



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

EFEECTO DEL TERBIO EN LA
LUMINISCENCIA DE ALGUNOS
CALCOGENUROS METÁLICOS EN
PELÍCULAS DELGADAS DEPOSITADAS
POR ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

PRESENTA:

ANGÉLICA CARRILLO VERDUZCO



DIRECTOR DE TESIS:
DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017



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.

Jurado asignado

Presidente: Dr. José Manuel Hernández Alcántara

Vocal: Dra. Susana Orozco Segovia

Secretario (Tutor): Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón

Suplente: Dr. Arturo Rodríguez Gómez

Suplente: Dra. Elsi Violeta Mejía Uriarte

Datos del trabajo escrito

Título: Efecto del terbio en la luminiscencia de algunos calcogenuros metálicos en películas delgadas depositadas por rocío pirolítico ultrasónico

Número de páginas: 58 p

Realizado en: Instituto de Investigación en Materiales (UNAM)

Año: 2017

Angélica Carrillo Verduzco
Facultad de Ciencias (UNAM)

[*Contacto*](#)

Índice general

Introducción	1
Objetivos	3
1. Marco Teórico	5
1.1. Estructura electrónica de los átomos y sólidos	5
1.1.1. El principio de exclusión de Pauli y los números cuánticos	5
1.1.2. Átomos polieléctricos	7
1.1.3. Teoría de bandas de los sólidos	7
1.2. Luminiscencia	8
1.2.1. Tipos de materiales luminiscentes	9
1.2.2. Absorción y emisión interbanda	9
1.2.3. Reglas de selección	11
1.2.4. Diagrama de coordenada configuracional	13
1.3. Terbio	16
1.4. Rocío pirolítico	18
1.5. Técnicas de caracterización	21
1.5.1. Perfilometría de contacto	21
1.5.2. Espectrofluorometría	23
1.5.3. Difracción de rayos X	25
2. Procedimiento experimental	27
2.1. Películas de $Y_2O_3 : Tb^{3+}$	28
2.2. Películas de $ZnO : Tb$	28
2.3. Películas de $ZnS : Tb$	29
2.4. Procedimiento general de elaboración de películas	29
3. Resultados y discusión	31
3.1. Películas de $Y_2O_3 : Tb^{3+}$	31
3.1.1. Serie YTb	31
3.1.2. Serie YTbE	34
3.1.3. Serie YTbM	36
3.2. Películas de $ZnS : Tb$	40
3.3. Películas de $ZnO : Tb$	45
3.4. Películas de ZnO	49

ÍNDICE GENERAL

4. Conclusiones	55
Bibliografía	57

Introducción

En la vida cotidiana estamos en contacto con materiales luminiscentes como lo son las lámparas fluorescentes, las televisiones y las pantallas de nuestras computadoras o laptops. Un LED conectado en polarización directa produce energía en forma de fotones en la región del visible debido a la recombinación de los electrones con los huecos del semiconductor. Este proceso se conoce como electroluminiscencia (1). En las lámparas fluorescentes, el tubo es recubierto en sus paredes internas por películas luminiscentes. Dentro de este tubo hay vapor de mercurio que produce luz ultravioleta al ser sometido a una descarga eléctrica. Cuando dicha luz ultravioleta incide en el recubrimiento, se emite luz blanca.

La forma más común de los materiales luminiscentes es un fino polvo. Para aplicaciones en dispositivos, a los polvos se les da la forma de películas de unos cientos de nanómetros de espesor. Las películas, en comparación con los polvos, ofrecen grandes ventajas como buena estabilidad térmica, buena adherencia al sustrato, espesores uniformes y baja densidad de imperfecciones.

Las aplicaciones de película delgada en dispositivos microelectrónicos y optoelectrónicos son cada vez más numerosas y de mayor interés debido al crecimiento de las comunicaciones, el procesamiento de la información, el almacenamiento y las aplicaciones de visualización. Estas tecnologías han permitido la implementación de película delgada en diversas áreas, por ejemplo, recubrimientos de todo tipo (ópticos, decorativos, ambientales y resistentes al desgaste), biotecnología y generación y conservación de energía.

Los materiales luminiscentes de interés en este trabajo constan de una red anfitriona y un activador de la luminiscencia que pueden ser iones de metales de transición, iones de tierras raras o defectos intrínsecos del semiconductor. De éstos, los iones de tierras raras son los más importantes activadores de luminiscencia ya que presentan estrechas bandas de emisión en el visible. Esto se debe a que, por ejemplo en el caso del terbio, las transiciones $4f \rightarrow 4f$ son débilmente influenciadas por la red huésped gracias a que son protegidas por las subcapas llenas $5s$ y $5p$.

Los televisores a color y dispositivos similares son el más amplio mercado para los fósforos a base de lantánidos. El color rojo había estado a cargo del vanadato de itrio impurificado con europio ($YVO_4:Eu^{3+}$), más recientemente se consigue con $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ o $Y_2O_3:Eu^{3+}$. La emisión en verde se obtiene mediante $ZnS:(Cu, Al)$, CdS o $CaS:Ce^{3+}$ y $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ (que son emisores de ‘banda ancha’) o también por $La_2O_2S:Tb^{3+}$ que es emisor de ‘banda estrecha’. El color azul está usualmente a cargo del $ZnS:(Al, Ag)$ (2). Estos materiales tienen una gran diversidad de aplicaciones en pantallas planas de monitores, en teléfonos celulares, tableros de automóviles, dispositivos electroluminiscentes, etc. Actualmente se tienen pantallas planas a color que utilizan fósforos en película delgada, en lugar de emplear materiales llamados cristales líquidos.

Los materiales luminiscentes con una red anfitriona de óxido metálico tienen ventajas sobre los sulfuros metálicos debido a que son mucho más estables (3). En particular, los óxidos metálicos de banda prohibida (*gap*) ancha como lo son el óxido de aluminio (Al_2O_3 , $gap=5.8$ eV), dióxido de hafnio (HfO_2 , $gap=5.4$ eV) y el óxido de itrio (Y_2O_3 , $gap=5.5$ eV) son utilizados para albergar iones activadores debido a su estabilidad química, gran resistencia a los rayos catódicos (a los que los sulfuros son más vulnerables (4)) y gran estabilidad térmica como consecuencia de que sus puntos de fusión son mayores a los 2300°C (5).

El ión de itrio Y^{3+} , posee un radio y propiedades químicas similares a los iones de tierras raras (6). Es por esto y por lo antes mencionado que el óxido de itrio Y_2O_3 es considerado como el mejor huésped para los iones de tierras raras otorgando excelentes propiedades luminiscentes como lo son estrechas bandas de emisión y larga duración de la luminiscencia. Su estructura cristalina es cúbica centrada en el cuerpo con parámetro de red $a = 10.604$ Å, posee una densidad de 5.03 g/cm³ y su temperatura de fusión es de 2410°C (7).

Por otro lado, algunos sulfuros metálicos como el sulfuro de zinc (ZnS) con brecha prohibida de 3.6 eV, menor que algunos óxidos metálicos, tienen la ventaja de que permiten reducir la energía de activación de la luminiscencia de los centros luminiscentes alojados en éstos.

Objetivos

El objetivo principal del presente trabajo fue determinar la influencia que tiene el terbio en la luminiscencia de las películas delgadas de óxido de itrio Y_2O_3 , óxido de zinc ZnO y sulfuro de zinc ZnS sintetizadas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

Los objetivos secundarios fueron:

- Determinar las condiciones de depósito: temperatura, flujo de arrastre, flujo director y tiempo de depósito que condujeran a la obtención de películas delgadas uniformes y con buena adherencia al sustrato.
- Caracterizar estas películas mediante las técnicas de espectroscopía de fluorescencia, perfilometría de contacto y difracción de rayos x para conocer sus espectros de emisión y excitación, espesor y estructura cristalina, respectivamente.
- Proponer de manera simple, a partir de los espectros de excitación y emisión, los mecanismos de luminiscencia de cada conjunto de películas delgadas.

1.1. Estructura electrónica de los átomos y sólidos

1.1.1. El principio de exclusión de Pauli y los números cuánticos

El principio de exclusión de Pauli establece que:

Dos fermiones idénticos no pueden ocupar simultáneamente un mismo estado cuántico en un mismo sistema.

Es por esto que, para su estudio, a cada electrón orbitando en un átomo se le adjudica un conjunto único de cuatro números denominados números cuánticos. Éstos son n , l , m_l y m_s .

El número n se denomina *número cuántico principal*. Indica el nivel principal en el que se encuentra el electrón. Está asociado a la probabilidad de localizar al electrón a diferentes distancias del núcleo y determina en gran medida la energía del orbital. Puede tener cualquier valor entero de 1 en adelante.

El número cuántico l se denomina *número cuántico de momento angular* o *número cuántico orbital*. El módulo L del momento angular orbital total \vec{L} está relacionado con l mediante:

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (1.1)$$

Para una n fija, l puede tomar cualquier valor entero entre 0 y $n-1$. A los estados con $l=0$ se les conoce como estados u orbitales s , con $l=1$ estados u orbitales p , con $l=2$ estados u orbitales d . En la tabla 1.1 se muestra la relación entre el valor de l y la letra que los representa.

1. MARCO TEÓRICO

Valor de l	0	1	2	3	4	5	6
Letra que lo representa	s	p	d	f	g	h	i

Tabla 1.1: Valores de l y su representación alfabética

Al número cuántico m_l se le conoce como *número cuántico magnético*. Cuando un átomo se sitúa en un campo magnético, la dirección de éste se distingue de las otras. Por convenio se elige que la dirección del campo magnético sea la dirección z . La componente del momento angular en esta dirección está dada por:

$$L_z = m_l \hbar \quad (1.2)$$

Los valores enteros que puede tomar son $-l \leq m_l \leq l$.

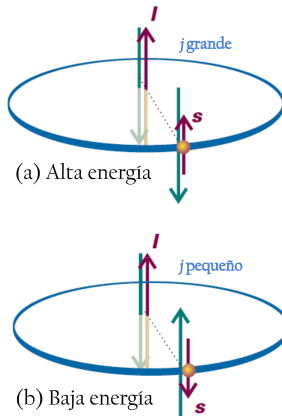


Figura 1: (a) Al encontrarse paralelos, los momentos magnéticos de origen orbital y espinorial propician un estado con mayor energía y por tanto menos estable que en (b) donde se encuentran antiparalelos y por tanto más estables.

El último número cuántico m_s conocido como *número cuántico de spin* representa al momento angular de espín del electrón alrededor de su propio eje. Sólo puede tomar dos valores: $1/2$ y $-1/2$.

Un electrón posee momento magnético a causa de su espín. Similarmente, un electrón con momento orbital angular (es decir $l > 0$) es en efecto una corriente circulante y posee un momento magnético proveniente de su momento orbital. La interacción del momento magnético de espín con el campo magnético causado por el momento angular orbital es llamado *acoplamiento spin-órbita*. El momento angular total de un electrón está descrito por el número cuántico j cuyos valores son $j = l + 1/2$ cuando los dos momentos angulares son paralelos y $j = l - 1/2$ cuando están opuestos. Figura 1

1.1.2. Átomos polieléctricos

Los conceptos anteriores se pueden generalizar para átomos polieléctricos. Sumando vectorialmente los l se obtiene L el número cuántico de momento angular orbital total. De igual manera, los espines de los electrones individuales se acoplan (se suman vectorialmente) para dar el número cuántico total de espín S . La suma vectorial de L y S brinda el número cuántico J . Este número puede tomar los valores $|L + S|$, $|L + S - 1|$, ... , $|L - S|$.

El estado base de un átomo polieléctrico puede determinarse utilizando las *Reglas de Hund* en el siguiente orden:

1. La multiplicidad de espín¹ ($2S + 1$) es lo más grande posible.
2. Si hay más de un término con la misma multiplicidad de espín, el estado base será aquél con el valor de L más grande.
3. Para capas llenas a la mitad o menos de la mitad, el valor de J para el estado base es el menor posible; para capas llenas más de la mitad, J para el estado base es el valor mayor posible.

1.1.3. Teoría de bandas de los sólidos

Cuando N átomos se aproximan entre sí, el mismo tipo de nivel energético de cada átomo, cambia debido a la influencia de los otros átomos. Como consecuencia, ese nivel se divide en N niveles energéticos distintos pero muy próximos. En un sólido, N es un número muy grande, de modo que cada nivel energético se divide en un número muy grande de niveles llamado una *banda*. Existe una banda separada por cada nivel energético particular del átomo aislado. Figura 2.

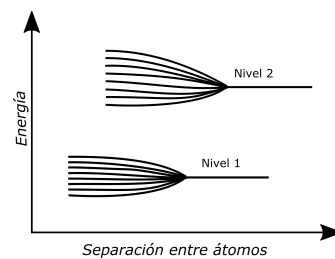


Figura 2: División energética de dos niveles de energía para 8 átomos como función de la separación entre éstos.

Según el tipo de átomo y el tipo de enlace, las bandas pueden estar muy separadas, muy próximas e incluso solaparse. El intervalo energético entre bandas permitidas es una *banda energética prohibida* o *gap* energético. En las bandas de más baja energía están los electrones ligados al átomo. A una temperatura de 0 Kelvin todos los electrones se encuentran en los estados energéticos más bajos posibles. A la banda con más alta energía y que contenga electrones se le conoce como *banda de valencia*. La siguiente banda que no tiene electrones es la *banda de conducción*.

¹Multiplicidad de espín: número de orientaciones que puede tomar el espín total S

1. MARCO TEÓRICO

Conforme se incrementa la temperatura unos pocos electrones pueden excitarse y pasar a estados energéticos en la banda de conducción. La posibilidad de que esto ocurra depende en gran medida del ancho del gap energético. Si éste es muy grande, escasos electrones lograrán llegar a la banda de conducción incluso a temperaturas muy altas. Se dice entonces que el material es un *aislante*.

En algunos materiales, el gap energético entre la banda de valencia y la banda de conducción no es tan grande como el de los aislantes y como consecuencia, a temperatura ambiente hay una cantidad apreciable de electrones en la banda de conducción debido a la excitación térmica. Estos materiales son *semiconductores*. En los materiales *conductores* la banda de valencia está llena sólo hasta aproximadamente la mitad o está traslapada con la banda de conducción. En cualquiera de los casos, al aplicar un campo eléctrico externo los electrones se aceleran libremente pues pueden ocupar gran cantidad de estados energéticos libres muy próximos.

1.2. Luminiscencia

La idea de que los electrones en un semiconductor y en un aislante puedan “saltar” de una banda de energía a otra nos indica que el proceso de luminiscencia sólo se presenta en este tipo de materiales.

La luminiscencia es el fenómeno en el cual un estado electrónico de un material es excitado por una fuente de energía externa y esta energía de excitación es devuelta en forma de radiación electromagnética cuyas longitudes de onda generalmente se encuentran en la región del visible [400 nm - 700 nm] pero también pueden estar en el cercano ultravioleta y el cercano infrarrojo.

Se denomina *foto*, *tribo*, *electro*, *sono*, *químico* y *catodoluminiscencia* cuando la naturaleza de la energía excitadora es electromagnética, mecánica, campos eléctricos, ondas sonoras, reacciones químicas o bombardeo de electrones acelerados, respectivamente.

El tipo de luminiscencia que es de mayor interés en este trabajo es la *fotoluminiscencia*. Consiste en la emisión de luz de un material que ha sido excitado con radiación electromagnética (usualmente ultravioleta). (8).

1.2.1. Tipos de materiales luminiscentes

Hay tres tipos fundamentales de materiales luminiscentes: los que tienen luminiscencia intrínseca, los que tienen luminiscencia debida defectos ópticamente activos, y por último los que tienen luminiscencia debido a pequeñas cantidades de impurezas que actúan como centros luminiscentes.

Dentro del primer tipo están los materiales semiconductores cristalinos de banda directa, que generalmente son semiconductores compuestos de elementos III-V de la tabla periódica, como el GaAs, AlP, GaN, etc. En estos semiconductores la fotoluminiscencia se debe a transiciones radiativas interbanda, es decir en las cuales los electrones de la banda de conducción decaen a niveles inferiores desocupados en la banda de valencia, emitiendo un fotón.

Dentro del segundo tipo están los cristales aislantes halogenuros alcalinos (compuestos I-VII) tales como LiF, NaF, NaCl, KCl, etc. que contienen vacancias aniónicas. En estos materiales la luminiscencia se debe a transiciones ópticas entre los estados ligados de electrones atrapados en las vacancias aniónicas, también conocidas como centros F.

Dentro del último tipo de materiales luminiscentes están los materiales cristalinos semiconductores compuestos de elementos II-VI de la tabla periódica, generalmente óxidos y sulfuros metálicos, tales como Y_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO , ZnS , etc., que se impurifican con pequeñas cantidades de iones de elementos metales de transición o tierras raras. En estos materiales, conocidos también como fósforos, la luminiscencia se debe a transiciones radiativas de electrones entre los niveles de energía de cada uno de los iones alojados en la red o matriz del cristal semiconductor.

1.2.2. Absorción y emisión interbanda

La condición para que un electrón en la banda de valencia llegue a la banda de conducción por la absorción de un fotón es que la energía $\hbar\omega$ de éste sea mayor o igual que el gap energético, es decir:

$$\hbar\omega \geq E_g \quad (1.3)$$

El electrón al ser excitado, llega a la banda de conducción y ocupa un estado con energía E_f . Deja en la banda de valencia el estado inicial con energía E_i desocupado. Esto es equivalente a decir que se ha creado un hueco en el estado inicial. Se puede ver de la figura 3 que el valor de la energía del fotón es:

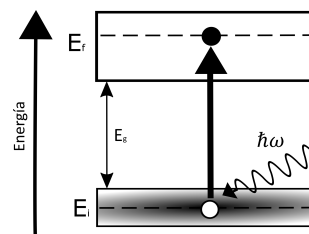


Figura 3: Absorción interbandas entre un estado inicial ocupado de energía E_i y un estado final desocupado de energía E_f . La diferencia de energía entre las dos bandas es E_g .

$$\hbar\omega = E_f - E_i \quad (1.4)$$

1. MARCO TEÓRICO

Y como se había mencionado antes, el valor mínimo que puede tomar $E_f - E_i$ es E_g .

Esta absorción interbandas es posible en un rango continuo de frecuencias determinadas por los límites de las bandas. Se obtienen por tanto espectros de absorción continuos para energías desde E_g hasta un valor impuesto por los límites de las bandas participantes. Esto contrasta con el espectro de absorción de átomos aislados que son líneas discretas.

La figura 4 ilustra el proceso general de *luminiscencia interbanda*. Después de que el electrón ha sido excitado a la banda de conducción, regresa a la banda de valencia mediante la emisión de un fotón recombinándose con el hueco en esta banda. Se puede decir también que la luminiscencia interbanda es la aniquilación radiativa del par electrón-hueco. Sin embargo, la emisión radiativa T_R tiene un competidor, el regreso *no radiativo* T_{NR} al estado base. En este proceso la energía de excitación es utilizada para excitar las vibraciones de la red.

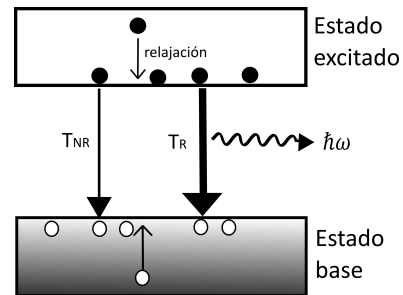


Figura 4: Los electrones en el estado excitado se relajan primero a el estado con menor energía disponible antes de ‘caer’ a los niveles desocupados en el estado base en la banda de valencia mediante la emisión de un fotón (emisión radiativa T_R). La eficiencia luminiscente de un material es determinada por el cociente entre T_R y su competidor, la emisión no radiativa T_{NR}

Como se mencionó anteriormente los materiales luminiscentes llamados fósforos, están compuestos por una red anfitriona cristalina y un *activador*, es decir, una pequeña cantidad de impurezas añadidas intencionalmente en el cristal (figura 5a). También son utilizadas otras impurezas llamadas sensibilizadores que mejoran la intensidad luminosa (figura 5b). Existe la posibilidad de que la red actúe como sensibilizador al absorber energía y transferirla al activador (figura 5c).

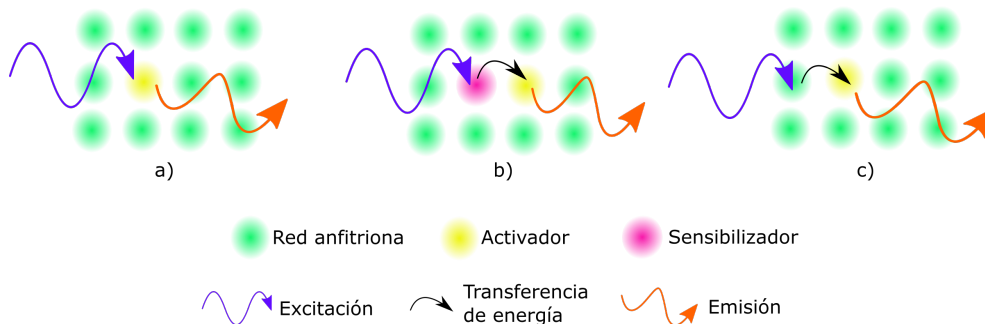


Figura 5: Red cristalina y tres formas de producir luminiscencia.

1.2.3. Reglas de selección

Las transiciones ópticas entre los niveles de energía están determinadas por las llamadas *reglas de selección*. Los electrones pueden hacer transiciones tipo dipolo eléctrico, dipolo magnético y cuadrupolo. Las principales son las transiciones tipo dipolo eléctrico cuyas reglas de selección establecen que:

1. La paridad de los estados inicial y final debe ser diferente.
2. Las transiciones entre estados de diferente multiplicidad de espín están prohibidas.

Estas reglas escritas en términos del esquema de acoplamiento espín-órbita para transiciones dipolares eléctricas permitidas son:

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad \Delta S = 0, \quad (1.5)$$

Ambas reglas pueden aminorarse. La primera por la mezcla de estados de paridades opuestas a causa del campo cristalino. La segunda a causa del acoplamiento espín-órbita. Conforme aumenta este acoplamiento con el número atómico, la regla de multiplicidad se relaja.

Las transiciones dipolares magnéticas requieren que la paridad de los estados inicial y final sea la misma (9). A estas transiciones se le añade la regla (8)

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{excepto } J = 0 \rightarrow J = 0) \quad (1.6)$$

Ejemplos de transiciones permitidas y prohibidas por las reglas de selección son:

Transiciones permitidas

- Transiciones $s \leftrightarrow p$, llamados centros F (un electrón atrapado en una vacancia de un anión).
- Transiciones $s^2 \leftrightarrow p$ - Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} .
- Transiciones $f \leftrightarrow d$ - Eu^{2+} , Ce^{3+} .

Transiciones prohibidas

- Transiciones $d \leftrightarrow d$ - Ti^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .
- Transiciones $f \leftrightarrow f$ - Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} y otros iones de tierras raras trivalentes.

1. MARCO TEÓRICO

Las posibles ubicaciones de los niveles de energía de los centros luminiscentes localizados (activadores) se ilustran en la figura 6.

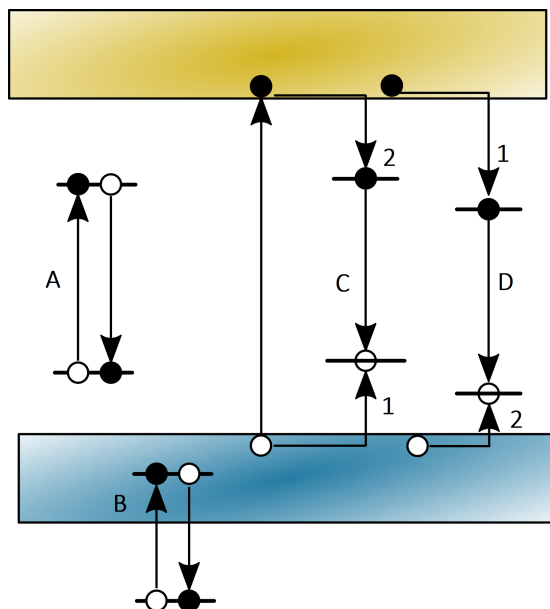


Figura 6: Posibles ubicaciones de los niveles de energía de los activadores relativos a la banda de valencia y la banda de conducción.

Para el caso *A* tanto el estado excitado como el estado base están en el interior del gap energético de la red anfitriona. En el caso *B*, los estados están dentro de o por debajo de la banda de valencia. Hay varios casos intermedios entre el tipo *A* y el tipo *B*.

Los centros activadores localizados pueden ser también excitados por una transición banda-banda como es indicado por *C* y *D*. En el caso *C*, el hueco es capturado primero por el centro localizado y después el electrón, mientras que en el caso *D* el electrón es capturado primero y después el hueco. En ambos casos el proceso sigue con la recombinación subsiguiente del par electrón-hueco para producir luminiscencia (10).

El activador tiene sus propios niveles de energía que se ven modificados en distinto grado según sus características y las de la red anfitriona que lo contenga. Así, por ejemplo, activadores que son perturbados en menor medida por la red anfitriona darán un espectro de emisión con líneas estrechas características de ese activador en particular. Esta emisión de líneas estrechas es común para activadores de tierras raras como Tb^{3+} o Eu^{3+} , cuyas transiciones ópticas involucran sólo niveles de energía tipo *f* (8).

1.2.4. Diagrama de coordenada configuracional

El ancho de las líneas de absorción o emisión y los procesos en general se explican mediante el *diagrama de coordenada configuracional*. Este diagrama muestra las curvas de energía potencial del activador en su estado base y en el excitado en función de una coordenada configuracional que usualmente es la distancia internuclear.

Este modelo está basado en dos importantes aproximaciones:

1. Las transiciones electrónicas ocurren tan rápido que el núcleo no se mueve de manera significativa en el proceso. (*Principio de Frank-Condon*).
2. Se considera que la interacción del activador con sus alrededores es un movimiento vibracional tipo armónico en el que el activador está en reposo y los átomos de los alrededores se acercan y alejan de él en fase.

Origen

Se sabe de la física clásica que la energía potencial correspondiente al movimiento armónico es de la forma:

$$E = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (1.7)$$

Donde R es la distancia internuclear, k la constante elástica y R_0 la distancia de equilibrio del estado base.

Los estados de los electrones en el activador están fuertemente acoplados a las vibraciones de la red mediante la interacción electrón-fonón. La resolución cuántica al problema del oscilador armónico indica que los niveles de energía del oscilador son

$$E_n = (n + 1/2)h\nu \quad (1.8)$$

Donde ν es la frecuencia del oscilador, h la constante de Planck y n toma los valores $n = 0, 1, 2, \dots$. En la figura 7 se puede ver el esquema general.

La curva del estado excitado se puede desplazar a una nueva distancia internuclear debido a cambios en la longitud de enlace. Las líneas horizontales en el estado base y excitado representan los estados vibracionales cuantizados separados entre sí por una energía de $1/2 h\nu$. Están numerados por $n = 0, 1, 2, \dots$ para el estado base y $m = 0', 1', 2', \dots$ para el estado excitado. La función de onda para el estado vibracional más bajo ($n = 0$ ó $m = 0$) es Gaussiana; es decir que el valor más probable de R es R_0 (o R'_0 en el estado excitado). Para estados vibracionales más grandes ($n, m > 0$) el valor más probable es sobre la línea dibujada de las parábolas pues ahí es donde los estados vibracionales tienen la mayor amplitud (11).

1. MARCO TEÓRICO

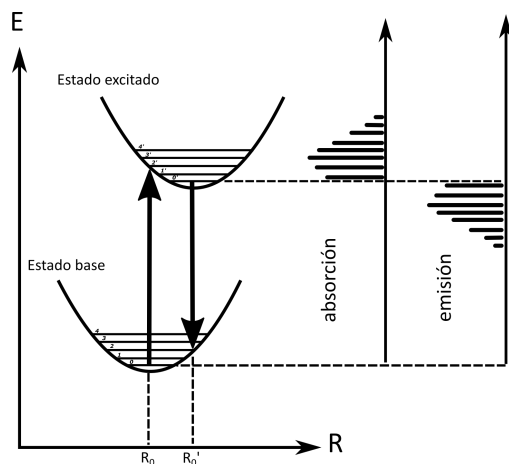


Figura 7: Diagrama configuracional general para el proceso de emisión y absorción en un sólido a temperatura $\neq 0$ K. Las transiciones ópticas están indicadas con las flechas verticales. La parte derecha de la figura indica la forma general de los espectros de emisión y absorción esperados.

Las transiciones de absorción empiezan desde el nivel vibracional más bajo del estado base y las transiciones de emisión empiezan desde el nivel vibracional más bajo del estado excitado después de haber llegado a éste mediante relajación no radiativa teniendo como consecuencia que las longitudes de emisión sean más grandes que las de absorción. A este fenómeno se le conoce como corrimiento Stokes. Véase figura 7 parte derecha.

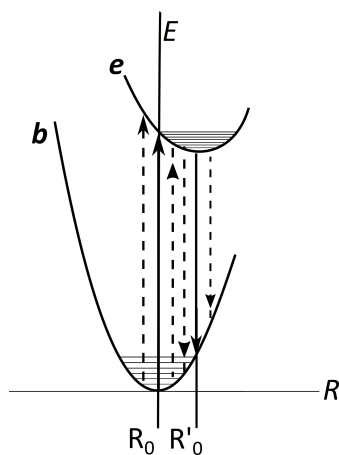


Figura 8: En el diagrama de coordenada configuracional la energía E se grafica contra la coordenada configuracional R para el estado base b y el estado excitado e . Las posiciones de equilibrio son R_0 y R'_0 respectivamente. Las líneas horizontales indican los niveles vibracionales de b y e . La absorción (líneas apuntando hacia arriba) posee mayor energía que la emisión (líneas apuntando hacia abajo). Los máximos de absorción y emisión están indicados por las líneas sólidas.

Cuando el ion activador es excitado por radiación electromagnética, un electrón pasa del estado base b al estado excitado e . A bajas temperaturas, la transición más probable es desde $n = 0$ en b , empezando desde el valor R_0 . Esto está marcado por una flecha vertical sólida en la figura 8. También se puede empezar en valores distintos a R_0 aunque sea menos probable. Esto contribuye al ancho de la banda de absorción como lo indican las líneas punteadas en la figura.

Estando el electrón en el estado excitado puede relajarse a lo largo de la curva de excitación hasta la posición de los modos vibracionales. Mientras lo hace, fonones son producidos hasta que el electrón es recogido por uno de los modos vibracionales. A temperaturas bajas, para que ocurra emisión, el electrón debe primero relajarse al mínimo del estado excitado ($m = 0$) antes de poder regresar a la curva del estado base. Al igual que en el proceso de absorción, el proceso de emisión

puede empezar en valor distintos a R'_0 . El electrón llega a b para finalmente relajarse al mínimo estado vibracional.

A temperaturas más altas, las transiciones pueden ocurrir en cualquier modo vibracional del estado excitado estando el activador en cualquier posición y pueden terminar en cualquier lugar de la curva del estado base o en cualquier modo vibracional disponible del estado base. Son entonces los modos vibracionales y las transiciones entre éstos que dan pie al ancho de las bandas de emisión. A menor cantidad de modos vibracionales disponibles el espectro de emisión tiende a estrecharse. Véase figura 8

Relajación no radiativa

En la figura 9 se ilustran dos procesos de relajación térmica que ocurren en el ion activador. En el primer proceso el activador es térmicamente activado del punto A (el de menor energía del estado excitado) al punto C , donde se intersectan los estados base y excitado, y después se relaja térmicamente al punto B en el estado base. La energía de excitación se devuelve como calor a la red anfitriona. Este tipo de transición no radiativa depende fuertemente de la temperatura resultando en un quenching térmico, es decir, en la disminución de la eficiencia y tiempo de vida de la emisión.

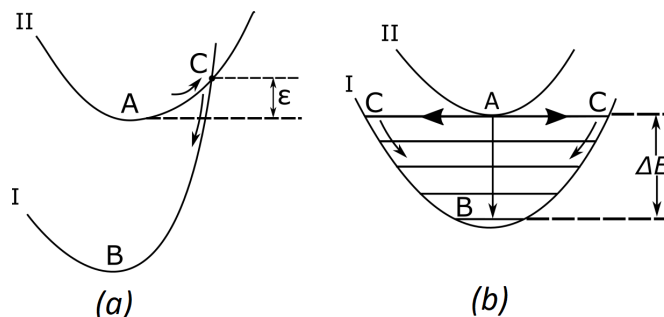


Figura 9: Posibles procesos de relajación no radiativa .

El segundo tipo de transición no radiativa que se muestra en (b) es un proceso multifonón. Este tipo de proceso se observa en la relajación entre los niveles $4f$ del estado excitado de los iones de tierras raras. No hay punto de intersección del estado base y del estado excitado debido a la similitud entre los estados.

La intensidad luminosa y la eficiencia de un fósforo son máximos a una concentración óptima de centros luminiscentes. Conforme se va aumentando la concentración de activadores la luminiscencia también va creciendo pues hay más centros que pueden ser excitados. Sin embargo, al seguir aumentando la concentración se llega un punto en que la luminiscencia se satura y luego empieza a decrecer. Esto sucede pues a medida que se aumenta la cantidad de centros luminiscentes éstos se encuentran cada vez más cerca y se propicia la transferencia de energía entre ellos aumentando la probabilidad de transiciones no radiativas y por tanto disminuyendo la probabilidad de emisión de luz.

1.3. Terbio

El terbio es un elemento químico con número atómico 65. Pertenece al grupo de los lantánidos y tiene la configuración electrónica $[Xe]6s^24f^9$. El estado de oxidación más importante de este grupo es el +3 pero también presentan el estado de oxidación +2 y +4. En la siguiente tabla se muestran las configuraciones electrónicas de los lantánidos y sus iones más comunes.

	Átomo	Ln^{3+}	Ln^{4+}	Ln^{2+}
La	$[Xe]5d^16s^2$	$[Xe]$		
Ce	$[Xe]4f^15d^16s^2$	$[Xe]4f^1$	$[Xe]$	
Pr	$[Xe]4f^36s^2$	$[Xe]4f^2$	$[Xe]4f^1$	
Nd	$[Xe]4f^46s^2$	$[Xe]4f^3$	$[Xe]4f^2$	$[Xe]4f^4$
Pm	$[Xe]4f^56s^2$	$[Xe]4f^4$		
Sm	$[Xe]4f^66s^2$	$[Xe]4f^5$		$[Xe]4f^6$
Eu	$[Xe]4f^76s^2$	$[Xe]4f^6$		$[Xe]4f^7$
Gd	$[Xe]4f^75d^16s^2$	$[Xe]4f^7$		
Tb	$[Xe]4f^96s^2$	$[Xe]4f^8$	$[Xe]4f^7$	
Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$	$[Xe]4f^9$	$[Xe]4f^8$	$[Xe]4f^{10}$
Ho	$[Xe]4f^{11}6s^2$	$[Xe]4f^{10}$		
Er	$[Xe]4f^{12}6s^2$	$[Xe]4f^{11}$		
Tm	$[Xe]4f^{13}6s^2$	$[Xe]4f^{12}$		$[Xe]4f^{13}$
Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$	$[Xe]4f^{13}$		$[Xe]4f^{14}$
Lu	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$	$[Xe]4f^{14}$		

Tabla 1.2: Configuraciones electrónicas de los lantánidos y sus iones más comunes.

Los electrones en la capa $4f$ están protegidos de los alrededores por las subcapas llenas $5s$ y $5p$ que, aunque son de menor energía, son más externas que la capa $4f$. Como consecuencia, la influencia que tiene la red en las transiciones ópticas dentro de esta capa es pequeña y por tanto se obtienen espectros con líneas definidas que se asemeja a las del ion libre. Las líneas espectrales de las tierras raras provienen de transiciones entre los niveles de la configuración $4f^n$ (8). Las posiciones de estos niveles surgen de una combinación de la interacción coulombiana entre electrones, el acoplamiento spin-órbita y el campo eléctrico cristalino. Las divisiones resultantes de la configuración $4f^n$ se muestran esquemáticamente en la figura 10.

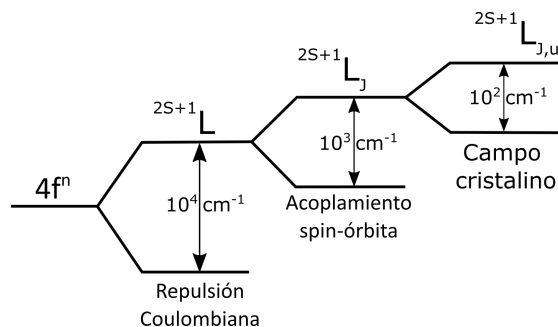


Figura 10: La interacción electrostática da los términos ^{2S+1}L con separaciones en el orden de 10^4cm^{-1} . Cada uno de estos términos se divide en varios niveles J a causa del acoplamiento espín-órbita con separaciones del orden de 10^3cm^{-1} . Y finalmente la división del orden de 10^2cm^{-1} a causa del campo cristalino de la red anfitriona.

Las líneas de absorción y emisión son a causa de transiciones de dipolo eléctrico inducido y dipolo magnético (12). Estas últimas obedecen a la regla de selección:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{pero } J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ está prohibida}) \quad (1.9)$$

Usualmente las transiciones de dipolo magnético no se ven, sin embargo, en el caso de los lantánidos las transiciones de dipolo eléctrico son muchos más débiles y se hacen evidentes las transiciones de dipolo magnético en los espectros de fluorescencia. Algunas transiciones pueden ser combinaciones de ambas. El espectro de emisión del Tb^{3+} es dominado por esta mezcla de transiciones siendo las principales $^5D_4 \rightarrow ^7F_n$ ($n = 6 - 0$) con $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ la más intensa que da el color verde. A menudo hay una contribución considerable a la emisión de las transiciones $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$, principalmente en el azul. En la figura 11 se muestran los principales niveles de energía del ion Tb^{3+} y en la tabla 1.3 se dan algunas propiedades de las emisiones entre estos niveles.

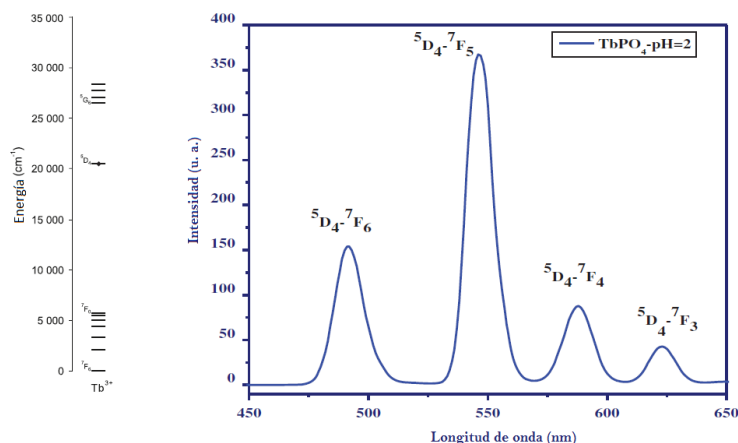


Figura 11: Algunos niveles de energía del ion Tb^{3+} y el espectro de emisión característico de éste (Imágenes adaptadas de (13) y (14) respectivamente)

J	Región (nm)	Intensidad	Comentarios
6	480-505	Media a fuerte	Sensible al entorno
5	535-555	Fuerte a muy fuerte	Buena prueba
4	580-600	Media a fuerte	Sensible al entorno
3	615-625	Media	
2	640-655	Débil	Sensible al entorno

Tabla 1.3: Características de las transiciones luminiscentes ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ del Tb^{3+}

1.4. Rocío pirolítico

En este proyecto el método utilizado para el depósito de películas delgadas fue el rocío pirolítico ultrasónico. Este método se basa en la descomposición química de la sustancia precursora en forma de rocío cerca de una superficie que se encuentra a determinada temperatura.

Entre las ventajas del proceso de rocío pirolítico se encuentran:

- Simplicidad y bajo costo.
- Diversidad en los precursores.
- Trabaja a presión ambiente.
- Depósito de multicapas.
- Depósito sobre diferentes sustratos.
- Temperaturas de depósito moderadas.

Descripción

La imagen 12 ayudará en el entendimiento de la preparación de películas delgadas mediante el proceso de rocío pirolítico ultrasónico.

La solución precursora se vierte en una esfera de cristal que se coloca en el humidificador ultrasónico. El transductor piezoeléctrico del humidificador genera ondas ultrasónicas (frecuencias con valores mayores a $20kHz$) que se transmiten por el agua hasta la solución propiciando la formación de un geiser en la superficie. La atomización ocurre cuando la amplitud de las vibraciones acústicas excede un determinado valor y ocasiona la desintegración del geiser. Por encima de este umbral la niebla generada por la desintegración del geiser es continua y regular.

Mediante una manguera se inyecta un gas que “arrastra” la niebla fuera de la esfera y la conduce por otra manguera hacia la campana donde finalmente llega al sustrato. Para poder controlar el comportamiento de la niebla cerca de la superficie del sustrato se emplea otra entrada del mismo gas, pero ahora en la campana. Los flujos del gas en ambas entradas son unas de las variables más importantes en la producción de las películas delgadas. Al flujo del gas que sirve para impulsar la niebla fuera de la esfera se le llamará flujo de arrastre (*F.A.*) y al flujo para controlar el comportamiento flujo director (*F.D.*)

En todos los casos expuestos en el presente trabajo el gas utilizado fue aire.

La fuente de calor es un baño de estaño fundido sobre el que se coloca una oblea y sobre de ésta el sustrato. La temperatura del baño se controla mediante un sistema automático y, dependiendo de la conductividad térmica del sustrato, la temperatura efectiva del depósito puede variar en unas decenas de grados. Es por esto que se utiliza un termopar para medir directamente la temperatura en la superficie del sustrato.

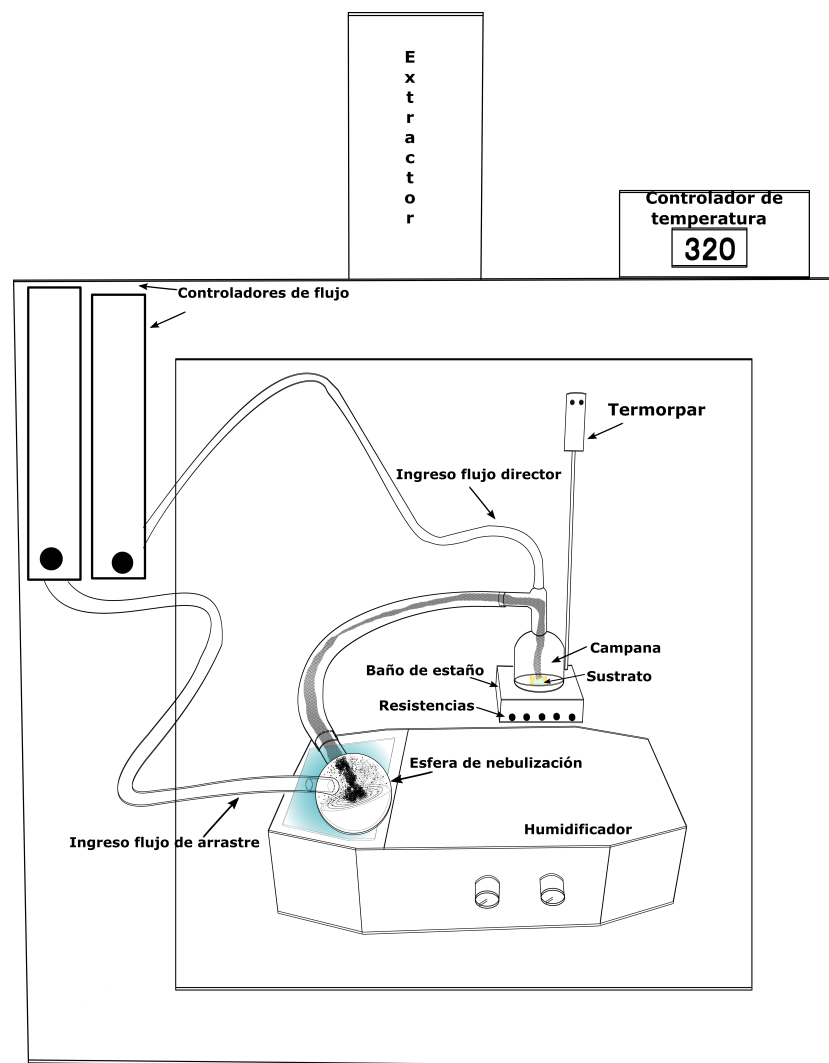


Figura 12: Sistema de rocío pirolítico ultrasónico utilizado para el depósito de películas delgadas.

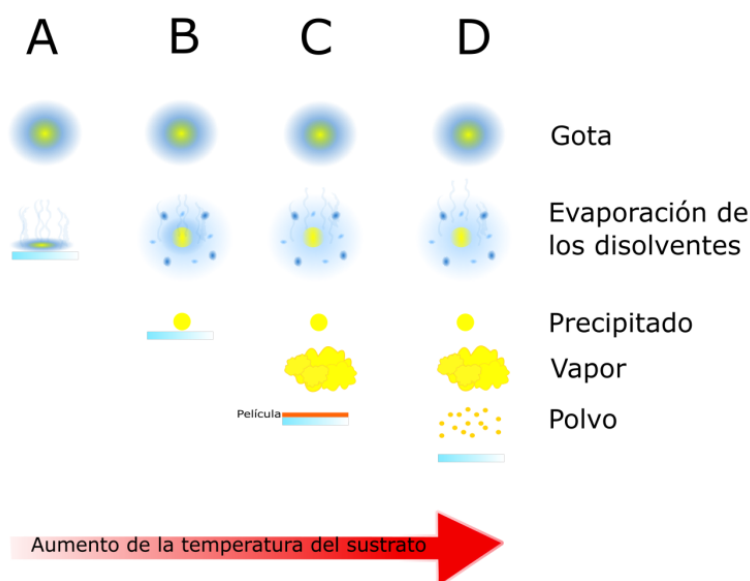


Figura 13: Posibles procesos de reacción en la formación de películas delgadas sobre la superficie de un sustrato a diferentes temperaturas.

La figura 13 servirá de apoyo para entender los cuatro posibles procesos de reacción de depósitos en función de la temperatura del sustrato.

1. *Proceso A:* A bajas temperaturas las gotas de solución se impactan sobre el sustrato y los disolventes se evaporan lentamente dejando un precipitado seco en el que ocurre la descomposición.
2. *Proceso B:* A temperaturas mayores el disolvente se evapora unos instantes antes de llegar a la superficie del sustrato y el precipitado impacta el sustrato y se da la descomposición de los precursores.
3. *Proceso C:* Aumentando un poco más la temperatura los disolventes se evaporan, luego el precipitado se sublima y el vapor generado se difunde en el sustrato en una reacción heterogénea de gas-sólido dando lugar al compuesto final.
4. *Proceso D:* Para temperaturas aún mayores, la reacción entre los precursores ocurre antes de que los vapores lleguen al sustrato y los productos de esta reacción se depositan sobre el sustrato en forma de polvo muy fino.

1.5. Técnicas de caracterización

1.5.1. Perfilometría de contacto

Un perfilómetro de contacto es un instrumento utilizado para medir espesores de películas delgadas y para analizar la textura superficial de una muestra. Su operación es simple: una fina punta ejerce fuerza constante sobre la superficie de la muestra desplazándose en línea recta. Los desplazamientos verticales que realiza la aguja a causa de la rugosidad de la muestra son medidos y graficados en función de la distancia recorrida y a partir de ellos se puede conocer la rugosidad y el espesor de la muestra. Para conocer el espesor es necesario tener una referencia de altura cero. En el caso de las películas realizadas en el presente trabajo la altura cero está determinada por la región del sustrato que se cubrió con una mascarilla para evitar que ahí hubiera depósito. En la figura se ilustra el procedimiento.

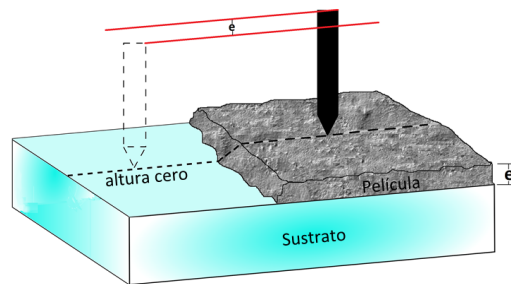
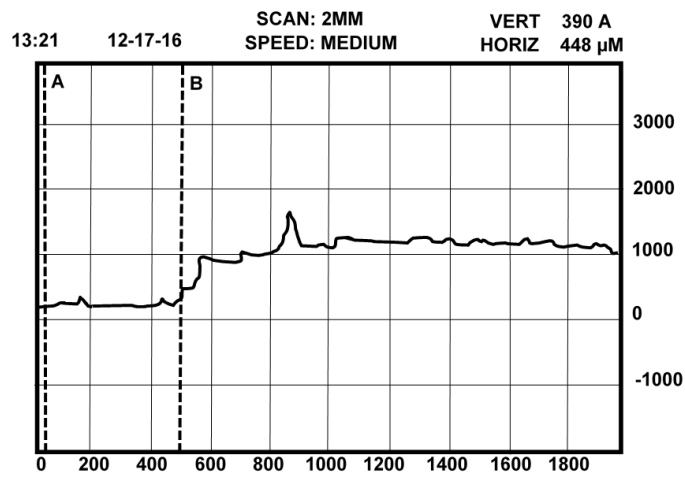


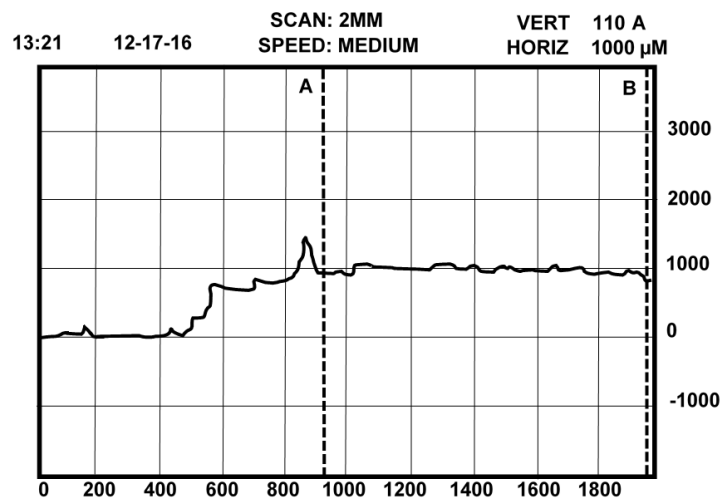
Figura 14: Para medir el espesor de la película, la aguja barre en línea recta parte de la superficie del sustrato y después asciende a la película recorriendo un tramo de ella.

Del barrido se obtiene una gráfica de la distancia recorrida contra el desplazamiento vertical. Al programa encargado de registrar los datos se le indica que la región entre las líneas paralelas A y B corresponde a la región de altura cero (figura 15 a), se grafican los datos con esta nueva consideración, se mueven los cursores A y B para que abarquen la región correspondiente a la película y se le pide al programa que calcule la altura promedio en esa región (figura 15 b).

1. MARCO TEÓRICO



(a)



(b)

Figura 15: Obtención del espesor de una película delgada mediante el software correspondiente

1.5.2. Espectrofluorimetría

Los espectros de excitación y emisión de un material luminiscente ayudan a determinar las energías de transición que ocurren en el mismo. En estos espectros se grafica la intensidad contra longitud de onda. La espectroscopía de emisión y excitación se realizan generalmente en un mismo aparato que contiene una fuente de excitación de banda ancha (en este trabajo una lámpara de Xenón), un elemento de dispersión para la radiación de excitación, el compartimiento donde se coloca la muestra, un elemento de dispersión para la radiación emitida y un detector para medir la intensidad de la luz emitida. Véase figura 16.

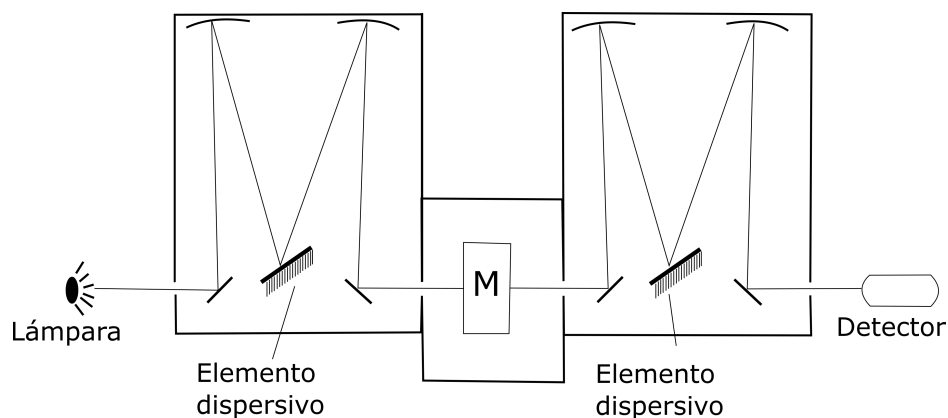


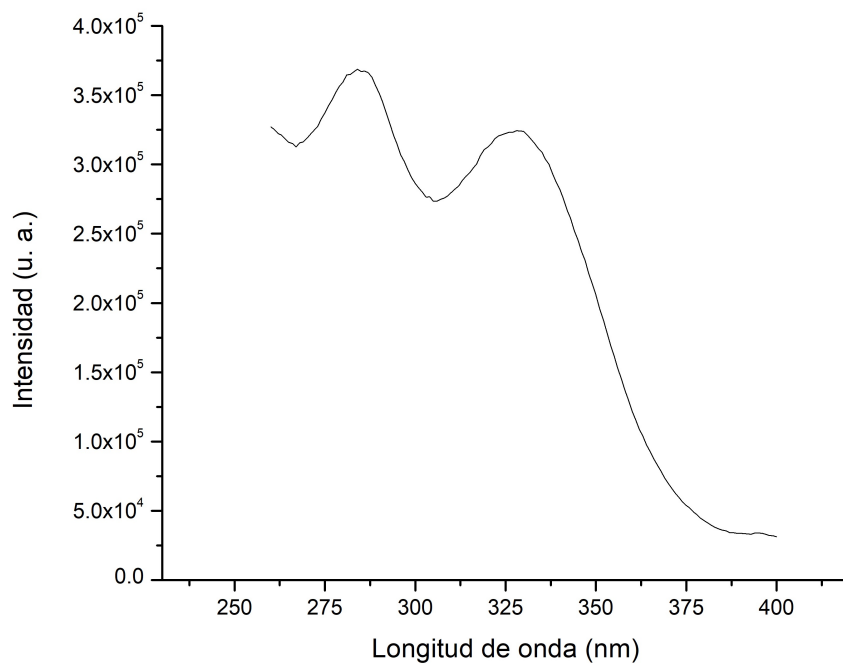
Figura 16: Esquema del aparato para el estudio de espectrofluorimetría. La muestra M se encuentra en el centro.

Para obtener el espectro de emisión, el elemento de dispersión de excitación se mantiene fijo mientras se toman lecturas de la radiación proveniente del elemento de dispersión de emisión. El espectro de emisión proporciona información de las posiciones energéticas de las transiciones que están involucradas en la emisión de luz.

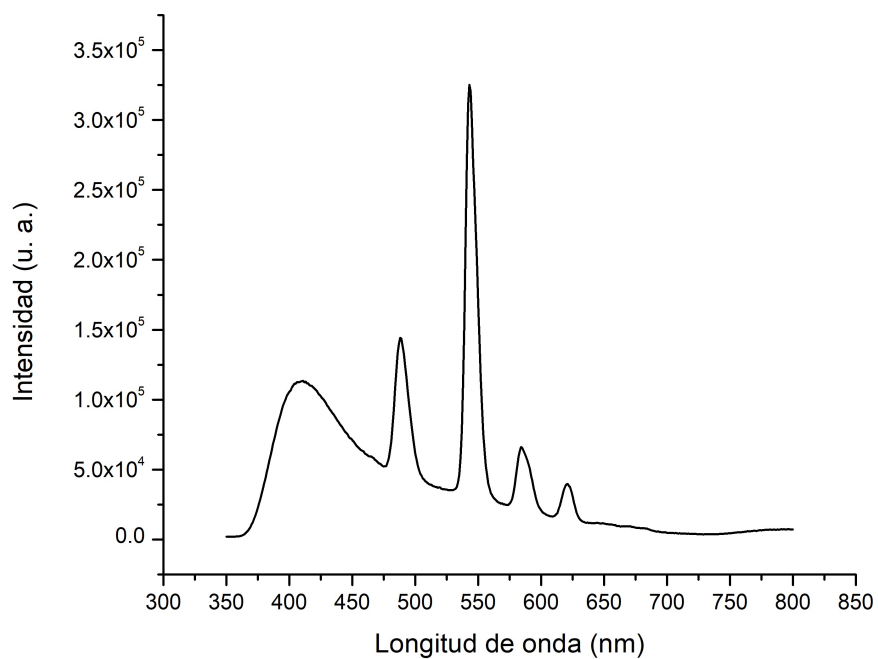
En la espectroscopía de excitación el monocromador de emisión está fijo a una longitud de onda que corresponde a una fuerte línea de emisión y la luz de excitación es escaneada. Un espectro de excitación informa sobre la posición energética de las bandas de absorción que condujeron a la emisión de la longitud de onda elegida.

Las espectroscopías de excitación y emisión son de muy alta sensibilidad por lo que son usadas con muestras de baja concentración de centros luminiscentes. En la figura 17 se ejemplifican un espectro de excitación y uno de emisión.

1. MARCO TEÓRICO



(a) Espectro de excitación



(b) Espectro de emisión

Figura 17: Espectros de una película delgada de $Y_2O_3 : Tb^{3+}$

1.5.3. Difracción de rayos X

Los rayos X con longitudes de onda entre unos pocos nanómetros a 0.01 nanómetros cuyas energías se encuentran en el intervalo de $1\text{keV} - 120\text{keV}$ son utilizados para conocer la disposición estructural de átomos en una amplia gama de materiales pues sus longitudes de onda son comparables con el tamaño del átomo.

Cuando los átomos están distribuidos de forma periódica como en una red de un cristal, los rayos X son difractados e interfieren unos con otros dando como resultado un patrón que consiste en máximos y mínimos de intensidad con la misma simetría que la distribución de los átomos.

Los picos en un patrón de difracción de rayos X están directamente relacionados con las distancias interatómicas. Para ilustrar este hecho véanse las siguientes figuras:

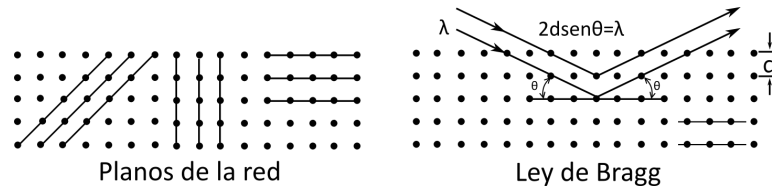


Figura 18: Esquema de un difractómetro de rayos X.

Se puede ver que los átomos en la red pueden formar diferentes conjuntos de planos en el cristal. Para un conjunto de planos dado con distancia interplanar d , la condición para que ocurra interferencia constructiva y por tanto obtener un pico en el patrón es:

$$2d \sin \theta = n\lambda; \quad n \in \mathbb{Z} \quad (1.10)$$

donde θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de difracción y λ la longitud de onda de los rayos X. La ecuación 1.10 es conocida como la Ley de Bragg.

La figura 19 muestra un esquema simple de un espectrómetro de rayos X. Los rayos X provienen del tubo indicado con la letra T , inciden sobre el cristal en C y en D llegan los rayos difractados donde se determina su intensidad. Tanto C como D pueden rotar para poder hacer el barrido de ángulos θ .

Se obtiene, entonces, un difractograma como el de la figura 20 de la intensidad contra la medida de dos θ de los planos que propician la interferencia constructiva.

1. MARCO TEÓRICO

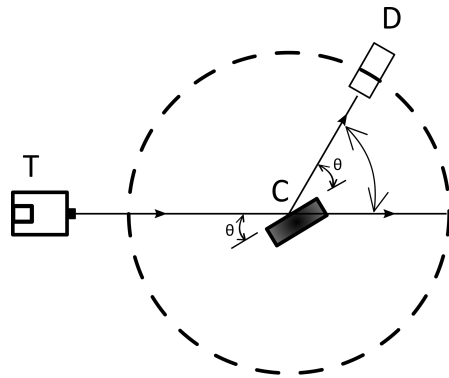


Figura 19: Diagrama de un espectrómetro de rayos X.

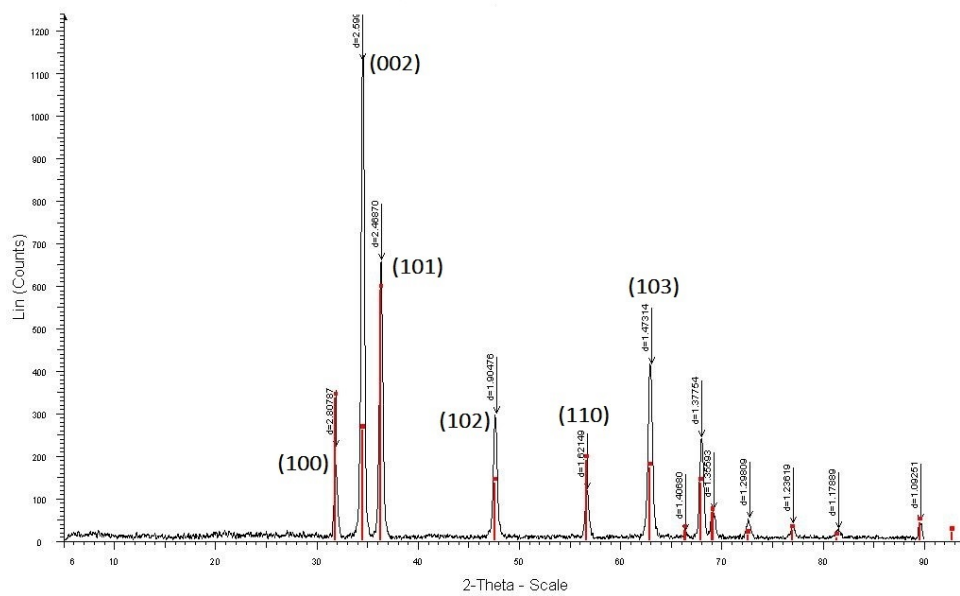


Figura 20: Difractograma de una película delgada de óxido de zinc cuya estructura es hexagonal.

Procedimiento experimental

Los sustratos utilizados fueron portaobjetos de vidrio marca *LAUKA*.

En un recipiente se colocan los sustratos y se agrega el solvente con el que se limpiarán. Luego el recipiente se coloca en el aparato destinado al baño ultrasónico que contiene agua. Los solventes con los que se realiza la limpieza son: tricloroetileno, metanol y acetona.

En la preparación de las soluciones se mezclan los polvos y los disolventes y se ponen a agitar en un matraz mediante un agitador magnético. El tiempo de agitación varía según la solución con el objetivo de obtener una mezcla homogénea en apariencia.

Para conocer la cantidad en gramos Xg que se necesitan de cada soluto se utiliza la siguiente fórmula:

$$Xg = \text{molaridad} \frac{\text{mol}}{L} \times \text{masa} \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \text{cantidad de solución a preparar } L \quad (2.1)$$

Para la cantidad en gramos de la fuente de terbio X_{Tbg} se utiliza otra fórmula ligeramente diferente:

$$X_{Tbg} = \text{molaridad} \frac{\text{mol}}{L} \times \text{masa} \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \text{cantidad de solución a preparar } L \\ \times \text{porcentaje de impureza } \% \quad (2.2)$$

2.1. Películas de $Y_2O_3 : Tb^{3+}$

Se realizaron de tres formas distintas. Con referencia en (5) se empezó con una solución 0.06 M con 10 % de Terbio respecto del Itrio disueltos en dimetilformamida.

Se realizaron los depósitos en un rango de temperaturas de 300 °C hasta 490 °C medidos sobre la superficie del sustrato. Los precursores utilizados fueron:

- Acetilacetonato de Itrio hidratado (*Alfa Aesar*)
- Acetilacetonato de Terbio (*Alfa Aesar*)
- Dimetilformamida (*Sigma-Aldrich*)

Después se intentaron con etanol como disolvente. Las molaridades fueron 0.03 M y 0.05 M al 10 % de impureza de terbio. Con referencia en (15).

Los precursores utilizados fueron:

- Acetilacetonato de Itrio hidratado (*Alfa Aesar*)
- Acetilacetonato de Terbio (*Alfa Aesar*)
- Cloruro de Terbio hexahidratado (*Aldrich*)
- Etanol anhidro (*J. T. Baker*)

También se sintetizaron utilizando como disolvente metanol. La molaridad utilizada fue de 0.05M al 5 % y 10 % de impureza. Los precursores fueron:

- Acetilacetonato de Itrio hidratado (*Alfa Aesar*)
- Cloruro de Terbio hexahidratado (*Sigma-Aldrich*)
- Acetilacetonato de Terbio (*Alfa Aesar*)
- Metanol (*Sigma-Aldrich*)

2.2. Películas de $ZnO : Tb$

Estas películas están basadas en (16). Se realizaron al 0.1M con porcentajes de impureza de Terbio del 5 %, 10 % y 15 % disueltos en Isopropanol y agua desionizada [3:1] añadiendo 1.5 mL de ácido acético por cada 100mL de la mezcla anterior. Los precursores fueron:

- Acetato de Zinc dihidratado (*Sigma-Aldrich*)
- Cloruro de Terbio hexahidratado (*Sigma-Aldrich*)
- Agua desionizada
- Isopropanol (*J. T. Baker*)
- Ácido acético glacial (*J. T. Baker*)

2.3. Películas de $ZnS : Tb$

Estas películas se realizaron al $0.033M$ de acetato de zinc dihidratado, $0.0365M$ de N, N' dimetiltiourea impurificadas al 5% respecto al acetato de zinc, y como solventes se utilizaron metanol anhidro, agua desionizada [3 : 1] y $5mL$ de ácido acético por cada $100mL$ de la mezcla anterior. Los precursores utilizados fueron:

- Acetato de zinc dihidratado (*Aldrich*)
- N, N' dimetiltiourea al 99% (*Aldrich*)
- Cloruro de terbio hexahidratado (*Sigma-Aldrich*)
- Metanol anhidro (*Sigma-Aldrich*)
- Ácido acético glacial (*J. T. Baker*)

También se sintetizaron películas de las redes huésped ZnO y ZnSTb. Los precursores utilizados en cada una son los mismos que sus correspondientes versiones impurificadas quitando las fuentes de terbio.

2.4. Procedimiento general de elaboración de películas

A continuación se describe el procedimiento experimental para la preparación de películas delgadas mediante el proceso de rocío pirolítico ultrasónico¹.

Todo empieza poniendo en el controlador de temperatura del sistema el dígito que nos dará sobre la superficie del sustrato la temperatura deseada.

Con pintura de plata se pega un pequeño trozo de cubreobjetos en una esquina del sustrato. El propósito de esto es medir, posteriormente al depósito, el espesor de la película mediante la técnica de perfilometría de contacto.

Una pequeña bandeja de metal conteniendo al sustrato se coloca junto al contenedor de estaño fundido para calentar gradualmente al sustrato. Esta bandeja se deja haciendo contacto durante todo el proceso de depósito.

Después se coloca el sustrato sobre un porta-sustrato, se pone la campana, la solución se vierte en la esfera de nebulización de cristal y se conecta mediante la manguera a la campana. Se colocan las mangueras de flujo de arrastre y director en sus correspondientes entradas y se prende el nebulizador.

Pasados 15 minutos aproximadamente, se mide con ayuda de un termopar la temperatura sobre la superficie del sustrato. Si no es la requerida se ajusta. Una vez conseguida la temperatura deseada, se cierra la puerta del sistema y se ingresan los flujos de arrastre y director ajustándolos para que la niebla de la solución

¹Para conocer los detalles del funcionamiento del sistema de rocío pirolítico ultrasónico se recomienda leer la sección 1.4

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

precursora haga contacto con el sustrato de la forma deseada.

Después del tiempo de depósito requerido se procede a apagar los flujos de arrastre y director. Después se deja unos minutos a que el extractor retire los gases residuales. Luego, se abre el sistema, se retira la campana, se coloca sobre la bandeja caliente el sustrato con el depósito y se apartan a que se estabilicen térmicamente con el ambiente.

Se limpia con una servilleta de papel el depósito que se creó en la superficie interna de la campana.

Se mide la solución restante en la esfera de nebulización y este sobrante se vierte en su respectivo envase de residuos.

Resultados y discusión

Para su futura identificación, en la siguiente tabla se muestra la nomenclatura usada para los distintos tipos de películas depositadas.

<i>Tipo de película</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Características que las distinguen</i>
$Y_2O_3 : Tb^{3+}$	YTb##	N,N-dimetilformamida como disolvente principal
$Y_2O_3 : Tb^{3+}$	YTbE##	Etanol como disolvente principal
$Y_2O_3 : Tb^{3+}$	YTbM##	Metanol como disolvente principal
$ZnO : Tb$	ZnOTb##	–
ZnO	ZnO##	Películas intrínsecas
$ZnS : Tb$	ZnSTb##	–
ZnS	ZnS##	Películas intrínsecas

Tabla 3.1: Referencias a las series de películas delgadas

3.1. Películas de $Y_2O_3 : Tb^{3+}$

3.1.1. Serie YTb

Para este conjunto de películas se consiguió depósito luminiscente en el rango de temperaturas sobre la superficie de sustrato de $300^\circ C - 400^\circ C$. La emisión de estas películas es en el color verde. La película intrínseca de Y_2O_3 de esta serie no presenta luminiscencia cuando incide sobre ella radiación con longitud de onda de 254nm. En la imagen 21 se pone como muestra representativa a la película nombrada *YTb75*. A luz ambiente las películas son de apariencia rugosa y blancuzca. La (casi) uniformidad se consiguió sólo en 5 muestras. Los parámetros de depósito de éstas se especifican en la tabla 3.2

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

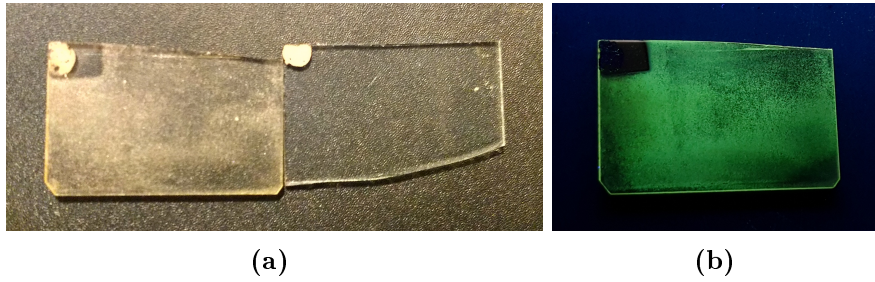


Figura 21: a) Película YTb75 (izquierda) comparada con un sustrato sin depósito (derecha) en luz ambiente. b) Luminiscencia en verde (542 nm) de la película cuando incide sobre ella luz ultravioleta con longitud de onda de 254 nm.

Nombre	Temperatura sustrato ($^{\circ}\text{C}$)	Flujo de arrastre (L/min)	Flujo director (mL/min)	Tiempo (min)
YTb75	399	2.17	0.84	30
YTb74	399	2.17	0.84	26
YTb72	397	1.82	0.84	32
YTb68	395	2.17	0.84	30
YTb33	395	1.82	0.84	30

Tabla 3.2: Parámetros de depósito para las películas conseguidas.

Como se puede observar, estas películas tienen en común la temperatura de sustrato cercana a los 400°C . De igual manera son similares entre sí sus flujos de arrastre y director, y sus tiempos de depósito cercano a los 30 minutos.

En la figura se muestra el espectro de excitación de las películas mencionadas en la tabla 3.2 donde la longitud de emisión es de 542 nm.

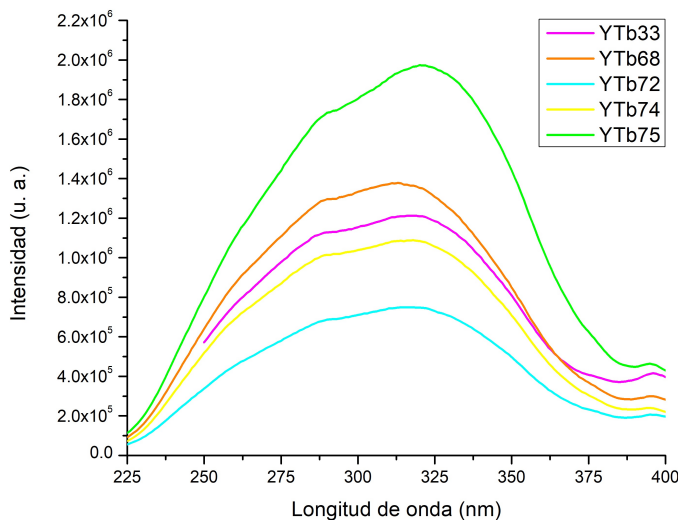


Figura 22: Espectro de excitación de las películas pertenecientes a la serie *YTb*.

Podemos observar bandas muy anchas que abarcan prácticamente todo el rango de longitudes de onda en el que se hizo el estudio. El máximo de cada espectro se encuentra alrededor de los 318 nm (3.9 eV); sin embargo, para el estudio de emisión se eligió 322 nm (3.85 eV) como longitud de excitación, donde se localiza el máximo de la película que dio la mayor intensidad.

En la tabla siguiente se especifican las propiedades físicas más relevantes de estas películas. Y en la figura 23 se muestra su espectro de emisión bajo una longitud de onda de excitación de 322 nm.

Nombre	Temperatura sustrato ($^{\circ}C$)	Tiempo (min)	Intensidad máxima de emisión (u.a.)	Espesor promedio (\AA)	Intensidad/ \AA
YTb75	399	30	2018250	27205.6	74.19
YTb74	399	26	1095443	15744.0	69.58
YTb72	397	32	1332045	20909.4	63.71
YTb33	395	30	1253200	23207.0	54.00
YTb68	395	30	1370171	26728.0	51.26

Tabla 3.3: Intensidad máxima de emisión, espesor e intensidad sobre espesor de las películas conseguidas.

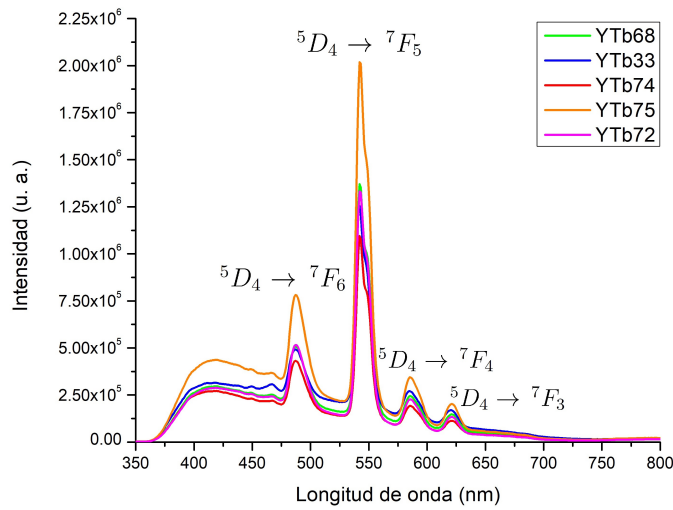


Figura 23: Espectro de emisión de las películas pertenecientes a la serie *YTb*.

Se puede notar el espectro característico de emisión fotoluminiscente del terbio debido a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$). La emisión $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ está centrada en 487 nm. La banda de emisión más intensa correspondiente a la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ se encuentra centrada en 542 nm y es la que proporciona el color verde. La siguiente transición, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, está centrada en 585 nm y la última transición, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ en 621 nm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

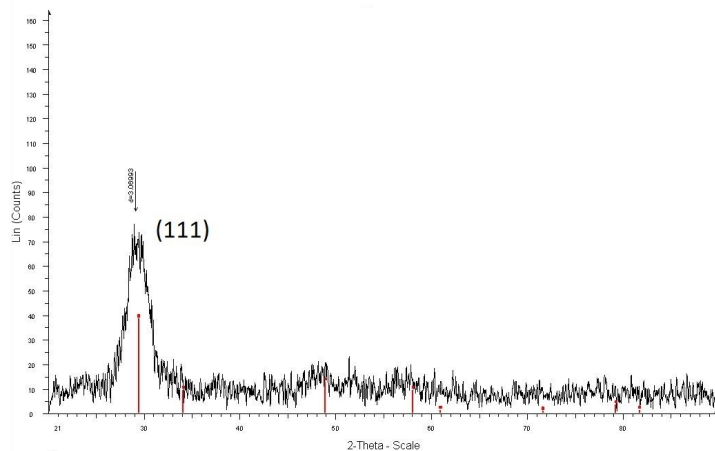


Figura 24: La muestra YTb75 presenta estructura amorfa con sólo un pico característico del óxido de itrio

El estudio de difracción de rayos X de la muestra con mayor intensidad YTb75, se muestra en la figura 24. De éste se puede notar que la estructura de las películas es amorfa aunque se tiene que el pico de mayor intensidad coincide con el de mayor intensidad del óxido de itrio que indican las hojas de información en el ángulo 2θ cercano a los 29.5° .

3.1.2. Serie YTbE

Estas películas se realizaron con dos molaridades distintas: $0.03M$ y $0.05M$ utilizando como fuente de terbio acetilacetonato de terbio y cloruro de terbio. En ninguna de las combinaciones posibles se obtuvo depósito luminiscente, aunque sí depósito. Para la molaridad de $0.03M$ el rango de temperatura sobre sustrato en el que se consiguió depósito fue 300°C - 460°C . Y para la molaridad de $0.05M$, el rango fue de 300°C - 400°C .

La figura 25 es la foto de dos películas de esta serie con mismos parámetros de depósito a excepción de la temperatura; la película con nombre *YTbE20* se sintetizó a una temperatura de 380°C y la otra, *YTbE08* a 460°C . Como se puede observar ambas películas son transparentes y completamente uniformes.

El análisis de rayos X indica que estos depósitos son, en efecto, óxido de itrio. En la figura 26 se muestran los difractogramas de las películas antes mencionadas. No poseen estructura muy fina, sin embargo, hay 3 planos que sobresalen que son: (222), (440) y (622) para la película *YTbE20* y (400), (440) y (622) para la película *YTbE08* Siendo el (222) el de mayor intensidad para la primera y el (400) para la segunda indicando una orientación preferencial de crecimiento de las películas.

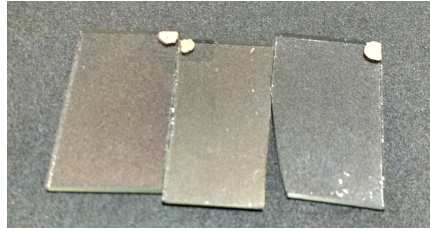
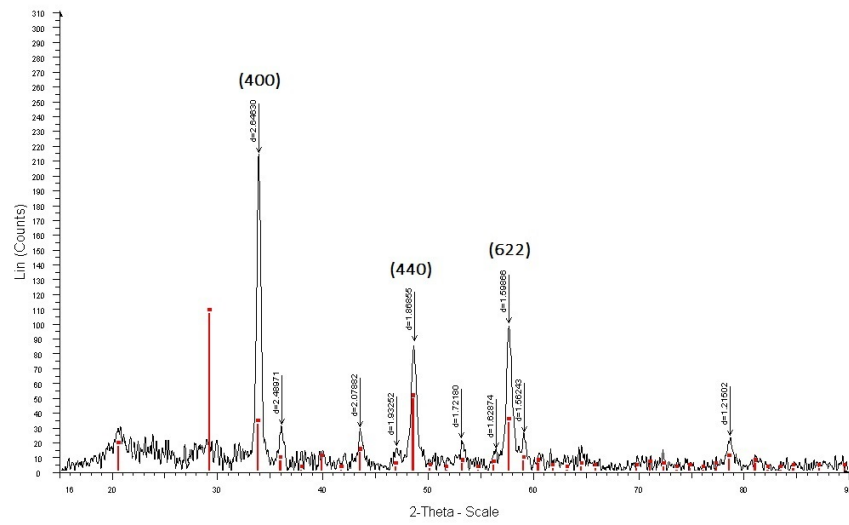
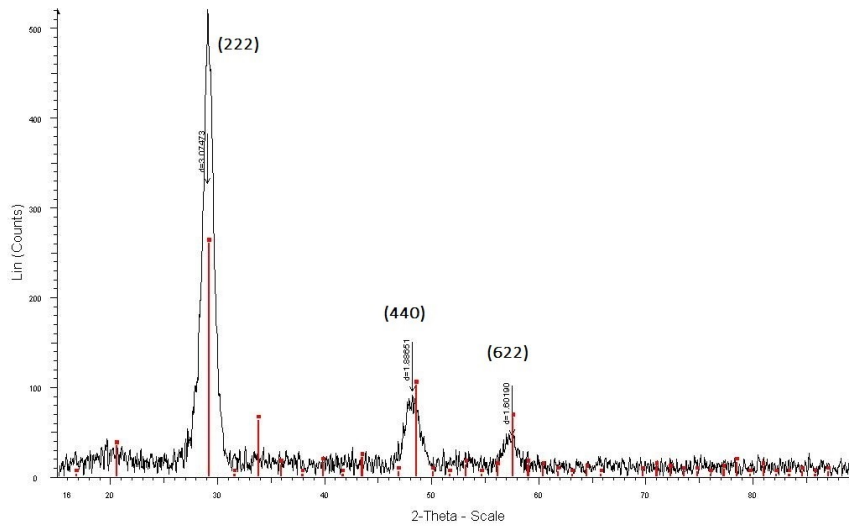


Figura 25: En la izquierda se encuentra la película *YTbE20*, en medio la *YTbE08* y a la derecha el sustrato sin depósito alguno. Las películas muestran uniformidad y transparencia



(a)



(b)

Figura 26: Difractogramas de las películas YTbE08 (a) y YTbE20 (b).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.3. Serie YTbM

Estas películas fueron las mejores en términos de luminiscencia. Con la primera combinación de 0.05M al 5% sí se consiguió depósito luminiscente en el rango de temperaturas sobre sustrato de 300°C-361°C. La molaridad de 0.05M con impurificación del 10% también fue exitosa y el depósito luminiscente se consiguió en el mismo rango de temperaturas. Estas películas emiten en el color verde y son transparentes como se ejemplifica en la figura 27.

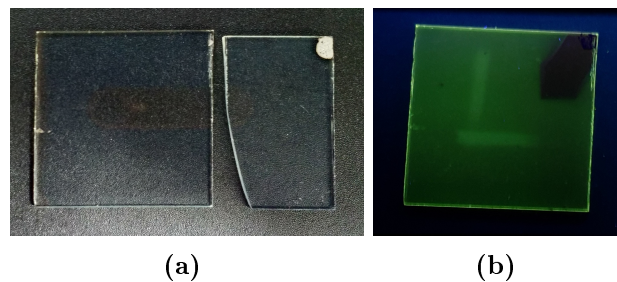


Figura 27: a) Película YTbM29 (izquierda) comparada con un sustrato sin depósito (derecha) en luz ambiente. (b) Luminiscencia en verde (543 nm) de la película cuando incide sobre ella luz ultravioleta con longitud de onda de 254 nm.

En la tabla 3.4 se enlistan los parámetros de depósito de las películas luminiscentes con mayor grado de uniformidad.

Porcentaje de impureza	Nombre	Tiempo (min)	Temperatura sustrato (°C)	F. A. (L/min)	F. D. (mL/min)
10%	YTbM14	50.0	300	1.82	0.63
10%	YTbM17	35.0	361	2.51	0.84
5%	YTbM18	40.0	318	1.82	0.63
5%	YTbM19	25.0	361	1.82	0.63
5%	YTbM22	25.0	310	1.82	0.63
5%	YTbM23	25.0	310	1.15	0.41
10%	YTbM27	30.0	310	1.82	0.63
10%	YTbM28	25.0	310	1.82	0.63
10%	YTbM29	24.5	310	1.82	0.63

Tabla 3.4: Parámetros de depósito de las películas delgadas con mayor grado de uniformidad.

En la figura 28 se muestra el espectro de excitación de las películas de la tabla anterior con longitud de onda de emisión de 543 nm. Se puede observar que ahora hay dos máximos locales y no sólo uno como en el caso de la serie YTb. Estos máximos, están centrados cerca de los valores 283 nm (4.38 eV) y 328 nm (3.78 eV).

La imagen 29 es el espectro de emisión fotoluminiscente de las películas cuando incide sobre éstas luz ultravioleta con longitud de onda de 329 nm. Se nota claramente el característico espectro de emisión del terbio. Las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ se encuentran centradas en 488 nm, 543 nm, 584 nm y 621 nm respectivamente.

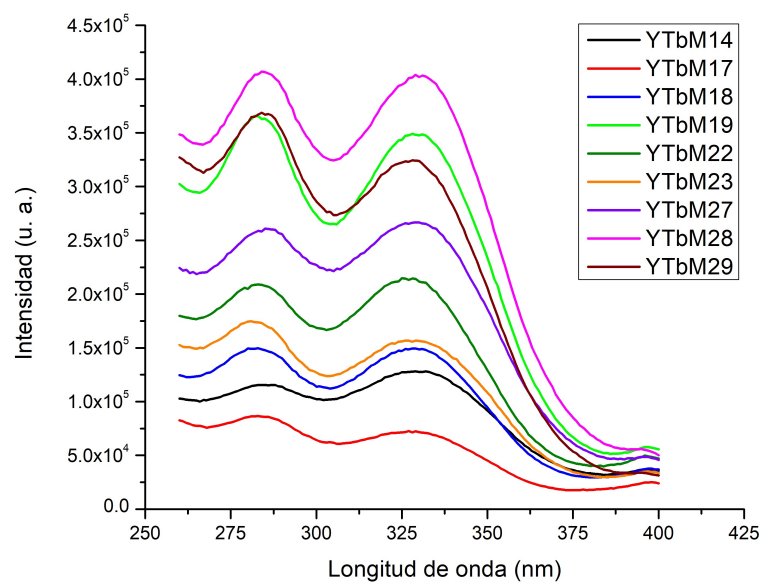


Figura 28: Espectro de excitación de las películas mencionadas en la tabla 3.4

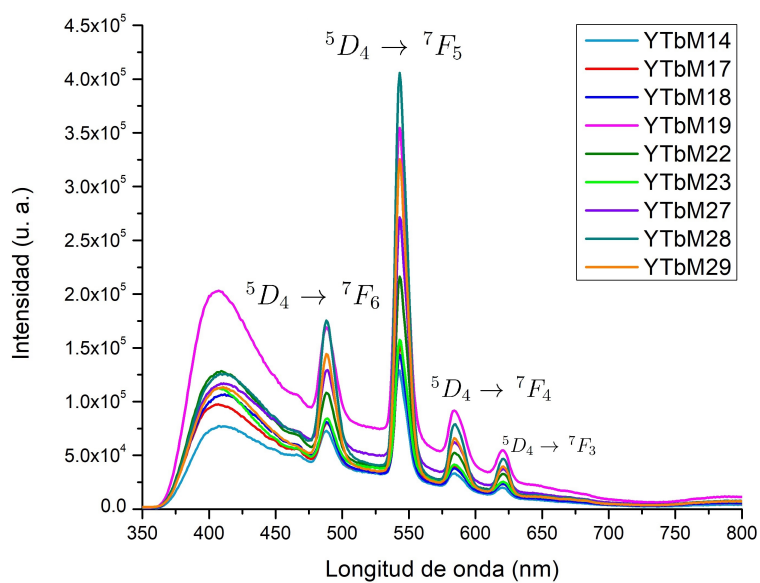


Figura 29: Espectro de emisión de las películas mencionadas en la tabla 3.4

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

<i>Porcentaje de impureza</i>	<i>Nombre</i>	<i>Temperatura sustrato (°C)</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>Espesor promedio Å</i>	<i>Intensidad máxima de emisión (u. a.)</i>	<i>Intensidad /Å</i>
10 %	YTbM29	310	50.0	3342.60	325330	97.33
5 %	YTbM23	310	35.0	2413.00	157606	65.32
10 %	YTbM28	310	40.0	6727.00	405723	60.31
5 %	YTbM22	310	25.0	3971.50	216137	54.42
5 %	YTbM19	384	25.0	7416.00	354576	47.81
5 %	YTbM18	310	25.0	3225.00	143593	44.52
10 %	YTbM27	310	30.0	6888.00	271440	39.41
10 %	YTbM14	300	25.0	3556.75	128773	36.21
10 %	YTbM17	384	24.5	4668.75	151993	32.56

Tabla 3.5: Espesor, intensidad e intensidad sobre espesor de las películas de la serie.

En la tabla 3.5 se especifican las propiedades más relevantes. Los valores están ordenados de mayor a menor respecto a la intensidad sobre espesor. Podemos notar que ésta no se relaciona directamente con ninguna de las otras propiedades.

Si se estudia la intensidad de emisión de las películas fabricadas a la temperatura predominante sobre superficie de sustrato, es decir, 310 °C, se puede notar que las películas impurificadas al 10 % poseen una mayor intensidad que las de 5 % véase tabla 3.6. Esto se debe a que, en general, a mayor concentración de centros activadores, mayor la luminiscencia; sin embargo, no hay que olvidar que hay un límite en el porcentaje de impurificación pues se puede presentar el fenómeno de quenching óptico (disminución en la luminiscencia).

<i>Porcentaje de impureza</i>	<i>Nombre</i>	<i>Temperatura sustrato (°C)</i>	<i>Espesor promedio Å</i>	<i>Intensidad máxima de emisión (u. a.)</i>
10 %	YTbM28	310	6727.0	405723
10 %	YTbM29	310	3342.6	325330
10 %	YTbM27	310	6888.0	271440
5 %	YTbM22	310	3971.5	216137
5 %	YTbM23	310	2413.0	157606
5 %	YTbM18	310	3225.0	143593

Tabla 3.6: Intensidad máxima de emisión de las películas fabricadas con la misma temperatura sobre sustrato.

El análisis de difracción de rayos X (figura 30) que se le realizó a la película de mayor intensidad, YTbM29, muestra que la estructura de las películas es amorfa y, al igual que las películas de la serie *YTb*, sólo hay un pico de máxima intensidad que coincide con el de la hoja de datos del óxido de itrio.

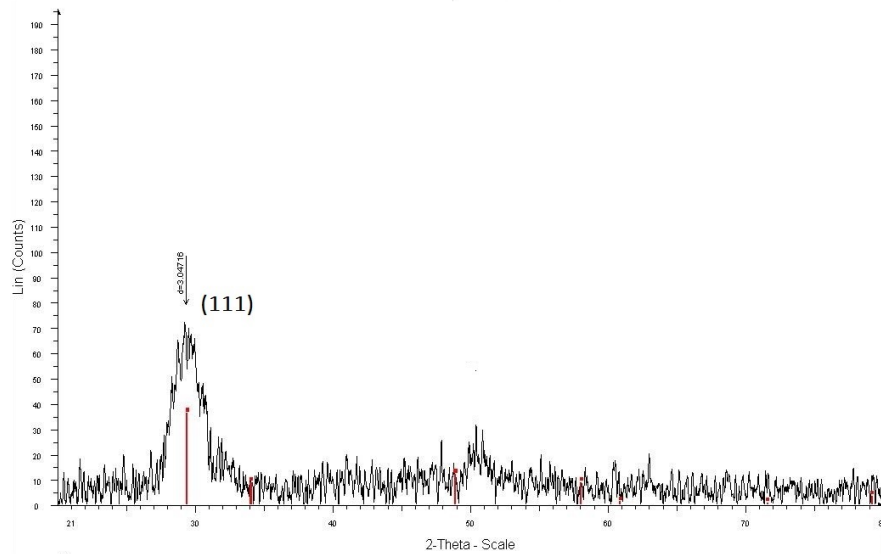


Figura 30: Difractograma de rayos X de la muestra YTbM29. Es evidente la estructura amorfa que posee la película

Comparando la serie YTb y la YTbM

La máxima intensidad conseguida en la serie YTb (cuyo solvente fue la dimetilformamida) es casi 5 veces mayor que la máxima conseguida en la serie YTbM (cuyo disolvente fue el metanol); sin embargo, son las más gruesas, originando que sus intensidades por unidad de espesor estén dentro del rango que cubren las YTbM's. Éstas últimas fueron sintetizadas a una temperatura mucho menor y además son transparentes y mucho más uniformes, lo cual las favorece para ser consideradas como la mejor opción para la obtención de películas delgadas luminiscentes en el color verde de Y_2O_3 .

Las películas de la serie YTbM poseen tres ventajas importantes sobre las obtenidas en el artículo (5):

- Están sintetizadas a una temperatura mucho menor. Aquí fue de $310^{\circ}C$. En el mencionado artículo las consiguieron en un rango que va de $400^{\circ}C$ a $550^{\circ}C$.
- Su espesor está entre los 0.24 y $0.69 \mu m$ cuando las otras tienen espesores entre 1 y $1.5 \mu m$.
- Están sintetizadas con metanol que es un disolvente mucho más accesible que la n, n-dimetilformamida

Las desventajas de depósito que posee son:

- Los tiempos de depósito son por lo menos 10 minutos mayores que los del artículo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2. Películas de $ZnS : Tb$

Para este conjunto de películas, el depósito luminiscente se encontró en el rango de temperaturas $360^{\circ}C$ a $480^{\circ}C$. El color que posee la mayoría es el azul, sin embargo, en algunas películas no uniformes se encuentran además colores como el verde y el rojo (figura 31).

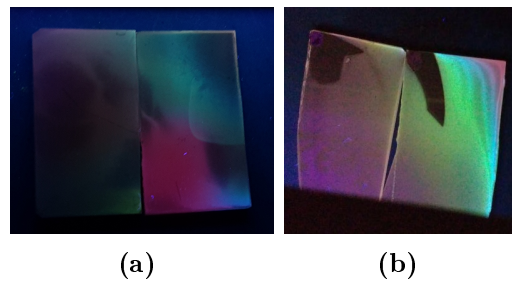


Figura 31: Ejemplo de depósito en el que se obtuvieron tres colores: rojo, verde y azul. Las primeras dos (a) fabricadas a $460^{\circ}C$ y las otras dos (b) a $480^{\circ}C$

Las características de depósito de las películas con mayor grado de uniformidad se muestran en la tabla 3.7. Todas emiten en el azul y en apariencia son blancuzcas, figura 32.

Nombre	Temperatura sustrato ($^{\circ}C$)	F. A. (L/min)	F. D. (mL/min)	Tiempo (min)
ZnSTb00	430	0.79	0.00	10
ZnSTb18	390	1.48	0.63	15
ZnSTb19	390	1.48	0.73	15
ZnSTb25	390	0.79	0.00	10
ZnSTb26	390	0.79	0.00	15
ZnSTb27	390	0.79	0.00	20
ZnSTb28	390	0.79	0.00	10

Tabla 3.7: Parámetros de depósito de las películas con mayor grado de uniformidad.

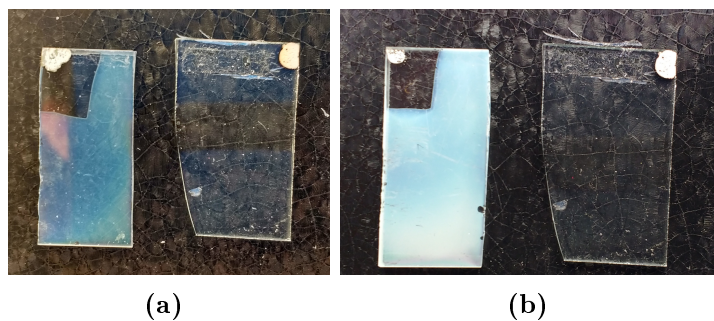


Figura 32: Películas ZnSTb25 (a) y ZnSTb27 (b) comparadas con un sustrato sin depósito a luz ambiente. La diferencia de opacidades es un indicador del espesor de cada película, siendo la ZnSTb27 la más gruesa.

De los datos de la tabla 3.7 se nota de inmediato que las condiciones para conseguir uniformidad y luminiscencia en el azul es una temperatura de 390°C sobre la superficie del sustrato y flujos de 0.79 L/min y de 0 mL/min para el arrastre y el director respectivamente. También se observa que los tiempos de depósito son relativamente bajos, entre 10 y 20 minutos.

Todas las películas emiten en el azul, sin embargo, su máximo de intensidad se centra en distintas longitudes de onda dentro del rango de 450 nm a 463 nm (tabla 3.8), es decir, se consiguieron distintos tonos de azul. Véase figura 33 .

Nombre	Temperatura sustrato ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo (min)	Espesor promedio \AA	Intensidad máxima de emisión (u. a.)	Longitud de onda (nm)	Intensidad/ \AA
ZnSTb27	390	20	4119.60	17551510	463	4260.49
ZnSTb26	390	15	3196.60	10938780	461	3422.00
ZnSTb25	390	10	1530.75	4863582	450	3177.25
ZnSTb18	390	15	3132.20	9940409	456	3173.62
ZnSTb28	390	10	1660.50	4575721	461	2755.63
ZnSTb00	430	10	5634.75	11949490	453	2120.68
ZnSTb19	390	15	6261.00	5558390	458	887.78

Tabla 3.8: Espesor, intensidad máxima de emisión, longitud de onda de emisión e intensidad sobre espesor de las mejores películas de la serie $ZnSTb$.

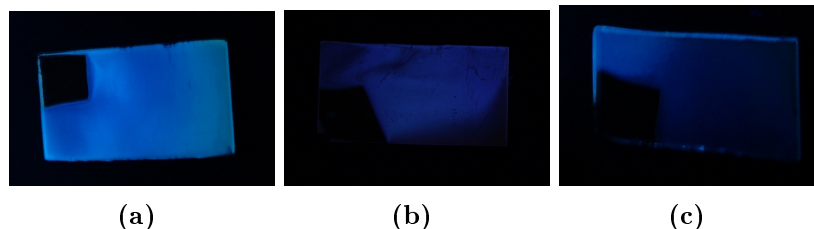


Figura 33: Películas ZnSTb27, ZnSTb18 y ZnSTb25 con emisión máxima en los 463 nm, 456 nm y 450 nm y tiempos de depósito de 20, 15 y 10 minutos, respectivamente.

Para obtener el espectro de excitación de las películas, figura 34, se ha utilizado una longitud de onda de emisión de 463nm. Se puede observar que conforme aumenta la longitud de onda aumenta la intensidad hasta un determinado valor después del cual cae rápidamente. Los máximos de estos espectros se encuentran entre los 325 nm y 333 nm. Si se transforman estos valores a energías, se obtiene que los máximos están en el intervalo que va de 3.72 eV a 3.81 eV. Este rango incluye el conocido valor de la brecha de energía prohibida del sulfuro de zinc en fase wurtzita, que es de 3.77 eV (17).

Entonces, el espectro de excitación indica que las transiciones más probables de absorción son entre las proximidades del extremo superior de la banda de valencia y en las proximidades del extremo inferior de la banda de conducción. Las demás transiciones poseen mayor energía (menor longitud de onda) y llegan a niveles por encima del límite inferior de la banda de conducción. La probabilidad de estas transiciones de absorción disminuye conforme más energéticas son. Es el espectro característico de absorción inter-banda.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

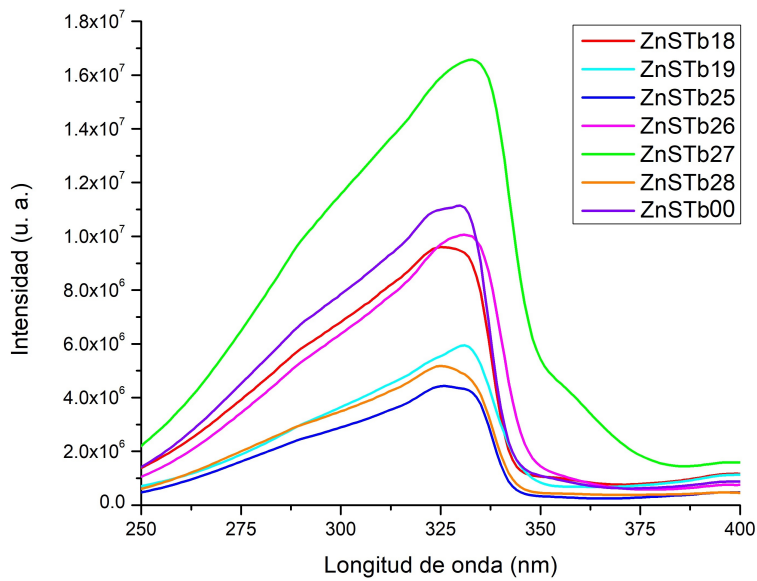


Figura 34: Espectro de excitación de las películas de sulfuro de zinc impurificadas con terbio de la tabla 3.8

La figura 35 corresponde al espectro de emisión de las películas cuando son excitadas por una longitud de onda de 331 nm. El espectro muestra bandas anchas centradas en longitudes de ondas correspondientes al azul y de intensidades mucho mayores a las obtenidas en las películas que emiten en verde.

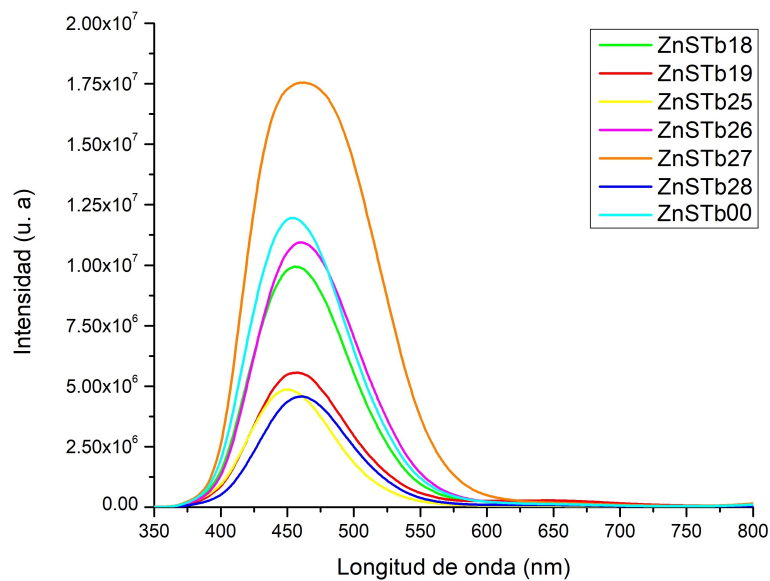


Figura 35: Espectro de emisión de las películas de sulfuro de zinc impurificadas con terbio de la tabla 3.8

La emisión en azul de estas películas entra en conflicto con lo que reportan varios documentos (4), (18),(19),(20) y (21), sobre la emisión en película delgada del sulfuro de zinc impurificada con terbio, pues informan que este fósforo emite en verde. Parte del problema puede deberse a que el terbio no se incorpora bien en la red de ZnS debido al tamaño incompatible y a la carga del ion Tb^{3+} . Según (22) la emisión en azul del sulfuro de zinc se puede atribuir a un efecto llamado “emisión auto-activada” que se manifiesta cuando se utiliza algún precursor que contenga cloro (pues éste se incorpora a la red), y la síntesis del material se realiza a temperatura relativamente bajas (ya que la concentración de cloro disminuye conforme aumenta la temperatura). Tomando en cuenta que existen las vacancias de zinc como uno de los defectos intrínsecos de la red y que el cloro entra sustituyendo al azufre, pudiendo entonces la vacancia y el cloro quedar en sitios en la red adyacentes, el centro luminiscente que se genera es del tipo: $Cl_S - V_{Zn}$. Los niveles de energía aceptores que se generan se encuentran más cerca de la banda de valencia cuanto más próximo esté el cloro a la vacancia de zinc. Es entonces que la luminiscencia se genera por recombinación de electrones en la banda de conducción con huecos en el nivel aceptor generado por el centro $Cl_S - V_{Zn}$ (23).

En el caso del presente trabajo, la fuente de cloro fue el cloruro de terbio $TbCl_3$ y las temperaturas de depósito fueron de a lo más de $430^\circ C$ que son menores a las utilizadas en dicho artículo ($510^\circ C$ - $570^\circ C$). Este fenómeno se comprueba si vemos las figura 36 de las muestras ZnSTb18 Y ZnSTb09. La primera fue depositada a una temperatura de sustrato de $373^\circ C$ y es completamente azul y la segunda a una temperatura de $441^\circ C$ siendo la mitad de color verde y la otra mitad de color azul.

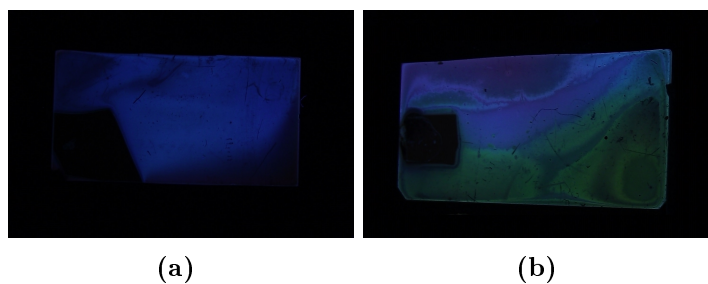
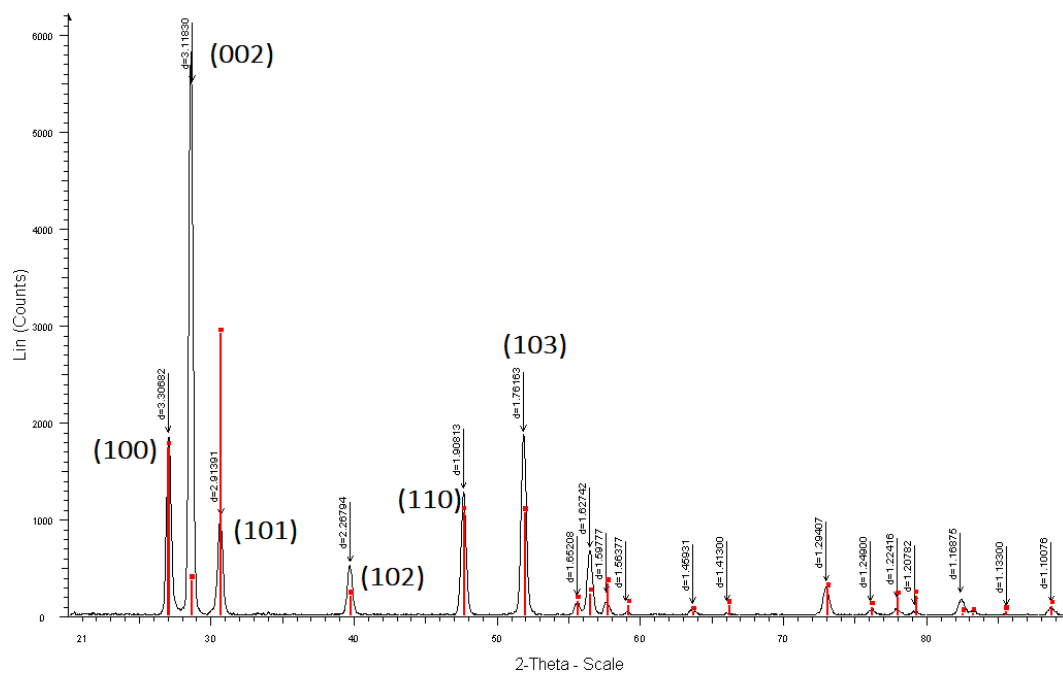


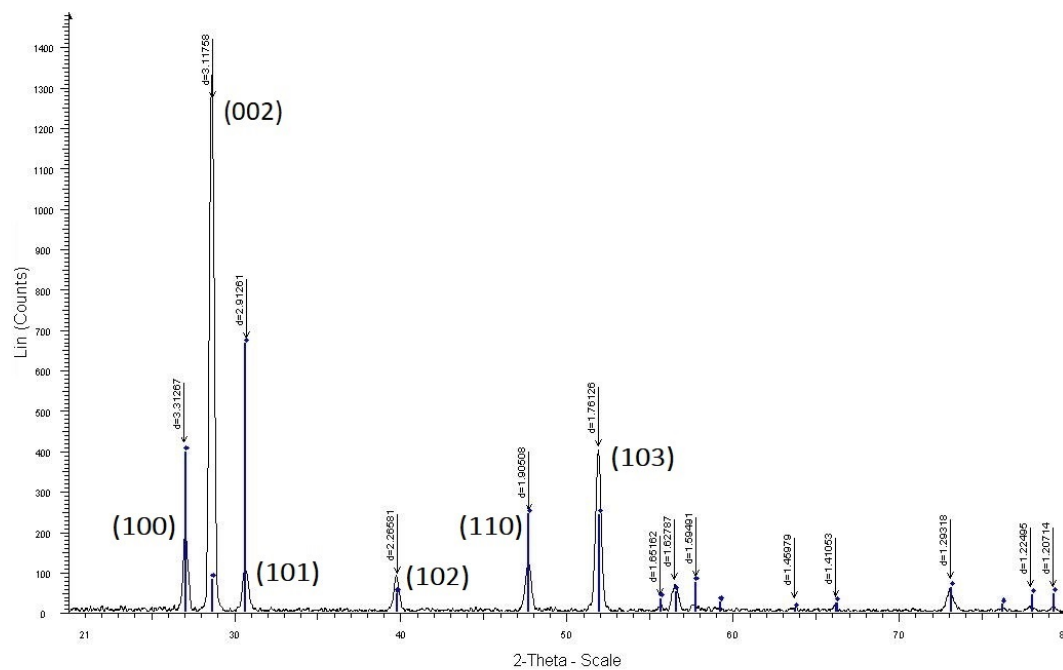
Figura 36: Diferencia en los colores de emisión de dos películas sintetizadas con aproximadamente 70 grados de diferencia. La primera, de temperatura más baja, es completamente azul mientras que la segunda, de temperatura mayor, es mitad azul y mitad verde

El estudio de difracción de rayos X indica que la estructura de las películas consiste en sulfuro de zinc en la fase wurtzita con orientación preferencial en la dirección (002) como lo ilustra el difractograma de la películas ZnSTb18 y ZnSTb27 en la figura 37.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



(a)



(b)

Figura 37: Difractograma de las películas ZnSTb18 (a) y ZnSTb27 (b) que coinciden perfectamente con la hoja de datos del sulfuro de zinc en fase wurtzita.

3.3. Películas de $ZnO : Tb$

Para el porcentaje de impureza del 5% el depósito luminiscente se encontró en el rango de temperaturas de 295°C a 365°C. Para el 10% de 270°C a 415°C y para el 15% de 300°C a 360°C.

Las películas emiten en el rango de longitudes de onda que va de 478 nm hasta 501 nm. Éstas pertenecen a la transición entre el azul y el color verde, conocido comúnmente como *cian*, teniendo la mayor parte de sus longitudes de onda en el azul de acuerdo a (24). Los depósitos son bastante uniformes y de apariencia blanquizca (figura 38).

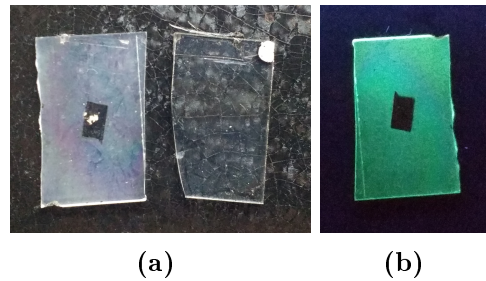


Figura 38: Película ZnOTb37. Del lado izquierdo (a) comparada con un sustrato sin depósito a luz ambiente. Del lado derecho (b) se observa su luminiscencia en color verde azulado bajo luz ultravioleta de 254 nm de longitud de onda.

En la tabla 3.9 se indican los parámetros de depósito para aquellas películas cuya intensidad de emisión fue mucho mayor que la de la lámpara de Xenón (utilizada como fuente de excitación en el espectrofluorómetro).

Porcentaje de impureza	Nombre	Temperatura sustrato (°C)	F. A. (L/min)	F. D. (mL/min)	Tiempo (min)
10 %	ZnOTb16	305	1.82	0.84	25
10 %	ZnOTb24	360	1.82	0.84	30
10 %	ZnOTb36	340	1.82	0.84	30
10 %	ZnOTb37	340	1.82	0.84	25
10 %	ZnOTb38	340	1.82	0.84	20
10 %	ZnOTb39	330	1.82	0.84	25
10 %	ZnOTb40	330	1.82	0.84	20
10 %	ZnOTb41	330	1.82	0.84	15
5 %	ZnOTb47	320	1.82	0.84	20
5 %	ZnOTb48	320	1.82	0.84	25
5 %	ZnOTb50	320	1.82	0.84	10
5 %	ZnOTb55	295	1.82	0.84	30
15 %	ZnOTb74	340	1.82	0.84	30
15 %	ZnOTb77	360	1.82	0.84	30
15 %	ZnOTb78	360	1.82	0.84	30

Tabla 3.9: Parámetros de depósito para las películas con intensidades mayores a la lámpara de Xenón.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Analizando los datos, lo primero que resalta es que los flujos con los que se consiguió uniformidad para los tres porcentajes de impureza fueron todos de 1.82 L/min para el flujo de arrastre y 0.84 mL/min para el flujo director. Los tiempos de depósito son, en promedio, 25 minutos y se obtiene luminiscencia en un amplio rango de temperaturas.

El espectro de excitación de estas películas (figura 39) muestra, al igual que la serie de ZnSTb's, la forma característica de la absorción interbandas. Los máximos de intensidad y a partir de los cuales decrece rápidamente la longitud de onda oscilan entre los 366 nm y 371 nm que equivalen a 3.39 eV y 3.34 eV respectivamente siendo 369 nm el valor más común. Estos valores son muy próximos a la magnitud de 3.4 eV de la brecha prohibida del óxido de zinc (25), (26) confirmando así el fenómeno de absorción interbandas.

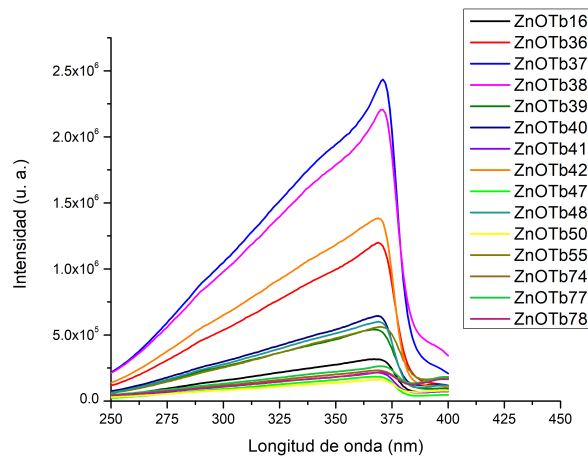


Figura 39: Espectro de excitación de las películas de óxido de zinc impurificadas con terbio de la tabla 3.9

El espectro de emisión de estas películas bajo radiación con longitud de onda de 370 nm (figura 40), consiste en bandas bastante anchas de intensidades diversas. Las propiedades más relevantes de estas películas se encuentran en la tabla 3.10. Están ordenadas conforme a la intensidad y se puede observar que, en general, las más intensas son las impurificadas al 10 %. Las bandas se centran en longitudes que van desde los 481 nm hasta los 501 nm estando la mitad del muestreo por debajo de los 490 nm y la otra mitad por encima.

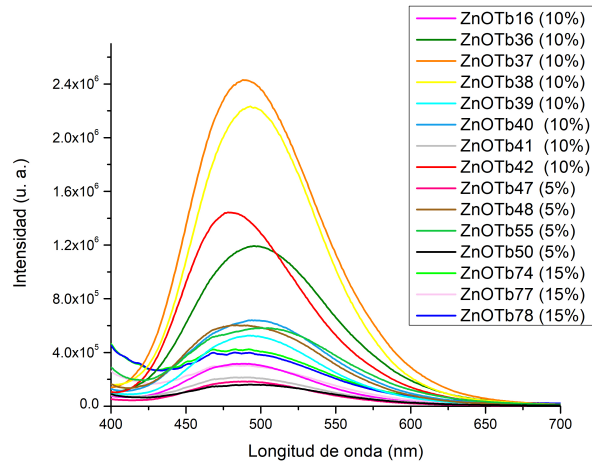


Figura 40: Espectro de emisión de las películas de óxido de zinc impurificadas con terbio de la tabla 3.9

Porcentaje de impureza	Nombre	Temperatura sustrato ($^{\circ}C$)	Intensidad máxima (u. a.)	Longitud de onda (nm)	Espesor (\AA)	Intensidad/ \AA
5 %	ZnOTb50	320	161165	492	2864.50	56.26
5 %	ZnOTb47	320	184180	490	5103.50	36.09
10 %	ZnOTb41	330	214391	484	2045.25	104.82
15 %	ZnOTb77	360	303432	483	4419.25	68.66
10 %	ZnOTb16	305	315627	487	7220.50	43.71
15 %	ZnOTb78	360	399727	483	4134.00	96.69
15 %	ZnOTb74	340	423983	483	6395.25	66.30
10 %	ZnOTb39	330	525105	495	3017.75	174.01
5 %	ZnOTb55	295	582050	501	5471.25	106.38
5 %	ZnOTb48	320	602950	481	6711.50	89.84
10 %	ZnOTb40	330	639172	496	1998.50	319.83
10 %	ZnOTb36	340	1192601	496	4243.50	281.04
10 %	ZnOTb24	360	1312959	492	4855.75	270.39
10 %	ZnOTb38	340	2233367	493	3689.40	605.35
10 %	ZnOTb37	340	2429464	488	4983.50	487.50

Tabla 3.10: Intensidad de emisión, longitud de onda de emisión, espesor e intensidad sobre espesor de las mejores películas de la serie $ZnOTb$.

Si ahora se ordenan conforme a la intensidad por unidad de espesor, tabla 3.11, se encuentra nuevamente que las impurificadas al 10 % son las que poseen mayor intensidad. En ambos casos la intensidad máxima corresponde a una temperatura de sustrato de $340^{\circ}C$.

Debido a que las condiciones en las que se consiguieron estas películas con intensidades mayores a la de la lámpara difieren bastante, sobre todo a lo que refiere a la temperatura, y no se tienen las suficientes, no se puede hacer un análisis más profundo. Por ejemplo, no hay una misma temperatura en la que se hayan sintetizado una película de cada porcentaje de impureza para poder comparar sus intensidades o para un mismo porcentaje no hay un rango amplio de temperaturas para, igualmente, estudiar qué cambios se dan en la luminiscencia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Porcentaje de impureza	Nombre	Temperatura sustrato ($^{\circ}C$)	Intensidad/ \AA
5 %	ZnOTb47	320	36.09
10 %	ZnOTb16	305	43.71
5 %	ZnOTb50	320	56.26
15 %	ZnOTb74	340	66.30
15 %	ZnOTb77	360	68.66
5 %	ZnOTb48	320	89.84
15 %	ZnOTb78	360	96.69
10 %	ZnOTb41	330	104.82
5 %	ZnOTb55	295	106.38
10 %	ZnOTb39	330	174.01
10 %	ZnOTb24	360	270.39
10 %	ZnOTb36	340	281.04
10 %	ZnOTb40	330	319.83
10 %	ZnOTb37	340	487.50
10 %	ZnOTb38	340	605.35

Tabla 3.11: Películas de la tabla anterior ordenadas de menor a mayor respecto a la intensidad sobre unidad de espesor.

Los estudios de rayos X confirman que las películas son de óxido de zinc y, además, que se encuentran en la fase cíclica (hexagonal) como lo ilustra el difractograma de la película ZnOTb37. El plano que sobresale es el (002) al igual que con las películas de ZnS:Tb.

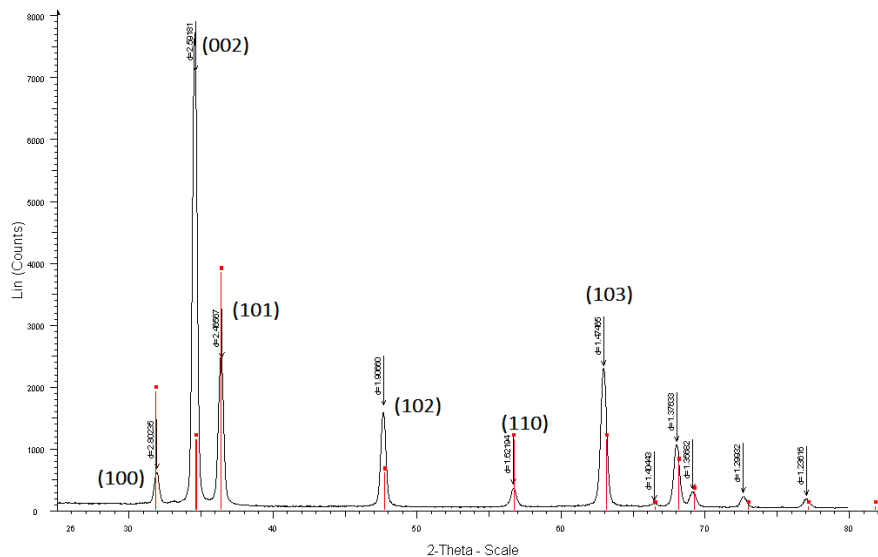


Figura 41: Difractograma de la película ZnOTb37 donde se notan picos muy definidos característicos de la fase hexagonal de sulfuro de zinc.

3.4. Películas de ZnO

También se fabricaron películas puramente de óxido de zinc de manera que existiera por lo menos una por cada temperatura en la que se consiguieron las impurificadas. Estas películas intrínsecas son bastante uniformes y emiten igualmente en el color azul-verdoso. En la tabla 3.12 se indican tanto sus características de depósito como sus propiedades físicas. Se encuentran ordenadas conforme a la intensidad sobre unidad de espesor.

Nombre	Temperatura sustrato ($^{\circ}\text{C}$)	F.A.	F.D.	Tiempo	Intensidad máxima (u. a.)	Espesor promedio (\AA)	Longitud de onda (nm)	Intensidad/ \AA
ZnO17	300	30	40	8	902520	6969.25	493	129.5
ZnO03	330	30	40	10	418888	3081.50	491	135.94
ZnO09	330	30	40	15	1941215	10759.75	495	180.41
ZnO16	320	30	40	20	2098974	10060.75	498	208.63
ZnO15	360	30	40	30	1918427	8642.25	492	221.98
ZnO07	330	30	40	30	5586296	24819.00	493	225.08
ZnO11	340	30	40	20	1244004	5123.25	493	242.82
ZnO10	340	30	40	25	1777401	7117.80	490	249.71
ZnO08	330	30	40	20	3063051	10659.50	495	287.35
ZnO06	330	30	40	25	3468789	9425.75	492	368.01
ZnO13	295	30	40	30	2016536	4597.75	493	438.59

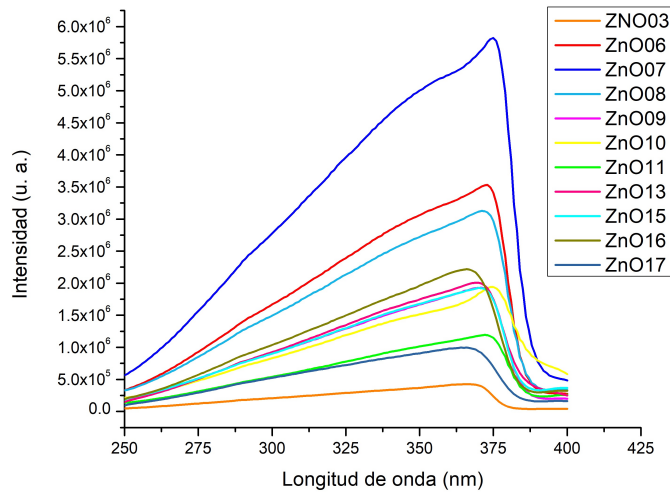
Tabla 3.12: Parámetros de depósito y características de las películas intrínsecas de óxido de zinc.

La figura 42 muestra los espectros de excitación y de emisión respectivamente. Los espectros de emisión se obtuvieron bajo la incidencia de luz con longitud de onda de 370 nm (3.35 eV). Éstos consisten, nuevamente, en bandas anchas que se encuentran centradas en longitudes de onda en el rango que va de 490 nm a 498 nm (2.49-2.53 eV) siendo la principal 493 nm (2.52 eV). Esta característica difiere con las impurificadas con terbio pues de éstas hay varias cuyas longitudes de onda de emisión máxima se encuentran por debajo de los 490 nm.

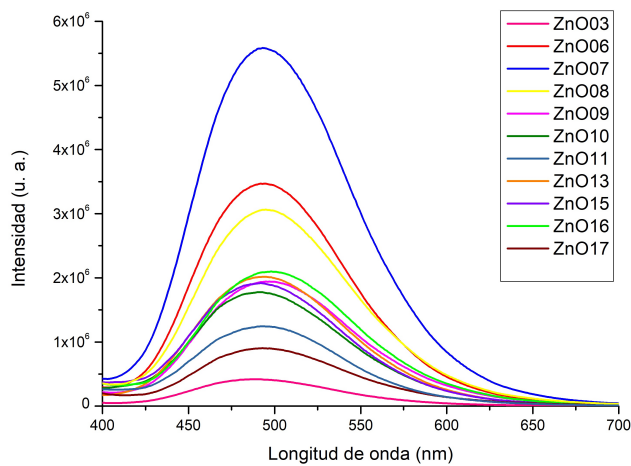
En los espectros de excitación la longitud de onda de emisión fue de 493 nm. Al igual que el de las películas impurificadas, los espectros son los característicos de la absorción interbandas. Los máximos de intensidad se encuentran en el intervalo que va de los 365 nm a los 375 nm. En electronvolts equivalen a 3.40 eV y 3.31 eV respectivamente. Estos valores caen, nuevamente, dentro de los estimados para el bandgap del óxido de zinc según (27) y (26) que son 3.3 eV y 3.4 respectivamente.

El estudio de rayos X arroja que estas películas intrínsecas, al igual que las impurificadas, poseen la estructura hexagonal de óxido de zinc conocida como cincita con (002) la orientación preferencial. La figura 43 es el difractograma de la película ZnO11 sintetizada a la misma temperatura que la ZnOTb37. Los picos de difracción de ambas películas se encuentran en posiciones muy similares.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



(a)



(b)

Figura 42: Espectros de excitación (a) y emisión (b) de las películas intrínsecas de óxido de zinc mencionadas en la tabla 3.12

Como lo muestran los espectros de emisión y excitación tanto de las películas intrínsecas como de las impurificadas, la luminiscencia no proviene del terbio, aunque sí puede influir en ésta. En (16) la longitud de onda correspondiente a la emisión máxima sufre un desplazamiento: en la película intrínseca se encuentra en 510 nm mientras que en la impurificada al 10 % se encuentra cerca de los 550 nm. Si se tiene en cuenta que el pico en el espectro de emisión del terbio causante de la emisión en verde está en el intervalo que va de los 535 nm a los 555 nm debida a la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, se puede inferir que el terbio está presente y es la razón de que el pico se llegue a centrar cerca de los 550 nm. En cambio, en las películas trabajadas aquí, el agregar terbio a la solución precursora ocasiona

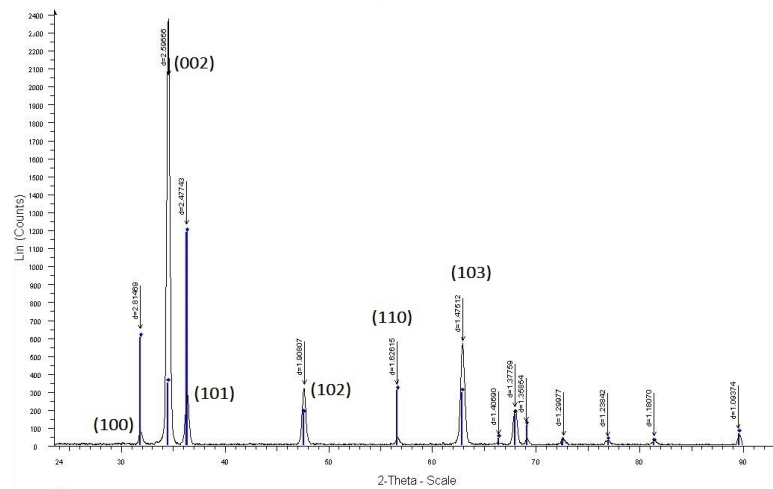


Figura 43: Difractograma de la película ZnO11. Se observan picos muy definidos característicos de la fase hexagonal del ZnO conocida como cincita.

que el máximo de emisión se desplace hacia el rojo sólo unos cuantos nanómetros respecto a las intrínsecas realizadas a la misma temperatura de sustrato o hacia el azul, a lo más 17 nm (comparando las películas ZnO16 y ZnOTb48).

Origen de la luminiscencia

Según el estudio profundo sobre el óxido de zinc realizado en (28), la luminiscencia de éste se atribuye a distintos centros: vacancias de zinc, vacancias de oxígeno, iones de zinc intersticiales, oxígenos sustitucionales y transiciones entre iones intersticiales y vacancias de zinc. También indica que la luminiscencia en el verde de muestras de zinc obtenidas en atmósfera de oxígeno o aire (esta última la trabajada en el presente proyecto) es ocasionada por las vacancias de zinc que actúan como aceptores. En (27) se confirma este hecho y además informa que el estado base de las vacancias yace 0.8 eV por arriba del máximo de la banda de valencia y que la luminiscencia se debe a la recombinación de electrones en la banda de conducción o de un donador superficial con el nivel base que originan las vacancias de zinc

Ahora se hará la comparación entre las películas intrínsecas y las impurificadas fabricadas a la misma temperatura. En las tablas siguientes se ponen las características principales de estas películas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

<i>Porcentaje de impureza</i>	<i>Nombre</i>	<i>Temperatura sustrato (°C)</i>	<i>Longitud de onda de emisión (nm)</i>	<i>Intensidad/Å</i>
5 %	ZnOTb55	295	501	106.38
0 %	ZnO13	295	493	438.59

Tabla 3.13: Longitud de onda de emisión e intensidad sobre unidad de espesor de las películas depositadas a 295°C

<i>Porcentaje de impureza</i>	<i>Nombre</i>	<i>Temperatura sustrato (°C)</i>	<i>Longitud de onda de emisión (nm)</i>	<i>Intensidad/Å</i>
10 %	ZnOTb16	300	487	43.71
0 %	ZnO17	300	493	129.50

Tabla 3.14: Longitud de onda de emisión e intensidad sobre unidad de espesor de las películas depositadas a 300°C

<i>Porcentaje de impureza</i>	<i>Nombre</i>	<i>Temperatura sustrato (°C)</i>	<i>Longitud de onda de emisión (nm)</i>	<i>Intensidad/Å</i>
5 %	ZnOTb47	320	490	36.09
5 %	ZnOTb50	320	492	56.26
5 %	ZnOTb48	320	481	89.84
0 %	ZnO16	320	498	208.63

Tabla 3.15: Longitud de onda de emisión e intensidad sobre unidad de espesor de las películas depositadas a 320°C

<i>Porcentaje de impureza</i>	<i>Nombre</i>	<i>Temperatura sustrato (°C)</i>	<i>Longitud de onda de emisión (nm)</i>	<i>Intensidad/Å</i>
10 %	ZnOTb41	330	484	104.82
0 %	ZnO03	330	491	135.94
10 %	ZnOTb39	330	495	174.01
0 %	ZnO09	330	495	180.41
0 %	ZnO07	330	493	225.08
0 %	ZnO08	330	495	287.35
10 %	ZnOTb40	330	496	319.83
0 %	ZnO06	330	492	368.01

Tabla 3.16: Longitud de onda de emisión e intensidad sobre unidad de espesor de las películas depositadas a 330°C

<i>Porcentaje de impureza</i>	<i>Nombre</i>	<i>Temperatura sustrato (°C)</i>	<i>Longitud de onda de emisión (nm)</i>	<i>Intensidad/Å</i>
15 %	ZnOTb74	340	483	66.30
0 %	ZnO11	340	493	242.82
0 %	ZnO10	340	490	249.71
10 %	ZnOTb36	340	496	281.04
10 %	ZnOTb37	340	488	487.50
10 %	ZnOTb38	340	493	605.35

Tabla 3.17: Longitud de onda de emisión e intensidad sobre unidad de espesor de las películas depositadas a 340°C

<i>Porcentaje de impureza</i>	<i>Nombre</i>	<i>Temperatura sustrato (°C)</i>	<i>Longitud de onda de emisión (nm)</i>	<i>Intensidad/Å</i>
15 %	ZnOTb77	360	483	68.66
15 %	ZnOTb78	360	483	96.69
0 %	ZnO15	360	492	221.98
10 %	ZnOTb24	360	492	270.39

Tabla 3.18: Longitud de onda de emisión e intensidad sobre unidad de espesor de las películas depositadas a 360°C

Las películas impurificadas al 5 % parecen poseer mayor intensidad sobre espesor a temperaturas menores de 320°C aunque no superan a las no impurificadas.

Las películas impurificadas al 10 % a 300°C poseen una intensidad mucho menor que las películas intrínsecas. A una temperatura de síntesis de 330°C se nivelan con estas últimas. Diez grados centígrados más arriba ya las superan y vuelven a nivelarse a los 360°C. También por sí solas estas películas impurificadas aumentan su intensidad por unidad de espesor conforme aumenta la temperatura hasta alcanzar un máximo en los 340°C sobre la superficie del sustrato.

La intensidad por unidad de espesor de las películas impurificadas al 15 % es mucho menor que las intrínsecas en las dos diferentes temperaturas de fabricación en las que se consiguieron.

En general, las películas intrínsecas son más intensas y gruesas que las impurificadas fabricadas a la misma temperatura de sustrato y en tiempos similares. Esto quiere decir que películas más delgadas de óxido de zinc se pueden conseguir en tiempos menores que las películas impurificadas. Las películas impurificadas al 10 % llegan a ser la excepción en cuanto intensidad. Sin embargo, la presencia del terbio no contribuye a obtener emisión en la región centrada del verde. Es entonces que podemos concluir que las películas intrínsecas de óxido de zinc son la mejor opción si se quiere conseguir películas que emitan en la región de transición del azul al verde.

Conclusiones

Se sintetizaron satisfactoriamente mediante la técnica de rocío pirolítico las películas delgadas de $Y_2O_3 : Tb^{3+}$, $ZnS : Tb$, ZnO y $ZnO : Tb$. Todas cumpliendo con uniformidad, buena adherencia al sustrato y gran intensidad de emisión.

Tanto para las películas de $Y_2O_3 : Tb^{3+}$ de la serie YTb como para las de la serie YTbM se comprobó que la luminiscencia es ocasionada por el terbio incorporado en la red de Y_2O_3 , pues se observó el espectro característico de éste debido a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$.

Ambas clases de películas poseen una estructura amorfa consecuencia de la relativa baja temperatura de depósito. Los espesores se encuentran entre los 240 nm y 745 nm para las sintetizadas con metanol y entre 1570 nm y 2721 nm para las sintetizadas con dimetilformamida. Además, estas últimas son muy rugosas y se sintetizaron a mayor temperatura. Concluimos, entonces, que los precursores y condiciones de depósito utilizados para la obtención de las películas de la serie YTbM son los adecuados para la fabricación de películas delgadas de óxido de itrio impurificadas con terbio que emitan en el verde (543 nm).

La emisión en azul (450 nm - 463 nm) de las películas de sulfuro de zinc se atribuye al cloruro de terbio que se utilizó en la solución precursora, a las vacancias de zinc propias de la red ZnS y a la relativa baja temperatura de depósito (400°C). Estas condiciones propician la formación de centros luminiscentes de la forma $Cl_S - V_{Zn}$ que generan niveles aceptores y la luminiscencia se debe, entonces, a la recombinación de electrones en la banda de conducción con los huecos en los niveles aceptores.

La presencia del terbio se hace evidente al ir aumentando la temperatura de depósito pues empieza a aparecer luminiscencia en el color verde.

Poseen estructura bien definida en la fase wurtzita y sus espesores están entre 153 nm y 630 nm.

4. CONCLUSIONES

Para las películas delgadas de óxido de zinc intrínsecas e impurificadas se encontró que, en general, las intrínsecas brillan más intensamente que las impurificadas. El único caso en el que las películas con terbio poseen mayor intensidad es en las impurificadas al 10% y a una temperatura de depósito de 340°C. La luminiscencia se atribuye a la recombinación de electrones en la banda de conducción con huecos en los niveles aceptores generados por las vacancias de zinc. La estructura que poseen es igualmente hexagonal y sus espesores están entre 300 nm y 2500 nm para las intrínsecas y de 190nm a 725 nm para las impurificadas.

Bibliografía

- [1] W. D. Callister. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Reverté, 2002.
- [2] S. Cotton. *Lanthanide and Actinide chemistry*. WILEY, 2006.
- [3] A. Gupta, N. Brahme, and D. P. Bisen. Electroluminescence and photoluminescence of rare earth (eu,tb) doped y2o3 nanophosphor. *ELSEVIER*, 2014.
- [4] Hajime Yamamoto Shigeo Shionoya, William M. Yen, editor. *Phosphor handbook*. CRC Press, 2006.
- [5] G. Alarcón-Flores, M. García-Hipólito, and M. Aguilar-Frutis. Luminescent and structural characteristics of y2o3:tb3+ thin films as a function of substrate temperature. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2014.
- [6] S. Som and S. K. Sharma. Eu3+/tb3+-codoped y2o3 nanophosphors: Rietveld refinement, bandgap and photoluminescence optimization. *IOP science JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS*, 2012.
- [7] R. Riedel and I-W. Chen, editors. *Ceramics Science and Technology, Materials and Properties*. WILEY-VCH, 2015.
- [8] Mihai Nazarov; Do Young Noh. *New Generation of Europium and Terbium Activated Phosphors from syntheses to applications*. Pan Stanford, 2012.
- [9] Rodney Loudon. *The quantum theory of light*. OXFORD, 2001.
- [10] V. P. Gribkovskii. *Luminescence of Solids*. Springer, 1998.
- [11] A.R. Kitai, editor. *Solid State Luminescence, Theory, materials and devices*. Springer, 1993.
- [12] M. H. Werts. Making sense of lanthanide luminescence. *Science Progress*, 2005.
- [13] Thu Huong Tran; Kim Anh Tran; Thi Khuyen Hoang; Thu Hien Pham; Quoc Minh Le. Fabrication and properties of terbium phosphate nanorods. *IOP Publishing*, 2012.

BIBLIOGRAFÍA

- [14] J. Vuojola and T. Soukka. Luminescent lanthanide reporters: new concepts for use in bioanalytical applications. *IOP Publishing*, 2014.
- [15] S-Y. Wang and Z-H. Lu. Preparation of y_2o_3 thin films deposited by pulse ultrasonic spary pyrolysys. *ELSEVIER*, 2002.
- [16] A. Ortiz, C. Falcony, C. Garcia, and A. Sanchez. Terbium doped zinc oxide films deposited by spray pyrolysis. *Journal of physics*, 1987.
- [17] A. K. Kole and P. Kumbhakar. Cubic-to-hexagonal phase transition and optical properties of chemically synthesized zns nanocrystals. *ELSEVIER*, 2012.
- [18] Samuel Paul David and Romain Gaume. *Electroluminescent Thin Film Phosphors*, pages 243–269. Springer International Publishing, Cham, 2015. ISBN 978-3-319-14774-1. doi: 10.1007/978-3-319-14774-1_8. URL https://doi.org/10.1007/978-3-319-14774-1_8.
- [19] W. Kong, J. Fogarty, and R. Solanki. Atomic layer epitaxy of zns:tb thin film electroluminescent devices. *Applied Physics Letters*, 1994.
- [20] V.S. Khomchenk, Ya.F. Konec, and N.A. Vlasenko. Thin film electroluminescence of zns:tb3. *ELSEVIER*, 1990.
- [21] Adrian Kitai, editor. *Luminescent Materials and Applications*. WILEY, 2008.
- [22] A. Ortiz, J. C. Alonso, and V. Pankov. Photo and electroluminescence from terbium doped zinc sulfide films deposited by spray pyrolysis. *Kluwer*, 1999.
- [23] B. Ray and B. R. Pamplin. *II-VI Compounds*. International Series of Monographs in The Science of The Solid State-Pergamon, 2016.
- [24] J. C. Lindon, editor. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Elsevier Science Publishing, 2010.
- [25] A. Gahtar, A. Rahal, B. Benhaoua, and S. Benramache. A comparative study on structural and optical porperties of zno and al-doped zno thin films obtained by ultrasonic spray method using different solvents. *ELSEVIER*, 2014.
- [26] Mark Fox. *Optical properties of solids*. OXFORD, 2001.
- [27] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of zno materials and devices. *Journal of applied physics*, 2005.
- [28] P. A. Rodnyi and I. V. Khodyuk. Optical and luminescence properties of zinc oxide. *Springer*, 2011.

- [29] P.A. Tipler and G. Mosca. *Física moderna: Mecánica cuántica, relatividad y estructura de la materia*. Reverté, 6a edition, 2010.
- [30] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne. *Chemical Solution Deposition of Functional Thin Films*. Springer, 2013.
- [31] J. C. Viguié and J. Spitz. Chemical vapor deposition at low temperatures. *ECS*, 1975.
- [32] G. Blasse and B. C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, 1994.
- [33] Milton Ohring. *Materials science of thin films, deposition and structure*. Academic Press, 2002.
- [34] Peter Atkins; Julio de Paula. *Physical chemistry*. W. H. Freeman and Company, 2006.