a cabo mediciones de reflectancia especular utilizando un arreglo de fibras ópticas acopladas al equipo. Mediante el software del equipo, los espectros de reflectancia fueron transformados a absorbancia. En primera instancia, se realizó una medición al material referencia para contrarrestar toda aquella aportación posible del arreglo de fibras ópticas y portamuestras. La línea base se realizó tomando en consideración la contribución del vidrio en el cual está soportada la película delgada para así evitar traslape de bandas de absorción entre las especies a medir y el propio vidrio. Posteriormente, se realizó la medición correspondiente a película de ZnS. Los espectros de absorción para ambas capas se muestran en la Fig. 4.15. Para poder observar las bandas atribuidas al ion de Eu^{2+} se le realizó la medición a la capa delgada dopada con el 5% de Eu, ya que esta exhibe una mayor eficiencia de emisión. De esta forma se comparan las bandas de absorción atribuidas tanto al material huésped y aquellas para el ion de Eu^{2+} .

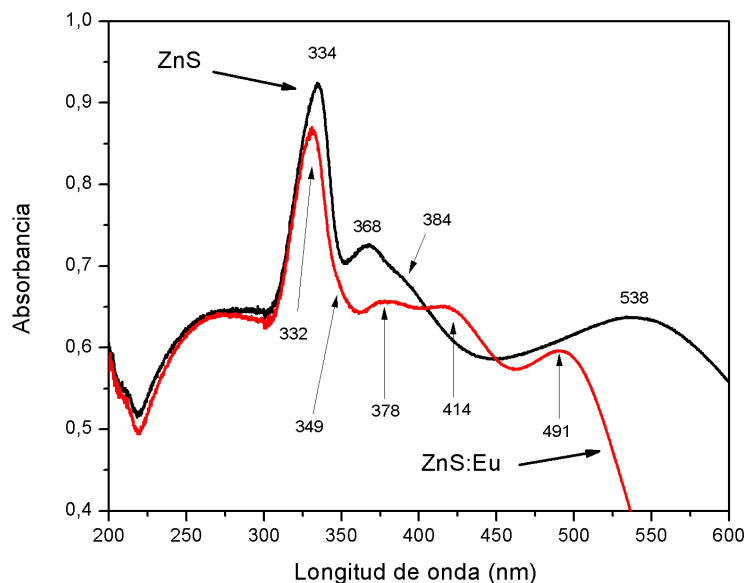


Fig. 4.15 Espectros de absorción para las películas delgadas de ZnS (negra) y ZnS:Eu (roja).

Suponiendo que las bandas de absorción proveen la mayor cantidad de estados localizados atribuidos a las especies del material, se calcula la brecha prohibida a partir del pico de absorción del ZnS, tal como lo muestra el trabajo realizado por Cheng [23]. Los valores fueron tomados directamente del espectro

de absorción. Siendo el valor de la brecha prohibida del ZnS puro (sin dopar) y de ZnS:Eu de 3.71 y 3.73 eV, respectivamente. Estos picos son los más intensos en el espectro de absorción, situados alrededor de 330 nm. El ensanchamiento de la brecha prohibida se puede deber a la creación de niveles cerca de la banda de conducción debido a la incorporación del europio (semiconductor degenerado). El nivel de fermi se mueve dentro de la banda de conducción, siendo que los estados más bajos de la banda de conducción estén llenos; por ende el nivel se mueve por encima de dichos niveles. A dicho efecto se le conoce como Burstein-Moss [132].

El espectro de absorción del ion Eu^{2+} consisten de dos bandas anchas que se encuentran alrededor de 250 como una banda ancha y un triplete amplio entre 300-450 nm para cristales de halogenuros alcalinos [133,134]. Sin embargo, los resultados aquí expuestos, no muestran dicho comportamiento. Principalmente, por la contribución de la matriz de ZnS; ésta superpone toda aquella información que pudo arrojar el espectro de absorción correspondiente a la película de ZnS:Eu [Fig. 4.16 (a)].

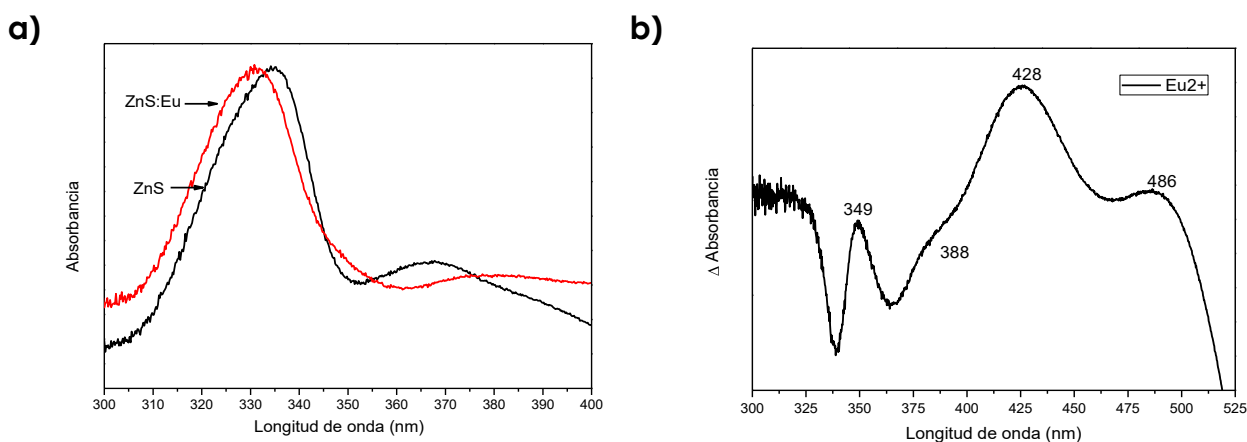


Fig. 4.16 (a) Acercamiento del espectro de absorción de las películas ZnS y ZnS:Eu entre 300 – 400 nm. (b) Espectro de absorción resultante al sustraer la contribución del ZnS al ZnS:Eu.

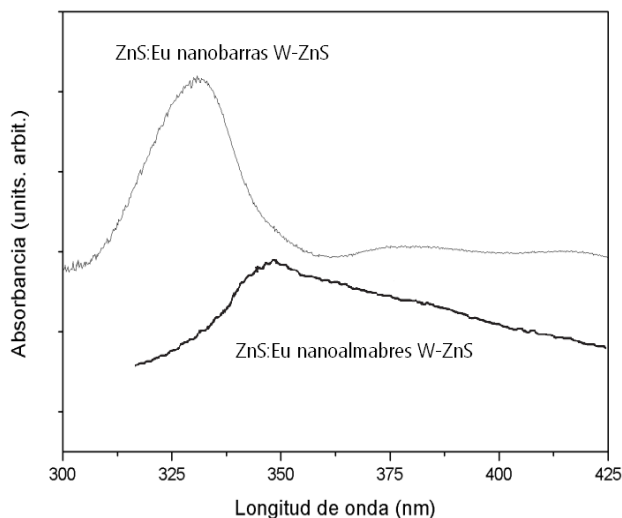


Fig. 4.17 Espectro de absorción comparativo del ZnS:Eu entre dos nanoestructuras de la fase wurtzita.

De la Fig. 4.16 (a), se observa un ligero ensanchamiento de la banda de ZnS; por lo que, cualquier posible información del ion Eu^{2+} que se encuentre inmiscuido dentro de la misma es complicado detectarlo. Para ello, se decidió contrarrestar toda aquella información atribuida al ZnS. La resta se observa en el espectro de la Fig. 4.16 (b). En éste aparecen cuatro bandas. La banda en 349 nm se le adjudica a la protuberancia observada en el espectro de la banda de ZnS:Eu; es decir, se le puede atribuir al europio. El pico en 486 nm se le asigna a fenómenos de interferencia durante la medición.

Extrapolando los resultados obtenidos en esta investigación y comparando con la publicación de Cheng [23], el sulfuro de zinc en fase wurtzita con una estructura de nanoalambres, el pico de máxima absorción se encuentra alrededor de 350 nm. El cual concuerda con el espectro resultante de la resta del ZnS a la película de ZnS:Eu [Fig. 4.16 (b)]. No obstante, de la investigación de Cheng, se observa la aparición de nuevas bandas traslapadas que se manifiestan en una sola de forma continúa. Por lo que el ion de europio provoca dicho comportamiento.

4.2.4.2 Diagrama de niveles de energía

En la Fig. 4.18 se observa dos estados profundos debido a impurezas intrínsecas de la matriz de ZnS. En investigaciones anteriores [135–137] se describe la generación de niveles energéticos del ZnS debido a defectos puntuales en la red como vacancias de azufre, ya que crean niveles localizados cerca de la banda de conducción actuando como trampas de electrones; para que posteriormente estos decaigan con energías alrededor de 430 nm (emiten en azul). Acoplando los resultados de dichas investigaciones a este trabajo, el nivel localizado en 0.76 eV por debajo de la banda de conducción se le adjudica a vacancias de azufre intrínsecas de la red. Al igual el nivel a 0.34 eV por debajo de la banda de conducción es referido a zinc intersticial, ya que estos se localizan aún más cerca de la banda de conducción. Al comparar con el espectro de absorción la banda localizada en 367.8 nm es la energía necesaria para que un electrón caiga en una vacancia de zinc. Este electrón al regresar a la banda de valencia decae en ultravioleta.

Al dopar con Eu se crea un nivel con energía de absorción de 3.57 eV, extrapolando esto al diagrama de niveles energéticos de la Fig. 4.18 se deduce que 0.45 eV por debajo de la banda de conducción se localiza un nivel superficial donador adjudicado al ion de Eu^{2+} . Esto es congruente con el trabajo reportado de Cheng [23]. En su investigación describe que el Eu^{2+} al introducirse al W-ZnS (sulfuro de zinc en fase wurtzita) se crea un nivel aceptor (trampas de huecos) en 0.44 eV por encima de la banda de valencia. Para dar cabida a la posibilidad de transiciones electrón-hueco y ajustando los resultados de luminiscencia, el nivel superficial aceptor del Eu^{2+} se localiza 0.56 eV por encima de la banda de valencia. La energía del fotón emitido es de 2.72 eV (455 nm). En la sección siguiente se analizará el diagrama de niveles más a fondo a la par con el análisis de fotoluminiscencia.

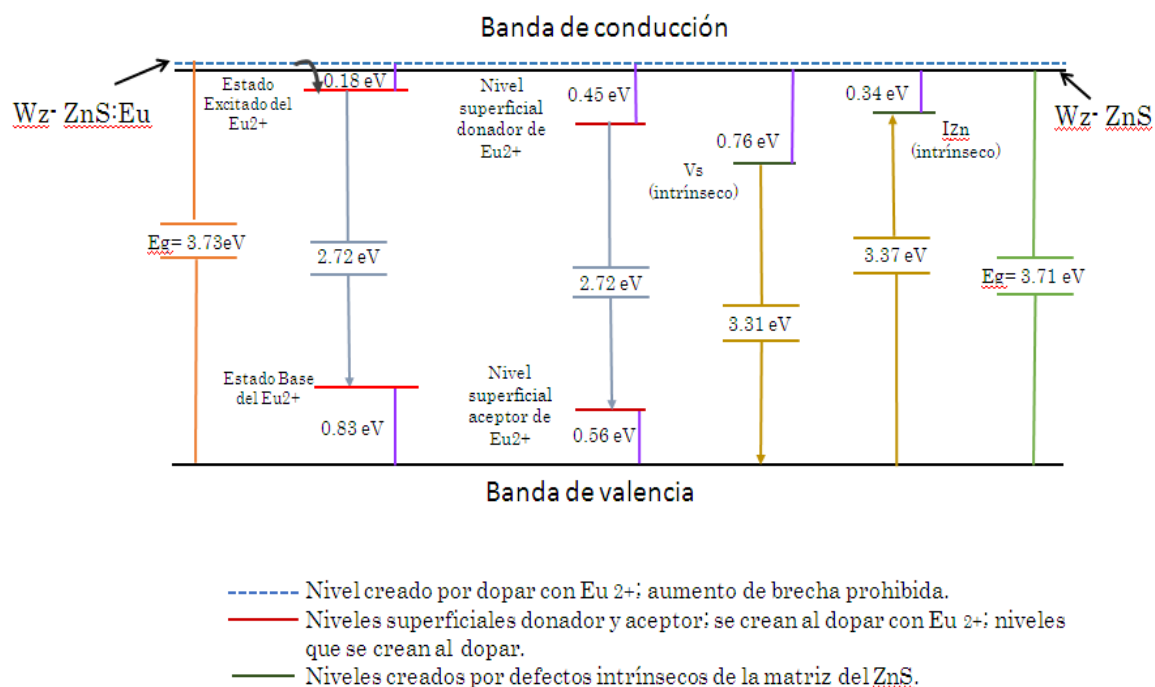


Fig. 4.18 Diagrama de niveles energéticos propuestos para el ion de Eu^{2+} como centro emisor y posición de los defectos intrínsecos de la matriz de ZnS.

4.2.4.3 Fotoluminiscencia

A partir de los resultados observados en la sección 4.2.1 de este capítulo, se observó que al excitar con λ_{ex} 300 nm la intensidad de la emisión es mayor respecto a los resultados obtenidos al excitar con λ_{ex} 250 nm y 350 nm. Lo que indica que energía de excitación para poder activar a los centros emisores debe estar en el orden de los 300 nm.

Se consideraron los resultados arrojados por absorbancia, dónde la energía necesaria para que un electrón llegue al estado excitado del ion de Eu^{2+} desde la banda de valencia es de es 3.55 eV. Para esto, se realizó un espectro de emisión excitando con dicha energía. Como se observa en la Fig. 4.19 (a), el espectro de emisión es muy parecido a aquel obtenido al excitar con 350 nm. Esto indica la posibilidad que la absorción se lleve a cabo desde la banda de valencia al primer estado excitado del ion de Eu^{2+} . No obstante, el mecanismo de absorción se considera ser tipo banda-banda ya que a partir de los datos arrojados por el espectro de emisión de la Fig. 4.19 (a) se realizó un espectro de excitación utilizando una longitud de onda de 452 nm, siendo la longitud de onda de excitación de 332 nm [Fig. 4.19 (b)] correspondiente a la energía necesaria para excitar los estados localizados en borde de la banda de conducción de la matriz de ZnS. La banda del espectro de excitación es ancha, lo que indica el rango de respuesta del electrón después de ser expuesto a 452 nm. El rango abarca desde longitudes menores a 240 nm hasta 360 nm.

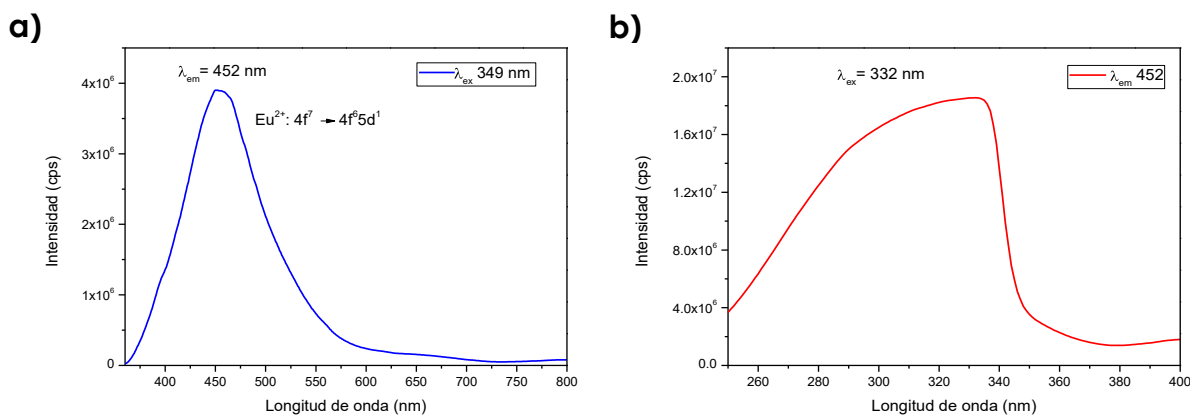


Fig. 4.19 (a) Espectro de emisión excitando con una longitud de onda de 349 nm, energía necesaria para mandar un electrón desde la banda de valencia hacia el primer estado excitado del europio. (b) Espectro de excitación arrojado con una longitud de onda de emisión de 452 nm.

Para el caso del nivel donador creado a 0.45 eV por debajo de la banda de conducción, la probabilidad de que el electrón llegue a dicho nivel desde la banda de valencia es casi nulo. Tal como se aprecia en la intensidad del espectro de excitación [Fig. 4.19(b)].

La energía necesaria para activar a los iones de Eu^{2+} es aquella de la brecha prohibida del ZnS. El electrón cae en los niveles cercanos a la banda de conducción para posteriormente relajarse en el estado excitado del ion de Eu^{2+} y/o del nivel superficial donador y así decaer en su estado basal y el nivel superficial aceptor, respectivamente, con una energía de 2.72 eV. Las transiciones posibles se muestran en la Fig. 4.18.

La configuración para el primer estado excitado del ion de Eu^{2+} requiere de la excitación de un electrón del nivel 4f a la orbital 5d. Esta transición es un cuanto distinta a aquellas transiciones inter-banda $4f^n$ características de las tierras raras. Su energía depende fuertemente de la covalencia de la red; esto conlleva a la formación de bandas anchas en los espectros de emisión y excitación debido al fuerte acoplamiento electrón-fonón del electrón de la capa 5y los capa P de los aniones. Este comportamiento es el mismo que se observa para los metales de transición [138]. La configuración energética del estado basal del ion de Eu^{2+} es $4f^7$ ($^8S_{7/2}$), y el estado excitado corresponde a $4f^6 5d^1$. El desdoblamiento de los niveles energéticos depende fuertemente de la interacción del campo cristalino. Dorenbos analizó el comportamiento del ion Eu^{2+} dentro de 300 compuestos inorgánicos y sus respectivas propiedades espectroscópicas; dónde corrobora que la interacción electrón-fonón es la que rige las propiedades fotoluminiscentes del sistema [17]. La configuración “d” es “permitida” a desdoblar los niveles dependiendo de la simetría que rodea al Eu^{2+} y la posición entonces del nivel excitado depende del efecto Nefelauxético (Nephelauxetic effect).

Sí el ion de Eu^{2+} reemplaza al Zn^{2+} en la red de ZnS, la geometría a acoplarse es tetraédrica por la hibridación sp^3 del ZnS. El ion de Eu^{2+} suele coordinarse octaédricamente, el desdoblamiento del estado excitado del ion de Eu^{2+} ($4f^6 5d^1$) se dividen en dos estados niveles energéticos (ver Fig. 4.20) según

lo reporta Chaney en su trabajo de investigación doctoral. El estado de menor energía se triplemente degenerado conteniendo los orbitales d_{xy} , d_{zx} , d_{yz} , estos se denotas como t_{2g} . El nivel superior llamado e_g se degenera doblemente y consiste de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_z^2 . La separación del campo cristalino es de $10Dq$. Para el caso de un sistema tetraédrico esta separación entre los niveles se reduce [139].

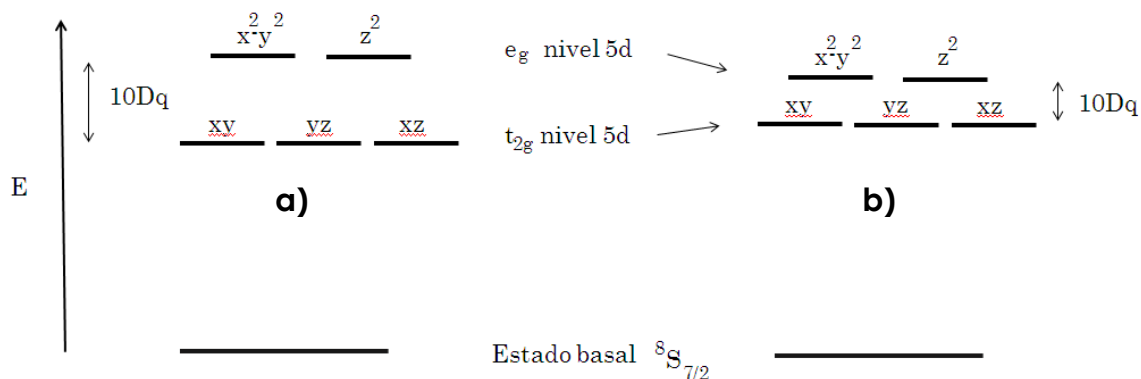


Fig. 4.20 Desdoblamiento del nivel excitado del Eu^{2+} en un campo ligando (a) octaédrico (b) tetraédrico.

4.2.4.4 Comparativo entre la matriz de ZnS y el centro emisor de Eu^{2+}

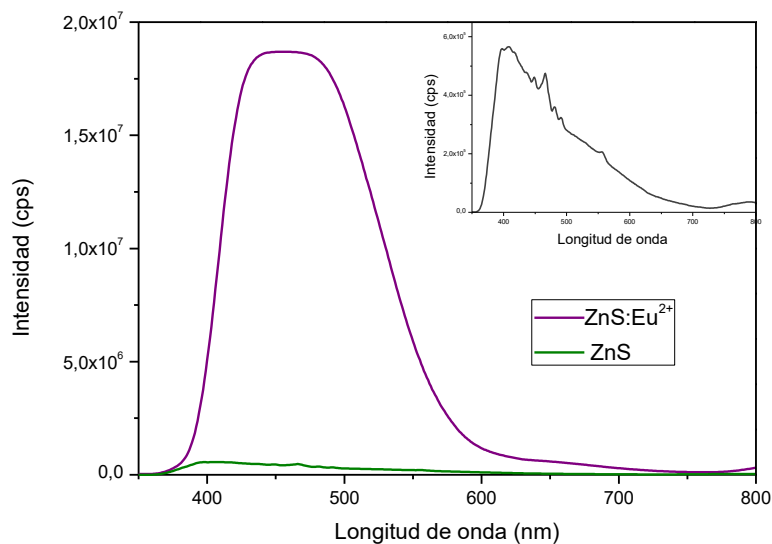


Fig. 4.21 Espectro comparativo de la matriz de ZnS y el ion de Eu^{2+} soportado sobre ZnS excitando con una longitud de onda de 332 nm utilizando una lámpara de xenón.

La matriz de sulfuro de zinc puede contribuir a la luminiscencia de la película de ZnS:Eu debido a los defectos intrínsecos del material; aún más después de incorporar un átomo relativamente grande a la red. Se realizó un

comparativo entre la luminiscencia de la matriz de ZnS y la de la película de luminiscente dopada al 5%. Primeramente, se registró la emisión proveniente al ZnS y este espectro se comparó con la película delgada que contiene el ion emisor. En la Fig 4.21, se muestra el espectro comparativo entre la matriz de ZnS y el ZnS:Eu²⁺ excitando a 332 nm (energía de la brecha prohibida del ZnS).

Tal como se puede observar, la película que contiene el ion emisor es mucho más intensa. Comparando entre el pico de mayor intensidad para ambas películas, aquella que contiene el ion emisor es 33 más intensa. No obstante, el espectro de emisión de la red de ZnS contiene información de la lámpara de xenón del equipo de espectrofluorimetría que se localizan dentro del rango de la banda de emisión de la película que contiene Eu²⁺. En el inserto de la Fig 4.22 se muestra los cinco picos característicos de la lámpara de xenón.

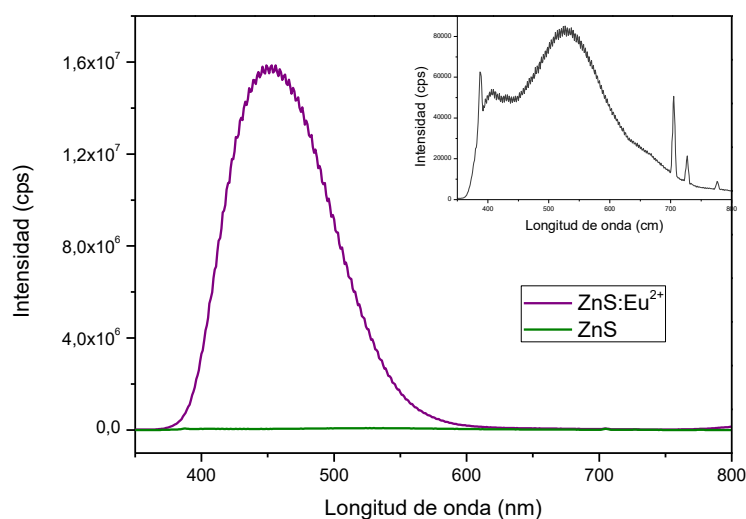


Fig. 4.22 *Espectro comparativo de la matriz de ZnS y el ion emisor Eu²⁺ soportado sobre ZnS excitando con un longitud de onda de 325 nm utilizando un láser He-Cd.*

Para poder contrarrestar esta contribución se realizaron mediciones de fotoluminiscencia excitando con un láser He-Cd a una longitud de onda de 325 nm. En la Fig. 4.22 se muestra el espectro comparativo de la película de ZnS y ZnS:Eu²⁺, como se observa al incorporar europio la película es un poco más de 300 veces más intensa que aquella que no contiene el ion emisor. Esto es comparado la emisión de 2.72 eV proveniente del ion de Eu²⁺. En el inserto de la Fig. 4.22 se percata una banda alrededor de 557 nm. Esta banda nos indica un estado creado justo debajo de la banda de conducción; el cual se le adjudica a intersticios de zinc (defecto intrínseco de la matriz de ZnS) tal como se muestra en la Fig. 4.18. Con estos resultados es claramente que la luminiscencia de la película de ZnS:Eu²⁺ proviene del ion emisor de Eu divalente.

A través de los espectros se recalca que la emisión proveniente del ion de Eu²⁺ es muy intensa. En el espectro de la Fig. 21 se observa que la banda de emisión es plana en la parte superior y esto es debido a la saturación del detector del espectrofluorómetro. La emisión es incluso notable a simple vista sin la necesidad de un cuarto oscuro (Fig. 4.23).

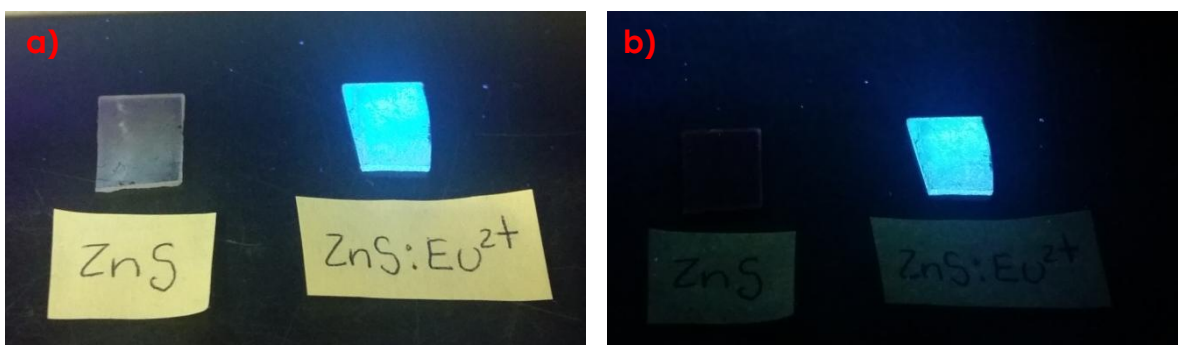


Fig. 4.23 Fotografías de las películas delgadas de ZnS y ZnS:Eu²⁺ siendo excitadas con una lámpara UV a 254 nm. Se observa que la emisión es muy intensa en (a) luz natural y (b) en un cuarto oscuro.

4.2.5 Detección del Eu²⁺

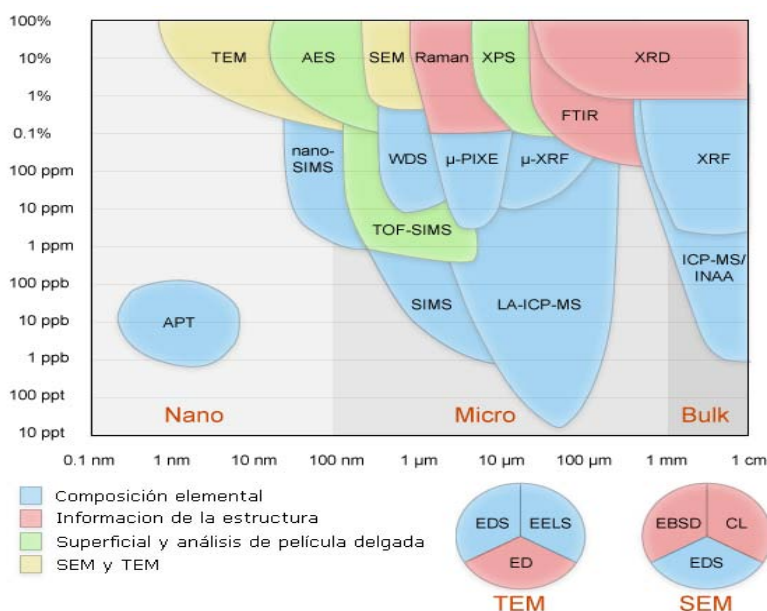


Fig. 4.24 Diagrama de las técnicas comúnmente utilizadas en microanálisis composicional ordenadas según su resolución espacial y sensibilidad [140].

Las propiedades ópticas indican la presencia del ion Eu²⁺ como el responsable de brindar la emisión en el rango del azul. La constante duda surge en cuanto a la detección y cuantificación de los centros emisores. En primera instancia, se realizó un estudio composicional a través de EDS. Tal como se mencionó anteriormente, dichas mediciones no presentaron indicios de la presencia de europio. A un nivel más fino y de carácter superficial se realizaron pruebas de XPS y RBS sin obtener señal. Sí bien, la cantidad que se incorpora a la película es menor al 1% atómico y el tamaño de los cristalitos son menores a 100 nm, la sensibilidad de los equipos es insuficiente para poder detectar la escasa cantidad del dopante; tal como se puede comparar con el gráfico de la Fig. 4.24 de las técnicas utilizadas más comunes para la detección

y/o cuantificación de especies en función de la cantidad y tamaño de los cristales.

Se ha implementado la técnica de resonancia paramagnética electrónica para la detección del Eu^{2+} , ya que el europio divalente en su estado basal tiene desapareados la mitad del orbital "f" ($J= 7/2$). Para ello, fue necesario depositar las películas luminiscentes sobre un material inerte de centros paramagnéticos, en su caso se utilizó un cristal de KCl. La medición se realizó a una temperatura de $-166\text{ }^{\circ}\text{C}$ (nitrógeno líquido) utilizando una frecuencia de 9.118252 GHz y una potencia de 4 mW. Para poder apreciar el pico de resonancia generada se tuvo que aumentar a la ganancia hasta 400 % debido a que la señal se podía confundir con el ruido. El tiempo de barrido fue de 8 minutos. El espectro arrojado se muestra en la *Fig. 4.25*. Se aprecia una sola banda amplia sin divisiones por degeneración de los iones paramagnéticos. La línea de EPR se observa en 325 mT, la cual es cuantitativamente similar a la que se observa en el trabajo realizado por Lee. Esta banda se le adjudica a la energía de estados $m_s -1/2$ y $m_s +1/2$, la cual es más probable que ocurra. El ancho de esta banda es de 1.66 mT. El valor de g es de 2.01. Los picos adjudicados al Mn^{2+} se tomaron como referencia para la localización de la banda de europio.

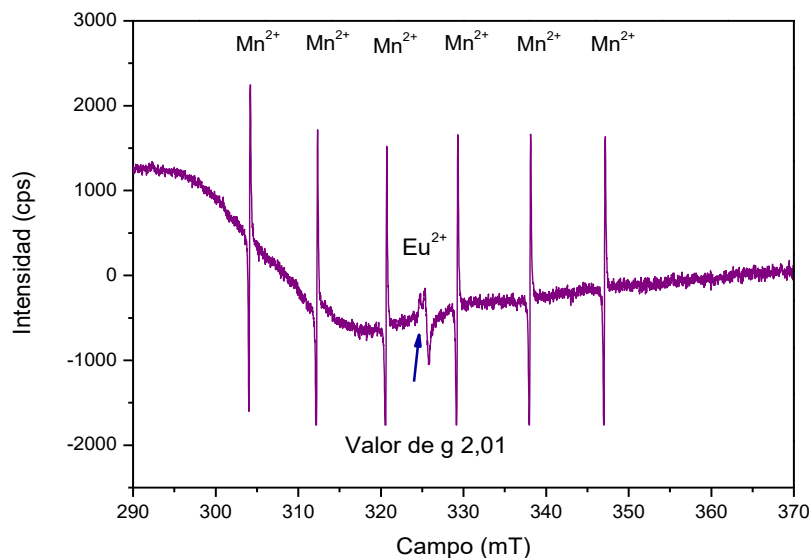


Fig. 4.25 Espectro de EPR para la película luminiscente de $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$

4.3 Mecanismos de reacción

4.3.1 Pesado y mezclado físico

Como primer paso se realizó el pesado de las sales, en esta etapa existe el mezclado físico en estado sólido de N, N dimetiltiourea, cloruro de europio hexahidratado y acetato de zinc dihidratado dentro de un matraz Erlenmeyer. En ésta etapa no existe reacción alguna de las sales entre sí. La estructura de

las moléculas de las sales empleadas para la síntesis y posteriormente la fabricación de las películas delgadas se muestra en la Fig. 4.26 .

a)

b)

c)

Fig. 4.26 Estructura de las moléculas de a) cloruro de europio hexahidratado, b) acetato de zinc dihidratado y c) n, n' dimetiltiourea.

4.3.2 Preparación de solución

4.3.2.1 Adición de metanol

En la preparación de la solución, primeramente, se adiciona el metanol anhidro, como disolvente, a las sales pesadas con anterioridad. Con ello ocurre la disolución de las sales a causa de la reacción que existe entre el alcohol y cada una de ellas. La solvatación del acetato de zinc y cloruro de europio sucede debido a que las moléculas de metanol toman una orientación sobre la superficie de las sales sólidas, lo que permite que sucedan interacciones ión-dipolo entre disolvente y los iones. Estas interacciones que se presentan en la solución son lo suficientemente fuertes para vencer las interacciones disolvente-disolvente y soluto-soluto favoreciendo la interacción disolvente-soluto y así hacer que los sólidos se disocien completamente [141]. Como se mencionó, la completa solvatación ocurre debido a las interacciones ión-dipolo, esto sucede cuando se lleva a cabo la alineación del dipolo positivo de la molécula de metanol (protón ácido OH) hacia los aniones Cl^- y CH_3COO^- y el dipolo negativo (*pares libres de e^-* en el átomo de oxígeno) hacia los cationes Eu^{+3} y Zn^{+2} tal y como se demuestra en la Fig. 4.27.

a)

b)

c)

d)

Fig. 4.27 Solvatación del EuCl_3 (a & b) y solvatación del $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$ en sus respectivos iones.

Los puntos de ebullición y fusión de un disolvente pueden determinar el rango de temperatura en el cual el disolvente se encuentra en estado líquido y, en consecuencia, con ello se obtiene su intervalo de potencial útil en cualquier reacción química. Sin embargo, un parámetro importante para la disociación de sales en disolución es la constante dieléctrica (tal como se mencionó en el apartado de 4.2.1); ya que para producir soluciones de sustancias iónicas se requiere que el disolvente tenga una elevada constante dieléctrica y así superar las atracciones coulombicas existentes entre los iones en estado sólido [142]; esto debido a que dicha atracción entre los iones es inversamente proporcional a la permisividad específica del medio, Ec. 4.3:

$$E = \frac{q^+ q^-}{4\pi r \epsilon} \quad \text{Ec. 4.3}$$

donde ϵ es la permisividad específica, teniendo para el metanol un valor igual a $\epsilon_{\text{metanol}} = 33.3 \epsilon_0$, siendo ésta suficiente para disociar las sales desde las moléculas de agua de cristalización hasta la solvatación en iones para cada sal. Esto se aprecia durante la preparación de la solución precursora, ya que después de adicionar metanol, la solución se torna completamente transparente sin la presencia de algún precipitado.

4.3.2.2 Adición de agua

Posteriormente, está la adición de agua desionizada a la disolución, ésta se mezcla debido a la alta miscibilidad que existe entre ella y el metanol, por lo que el agua llega rápidamente a los iones solvatados de Zn^{+2} y Eu^{+3} lo que conduce a una reacción óxido-reducción entre el agua y molécula solvatada, formando los hidróxidos de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y $\text{Eu}(\text{OH})_3$ acorde a las reacciones en la Ecs. 4.4 y 4.5. En la Fig. 4.28 se observa un posible esquema del proceso de hidrólisis de los iones solvatados de zinc y europio. Se deduce que hay formación de hidróxidos metálicos ya que durante la preparación de la solución es posible apreciar que la solución se torna rápidamente de un color blanco “lechoso” justo de después de adicionar el agua desionizada.





Termodinámicamente, la formación de los hidróxidos de europio es posible. En primera instancia debe considerarse que el europio es un átomo oxofílico y esto queda comprobado en la diferencia existente entre entalpías de enlace de: Eu-O ($\Delta_f H^\circ_{298} = 557$ kJ/mol), Eu-Cl ($\Delta_f H^\circ_{298} = 414$ kJ/mol) y Eu-S ($\Delta_f H^\circ_{298} = 364$ kJ/mol) [143]. Por lo que el $EuCl_3$ al entrar en contacto con el agua tenderá disociar su enlace con el cloro y reemplazarlo por enlaces Eu-O, ya que éste presenta el estado energético más estable para el europio. Por otra parte, la energía libre de Gibbs para la formación de hidróxidos en solución es la más pequeña en la serie de los lantánidos con un valor de $-\Delta_f G^\circ_{298} = 1199$ kJ/mol, para a reacción 4.6 [144]; este valor es de suma importancia ya que dictamina que termodinámicamente favorece su formación.



a)

b)

Fig. 4.28 Formación de los hidróxidos de a) europio y b) zinc.

Se sabe que cationes hidratados de lantánidos, como el $EuCl_3 \cdot 6H_2O$, actúan como un ácido de Brönsted por la liberación de hidrógenos ácidos correspondientes a las moléculas de agua unidas a ellos en la formación de hidróxidos. Esto es fundamentado debido a los grandes radios iónicos que presentan los cationes trivalentes de los lantánidos; esto genera que la polarización de las moléculas de agua sea débil, por otra parte el carácter ácido del catión es menos pronunciado que el de otros cationes trivalentes, como Fe^{+3} y Al^{+3} . Se debe considerar esto, ya que en solución fomenta la formación de diferentes especies de hidróxidos ya sea mononucleares o polinucleares hidrolíticas [145].

Al agregar agua y agitar, se nota la liberación de un gas. Este puede adjudicarse a la liberación de ácido clorhídrico en la hidrolisis del $EuCl_3$, ya que ésta consiste en tres etapas diferentes en la que tres moléculas de agua interaccionan con el catión para incorporar un ion hidronio y liberar un hidrogeno ácido; y él cual en solución forma el ácido clorhídrico e inclusive puede fomentar la liberación de ácido acético.

Por otra parte, la interacción de la N,N dimetiltiourea con agua promueve la disociación del doble enlace C=S y la formación del enlace C=O, éste último es termodinámicamente más estable debido a la diferencia existente entre sus entalpías de enlace ($\Delta_f H^\circ_{298} = 573 \text{ kJ/mol}$, 789 kJ/mol respectivamente) [143]. Durante ésta etapa se sugiere la formación de ácido sulfhídrico (H_2S) tal y como se muestra en la Ec. 4.7:

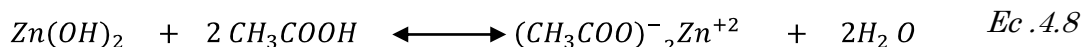


Las reacciones de hidrolisis Ecs. 4.4, 4.5 y 4.7 acidifican la solución debido a la formación de ácido acético, ácido clorhídrico y ácido sulfhídrico, es por ello que después de la adición de agua las soluciones siempre presentan un pH ligeramente ácido que oscila entre 5.5 y 6.

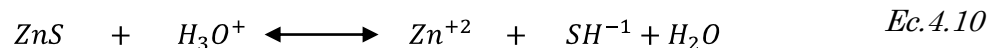
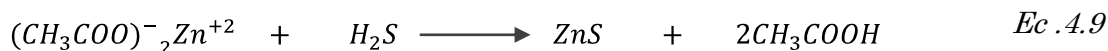
4.3.2.3 Adición de ácido acético

En última instancia en la preparación de la solución se tiene la adición de ácido acético, se agrega lo suficiente para que la solución obtenga un $pH=4$; éste valor se determinó mediante la realización de diferentes pruebas de depósito a diferentes pH ácidos y se comprobó que el depósito de soluciones con el pH indicado generaban la luminiscencia de las películas de $ZnS:Eu^{2+}$; a pH mayores simplemente no se observaba depósito o nula homogeneidad.

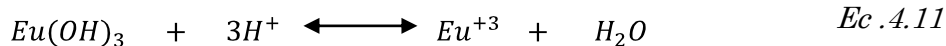
El exceso ácido acético presente en la solución, provoca el desplazamiento del equilibrio existente en la hidrolisis del acetato de zinc (Ec. 4.8), esto favorecerá de nueva cuenta la formación de la especie iónica Zn^{+2} dentro de la solución como especie solvatada, ya que el hidróxido de zinc presenta una solubilidad casi nula en agua; sin embargo, ésta molécula es un anfótero, por lo que se comportara como una base en presencia del ácido acético y fomentara su dilución [146].



La síntesis del ácido sulfhídrico en la solución (Ec. 4.7) y la estabilización del catión Zn^{+2} con la adición del ácido acético, tenderá a favorecer la formación del sulfuro de zinc en solución mediante la reacción mostrada en la Ec. 4.9. Debe de considerarse que la solubilidad del sulfuro de zinc en agua es escasa, por lo que sí existiera en solución debería de hacerse notar su presencia en forma de precipitado; sin embargo en medio ácido, éste puede disolverse con la formación de las especies iónicas mostradas en la ecuación 4.8 [146].



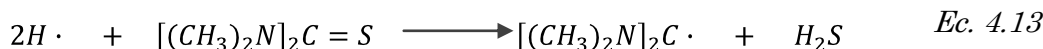
De manera similar, la acidificación de la solución con el ácido acético fomenta la disociación de los hidróxidos mononucleares o polinucleares de europio que se hayan formado en el medio, a través del equilibrio mostrado en la Ec. 4.11 [145,147]



Es por ello que la adición del ácido acético juega un papel muy importante en la disolución y estabilización de los cationes metálicos presentes y favorecer con ello el depósito de las películas de ZnS:Eu. En la observación la disolución de los hidróxidos queda demostrada, ya que durante la adición del ácido la solución se vuelve completamente transparente.

4.3.3 Nebulización

Debe de tomarse en consideración el proceso de nebulización como una importante contribución en los mecanismos químicos que suceden en la solución hasta el depósito. Como se mencionó en el capítulo 1 sección 1.1.2, el proceso de nebulización empleado se basa en ondas ultrasónicas. Éstas crean cavitación dentro de la solución y produce la atomización de la solución. El proceso de nebulización puede asemejarse a los procesos empleados en sonoquímica, por lo que la acción mecánica de la cavitación dentro del disolvente puede acelerar los procesos químicos que se presenten en ella; sin embargo, esto no infiere que los mecanismos de reacción no procedan en la solución antes de ser atomizada. Un mecanismo importante es la formación de radicales libres a partir del agua en el proceso de cavitación, lo que favorece la reducción de la N, N dimetiltiourea y la liberación de ácido sulfhídrico a partir de tioureas tal y como ha sugerido Grieser [148].



La formación del ácido sulfhídrico en la solución mediante éste proceso inducirá la síntesis de ZnS, mediante la reacción mostrada en la Ec. 4.9.

Como se había mencionado, el acercamiento de la nebulización hacia el sustrato de depósito, elimina gradualmente los solventes menos volátiles como lo es en este caso, metanol, agua, ácido acético, en dicho orden; por lo que, conforme el rocío se acerca al sustrato se concentra en ácido acético en sulfuro de zinc y las especies trivalentes del europio. El gradiente de temperatura sobre la superficie creará como depósito principal el ZnS mediante la liberación final del ácido acético, éste proceso llevado a 450 °C (considerado una baja temperatura de calentamiento) le dará el tiempo necesario al depósito para permitir que tome una orientación cristalina lo que fomenta el crecimiento de las nanobarras hexagonales de ZnS.

El proceso de nebulización puede ser considerado mecánico, por ello una propiedad importante a considerar es la masa de las especies formadas en la solución, ya que esto implicara la facilidad con la que las moléculas serán arrastradas en el rocío; analizando la diferencia de masa entre los átomos de zinc y europio (65,38 g/mol y 151.96 g/mol respectivamente) y los mayores números de coordinación que puede tomar el átomo de europio en comparación al átomo de zinc, puede deducirse que las especies que contengan europio serán más difíciles de atomizar y arrastrar a través del rocío. Por ende, la incorporación de europio en la película de ZnS puede ser durante la etapa final del proceso.

4.4. Incorporación de europio

Método 1: Generación de defectos en la matriz del ZnS durante la incorporación del ion de Eu^{2+}

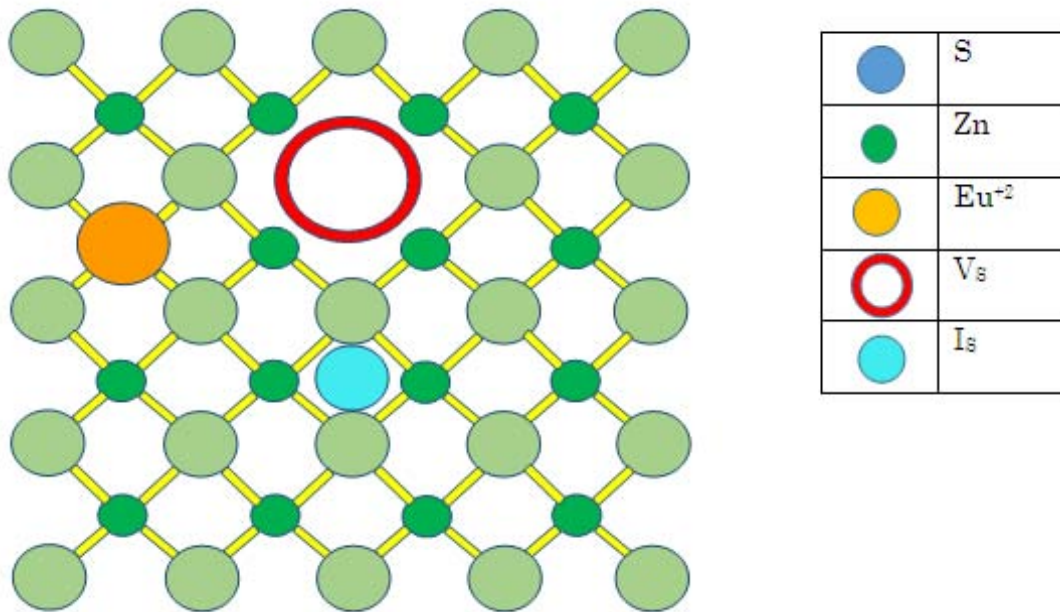


Fig. 4.29 Representación de la sustitución de los iones de Zn^{+2} por Eu^{2+} y la formación de vacancias de (V_s) e inclusión intersticial (I_s) de los átomos de azufre en la cercanía del catión de Eu^{2+} para formar el fósforo de $ZnS:Eu$

Como se mencionó anteriormente, en la solución ácida existirán en forma catiónica el zinc y europio, es por ello, que las especies formadas que contengan europio deberán de tenerlo en un estado trivalente. Durante el proceso térmico existente entre el contacto de las gotas sobre el sustrato, surge la alineación del ZnS, el cual cristaliza en forma hexagonal con una estructura tipo wurzita. Los iones trivalentes de europio formados en solución se verán reducidos al entrar en contacto con la superficie caliente de ZnS produciendo el europio divalente Eu^{+2} , esto se debe a los electrones cedidos al ion Eu^{+3} por parte de los aniones

S², los cuales después de perder electrones se convierten en azufre en estado elemental difundido dentro de la estructura cristalina y dejar así una vacancia en su posición y tomar una nueva posición intersticial dentro de la estructura [111], tal y como se muestra en las ecuaciones siguientes y Fig 4.29.



La formación de las vacancias por parte del átomo de azufre (V_S) y la nueva posición intersticial dentro de la red cristalina (I_S) vienen generadas en pares y se encuentra localizados en la cercanía del catión de Eu⁺². La incorporación de europio surge en la etapa final de la alineación térmica, su interacción con el azufre lo hará tomar posiciones donde deberían enlazarse átomos de zinc y así generar el proceso de vacancia mencionado; debido a esto, puede que el ion de Eu quede muy cerca de la superficie, ya sea en cualquier área que corresponda a las diferentes caras de las nanobarras hexagonales de ZnS. El mecanismo de formación de vacancias e inclusiones intersticiales descarta la posible incorporación de nanocúmulos de europio dentro de la estructura de ZnS, Principalmente porque estos tenderán a formar cúmulos de Eu₂O₃ los cuales presentan una emisión en el rojo. Es por ello, que se deduce que los átomos de europio en la estructura pueden encontrarse de manera aleatoriamente por toda la superficie. A causa de su escasa concentración y poca periodicidad en su incorporación, la perturbación que genera el catión Eu⁺² en la estructura puede limitarse solo en la generación de fuerzas intersticiales de tensión.

Método 2: Sustitución del Zn²⁺ por Eu²⁺ sin compensación de carga.

Por otra parte, al especular que desde la solución se puede reducir el ion de Eu³⁺ a Eu²⁺ debido a que la reacción se lleva a cabo fuera del equilibrio (medio ácido). El ion de Eu²⁺ puede, simplemente, sustituir el ion de Zn²⁺ en el ZnS sin la necesidad de compensación de cargas. Es decir, no promueve a la generación de defectos en la red.

CONCLUSIONES

Se fabricaron exitosamente películas de sulfuro de zinc dopadas con europio que emiten intensamente en el azul por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Se encontraron las condiciones adecuadas durante el depósito para el crecimiento de películas homogéneas de ZnS:Eu. Estas son:

- Solución precursora a una concentración total 0.1 M. Se utilizó 0.033 M de acetato de zinc dihidratado como fuente de zinc, 0.05 M de dimetilurea como precursor de azufre y cloruro de europio hexahidratado como dopante al 5% atómico (en solución). El disolvente utilizado fue metanol anhidro.
- La temperatura de depósito fue de 450 °C, con flujos de 1.15 L/min y 0.63 mL/min para el acarreador y director, respectivamente. Se utilizó aire limpio como gas de trabajo.
- La tasa de crecimiento que describe las mejores propiedades luminiscentes se dio en 60 nm/min.

Con el propósito de encontrar los mejores parámetros de depósito para generar una emisión en azul se decidió cambiar uno de los factores primordiales en el crecimiento de películas delgadas mediante la técnica de rocío pirolítico: el disolvente en la solución precursora. Los disolventes empleados fueron, metanol anhidro, etanol anhidro, isopropanol y N, N' dimetilformamida.

Se determinó que con metanol se presentaron los mejores resultados en cuanto a luminiscencia en el rango del azul. A partir de los resultados obtenidos se concluyó que los parámetros fisicoquímicos de los disolventes influyen directamente en la generación de gotas, lo que se ve reflejado en la calidad y propiedades de la capa delgada. El cambio más significativo se dio en las propiedades cristalográficas y consecuentemente en la luminiscencia. Con etanol y N, N' dimetilformamida la fase encontrada fue óxido de zinc. Estas películas mostraron una emisión en 491 nm (verde) con y sin la incorporación del dopante de europio en la solución, con lo que se concluye que la emisión proviene directamente de los defectos intrínsecos del ZnO. Esto se vio reflejado en la morfología de las capas delgadas, donde se exhibe la formación de partículas huecas casi hexagonales con tamaños variados que oscilaron entre 100-500 nm. Caso distinto con el isopropanol, los difractogramas mostraron una mezcla de fases de ZnO y ZnS, siendo esta última la que se encuentra en mayor proporción. Es por ello que los espectros de emisión mostraron una banda ancha con dos picos en 455 y 506 nm. No obstante, las películas luminiscentes con una fuerte emisión en azul fueron aquellas depositadas con solución de metanol y de las cuales se derivó todo este trabajo de investigación.

Se realizó un estudio comparativo entre la matriz de ZnS pura y ZnS al incorporarle europio. Las propiedades cristalográficas arrojaron que ambas películas crecieron en fase 2H wurtzita del sulfuro de zinc con una orientación preferencial en el plano (002). El tamaño de cristal se determinó mediante

Scherrer. Para ambas películas, este, fue alrededor de 24 nm; no obstante, al incorporarle europio el tamaño del cristalito disminuye alrededor de 0.80 nm. Los parámetros de red se modificaron un poco después de agregar el ion de Eu^{2+} , ya que se ve un pequeño alargamiento de 0.015 Å sobre el eje “C”.

Las micrografías demostraron la microestructura de las películas delgadas. El material tiende a crecer en nanobarras con caras hexagonales perpendiculares al sustrato. Dichas barras están constituidas de partículas pequeñas que se aglomeran para darle la forma de prismas hexagonales.

Se determinó la brecha prohibida del ZnS y ZnS:Eu²⁺ siendo 3.71 y 3.73 eV respectivamente. Se propone un diagrama de niveles energéticos donde se localiza el primer nivel excitado del Eu^{2+} en 0.18 eV por debajo de la banda de conducción. Mientras que el estado basal se localizó en 0.83 eV por encima de la banda de valencia. A partir de los resultados de espectrofluorometría la transición en azul corresponde a $4f^65d$ a $4f^7$ del ion de Eu^{2+} .

Basándose en los resultados arrojados por absorbancia y fotoluminiscencia. Además se concluyó que la excitación es banda – banda (ZnS). El proceso de emisión se debe por transferencia de energía de la matriz huésped al ion emisor para posteriormente decaer con una energía de 2.72 eV al estado basal.

Por otra parte, se logró depositar películas de ZnS que presentan la fase wurtzita a bajas temperaturas utilizando las sales precursoras adecuadas sin necesidad de darle un tratamiento térmico pos-depósito.

Finalmente, se propuso un mecanismo de reacción del crecimiento de la película de ZnS desde la solución precursora hasta el depósito de la capa delgada, a través de la perspectiva de la técnica de rocío pirolítico. Se propusieron dos métodos de incorporación del ion Eu^{2+} en la red.

TRABAJO A FUTURO

Este trabajo representa una gran contribución en la ciencia e ingeniería de materiales. Debido al gran auge que tiene la creación de dispositivos luminiscentes que emiten en el azul. Al evaluar las propiedades ópticas de la película de ZnS:Eu^{2+} , esta es apta para poder implementarla en un dispositivo electroluminiscente, en su caso tipo MISIM (Metal – Insulator, Semiconductor – Insulator –Metal). ZnS:Eu^{2+} será la capa semiconductor luminiscente responsable de dar el color característico en el rango de azul.

PUBLICACIONES

Con la finalidad de construir la estructura electroluminiscentes, se comenzó a trabajar en la primera capa de lo cual derivó una publicación. Se anexa la publicación al final de este trabajo de tesis.

APENDICES

A. Teoría cuántica de absorción y emisión radiativa

Coefficientes de Einstein

La teoría cuántica de radiación asume que la luz es emitida o absorbida cuando un átomo salta entre dos estados cuánticos tal como se muestra en la *Fig. A.1*. Cuando un átomo salta a un nivel más alto se denomina *absorción*; por otro lado, *emisión* es el proceso en el cual un fotón es emitido mientras desciende a un nivel inferior. La conservación de la energía requiere que la frecuencia ν del fotón satisfaga que:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad \text{Ec.A.1}$$

dónde E_1 y E_2 representan la energía de los estados energéticos inferior y superior respectivamente.

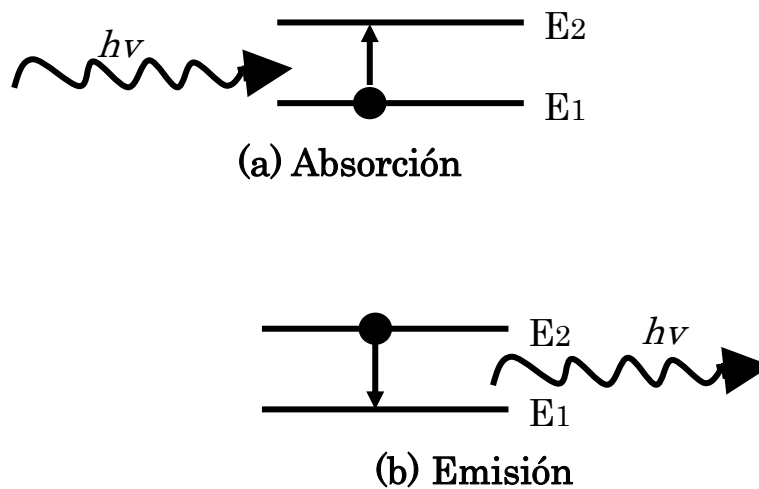


Fig. A.1 Transiciones ópticas: (a) emisión (b) absorción

La física estadística dice que cuando un átomo en un estado excitado tienen una tendencia natural a “desexcitarse” y perder su exceso de energía. En consecuencia, la emisión de un fotón por átomo en estado excitado es un proceso espontaneo; La radiación de luz por átomos en un estado excitado es por ende denominado como *emisión espontanea* (*Fig. A.1* a). La frecuencia del fotón corresponde a la diferencia de energía entre los dos niveles (ec. A1). Por consiguiente cada átomo tiene su propio espectro de emisión característico determinado por sus niveles energéticos.

El proceso de absorción (*Fig. A.1* b) el átomo es promovido a un nivel excitado absorbiendo la energía necesaria del fotón; es decir, un electrón pasa del nivel 1 a nivel 2. Este proceso no es espontaneo como en el caso de la

emisión. El electrón no puede brincar a un estado excitado desde su estado basal sin antes ser excitado por una fuente externa.

La emisión espontanea está gobernada por el coeficiente de Einstein A. Este indica la probabilidad por unidad de tiempo que un electrón en el nivel 2 decaiga al nivel 1 mediante la emisión de un fotón. La tasa de emisión es, por ende, proporcional al número de átomos en el estado excitado y al coeficiente A para la transición. Entonces la igualdad para la velocidad $N_2(t)$ de número de átomos en el estado excitado es:

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \quad \text{Ec A.2}$$

el subíndice “21” en el coeficiente A es para una transición de nivel 2 al nivel 1. Resolviendo

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-A_{21}t} \quad \text{Ec A.3}$$

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Ec A.4}$$

dónde

$$\tau = \frac{1}{A_{21}} \quad \text{Ec A.5}$$

τ es el tiempo de vida para una emisión radiativa natural de un estado excitado. La ecuación anterior muestra que el número de átomos en el estado excitado decae exponencialmente con un tiempo constante τ debido a la emisión espontanea. El valor de τ para una transición puede variar desde nanosegundo a milisegundos.

La velocidad de absorción entre los niveles 1 y 2 está dada por el coeficiente de Einstein B. Este proceso debe ser estimulado por un medio de mayor energía. La velocidad de transiciones de absorción por unidad de tiempo es mediante:

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}N_1u(\nu) \quad \text{Ec A.6}$$

dónde $N_1(t)$ es el número de átomos en el nivel 1 en tiempo t , B_{12} es coeficiente de Einstein B para la transición, y $u(\nu)$ es la densidad de energía de la onda electromagnética (J/m^3) a frecuencia ν . La denotación $u(\nu)$ explícitamente muestra que solo parte del espectro de la radiación entrante a la frecuencia ν , dónde $h\nu = E_2 - E_1$, puede inducir a transiciones de absorción.

El proceso de absorción y emisión son muy intuitivos y no son en sí, completos. Es por ello que hay un tercer proceso llamado *emisión estimulada*. En dicho proceso, el campo de fotones entrantes puede estimular transiciones “hacia abajo” de emisión o “hacia arriba” de absorción. La velocidad de la emisión estimulada está regida por un segundo coeficiente de Einstein B llamado “ B_{21} ”. Notase aquí que el subíndice es importante para distinguir los

dos procesos de absorción y emisión estimulada. Por ende, la expresión para la velocidad del proceso de emisión estimulada:

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}N_1u(v) \quad \text{Ec A.7}$$

La emisión estimulada es coherente con el efecto de la mecánica cuántica. Es decir, los fotones emitidos están en fase con los fotones que inducen las transiciones.

Los coeficientes de Einstein están ligados entre sí y estos no son independientes. Si uno de estos es conocido, es posible determinar los dos restantes mediante el análisis de Einstein.

Radiación de un cuerpo negro

Supongamos que un átomo se encuentra dentro de una caja negra a temperatura T, a un cierto tiempo el átomo se sumergirá en radiación de cuerpo negro. La radiación inducirá a transiciones de emisión como de absorción; mientras transiciones de emisión espontánea ocurrirán a una velocidad determinada por el coeficiente de Einstein A. Los tres procesos se ilustran en la *Fig. A 2*. Si se deja un átomo por un tiempo determinado, llegará a un equilibrio térmico con el cuerpo negro. Para el caso de condiciones estáticas, la velocidad de transiciones “hacia arriba” debido al proceso de absorción debe ser perfectamente balanceada con la velocidad de transiciones “hacia abajo” debido al proceso de emisión espontánea y simulado. Se debe cumplir que:

$$B_{12}N_1u(v) = A_{21}N_2 + B_{21}N_2u(v) \quad \text{Ec A.8}$$

Debido a que los átomos están en equilibrio térmico con el campo de radiación a la temperatura T, la distribución de los átomos entre los diversos niveles de energía será regida por la ley de Boltzman. La razón de la población N_1 y N_2 está dada por:

$$\frac{N_2}{N_1} = \left(\frac{g_2}{g_1}\right) \exp\left(-\frac{hv}{k_B T}\right) \quad \text{Ec A.9}$$

dónde g_1 y g_2 son las degeneraciones de los niveles 1 y 2 respectivamente. El espectro de energía para la fuente de energía de un cuerpo negro está dado por la fórmula de Planck:

$$u(v) = \frac{8\pi hv^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{hv}{k_B T}\right) - 1} \quad \text{Ec A.10}$$

Diciendo que $g_1 B_{12} = g_2 B_{21}$ y $A_{21} = \frac{8\pi hv^3}{c^3} B_{21}$ es posible relacionar el concepto de emisión estimulada a través de la teoría de la radiación de cuerpo negro.

La relación $g_1B_{12} = g_2B_{21}$ indica que las probabilidades para una absorción y emisión estimulada son las mismas además de los factores de degeneración. Más allá, la interrelación de los coeficientes de Einstein indican que las transiciones que tienen una probabilidad de absorción elevada también tendrán una alta probabilidad de emisión tanto para un proceso espontaneo como para un proceso estimulado.

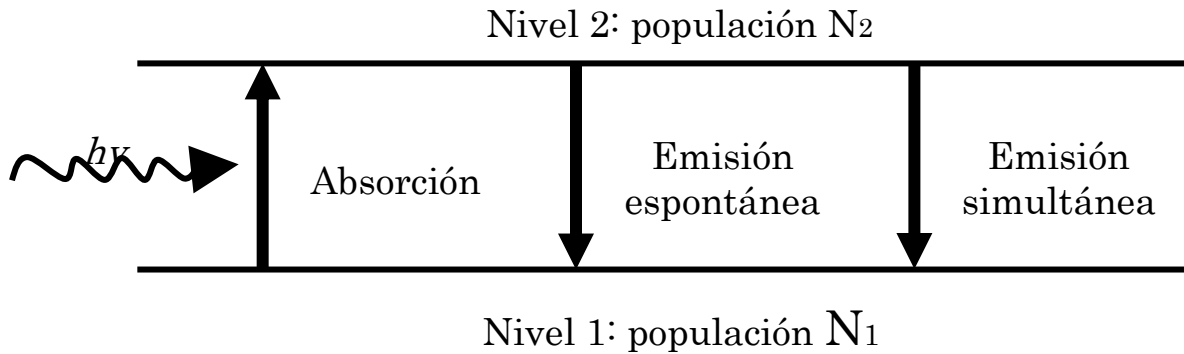


Fig. A 2 Absorción, emisión espontanea y emisión estimulada entre dos niveles de un átomo en la presencia de una onda electromagnética con energía $u(\nu)$.

Tasa de transición cuántica

Para calcular la tasa de transiciones radiativas empleando la mecánica cuántica es mediante la teoría de perturbación dependiente del tiempo. La interacción luz-materia esta descrita por probabilidades de transiciones utilizando la *regla de oro de Fermi*.

La regla de oro de Fermi dictamina la tasa de transición entre los niveles 1 y 2 en términos del elemento de la matriz M_{12} . La tasa de transición se describe como:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{12}|^2 \delta(E_2 - E_1 - h\nu) \tag{Ec A.11}$$

para transiciones entre los niveles discretos como aquellos que se encuentran en los átomos individuales. La conservación de la energía está contenida explicita en la función de delta de Dirac. Por otro lado, para niveles continuos (formación de bandas) la tasa de transición se describe como:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{12}|^2 g(h\nu) \tag{Ec A.12}$$

Este es el caso típico en sólidos, además se produce en los átomos al considerar las transiciones a la continuidad de niveles por encima del umbral de ionización. El término $g(\nu)$ es el factor de densidad de estados y se describe en la figura

Fig. A.3. Tal cual muestra una transición a partir de un nivel discreto hasta un nivel continuo. $g(\nu) dE$ es el número de estados que decaen dentro del rango de energía E a $E + dE$, donde $E = h\nu$. Las transiciones son posibles a cualquier estado que caen dentro de este rango energético. Dicho factor de densidad de

estados es de suma importancia en sólidos; es por ello que, frecuentemente el caso inicial y final sean niveles continuos (bandas).

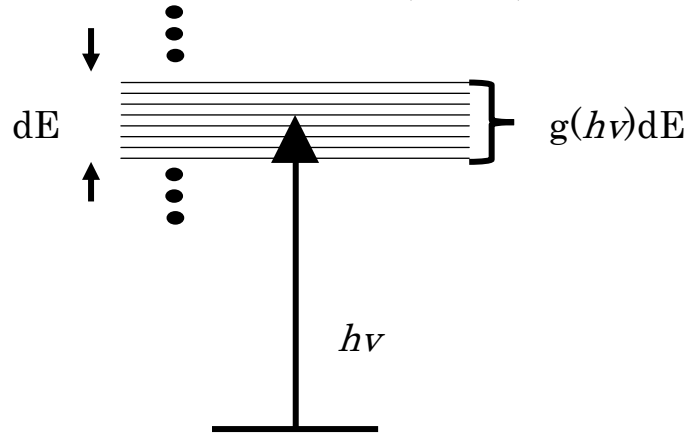


Fig. A.3 Transiciones ópticas de un nivel discreto a un continuo de estados.

El elemento de la matriz M_{12} puede escribirse en notación de Dirac o en términos de la integral de traslape como se muestra a continuación

$$M_{12} = \langle 2 | H' | 1 \rangle = \int \psi_2^*(\mathbf{r}) H'(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad \text{Ec 2.13}$$

dónde H' es la perturbación causada por la onda de luz, \mathbf{r} es el vector de posición del electrón, $\psi_1(\mathbf{r})$ y $\psi_2(\mathbf{r})$ son las funciones en el estado inicial y final, respectivamente. Para evaluar M_{12} es necesario conocer las funciones de onda de cada estado, además la forma de la perturbación debido a la onda de luz.

La perturbación debida a la luz puede ser evaluada calculando el efecto del campo electromagnético sobre el electrón dentro del átomo. A partir de electromagnetismo clásico se sabe que el campo cambia el momento de una partícula cargada de \mathbf{p} a $(\mathbf{p}-q\mathbf{A})$, donde q es la carga de la partícula y \mathbf{A} es el vector potencial definido a partir de la segunda ecuación de Maxwell (ley de Gauss). Dicho vector satisface que:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \text{Ec 2.14}$$

$$\mathbf{B} = \nabla \wedge \mathbf{A} \quad \text{Ec A.15}$$

por ende el vector de potencial cumple la Ec. 2.14 ya que $\nabla \cdot (\nabla \wedge \mathbf{A}) = 0$ y \mathbf{B} es la densidad de flujo magnético. El hamiltoniano para un electrón con $q = -e$ en un campo electromagnético es:

$$H = \frac{1}{2m_0} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + V(\mathbf{r}) \quad \text{Ec A.16}$$

$$H = H_0 + \frac{e}{2m_0} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{2m_0} \quad \text{Ec A.17}$$

dónde H_0 representa el Hamiltoniano del electrón antes de aplicar el campo. Está dado por:

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \quad \text{Ec 2.18}$$

$V(\mathbf{r})$ es la energía potencial del electrón en el átomo. La perturbación H' debido al campo de la luz es, entonces:

$$H' = \frac{e}{2m_0} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{2m_0} \quad \text{Ec A.19}$$

H' puede ser simplificado de dos maneras. Primero, es posible omitir el término \mathbf{A}^2 comparado con los otros dos términos ya que es mucho más pequeño. Segundo, es posible agrupar los dos primeros términos de H' ya que ambos operadores conmutan; esto es posible por qué $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ (Coulomb gauge). Por ende, si $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, se cumple que $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$. Con dichas simplificaciones, es posible escribir las perturbaciones ocasionadas por el campo de la luz como:

$$H' = \frac{e}{m_0} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} \quad \text{Ec A.20}$$

Esta es la forma que puede ser evaluado el vector potencial para una onda electromagnética.

Sí el campo eléctrico y magnético $\boldsymbol{\varepsilon}$ y \mathbf{B} de la onda de luz varían a través del tiempo y espacio como $\exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$ con $\omega = ck$, y sí $\mathbf{B} = \nabla \wedge \mathbf{A}$ y $\boldsymbol{\varepsilon} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ Entonces, \mathbf{A} debe variar de igual manera como:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad \text{Ec A.21}$$

\mathbf{A}_0 debe estar apuntando hacia la misma dirección que $\boldsymbol{\varepsilon}$; por ende se le denomina como la dirección de polarización. El término exponencial en $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ se desarrolla en términos de su expansión de Taylor, tal como:

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{2}(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots \quad \text{Ec A.22}$$

Generalmente la longitud de onda de una radiación electromagnética, que induce o es emitida durante transiciones entre niveles energéticos, es mucho mayor que el tamaño promedio de un átomo ($\sim 10^{-10}$ m). Recordando que $|\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}| \approx 2\pi/\lambda \approx 10^{-3}$. Esto significa que solo se considerará el primer término de la expansión de Taylor. Por ende, $\exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \approx 1$, se supone una buena aproximación. Dicha aproximación se le llama *la aproximación del dipolo eléctrico*. En esta aproximación es necesario evaluar los elementos de la matriz, tal como:

$$M_{12} = \frac{e}{m_0} \langle 2|\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_0|1 \rangle \quad \text{Ec A.23}$$

Recordando que $\mathbf{p}=m_0 \, d\mathbf{r}/dt$; la ecuación Ec. A23 es posible simplificarla. Además en la imagen de Heisenberg, la ecuación del movimiento dependiente del tiempo del operador \hat{o} se expresa como:

$$\frac{d}{dt} \hat{o}(t) = \frac{i}{\hbar} [H_0, \hat{o}] = \frac{i}{\hbar} (H_0 \hat{o} - \hat{o} H_0) \quad \text{Ec A.24}$$

Entonces es posible describirlo como:

$$\langle 2|\mathbf{p}|1\rangle = m_0 \langle 2\left|\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right|1\rangle \quad \text{Ec A.25}$$

$$= \frac{im_0}{\hbar} \langle 2|[H_0, \mathbf{r}]|1\rangle \quad \text{Ec A.26}$$

A partir de la ecuación de Shrödinger $H_0\psi_i = E_i\psi_i$

$$= \frac{im_0}{\hbar} (E_2 - E_1) \langle 2|\mathbf{r}|1\rangle \quad \text{Ec A.27}$$

Siendo $\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$

$$= im_0\omega_{21} \langle 2|\mathbf{r}|1\rangle \quad \text{Ec A.28}$$

Por ende la energía de transición está dado por: $\hbar\omega_{21}$

\mathbf{A}_0 es solo un vector, reescribiendo la Ec. A.28 y sustituyendo Ec. A.28 en Ec.A.23 tenemos que:

$$M_{12} = ie\omega_{21} \langle 2|\mathbf{r} \cdot \mathbf{A}_0|1\rangle \quad \text{Ec A.29}$$

Ahora a partir de la ecuación A.21 y sí $\varepsilon = -\partial A/\partial t$ cuando el potencial estático permanece constante en el espacio. Tenemos que:

derivando la Ec. A.21 $dA = A_0 \exp i(k \cdot r - wt) * i\omega$ en condiciones iniciales queda como:

$$\varepsilon_0 = i\omega A_0 \quad \text{Ec A.30}$$

Por lo tanto, sí $\omega=\omega_{21}$, se tiene que elemento de la matriz del dipolo eléctrico está dado por:

$$M_{12} = \langle 2|e\mathbf{r} \cdot \varepsilon_0|1\rangle \quad \text{Ec A.31}$$

Comparando las ecuaciones que conforman al elemento de la matriz, se observa que en la aproximación del dipolo eléctrico, el Hamiltoniano es:

$$H' = e\mathbf{r} \cdot \varepsilon_0 \quad \text{Ec A.32}$$

Sí $\mathbf{p}_e = -e\mathbf{r}$; la interacción del Hamiltoniano queda como:

$$H' = -\mathbf{p}_e \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_0 \quad \text{Ec A.33}$$

\mathbf{P}_e es el momento dipolar eléctrico del electrón. De hecho este es igual para la energía de interacción que se esperaría de un dipolo dentro de un campo eléctrico. Esto explica el por qué las transiciones se le denominan *transiciones de dipolo eléctrico*.

Es posible evaluar los elementos de la matriz para una transición en particular si las funciones de onda de los estados inicial y final son conocidos mediante los resultados arrojados previamente. Es posible utilizar la regla de oro de Fermi para desarrollar $W_{1 \rightarrow 2}$ de las ecuaciones A.11 y B.12. Es así como se dictamina la tasa de absorción, la cual debe ser como $B_{12}u(\nu)$ (Ec. A.5). La densidad de energía $u(\nu)$ de una onda electromagnética es proporcional al cuadrado de la amplitud del campo eléctrico porque la densidad de energía es proporcional a la intensidad de la onda de luz ($u(\nu) \propto \varepsilon_0^2$). Entonces, es posible trabajar B_{12} a partir de $W_{1 \rightarrow 2}$ para determinar el coeficiente A utilizando la ecuación $A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21}$

El resultado final para las transiciones entre niveles atómicos discretos no degenerados por absorción o emisión de la luz no polarizada es:

$$B_{12} = \frac{\pi e^2}{3\varepsilon_0 \hbar^2} |\langle 2|\mathbf{r}|1\rangle|^2 \quad \text{Ec A.34}$$

$$A_{21} = \frac{e^2 \omega_{21}^3}{3\pi \varepsilon_0 \hbar c^3} |\langle 2|\mathbf{r}|1\rangle|^2 \quad \text{Ec A.35}$$

Cuando los niveles son degenerados, se deberá modificar las Ec. A.34 y Ec. A.35 para permitir los distintos caminos de transiciones posibles. Por ejemplo, sí se considera las transiciones entre niveles atómicos con números cuánticos j e i cada uno de los cuales consiste de un colector de niveles degenerados etiquetados por números cuánticos adicionales m_j y m_i , entonces se tendrá que:

$$A_{ji} = \frac{e^2 \omega_{ji}^3}{3\pi \varepsilon_0 \hbar c^3} \frac{1}{g_j} \sum_{m_j, m_i} |\langle j, m_j | \mathbf{r} | i, m_i \rangle|^2 \quad \text{Ec A.36}$$

dónde g_j es degeneración del nivel superior. En sistemas del estado sólido, la suma sobre niveles discretos reemplaza con integrales sobre bandas con densidades de estados conocidas.

El elemento de la matriz para una transición es directamente proporcional a la fuerza del oscilador f_{ji} . Para transiciones entre niveles no degenerados, la relación entre estos está dada por:

$$f_{ij} = \frac{2m\omega_{21}}{3\hbar} |\langle j|r|i\rangle|^2$$

Ec A.37

La fuerza del oscilador fue introducida antes que la teoría cuántica para explicar cómo algunas líneas de absorción y emisión atómica son más fuertes que otras.

Reglas de selección

El elemento de la matriz del dipolo eléctrico puede fácilmente ser evaluado para átomos simples si se conocen las funciones de onda. Esto conlleva a la noción de las reglas de selección. Estas reglas se tratan sobre los números cuánticos de los estados inicial y final. Si los estados no satisfacen las reglas de selección, la tasa de transición del dipolo eléctrico se anulará. Para un sistema hidrogenoide con números cuánticos l , m , y m_s , la regla de selección para el dipolo eléctrico será:

1. La paridad del estado inicial y final deben ser distintos
2. $\Delta m = -1, 0$ ó $+1$
3. $\Delta l = \pm 1$
4. $\Delta m_s = 0$

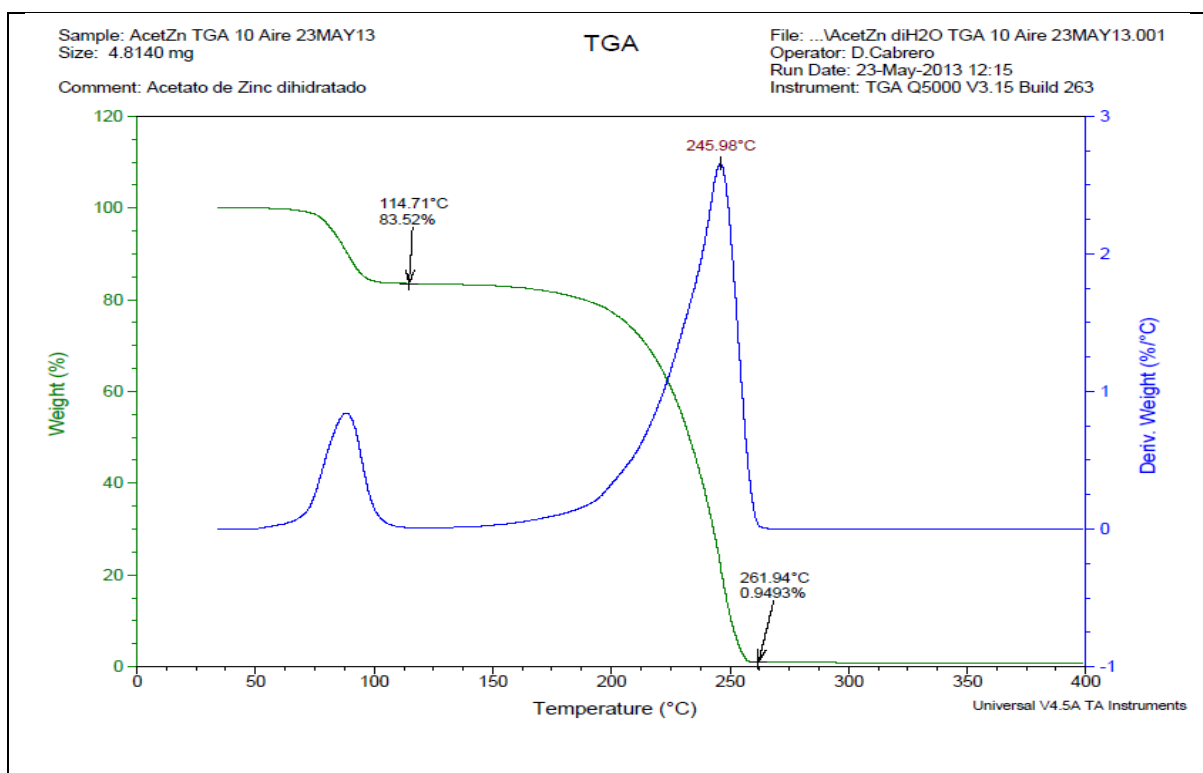
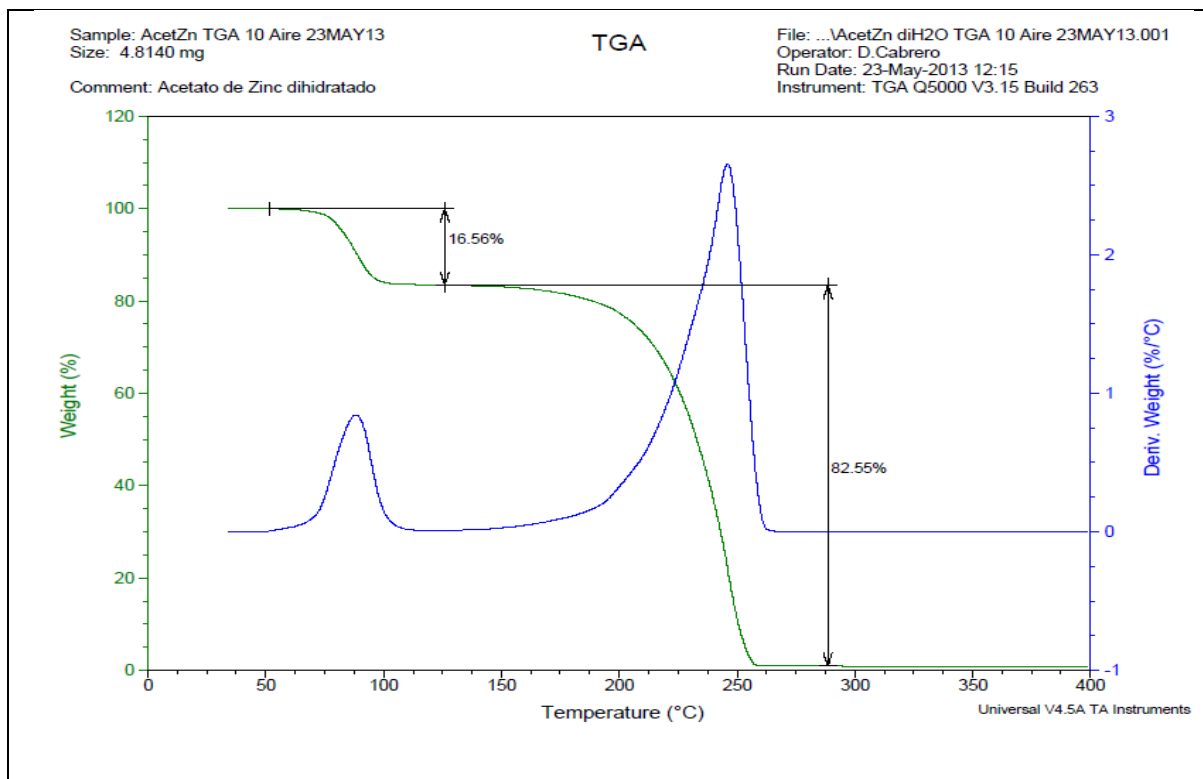
Estas reglas se generalizan para átomos con más de un electrón. La regla de paridad siempre aplica. Otra regla general útil es que el fotón transporta una unidad del momento angular; por ende, el momento angular total del átomo debe cambiar por una unidad en la transición. Más allá, el fotón no interactúa con el espín del electrón, por eso, el número cuántico del spin nunca cambia para en la transición.

Las transiciones que obedecen las reglas de selección del dipolo eléctrico también se le llaman *transiciones permitidas*; mientras aquellas que no obedecen se le denominan *transiciones prohibidas*. Transiciones permitidas tienen altas tasas de transiciones, y por ende periodos radiativos cortos, típicamente en el rango de $10^{-9} - 10^{-8}$ s. Este proceso rápido de emisión radiativa se le denomina fluorescencia.

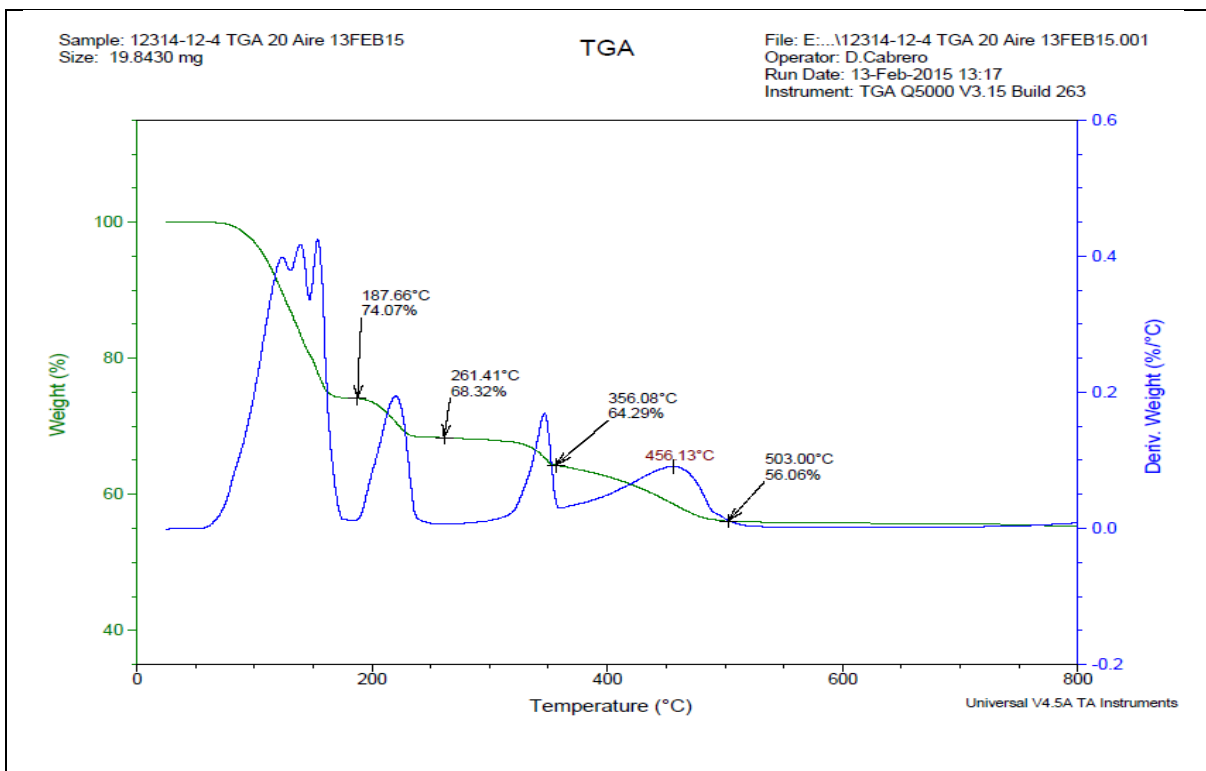
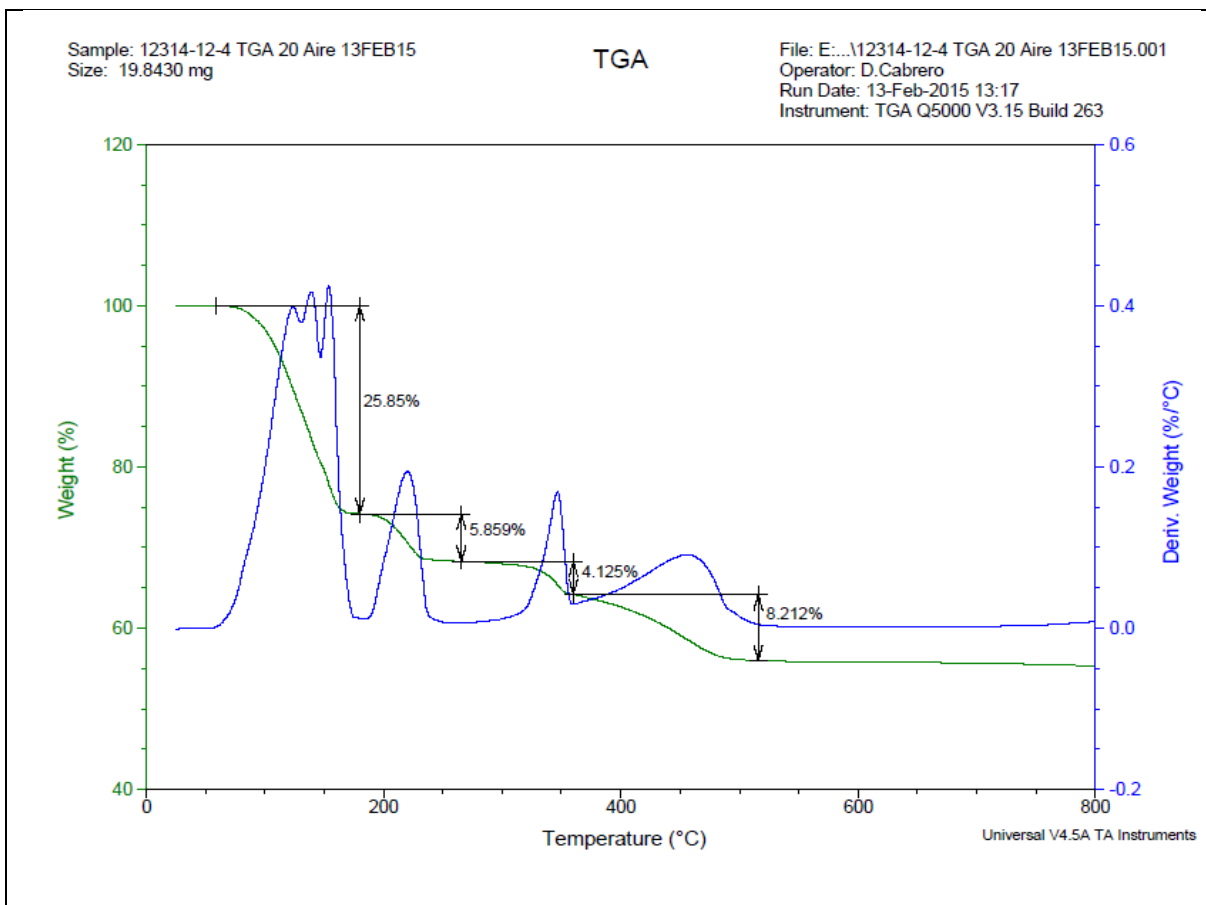
Cuando las transiciones son prohibidas, otros tipos de procesos ocurren (transiciones de dipolo magnética). Estas tienen distintas reglas de selección a aquella que siguen a las de transiciones de dipolo eléctrico. Debido a que estas tienen procesos de mayor grado, tienen menores tasas de transiciones y mayores periodos radiativos. Los valores de τ oscilan entre 10^{-6} s hacia adelante. La emisión lenta debido a transiciones prohibidas de dipolo eléctrico se le llama fosforescencia. La fosforescencia causa “retraso” en la emisión en el cual los átomos re-emiten luz durante un tiempo sustancial después de ser excitados. A diferencia con la fluorescencia, donde la re-emisión es puntual en el sentido que esta se lleva a cabo dentro de un nanosegundo después de que el átomo ha sido excitado.

B. Análisis termogravimétrico

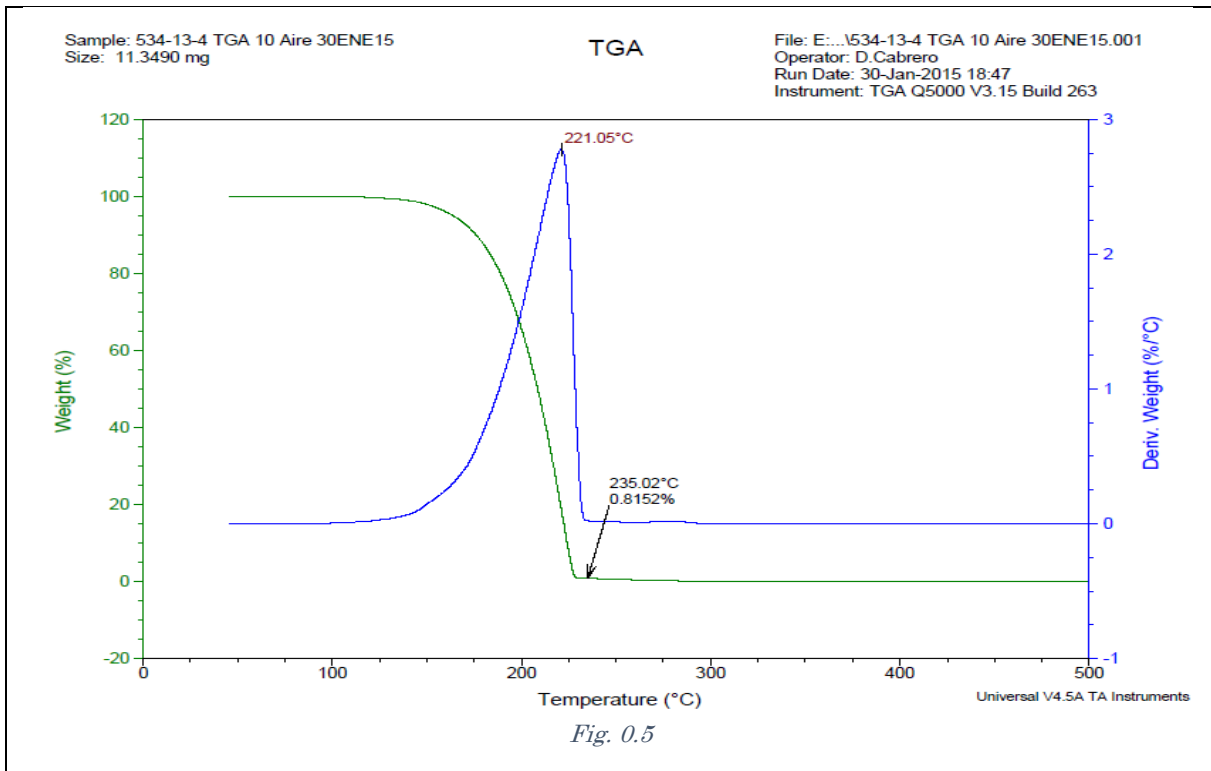
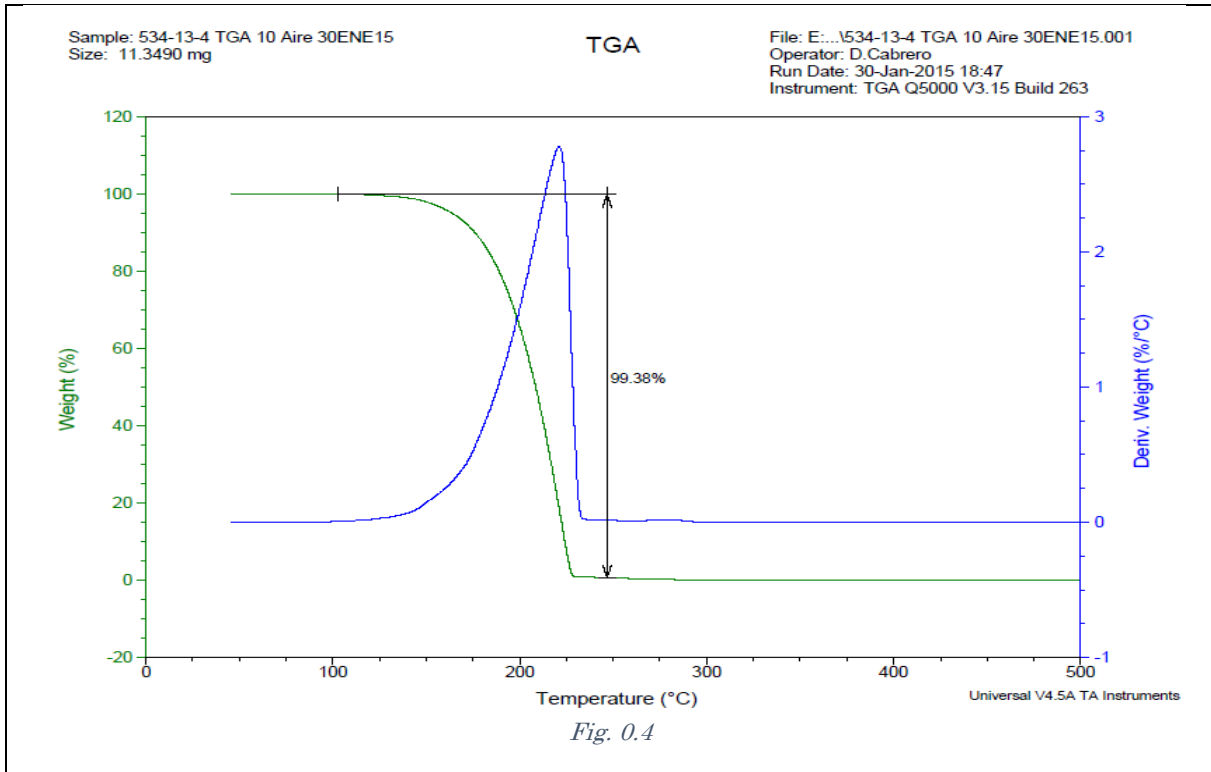
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en aire



EuCl₃ en aire



$\text{CH}_3\text{NHCSNHCH}_3$ en aire



REFERENCIAS

- [1] M.J. Rivera, E.B. Ramírez, B. Juárez, J. González, J.M. García-León, L. Escobar-Alarcón, et al., Low temperature-pyrosol-deposition of aluminum-doped zinc oxide thin films for transparent conducting contacts, *Thin Solid Films*. 605 (2016) 108–115. doi:10.1016/j.tsf.2015.11.053.
- [2] B.C. Vargas Rocha, Síntesis y caracterización de películas delgadas de ZrO₂ dopadas con europio depositadas por rocío pirolítico ultrasónico, Universidad Nacional Autónoma de México, 2015.
- [3] C. Falcony, M. Garcia, A. Ortiz, J.C. Alonso, Luminescent properties of ZnS:Mn films deposited by spray pyrolysis, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 1525–1527. doi:10.1063/1.351720.
- [4] J. Hao, M. Cocivera, Optical and luminescent properties of undoped and rare-earth-doped Ga₂O₃ thin films deposited by spray pyrolysis, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 35 (2002) 433–438. doi:10.1088/0022-3727/35/5/304.
- [5] J. Hao, S.A. Studenikin, M. Cocivera, Blue, green and red cathodoluminescence of Y₂O₃ phosphor films prepared by spray pyrolysis, *J. Lumin.* 93 (2001) 313–319. doi:10.1016/S0022-2313(01)00207-1.
- [6] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2287–2294. doi:10.1063/1.368295.
- [7] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, N. Sawaki, Effects of AlN buffer layer on crystallographic structure and on electrical and optical properties of GaN and Ga_{1-x}Al_xN (0 < x < 0.4) films grown on sapphire substrate by MOVPE, *J. Cryst. Growth*. 98 (1989) 209–219. doi:10.1016/0022-0248(89)90200-5.
- [8] B. Park, S.J. Kim, J. Lim, S. Some, J. Park, S. Kim, et al., Tunable wide blue photoluminescence with europium decorated graphene, *J. Mater. Chem. C*. 3 (2015) 4030–4038. doi:10.1039/C4TC02361G.
- [9] Z.-C. Wu, H.-H. Fu, J. Liu, S.-P. Kuang, M.-M. Wu, J.-G. Xu, et al., Synthesis, crystal structure and photoluminescence properties of new blue-green Ba_{1-x}(PO₃)₂:Eu²⁺ (0 < x ≤ 0.040) phosphors for near ultraviolet based white light-emitting diodes, *RSC Adv.* 5 (2015) 42714–42720. doi:10.1039/C5RA01755F.
- [10] Z. Tao, Y. Huang, P. Cai, S. Il Kim, H.J. Seo, Synthesis and efficient blue-emitting of Eu²⁺-activated borate fluoride BaAlBO₃F₂, *Opt. Mater. (Amst)*. 37 (2014) 287–292. doi:10.1016/j.optmat.2014.06.010.
- [11] S.J. Gwak, P. Arunkumar, W. Bin Im, A new blue-emitting oxohalide phosphor Sr₄OCl₆:Eu²⁺ for thermally stable, efficient white-light-emitting devices under near-UV, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 2686–2692. doi:10.1021/jp408901c.
- [12] X. Zhang, F. Meng, W. Li, H.J. Seo, Investigation of Eu²⁺ luminescence in barium tetrphosphate Ba₃P₄O₁₃ polycrystalline ceramics, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8975–8978. doi:10.1016/j.ceramint.2013.04.097.

- [13] X. Yang, T.S. Tiam, X. Yu, H.V. Demir, X.W. Sun, Europium (II)-doped microporous zeolite derivatives with enhanced photoluminescence by isolating active luminescence centers, *Appl. Mater. Interfaces*. 3 (2011) 4431–4436. doi:10.1021/am2012118.
- [14] X. Zhang, L. Wang, The doping of Eu²⁺- induced enhancement in defect luminescence of ZnS, *Chalcogenide Lett.* 12 (2015) 435–440.
- [15] H. Zhu, Y. Liu, D. Yan, H. Bian, S. Li, C. Liu, et al., Long lasting blue phosphorescence and photostimulated luminescence in 12CaO·7Al₂O₃:Eu thin films grown by pulsed laser deposition, *Opt. Mater. (Amst)*. 36 (2014) 1771–1775. doi:10.1016/j.optmat.2014.04.023.
- [16] K. Miura, Y. Arai, O. Hanaizumi, Observation of blue-light emission band from Eu-doped Ta₂O₅ thin films prepared using co-sputtering, *Mater. Sci. Appl.* 6 (2015) 676–680. doi:10.4236/msa.2015.67069.
- [17] P. Dorenbos, Energy of the first 4f⁷→4f⁶5d transition of Eu²⁺ in inorganic compounds, *J. Lumin.* 104 (2003) 239–260. doi:10.1016/S0022-2313(03)00078-4.
- [18] G. Li, Y. Tian, Y. Zhao, J. Lin, Recent progress in luminescence tuning of Ce³⁺ and Eu²⁺-activated phosphors for pc-WLEDs, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 8688–8713. doi:10.1039/C4CS00446A.
- [19] M. Godlewski, D. Hommel, Eu²⁺ photocharge transfer processes in zns crystals determined by photo-esr measurements, *Phys. Status Solidi*. 95 (1986) 261–268. doi:10.1002/pssa.2210950133.
- [20] K. Swiatek, M. Godlewski, D. Hommel, H. Hartmann, On the Incorporation of Rare Earth Ions into II–VI Compounds: ZnS:Eu, *Phys. Status Solidi*. 114 (1989) 127–133. doi:10.1002/pssa.2211140109.
- [21] K. Swiatek, M. Godlewski, D. Hommel, Deep europium-bound exciton in a ZnS lattice, *Physical Rev. B*. 42 (1990) 3628–3633. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [22] S. Liu, H.Q. Guo, Z.H. Zhang, F.Q. Liu, Z.G. Wang, Photoluminescence of Eu²⁺ Doped ZnS Nanocrystals, *Chinese Phys. Lett.* 17 (2000) 609–611. doi:10.1088/0256-307X/17/8/023.
- [23] B. Cheng, Z. Wang, Synthesis and optical properties of europium-doped ZnS: Long-lasting phosphorescence from aligned nanowires, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1883–1890. doi:10.1002/adfm.200500092.
- [24] M.. K. Jayaraj, C.P.G. Vallabha, AC Thin Film Electroluminescent Devices with Rare Earth Doped ZnS, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1512–1516. doi:10.1149/1.2085817.
- [25] M. Aozasa, H. Chen, K. Ando, ZnS:EuThin Film Electroluminescent Devices Prepared by R.F. Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films*. 199 (1991) 129–138. doi:10.1016/0040-6090(91)90059-7.
- [26] E. Newton Harvey, A history of Luminescence: From the Earliest Time Until 1900, MBLWHO Libr. (1957) 677. <https://archive.org/stream/historyoflumines00harv#page/n5/mode/2up> (accessed January 14, 2016).
- [27] H.J. Queisser, Luminescence, Review and Survey, *J. Lumin.* 25 (1981) 3–10. doi:10.1016/0022-2313(81)90209-X.
- [28] Geology.com, Geoscience News and Information, *Fluoresc. Miner.* (2015). <http://geology.com/articles/fluorescent-minerals/>.

- [29] Q. Wu, Luminescent organic and organometallic compounds based on 7-azaindole, 2,2'-dipyridylamine, 8-hydroxyquinoline and derivatives and their electroluminescent applications, 2000.
- [30] Q.-M. Wang, B. Yan, Novel luminescent molecular-based hybrid organic-inorganic terbium complex covalently bonded materials via sol-gel process, *Inorg. Chem. Commun.* 7 (2004) 747–750. doi:10.1016/j.inoche.2004.03.029.
- [31] S.-M. Xu, S.-T. Zhang, W. Shi, F.-Y. Ning, Y. Fu, H. Yan, Understanding the thermal motion of the luminescent dyes in the dye-surfactant cointercalated ZnAl-layered double hydroxides: a molecular dynamics study, *R. Soc. Chem.* 4 (2014) 47472–47480. doi:10.1039/c4ra08299k.
- [32] M. Pal, N.R. Mathews, E.R. Morales, J.M. Gracia y Jiménez, X. Mathew, Synthesis of Eu³⁺ doped ZnS nanoparticles by a wet chemical route and its characterization, *Opt. Mater. (Amst).* 35 (2013) 2664–2669. doi:10.1016/j.optmat.2013.08.003.
- [33] M. Xin, L.-Z. Hu, Luminescence properties of ZnS:Cu, Eu semiconductor nanocrystals synthesized by a hydrothermal process, *Chinese Phys. B.* 22 (2013) 087804. doi:10.1088/1674-1056/22/8/087804.
- [34] G.Q. Xu, B. Liu, S.J. Xu, C.H. Chew, S.J. Chua, L.M. Gana, Luminescence studies of CdS spherical particles via hydrothermal synthesis, *J. Phys. Chem. Solids.* 61 (2000) 829–836. doi:10.1016/S0022-3697(99)00403-5.
- [35] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, 1994. doi:10.1007/978-3-642-79017-1.
- [36] P.F. Smet, I. Moreels, Z. Hens, D. Poelman, Luminescence in sulfides: A rich history and a bright future, *Materials (Basel).* 3 (2010) 2834–2883. doi:10.3390/ma3042834.
- [37] J.P. Borah, K.C. Sarma, Optical and optoelectronic properties of ZnS nanostructured thin film, *Acta Phys. Pol. A.* 114 (2008) 713–719.
- [38] M.Y. Nadeem, W. Ahmed, Optical Properties of ZnS Thin Films, *Turkish J. Phys.* 24 (2000) 651–659.
- [39] K. Ben-Bacha, A. Timoumi, N. Bitri, H. Bouzouita, Structural, morphological and optical properties of sprayed ZnS thin films on various substrate natures, *Optik (Stuttg).* 126 (2015) 3020–3024. doi:10.1016/j.ijleo.2015.07.059.
- [40] X. Zeng, S.S. Pramana, S.K. Batabyal, S.G. Mhaisalkar, X. Chen, K.B. Jinesh, Low temperature synthesis of wurtzite zinc sulfide (ZnS) thin films by chemical spray pyrolysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 6763–6768. doi:10.1039/c3cp43470b.
- [41] A. Rizzo, Y. Li, S. Kundera, F. Della Sala, M. Zanella, W.J. Parak, et al., Blue light emitting diodes based on fluorescent Cd/ZnS nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 051106. doi:10.1063/1.2426899.
- [42] E.B. Ramírez, M. Bizarro, J.C. Alonso, Synthesis and Characterization of thin film electroluminescent devices all-prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Thin Solid Films.* 548 (2013) 255–258. doi:10.1016/j.tsf.2013.10.003.
- [43] K. Hirabayashi, H. Kozawaguchi, ZnS:Mn Electroluminescent Device Prepared by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, *Jpn. J. Appl.*

- Phys. 25 (1986) 711–713. doi:10.1143/JJAP.25.711.
- [44] W.Q. Peng, G.W. Cong, S.C. Qu, Z.G. Wang, Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles, *Opt. Mater. (Amst)*. 29 (2006) 313–317. doi:10.1016/j.optmat.2005.10.003.
- [45] K. Okamoto, K. Watanabe, Electroluminescence and photoluminescence in sputtered ZnS:TbFx thin films, *J. Appl. Phys.* 49 (1986) 578–580. doi:10.1063/1.97046.
- [46] H.M.M.N. Hennayaka, H.S. Lee, Structural and optical properties of ZnS thin film grown by pulsed electrodeposition, *Thin Solid Films*. 548 (2013) 86–90. doi:10.1016/j.tsf.2013.09.011.
- [47] E.I. Anila, T.A. Safeera, R. Reshmi, Photoluminescence of Nanocrystalline ZnS Thin Film Grown by Sol–Gel Method, *J. Fluoresc.* 25 (2015) 227–230. doi:10.1007/s10895-015-1515-3.
- [48] T. Kryshtab, V.S. Khomchenko, J.A. Andraca-Adame, V.E. Rodionov, V.B. Khachatryan, Y.A. Tzyrkunov, The influence of doping element on structural and luminescent characteristics of ZnS thin films, *Superlattices Microstruct.* 40 (2006) 651–656. doi:10.1016/j.spmi.2006.09.001.
- [49] H.H. Afifi, S.A. Mahmoud, A. Ashour, Structural study of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*. 263 (1995) 248–251. doi:10.1016/0040-6090(95)06565-2.
- [50] N.M. Saeed, Structural and Optical Properties of ZnS Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique, *J. Al-Nahrain Univ.* 14 (2011) 86–92.
- [51] N. Poornima, A. Jose, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, Composition and conductivity-type analysis of spray pyrolysed ZnS thin films using photoluminescence, in: *Energy Procedia*, 2012: p. 347. doi:10.1016/j.egypro.2012.02.042.
- [52] D. Kurbatov, A. Opanasyuk, S. Kshnyakina, V. Mellnik, V. Nesprava, Luminescent and optical characteristics of zinc sulfide thin films produced by close-spaced vacuum sublimation, *Rom. J. Phys.* 55 (2010) 213–219.
- [53] D.H. Hwang, J.H. Ahn, K.N. Hui, K.S. Hui, Y.G. Son, Structural and optical properties of ZnS thin films deposited by RF magnetron sputtering, *Nanoscale Res. Lett.* (2012) 7:26. doi:10.1186/1556-276X-7-26.
- [54] A.J. Kenyon, Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics, *Prog. Quatum Electron.* 26 (2002) 225–284. doi:10.1016/S0079-6727(02)00014-9.
- [55] M. Leskela, M. Ritala, Materials in Thin Film Electroluminescent Devices, in: R.K. Willardson, E.R. Weber (Eds.), *Semicond. Semimetals*, Academic Press, 2000: pp. 107–182.
- [56] J. Garcia, M.J. Allen, Developments in the Coordination Chemistry of Europium (II), *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 4550–4563. doi:10.1002/ejic.201200159.
- [57] N. Sabbatini, M. Ciano, S. Dellonte, A. Bonazzi, F. Bolletta, V. Balzani, Photophysical Properties of Europium(II) Cryptates, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1534–1537. doi:10.1021/j150652a018.
- [58] Z. Tao, Y. Huang, P. Cai, S. Il Kim, H.J. Seo, Synthesis and efficient blue-

- emitting of Eu²⁺-activated borate fluoride BaAlBO₃F₂, *Opt. Mater. (Amst)*. 37 (2014) 287–292. doi:10.1016/j.optmat.2014.06.010.
- [59] K. Ashwini, Yashaswini, C. Pandurangappa, Solvothermal synthesis, characterization and photoluminescence studies of ZnS:Eu nanocrystals, *Opt. Mater. (Amst)*. 37 (2014) 537–542. doi:10.1016/j.optmat.2014.07.019.
- [60] H.J. Song, D.K. Yim, H.-S. Roh, I.S. Cho, S.-J. Kim, Y.-H. Jin, et al., RbBaPO₄:Eu²⁺: a new alternative blue-emitting phosphor for UV-based white light-emitting diodes, *J. Mater. Chem. C*. 1 (2013) 500–505. doi:10.1039/c2tc00162d.
- [61] L. Ren, X. Lei, X. Du, L. Jin, W. Chen, Y. Feng, Effect of Eu₂O₃ concentration on luminescent properties of Ce/Tb/Eu co-doped calcium borosilicate glass for white LED, *J. Lumin.* 142 (2013) 150–154. doi:10.1016/j.jlumin.2013.04.006.
- [62] J. Jiang, N. Higashiyama, K. Machida, G. Adachi, The luminescent properties of divalent europium complexes of crown ethers and cryptands, *Coord. Chem. Rev.* 170 (1998) 1–29. doi:10.1016/S0010-8545(98)00070-8.
- [63] R. Yu, H.M. Noh, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong, K. Jang, et al., Photoluminescence characteristics of a new thiogallate-based green-emitting phosphor: MgGa₂S₄:Eu²⁺, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1821–1826. doi:10.1111/jace.12257.
- [64] N. Taghavinia, G. Lerondel, H. Makino, T. Yao, Blue- and red-emitting phosphor nanoparticles embedded in a porous matrix, *Thin Solid Films*. 503 (2006) 190–195. doi:10.1016/j.tsf.2005.11.052.
- [65] I.M. Nagpure, K.N. Shinde, S.J. Dhoble, A. Kumar, Photoluminescence characterization of Dy³⁺ and Eu²⁺ ion in M₅(PO₄)₃F (M = Ba, Sr, Ca) phosphors, *J. Alloys Compd.* 481 (2009) 632–638. doi:10.1016/j.jallcom.2009.03.069.
- [66] E.V. Mejía-Uriarte, H.O. Murrieta, Autorganización de nanoestructuras luminiscentes: sus formas y dimensiones, *Mundo Nano*. 8 (2015) 81–91.
- [67] B.C. Hong, K. Kawano, Reduction of Eu²⁺-activated nanoparticles by unique TCRA treatment, *J. Alloys Compd.* 451 (2008) 276–279. doi:10.1016/j.jallcom.2007.04.056.
- [68] J.E. Van Haecke, P.F. Smet, D. Poelman, Luminescent characterization of CaAl₂S₄:Eu powder, *J. Lumin.* 126 (2007) 508–514. doi:10.1016/j.jlumin.2006.10.001.
- [69] J. Hao, J. Gao, M. Cocivera, Tuning of the blue emission from europium-doped alkaline earth chloroborate thin films activated in air, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2778–2780. doi:10.1063/1.1569048.
- [70] N. Zheludev, The life and times of the LED - a 100- year history, *Nat. Photonics*. 1 (2007) 189–192. doi:10.1038/nphoton.2007.34.
- [71] J.N. Antonevich, *Ultrasonic Atomization of Liquids*, (1959) 6–15.
- [72] M. Langlet, J.C. Joubert, The pyrosol Process or the Pyrolysis of an Ultrasonic Generated Aerosol, in: *Chem. Adv. Mater. A'Chemistry 21st Century' Monogr.*, 1993: pp. 55–79.
- [73] J.W. Strutt, B. Rayleigh, *The Theory of Sound*, 1877.
- [74] L. Filipovic, S. Selberherr, G.C. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, A. Köck, et al., Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques, *Microelectron. Eng.* 117 (2014) 57–66.

- doi:10.1016/j.mee.2013.12.025.
- [75] A.J. Pasztor, Thermal Analysis Techniques, in: F.A. Settle (Ed.), *Handb. Instrum. Tech. Analytical Chem.*, Prentice Hall, Inc., 1997: p. 979.
- [76] J. Sestak, Non isothermal kinetic by thermal analysis, in: *Sci. Heat Thermophys. Stud. A Gen. Approach to Therm. Anal.*, Elsevier, 2005: p. 472.
- [77] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, Fundamentals of diffraction, in: *Fundam. Powder Diffraction Struct. Charact. Mater.*, Springer, 2005: p. 713.
- [78] M. Nauer, K. Ernst, W. Kautek, M. Neumann-Spallart, Depth profile characterization of electrodeposited multi-thin-film structures by low angle of incidence X-ray diffractometry, *Thin Solid Films*. 489 (2005) 86–93. doi:10.1016/j.tsf.2005.05.008.
- [79] A.R. West, Crystallography and diffraction techniques, in: *Solid State Chem. Its Appl.*, Wiley, West Suxxes, 2014: p. 537.
- [80] P. Colombi, P. Zanola, E. Bontempi, R. Roberti, M. Gelfi, L.E. Depero, Glancing-incidence X-ray diffraction for depth profiling of polycrystalline layers, *J. Appl. Crystallogr.* 39 (2006) 176–179. doi:10.1107/S0021889805042779.
- [81] R.D. Tarey, R.S. Rastogi, K.L. Chopra, Characterization of thin films by glancing incidence X-ray diffraction, *Rigaku J.* 4 (1987) 11–15.
- [82] J. Renau-piqueras, M. Faura, *Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido*, 1994.
- [83] J.I. Goldstein, C.E. Lyman, D.E. Newbury, E. Lifshin, P. Echilin, L. Sawyer, et al., *The SEM and Its Modes of Operation*, in: *Scanning Electron Microsc. X-Ray Microanal.*, Third, Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003: p. 675.
- [84] P. Echlin, Introduction, in: *Handb. Sample Prep. Scanning Electron Microsc. X-Ray Microanal.*, Springer, 2009: p. 323.
- [85] J.C. Russ, X Ray Emission, in: *Fundam. Energy Dispersive X-Ray Anal.*, Butterworths & Co, London, United Kindom, 1984: p. 308.
- [86] J.F. Watts, J. Wolstenholme, *Electron Spectroscopy: Some Basic Concepts*, in: *An Introd. to Surf. Anal. by XPS AES*, Wiley & Sons Ltd, West Suxxes, England, 2003: p. 207.
- [87] A.J. Garratt-Reed, D.C. Bell, The energy-dispersive X-ray detector, in: *Energy-Dispersive X-Ray Anal. Electron Microsc.*, BIOS Scientific Publishers Ltd, Oxford, U.K., 2003: p. 145.
- [88] P. Eaton, P. West, AFM Modes, in: *At. Force Microsc.*, Oxford Universtity Press, New York, United States, 2010: p. 248. doi:10.1093/acprof:oso/9780199570454.001.0001.
- [89] M. Veis, R. Antos, Atomic Force Microscopy in Optical Imaging and Characterization, in: *At. Force Microsc. - Imaging, Meas. Manip. Surfaces At. Scale*, Bellitto, Rijaka, Croatia, 2012: p. 253.
- [90] P. Eaton, P. West, AFM intrumentation, in: *At. Force Microsc.*, Oxford Universtity Press, New York, United States, 2010: p. 278. doi:10.1093/acprof:oso/9780199570454.001.0001.
- [91] M.M. Alonso, Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-VIS) de líquidos y sólidos, in: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), *Técnicas Análisis Y Caracter. Mater.*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2002: p.

- 840.
- [92] T. Owen, Principios y aplicaciones de espectroscopía Uv-visible, in: Fundam. La Espectroscopía UV-Visible Mod. Conceptos Básicos, Agilent Technologies, Alemania, 2000: p. 130.
- [93] M. Fox, Introduction, in: Opt. Prop. Solids, Oxford University Press, Oxford, U.K., 2001: p. 297.
- [94] P. Arunkumar, S. Kumar Kuanr, K. Suresh Babu, Thin Film: Deposition, Growth Aspects, and Characterization, in: K. Suresh Babu (Ed.), Thin Film Struct. Energy Appl., Springer, Switzerland, 2015: p. 287. doi:10.1007/978-3-319-14774-1.
- [95] C. Otero Hernández, Espectroscopía de Luminiscencia, in: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), Técnicas Análisis Y Caracter. Mater., Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2002: p. 840.
- [96] M. Gaft, R. Reisfeld, P. Gérard, Theoretical Background, in: Lumin. Spectrosc. Miner. Mater., Springer-Verlag, Germany, 2005: p. 345.
- [97] W.G. Van Der Sluys, The Solubility Rules: Why Are All Acetates Soluble?, J. Chem. Educ. 78 (2001) 111–115.
- [98] J. Mu, D.D. Perlmutter, Thermal Decomposition of Carbonate, Carboxylates, Oxalates, Acetates, Formates, and Hydroxides, Thermochim. Acta. 49 (1981) 207–218. doi:10.1016/0040-6031(81)80175-X.
- [99] W. Urbaniak, K. Jurek, K. Witt, A. Gorączko, Properties and application of diketones and their derivatives, Chemik. 65 (2011) 273–282.
- [100] J.F. Steinbach, H. Freiser, Acetylacetone: In the Dual Role of Solvent and Reagent in Extraction of Metal Chelates, Anal. Chem. 25 (1953) 881–884.
- [101] J.V. Hoene, R.G. Charles, W.M. Hickam, Thermal decomposition of metal acetylacetonates mass spectrometer studies, J. Phys. Chem. 62 (1958) 1098–1101. doi:10.1021/j150567a019.
- [102] T. Aarii, A. Kishi, The effect of humidity on thermal process of zinc acetate, Termochimica Acta. 400 (2003) 175–185. doi:10.1016/S0040-6031(02)00487-2.
- [103] A.V. Ghule, K. Ghule, C. Chen, W. Chen, S. Tzing, H. Chang, et al., In situ thermo-TOF-SIMS study of thermal decomposition of zinc acetate dihydrate, J. Mass Spectrom. 39 (2004) 1202–1208. doi:10.1002/jms.721.
- [104] N.A. Stump, G.K. Schweitzer, J.K. Gibson, R.G. Haire, J.R. Peterson, Luminescence Study of the Thermal Decomposition of Europium Trichloride Hexahydrate, EuCl₃ 6H₂O, Appl. Spectrosc. 48 (1994) 937–944. doi:10.1366/0003702944029712.
- [105] S.J. Lyle, W.A. Westall, A study of the thermal decomposition of hydrated europium(III) chloride and europium(III) bromide, Thermochim. Acta. 68 (1983) 51–58. doi:10.1016/0040-6031(83)80379-7.
- [106] L. Abate, A. Chisari, R. Maggiore, Thermal behavior of uranium(VI) complexes. Uranyl acetate dihydrate- N, N' dimethylthiourea system: Synthesis and descomposition, Thermochim. Acta. 136 (1988) 153–161. doi:10.1016/0040-6031(88)87436-7.
- [107] J.E. Elshof, Chemical Solution deposition techniques for epitaxial growth of complex oxides, in: M.R.G. Kroster, G. Huijben (Ed.), Ep. Growth Complex Met. Oxides, Woodheah Publishing, 2015: p. 479.

- [108] V.M. Goldschmidt, *The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks*, (1937) 655–673. doi:10.1039/jr9370000655.
- [109] G.L. Messing, S.-C. Zhang, G. V. Jayanthi, *Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis*, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2707–2726. doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb04007.x.
- [110] Y. Su, L. Li, G. Li, *NaYF₄:Eu²⁺ Microcrystals: Synthesis and Intense Blue*, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 2678–2683. doi:10.1021/cg070574g.
- [111] X. Zhang, L. Wang, *The doping of Eu²⁺ -induced enhancement in defect luminescence of ZnS, Chalcogenide Lett.* 12 (2015) 435–440.
- [112] J.J. Joos, J. Botterman, P.F. Smet, *Evaluating the use of blue phosphors in white LEDs: the case of Sr_{0.25}Ba_{0.75}Si₂O₂N₂:Eu²⁺*, *J. Solid State Light.* 1 (2014) 1–16. doi:10.1186/2196-1107-1-6.
- [113] M. Zhong, G. Shan, Y. Li, G. Wang, Y. Liu, *Synthesis and luminescence properties of Eu³⁺ -doped ZnO nanocrystals by a hydrothermal process*, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 305–309. doi:10.1016/j.matchemphys.2007.06.007.
- [114] C.-C. Yang, S.-Y. Cheng, H.-Y. Lee, S.-Y. Chen, *Effects of phase transformation on photoluminescence behavior of ZnO:Eu prepared in different solvents*, *Ceram. Int.* 32 (2006) 37–41. doi:10.1016/j.ceramint.2004.11.016.
- [115] P. Che, J. Meng, L. Guo, *Oriented growth and luminescence of ZnO:Eu films prepared by sol – gel process*, *J. Lumin.* 123 (2007) 168–171. doi:10.1016/j.jlumin.2006.01.076.
- [116] N. Karak, P.K. Samanta, K.K. Tapas, *Green photoluminescence from highly oriented ZnO thin film for photovoltaic application*, *Optik (Stuttg.)* 124 (2013) 6227–6230. doi:10.1016/j.ijleo.2013.05.019.
- [117] K. Ogata, T. Kawanishi, K. Maejima, K. Sakurai, *Improvements of ZnO Qualities Grown by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy Using a Molecular Beam Epitaxy Grown ZnO Layer as a Substrate*, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 657–659.
- [118] Y.R. Ryu, S. Zhu, D.C. Look, J.M. Wrobel, H.M. Jeong, H.W. White, *Synthesis of p-type ZnO films*, *J. Crystal Growth.* 216 (2000) 330–334. doi:10.1016/S0022-0248(00)00437-1.
- [119] Y.W. Heo, D.P. Norton, S.J. Pearton, *Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy*, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 073502. doi:10.1063/1.2064308.
- [120] K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt, B.E. Gnade, *Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders*, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 7983 – 7990. doi:10.1063/1.362349.
- [121] E.M. Wong, P.C. Searson, *ZnO quantum particle thin films fabricated by electrophoretic deposition*, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 2939. doi:10.1063/1.123972.
- [122] S.A. Sukhov, V. V. Litovchenko, *Luminescent method for measuring the thickness of thin coating films on rough surfaces*, *Meas. Tech.* 9 (1967) 1057–1059.
- [123] R.T. Holm, S.W. Mcknight, E.D. Palik, W. Lukosz, *Interference effects in luminescence studies of thin films*, *Appl. Opt.* 21 (1982) 2512–2519. doi:10.1364/AO.21.002512.

- [124] W. Chen, J.-O. Malm, V. Zwiller, Y. Huang, S. Liu, R. Wallenber, et al., Energy structure and fluorescence of Eu^{2+} in $\text{ZnS}:\text{Eu}$ nanoparticles, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 11021–11024. doi:10.1103/PhysRevB.61.11021.
- [125] A.A. Bol, R. van Beek, A. Meijerink, On the incorporation of trivalent rare earth ions in II - VI semiconductor nanocrystals, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1121–1126. doi:10.1021/cm011195s.
- [126] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982. doi:10.1103/PhysRev.56.978.
- [127] D. Brandon, W.D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [128] M. Pal, U. Pal, J.M. Gracia Y Jiménez, F. Pérez-Rodríguez, Effects of crystallization and dopant concentration on the emission behavior of $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ nanophosphors, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 1–12. doi:10.1186/1556-276X-7-1.
- [129] T.J. Jacobsson, M. Pazoki, A. Hagfeldt, T. Edvinsson, Goldschmidt's Rules and Strontium Replacement in Lead Halogen Perovskite Solar Cells: Theory and Preliminary Experiments on $\text{CHNH}_2\text{Srl}_3$, *J. Phys. Chem. C. Accepted M* (2015). doi:10.1021/acs.jpcc.5b06436.
- [130] K. Swiatek, M. Godlewski, D. Hommel, H. Hartmann, On the incorporation of rare earth ions into II-VI compounds: $\text{ZnS}:\text{Eu}$, *Phys. Status Solidi.* 114 (1989) 127–133. doi:10.1002/pssa.2211140109.
- [131] I.A. Garduño, J.C. Alonso, M. Bizarro, R. Ortega, L. Rodríguez-Fernández, A. Ortiz, Optical and electrical properties of lithium doped nickel oxide films deposited by spray pyrolysis onto alumina substrates, *J. Cryst. Growth.* 312 (2010) 3276–3281. doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.08.020.
- [132] M. Grundmann, Optical Properties, in: *Phys. Semicond.*, Second Edition, Springer-Verlag, 2010: p. 843. doi:10.1049/ep.1967.0135.
- [133] R. Reisfeld, A. Glasner, Absorption and Fluorescence Spectra of Eu^{2+} in Alkali Halide Crystals, *J. Opt. Soc. Am.* (1964) 331–333. doi:10.1364/JOSA.54.000331.
- [134] E. V. Mejía-Urriarte, J.G. Bañuelos, O. Kolokoltsev, M. Navarrete, F. Jaque, E. Camarillo, et al., Influence of europium nanostructure size on the emission of $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$, *Solid State Commun.* 149 (2009) 445–447. doi:10.1016/j.ssc.2008.12.042.
- [135] D. Denzler, M. Olschewski, K. Sattler, Luminescence studies of localized gap states in colloidal ZnS nanocrystals, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2841–2845. doi:10.1063/1.368425.
- [136] J. Díaz-Reyes, R.S. Castillo-Ojeda, J. Martínez-Juárez, Characterization of Wurtzite Type ZnS Grown by RF Magnetron Sputtering, in: R. Perez-Campos, A. Contreras-Cuevas, R. Esparza-Muñoz (Eds.), *Mater. Charact.*, Springer, Switzerland, 2015: p. 221. doi:10.1007/978-3-319-15204-2.
- [137] W. Zhang, X. Zeng, H. Liu, J. Lu, Synthesis and investigation of blue and green emissions of ZnS ceramics, *J. Lumin.* 134 (2013) 498–503. doi:10.1016/j.jlumin.2012.07.039.
- [138] K. Swiatek, M. Godlewski, On the Nature of Eu-Related Emission in ZnS

- and CaS, *Acta Phys. Pol. A.* 79 (1991) 255–257.
- [139] K.N. Shinde, S.J. Dhoble, H.C. Swart, K. Park, Basic Mechanism of Photoluminescence, in: Z.M. Wang, C. Jagadish, R.M. Osgood, J. Parisi (Eds.), *Phosphate Phosphors Solid-State Light.*, Springer-Verlag, 2012: p. 265.
- [140] Microanalysis, MyScope: training for advanced research, *Aust. Microsc. Microanal. Res. Facil.* (n.d.). <http://li155-94.members.linode.com/myscope/analysis/introduction/> (accessed March 25, 2016).
- [141] T.L. Brown, J. Eugene LeMay, B.E. Bursten, J.R. Burdge, Propiedades de disoluciones, in: *Química La Cienc. Cent.*, Novena, Pearson, México, 2004: p. 1152.
- [142] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, Reacciones en disolventes, in: *Química Inorgánica Principios La Estruct. Y React.*, OXFORD, 1997.
- [143] J.E. Huheey, R.L. Keiter, E.A. Keiter, Anexo E, in: *Química Inorgánica Principios La Estruct. Y React.*, OXFORD, 1997.
- [144] D.E. Chirkst, O.L. Lobacheva, I. V. Berlinskii, Gibbs energies of formation of hydroxides of lanthanides and yttrium, *Russ. J. Phys. Chem. A.* 84 (2010) 2047–2050. doi:10.1134/S003602441012006X.
- [145] E.L. Rizkalla, G.R. Choppin, Hydration and hydrolysis of lanthanides, in: K.A. Gschneider, L. Eyring (Eds.), *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, Elsevier Science Publishers B.V, Amsterdam, 1991: pp. 393–442. doi:10.1016/S0168-1273(05)80009-1.
- [146] H.L. Clever, M.E. Derrick, S.A. Johnson, The solubility of some sparingly soluble salts of zinc and cadmium in water and in aqueous electrolyte solutions, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 21 (1992) 941–966. doi:10.1063/1.555909.
- [147] I.I. Diakonov, K. Ragnarsdottir, B. Tagirov, Standard thermodynamic properties and heat capacity equations of rare earth hydroxides: II. Ce(III)-, Pr-, Sm-, Eu(III)-, Gd-, Tb-, Dy-, Ho-, Er-, Tm-, Yb-, and Y-hydroxydes. Comparison of thermochemical and solubility data, *Chem. Geol.* 151 (1998) 327–347. doi:10.1016/S0009-2541(98)00088-6.
- [148] N.A. Dhas, A. Zaban, A. Gedanken, Surface Synthesis of Zinc Sulfide Nanoparticles on Silica Microspheres: Sonochemical Preparation, Characterization, and Optical Properties, *Chem. Mater.* 11 (1999) 806–813. doi:10.1021/cm980670s.



Low temperature-pyrosol-deposition of aluminum-doped zinc oxide thin films for transparent conducting contacts



M.J. Rivera^a, E.B. Ramírez^b, B. Juárez^a, J. González^a, J.M. García-León^a, L. Escobar-Alarcón^c, J.C. Alonso^{a,*}

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Coyoacán, 04510 México, D.F., Mexico

^b Universidad Autónoma de la Ciudad de México, Calle Prolongación San Isidro Núm. 151, Col. San Lorenzo Tezonco, Iztapalapa, 09790 México, D.F., Mexico

^c Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. Postal 18-1027, México, D.F. 11801, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 April 2015

Received in revised form 18 November 2015

Accepted 20 November 2015

Available online 22 November 2015

Keywords:

ZnO:Al

Thin films

TCO

Ultrasonic spray

Low-temperature pyrolysis

Electrical and optical properties

ABSTRACT

Aluminum doped-zinc oxide (ZnO:Al) thin films with thickness ~1000 nm have been deposited by the ultrasonic spray pyrolysis technique using low substrate temperatures in the range from 285 to 360 °C. The electrical and optical properties of the ZnO:Al (AZO) films were investigated by Uv–vis spectroscopy and Hall effect measurements. The crystallinity and morphology of the films were analyzed using X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), and high resolution scanning electron microscopy (SEM). XRD results reveal that all the films are nanocrystalline with a hexagonal wurtzite structure with a preferential orientation in the (002) plane. The size of the grains calculated from Scherrer's formula was in the range from 28 to 35 nm. AFM and SEM analysis reveals that the grains form round and hexagonal shaped aggregates at high deposition temperatures and larger rice shaped aggregates at low temperatures. All the films have a high optical transparency (~82%). According to the Hall measurements the AZO films deposited at 360 and 340 °C had resistivities of 2.2×10^{-3} – $4.3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, respectively. These films were n-type and had carrier concentrations and mobilities of 3.71 – $2.54 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and 7.4 – $5.7 \text{ cm}^2/\text{V s}$, respectively. The figure of merit of these films as transparent conductors was in the range of $2.6 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ – $4.1 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$. Films deposited at 300 °C and 285 °C, had much higher resistivities. Based on the thermogravimetric analysis of the individual precursors used for film deposition, we speculate on possible film growing mechanisms that can explain the composition and electrical properties of films deposited under the two different ranges of temperatures.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Due to its abundance, low cost and good chemical stability, compared to indium tin oxide or SnO_2 , aluminum doped-zinc oxide (ZnO:Al) thin films, have attracted much attention as transparent conductive contacts for applications in solar cells, electroluminescent displays, organic light emitting devices and other optoelectronic devices [1–6]. A variety of deposition techniques, such as sputtering [1,5–8], pulsed laser deposition [9,10], spin coating [2,11], sol–gel [12–14], pneumatic spray pyrolysis [15–20] and ultrasonic spray pyrolysis (USP) [21–28], have been used for obtaining ZnO:Al (AZO) films with low electrical resistivity and high optical transparency, on different substrates and at different temperatures. For applications of these films as transparent conductive oxides in flexible displays, flexible solar cells, flexible organic light-emitting diodes and other flexible optoelectronic devices that use plastic substrates, low deposition temperatures (≤ 360 °C) are required [29–32]. The sputtering and pulsed laser deposition techniques allow deposition of AZO films with good optical and electrical properties at low substrate temperatures [5,6,10,30,32]. However

these techniques are expensive due to vacuum equipment requirements. The sol gel, spin coating and spray pyrolysis techniques, are much cheaper because in general they do not need vacuum systems, however these techniques usually require of high deposition or annealing temperatures. For example, in the case of spin coating and sol–gel techniques, the preparation of the AZO films takes long times and it requires of multiple processes of coating, drying and annealing at high temperatures (400–550 °C) [2,11–14].

In the case of the spray pyrolysis technique, due to its inherent nature, the substrate temperature must be high enough to decompose the chemical precursors, and the deposition rate is limited to obtain a chemical vapor deposition process on the substrate surface which guarantees the best coating properties. For AZO films deposited using the most common zinc precursors of zinc acetate dihydrate [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$], or zinc (II) pentanedionate [$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$], and different Al precursors such as aluminum chloride hexahydrated [$\text{AlCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$], aluminum (III) pentanedionate [$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$], dissolved in different solvents (methanol, ethanol, isopropanol, water), the substrate temperatures to obtain films with low resistivity ($\sim 10^{-2}$ – $10^{-3} \Omega \text{ cm}$) and high optical transmittance (~85%), are usually in the range of 400–500 °C, for both pneumatic spray pyrolysis [15–18] and ultrasonic [21–28] spray pyrolysis. AZO films with resistivities

* Corresponding author.

E-mail address: alonso@unam.mx (J.C. Alonso).

about $3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ and high transmission ($T \sim 85\%$), have been deposited by pneumatic spray pyrolysis at lower temperatures (380°C), using a solution of 0.1 M of zinc acetate and 3 at.% of aluminum chloride in a mixture of propanol and de-ionized water in a volumetric proportion of 3:1 [20]. However, the deposition rate of films with these characteristics is relatively low since they require a spray time of 3600 s. AZO films have also been prepared by ultrasonic spray pyrolysis at substrate temperatures of 350°C , using 0.1 M of zinc acetate dihydrate and 3 at.% of aluminum chloride dissolved in a mixture of absolute methanol, 6-methoxyethanol, some drops of NaOH solution, and stirring and heating at 50°C for 2 h to yield a clear and transparent solution [21,22]. In this case, highly transparent ($T \sim 80\text{--}90\%$) AZO films with electrical resistivity about $6.5 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ were obtained.

The purpose of this work was to deposit transparent conducting films of Al-doped ZnO thin films by ultrasonic spray pyrolysis, in a range of relatively low substrate temperatures (285 to 360°C), using zinc acetate dihydrate and aluminum acetylacetonate as the zinc and aluminum precursors, respectively. The films were deposited on glass substrates, and their structure, morphology, electric resistivity and optical transmittance were investigated.

2. Experimental details

The AZO films were deposited by the ultrasonic spray pyrolysis technique at atmospheric pressure, using a home-made spray system. The start solution was made with 0.2 M of zinc acetate dihydrate [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$] plus 3 at.% of aluminum acetylacetonate [$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$] diluted in 8.7 parts of anhydrous methanol, 1 part of deionized water and 0.3 parts of acetic acid. The precursor solution was mixed at room temperature for 10 min with a magnetic stirrer, although it becomes clear and transparent when the acetic acid is added. The substrates were $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ corning glass slices, and were cleaned before film deposition, using an ultrasonic bath, first with trichloroethylene, then with acetone and finally with methanol. The films were deposited at atmospheric pressure onto glass substrates heated on a tin bath. Since in the spray deposition system there is an extreme gradient of temperature in the vicinity of the substrate [33], the substrate temperature was measured by contacting a thermocouple at the substrate surface facing the spray. The controller was calibrated with the temperature of the tin bath, in order to get the reported substrate temperatures in the range from 285 to 360°C . We used high purity dry nitrogen as carrier and director gas at fixed flow rates of 5.2 l/min and 0.65 l/min, respectively. For the deposition of each film, we used the same volume (15 ml) of the starting solution, and this volume was consumed in around 13 min for all depositions. With these deposition parameters, film thickness varied in the range from ~ 1100 to 1400 nm (see Table 1). The optical transmittance of the films was measured, in the range from 190 to 1100 nm , using a double beam PerkinElmer 35 UV–vis spectrophotometer. The thickness (d_i) of the films deposited was calculated from the interference fringes observed in the optical transmission spectra, using the formula [34]: $d_i = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_2 - \lambda_1)}$, where λ_1 and λ_2 are the wavelengths of consecutive peaks in the interference pattern, and n is the refractive index of the films. The refractive index of films deposited under the same conditions but with thickness $\sim 100 \text{ nm}$ deposited onto silicon substrates (n-type, (100), one side

polished) was measured by ellipsometry with a Gaertner 117 ellipsometer using the 632 line from a He–Ne laser. For the calculation of the thickness of the films with the interference fringe formula, we used the measured refractive index for each sample, and peaks λ_1 and λ_2 only in the range from 400 to 850 nm . The thickness (d_p) of the films deposited on glass was also measured with a Sloan Dektak II profilometer. The crystalline structure of the films was determined by X-ray diffraction (XRD) measurements using a Bragg–Brentano Rigaku ULTIMA IV diffractometer with an X-ray source of $\text{Cu K}\alpha$ line (0.15406 nm), at an incidence angle of 1° (grazing beam configuration). The program used to refine and validate the obtained experimental XRD patterns was DIFFRAC PLUS 2005. The surface morphology of the AZO films was investigated by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM), using a JEOL JSPM-4210 scanning probe microscope and a JEOL 7600F field emission scanning electron microscope (FESEM), respectively. The chemical composition of the films was analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) using an EDX INCA X-act by OXFORD spectrometer coupled to the SEM equipment. The operating voltage was 10 kV for the FESEM images. EDX major operating parameters were: working current $4.5 \times 10^{-10} \text{ A}$, voltage 10 kV, working distance 8 mm, and the atomic number-absorption-fluorescence method was used for quantitative analysis.

In order to get a more accurate quantification of the amount of Al incorporated in the films, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed using a K-Alpha Thermo Scientific spectrometer, employing a hemispherical analyzer. The pass energy was kept at 25 eV for narrow scans around the signal of the Al 2p core level, and the scanning step was 0.05 eV. The Al 2p core level spectra were recorded as the average of 100 accumulations in order to improve the signal to noise ratio. The incident radiation was the monochromated radiation of Al-K α -X-ray (1486.68 eV), with the source working at 12 kV and 6 mA. Argon ion beam etching was performed using a high-flux, low-energy ion source operating at 1500 eV during 60 s.

The electrical resistivity, carrier concentration and mobility of the films were measured at room temperature through Hall measurements by the four point van der Pauw method, using an Ecopia HMS-3000 system. In order to get some insight on the deposition process of the films, we made thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTG) of the Zn and Al film precursor powders, using a TGA Q5000 V.3.15 equipment from TA Instruments.

3. Results and discussion

3.1. Structure and composition

Fig. 1 shows the XRD patterns for a series of films deposited at different substrate temperatures from 285 to 360°C . According to the card number 01-070-2551 from PDF-2-(2004) data base the deposited films are polycrystalline, and all of them show a main diffraction peak located at $2\theta = 34.5^\circ$, indicating a growth with a preferential orientation in the (002) plane (the c-axis perpendicular to the substrate surface) of the hexagonal wurtzite ZnO structure, similar to that obtained in AZO films deposited by USP using appropriate precursors, solvents, optimal Al doping level, substrate temperature, etc. [22,25–28,35,36]. The XRD pattern of the film deposited at 285°C , besides showing the peak corresponding to the (002) plane, shows other peaks at $2\theta = 31.8^\circ$ and

Table 1

Refractive index, thickness measured from optical interference fringes and profilometry, average thickness and band gap energy of AZO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis at different substrate temperatures.

Sample	T ($^\circ \text{C}$)	n Refractive index	d_i (nm) (Interference fringe)	d_p (nm) (Prolimetry)	d (nm) (Average thickness)	E_g (eV) (Band gap)
A	360	1.95	1198	1054	1126	3.28
B	340	1.95	1473	1326	1399	3.30
C	320	1.94	1343	1303	1323	3.41
D	300	1.91	1119	1231	1175	3.41
E	285	1.91	1347	1455	1401	3.41

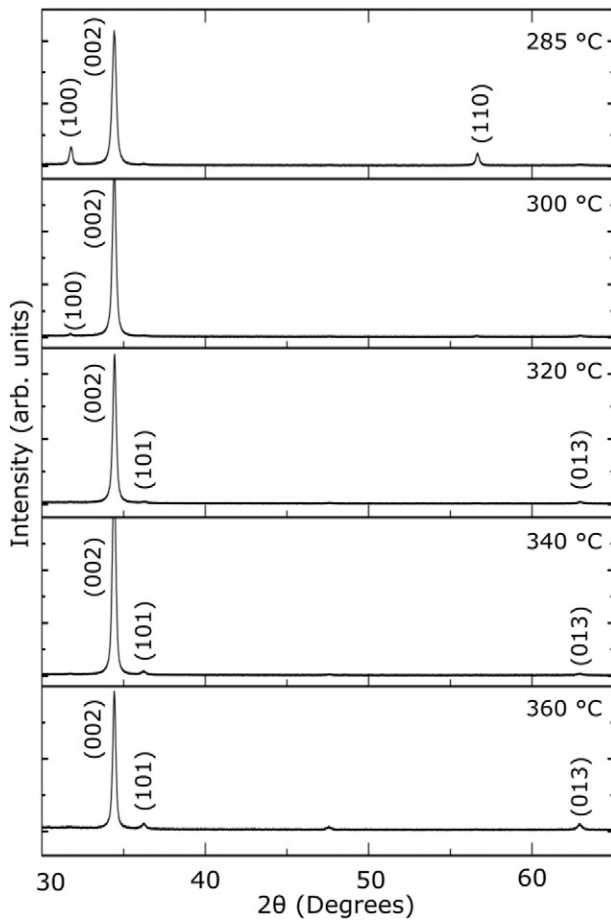


Fig. 1. XRD pattern for aluminum-doped ZnO films as a function of substrate temperature from 285 to 360 °C.

56.6° which correspond to the (100) and (110) orientations of the same wurtzite ZnO structure, respectively. The decrease in the degree of preferred (002) orientation when deposition conditions start to move away from the optimal conditions is in good agreement with other reports [22,25–28,35,36]. The average crystallite size (D) of each film was assessed using the Debye–Scherrer formula:

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

Table 2
Composition, thickness, grain size, electrical and electronic properties of AZO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis at different substrate temperatures.

Sample	EDX (at.%)	d (nm)	D (nm)	ρ (Ohm-cm)	R_s (Ohm/□)	n_e (cm ⁻³)	μ (cm ² /Vs)
A	Zn: 49.2 O: 50.8 Al: –	1126	34.9	2.23×10^{-3}	19.8	3.71×10^{20}	7.46
B	Zn: 50.3 O: 49.7 Al: –	1399	32.6	4.3×10^{-3}	30.7	2.54×10^{20}	5.7
C	Zn: 49.2 O: 50.8 Al: –	1323	33	1.38×10^{-2}	104.3	1.89×10^{20}	2.36
D	Zn: 48.2 O: 50.0 Al: 0.8	1175	30.5	2.95×10^{-1}	25×10^2	3.05×10^{18}	6.8
E	Zn: 48.8 O: 50.3 Al: 0.9	1401	27.7	5.55	39×10^3	5.46×10^{16}	20.46

where, λ is the X-ray wavelength (0.15406 nm), β is the full width at half maximum of the (002) peak, θ is the Bragg diffraction angle of this peak, and K is the correction factor (0.9).

As Table 2 shows, the grain sizes were in the range from 27 nm to 35 nm, and the size shows the trend to have a small increase by increasing the substrate temperature.

Fig. 2 depicts the AFM and FESEM micrographs for the AZO films deposited at the highest (sample A) and the lowest (sample E) substrate temperature. From the AFM micrograph of Fig. 2a) we find that the AZO film deposited at 360 °C (sample A) consists of round shaped aggregates (with sizes around 100–125 nm), of grains with sizes around 30–35 nm. In consistency with this AFM image, the FESEM micrograph for the same sample A (Fig. 2b), shows agglomerates of round and hexagonal shaped and well packed agglomerates, with average size around 100 nm. The regular and highly oriented hexagonal columnar structures observed in this figure are in good agreement with the preferential orientation observed in the XRD spectrum of this film, and is consistent with the structures found for other AZO films deposited by USP in optimal conditions [23,24,27]. The AFM and FESEM images of Fig. 2c) and d), show that the AZO film deposited at the lowest substrate temperature of 285 °C (sample E), is also formed of grains aggregates with sizes around or slight smaller than 30 nm, but in this case the agglomerates are larger and stretched or rice shaped, and are less densely packed. Similar structures to that of sample E have been also observed in AZO films deposited by USP in deposition conditions of high Al doping where there are extra-aluminum atoms in the films, which may occupy interstitial position that affect the nucleation and coalescence of islands during the process of film growth, and give rise to elongated agglomerates [27]. The morphology of sample E, is consistent with the morphology reported for other AZO films deposited by USP at low temperatures, which tend to have a non faceted, elongated grains with high aspect ratios [37]. Fig. 3 shows a cross section FESEM micrograph of the AZO film (E) deposited at 285 °C. As can be seen the film appears well adhered to the substrate and the islands on the surface can be clearly seen. From the AFM and FESEM analysis of the other samples we observed that the morphology of samples B and C was closer to that of sample A, meanwhile the morphology of sample D was closer to that of sample E. It must be pointed out that sizes of the grains observed in the AFM images of all the samples, were in the same order than the sizes calculated for the nanocrystallites from the XRD analysis, and with the same tendency to have a small decrease as the substrate temperature was decreased. The elemental compositions of the AZO films, obtained from the EDX spectra are shown in Table 2. Fig. 4a) and b) shows the EDX spectra of samples A and E. According to the compositions shown in Table 2 for the samples A, B and C, which were deposited at substrate temperatures $T \geq 320$ °C, the atomic percentages of zinc and oxygen were near the 50 at.% indicating that they are composed of nearly stoichiometric ZnO. The absence of the Al characteristic peaks in the EDX spectra of these samples, as it is absent in the spectrum of sample A of Fig. 4a), indicates that the incorporation of Al atoms in these AZO films is in a very low relative concentration and below the limit of detection of the X-ray spectrometer. This means that samples A, B and C, have aluminum concentrations at a doping level. In contrast, the EDX spectra of sample D and E showed, as in Fig. 4b), a small peak characteristic of Al, and according to Table 2, these samples had [Al]/[Zn] ratios of 1.6% and 1.8%, respectively. XPS measurements of the Al 2p core level peak were made to get more insight on the percentage of Al doping in the films. Fig. 5 shows the Al 2p core level XPS spectra for all the films. As can be seen the intensity of the Al 2p signal increases slightly as the substrate temperature increases, except for the sample B, for which the signal is hindered by the noise. As this figure shows, sample A, deposited at the highest substrate temperature has 0.2% of Al, and the percentage of Al increases up to 1% for the sample E deposited at the lowest temperature. The percentage of Al in samples D and E deposited at low temperature is in good agreement with the percentages obtained by EDX. It is also clear from the XPS spectra that the position of the peak shifts from 73.8 to

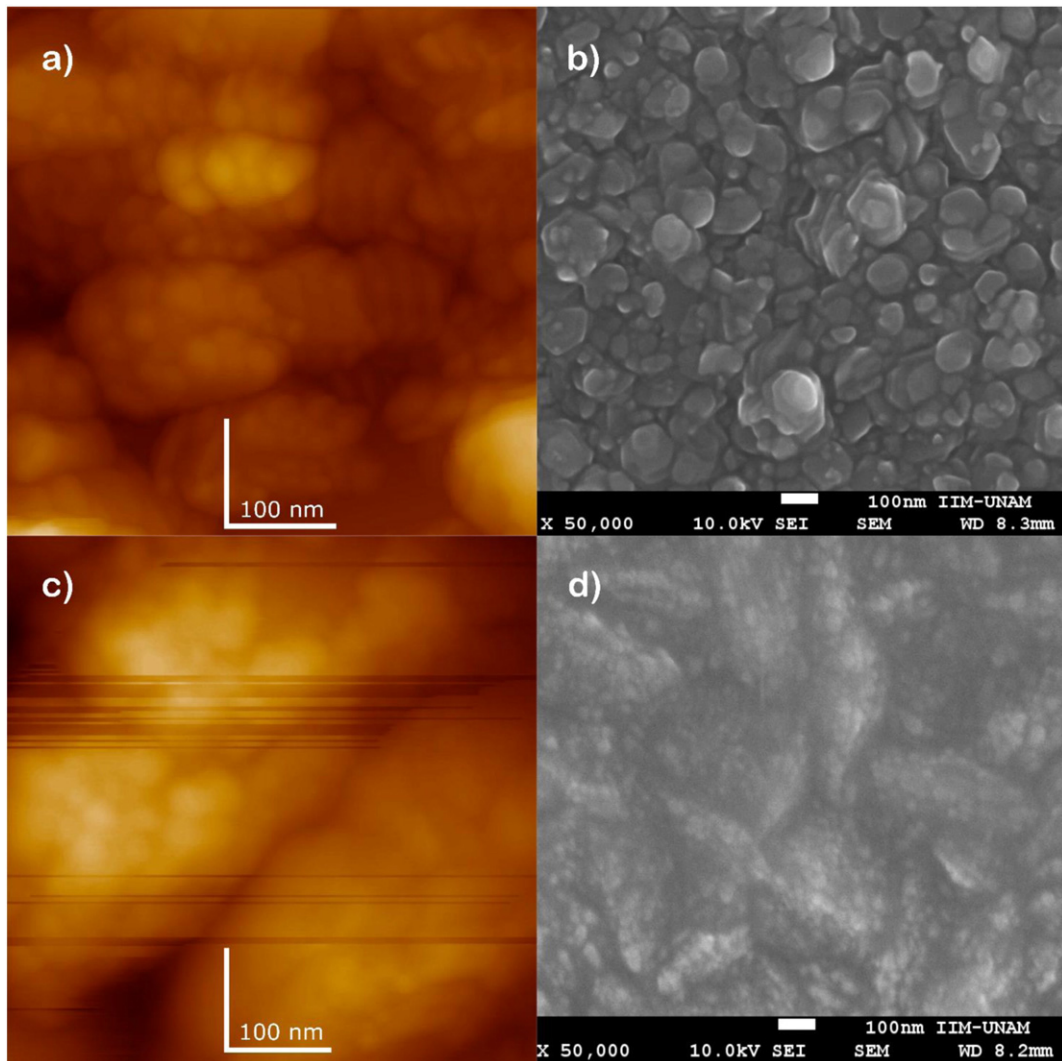


Fig. 2. AFM images and FESEM micrographs for AZO films deposited at the highest and the lowest substrate temperature. AFM images for (a) 360 °C and (c) 285 °C; SEM micrographs for (b) 360 °C and (d) 285 °C.

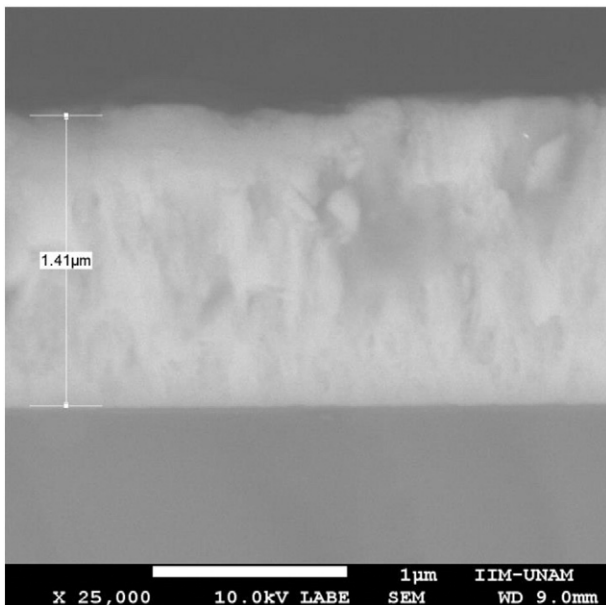


Fig. 3. Cross section FESEM micrograph of aluminum-doped ZnO film deposited at 285 °C.

74.6 eV as the substrate temperature decreases, indicating that the Al atoms tend to form aluminum suboxides, $\text{Al}_2\text{O}_3 - x$ [38].

3.2. Optical and electrical properties

The optical transmittance of the AZO films deposited with different substrate temperatures was measured with reference to the air and the resulting transmittance spectra are shown in Fig. 6. It may be seen that all the films are highly transparent over the visible and near infrared regions, independently of deposition temperature. The average transmittance, in the range from 400 to 800 nm, was around 82% for all the samples. The refractive index and thickness of the films are shown in Table 1. Table 1 also shows the band gap of the films which was calculated by taking the plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, corresponding to optical absorption by direct transitions [21,39,40], where, $\alpha = -\frac{1}{d} \ln(T)$, is the absorption coefficient, $h\nu$ is the photon energy, T is the transmittance and d is the film thickness. As Table 1 shows the band gap of films A and B deposited at higher temperatures is lower (3.28 and 3.30 eV) than the band gap of the films C, D and E (3.41 eV) deposited at lower temperatures. This increase in the band gap is consistent with the increase in the Al content observed in the films from the XPS measurements [21,26,40]. The increase in the band gap is also consistent with the decrease in the refractive of the films (see Table 1) [40].

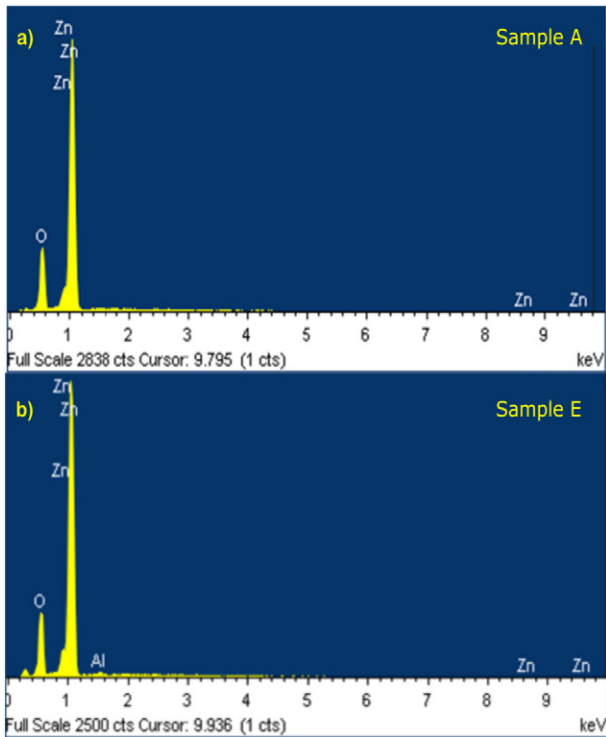


Fig. 4. EDX spectra of AZO films at (a) 360 °C, and (b) 285 °C substrate temperature.

The electrical resistivity (ρ), carrier concentration (n_e) and mobility (μ) of the AZO films were evaluated from Hall measurements using the van der Pauw method on samples with square geometry and small contacts located on the periphery. The values of these parameters are listed

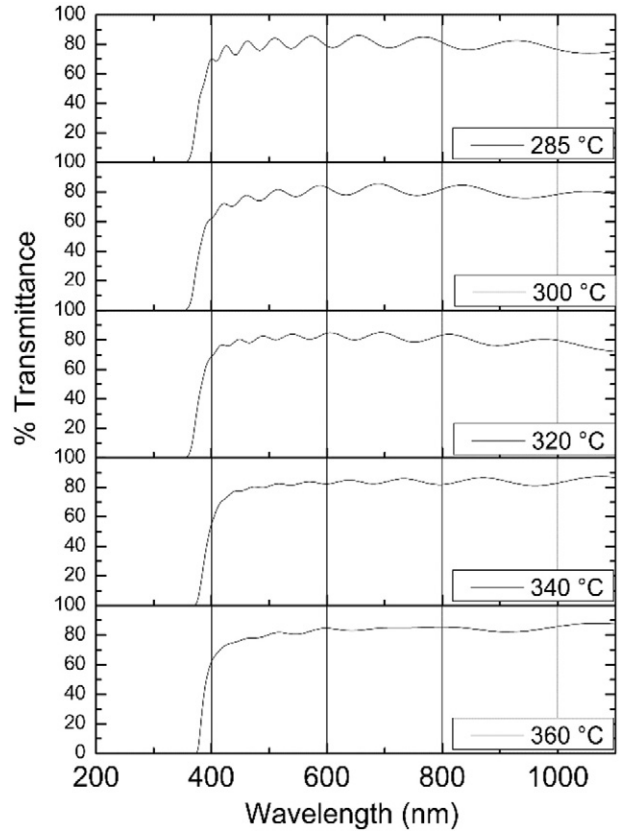


Fig. 6. Optical transmission spectra of aluminum-doped zinc oxide films deposited at different substrate temperatures from 285 °C to 360 °C. It can be observed that for all substrate temperature transmittance is around 82% in average.

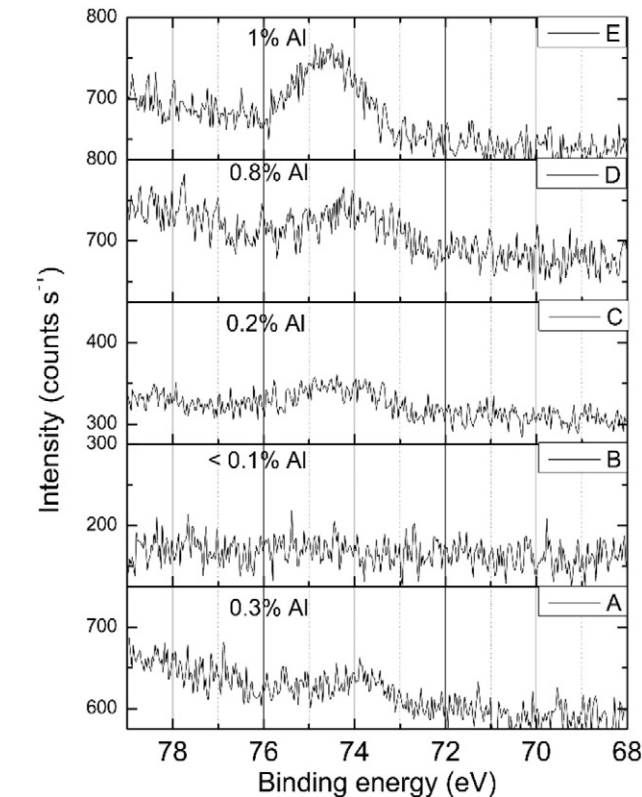


Fig. 5. Aluminum 2p core level XPS spectra for all films. It can be observed a shift to higher energies when the temperature is decreased as indicator of $Al_2O_3 - x$ formation.

in Table 2, and according to the negative sign of the obtained Hall coefficient, all the films were n-type.

The plot of the electrical resistivity and carrier concentration of the AZO films as a function of substrate temperature is shown in Fig. 7. As can be seen from this figure and Table 2, the lowest resistivity (in the order of $10^{-3} \Omega \text{ cm}$) and the highest carrier concentrations (in the order of 10^{20} cm^{-3}) correspond to sample A, which was deposited at the highest temperature (360 °C). Although the resistivity and carrier concentration of sample B deposited at 340 °C is of the same order of magnitude than sample A, these parameters decrease significantly for the samples C, D and E deposited at lower temperatures. As Table 2

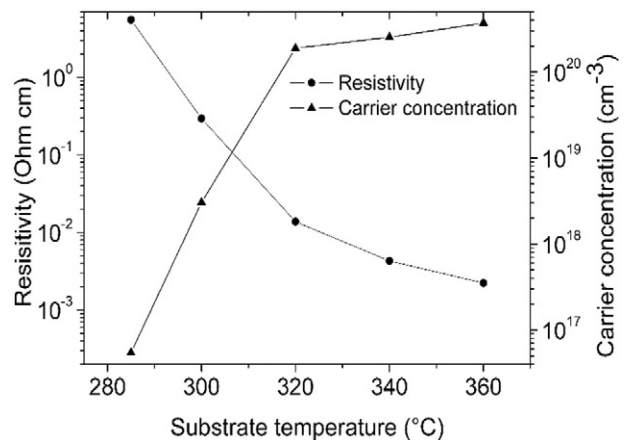


Fig. 7. Electrical resistivity and carrier concentration in AZO films plotted as a function of substrate temperature.

shows the mobility of the films first decreases as the substrate temperature decreases and has a minimum for the film deposited at 320 °C, and then increase for lower substrate temperatures. The decrease in the electrical resistivity as the substrate temperature decreases is a trend generally found in AZO films deposited by both, pneumatic spray pyrolysis and ultrasonic spray pyrolysis [15,24,27]. The increase in the electrical resistivity and mobility of the films as the substrate temperature is decreased can be associated with the decrease in the preferential orientation of the AZO grains and the formation of $\text{Al}_2\text{O}_3 - x$ clusters [25]. The increase of the mobility of films D and E deposited at lower temperatures is not well understood at present, but a similar behavior has been already observed in AZO films deposited by USP in a higher range of temperatures [27].

According to the values of the sheet resistances (R_s) of samples A and B shown in Table 2, and their optical transmission ($T \approx 0.82$), the figure of merit as transparent conductors [41], $F_{TC} = T/R_s$, was calculated for these films and they were in the range of $2.6 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ and $4.1 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$.

3.3. Correlation of film growing and film properties

In order to speculate on the possible growing mechanisms of the film, we made thermogravimetric analysis (TGA) of the individual powders of zinc and aluminum precursors, to measure their temperatures of thermal decomposition. Fig. 8a) and b) shows the TGA curves of zinc acetate dihydrate $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}]$ and aluminum acetylacetonate $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$, respectively, at a heating rate of 5 °C/min in dry nitrogen

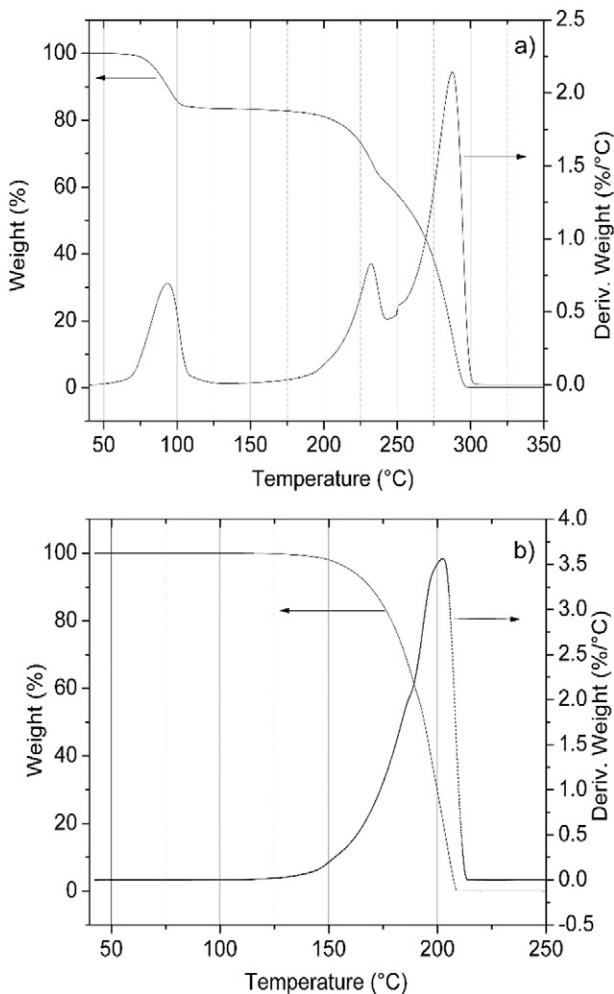
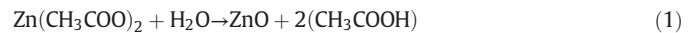


Fig. 8. TG-DTG curves for (a) zinc and (b) aluminum precursors evaluated at 5 °C/min heating rate carried out in a nitrogen gas atmosphere.

flow. Based on some previous works on the thermal decomposition of zinc acetate dihydrate [42–44], and the TG-DTG curves of Fig. 8a), we can infer that the first mass loss of the $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}]$ is the thermal dehydration or loss of the two water molecules, which starts at approximately 70 °C and finish at ~108 °C. The other two steps of mass loss, one starting at ~200 °C and the other starting at ~255 °C and finally reaching the total mass loss of 100% at a final point of 300 °C, indicate the thermal decomposition of the $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, with the simultaneous evolution of acetone, carbon dioxide (or other hydrocarbons or oxygenated hydrocarbons, depending on the heating rate) from the acetate groups, and without the formation of ZnO. The TGA curves of Fig. 8b), show that the thermal decomposition of $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ starts from ~150 °C and it is completed at ~210 °C, without the formation of Al_2O_3 . These results are consistent with a previous work [45], where it has been reported that aluminum acetylacetonate begins to decompose at 160 °C and its decomposition is completed at ~220 °C.

In addition to our TGA results which indicate that the $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ precursor decomposes completely at a lower temperature (~210 °C) than the $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}]$ precursor (~300 °C), it has been reported that during a dynamic thermal process of zinc acetate $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, in a humidity controlled atmosphere, ZnO can be formed following the chemical reaction [42].



On the other hand, the decomposition of $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ in flowing air at temperatures in the range from 257 to 300 °C, can result in the formation of very fine particles of Al_2O_3 , but at temperatures higher than 300 °C forms other volatile Al-complexes [46].

Based on our TGA analysis and the abovementioned works, and since we used water in our precursor solution (8.7 parts of anhydrous methanol, 1 part of deionized water), we can speculate that for the AZO films named as samples A, B and C, which were deposited at temperatures higher than 300 °C, as the drops of the precursor solution arrive on the substrate surface, the $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ molecules are decomposed completely and the pyrolytic reaction (1), which give rise to the formation of the ZnO film occurs efficiently. In parallel with the reaction (1) the 3 at.% of the dopant-aluminum precursor molecules of $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ can be also completely decomposed, generating Al-complexes, that give rise to the incorporation of a small amount of Al atoms in the growing ZnO film, by substituting Zn atoms. As it is known, if the Al^{3+} ions have the chance to be incorporated in the substitutional sites of the Zn^{2+} cations of the ZnO wurtzite network, the atomic substitution (Al–Zn) adds one extra valence electron into the system, since Al atom possesses three valence electrons whilst Zn atom has only two valence electrons [47]. Consequently, in this case, each Al atom that substitutes a Zn atom generates a free electron in the conduction band of the AZO films. The low content of substitutional Al atoms incorporated (undetectable by EDX and below 1 at.% according to XPS measurements) in the A, and C films, is consistent with the free carrier concentration measured in these films by Hall effect. The concentration of Zn atoms in the ZnO film, can be roughly calculated to be: $n_{\text{Zn}} = \frac{N_{\text{Zn}}}{V} = \frac{N_A \rho_{\text{Zn}}}{(M_{\text{Zn}} + M_{\text{O}})} \approx 4.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, assuming $\rho_{\text{Zn}} \approx 5.4 \text{ g/cm}^3$ (lower than 5.606 g/cm³ for bulk ZnO), $M_{\text{Zn}} = 65.38 \text{ g}$, $M_{\text{O}} = 15.999 \text{ g}$, and N_A is the Avogadro's number. Then, if we assume that the electron concentration, n_e , in these films is equal to the concentration, n_{Al} , of Al atoms that substitute Zn atoms, the percentage of Al atoms incorporated in the films is $\frac{n_{\text{Al}}}{n_{\text{Zn}}} = \frac{n_e}{n_{\text{Zn}}}$. Using the carrier concentration measured for films A and C (see Table 2), the percentages of Al atoms incorporated in these films are in the range of ~0.9–0.45 at.%.

For the films named as samples D and E, which were deposited at substrate temperatures equal or lower than 300 °C, we expect an incomplete thermal decomposition of the $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ precursor and/or a low rate of the pyrolytic reactions (1) that form the ZnO

phase. We can also assume that in this case, in parallel with the inefficient formation of the ZnO phase, some of the Al atoms generated by the thermal decomposition of the $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$, form the alumina phase (Al_2O_3) [25,46], instead of incorporating as n-type dopants by substituting Zn atoms in the ZnO network. This growing model for the films deposited and low temperatures is consistent with the low carrier concentration and high resistivity found for samples D and E, and the fact shown in Table 2, that the decrease in carrier concentration and increase in resistivity seems to be proportional to the content of aluminum incorporated in the film as alumina. The low carrier mobility of sample D and E can be due to the segregation of the Al_2O_3 phase in the grain boundaries. The shift in the Al 2p core peak toward higher energies observed in the XPS spectra of the films deposited at low temperatures is also indicative of the formation $\text{Al}_2\text{O}_3 - x$ clusters in these films.

4. Conclusion

In summary, in this investigation an attempt has been made to deposit at low substrate temperatures (285 to 360 °C) by ultrasonic spray pyrolysis, AZO films with good optical and electrical properties for applications as transparent conductive contacts. We have used substrate temperatures close to the temperatures of thermal decomposition of the $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ precursors used for film deposition. Our results indicate that for films deposited at substrate temperatures higher than 300 °C, the Al atoms are incorporated in the growing ZnO phase, mainly by substituting Zn atoms and giving rise to n-type doping and low electrical resistivity. On the other hand, films deposited at substrate temperatures equal or lower than 300 °C, result with much higher resistivity in spite that they have a higher Al content. We speculate that the high resistivity of these films is because at low substrate temperatures the $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}]$ precursor decomposes incompletely or inefficiently and the Al generated from the $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ decomposition forms $\text{Al}_2\text{O}_3 - x$ clusters. The optical transparency in the visible range of the AZO films investigated in this work was almost independent of substrate temperatures.

Acknowledgments

The authors want to acknowledge the technical assistance of A. Tejada, D. Cabrero, C. Flores, O. Novelo, J. Romero-Ibarra, M.A. Canseco and Fernando Silvar of IIM-UNAM. This research work was partially supported under project PAPIIT-UNAM number IG100614-2.

References

- [1] R.N. Chauhan, R.S. Anand, J. Kumar, RF-sputtered Al-doped ZnO thin films: optoelectrical properties and application in photovoltaic devices, *Phys. Status Solidi* 9 (2014) 1–9.
- [2] A.A. Al-Ghamdi, O.A. Al-Hartomy, M. El Okr, A.M. Nawar, S. El-Gazzar, F. El-Tantawy, et al., Semiconducting properties of Al doped ZnO thin films, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 131 (2014) 512–517.
- [3] Y. Ammaih, A. Lfakir, B. Hartiti, A. Ridah, P. Thevenin, M. Siadat, Structural, optical and electrical properties of ZnO:Al thin films for optoelectronic applications, *Opt. Quant. Electron.* 46 (2013) 229–234.
- [4] E.B. Ramírez, M. Bizarro, J.C. Alonso, Synthesis and characterization of thin film electroluminescent devices all-prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 548 (2013) 255–258.
- [5] B.S. Chua, S. Xu, Y.P. Ren, Q.J. Cheng, K. Ostrikov, High-rate, room temperature plasma-enhanced deposition of aluminum-doped zinc oxide nanofilms for solar cell applications, *J. Alloys Compd.* 485 (2009) 379–384.
- [6] J. Zhao, S. Xie, S. Han, Z. Yang, L. Ye, T. Yang, Organic light-emitting diodes with AZO films as electrodes, *Synth. Met.* 114 (2000) 251–254.
- [7] N.E. Duygul, A.O. Kodolbas, A. Ekerim, Influence of deposition parameters on ZnO and ZnO:Al thin films, *Phys. Status Solidi C* 11 (2014) 1460–1463.
- [8] Y. Kim, W. Lee, D.-R. Jung, J. Kim, S. Nam, H. Kim, et al., Optical and electronic properties of post-annealed ZnO:Al thin films, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 171902.
- [9] R. Vinodkumar, I. Navas, S.R. Chalana, K.G. Gopchandran, V. Ganesan, R. Philip, et al., Highly conductive and transparent laser ablated nanostructured Al:ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 708–716.
- [10] X.Q. Gu, L.P. Zhu, L. Cao, Z.Z. Ye, H.P. He, P.K. Chu, Optical and electrical properties of ZnO:Al thin films synthesized by low-pressure pulsed laser deposition, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 14 (2011) 48–51.
- [11] S.P. Shrestha, R. Ghimire, J.J. Nakarmi, Y.-S. Kim, S. Shrestha, C.-Y. Park, et al., Properties of ZnO:Al films prepared by spin coating of aged precursor solution, *Bull. Kor. Chem. Soc.* 31 (2010) 112–115.
- [12] S. Mridha, D. Basak, Aluminium doped ZnO films: electrical, optical and photoresponse studies, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 6902–6907.
- [13] I.Y.Y. Bu, Sol-gel production of aluminium doped zinc oxide using aluminium nitrate, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27 (2014) 19–25.
- [14] M. Alhamed, W. Abdullah, Structural and optical properties of ZnO:Al films prepared by the sol-gel method, *J. Electron. Devices* 7 (2010) 246–252.
- [15] S.M. Rozati, S. Akesteh, Characterization of ZnO:Al thin films obtained by spray pyrolysis technique, *Mater. Charact.* 58 (2007) 319–322.
- [16] S.M. Rozati, Effect of film thickness on the physical properties of ZnO:Al thin films deposited using a spray pyrolysis technique, *Can. J. Phys.* 86 (2008) 379–382.
- [17] H. Mondragon, A. Maldonado, M. Olvera, A. Reyes, R. Castanedo, G. Torres, et al., ZnO :Al thin films obtained by chemical spray : effect of the Al concentration, *Appl. Surf. Sci.* 193 (2002) 52–59.
- [18] L. Castañeda, R. Silva-González, J.M. Gracia-Jiménez, M.E. Hernández-Torres, M. Avendaño-Alejo, C. Márquez-Beltrán, et al., Influence of aluminum concentration and substrate temperature on the physical characteristics of chemically sprayed ZnO:Al thin solid films deposited from zinc pentanedionate and aluminum pentanedionate, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 13 (2010) 80–85.
- [19] S.J. Ikhmayies, N.M. Abu El-Hajja, R.N. Ahmad-Bitar, Electrical and optical properties of ZnO:Al thin films prepared by the spray pyrolysis technique, *Phys. Scr.* 81 (2010) 015703.
- [20] Z. Ben Achour, T. Ktari, B. Ouertani, O. Touayar, B. Bessais, J. Ben Brahim, Effect of doping level and spray time on zinc oxide thin films produced by spray pyrolysis for transparent electrodes applications, *Sensors Actuators A Phys.* 134 (2007) 447–451.
- [21] A. Gahtar, A. Rahal, B. Benhaoua, S. Benramache, A comparative study on structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray method using different solvents, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 125 (2014) 3674–3678.
- [22] A.A. Gahtar, S. Benramache, B. Benhaoua, F. Chabane, Preparation of transparent conducting ZnO:Al films on glass substrates by ultrasonic spray technique, *J. Semicond.* 34 (2013) 073002.
- [23] G. Kenanakis, N. Katsarakis, Ultrasonic spray pyrolysis growth of ZnO and ZnO:Al nanostructured films: application to photocatalysis, *Mater. Res. Bull.* 60 (2014) 752–759.
- [24] E. Arca, K. Fleischer, I. Shvets, Tuning the crystallographic, morphological, optical and electrical properties of ZnO:Al grown by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 555 (2014) 9–12.
- [25] L. Dong, T.F. Pei, H.Q. Li, D.Y. Xu, Deposition of ZnO:Al thin films by ultrasonic spray pyrolysis, *Adv. Mater. Res.* 150–151 (2010) 1617–1620, <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.150-151.1617>.
- [26] R. Pandey, S. Yuldashev, H.D. Nguyen, H.C. Jeon, T.W. Kang, Fabrication of aluminium doped zinc oxide (AZO) transparent conductive oxide by ultrasonic spray pyrolysis, *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) S56–S58.
- [27] B.J. Babu, A. Maldonado, S. Velumani, R. Asomoza, Electrical and optical properties of ultrasonically sprayed Al-doped zinc oxide thin films, *Mater. Sci. Eng. B* 174 (2010) 31–37.
- [28] J.-H. Lee, B.-O. Park, Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment, *Mater. Sci. Eng. B* 106 (2004) 242–245.
- [29] MacDonald, Engineered films for display technologies, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 4–10.
- [30] S. Fernández, F.B. Naranjo, Optimization of aluminum-doped zinc oxide films deposited at low temperature by radio-frequency sputtering on flexible substrates for solar cell applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 157–163.
- [31] C. Guillén, J. Herrero, TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1–17.
- [32] G. Socol, M. Socol, N. Stefan, E. Axente, G. Popescu-Pelin, D. Craciun, et al., Pulsed laser deposition of transparent conductive oxide thin films on flexible substrates, *Appl. Surf. Sci.* 260 (2012) 42–46.
- [33] J.C. Viguí, J. Spitz, Chemical vapor deposition at low temperatures, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 585–588.
- [34] A.M. Goodman, Optical interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer, *Appl. Opt.* 17 (1978) 2779–2787.
- [35] G. Kenanakis, N. Katsarakis, E. Koudoumas, Influence of precursor type, deposition time and doping concentration on the morphological, electrical and optical properties of ZnO and ZnO:Al thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 555 (2014) 62–67.
- [36] B.J. Babu, A. Maldonado, S. Velumani, Deposition and characterization of ZnO:Al thin films by ultrasonic spray pyrolysis, 2009 6th Int. Conf. Electr. Eng. Comput. Sci. Autom. Control 2009, pp. 1–5.
- [37] J. Xu, H. Wang, L. Yang, M. Jiang, S. Wei, T. Zhang, Low temperature growth of highly crystallized ZnO:Al films by ultrasonic spray pyrolysis from acetylacetone salt, *Mater. Sci. Eng. B* 167 (2010) 182–186.
- [38] N. Reddy, P. Bera, V.R. Reddy, N. Sridhara, A. Dey, C. Anandan, et al., XPS study of sputtered alumina thin films, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11099–11107.
- [39] M. Krunk, E. Mellikov, Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method, *Thin Solid Films* 270 (1995) 33–36.
- [40] H. Benzarouk, A. Drici, M. Mekhnache, A. Amara, M. Guerioune, J.C. Bernède, et al., Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis (SP), *Superlattice. Microst.* 52 (2012) 594–604.

- [41] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 4086–4089.
- [42] T. Arai, A. Kishi, The effect of humidity on thermal process of zinc acetate, *Thermochim. Acta* 400 (2003) 175–185.
- [43] A.V. Ghule, K. Ghule, C.-Y. Chen, W.-Y. Chen, S.-H. Tzing, H. Chang, et al., In situ thermo-TOF-SIMS study of thermal decomposition of zinc acetate dihydrate, *J. Mass Spectrom.* 39 (2004) 1202–1208.
- [44] A. Vithal Ghule, B. Lo, S.-H. Tzing, K. Ghule, H. Chang, Y. Chien Ling, Simultaneous thermogravimetric analysis and in situ thermo-Raman spectroscopic investigation of thermal decomposition of zinc acetate dihydrate forming zinc oxide nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* 381 (2003) 262–270.
- [45] Y.H. Hwang, J.H. Jeon, S.-J. Seo, B.-S. Bae, Solution-processed, high performance aluminum indium oxide thin-film transistors fabricated at low temperature, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12 (2009) H336–H339.
- [46] M. Shirodker, V. Borker, C. Nather, W. Bensch, K.S. Rane, Synthesis and structure of tris (acetylacetonato) aluminum (III), *Indian J. Chem.* 49 (2010) 1607–1611.
- [47] F. Maldonado, A. Stashans, Al-doped ZnO: electronic, electrical and structural properties, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 784–787.