

**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

---

---

**CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA  
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA**

**POSGRADO EN TECNOLOGIA AVANZADA**

**FABRICACION Y CARACTERIZACION DE  
PELICULAS LUMINISCENTES  
DE  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$**

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN TECNOLOGIA AVANZADA  
P R E S E N T A

CECILIA DEL VALLE CHACON ROA

Directores:

Dr. José Guzmán Mendoza

Dr. Manuel García Hipólito



México, D. F., Diciembre del 2007.



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 11:00 horas del día 28 del mes de noviembre del 2007 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis de titulada: **“FABRICACION Y CARACTERIZACION DE PELICULAS LUMINISCENTES DE HfO<sub>2</sub>:Sm<sup>+3</sup>”**

Presentada por el alumno:

**CHACON**  
Apellido paterno

**ROA**  
materno

**CECILIA DEL VALLE**  
nombre(s)

Con registro: 

B	0	5	1	7	4	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de: **GRADO DE MAESTRIA EN TECNOLOGIA AVANZADA**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

Dr. JOSE GUZMAN MENDOZA

Director de tesis

Dr. MANUEL GARCIA HIPOLITO

Dr. MIGUEL ANGEL AGUILAR FRUTIS

Dr. TEODORO RIVERA MONTALVO

Dr. JOSE ANTONIO CALDERON ARENAS

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA  
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA

DEL IPN  
Dr. JOSE ANTONIO IRAN DIAZ GONGORA



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESION DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D.F., el día 29 del mes Noviembre del año 2007, la que suscribe Lic. Cecilia del Valle Chacón Roa alumna del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro B051745, adscrito a Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y tecnología Avanzada, Unidad Legaria, manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. José Guzmán Mendoza y Dr. Manuel García Hipólito y cede los derechos del trabajo intitulado Fabricación y caracterización de películas luminiscentes de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ , al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección electrónica [ceciliachacon28@hotmail.com](mailto:ceciliachacon28@hotmail.com). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Cecilia del Valle Chacón Roa

Nombre y firma

# *Dedicatoria*

*Con todo mi amor dedico este trabajo:*

*A Julio Alfonso, mi papá, quien me enseñó la importancia de cultivar el conocimiento. Gracias por cuidarme y protegerme, éstes donde éstes. Tu presencia crece cada día más en mi alma. A ti te debo gran parte de lo que soy.*

*A mi mamá, Alba María, por todo el apoyo, la paciencia y el amor incondicional que me ha dado durante toda mi vida. Gracias por enseñarme a ser fuerte y a luchar por mis sueños.*

*A Gustavo Jesús, agradezco a Dios y al destino por haberte encontrado. Gracias por todo el apoyo moral que me has brindado, por tu comprensión y sobre todo por tu amor.*

*A mi Familia que extraño tanto. Que este trabajo sea el vivo ejemplo para ellos de que las metas pueden alcanzarse en la vida, pero para ello se requiere de mucha perseverancia y constancia.*

# *Agradecimientos*

*En la vida existen muchas cosas que podemos lograr solos, sin embargo, hay otras que no alcanzaríamos sin la colaboración de personas que tiendan su mano y nos ayuden a materializar nuestros sueños. Es por ello que en estas líneas quiero agradecer sinceramente;*

*A los doctores: José Guzmán Mendoza, Manuel García Hipólito y Miguel Ángel Aguilar Frutis, quienes con su empeño y sabiduría contribuyeron en la elaboración de este trabajo. Gracias por todo el tiempo que me dedicaron, por compartir sus conocimientos conmigo y sobre todo por la amistad que me han brindado.*

*Al Dr. José Antonio Calderón Arenas y Dr. Teodoro Rivera Montalvo, por el apoyo en la revisión de este trabajo y además por ser parte del jurado.*

*Al Dr. Ciro Falcony, por su valiosa orientación en la discusión de este trabajo y por el apoyo prestado con las medidas de luminiscencia.*

*A toda la comunidad que labora en el CICATA-IPN, institución que amablemente me abrió sus puertas y me permitió seguir con mi formación académica. Especialmente quiero agradecer a Leticia Cardona, Laura Vega y Pablo Méndez por todo el apoyo y asesoría que me han ofrecido.*

*Agradezco especialmente a mi colega y amigo Gilberto Alarcón Flores, por sus oportunas sugerencias y por nuestras largas conversaciones.*

*A mis amigos y compañeros, entre ellos Griselda Zambrano y Salvador Carmona por todo lo que hemos compartido, recordándome lo importante que es la amistad.*

*Al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) a través de los proyectos 20060899 y 20071246 otorgados por la SIP-IPN, por las becas recibidas durante el desarrollo de esta tesis.*

*Y a todos aquellos que de una u otra forma contribuyeron para que culminara esta meta, mil gracias....*

*Cecilia Chacón*

## INDICE

INDICE DE FIGURAS	iv
RESUMEN	vii
ABSTRACT	ix
INTRODUCCION	x
ANTECEDENTES Y JUSTIFICACION	xiii
OBJETIVOS GENERALES	xiv
Objetivos específicos	xiv

### **CAPITULO 1. FUNDAMENTOS TEORICOS**

1.1 Aspectos fundamentales de la luminiscencia	1
1.1.1 Absorción y emisión de la energía en los centros activadores.	2
1.1.1.1 Diagrama de la coordenada configuracional.	7
1.1.2 Probabilidad de transición. Transiciones permitidas y reglas de selección.	10
1.1.3 Efecto del campo cristalino en las propiedades luminiscentes de los iones.	14
1.1.3.1 Iones de metales de transición.	15
1.1.3.2 Iones de metales de tierras raras.	17
1.1.4 Centros de color.	18
1.1.5 Términos espectroscópicos.	19
1.1.6 Diagrama de Dieke.	21
1.1.7 Principales aplicaciones de los materiales luminiscentes.	23
1.2 Oxido de hafnio y principales aplicaciones.	26
1.2.1 Aplicaciones de este material en el campo de los materiales luminiscentes.	27
1.3 Samario y principales aplicaciones.	29
1.3.1 Uso de los iones de samario como centros luminiscentes.	31

### **CAPITULO 2. TECNICAS INSTRUMENTALES**

2.1 Preparación de las películas: Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico.	34
2.1.1 Rocío Pirolítico Ultrasónico.	34

2.1.1.1 Mecanismos de depósito por procesos de pirólisis.	37
2.2 Caracterización estructural de las películas.	40
2.2.1 Difracción de rayos X.	40
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido.	41
2.2.3 Perfilometría.	45
2.2.4 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X.	48
2.3 Caracterización óptica de las películas.	50
2.3.1 Espectroscopía fotoluminiscente.	50
2.3.2 Espectroscopía cátodoluminiscente.	52

### **CAPITULO 3. DESCRIPCION EXPERIMENTAL**

3.1 Reactivos y sustrato.	55
3.1.1 Reactivos y solvente.	55
3.1.2 Sustrato.	55
3.2 Sistema de rocío pirolítico utilizado en el depósito de películas delgadas de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .	56
3.2.1 Parámetros experimentales empleados en el depósito de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .	57
3.2.2 Procedimiento experimental.	57
3.3 Infraestructura empleada en la caracterización de las películas delgadas de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .	59

### **CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION**

4.1 Caracterización estructural de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .	63
4.1.1 Análisis de los difractogramas obtenidos de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .	63
4.1.2 Análisis de las micrografías obtenidas por MEB de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .	65
4.1.3 Análisis de la rugosidad y espesor de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .	72
4.1.4 Análisis de composición química de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .	74
4.2 Caracterización óptica. Propiedades luminiscentes de las películas $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .	78
4.2.1 Luminiscencia del samario (Sm).	78

4.2.2 Análisis de los espectros fotoluminiscentes obtenidos de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .	80
4.2.2.1 Espectro de excitación.	80
4.2.2.2 Espectro de emisión.	82
4.2.2.3 Efecto de la concentración del samario presente en la solución precursora en la intensidad de la emisión fotoluminiscente de la película $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .	84
4.2.2.4 Efecto de la temperatura de depósito en la intensidad de la emisión fotoluminiscente de la película $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .	85
4.2.3 Análisis de los espectros cátodoluminiscentes obtenidos de las películas $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .	86
4.2.3.1 Espectro de emisión cátodoluminiscente.	86
4.2.3.2 Efecto de la concentración del samario presente en la solución precursora en la intensidad de la emisión cátodoluminiscente de la película $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .	87
4.2.3.3 Efecto de la temperatura de depósito en la intensidad de la emisión cátodoluminiscente de la película $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .	89
4.2.3.4 Efecto de la variación del voltaje de aceleración del haz de electrones incidente en la intensidad de la emisión cátodoluminiscente de la película $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .	90
CONCLUSIONES	91
SUGERENCIAS PARA TRABAJOS A FUTURO	93
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	94
PRODUCTIVIDAD CIENTIFICA	98

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Red cristalina que contiene los activadores y los sensibilizadores.	3
Figura 1.2	Retorno radiativo al estado fundamental A desde un estado excitado $A_2^*$ .	4
Figura 1.3	Retorno no radiativo al estado fundamental A desde un estado excitado $A_2^*$ .	4
Figura 1.4	Transferencia de energía del sensibilizador al activador en procesos luminiscentes.	5
Figura 1.5	Formación de bandas en los materiales dopados. Transiciones electrónicas entre: a) un átomo aislado, b) un átomo dopante en una red cristalina.	6
Figura 1.6	Diagrama de coordenada configuracional que muestra el estado fundamental y excitado de una molécula biatómica.	8
Figura 1.7	Diagrama de coordenada configuracional para un átomo dopante en estado fundamental y en estado excitado dentro de una red cristalina.	9
Figura 1.8	Ambiente cristalino octaédrico. El catión $Cr^{+3}$ esta rodeado por seis aniones equidistantes de $O^{2-}$ los cuales se encuentran en los vértices del octaedro.	14
Figura 1.9	Desdoblamiento de los niveles degenerados de los orbitales 3d para el ion de $Ti^{+3}$ en un ambiente cristalino octaédrico.	16
Figura 1.10	Espectro de absorción y emisión de iones de $Ti^{+3}$ en zafira ( $Al_2O_3$ ) a 300 K.	17
Figura 1.11	Centro F en un cristal de sal de haluro. La región sombreada representa la orbita del electrón.	19
Figura 1.12	Diagrama de Dieke para los iones trivalentes del grupo de los lantánidos de las tierras raras.	22
Figura 2.1	Esquema típico del sistema de Rocío Pirolítico Ultrasónico típico.	36
Figura 2.2	Esquema de los diferentes mecanismos de depósitos por procesos de Rocío Pirolítico al aumentar la temperatura del sustrato.	38
Figura 2.3	Fenómeno de difracción de rayos X. Ley de Bragg.	41
Figura 2.4	Interacción del haz de electrones con la muestra.	42
Figura 2.5	Diagrama que muestra las principales componentes de un microscopio electrónico de barrido.	43
Figura 2.6	Principio de operación y principales componentes de un perfilómetro.	45
Figura 2.7	Los cuatro primeros órdenes de defectos topográficos en una superficie con curvatura y ondulación.	47
Figura 2.8	Designación de algunos parámetros de rugosidad.	48
Figura 2.9	Espectro por dispersión de energía de rayos X .	50
Figura 2.10	Esquema de los principales componentes de un espectrofluorímetro. La excitación también puede ser provocada colocando un láser en el lugar de una lámpara.	51
Figura 2.11	Esquema de los principales componentes de un arreglo para medir cátodoluminiscencia.	54
Figura 3.1	Esquema del sistema de Rocío Pirolítico Ultrasónico empleado.	56
Figura 3.2.	Diagrama del espectrofluorímetro empleado para la caracterización de la fotoluminiscencia.	60
Figura 3.3	Esquema de la vista transversal de los componentes básicos de la cámara de vacío.	62
Figura 3.4	Diagrama del arreglo de la cámara de vacío de cátodoluminiscencia acoplada al espectrofluorímetro.	62
Figura 4.1	Difractogramas de películas de $HfO_2:Sm^{+3}$ (3 a/o) preparadas a diferentes temperaturas de sustrato.	64
Figura 4.2	Difractograma de la película de $HfO_2:Sm^{+3}$ (3 a/o) preparada a una temperatura de sustrato de 550 °C.	64

Figura 4.3	Micrografías obtenidas por MEB para la película de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ (3 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de 300 °C. (a) amplificación de 1000x. (b) amplificación de 2500x.	66
Figura 4.4	Micrografía obtenida por MEB para la película de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ (3 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de 350 °C.	67
Figura 4.5	Micrografías obtenidas por MEB para la película de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ (3 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de 400 °C. (a) amplificación de 1000x. (b) amplificación de 2500x.	68
Figura 4.6	Micrografías obtenidas por MEB para la película de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ (3 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de 500 °C. (a) amplificación de 1000x. (b) amplificación de 2500x.	69
Figura 4.7	Micrografía obtenida por MEB para la película de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ (3 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de 550 °C. Amplificación de 2500x.	70
Figura 4.8	Vista de perfil de la micrografía obtenida por MEB de la película de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ (3 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de 500 °C. (a) Amplificación 5000x. (b) Amplificación 20000x.	71
Figura 4.9	Micrografía obtenida por MEB de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ (3 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de 600 °C. Amplificación 1000x.	72
Figura 4.10	Perfiles de la morfología superficial de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ (3 a/o) preparadas a diferentes temperaturas de depósito.	73
Figura 4.11	Rugosidad cuadrática media de la superficie de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ (3 a/o) en función de la temperatura de depósito.	73
Figura 4.12	Perfil de la morfología superficial obtenido para la película de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ (3 a/o) con escalón.	74
Figura 4.13	Comportamiento del porcentaje atómico relativo de cada uno de los elementos presentes en la película $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ a medida que aumenta la temperatura del sustrato: (a) oxígeno, (b) cloro, (c) hafnio y (d) samario.	76
Figura 4.14	Comportamiento del porcentaje atómico relativo de cada uno de los elementos presentes en la película $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ a medida que aumenta la concentración de samario en la solución precursora: (a) comportamiento del oxígeno, (b) cloro, (c) hafnio y (d) samario. En este caso se mantuvo constante la temperatura del sustrato en 550 °C.	78
Figura 4.15	Fotos de una película de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ (3 a/o) preparada a una temperatura de depósito de 550 °C. (a) antes de ser excitada, (b) después de ser excitada con una lámpara de mercurio (UV) con $\lambda = 254$ nm.	81
Figura 4.16	Espectro de excitación obtenido para la película de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ (3 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de 550 °C. La longitud de onda de emisión se fijó en 610 nm.	81
Figura 4.17	Espectro de emisión fotoluminiscente obtenido para la película de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ (3 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de 550 °C. La longitud de onda de excitación se fijó en 270 nm.	82
Figura 4.18	Comportamiento de la intensidad fotoluminiscente de la banda centrada en 610 nm en función de concentración del dopante en las películas $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ preparadas a una temperatura de sustrato de 550 °C. La longitud de onda de excitación se fijo en 270 nm.	84
Figura 4.19	Comportamiento de la intensidad fotoluminiscente de la banda centrada en 610 nm en función de la temperatura del sustrato de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ (3 a/o). La longitud de onda de excitación se fijó en 270 nm.	86
Figura 4.20	Espectro de emisión cátodoluminiscente obtenido para la película de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ (3 a/o) depositada a una temperatura de 550 °C. El voltaje de aceleración de los electrones fue de 14 kV.	87

Figura 4.21	Tendencia de la intensidad cátoluminiscente de la banda centrada en 602 nm en función de la longitud de onda cuando se varía la concentración del activador ( $\text{Sm}^{+3}$ ) en las películas $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ preparadas a una temperatura de sustrato de 550 °C. El voltaje de aceleración de los electrones fue de 14 kV.	88
Figura 4.22	Comportamiento de la intensidad cátoluminiscente de la banda centrada en 602 nm en función de la longitud de onda cuando se varía la temperatura del sustrato. Las películas contienen 3 a/o de $\text{Sm}^{+3}$ , el voltaje de aceleración de los electrones fue de 14 kV.	89
Figura 4.23	Comportamiento de la intensidad cátoluminiscente de la banda centrada en 602 nm en función de la longitud de onda cuando se varía el voltaje de aceleración de los electrones. Las películas contienen 3 a/o de $\text{Sm}^{+3}$ y fueron depositadas a una temperatura de sustrato de 550 °C.	90

## RESUMEN

En este trabajo de tesis se reporta el estudio de las características estructurales y luminiscentes de películas de óxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ) activadas con samario trivalente ( $\text{Sm}^{+3}$ ) sobre sustratos de vidrio Corning 7059, las cuales fueron preparadas usando la técnica de Rocío Pirofítico Ultrasónico. La fabricación de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  se realizó empleando como materiales de partida el oxiclорuro de hafnio octahidratado ( $\text{HfCl}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) y el tricloruro de samario hexahidratado ( $\text{SmCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ambos compuestos disueltos en agua desionizada (18 M $\Omega$ ). Los depósitos se realizaron variando la temperatura del sustrato de 300 a 600 °C, en intervalos de 50 °C.

La caracterización de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  se realizó en función de su estructura cristalina, morfología superficial, composición química y propiedades luminiscente.

Los análisis de difracción de rayos X revelaron que las películas obtenidas a temperaturas de sustrato menores de 350 °C son amorfas. A temperaturas mayores de 400 °C, la película que resultó es policristalina con presencia de la fase monoclinica del  $\text{HfO}_2$  y con orientación preferencial de los planos ( $\bar{1}11$ ).

Los resultados obtenidos por microscopia electrónica de barrido mostraron que la morfología, adherencia y rugosidad de las películas de  $\text{HfO}_2$  dependen de la temperatura de depósito. Las micrografías muestran que las películas obtenidas a temperaturas de depósito comprendidas entre 350 y 550 °C presentan superficies rugosas con estructuras de tipo esférico que sobresalen de la superficie de la misma. Las micrografías también revelaron que a 600 °C, el material obtenido sobre el sustrato es un polvo.

La composición química de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  se determinó mediante espectroscopia por dispersión de energía de rayos-X, encontrándose que el porcentaje atómico relativo de samario en la película aumenta al incrementar la concentración de este ion en la solución precursora, el hafnio disminuye, el oxígeno y cloro tienden a mantenerse constantes.

Las características fotoluminiscentes y cátodoluminiscentes fueron obtenidas a temperatura ambiente. El espectro de emisión fotoluminiscente exhibe cuatro bandas centradas en 570, 610, 652 y 716 nm, las cuales corresponden a transiciones electrónicas entre los niveles  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$  ( $J = 5/2, 7/2, 9/2$  y  $11/2$ ) del  $\text{Sm}^{+3}$ . La intensidad fotoluminiscente aumenta al

incrementar la temperatura de depósito. Se observó que la máxima intensidad de emisión fotoluminiscente se obtuvo para películas preparadas a partir de soluciones precursoras con 3 a/o de  $\text{Sm}^{+3}$ , para concentraciones superiores se observó la inhibición de la luminiscencia por concentración.

Los resultados derivados del estudio cátodoluminiscente son similares a los obtenidos por fotoluminiscencia.

## **ABSTRACT**

In this work the luminescent characteristics of Samarium ( $\text{Sm}^{+3}$ ) doped hafnium oxide films ( $\text{HfO}_2$ ) are reported. The films were deposited on 7059 corning glass substrates at temperatures in the range from 300 to 600 °C, using the spray pyrolysis technique. Precursor solutions were prepared dissolving octahydrate hafnium oxychloride ( $\text{HfCl}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), and hexahydrate samarium chloride ( $\text{SmCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) in deionized water (18 M $\Omega$ ).

The  $\text{HfO}_2\text{:Sm}^{+3}$  films were characterized according to their crystalline structure, surface morphology, chemical composition, and luminescent properties using X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), and Photoluminescence and Cathodoluminescence Spectroscopies.

XRD analysis showed that the films are amorphous when they are deposited at temperatures lower than 350 °C. However, the films resulted polycrystalline when the substrate temperature was higher than 400 °C. The X-ray diffraction patterns show a ( $\bar{1}11$ ) preferential orientation of  $\text{HfO}_2$  in monoclinic phase.

SEM showed that the morphology, adhesion, and roughness of the  $\text{HfO}_2$  films depended on the substrate temperature. SEM micrographs indicate that the films deposited at temperatures in the range from 350 to 550 °C present rough surfaces with spherical features. However, a powder on surface in the films results when they are deposited at 600 °C.

EDS analysis in the  $\text{HfO}_2\text{:Sm}^{+3}$  films indicates that the samarium relative atomic content increases when the ion concentration in the precursor solution is increased. In addition, the hafnium content drops and both oxygen and chlorine remain constant.

Photoluminescence and cathodoluminescence characteristics were measured at room temperature. Photoluminescence emission spectra exhibit four bands centered at 570, 610, 652, and 716 nm, which correspond to the  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$  ( $J = 5/2, 7/2, 9/2, \text{ and } 11/2$ ) electronic transitions of  $\text{Sm}^{+3}$ . The photoluminescence intensity was enhanced when the substrate temperature was increased. It was observed that the maximum photoluminescence emission intensity was got in films prepared with a 3 a/o of  $\text{Sm}^{+3}$  in the precursor solution. Furthermore, in films deposited with higher a/o  $\text{Sm}^{+3}$  a concentration quenching effect was observed. In addition, the results got from cathodoluminescence compare favorably with the ones got from photoluminescence.

## INTRODUCCION

La investigación científica sobre materiales luminiscentes tuvo sus inicios hace más de 100 años. Pero ¿por qué es necesario continuar la investigación para obtener nuevos materiales luminiscentes? y la respuesta a esta pregunta es básicamente por el progreso tecnológico.

En la actualidad el adelanto tecnológico en diversos productos que emplean materiales luminiscentes y que usamos en nuestra vida cotidiana ha sido impresionante, entre algunos de estos avances contamos con la evolución de la televisión en blanco y negro de 1936 hasta la televisión de pantalla de plasma de nuestros días, desde la primera lámpara hecha por Edison a la lámpara fluorescente compacta. Todas estas aplicaciones emplean como ingrediente básico para su funcionamiento un material luminiscente.

Ante todo esto la pregunta que surge ahora es: *¿Qué es un material luminiscente?*

Una definición sencilla corresponde a aquél material capaz de transformar ciertos tipos de energía a radiación electromagnética usualmente en el intervalo de espectro visible, sin omitir que también puede hacerlo en otras regiones del espectro como la ultravioleta o la infrarroja y que puede transformar señales mucho más energéticas como las de los Rayos X o gamma [1, 2]. A este tipo de materiales también se le conocen como fósforos o luminóforos.

Es conocido que los elementos de las tierras raras como el terbio, europio y cerio, son hasta ahora los centros activadores más importantes de la luminiscencia y esto ha dado un gran impulso al estudio de una variedad de materiales en forma de películas luminiscentes empleando como matriz o red cristalina huésped óxidos, sulfuros y seleniuros impurificados con tierras raras. La razón más importante del uso de iones de tierras raras como centros activadores en matrices, es sin duda su estrecha banda de emisión y de absorción las cuales son debidas a transiciones electrónicas intraconfiguracionales del tipo  $4f \rightarrow 4f$ . Como resultado de lo anterior, estos iones poseen muy buenas características luminiscentes, como por ejemplo, la alta pureza del color emitido.

En este trabajo la selección del óxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ) como matriz para los iones trivalente de la tierra rara samario ( $\text{Sm}^{+3}$ ) se debe esencialmente a las propiedades físicas y químicas de este óxido. Principalmente por su alto ancho de banda (5.8 eV) que indica que este material es transparente en un amplio intervalo espectral comprendido desde el ultravioleta cercano hasta el infrarrojo medio, lo que garantiza que la luz emitida por el activador no será reabsorbida por el óxido. Además de esta propiedad física, este compuesto posee una alta densidad cristalográfica ( $\approx 10 \text{ g/cm}^3$ ) y alta estabilidad térmica (2774 °C) que lo hace un candidato ideal para ser empleado como matriz [3, 4].

Hasta ahora una de las aplicaciones más importantes del  $\text{HfO}_2$  es en la industria microelectrónica gracias a su alto índice de refracción (alrededor de 1.8 a 2, en la región visible) y alta constante dieléctrica ( $\approx 25$ ), este material es empleado como compuerta en dispositivos electrónicos del tipo metal-óxido-semiconductor (MOS) [5, 6]. El  $\text{HfO}_2$  también ha sido empleado en aplicaciones de recubrimientos ópticos tales como espejos de alto índice de reflexión, capas antireflejo, filtros y beamsplitters [7, 8].

Para la obtención del  $\text{HfO}_2$  en forma de películas se han empleado una gran variedad de técnicas, entre las que se destacan: Depósito de Capas Atómicas, ALE (Atomic Layer Deposition) [9], Evaporación mediante un haz electrónico [10, 11], Evaporación de un haz de electrones asistida por un haz de iones [12, 13], Depósito químico en fase de vapor, CVD (del inglés; Chemical Vapor Deposition) [14], Sol-Gel [15], etc. No obstante, mediante el empleo de la técnica de Rocío Pirolíticó Ultrasónico (RPU) el  $\text{HfO}_2$  ha sido poco estudiado.

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico ha mostrado ser un proceso eficiente, de bajo costo y versátil para la síntesis de películas delgadas [16]. Muchos materiales han sido sintetizados por medio de esta técnica. Entre algunas ventajas que ofrece este método se puede mencionar que es relativamente simple en su uso y probablemente el más económico en el depósito de películas sobre áreas grandes debido a que no requiere unidades de vacío en su funcionamiento las cuales, generalmente, encarecen los procesos de depósito [17].

Recientemente la luminiscencia de los iones de samario, en sólidos, ha atraído la atención de los investigadores para la producción de emisores de luz roja-naranja que pueden ser empleados en la fabricación de despliegues visuales [18, 19] y en dispositivos termoluminiscente [20].

En este trabajo se reporta el estudio de las propiedades fotoluminiscentes y cátodoluminiscentes de películas de  $\text{HfO}_2$  impurificadas con la tierra rara samario en su estado trivalente ( $\text{Sm}^{+3}$ ), así como también las características morfológicas, estructura cristalina y composición de las películas en función de la temperatura de depósito y la concentración del activador.

En el campo de la ciencia de materiales y en particular en el de la luminiscencia, siempre se requieren nuevos materiales que nos amplíen las opciones disponibles para diferentes aplicaciones tecnológicas. En este sentido, entre las principales contribuciones que aporta este trabajo están:

- ✓ La síntesis del óxido de hafnio impurificado con samario trivalente ( $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ ), un nuevo material luminiscente; obtenido mediante la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico la cual es una técnica de depósito económica, de fácil manejo, de bajo consumo energético y que puede ser escalable a nivel industrial.
- ✓ La obtención de películas luminiscentes eficientes en la región del rojo del espectro electromagnético.
- ✓ Las películas obtenidas en este trabajo son prometedoras en el área de fabricación de lámparas ahorradoras de energía, también como sensores de gases o en la fabricación de pantallas planas.

## ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN

Hoy en día, las aplicaciones más prometedoras de los materiales luminiscentes en forma de películas son en: tableros luminosos de señalización, en pantallas planas, pantallas intensificadoras de rayos X, dosímetros, dispositivos electroluminiscentes, lámparas de iluminación, detectores de radiación UV, etc. Para estas aplicaciones es necesario obtener nuevos y mejores materiales que emitan, en áreas grandes, en los tres colores primarios (azul, verde y rojo), materiales que resulten más eficientes, que resistan altas temperaturas, altas dosis de radiación o que soporten atmósferas agresivas,.

En los últimos años se ha intensificado el estudio de materiales luminiscentes empleando como matriz el  $\text{HfO}_2$ . Algunos autores reportan el estudio de las propiedades ópticas del  $\text{HfO}_2$  sin impurificar e impurificado con tierras raras y metales de transición que han sido preparados por diversas técnicas [21-23]. Sin embargo, en la literatura no se encuentran reportes de películas de  $\text{HfO}_2$  impurificadas con  $\text{Sm}^{+3}$  y preparadas por la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico, en este aspecto, los resultados presentados en este trabajo aportan resultados originales y nuevos con respecto a lo que se conoce actualmente de este material. Por lo tanto, toda la investigación que se realice con relación a la obtención y conocimiento de este tipo de materiales, tan empleados en la vida diaria, está plenamente justificado.

## **OBJETIVOS GENERALES**

1. Obtener películas de  $\text{HfO}_2$  impurificadas con la tierra rara (Sm) mediante la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico y usando cloruros como material de partida. Como principal característica se espera que estas películas sean luminiscentes presentando emisiones en la región del rojo del espectro visible.
2. Realizar la caracterización del material sintetizado con base en su estructura cristalina, composición química, morfología superficial y luminiscencia.
3. Presentar un análisis del fenómeno luminiscente en este tipo de materiales con aplicaciones potenciales en el área de fabricación de lámparas ahorradoras de energía y pantallas planas.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Adquirir conocimientos en el manejo de la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico.
- Optimizar las condiciones para el depósito de las películas, determinando la concentración de las soluciones que contienen el hafnio y el samario, la temperatura y el tiempo de depósito.
- Realizar la caracterización morfológica y estructural de las películas obtenidas mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos-X.
- Determinación de los espesores y rugosidades de las películas obtenidas mediante Perfilometría.
- Analizar la composición química de las películas mediante Espectroscopia por dispersión de Energía de Rayos-X.
- Obtener la caracterización luminiscente de las películas de óxido de hafnio activadas con samario mediante las técnicas de Fotoluminiscencia y Cátodoluminiscencia.

# **FUNDAMENTOS TEORICOS**

## **1.1 ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LA LUMINISCENCIA.**

La luminiscencia es la emisión de luz por un material, generalmente es debida a transiciones electrónicas de los átomos que componen el sistema emisor, el cual tiene que ser previamente excitado.

Una de las características de la luminiscencia a diferencia de la incandescencia, es que la fuente excitante no es térmica. La incandescencia es el fenómeno de emisión de luz debida a la energía calorífica. Un material que alcanza cierta temperatura, emite una radiación luminosa que es, además, característica de cada sustancia y esto es debido a que cuando dicho material adquiere una temperatura determinada sus átomos sufren choques que los llevan a estados excitados con la subsiguiente desexcitación y producción de radiación de un espectro continuo [1,24].

La luminiscencia, por el contrario, es una forma de “luz fría” en la que la emisión de luz es provocada en condiciones de temperatura ambiente o temperaturas bajas. En este caso es la radiación luminosa emitida por los átomos cuando sus electrones pasan a un estado fundamental desde un estado excitado; esta transición se produce con la liberación de energía correspondiente a la diferencia entre ambos estados [24,25].

Existen varias formas de generar el proceso luminiscente, algunos dependen de la fuente de irradiación, como por ejemplo:

- *Fotoluminiscencia*: es la luminiscencia inducida por origen electromagnético (luz ultravioleta, luz visible o rayos X). Conviene distinguir este fenómeno de la refracción, reflexión o dispersión de la luz, la cual causa la mayor parte de los colores que vemos o en el brillo de la luz artificial. La fotoluminiscencia se distinguirá de estos fenómenos porque la luz absorbida es longitud de onda corta la cual produce luz de longitud de onda larga.

- *Cátodoluminiscencia*: si el origen de la luminiscencia es provocado por haces de electrones acelerados.
- *Radioluminiscencia*: si la muestra es irradiada con rayos  $\alpha$ ,  $\beta$  ó  $\gamma$ .

Además de la excitación por radiaciones ionizantes, como las mencionadas anteriormente, la luminiscencia también puede generarse mediante una reacción química, generalmente de oxidación, para producir *quimioluminiscencia*; la *electroluminiscencia*, es provocada mediante la aplicación de un campo eléctrico a través del sólido lo cual resulta en la conversión de corriente eléctrica a luz; la *triboluminiscencia* es producida por cristales frotados o comprimidos; también se puede generar *sonoluminiscencia* mediante ondas sonoras; la *bioluminiscencia* es producida, por lo general, por enzimas presentes en ciertos organismos vivos, siendo uno de los casos más conocidos la luz producida por las luciérnagas o por los peces de ambientes hipoabisales [1,25].

La *termoluminiscencia* se define como la capacidad de producir luz visible cuando los materiales son calentados a una temperatura por debajo del rojo. No debe ser confundida con la incandescencia la cual ocurre a temperaturas más elevadas. En la termoluminiscencia el calor no es la fuente primaria de energía sino el desencadenante de la reacción [25].

La emisión de luz en los procesos luminiscentes tiene lugar a un tiempo característico ( $\tau$ ) después de la absorción de la radiación y es este parámetro el que permite subdividir a estos procesos en:

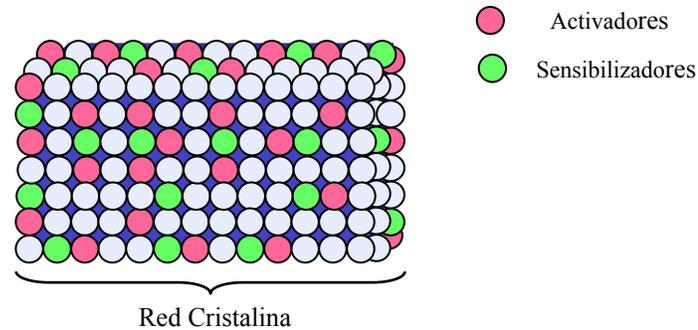
- *Fluorescencia*: si  $\tau < 10^{-8}$  s, tiempo entre excitación y emisión. La fluorescencia cesa tan pronto como la fuente de excitación es removida.
- *Fosforescencia*: si  $\tau > 10^{-8}$  s, este proceso puede continuar un largo lapso de tiempo después de que la fuente de excitación es removida.

### ***1.1.1 Absorción y emisión de la energía en los centros activadores.***

Cuando un material absorbe energía de alguna u otra forma, una fracción de esa energía absorbida puede ser emitida en forma de radiación electromagnética con longitud de onda

mayor que la longitud de onda incidente. La longitud de onda de la luz emitida es característica del material y no de la radiación incidente.

Los materiales luminiscentes generalmente requieren de una estructura cristalina huésped o matriz la cual es impurificada con una pequeña cantidad de un activador. Algunas veces se introduce en el material dopado un segundo tipo de impureza que actúa como sensibilizador, tal como se muestra en la figura 1.1.



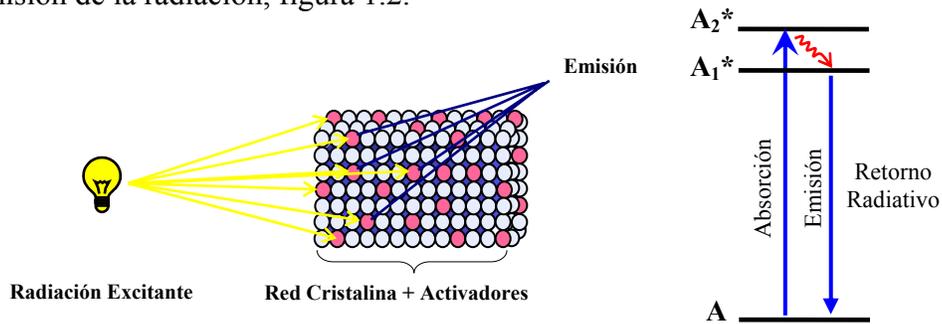
**Figura 1.1.** Red cristalina que contiene los activadores y los sensibilizadores

Los activadores son átomos que se añaden a la red cristalina huésped en forma de impurezas, es decir, en pequeñas cantidades. Sin embargo, en algunos casos, la presencia de otros átomos en forma de impurezas en la red cristalina pueden suprimir el efecto luminiscente de los activadores, y en este caso, estos átomos reciben el nombre de inhibidores.

Las pequeñas cantidades de activadores en la red cristalina huésped juegan un importante papel en las propiedades ópticas del material, debido a que el fenómeno luminiscente es generado por la presencia del activador [26].

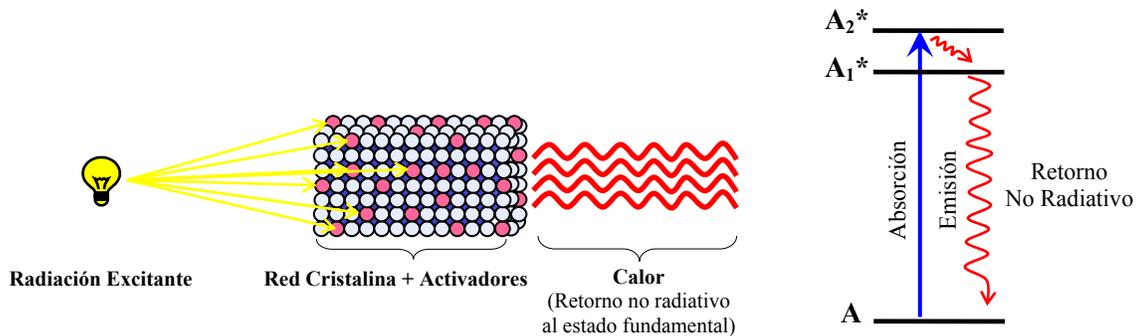
El fenómeno de la luminiscencia involucra dos etapas: la excitación de los niveles electrónicos del activador o impureza y la subsecuente emisión de los fotones. Estas etapas pueden o no estar separadas por procesos intermedios. El retorno del estado excitado al nivel fundamental puede ser radiativo o no radiativo

De manera general, la energía absorbida por los activadores causan que estos alcancen el estado excitado  $A^*$ , ya en el estado  $A^*$  retornan radiativamente al estado fundamental  $A$  con la emisión de la radiación, figura 1.2.



**Figura 1.2.** Retorno radiativo al estado fundamental  $A$  desde un estado excitado  $A_2^*$ .

Sin embargo no siempre sucede así, los procesos de emisión de luz tienen un fuerte competidor que es el retorno no radiativo del estado excitado al estado fundamental, en este proceso la energía del estado excitado es transferida a la red cristalina donde se disipa como vibraciones fonónicas y, por lo tanto, suprime la emisión de luz, esto puede observarse en la figura 1.3.

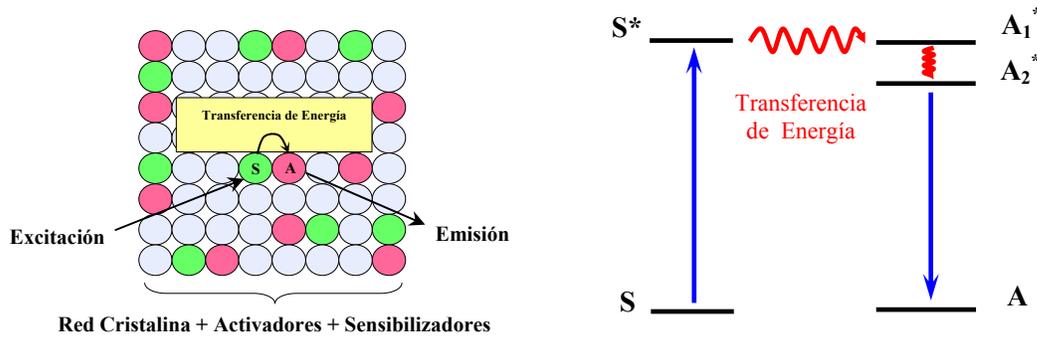


**Figura 1.3.** Retorno no radiativo al estado fundamental  $A$  desde un estado excitado  $A_2^*$ .

Otro proceso que podría tener lugar en la emisión de luz está representado en la figura 1.4, en esta se observa que en la red cristalina se tiene, a parte del activador ( $A$ ), la presencia del sensibilizador ( $S$ ) el cual absorbe la radiación excitante y luego transfiere esta energía al activador. En este caso, la transición de  $S \rightarrow S^*$  se debe a la absorción de energía, luego esta es transferida al activador el cual sufre las siguientes transiciones: un decaimiento no radiativo del nivel  $A_1^* \rightarrow A_2^*$  con el cual se garantiza que no retorne la energía al

sensibilizador y posteriormente se tiene el retorno radiativo al estado fundamental A del activador.

En otros casos, cuando se excita el material con rayos X o un haz de electrones, la red cristalina absorbe esta energía y transfiere su energía de excitación al activador, entonces se dice que la red actúa como sensibilizador.



**Figura 1.4.** Transferencia de energía del sensibilizador al activador en procesos luminiscentes.

Los niveles electrónicos de los átomos como impurezas dentro de la estructura cristalina huésped están fuertemente acoplados con los modos vibracionales de la red a través de la interacción electrón-fonón. Esto causa el continuo de bandas vibracionales las cuales son diferentes a las bandas electrónicas estudiadas en la teoría de bandas.

La formación de las bandas en los materiales dopados se muestra en el esquema de la figura 1.5. La figura 1.5a muestra la transición electrónica del estado fundamental  $E_1$  a un nivel excitado  $E_2$  de un átomo aislado. Si este átomo ahora es insertado dentro de una red cristalina, entonces los niveles electrónicos se acoplan a las vibraciones de la red a través de la interacción electrón-fonón tal y como se muestra en la figura 1.5b.



El desplazamiento de Stokes entre los procesos de absorción y emisión pueden ser entendidos más claramente usando el modelo de la Coordenada Configuracional.

### ***1.1.1.1 Diagrama de la coordenada configuracional***

Para tener una idea más clara de este tipo de diagramas vamos a considerar en primer lugar una molécula biatómica. La energía potencial de una molécula biatómica usualmente se calcula por la aproximación de Born-Oppenheimer. Esta aproximación establece que como los núcleos atómicos son más pesados que los electrones, éstos se mueven de forma más lenta, en la misma escala de tiempo en la que se mueven los electrones, por lo tanto, se puede considerar que el movimiento de los electrones es independiente de los núcleos y esto permite obtener gráficos en los cuales se representan los niveles de energía en función de la separación internuclear de los átomos [27].

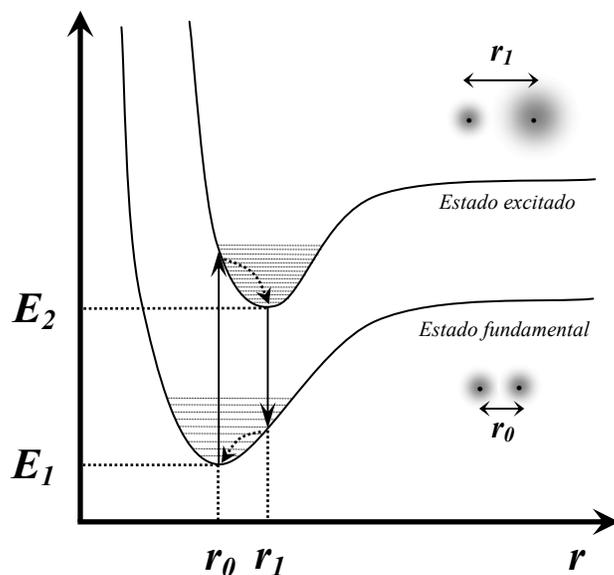
En la figura 1.6 se muestra un esquema del diagrama de la coordenada configuracional de una molécula biatómica. La forma parabólica de las curvas en este tipo de diagramas corresponde al hecho que los movimientos vibracionales de las moléculas pueden relacionarse con la Ley de Hooke, en la cual la fuerza de restitución es proporcional al desplazamiento:

$$F = -k (r - r_0) \quad (\text{ec. 1.1})$$

Una fuerza de esta forma corresponde a una energía potencial cuya dependencia en  $r$  es parabólica:

$$E = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2 \quad (\text{ec. 1.2})$$

El mínimo  $r_0$  de la parábola corresponde a la distancia de equilibrio entre los átomos en el estado fundamental.

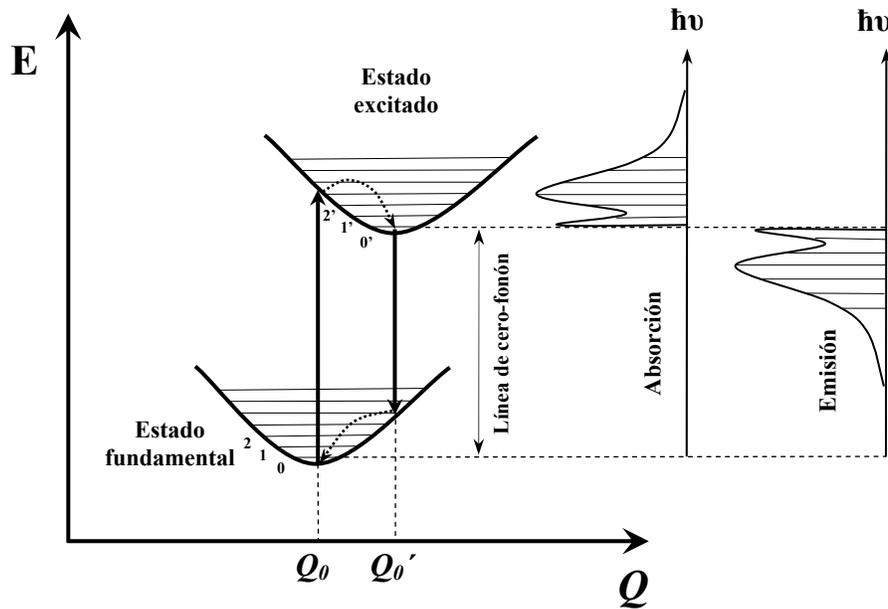


**Figura 1.6.** Diagrama de coordenada configuracional que muestra el estado fundamental y excitado de una molécula biatómica [27].

En la figura anterior,  $r_0$  es la separación de los núcleos en el estado fundamental. Para la molécula de  $H_2$  el valor de  $r_0 = 0.074$  nm. En el caso de  $r_1$ , este corresponde a la molécula excitada y tiene un valor de 0.13 nm.

En general,  $r_1$  no es igual a  $r_0$  porque el solapamiento de las funciones de onda de los orbitales  $1s^2$  del estado fundamental y de los estados excitados  $1s 2p$ , del hidrógeno, son diferentes. En el estado fundamental ambos átomos tienen el mismo radio, pero en el estado excitado uno de ellos tiene el radio mayor.

Este modelo puede emplearse para explicar las transiciones electrónicas de las impurezas atómicas en redes cristalinas. En la figura 1.7 se muestra el diagrama de las curvas de energía potencial de los centros ópticamente activos en función de la *Coordenada Configuracional*.



**Figura 1.7.** Diagrama de coordenada configuracional para una impureza atómica en estado fundamental y en estado excitado dentro de una red cristalina [27].

En este diagrama se muestran las curvas de energía potencial del átomo en su estado fundamental y excitado en función de  $Q$ , la cual representa la coordenada configuracional.

En el caso de la molécula de hidrógeno,  $Q$  estaba representada por la distancia de equilibrio entre los átomos de la molécula. Sin embargo, en este caso  $Q$  puede representar la separación promedio de la impureza con los iones vecinos de la red cristalina huésped. Esta separación es afectada por los distintos modos vibracionales de la red. En el diagrama, la posición mínima para el estado fundamental esta representada por  $Q_0$  y para el estado excitado  $Q_0'$ .

El principio de Franck-Condon establece que las transiciones electrónicas de un estado a otro en las curvas de energía potencial pueden ser descritas por líneas verticales debido a que estas transiciones son tan rápidas que los núcleos no se mueven durante la transición.

En la figura 1.7, observamos que la transición correspondiente a la absorción comienza en el nivel vibracional más bajo del estado fundamental, mientras que la emisión comienza en el nivel más bajo del estado excitado seguida por una relajación no radiativa, que ocasiona

la presencia de las bandas de absorción y emisión tal como se observa al lado derecho de la figura. El ancho de estas bandas se debe a los acoplamientos de los estados electrónicos con los diferentes modos vibracionales de la red [27].

Las transiciones del nivel vibracional más bajo del estado fundamental al nivel más bajo del estado excitado se conoce como la línea de cero-fonón y puesto que no hay cuantos vibracionales implicados en esta transición las líneas de absorción y emisión ocurren a la misma frecuencia. Por lo tanto, en el espectro de absorción habrá una banda correspondiente a las transiciones electrónicas cuyas energías son más altas que la línea de cero-fonón, mientras que en los espectros de emisión habrá una banda correspondiente a las transiciones de baja energía de dicha línea. Por lo general los picos aparecen lejos de la línea de cero-fonón debido a las diferencias entre  $Q_0$  y  $Q_I$  [27].

### ***1.1.2 Probabilidad de transición. Transiciones permitidas y reglas de selección.***

La probabilidad ( $P_{if}$ ) de inducir una transición electrónica del estado fundamental ( $i$ ) al estado excitado ( $f$ ) es proporcional a:

$$\left| \langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (\text{ec. 1.3})$$

donde los elementos de la matriz denotados como  $\psi_f$  y  $\psi_i$  corresponden a las eigenfunciones del estado excitado y del estado fundamental, respectivamente,  $H$  representa el Hamiltoniano de la interacción entre el haz de luz incidente y el sistema.

Si la transición es de naturaleza dipolar eléctrica (DE), el Hamiltoniano en la ecuación 1.3 puede representarse como:

$$\left| \langle \Psi_f | \mu | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (\text{ec. 1.4})$$

en donde  $\mu = \sum_i e r_i$  corresponde al operador del momento dipolar eléctrico.

Las transiciones dipolares eléctricas son inducidas por la interacción del campo eléctrico de la radiación incidente con los elementos dipolares eléctricos de los átomos del material. Estas transiciones son prohibidas cuando  $\mu = 0$ .

Examinemos ahora las circunstancias bajo las cuales  $\mu = 0$ . Los elementos de la matriz del momento dipolar eléctrico son:

$$\mu_{if} = \langle \psi_f | e r | \psi_i \rangle = e \int \psi_f^* r \psi_i dV \quad (\text{ec. 1.5})$$

en esta expresión  $e$  es la carga del electrón,  $r$  es la posición del electrón de valencia, medida desde el núcleo del centro óptico, la cual tiene paridad impar,  $r = -(-r)$ . Por lo tanto,  $\mu = 0$  siempre y cuando las funciones de onda  $\psi_i$  y  $\psi_f$  tengan la misma paridad, como consecuencia se obtienen contribuciones iguales pero con signos opuestos [28].

Las transiciones dipolares eléctricas son permitidas cuando  $\mu \neq 0$ , esto significa, cuando las funciones de onda  $\psi_i$  y  $\psi_f$  sean de paridad opuesta, cumpliendo así con la Regla de Laporte, esta regla no permite transiciones electrónicas dentro del mismo subnivel, por ejemplo, transiciones dentro de la capa  $d$ , dentro de la capa  $f$  o entre la capa  $d$  y la capa  $s$  [2]. Sin embargo, algunos centros ópticos dentro de determinadas matrices no obedecen esta regla de selección.

Muchas veces a pesar de que una transición es prohibida por un proceso dipolar eléctrico, es posible observar bandas de absorción o emisión inducidas por transiciones dipolares magnéticas (DM). En este caso, la transición es debida a la interacción del centro óptico con el campo magnético de la radiación incidente [28]. Para este tipo de transición,  $\mu$  en la ecuación 1.4, corresponde a operador del momento dipolar magnético:

$$\mu = \sum_i \left( \frac{e}{2m} \right) (l_i + 2s_i) \quad (\text{ec. 1.6})$$

en donde;  $e$  corresponde a la carga y  $m$  a la masa del electrón,  $l_i$  número orbital y  $s_i$  al número de espín del estado inicial [28].

Cuando una transición radiativa está prohibida por un proceso dipolar eléctrico, puede ocurrir esa transición mediante un proceso dipolar magnético. Esto es debido a que el momento dipolar magnético es una función con la misma paridad, y las transiciones dipolares magnéticas son permitidas entre estados con la misma paridad, y están prohibidas entre ellas para estados con paridades diferentes.

Las transiciones permitidas del tipo dipolares eléctricas son generalmente mucho más intensas que las transiciones dipolares magnéticas permitidas, en un orden de  $10^5$ . La contribución de una transición dipolar magnética a una transición óptica dominada por un proceso de carácter dipolar eléctrico, es completamente enmascarada por la intensidad de la transición dipolar eléctrica [28].

Hasta ahora, sólo se ha considerado las reglas de selección para transiciones dipolares eléctricas, sin embargo, es importante mencionar la regla de selección de espín, la cual prohíbe transiciones electrónicas entre niveles con diferentes estados de espín ( $\Delta S \neq 0$ ).

Las reglas de selección antes descritas, solo son aplicables a las transiciones electrónicas entre las configuraciones de los iones libres, por lo tanto, es necesario conocer estas reglas tomando en consideración otro tipo de interacciones tales como la interacción electrón-electrón, espín-órbita y campo cristalino [28].

Los metales de transición de la primera serie, correspondientes a los átomos del cuarto periodo de la tabla periódica (desde el Sc, escandio, hasta el Zn, zinc) son usados, algunas veces, como activadores ópticos en fósforos comerciales. Estos átomos poseen la siguiente configuración electrónica,  $[Ar] 3d^1 4s^2$  para Sc y  $[Ar] 3d^{10} 4s^2$  para el Zn, en su estado fundamental. Tienden a perder los electrones externos localizados en la capa  $4s$ , y pierden o ganan electrones de la capa  $3d$  formando así los diferentes iones de transición.

Los iones de los metales de transición se caracterizan por tener incompleta la capa  $d$ , cuya configuración electrónica corresponde a  $[Ar] 3d^n$ , donde  $n$  ( $1 < n < 10$ ), denota el número de electrones en esta capa, éstos electrones son los responsables de las transiciones ópticas que muestran estos iones en ciertas matrices [2, 28].

Los átomos pertenecientes al grupo de los lantánidos de las tierras raras, sexto periodo de la tabla periódica, son los más empleados como activadores en la fabricación de láser y luminóforos. Estos átomos, comprendidos desde el Ce, cerio, cuya configuración electrónica es  $[Xe] 5d^1 4f^1 6s^2$  hasta el Yb, iterbio, con configuración electrónica  $[Xe] 4f^{14} 6s^2$ ,

son incorporados en forma de iones divalente o trivalentes en distintas matrices. La formación de los iones trivalentes es debida a la pérdida de algunos electrones de la capa 5d, 6s y 4f, de los átomos de las tierras raras. Los electrones en la capa  $f$  son los responsables de las transiciones ópticas de estos iones, dichas transiciones ocurren dentro de la configuración  $4f^n$ . Las transiciones intraconfiguracionales  $4f^n (f \rightarrow f)$  están prohibidas por las reglas de selección o de paridad. Sin embargo, la mayor parte de este tipo de transiciones son parcialmente permitidas por el carácter dipolar eléctrico resultante de la combinación de éstos orbitales,  $4f$ , con una pequeña cantidad de orbitales de diferente paridad ( $5d$ ) lo cual es posible debido a las componentes desiguales del campo cristalino presentes cuando un ion de tierra rara ocupa un sitio cristalográfico sin inversión de simetría. De acuerdo con lo anterior, la matriz o red cristalina huésped puede ocasionar que un gran número de transiciones lleguen a ser transiciones dipolares eléctricas [2, 28].

A diferencia de las transiciones  $f \rightarrow f$ , las transiciones  $4f \rightarrow 5d$  son permitidas, estas son de tipo interconfiguracional y pueden ser:

- Transiciones de transferencia de carga:  $4f^n \rightarrow 4f^{n+1}L^{-1}$ , donde  $L$  = ligando;
- Transiciones  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ .

Las transiciones de transferencia de carga son observadas en iones de tierras raras que son reducidos, y las transiciones  $4f \rightarrow 5d$  se observan en iones que son oxidados. Los iones tetravalentes tales como:  $Ce^{+4}$ ,  $Pr^{+4}$ ,  $Tb^{+4}$  muestran bandas de transferencia de carga.

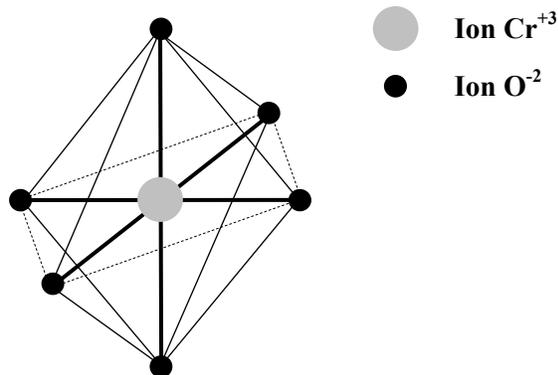
Los iones divalentes,  $Sm^{+2}$ ,  $Eu^{+2}$ ,  $Yb^{+2}$ , muestran transiciones  $4f \rightarrow 5d$ , en el visible para el  $Sm^{+2}$  y en el ultravioleta para los iones  $Eu^{+2}$  y  $Yb^{+2}$ .

Los iones trivalentes que tienden a reducirse ( $Sm^{+3}$ ,  $Eu^{+3}$ ,  $Yb^{+3}$ ) muestran bandas de absorción de transferencia de carga en la región ultravioleta, pero los iones trivalentes que tienden a oxidarse ( $Ce^{+3}$ ,  $Pr^{+3}$ ,  $Tb^{+3}$ ) muestran bandas de absorción del tipo  $4f \rightarrow 5d$  localizadas también en la región del ultravioleta. Los iones  $Nd^{+3}$ ,  $Dy^{+3}$ ,  $Ho^{+3}$ ,  $Er^{+3}$  y  $Tm^{+3}$  contenidos en sulfuros muestran bandas de transiciones de transferencia de carga [2, 28].

### 1.1.3 Efecto del campo cristalino en las propiedades luminiscentes de los iones.

Las propiedades ópticas de los iones libres en fase gaseosa están caracterizadas por líneas de absorción y emisión delgadas con longitudes de onda determinadas por sus niveles de energía discretos. Cuando el mismo ion se encuentra como impureza dentro de una estructura cristalina las propiedades ópticas son modificadas por las interacciones con el cristal. Si la interacción es débil, entonces en el espectro de absorción y emisión aparecerán líneas delgadas ligeramente desplazadas a otras frecuencias y se podrán apreciar en algunos casos ciertas degenerancias en los niveles electrónicos. Pero, si la interacción es fuerte, la frecuencia de las transiciones de los niveles electrónicos del ion puede ser muy diferente a la del ion aislado y por lo tanto se obtienen bandas muy anchas en los espectros de absorción y emisión [27].

Un ejemplo clásico para explicar el efecto del campo cristalino sobre un ion determinado, es el caso de los iones de cromo en el rubí. En la red cristalina del rubí, los iones de  $\text{Cr}^{+3}$  se encuentran rodeados por seis iones de  $\text{O}^{-2}$  formando un arreglo de tipo octaédrico, tal como se muestra en la figura 1.8. Los iones de oxígeno, los cuales tienen carga negativa, generan un campo eléctrico alrededor de ellos que perturba los niveles electrónicos del ion  $\text{Cr}^{+3}$ .



**Figura 1.8.** Ambiente cristalino octaédrico. El catión  $\text{Cr}^{+3}$  está rodeado por seis aniones equidistantes de  $\text{O}^{-2}$  los cuales se encuentran en los vértices del octaedro.

De manera general, se puede considerar que el campo cristalino tiene dos efectos importantes sobre el activador:

- **Efecto estático:** se refiere a la perturbación de los niveles de energía de la impureza a causa del campo eléctrico del cristal cuando todos los iones están en sus posiciones de equilibrio en un tiempo promedio. La degenerancia de los niveles atómicos de la impureza por este efecto está determinada por la simetría del ambiente cristalino.
- **Efecto dinámico:** son las perturbaciones causadas por los desplazamientos de la posición de equilibrio de iones vecinos las cuales alteran el campo eléctrico. Las vibraciones del cristal ocasionan que los iones se desplacen de sus posiciones de equilibrio perturbando de esta manera los niveles electrónicos de la impureza.

Los efectos del campo cristalino para los iones de los metales de transición son muy diferentes que para los iones de la serie de las tierras raras y esto se debe principalmente a las diferencias en las configuraciones electrónicas de los iones, esto será discutido a continuación.

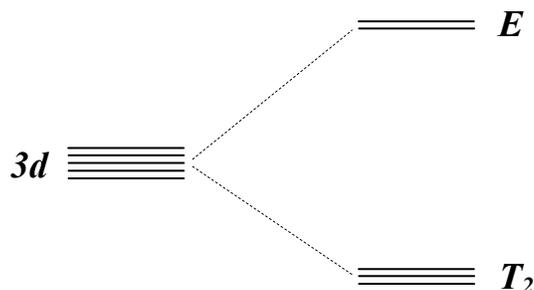
#### **1.1.3.1 Iones de metales de transición.**

Los iones de metales de transición tienen una fuerte interacción con el ambiente cristalino que lo rodea. Estos iones tienen radios iónicos relativamente grandes porque poseen orbitales  $3d$ , por lo tanto, los electrones en estos orbitales están desprotegidos y sus niveles electrónicos son sensibles al ambiente que los rodea [27, 29].

Observamos que en el rubí el color rojo es asociado a la presencia de  $\text{Cr}^{+3}$ , sin embargo, el color verde de las esmeraldas también es asociado a la presencia de este catión. Los cambios de color en estos cristales se deben a los desplazamientos de los niveles de energía por el cambio del ambiente cristalino, que en el rubí corresponde al zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y en la esmeralda al berilo ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) [27].

Al comparar los iones de tierras raras con los metales de transición, se observa que el efecto del campo cristalino es más fuerte en estos últimos, mientras que las interacciones espín-orbital son débiles.

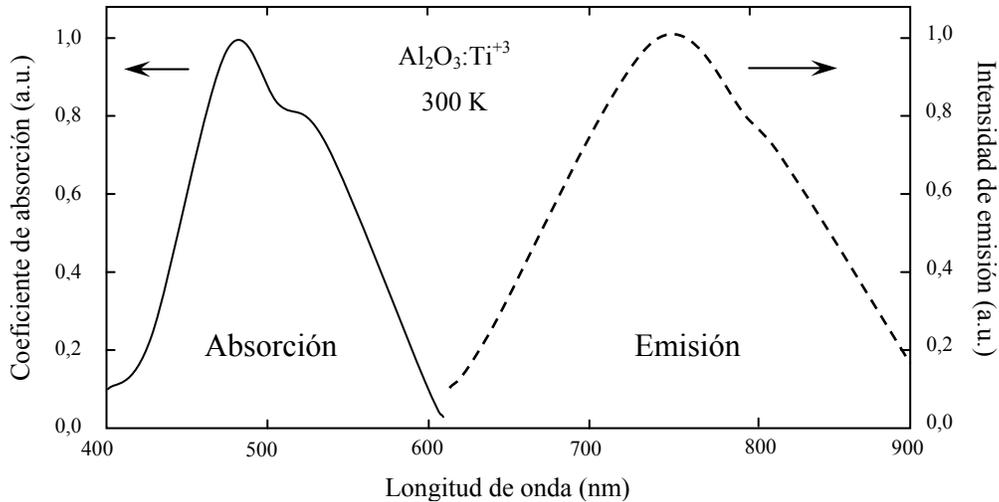
La influencia de un campo cristalino de tipo octaédrico sobre un ion de transición se puede analizar empleando como modelo el ion  $Ti^{+3}$ . Este ion posee una configuración electrónica  $3d^1$ . El campo cristalino octaédrico interactúa con el nivel  $3d$  degenerado del ion y lo desdobla en un doblete y triplete como se muestra en la figura 1.9.



**Figura 1.9.** Desdoblamiento de los niveles degenerados de los orbitales 3d para el ion de  $Ti^{+3}$  en un ambiente cristalino octaédrico[27].

La nomenclatura empleada para estos niveles electrónicos desdoblados por efecto del campo cristalino es tomada de la Teoría de Grupos. La letra  $E$  corresponde al estado doblete y la  $T_2$  para el estado triplete. En esos estados es necesario especificar la multiplicidad del espín, por ejemplo el doblete es asignado como  ${}^2E_g$  y el triplete  ${}^2T_{2g}$ , en donde el superíndice nos indica que hay dos estados de espín por cada estado electrónico, mientras que el subíndice  $g$  está referido a la palabra alemana “*gerade*”, que significa par.

Los espectros de absorción y emisión obtenidos para los iones de metales de transición en determinadas redes cristalográficas muestran bandas anchas, esto es consecuencia del efecto del campo cristalino sobre el ion. Además se observa que el desplazamiento de Stokes es largo entre el espectro de absorción y el espectro de emisión, figura 1.10.



**Figura 1.10.** Espectro de absorción y emisión de iones de  $Ti^{+3}$  en zafira ( $Al_2O_3$ ) a 300 K [27].

Tanto la banda de absorción como la de emisión, en la figura 1.10, corresponden a la transición  $T_{2g} \rightarrow E_g$ , la cual es prohibida por las reglas de selección debido a que ocurre dentro de la capa  $d$ . Sin embargo, aparece en el espectro, esto es gracias a la ligera distorsión del campo cristalino octaédrico alrededor del  $Ti^{+3}$  que favorece combinaciones entre orbitales con diferentes paridades. En consecuencia, la transición observada es de carácter dipolar eléctrico.

En los metales de transición, la aplicación de las reglas de selección no es tan estricta debido al acoplamiento de la transición electrónica con las vibraciones de la simetría cristalina alrededor del ion.

La situación es más complicada para el caso de iones de transición con más de un electrón en la capa  $3d$ . Para la interpretación de los espectros de esos iones se emplean los diagramas de Sugano-Tanabe, estos diagramas muestran el desdoblamiento de los niveles de energía de los iones libres por efecto de la presencia del campo cristalino [2, 28].

### 1.1.3.2 Iones de metales de tierras raras.

El comportamiento espectral de los iones de este grupo es diferente al de los iones de transición, y la razón básica de estas diferencias reside en que los electrones que son responsables de las propiedades ópticas de los iones de tierras raras son electrones que

están en orbitales  $4f$ . Estos electrones, por la contracción lantánida, están más atraídos hacia el núcleo del átomo y esto los protege del ambiente cristalino externo. Es por ello que las transiciones electrónicas que se originan en los orbitales  $4f^n$  permanecen prácticamente invariables para estos iones en todos sus compuestos [27].

El término de “contracción lantánida” se emplea sólo cuando se habla de los elementos de la tercera serie de transición, esta contracción tiene efectos importantes sobre las propiedades de estos elementos. Consta de una significativa y uniforme disminución en el tamaño de los átomos e iones con el aumento del número atómico. A medida que se avanza del elemento lantano al lutecio se incrementa la carga nuclear y también el número de electrones en el nivel  $f$ ; sin embargo, debido al poco efecto pantalla que brinda un electrón a otro en el nivel  $f$  (por la forma de estos orbitales), la carga nuclear efectiva,  $Z_{\text{eff}}$ , que experimenta cada electrón aumenta, produciéndose una reducción del tamaño de la capa  $f$  y por ende que los átomos sean más compacto y que los electrones estén fuertemente atraídos hacia el núcleo. El efecto del campo cristalino es mucho menor en estos iones, siendo mayor el acoplamiento espín-orbital en estos iones [29].

La interacción espín-orbital, es la interacción magnética (cuántica) entre el momento magnético de espín y el momento magnético del orbital, esta interacción está definida por el acoplamiento Russell-Saunders cuya notación espectroscópica corresponde a  $^{2S+1}L_J$ . El campo cristalino puede perturbar esos estados desplazando ligeramente su energía y ocasionando nuevos desdoblamientos. Sin embargo, esos desplazamientos y desdoblamientos son mucho más pequeños que los desdoblamientos del tipo espín-orbital, y esta es la razón por la cual los espectros ópticos de estos iones empleados como impurezas en diversas redes cristalinas, son generalmente muy similares a los espectros obtenidos de los iones libres [27, 29].

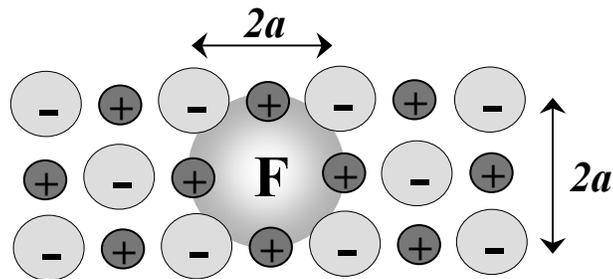
#### ***1.1.4 Centros de color.***

Los centros de color son vacancias ópticamente activas en cristales iónicos. Los cristales perfectos son aislantes incoloros cuyos  $\text{band gap}$  se encuentran en la región del ultravioleta. Sin embargo, es muy común encontrar cristales de sales coloreados y esto es relacionado

con la presencia de vacancias aniónicas en el cristal. Esos defectos son llamados *centros de color* o *centros F*, donde la F viene de la palabra alemana “Farbe” que significa color.

En la figura 1.11 se muestra un esquema representativo de un centro F en un cristal. El centro F consiste en un electrón atrapado en una vacancia aniónica, esta puede ser generada por un exceso de iones metálicos en la estructura cristalina. Otra manera de generar estas vacancias es mediante irradiación de rayos X o por electrolisis. La ausencia del ion negativo deja un hoyo positivo que puede atraer un electrón. El electrón atrapado tendrá un espectro de niveles de energía el cual producirá una serie de líneas ópticas de absorción.

Los electrones atrapados en estas vacancias, se acoplan con las vibraciones de la red cristalina huésped y esto causa la absorción de energía [27].



**Figura 1.11.** Centro F en un cristal de sal de haluro. La región sombreada representa la orbita del electrón [27].

### 1.1.5 Términos espectroscópicos.

Es común para los espectroscopistas el emplear la palabra “*término*” a las energías asociadas a los niveles electrónicos de un átomo que interviene en una transición. Los símbolos espectroscópicos son una descripción abreviada de la energía, momento angular y multiplicidad del espín de un átomo en un estado particular.

En la notación espectroscópica los términos que se utilizan provienen de la descripción de los orbitales atómicos. El estado de un electrón en un átomo se caracteriza por cuatro números cuánticos:

- $n$ , número cuántico principal
- $l$ , número cuántico azimutal
- $m$ , número cuántico magnético
- $s$ , número cuántico de espín

Según el principio de exclusión de Pauli, en un átomo no pueden existir dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales, así que en cada orbital sólo podrán colocarse dos electrones (correspondientes a los valores de “ $s$ ”  $1/2$  y  $-1/2$ ).

Los electrones simples son descritos por un símbolo, en letras pequeñas, tal como  $4f$  donde 4 representa el número cuántico  $n$ , y  $f$  corresponde al número cuántico  $l$  de acuerdo a la secuencia:

$$\begin{aligned} \text{Nombre del orbital} &= s, p, d, f, g, h, i, j, \dots \\ l &= 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots \end{aligned}$$

En el caso de los átomos multielectrónicos, la espectroscopia define una nomenclatura de acuerdo al número cuántico orbital  $l$ , en forma muy similar a la anterior pero ahora se denota con letras mayúsculas como se indica a continuación:

$$\begin{aligned} \text{Denominación del estado} &= S, P, D, F, G, H, I, \dots \\ L &= 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots \end{aligned}$$

Si bien los desdoblamientos de los niveles de un átomo multielectrónico son los mismos que en el átomo de hidrógeno, la presencia de más de un electrón altera considerablemente las energías de los orbitales: ahora la energía de un orbital atómico depende de  $(n, l)$  que define la capa electrónica. Para aquellos electrones que pertenecen a una cierta capa, el estado cuántico asociado a cada uno de ellos se distinguirá por la orientación del spin. Podemos resumir cualquier configuración electrónica escribiendo el símbolo de la *subcapa* ocupada y agregando un superíndice para indicar el número de electrones que hay en dicha subcapa. Bajo el efecto de una perturbación externa, la degeneración de cada configuración electrónica se ve parcialmente afectada originando de esta manera un conjunto de niveles llamados “*términos espectroscópicos*” [30].

Los términos espectroscópicos se denotan como  $^{2S+1}L$ , siendo  $S$  el momento angular de espín y  $L$  el momento angular orbital correspondiente al valor que puede tomar el número

cuántico orbital total. Para cada término espectroscópico aparecen tantos niveles distintos como valores del número cuántico del momento angular total,  $J$ , se permitan. Dichos niveles son denotados por  $^{2S+1}L_J$ .

El momento angular total ( $J$ ) se obtiene de la suma vectorial del momento angular orbital ( $L$ ) y el momento angular de espín ( $S$ ), de acuerdo a:

$$J = L + S \quad (\text{ec. 1.7})$$

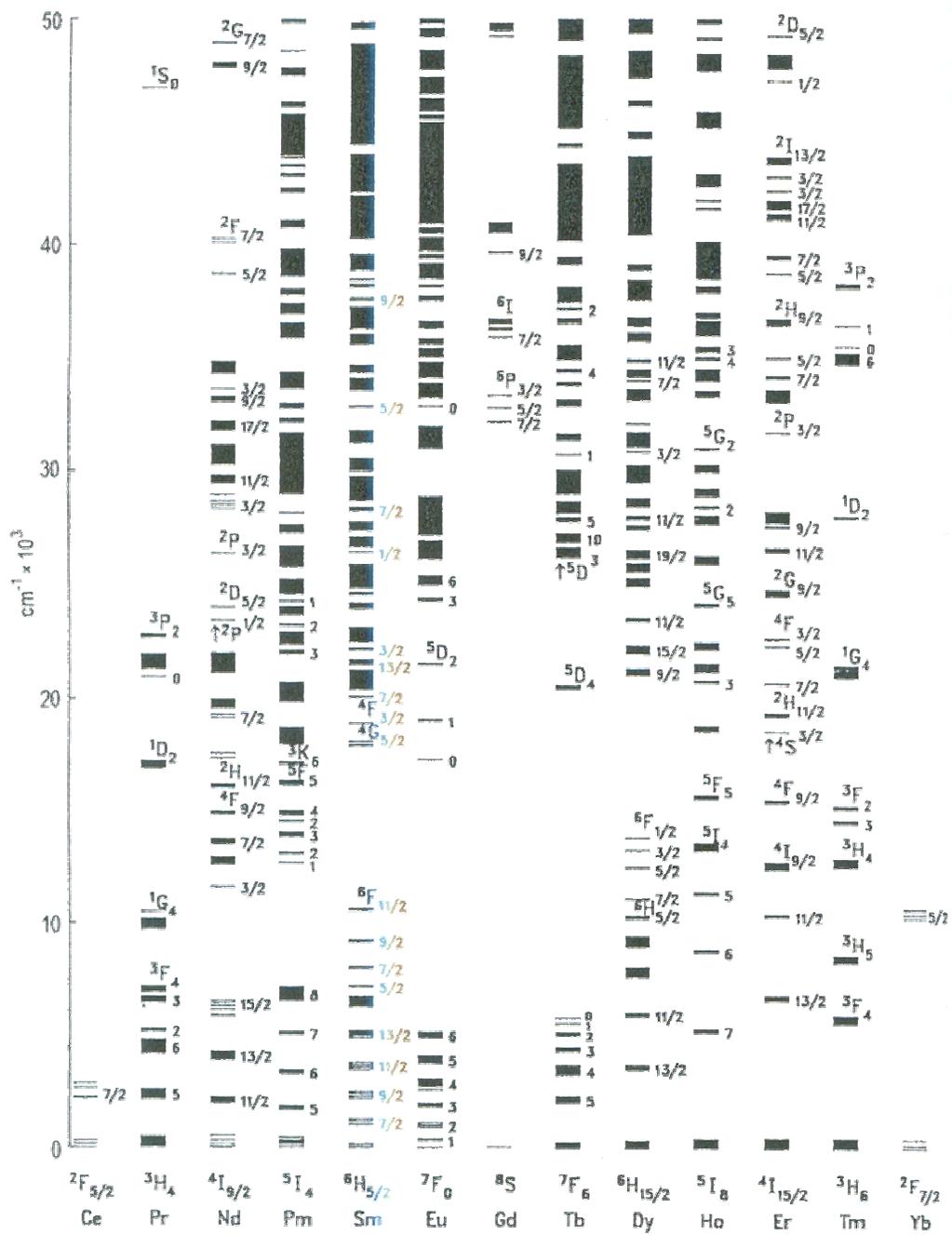
El momento angular orbital  $L$  de un electrón esta determinado por el número cuántico orbital  $l$  y el momento angular de espín  $S$  está determinado por el número cuántico de espín [30, 31].

### **1.1.6 Diagrama de Dieke.**

La interpretación de los espectros de absorción y emisión de los iones trivalentes de la serie de los lantánidos  $(\text{TR})^{+3}$  está basada en medidas espectrales sistemáticas obtenidas por la incorporación de éstos iones en la red cristalina del cloruro de lantano ( $\text{LaCl}_3$ ). Estos espectros fueron obtenidos por Dieke y colaboradores en 1968 y son representados en el famoso diagrama de niveles de energía llamado Diagrama de Dieke, figura 1.12.

Este diagrama muestra la energía de los estados  $^{2S+1}L_J$  de  $(\text{TR})^{+3}$  en el  $\text{LaCl}_3$ . En la figura 1.12, el ancho de cada estado indica la magnitud del desdoblamiento de los niveles de energía por efecto del campo cristalino, mientras que el centro de gravedad de cada multiplete proporciona la ubicación aproximada del correspondiente nivel energético  $^{2S+1}L_J$  del ion libre. El desdoblamiento de los niveles de energía y del centro de gravedad de los niveles  $^{2S+1}L_J$  de  $(\text{TR})^{+3}$  varía ligeramente cuando son incorporados en redes cristalinas diferentes al  $\text{LaCl}_3$ .

Generalmente, el diagrama de Dieke es usado como guía para predecir de una manera aproximada la longitud de onda de una determinada transición  $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L'_J$  de un ion  $(\text{TR})^{+3}$  presente en cualquier red cristalina huésped. Sin embargo, también puede ser empleado para la asignación de una transición particular  $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L'_J$  de cualquier grupo de líneas (absorción/emisión) en un espectro [28].



**Figura 1.12.** Diagrama de Dieke para los iones trivalentes del grupo de los lantánidos de las tierras raras [2].

### 1.1.7 Principales aplicaciones de los materiales luminiscentes.

En las últimas décadas se han encontrado un sin fin de aplicaciones de estos materiales en nuestra vida cotidiana. Entre los principales usos tenemos:

**Materiales cátodoluminiscentes:** son aquellos en los cuales la luminiscencia es producida por un cátodo que genera un haz de electrones de alta energía el cual sirve de excitación. Estos materiales son generalmente usados para fabricar tubos de rayos catódicos para televisores, osciloscopios, microscopios electrónicos, etc [32].

Los colores primarios que forman la imagen en las pantallas de los televisores se deben a materiales tales como:  $\text{ZnS:Ag}^+$  que emite en el azul,  $(\text{Zn, Cd})\text{S:Cu}$ ,  $\text{Al}$  y  $\text{ZnS:Cu}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Al}$  los cuales emiten en el verde, el  $\text{CaS:Mn, Eu}$  y  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$  cuyas emisiones son en el rojo. Sin embargo se han desarrollado otros materiales con mejores propiedades ópticas con el fin de sustituir a los materiales ya existentes, entre estos tenemos:  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{+3}$ ,  $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{+3}$  ambos emiten en el rojo,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{+3}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{+3}$ ,  $\text{Y}_3(\text{Al, Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{+3}$ ,  $\text{InBO}_3:\text{Tb}^{+3}$  los cuales emiten en el verde. El compuesto  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{+2}$  el cual también presenta emisiones en el verde, es usado como material cátodoluminiscente en los tubos de rayos catódicos de los osciloscopios.

**Materiales electroluminiscentes:** la electroluminiscencia consiste en la producción de luz visible por uniones rectificadoras de semiconductores p-n cuando se les aplica un campo eléctrico de tal forma que los huecos y los electrones se aniquilan por recombinación. En ciertas circunstancias, la energía liberada se emite en forma de luz. Bajo este principio funcionan los diodos emisores de luz (LED) del inglés “Light Emitting Diodes” que son ampliamente utilizados en pantallas digitales, señalizaciones luminosas en carreteras, semáforos, iluminación infrarroja, como lámparas indicadoras, etc. Los Leds también se utilizan en las comunicaciones por fibra óptica y para generar láseres [32].

El color del diodo va a depender del material semiconductor que se utilice ya que dicho esta relacionado con la anchura del band gap. Entre algunos diodos emisores tenemos:

- LED emisor en el rojo:  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$  ( $x \sim 0.5$ ) emite a 1.85 eV (670 nm).

- LED emisor en el verde: (AlInGa)P “gap directo” y GaP dopado con N “gap indirecto”
- LED emisor en el azul: InGaN o AlGaN “gap directo” y SiC “gap indirecto” emite a 2.75 eV (450 nm).
- LED emisor en el infrarrojo: InGaAsP que puede emitir entre 1.1 – 1.7 eV.

Otro de los materiales más eficientes para la fabricación de películas electroluminiscentes es el SrS:Ce el cual muestra una emisión verde-azulado de mucha intensidad. Recientemente se ha observado que las películas SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce también tienen buena emisión en el azul.

**Lámparas:** la mayor parte de la luz artificial hoy en día se produce en lámparas fluorescentes. Sus ventajosas características, tales como la gran variedad de formas y tamaños disponibles, la flexibilidad en sus propiedades de reproducción de color, el buen desempeño en términos de conversión de potencia eléctrica en luz, hacen de esta lámpara una fuente de luz adecuada para numerosas aplicaciones [32]. Existen varios tipos de lámparas dependiendo de la aplicación que se requiera, entre las más usadas están las lámparas de descargas de gases a alta presión y a baja presión. Están constituidas por un bulbo o tubo de descarga con vapor de mercurio y recubierto de polvos fluorescentes en la pared interior del tubo para la conversión de radiación UV en visible, un par de electrodos sellados herméticamente en los extremos del tubo y los casquillos que proporcionan la adecuada conexión eléctrica a la fuente de suministro de energía.

Entre algunos materiales desarrollados actualmente para aplicaciones de iluminación tenemos:

- Blanco azulado: Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(F,Cl):Sb<sup>+3</sup>, Mn<sup>+2</sup>
- Rojo-naranja: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>+3</sup>
- Verde: MgAl<sub>10</sub>O<sub>7</sub>:Ce<sup>+3</sup>, Tb<sup>+3</sup>, La(PO<sub>4</sub>):Ce<sup>+3</sup>, Tb<sup>+3</sup>, CeMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Tb<sup>+3</sup>, (Ce, Gd)MgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>:Tb<sup>+3</sup>, (La, Ce)PO<sub>4</sub>:Tb<sup>+3</sup>
- Azul: BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>+2</sup>, Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>Cl:Eu<sup>+2</sup>, Sr<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>+2</sup>

**Fósforos de Rayos X:** son materiales capaces de absorber rayos X y transformar esta energía absorbida a longitudes de onda entre el ultravioleta y el visible. Por lo general, este tipo de materiales es empleado en equipos en los cuales se requiera medir intensidades de

luz bajo excitación continua, como por ejemplo el caso de las imágenes de rayos X en los diagnósticos médicos. Entre algunos materiales empleados como fósforos fotoestimulables tenemos:  $\text{RbBr:Tl}^+$ ,  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Br}_6:\text{Eu}^{+2}$ ,  $\text{Ba}_5\text{GeO}_4\text{Br}_6:\text{Eu}^{+2}$ ,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{+2}$ ,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Ce}$ ,  $\text{CaS:Eu}$ ,  $\text{Sm}$ .

***Cristales centelleadores:*** son materiales capaces de detectar radiación fuertemente ionizante. Estos materiales tienen diversas aplicaciones en técnicas de conteo, en este tipo de técnica la radiación excitante llega al material en forma de pulsos, y por ello es posible detectar partículas de alta energía, contar electrones y fotones, construir calorímetros electromagnéticos y dosímetros de radiación [32]. Entre algunos materiales muy eficientes empleados en este campo se tienen:  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{GdAlO}_3:\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{K}_2\text{LaCl}_5:\text{Ce}$ ,  $\text{CsMgCl}_3$ ,  $\text{CsSrCl}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Para la detección de neutrinos se requieren materiales ricos en indio, como por ejemplo, cristales de  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

***Láser:*** esta palabra viene del acrónimo inglés “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation”, que significa amplificación de luz por emisión estimulada de radiación. En la fabricación de láseres se pueden utilizar muchos materiales como vidrios, cerámicas, gases, colorantes orgánicos, etc. Un ejemplo muy común es el láser de neodimio, ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ ). Con los materiales de  $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}$ ,  $\text{BaLiF}_3:\text{Pb}^{+2}$  y  $\text{SrF}_2:\text{Ag}^+$  se han obtenidos láseres cuyas emisiones son en el infrarrojo o en el ultravioleta.

***Otras aplicaciones:*** entre otras aplicaciones de los materiales luminiscentes se tienen, por ejemplo, los sistemas de autoconversión. Estos sistemas son capaces de transformar longitudes de onda de la región del infrarrojo a la región del visible. El primer caso de autoconversión reportado en la literatura corresponde al  $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{+3}$ ,  $\text{Er}^{+3}$ , este material absorbe radiación en el infrarrojo cercano (970 nm) y su emisión de luz corresponde al verde de la región visible del espectro. Otros materiales que presenta este fenómeno de autoconversión son:  $\text{YAlO}_3:\text{Pr}$  y  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$ , los cuales transforman la radiación infrarroja en longitudes de onda correspondientes al azul del espectro visible. La aplicación de este tipo de materiales está enfocada hacia la fabricación de nuevos láseres.

## **1.2. ÓXIDO DE HAFNIO Y PRINCIPALES APLICACIONES.**

El óxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ) posee ciertas propiedades fisicoquímicas que lo hacen un excelente material para ser empleados en diversas aplicaciones [33]. Algunas de estas propiedades son:

- Alto punto de fusión ( $\approx 2774$  °C), lo cual lo hace un material estable térmicamente.
- Alta densidad cristalográfica ( $\approx 10$  g/cm<sup>3</sup>).
- Un band gap del orden de 5.8 eV, valor que es un indicativo de que el material es transparente en una gran región espectral comprendida desde el ultravioleta cercano hasta el infrarrojo medio.
- Alta constante dieléctrica ( $\approx 25$ ).
- Alto índice de refracción, alrededor de 1.8 a 2 en la región visible.

El  $\text{HfO}_2$  es un compuesto que cristaliza en diferentes estructuras cristalinas. Algunas de estas estructuras pueden obtenerse cuando el material es preparado bajo ciertas condiciones, por ejemplo, este material tiende a cristalizar en fase monoclinica cuando es preparado a temperatura y presión ambiente. Sin embargo, la fase monoclinica puede ser transformada a fase tetragonal cuando el material es tratado térmicamente a temperaturas comprendidas entre 1510 a 2000 °C, ésta fase y la ortorrómbica también se pueden favorecer si dicho óxido es preparado a alta presión. La fase cúbica cristaliza a condiciones muy extremas de temperatura, se reporta que se favorece a temperaturas cercanas a los 2700 °C [33]. Sin embargo, las fases cristalográficas más estables de este compuesto son la monoclinica y la tetragonal [34].

Las propiedades del  $\text{HfO}_2$  pueden variar dependiendo del método con el que se obtiene el material, por ejemplo, se ha reportado que el band gap de este material esta influenciado por la composición de la fase o fases presentes en el material. Se reporta que para películas con poca cristalinidad los valores del band gap oscilan entre 5.8 a 5.9 eV, para películas más cristalinas estos valores se encuentran en el intervalo de 5.33 a 5.65 eV [34].

A principios de este año (2007), se anunció que el  $\text{HfO}_2$  forma parte fundamental de una nueva tecnología de microprocesadores, desarrollados en forma separada por IBM e Intel,

en el cual este óxido reemplaza al óxido de silicio que es el material tradicionalmente empleado en la fabricación de estos microprocesadores. Con esta nueva tecnología podrán fabricarse microprocesadores más pequeños y mucho más rápidos que los actuales y con menos pérdidas de energía eléctrica, lo que aumenta su eficiencia energética y su capacidad de trabajo [35].

Por lo general, la mayoría de las aplicaciones de este material son en forma de películas delgadas, dichas películas han sido empleadas en aplicaciones ópticas, como capa protectora debido a su estabilidad térmica y dureza y también se ha empleado en la fabricación de sensores de gases [36].

Se ha reportado que películas delgadas de  $\text{HfO}_2$  preparadas por la técnica de evaporación de haz de electrones, son empleadas como sensores de monóxido de carbono (CO). Este tipo de sensores emplea la variación de la conductividad eléctrica del óxido por efecto de la composición del gas ambiental, de manera que a medida que se incrementa la presencia de CO en el ambiente esto ocasiona una disminución en la resistencia eléctrica del  $\text{HfO}_2$ . En este trabajo también se reporta que a medida que aumenta la porosidad y el espesor de la película se mejora la sensibilidad del material al CO [37].

### ***1.2.1 Aplicaciones de este material en el campo de los materiales luminiscentes***

El uso de este óxido en aplicaciones luminiscentes es incipiente. En la literatura pocos trabajos reportan el empleo de este compuesto como red huésped de centros luminiscentes.

Villanueva y colaboradores [33], prepararon películas y polvos de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{+3}$  mediante la técnica de Sol-Gel, el material fue preparado a partir de  $\text{Hf}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  y  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  los cuales fueron disueltos en una mezcla de etanol y acetona. En este trabajo los autores reportan que a medida que se incrementa la concentración de  $\text{Eu}^{+3}$  y la temperatura de tratamiento térmico del material, predomina la fase tetragonal. Este efecto en la microestructura cristalina del material es atribuido a que el  $\text{Eu}^{+3}$  actúa como estabilizador de la fase tetragonal.

En otro trabajo de estos autores se reportan las propiedades luminiscentes de polvos de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{+3}$  y  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$  ambos dopados a su vez con  $\text{Y}^{+3}$ , cuando son irradiados con rayos X. Estos polvos fueron preparados mediante la técnica de Sol-Gel, en éstos materiales se estudió la influencia de la concentración de  $\text{Y}^{+3}$  en la microestructura y propiedades luminiscentes de los materiales; la incorporación de este catión en la red cristalina tiene como fin variar las fases cristalográficas del material. Los autores determinaron que la presencia de  $\text{Y}^{+3}$  en el polvo de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{+3}$  mejora las propiedades luminiscentes del material debido a que la presencia de este ión que estabiliza la fase tetragonal a diferencia del  $\text{Y}^{+3}$  en  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{+3}$  el cual tiene un efecto negativo; en este caso el  $\text{Y}^{+3}$  estabiliza la fase monoclinica. Por lo tanto, son distintos los comportamientos que tienen el  $\text{Tb}^{+3}$  y  $\text{Eu}^{+3}$  en el  $\text{HfO}_2$ , dichos comportamientos van a depender de las fases cristalográficas del material y de acuerdo a esto las propiedades luminiscentes varían considerablemente [15]. Se espera que estos materiales puedan ser empleados en un futuro cercano como centelleadores en la obtención de imágenes de rayos X.

En el trabajo publicado por García Hipólito y colaboradores [38], reportan la caracterización de películas luminiscentes de  $\text{HfO}_2:\text{Mn}^{+2}$  preparadas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico y empleando como materiales de partida  $\text{HfCl}_4$  y  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  disueltos en agua desionizada. Reportan que obtuvieron películas policristalinas a temperaturas superiores a 400 °C en las cuales prevalece la fase monoclinica asociada al  $\text{HfO}_2$ . En los estudios de cátodoluminiscencia que reportan los autores, se observa que cuando las muestra son excitadas con electrones cuyo  $V_{ac} = 8 \text{ kV}$  se obtiene una banda de emisión centrada en 620 nm (emisión en el rojo) la cual es atribuida a la transición electrónica  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  del  $\text{Mn}^{+2}$ . Sin embargo, en este trabajo también se reporta que cuando este mismo material es excitado con electrones con  $V_{ac} = 15 \text{ kV}$  la banda de emisión que se obtiene se encuentra en la región azul-verde centrada a 475 nm, en este caso la transición electrónica esta asociada a los niveles  $d-d$  del  $\text{Mn}^{+2}$ , el cual se encuentra con coordinación tetraédrica en la red cristalina. En este trabajo los autores también estudian la dependencia de la cátodoluminiscencia en función de la concentración del  $\text{Mn}^{+2}$ , de la temperatura del sustrato y del voltaje de aceleración de los electrones.

En la publicación de Lange y colaboradores [18], se presenta el estudio fotoluminiscente de películas de  $\text{HfO}_2$  dopadas con  $\text{Sm}^{+3}$ ,  $\text{Eu}^{+3}$  y  $\text{Tb}^{+3}$ . Las películas fueron preparadas mediante la técnica de Sol-Gel y por depósito de capas atómicas (ALD). Se empleó  $\text{Hf}(\text{OBU})_4$  y  $\text{RECl}_3$  todo disuelto en una solución de hexano como material precursor de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{RE}^{+3}$ . Para las películas obtenidas por la técnica de ALD se empleó  $\text{HfCl}_4$  como material de partida. Los estudios de fotoluminiscencia muestran una banda intensa de emisión para estas películas correspondientes a las transiciones electrónicas de la capa  $4f$  de los iones de  $\text{RE}^{+3}$ . Los autores también reportan un estudio referente a la cinética de emisión de los iones de  $\text{RE}^{+3}$ , en los cuales se obtuvieron curvas de decaimiento con comportamiento no exponencial. Este decaimiento de la emisión es atribuido a diferentes causas, tales como: la simetría local que rodea a la impureza la cual afecta la probabilidad de la transición, la presencia de defectos en la estructura cristalina, la presencia de trampas que retardan la migración libre de las cargas fotogeneradas y transportadas por los iones de RE, la transferencia de energía puede tomar lugar vía recombinación por tunelamiento de las cargas atrapadas y transportadas de forma aleatoria sobre la película. Los resultados obtenidos del estudio de la cinética de decaimiento arrojan el hecho de que las películas de  $\text{HfO}_2:\text{RE}^{+3}$  pueden ser empleados como centelleadores para la radiación ionizante.

En otro trabajo publicado en la literatura, se reporta el uso del hafnio pero ahora como co-activador en nanopulvos de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ , este óxido dopado con  $\text{Eu}^{+3}$  es muy atractivo para su empleo como detector de alta resolución de rayos X. Sin embargo la fase a la que esta asociada sus propiedades luminiscentes es la cúbica y es muy complicado preparar este material a presión ambiental. En este trabajo se reporta que cuando el  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$  es codopado con  $\text{Hf}^{+4}$  éste favorece y estabiliza la fase cúbica, lográndose entonces preparar este material a condiciones ambientales [39].

### **1.3 SAMARIO Y PRINCIPALES APLICACIONES.**

El samario pertenece al grupo de los lantánidos o tierras raras del sistema periódico, su número atómico es 62. Fue descubierto en 1879 por el químico francés P. E. Lecoq de Boisbaudran. Es un elemento metálico, duro, frágil y brillante. Se inflama en el aire a unos 150 °C y al igual que otros lantánidos se encuentra en minerales tales como la cerita,

gadolinita y samarsquita. Funde a 1074 °C y ebulle a 1794 °C, tiene una densidad de 7.52 g/cm<sup>3</sup>, presenta dos estados de oxidación Sm<sup>+2</sup> y Sm<sup>+3</sup> [30].

Uno de los usos más importantes de este elemento es en la elaboración de imanes permanentes, siendo el SmCoS<sub>5</sub> el compuesto con mayor resistencia a la desmagnetización conocida hasta el momento. El óxido de samario (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es empleado en las varillas de control de algunos reactores nucleares, también es usado como catalizador en la deshidratación y deshidrogenación del alcohol etílico y en otros casos se ha reportado el uso de este material en óptica para absorber luz infrarroja [30].

En la industria cinematográfica se usa samario, conjuntamente con otras tierras raras, en dispositivos de iluminación. También se usa para dopar cristales de fluoruro de calcio (CaF<sub>2</sub>) en la construcción de láseres [30].

En la literatura se ha reportado que las películas delgadas de Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>, por su alta conductividad iónica, pueden ser empleadas como electrolito o ánodo en la construcción de celdas de combustible de óxidos sólidos. Estas películas fueron preparadas mediante la técnica de rocío pirolítico empleando como compuestos de partida Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O disueltos en agua destilada, las películas fueron depositadas sobre vidrio. En este trabajo los autores reportan un estudio a cerca de la influencia que tiene la temperatura de depósito de las películas y el tratamiento térmico posterior sobre la cristalinidad de las mismas [40].

El catión Sm<sup>+3</sup> es empleado en la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz. Reyes y colaboradores prepararon y caracterizaron dispositivos electroluminiscentes orgánicos de triple capa combinando diferentes complejos orgánicos de Sm<sup>+3</sup> y Eu<sup>+3</sup> [Sm<sub>x</sub>Eu<sub>y</sub>(TTA)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>] con x = 0.7, 0.9; y = 0.3, 0.1 (TTA = Thenoyltrifluoroacetate y TPPO = Triphenylphosphine oxide), éstos complejos actúan como emisores de capa emitiendo en la región del rojo del espectro visible. Los diodos orgánicos emisores de luz son de gran interés como componentes en el área de la optoelectrónica debido a la gran variedad de colores de emisión que se pueden obtener de la combinación de complejos orgánicos con tierras raras [41].

### 1.3.1 Uso de los iones de samario como centros luminiscentes

**Iones divalente de  $\text{Sm}^{+2}$ :** la luminiscencia de estos iones en diferentes redes cristalinas, recientemente ha sido de gran interés por diversos investigadores y esto es debido a que se han reportado gran número de publicaciones en las cuales la presencia de estos iones muestran una alta eficiencia en cuanto a termoluminiscencia y luminiscencia fotoestimulada. Los materiales dopados con este ion son prometedores en el desarrollo de pantallas para la obtención de imágenes de rayos X, en detectores térmicos de neutrones y en lámparas fluorescentes [42].

Wickleder [43], muestra una descripción detallada de los espectros de emisión del  $\text{Sm}^{+2}$  obtenidos a diferentes temperaturas y con diferentes redes de cloruros como matriz. En los espectros de emisión de los compuestos:  $\text{SrZnCl}_4:\text{Sm}^{+2}$ ,  $\text{BaZnCl}_4:\text{Sm}^{+2}$  se obtuvieron dos tipos de bandas; a temperatura ambiente (298 K) sólo se observa la banda asociada a la transición  $4f^5 5d^1 \rightarrow 4f^6 ({}^7F_J)$ , y a una temperatura de 20 K, aparte de la banda mencionada anteriormente aparecen una serie de cuatro bandas muy delgadas asociadas a las transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J = 0, 1, 2 \text{ y } 3)$ . En el caso del cloruro  $\text{NaBaLaCl}_6:\text{Sm}^{+2}$  solo se observaron bandas agudas correspondientes a la transiciones  $f \rightarrow f$  asignadas como  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ , tanto a temperatura de 295 y 20 K.

Espectros similares para compuestos dopados con samario divalente fueron obtenidos por Ellens y colaboradores, estos autores también reportan la influencia de la temperatura de excitación de la muestra con respecto a las bandas de emisión obtenidas. En este trabajo el material en estudio fue el  $\text{BAM}:\text{Sm}^{+2}$  ( $\text{BAM} = \text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ) [44].

En las publicaciones de Zeng y colaboradores, también se reportan estudios referidos a la luminiscencia de los iones de  $\text{Sm}^{+2}$  en distintas redes cristalinas. En el caso de las redes cristalinas  $\text{MBPO}_5$  ( $M = \text{Ca}^{+2}, \text{Sr}^{+2}, \text{Ba}^{+2}$ ) dopadas con  $\text{Sm}^{+2}$  y para las redes  $\text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}$  ( $M = \text{Ca}^{+2}, \text{Sr}^{+2}, \text{Ba}^{+2}$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) también dopadas con  $\text{Sm}^{+2}$ , los espectros de emisión obtenidos presentan las mismas bandas discutidas anteriormente, la presencia de dichas bandas esta asociada sólo a las transferencias electrónicas de los iones de  $\text{Sm}^{+2}$ , las cuales

se pueden ver afectadas por el ambiente cristalino y por el efecto de la temperatura de excitación [42, 45].

***Iones trivalentes de  $\text{Sm}^{+3}$*** : en la literatura se han reportado gran variedad de trabajos en los cuales estudian las características luminescentes de diversos compuestos dopados con  $\text{Sm}^{+3}$ . En la mayoría de estos trabajos se han obtenido espectros de emisión fotoluminiscentes o cátodoluminiscentes en donde predominan las transiciones electrónicas de los niveles  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$  ( $J = 7/2, 9/2, 5/2, 11/2$ ), estas transiciones solo ocurren en los iones de  $\text{Sm}^{+3}$  [18, 46-49].

La red cristalina huésped que aloja a los iones de  $\text{Sm}^{+3}$  juega un papel fundamental en la activación de ciertos niveles de energía para estos iones. Rambabu y colaboradores, estudiaron la fluorescencia de polvos de  $\text{GdOBr}$ ,  $(\text{Gd}_x\text{Y}_y)\text{OBr}$  con  $x = 0.9, 0.6, 0.3$ ;  $y = 0.1, 0.4, 0.7$ ,  $\text{YOBr}$  dopados con  $\text{Sm}^{+3}$ . Los autores reportan que estos polvos bajo excitación ultravioleta emiten un color rojizo-naranja debido a transiciones  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$  y  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  y concluyen que de acuerdo a la relación de intensidad fluorescente de los polvos estudiados, el compuesto  $\text{YOBr}:\text{Sm}^{+3}$  podría tener una aplicación potencial en recubrimientos de pantallas para ciertas aplicaciones electrónicas [50].

Un claro ejemplo, en donde se observa la influencia que tiene el método de preparación del material y el efecto de la red cristalina en las propiedades luminescentes de un compuesto es en el trabajo publicado por Reisfeld y colaboradores [49], ellos reportan que no se detectó luminiscencia en las películas de  $\text{SiO}_2:\text{Sm}^{+3}$  preparadas por la técnica de Sol-Gel y depositadas sobre cuarzo. Aclaran que esto puede ser el resultado de la formación de aglomerados del este ion en la matriz. Sin embargo, en el trabajo publicado por Sendova-Vassileva y colaboradores [51] reportan que obtuvieron fotoluminiscencia en películas de  $\text{SiO}_2:\text{Sm}^{+3}$  depositadas sobre sustratos de silicio preparadas mediante la técnica de co-sputtering, en los espectros fotoluminiscentes se observaron la presencia de bandas delgadas asociadas a las transiciones  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ ,  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ ,  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ ,  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$  del  $\text{Sm}^{+3}$ . En este trabajo de Reisfeld, también se estudió el comportamiento fotoluminiscente de  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{+3}$  preparado por la técnica de Sol-Gel y depositado sobre

cuarzo. El espectro de emisión fotoluminiscente muestra una banda ancha a 540 nm correspondiente a la transición  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ .

En la literatura también se encuentra otro trabajo en el cual emplean nanofósforos de  $\text{ZrO}_2 : \text{Sm}^{+3}$  preparados mediante la técnica de Sol-Gel. Los espectros de fluorescencia obtenidos de estos nanofósforos muestran las siguientes bandas  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  [52].

## **TECNICAS INSTRUMENTALES**

### **2.1 PREPARACION DE LAS PELICULAS: TECNICA DE ROCIO PIROLITICO ULTRASONICO.**

Durante las ultimas tres décadas una de las técnicas más empleada en el depósito de películas de una gran cantidad de materiales es la técnica de Rocío Pirolítico [53]. La versión ultrasónica de esta técnica fue desarrollada originalmente por un equipo de investigación del Grenoble Nuclear Research Center (CENG) quienes la patentaron en 1971 bajo el nombre de Proceso PiroSol. Desde entonces, gracias a su facilidad de operación, control y seguridad, esta técnica ha sido usada tanto en laboratorios de Grenoble como en todo el mundo para obtener películas delgadas o polvos ultra-finos de diferentes materiales que van desde semiconductores hasta superconductores y materiales para usos ópticos y magnéticos.

La técnica de depósito por Rocío Pirolítico consiste básicamente en la generación de un aerosol, por medios ultrasónicos o neumáticos, de una solución que contiene disuelto en un solvente apropiado el material precursor a depositar. El solvente debe tener viscosidad baja, de manera que se pueda producir fácilmente el aerosol. Con respecto al soluto o compuesto precursor, éste debe ser escogido de acuerdo a lo que se quiera depositar, con la condición de que deba ser soluble en el solvente elegido. El aerosol es posteriormente transportado hacia el substrato en donde se realiza el proceso de pirólisis (descomposición por efecto del calor), permitiendo así el depósito de una película cuyas características dependen de los componentes disueltos en la solución precursora [16, 54].

#### ***2.1.1 Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU).***

En el caso particular de Rocío Pirolítico por ultrasonido, la solución está contenida en un recipiente el cual está montado sobre el generador ultrasónico que es esencialmente un transductor piezoeléctrico. El piezoeléctrico está conectado a un generador de voltaje de alta frecuencia. De esta manera, cuando un haz de alta frecuencia (100 kHz – 10 MHz) es dirigido hacia la interfaz gas-líquido ocasiona la formación de un “geyser” en la superficie

del líquido, debido a los efectos de cavitación, es decir, gradientes considerables de presión dentro del líquido. Las ondas ultrasónicas viajan con velocidades diferentes en las regiones de compresión y rarefacción venciendo la tensión superficial, generándose así el aerosol cuyas características dependerán de la naturaleza del líquido (viscosidad, densidad, etc), así como de la frecuencia y de la intensidad del haz ultrasónico. La cantidad de aerosol y el tamaño de las gotas producidas por este método es una función de la intensidad acústica y de ciertas propiedades físicas del líquido (presión de vapor, viscosidad y tensión superficial). El diámetro promedio de las gotas del aerosol ( $D$ ) se puede correlacionar con la longitud de onda capilar ( $\lambda_c$ ) de la superficie del líquido de acuerdo con:

$$D = k\lambda_c \quad (\text{ec. 2.1})$$

donde  $k$  es una constante. Usando la ecuación de Kelvin [54], la longitud de onda capilar ( $\lambda_c$ ) se puede escribir como:

$$\lambda_c = \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (\text{ec. 2.2})$$

en la cual  $\sigma$  es la tensión superficial,  $\rho$  la densidad del líquido y  $f$  la frecuencia de excitación ultrasónica. La determinación experimental de la constante  $k$  es tal que el diámetro de las gotas se puede escribir como [16, 54]:

$$D = 0.34 \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \approx \left( \frac{\pi\sigma}{4\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (\text{ec. 2.3})$$

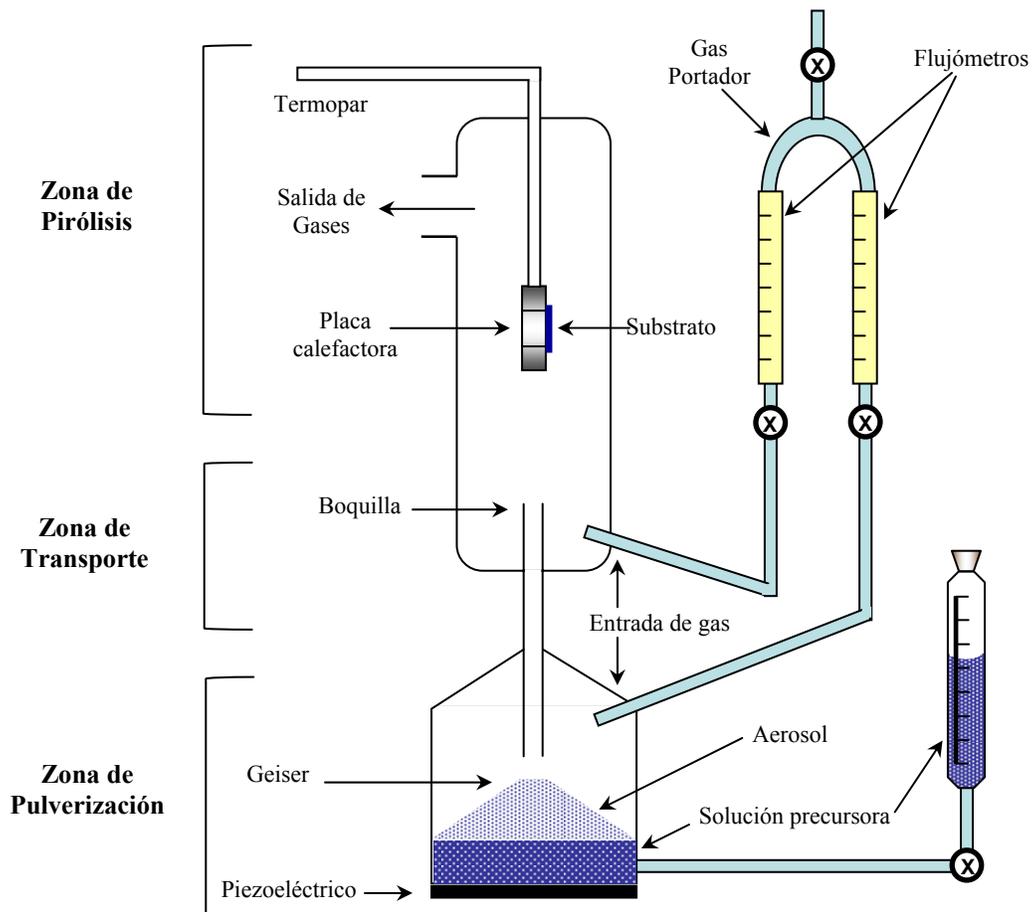
De acuerdo a la ecuación 2.3 se observa que el diámetro promedio de las gotas de aerosol depende de la frecuencia de excitación así como también de la viscosidad y tensión superficial del líquido.

La cantidad de aerosol producido por este método se incrementará en función de la siguiente proporción:

$$r = \frac{P_s}{\sigma\eta} \quad (\text{ec. 2.4})$$

en la cual  $P_s$  representa la presión de saturación del vapor,  $\sigma$  es la tensión superficial, y  $\eta$  es la viscosidad dinámica. Por lo que en teoría es posible predecir la cinética de atomización del líquido si se conocen sus propiedades físicas.

Una vez generado el aerosol, éste es transportado hacia el sustrato a través de conductos de manguera quirúrgica. Para este propósito se introduce en el recipiente con la solución acuosa un flujo de gas, con el objeto de arrastrar el aerosol hacia y a través del tubo de transporte. En general en un sistema de depósito por Rocío Pirolítico Ultrasónico se usa un flujo de aire. En la figura 2.1 se presenta un esquema del sistema de Rocío Pirolítico Ultrasónico típico [54].



**Figura 2.1.** Esquema típico del sistema de Rocío Pirolítico Ultrasónico típico [54].

Se puede observar en la figura anterior que el sistema se encuentra conformado de tres zonas principales:

**Zona de pulverización:** en la que se genera el aerosol de la solución precursora y está constituida por un atomizador ultrasónico en el que se encuentra la solución que se va a

pulverizar, dicho atomizador está fijo sobre un transductor ultrasónico o piezoeléctrico que es excitado con un generador de alta frecuencia.

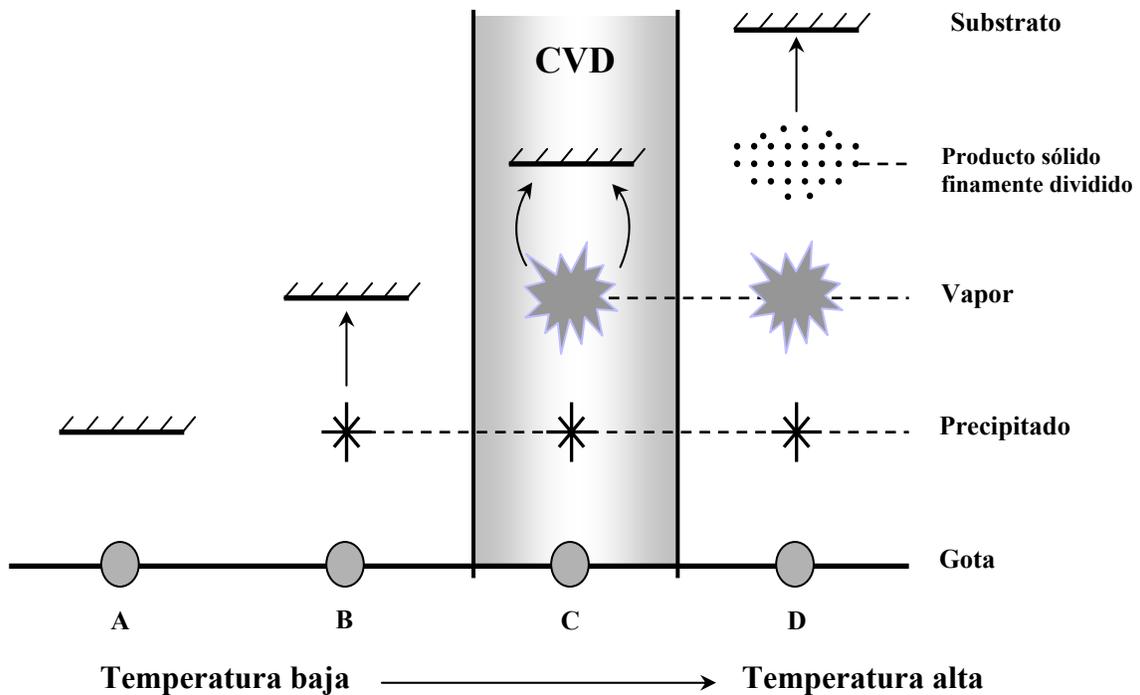
**Zona de transporte:** en esta zona se conduce mediante un gas de arrastre adecuado el aerosol generado en la zona anterior a la zona de pirólisis, mediante una manguera quirúrgica y una boquilla o tubo de vidrio con diámetro suficiente para que el aerosol no se condense en su interior.

**Zona de pirólisis:** es la zona donde ocurre la reacción pirolítica, dicha reacción toma lugar en las cercanías o, en algunos casos, sobre el substrato directamente debido a que éste se mantiene a una temperatura determinada. El sistema de calentamiento del substrato es un parámetro muy importante ya que determina críticamente la homogeneidad de la temperatura de la superficie del mismo. El sistema de calentamiento usualmente empleado es un baño de estaño fundido, la temperatura en el baño es medida con un termopar. Esta zona también cuenta con un sistema de extracción para remover los gases residuales generados durante la reacción.

#### ***2.1.1.1 Mecanismos de depósito por procesos de pirólisis.***

Al entrar en contacto las gotas de aerosol con el substrato caliente, la mayor parte del solvente que traen estas gotas es evaporado y los productos resultantes de la reacción pirolítica son depositados sobre la superficie del substrato. La cinética de esta reacción depende de la naturaleza de los componentes de la solución y de la temperatura superficial del substrato, ya que en este tipo de reacciones se pueden tener descomposiciones sucesivas de los compuestos disueltos en la solución precursora, difusión superficial de los átomos y arreglo estructural de los mismos.

En general, en la técnica de Rocío Pirolítico, se pueden considerar cuatro mecanismos de depósitos que dependen de la temperatura del substrato. Estos mecanismos pueden ser descritos de manera sencilla en la figura 2.2:



**Figura 2.2.** Esquema de los diferentes mecanismos de depósitos por procesos de Rocío Piroclítico al aumentar la temperatura del sustrato [55].

De acuerdo a la figura, los cuatro tipos de depósitos corresponden a:

**Caso A**, en este tipo de depósito como la temperatura del sustrato es baja, entonces las gotas del aerosol llegan a la superficie de dicho en forma líquida. El solvente se evapora lentamente dejando sobre el sustrato un precipitado seco finamente dividido.

**Caso B**, al aumentar la temperatura del sustrato, el solvente se evapora antes de que la gota alcance la superficie. El precipitado cae sobre la superficie y ocurre la descomposición del mismo.

**Caso C**, como la temperatura es lo suficientemente alta, ocurren una secuencia de pasos; en primer lugar se tiene la evaporación del solvente seguida de la sublimación o gasificación del soluto, este gas difunde hacia la superficie del sustrato donde reacciona químicamente

en fase gas-sólido para dar el producto final. Este caso es conocido como Depósito Químico en fase de Vapor (CVD de sus siglas en inglés, Chemical Vapor Deposition).

**Caso D**, al ser la temperatura muy alta, las reacciones químicas tienen lugar antes de que el vapor alcance al sustrato. Por lo tanto, el producto de esta reacción química es un polvo fino que cae sobre el sustrato.

Es posible obtener películas en cada uno de los casos anteriores pero la adherencia al sustrato es muy pobre en los casos *A*, *B* y *D*. La adherencia de las películas podría mejorarse considerablemente mediante tratamientos térmicos adecuados, sin embargo, esto no garantiza que el material resultante tenga buenas propiedades ópticas. Por otra parte, el material obtenido en el caso *C*, presenta una buena adherencia y alta calidad óptica sin la necesidad de aplicar tratamientos térmicos posteriores. Experimentalmente, es deseable obtener películas bajo las condiciones del caso *C*. Por lo tanto, de acuerdo a lo anterior, la técnica de Rocío Piroclítico puede clasificarse entre las técnicas de CVD [54].

Esta técnica ha sido empleada con mucho éxito en la fabricación de películas delgadas de una gran cantidad de materiales que van desde óxidos simples, óxidos mixtos, sulfuros, metales y semiconductores por mencionar algunos. A pesar de ser una técnica muy sencilla posee un gran número de ventajas [53]:

- ✓ Bajo costo, en comparación con otras técnicas que requieren de equipos sofisticados tales como; depósito de capas atómicas (ALD), depósito física de vapor (PVD), Epitaxia de haces moleculares (MBE) por mencionar algunas.
- ✓ De fácil operación.
- ✓ No requiere vacío. Además, opera a temperaturas comprendidas entre 250 a 650 °C obteniéndose películas con buenas características ópticas y eléctricas.
- ✓ Ofrece un camino sencillo en el dopaje de materiales con cualquier elemento y en cualquier proporción, solamente agregando la impureza en la solución precursora.
- ✓ A diferencia de los métodos físicos de depósito de vapor, el rocío pirolítico no requiere blancos de alta pureza ni tampoco limitaciones en el área a cubrir. Esto hace que la técnica sea de gran utilidad en la industria.

En la literatura se encuentra disponible una gran cantidad de reportes de películas preparadas por la técnica de Rocío Pirolítico, las cuales son empleadas en diversas aplicaciones.

## **2.2 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE LAS PELICULAS.**

### ***2.2.1 Difracción de rayos X.***

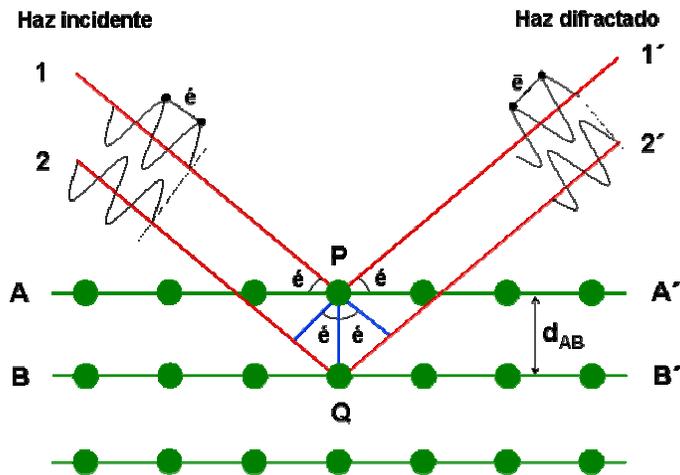
La difracción de rayos X es un método no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales. La técnica consiste en incidir un haz de rayos X sobre el material en estudio. Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y de longitud de onda del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. El fenómeno de difracción de estos rayos ocurre si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg la cual relaciona la longitud de onda del haz de rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado tal como se muestra en la figura 2.3. En este caso se dice que la interferencia es constructiva y se expresa con la siguiente relación matemática:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (\text{ec. 2.5})$$

donde:

- $n$  = orden de difracción,
- $\lambda$  = longitud de onda del haz de rayos X,
- $d$  = distancia entre los planos de la red cristalina,
- $\theta$  = ángulo entre el haz incidente y los planos de dispersión.

Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad [56].



**Figura 2.3.** Fenómeno de difracción de rayos X. Ley de Bragg.

Existen diferentes métodos de difracción de rayos X que se han empleado a lo largo de la historia tales como: método de Laue, método del cristal rotatorio y método de difracción por polvos. En el caso de películas delgadas se emplea generalmente la condición de ángulo rasante.

La técnica de difracción de rayos X ha llegado a ser un método indispensable en la investigación, con esta técnica es posible determinar la estructura cristalina de los materiales y obtener información con respecto a los cambios de fases en los materiales.

### **2.2.2 Microscopía electrónica de barrido.**

La microscopía electrónica de barrido es una técnica instrumental que encuentra gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. Esta técnica permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como en presión variable. La técnica consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

En la figura 2.4 se muestran las diferentes respuestas que da un material al ser estimulado con un haz de electrones. Estas respuestas dan origen a una gran cantidad de técnicas que son empleadas en la caracterización de materiales [56].

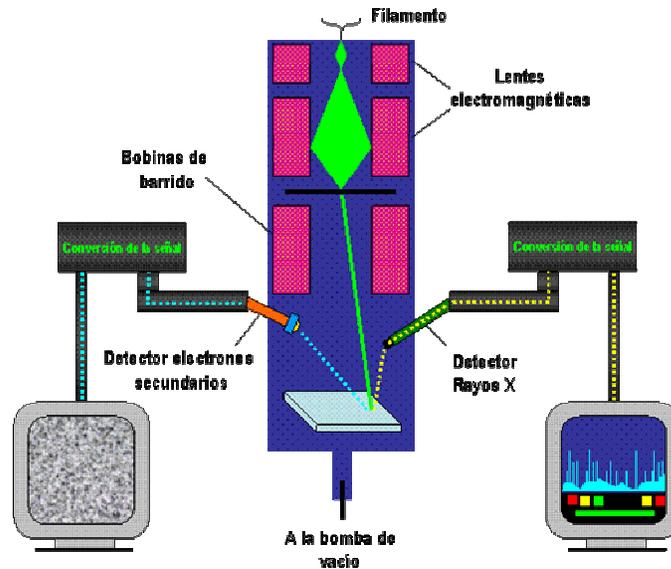


Figura 2.4. Interacción del haz de electrones con la muestra.

La parte fundamental de esta técnica es la columna de electrones del microscopio electrónico de barrido, dicha columna está constituida en su interior por los siguientes elementos:

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.

La figura 2.5 muestra un esquema de las principales componentes del microscopio electrónico de barrido.



**Figura 2.5.** Diagrama que muestra las principales componentes de un microscopio electrónico de barrido.

El propósito del cañón de electrones es proporcionar una corriente estable y de gran magnitud en un fino haz de electrones. Se han utilizado diferentes tipos de cañones en los microscopios electrónicos de barrido. Estos cañones varían en la cantidad de corriente que ellos pueden producir, en el tamaño de la fuente de electrones, la estabilidad de la corriente emitida y su tiempo de vida.

El filamento más comúnmente empleado en el cañón de electrones es el tungsteno o wolframio, el cual es de emisión termoiónica. Sin embargo existen otros filamentos como el hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ) y los filamentos de emisión de campo

La emisión termoiónica de electrones en el filamento de tungsteno ocurre cuando se suministra una cantidad de calor suficiente al emisor de tal manera que los electrones pueden rebasar la barrera de energía impuesta por la función trabajo del material y poder escapar de su superficie. Así, los electrones emitidos termoiónicamente son acelerados hacia el ánodo formando un fino haz de electrones de alta energía el cual es dirigido a través de un orificio circular hacia la columna del microscopio. Este haz se dispersa a su entrada en la columna y las lentes electromagnéticas o lentes condensadoras son las encargadas de reducir su diámetro de las 5-50  $\mu\text{m}$  que tiene en el punto de cruce a los 2- 20 nm que se utilizan en la sonda que barre la muestra [57].

El sistema de barrido, alojado en la lente objetivo, hace moverse el haz un número determinado de líneas a lo largo de la superficie barrida, repitiéndose el proceso indefinidamente.

De acuerdo a la figura 2.4, la interacción del haz de electrones con la muestra genera diferentes respuestas. De estas respuestas, la señal correspondiente a los electrones secundarios es la que se emplea para obtener la imagen de la muestra, ya que nos proporciona una imagen real de la superficie que estemos estudiando. Los electrones secundarios son aquellos que emergen de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV.

La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía casi igual a la del haz incidente (20 KeV). Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que emergen del material después de diferentes interacciones. La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z (número atómico) se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor Z, esta es la aplicación principal de la señal de retrodispersados [58].

El microscopio electrónico de barrido nos permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, suministrando información morfológica tal como: textura, tamaño y forma de los granos constituyentes del material analizado.

Entre las principales ventajas de ésta técnica tenemos; la alta resolución ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

Generalmente el microscopio electrónico de barrido esta equipado con los siguientes detectores: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución, el detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie, y un detector de energía dispersiva que permite

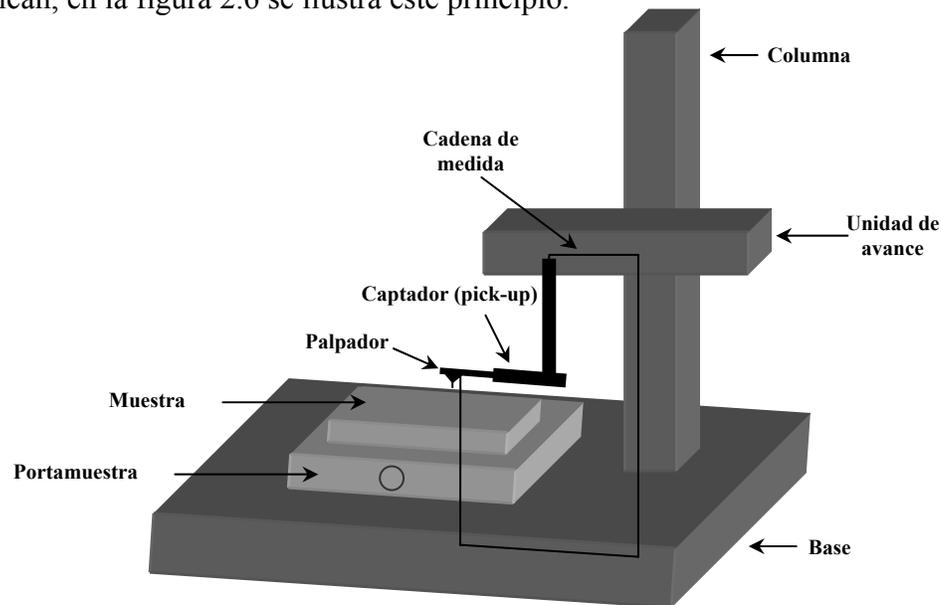
colectar los rayos X característicos generados en la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en la muestra [58].

### 2.2.3 Perfilometría.

Las superficies de los materiales son muy complejas, en ellas la composición química es en general diferente de la composición dentro del material. El ordenamiento atómico también es muy distinto en las superficies y es mucho más complicado de describir, aún las superficies consideradas como “muy lisas” al ser analizadas con un microscopio muestran una compleja diversidad de particularidades geométricas.

La cuantificación de la rugosidad es uno de los problemas que aborda la ciencia de superficies debido a que tanto en aplicaciones industriales como en la vida cotidiana el grado de rugosidad es importante, en ocasiones es deseable tener alta rugosidad y en otras ocasiones esta condición es indeseable [59].

El método más usado para cuantificar la rugosidad se basa en el registro de perfiles de alturas mediante un rugosímetro o perfilómetro. El principio de operación de este equipo es simple: una fina punta en contacto con la superficie a analizar realiza un barrido controlado en línea recta y las variaciones de alturas se convierten en señales eléctricas que se registran o grafican, en la figura 2.6 se ilustra este principio.

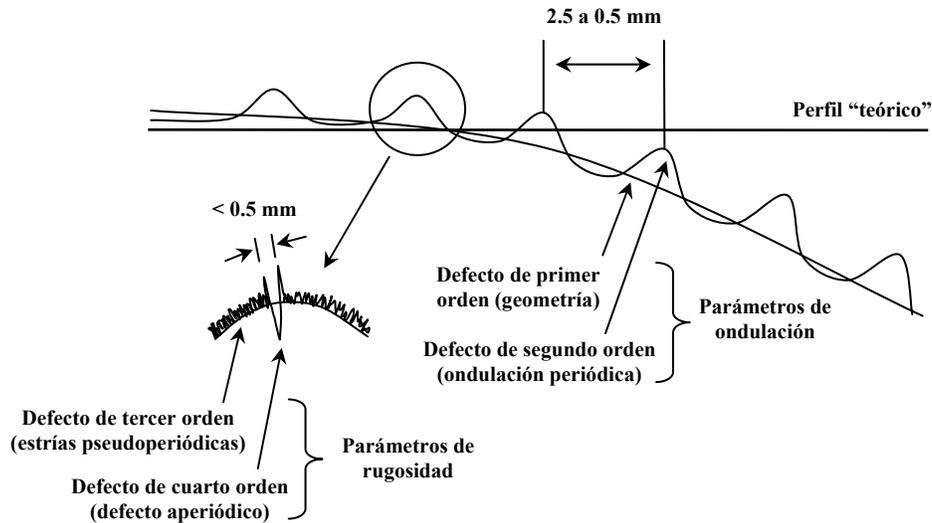


**Figura 2.6.** Principio de operación y principales componentes de un perfilómetro.

En la unidad de avance, la cual es controlada mediante una computadora, se encuentra la punta móvil (diamante) que se pone en contacto con la muestra, dicha punta baja lentamente hasta la superficie de la muestra y el porta-muestra se desplaza lentamente de forma que la punta recorre la superficie de interés aplicando sobre ella una fuerza constante (la longitud de barrido puede variarse en función de las características de la muestra). El movimiento vertical de la punta es medido eléctricamente y transformado a un formato digital [60].

La forma y el radio de la punta es un parámetro muy importante en este tipo de equipos, ya que ésta influye de forma importante en la resolución lateral de las mediciones. Típicamente se utilizan puntas con radios de algunos micrómetros ( $\approx 2\mu\text{m}$ ). El perfilómetro permite longitudes de muestreo de hasta algunos centímetros con resolución micrométrica. En general los parámetros utilizados para cuantificar la rugosidad pueden interpretarse como parámetros propios de la distribución estadística de alturas del perfil o superficie bajo el análisis. Antes de discutir los parámetros de rugosidad es conveniente distinguir entre la rugosidad propiamente dicha y otros componentes de la textura o morfología tales como la ondulación, la curvatura y la inclinación.

En la figura 2.7 puede observarse que una superficie puede poseer ondulación periódica o aperiódica, estos componentes deben eliminarse o extraerse antes de cuantificar la rugosidad. La figura ilustra los cuatro órdenes de defectos que distinguen algunos autores. La desviación del perfil respecto a la forma esperada se considera un defecto de primer orden. La ondulación periódica a nivel macroscópico se considera defecto de segundo orden mientras que las estrías pseudoperiódicas pertenecen al tercer orden. En cuarto orden se tienen los defectos aperiódicos.



**Figura 2.7.** Los cuatro primeros órdenes de defectos topográficos en una superficie con curvatura y ondulación.

Los parámetros de rugosidad más usados son: la rugosidad promedio ( $R_a$ ) y la rugosidad cuadrática media ( $R_{rms}$ ).  $R_a$  es el promedio aritmético de los valores absolutos de las alturas  $y(x)$  medidas a partir de la línea central, figura 2.8. Matemáticamente  $R_a$  se define como:

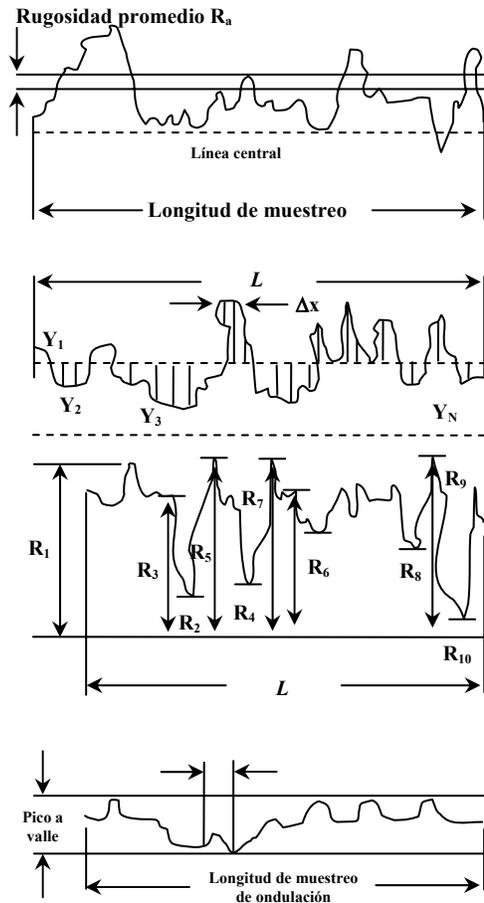
$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L y_x dx \quad (\text{ec. 2.6})$$

en donde L es la longitud de muestreo.

A su vez  $R_{rms}$  se define como:

$$R_{rms} = \sqrt{\left(\frac{1}{L}\right) \int_0^L [y_{(x)}]^2 dx} \quad (\text{ec. 2.7})$$

$R_{rms}$  representa el promedio de las desviaciones cuadráticas respecto a la altura media, es decir, la desviación estándar de la distribución estadística de las alturas que a su vez es la raíz cuadrática de la varianza.



**Figura 2.8.** Asignación de algunos parámetros de rugosidad.

La perfilometría es una técnica con la cual es posible medir espesores de capas delgadas, alturas de cráteres, y cualquier otra característica o detalle topográfico de interés en la superficie. Además permite determinar la rugosidad, parámetro muy importante en la industria ya que permite conocer el acabado de una superficie dada [60].

#### ***2.2.4 Espectroscopía por dispersión de energía.***

El análisis químico en el microscopio electrónico de barrido se realiza midiendo la energía y la distribución de intensidades de la señal de rayos X característicos generados por el haz de electrones a partir de una pequeña área de la superficie de la muestra. Por este motivo, esta técnica también recibe el nombre de Microanálisis. El propósito del microanálisis es llevar a cabo un análisis químico de un volumen muy pequeño del material, del orden de  $1 \mu^3$ .

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, los electrones interactúan con las capas atómicas internas de cada uno de los elementos químicos presentes en el material, removiendo electrones de estas capas y creando a su vez vacancias, entonces se dice que el átomo está excitado y así se mantiene un tiempo determinado. Posteriormente, el átomo regresa a su estado fundamental permitiendo transiciones electrónicas de las capas externas a las vacancias creadas en las capas internas del átomo.

Las energías de los electrones en las capas atómicas están perfectamente definidas con valores característicos de la especie de átomos. La diferencia de energía de la transición es, por lo tanto, un valor característico debido a que dos electrones en un átomo no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos y por lo tanto tampoco la misma energía. Entonces, cada electrón tiene un único conjunto de números cuánticos que lo describe, lo cual da como resultado que los electrones atómicos sean acomodados en capas (K, L, M... etc), las cuales a su vez están divididas en subcapas ( $L_I$ ,  $L_{II}$ ,  $L_{III}$ ...etc.). Cada una de las energías de los fotones de rayos X emitidos, está definida por un símbolo que identifica la transición de la cual proviene [61].

La adquisición de un espectro de rayos X consiste en recoger durante un determinado tiempo, los fotones de rayos X que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía.

Como puede verse en la figura 2.9, un espectro de dispersión de energías se presenta usualmente como un histograma en donde el eje horizontal son unidades de energía, en kiloelectronvoltios (KeV), y el eje vertical número de cuentas o intensidad que se va autoajustando a medida que crece el número de cuentas de la energía del pico más alto. Por último, una vez adquirido el espectro, con la ayuda de patrones y mediante el software adecuado se puede realizar de forma automática el análisis cualitativo, es decir, la identificación de picos y el análisis cuantitativo o cálculo de la concentración de los diferentes elementos.

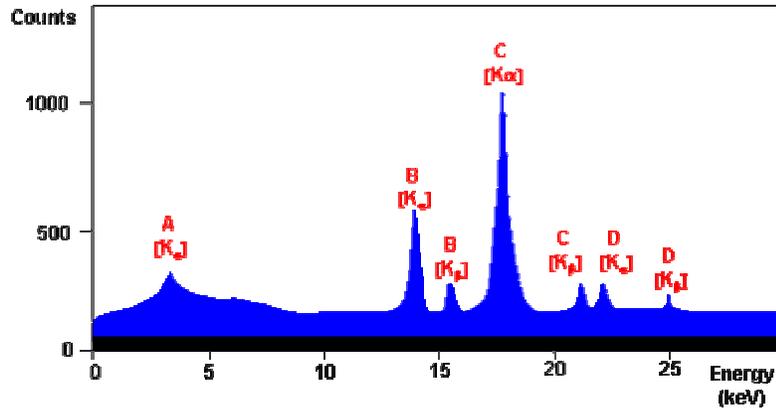


Figura 2.9. Espectro por dispersión de energía

La preparación de muestras es, en general, sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir son ausencia de líquidos (la muestra tiene que estar seca) y que la muestra además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se le recubre de una capa de algún material conductor tal como el oro o carbón. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare las características superficiales de interés [61].

## 2.3 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LAS PELÍCULAS.

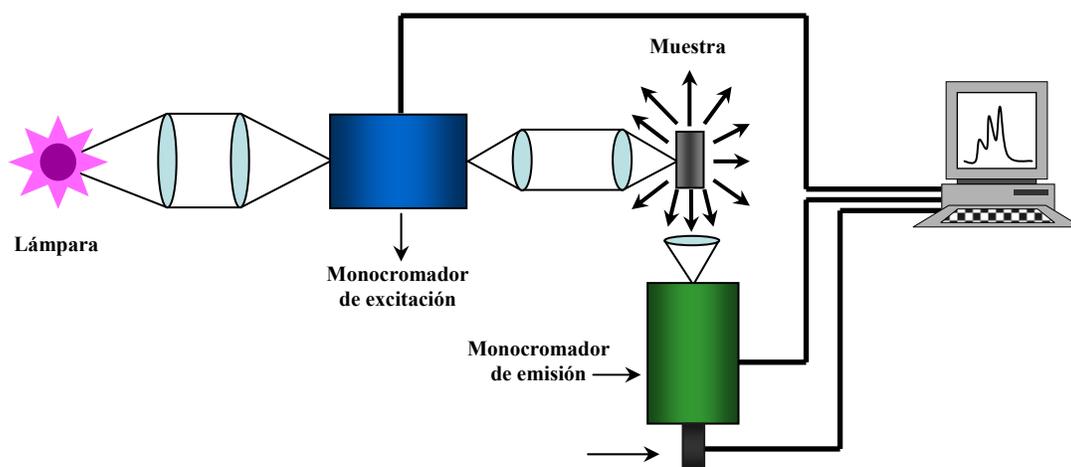
### *2.3.1 Espectroscopía fotoluminiscente.*

La fotoluminiscencia (FL) es la emisión espontánea de luz de un material bajo excitación óptica. La espectroscopia fotoluminiscente es una técnica no destructiva que permite obtener información de los niveles electrónicos de los materiales. Esta técnica consiste básicamente en hacer incidir un haz de luz de determinada longitud de onda, generalmente radiación ultravioleta, sobre una muestra, la radiación absorbida por el material causa que los electrones dentro del material pasen de su estado fundamental a estados excitados permitidos (transiciones electrónicas). Cuando estos electrones regresan a sus estados fundamentales, la energía liberada puede ser emitida en forma de luz (proceso radiativo) o

disiparse a través de vibraciones fonónicas (proceso no radiativo). La energía de la luz emitida está relacionada con la diferencia entre los niveles de energía implicados en la transición electrónica y la cantidad de luz está asociada directamente a la relación entre la cantidad de procesos radiativos y no radiativos generados al retornar al estado fundamental [62].

En esta técnica no es necesario mantener un control ambiental estricto de presión o temperatura, la técnica es de no contacto debido a que la muestra es foto estimulada. Se pueden analizar materiales con alta resistividad sin ninguna dificultad. Sin embargo, la principal limitación de esta técnica es su dependencia con los procesos radiativos, aquellos materiales en los que predominan los procesos no radiativos son difíciles de analizar por esta técnica [28, 62].

Generalmente los espectros de fotoluminiscencia son obtenidos en equipos comerciales llamados espectrofluorímetros, sus principales componentes se muestran en la figura a continuación:



**Figura 2.10.** Esquema de los principales componentes de un espectrofluorímetro. La excitación también puede ser provocada colocando un láser en el lugar de una lámpara [28].

El espectrofluorímetro consiste en una fuente de excitación que puede ser una lámpara o un láser seguido por unas lentes que dirigen la luz hasta el monocromador de excitación con el fin de seleccionar la longitud onda de excitación adecuada que va incidir sobre la muestra. La luz emitida es dirigida hacia el monocromador de emisión mediante el empleo de una lente óptica, y, luego pasa al detector. La señal en el detector es procesada electrónicamente

y enviada a la pantalla de la computadora, la cual muestra una gráfica bidimensional en cuyo eje vertical se tiene la intensidad relativa de la luz emitida y en el eje horizontal se despliega la longitud de onda de la radiación emitida [28]. Con esta técnica se pueden registrar dos tipos de espectros: excitación y emisión.

✓ ***Espectro de excitación:***

Este espectro se obtiene fijando la longitud de onda de emisión en el monocromador de emisión y luego se hace un barrido en una amplia zona espectral para determinar la longitud de onda óptima para excitar el material.

✓ ***Espectro de emisión:***

En este caso se fija la longitud de onda en el monocromador de excitación y luego se hace un barrido espectral para observar las diferentes longitudes de onda de emisión. El espectro de emisión proporciona información en la distribución espectral de la luz emitida por la muestra, lo cual permite determinar el tipo de transiciones radiativas presentes en el material.

Por ser una técnica selectiva y extremadamente sensible en la determinación de los niveles electrónicos de los materiales, la espectroscopia fotoluminiscente es muy empleada en la identificación tanto cualitativa como cuantitativa de impurezas presentes en materiales. Los espectros de emisión también son utilizados para medir el grado de desorden en una aleación, la determinación de la banda prohibida, en la detección de defectos estructurales y también aportan información referente a los mecanismos de recombinación.

### ***2.3.2 Espectroscopía cátodoluminiscente.***

La cátodoluminiscencia es un fenómeno óptico y eléctrico provocado al incidir un haz de electrones sobre un material luminiscente lo que trae como consecuencia la emisión de luz por parte de dicho material [63].

Al incidir un haz de electrones sobre un material una gran parte de ellos penetran dentro del material y los otros son expulsados de la superficie como electrones retrodispersados

debido a la dispersión elástica causada por el arreglo de los iones en la superficie del material. Los electrones que penetran van perdiendo su energía durante su trayectoria a través del material debido a las colisiones elásticas e inelásticas con los iones de la red generando rayos X, electrones Auger, electrones secundarios, fonones y pares de electrón-hueco. Cuando un electrón y un hueco se recombinan radiativamente se emite un fotón. La probabilidad de que un fotón sea emitido va a depender de la naturaleza del material, de su pureza y de los defectos que posea su estructura cristalina.

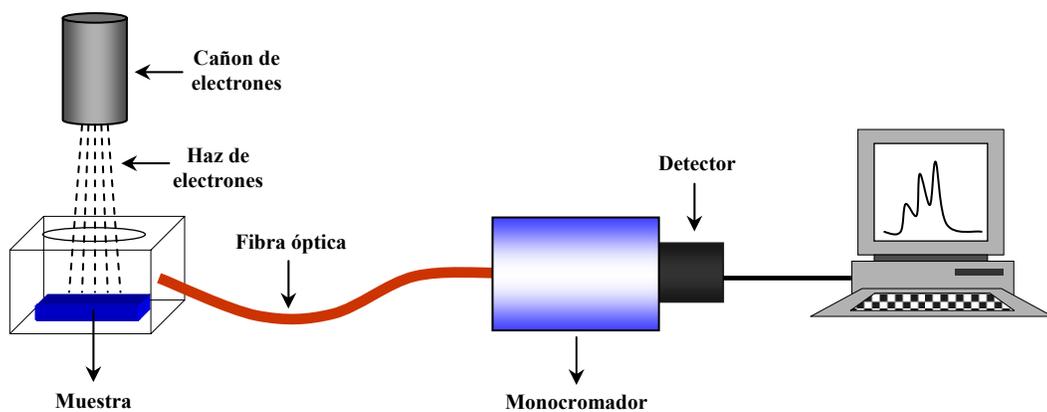
En lo mencionado anteriormente se asume que los electrones del haz incidente siempre alcanzan y penetran el material, sin embargo, esto es cierto sólo para materiales conductores. En los materiales poco conductores, al incidir el haz, éstos instantáneamente se cargan negativamente y, por lo tanto, los electrones del haz interactúan con el campo negativo generado por el material y por ende no pueden penetrar al interior de este. Para solucionar este inconveniente, este tipo de materiales es recubierto con una capa de una sustancia llamada “superficie de recombinación” (SR).

Cuando el haz de electrones penetra a través de la capa SR de estos materiales que han sido recubiertos, se producen más pares de electrón-hueco debido a que el volumen de penetración es mayor, resultando una luminiscencia mucho más intensa debido a la recombinación de estos pares. La profundidad de penetración del haz incidente depende de la energía de los electrones la cual es determinada por el potencial del ánodo.

En la cátodoluminiscencia, la luminiscencia de los iones activadores excitados en los materiales es generada simultáneamente tanto directamente por el haz de electrones como indirectamente a través de la recombinación de los portadores móviles. A diferencia de la fotoluminiscencia en la cual los activadores pueden ser excitados de tres maneras; excitación directa por absorción de la radiación, por transferencia de carga de la red huésped al ion, o por excitación indirecta debido a la recombinación radiativa de los pares de electrón-hueco de la red cuya liberación de energía excita al ion activador. Además, la fotoluminiscencia permite excitar de forma selectiva a los activadores debido a que se puede seleccionar la longitud de onda excitante [64].

La cátodoluminiscencia de un material puede obtenerse dentro de un microscopio electrónico. Sin embargo, en el mercado se venden accesorios adecuados que permiten medir esta propiedad de los materiales.

Un arreglo básico consiste en: un cañón de electrones, una fibra óptica para transportar la luz emitida por la muestra hasta el monocromador y un detector. En la figura 2.11 se presenta un esquema típico. El funcionamiento de este tipo de arreglos consiste en hacer incidir un haz de electrones, provenientes del cañón, sobre la muestra; la luz emitida es colectada mediante una fibra óptica hasta un monocromador y luego pasa al detector. Posteriormente la información recibida es procesada por una computadora y se presenta un gráfico bidimensional de intensidad relativa de la emisión en función de la longitud de onda de la radiación emitida.



**Figura 2.11.** Esquema de los principales componentes de un arreglo para medir catodoluminiscencia.

## **DESCRIPCION EXPERIMENTAL**

### **3.1 REACTIVOS Y SUBSTRATO**

#### ***3.1.1 Reactivos y solvente.***

Como material precursor del óxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ) se empleó oxiclórico de hafnio octahidratado ( $\text{HfCl}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) de la marca Alfa Aesar con un grado de pureza del 98 %. El material precursor del  $\text{Sm}^{+3}$  fue la sal tricloruro de samario hexahidratado ( $\text{SmCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) de la marca ALDRICH Co. y con un grado de pureza del 98 %. Estos reactivos se usaron tal y como los entrega el proveedor.

Para la preparación de las todas las soluciones se usó agua desionizada (18 M $\Omega$ ) como solvente.

#### ***3.1.2 Substrato.***

En todos los casos se empleó como substrato Vidrio Corning 7059. El vidrio fue cortado en pequeños trozos de aproximadamente 1 x 1.5 cm<sup>2</sup>.

#### ***Limpieza del substrato.***

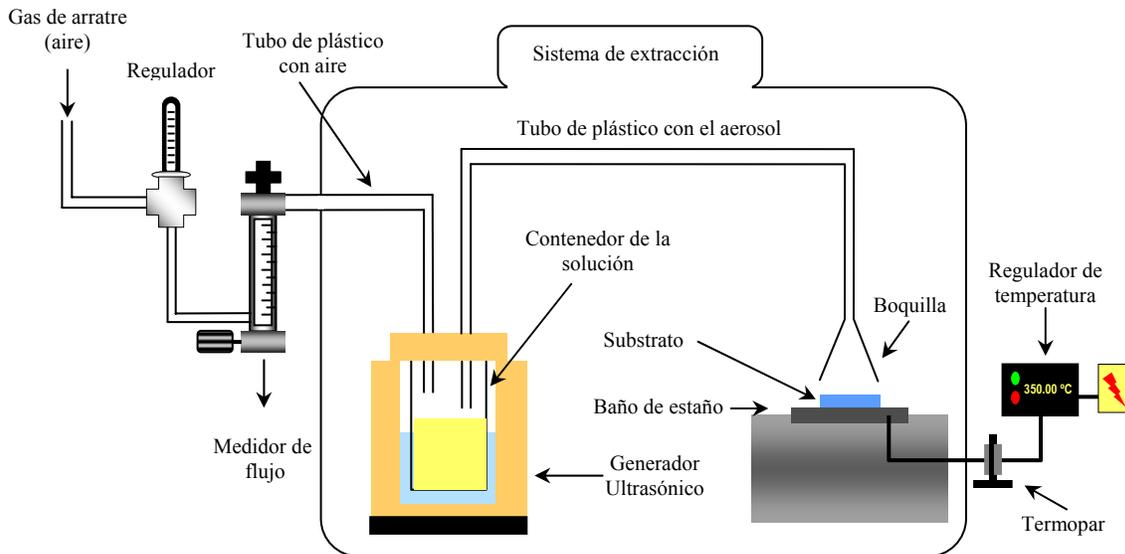
Antes de realizar el depósito de las películas sobre los substratos se procedió a limpiar exhaustivamente a cada uno de ellos. Esto es con la finalidad de remover todo tipo de contaminación; de tipo iónico, metálica y orgánica y de esta manera evitar la contaminación de la película por impurezas superficiales del material las cuales pueden traer como consecuencia una mala calidad en las propiedades ópticas de la película depositada. La rutina empleada para la limpieza del substrato de vidrio es la siguiente:

- i) Lavar cada uno de los substratos con una solución de Extrán al 20 %.
- ii) Enjuagar los substrato con agua desionizada hasta que ya no tengan Extrán y agitar por 5 min en el ultrasonido.
- iii) Lavar los substratos con acetona.
- iv) Enjuagar con agua desionizada y agitar por 5 min en el ultrasonido.

- v) Lavar los substratos con metanol.
- vi) Enjuagar con agua desionizada y agitar por 5 min en el ultrasonido.

### **3.2 SISTEMA DE ROCÍO PIROLÍTICO UTILIZADO PARA EL DEPOSITO DE PELICULAS DELGADAS DE $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$**

Las películas fueron preparadas mediante la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU) descrita en el capítulo anterior. En la figura 3.1 se muestra un diagrama del equipo de rocío pirolítico empleado para el depósito de las películas en este trabajo:



**Figura 3.1.** Esquema del sistema de Rocío Pirolítico Ultrasónico empleado.

Este sistema consiste básicamente de las siguientes partes:

- i) tanque de aire comprimido cuya función principal es servir como gas de arrastre;
- ii) medidores de flujo, los cuales controlan el flujo del gas de arrastre;
- iii) generador del ultrasonido comercial, opera a 780 kHz;
- iv) recipiente contenedor de la solución precursora;
- v) tubo de plástico, en el cual se transporta el aerosol desde el contenedor de la solución precursora hasta el sustrato;
- vi) baño de estaño fundido en el cual se coloca el sustrato donde se realiza el depósito;

- vii) un termopar que mide constantemente la temperatura del baño de estaño y un regulador de temperatura;
- viii) un sistema de extracción de gases residuales, en este trabajo el sistema de reacción se ubicó dentro de una campana de extracción.

### ***3.2.1 Parámetros experimentales empleados en el depósito de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .***

Concentración de las soluciones precursoras: se prepararon varias soluciones con concentraciones de 0.07 M de oxiclорuro de hafnio octahidratado ( $\text{HfCl}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) como solución precursora para la formación del óxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ) durante el proceso de pirólisis. La impurificación con samario se realizó disolviendo la sal de tricloruro de samario hexahidratado ( $\text{SmCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en las soluciones de  $\text{HfCl}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Las cantidades disueltas fueron: 1, 3, 5, 10 y 20 a/o (por ciento atómico) de  $\text{Sm}^{+3}$  en relación con el contenido de Hf en la solución precursora.

Temperaturas de depósito: la temperatura de depósito se varió desde 300 a 600 °C, en intervalos de 50 °C.

Tiempo de depósito: en todos los casos el tiempo de depósito fue de 5 minutos, con este tiempo se garantiza la preparación de películas con espesores similares. La tasa de depósito fue de 2  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

Gas de arrastre: se utilizó como gas de arrastre aire seco con un gasto del orden de 8 litros por minuto (lpm). Con este gasto se asegura que el aerosol alcance el sustrato de manera efectiva.

### ***3.2.2 Procedimiento experimental.***

El procedimiento experimental empleado en el depósito de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  por la técnica de rocío pirólítico ultrasónico fue el siguiente:

- i) Colocar la solución precursora del óxido con la impureza en el recipiente contenedor de la solución y ajustar el conjunto de mangueras.
- ii) Seleccionar la temperatura del sustrato en el controlador de temperatura.
- iii) Cuando la temperatura del baño de estaño fundido haya alcanzado la temperatura esperada se coloca el sustrato sobre el baño.
- iv) Encender el generador de frecuencia ultrasónica. Los generadores comerciales operan a 800 kHz.
- v) Permitir el paso del gas de arrastre al recipiente contenedor de la solución precursora y ajustar el flujo del mismo al valor deseado.
- vi) Cuando se observa la formación del aerosol dentro del tubo de vidrio se coloca la boquilla del tubo sobre el sustrato y se inicia el conteo del tiempo de depósito. Es necesario mover la boquilla constantemente durante el tiempo de depósito con el fin de obtener una película más uniforme sobre el sustrato.
- vii) Pasado el tiempo de depósito se procede a suspender el flujo de gas de arrastre.
- viii) Se apaga el generador de frecuencia ultrasónica.
- ix) Se retira la muestra del baño de estaño.

### **3.3 INFRAESTRUCTURA EMPLEADA EN LA CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS DELGADAS DE HfO<sub>2</sub>:Sm<sup>+3</sup>.**

#### **Rugosidad:**

El espesor y la rugosidad de las películas fueron determinados en un perfilómetro marca Veeco modelo Dektak 3, el cual tiene una resolución vertical de 10 Å y una longitud de barrido mínima de 50 µm.

#### **Difracción de rayos X:**

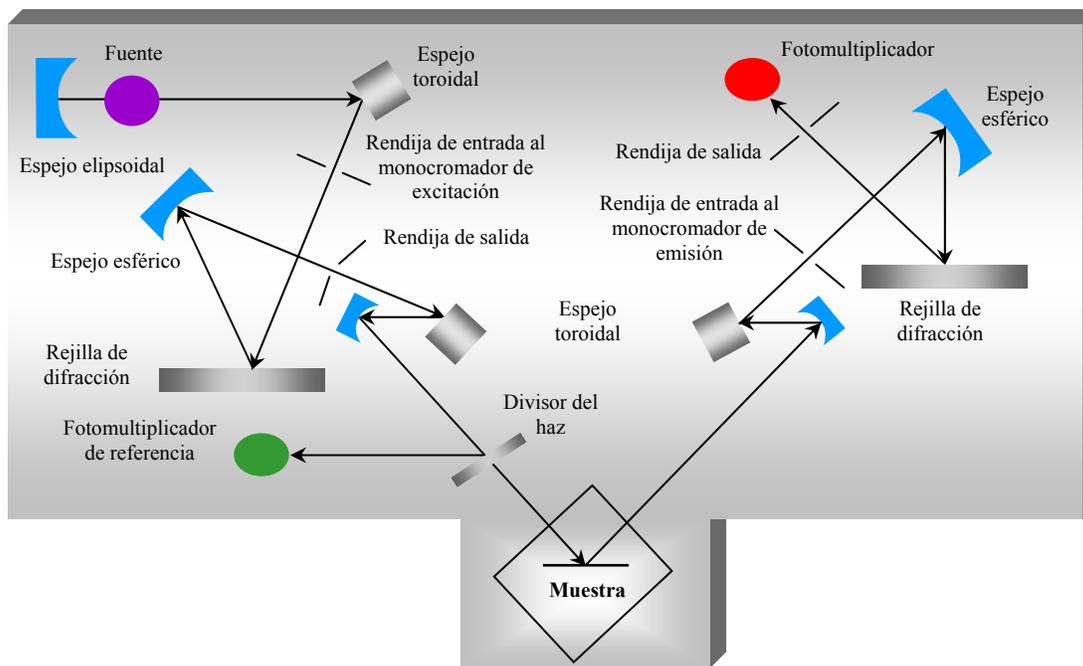
La estructura cristalina de las películas fue determinada por difracción de rayos X empleando un difractómetro D-5000 de la marca Siemens y usando la línea K $\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1.5406$  Å).

#### **Microscopia electrónica de Barrido:**

La morfología y composición química de las películas se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido marca Cambridge-Leica modelo Stereo-Scan 440. Este microscopio cuenta con un detector de Si-Li (marca Oxford modelo Pentafet) para realizar análisis de composición química mediante espectroscopia por dispersión de energía.

#### **Espectroscopia fotoluminiscente:**

Los espectros de fotoluminiscencia fueron obtenidos en un espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS50B, el cual consta de una fuente de excitación o lámpara de xenón de emisión continua de 150 watts. En la figura 3.2 se muestra en diagrama del espectrofluorímetro empleado.



**Figura 3.2.** Diagrama del espectrofluorímetro empleado para la caracterización de la fotoluminiscencia.

El funcionamiento del equipo es de la siguiente manera: se produce un pulso intenso de radiación, éste es focalizado por un espejo elipsoidal y reflejado por el espejo toroidal hacia la rendija de entrada del monocromador. El monocromador consiste en una rendija de entrada, una rejilla de difracción, un espejo esférico y una rendija de salida. De la rendija de salida emerge un haz de luz cuya longitud de onda es determinada por la orientación de la rejilla de difracción y a su vez es controlada por un motor de paso, la mayor parte de dicho haz es transmitido a la muestra a través de un espejo toroidal y una pequeña parte del mismo es reflejado mediante un divisor de haz hacia el fotomultiplicador de referencia. La corrección de la respuesta en el fotomultiplicador de referencia se realiza mediante el empleo de una curva de rodamina almacenada dentro del instrumento.

La energía emitida por la muestra es focalizada por el espejo toroidal hacia la rendija del monocromador de emisión, el cual está constituido por una rendija de entrada, un espejo esférico, una rejilla de difracción y la rendija de salida. El haz que emerge de este monocromador es dirigido hacia el fotomultiplicador en donde se colecta toda la información que sale de la muestra. Posteriormente la señal es procesada electrónicamente

por el espectrofluorímetro y enviada a un software adecuado que muestra una gráfica bidimensional en cuyo eje vertical se representa la intensidad relativa de la luz emitida en función de la longitud de onda de la radiación.

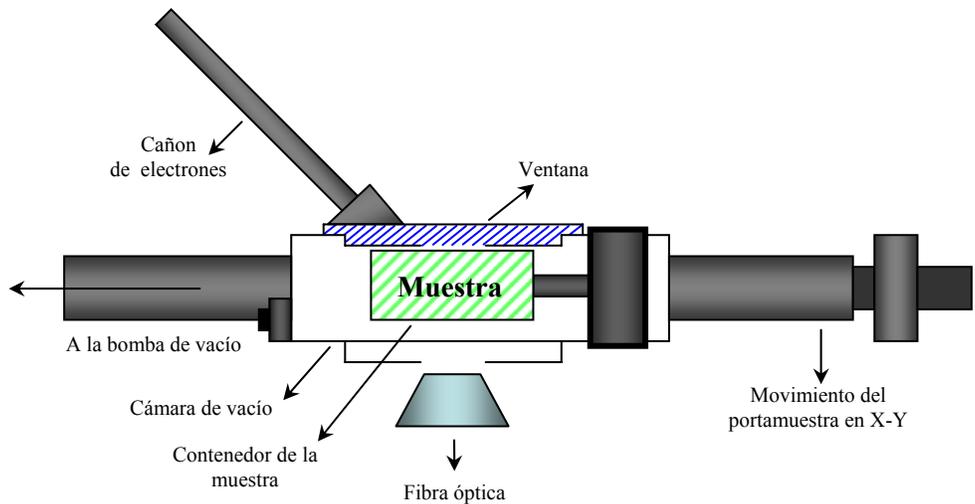
Con esta técnica se obtuvieron dos tipos de espectros: excitación y emisión. Para obtener el espectro de excitación se fija la longitud de onda en el monocromador de emisión y se hace un barrido espectral para determinar cual es la longitud de onda óptima que excita a la muestra de acuerdo con la longitud de onda fijada en el monocromador de emisión. En este trabajo la longitud de onda del monocromador de emisión se fijó en 610 nm y se obtuvo que la longitud de onda que excita a esta banda está localizada a 270 nm. El espectro de emisión se obtuvo fijando la longitud de onda en el monocromador de excitación en 270 nm y realizando un barrido en un amplio intervalo de longitudes de onda para determinar la respuesta espectral de la emisión.

### **Espectroscopia cátodoluminiscente:**

Los espectros cátodoluminiscentes se obtuvieron colocando las muestras en una cámara metálica de vacío a una presión de  $10^{-3}$  Torr y sometiendo dichas muestras a la acción de un haz de electrones provenientes de un cañón de cátodo frío LUMINOSCOPE modelo ELM-2 MCA, RELION Co. El haz de electrones fue reflectado a un ángulo de  $90^\circ$  con la finalidad de incidir en forma perpendicular a la superficie de la película. El voltaje de aceleración de los electrones varía desde 4 a 14 kV, la corriente utilizada fue de 0.05 mA y el diámetro del área irradiada fue de 3 mm aproximadamente. En la figura 3.3 se muestra un arreglo esquemático de los principales componentes de la cámara de vacío donde se realiza la cátodoluminiscencia.

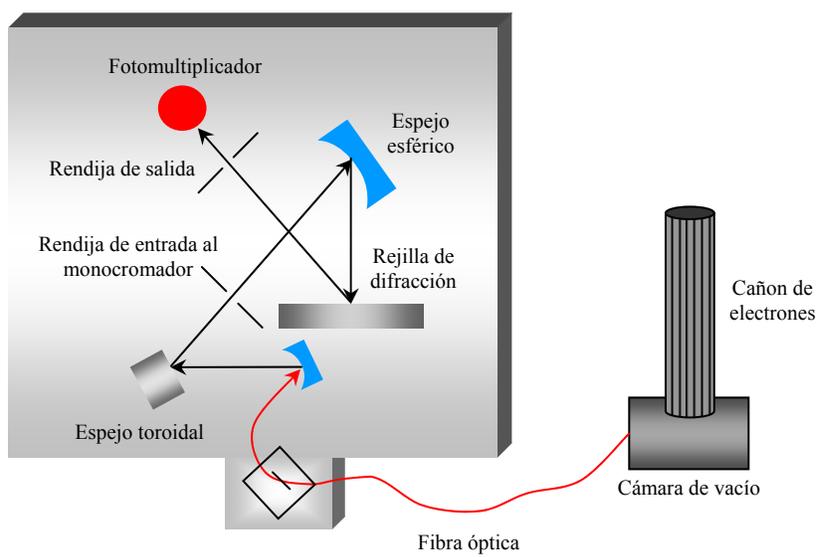
La cámara de vacío está constituida principalmente por:

- i) un cañón de electrones;
- ii) una cámara de vacío en la cual se encuentra el contenedor de la muestra;
- iii) platina de desplazamiento del portamuestra en X-Y;
- iv) una fibra óptica.



**Figura 3.3.** Esquema de la vista transversal de los componentes básicos de la cámara de vacío.

El haz de luz emitida es colectado mediante una fibra óptica y luego enviado a un espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS50B el cual procesa la información recibida y presenta un gráfico bidimensional de intensidad relativa de emisión cátodoluminiscente en función de la longitud de onda de la radiación emitida. En la figura 3.4 se muestra un diagrama del arreglo de la cámara de vacío de cátodoluminiscencia acoplada al espectrofluorímetro:



**Figura 3.4.** Diagrama del arreglo de la cámara de vacío de cátodoluminiscencia acoplada al espectrofluorímetro.

## **RESULTADOS Y DISCUSION**

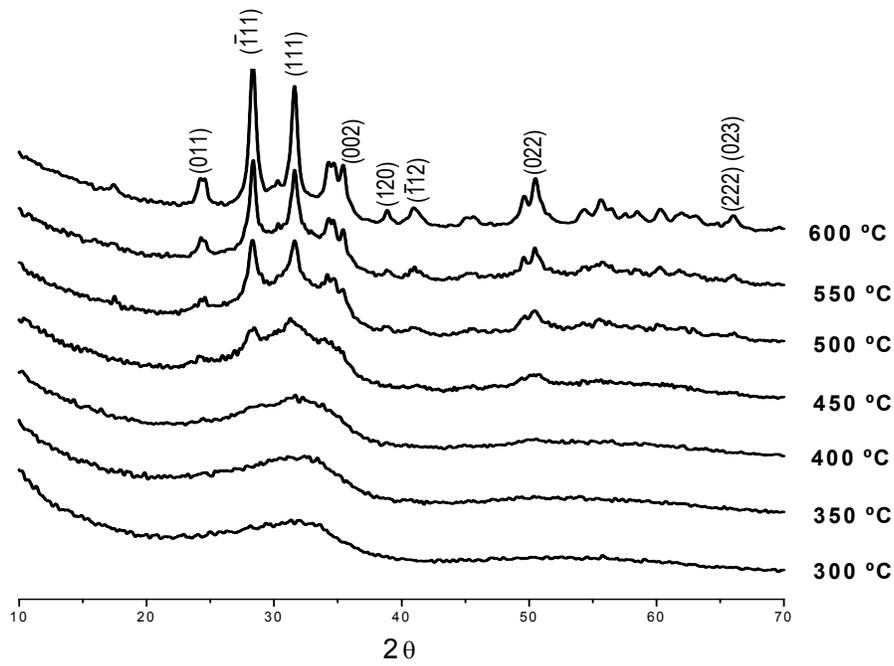
### **4.1 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE LAS PELICULAS DE HfO<sub>2</sub>:Sm<sup>+3</sup>.**

Las películas de HfO<sub>2</sub>:Sm<sup>+3</sup> preparadas por la técnica de Roció Piroclítico Ultrasónico (RPU) fueron caracterizadas en dos etapas; en primer lugar se procedió a la caracterización general con el fin de determinar la morfología superficial, estructura cristalina, composición química y rugosidad. Posteriormente se estudiaron las características luminiscentes de las mismas mediante las técnicas de fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia.

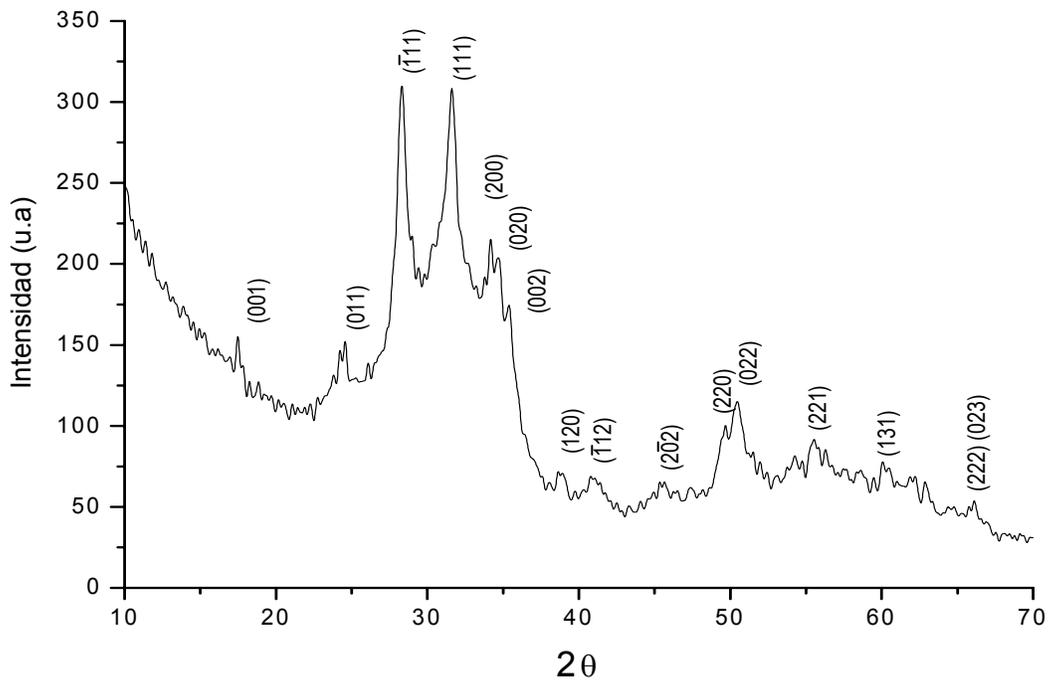
#### ***4.1.1 Análisis de los difractogramas obtenidos de las películas de HfO<sub>2</sub>:Sm<sup>+3</sup>.***

El análisis de la estructura cristalina de las películas de HfO<sub>2</sub>:Sm<sup>+3</sup> (3 a/o de Sm<sup>+3</sup>) realizado por medio de difracción de rayos X en condición de ángulo rasante (~ 10°), revela que la cristalinidad del material depositado depende de la temperatura del sustrato.

En la figura 4.1 se presentan los difractogramas obtenidos para las películas preparadas a temperaturas comprendidas entre 300 °C y 600 °C. En estos difractogramas es posible observar que el material depositado a temperaturas inferiores a 450 °C puede ser considerado como amorfo debido a la ausencia de picos. Sin embargo, a temperaturas iguales o superiores a 450 °C las películas muestran ser más cristalinas debido a la presencia de picos correspondientes a diferentes reflexiones del material. Es probable que al incrementar la temperatura de depósito aumente la energía térmica superficial del sustrato y esto conlleve a un mejor ordenamiento de los átomos en la superficie favoreciendo considerablemente el crecimiento de la película conformada por un buen número de cristales.



**Figura 4.1.** Difractogramas de películas de HfO<sub>2</sub>:Sm<sup>+3</sup> (3 a/o) a diferentes temperaturas de sustrato.



**Figura 4.2.** Difractograma de la película de HfO<sub>2</sub>:Sm<sup>+3</sup> (3 a/o) a una temperatura de sustrato de 550 °C.

La identificación de las fases cristalinas presentes en la película de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  se realizó mediante la indexación de los picos del difractograma obtenido a una temperatura de sustrato de 550 °C (a 600 °C se tiene la formación de un polvo sobre el sustrato). Posteriormente, se compararon los resultados anteriores con las tarjetas JCPDS-ICDD # 8-342, 21-904 y 34-104, las cuales corresponden a la fase tetragonal, ortorrómbica y monoclinica del óxido de hafnio, respectivamente. En la figura 4.2 se muestra el espectro de rayos X de la película a 550 °C, se observa que las reflexiones de mayor intensidad son las centradas en:  $2\theta \sim 28.3^\circ$  y  $2\theta \sim 31.6^\circ$  las cuales corresponden a las direcciones  $(\bar{1}11)$  y  $(111)$  asociadas a la fase monoclinica del óxido de hafnio.

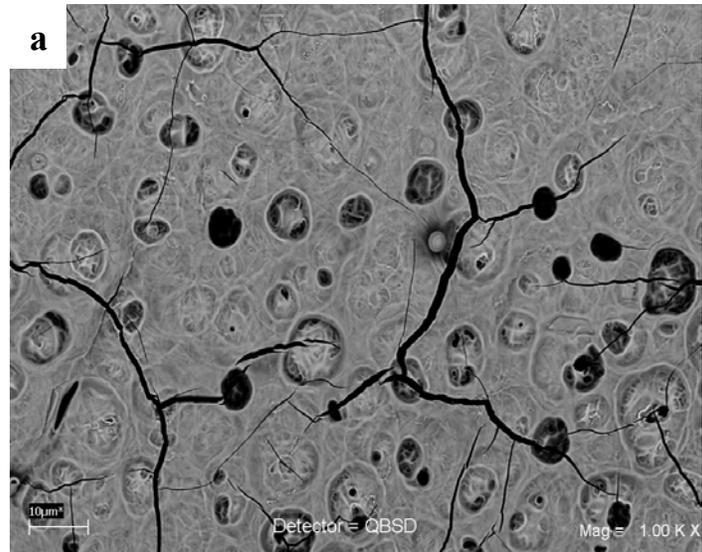
#### ***4.1.2 Análisis de las micrografías obtenidas por MEB de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .***

Se obtuvieron micrografías de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  (3 a/o de  $\text{Sm}^{+3}$ ) preparadas a diferentes temperaturas de sustrato.

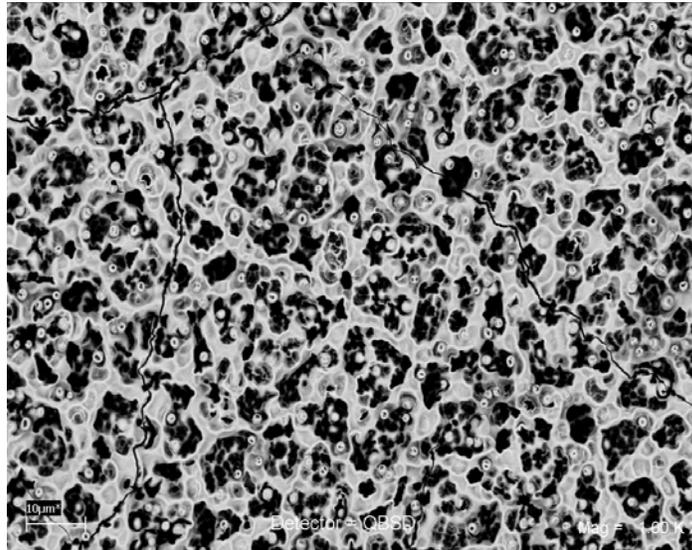
- ***Temperatura = 300 °C***

La figura 4.3a corresponde a una micrografía con amplificación de 1000x de la superficie de una película depositada a una temperatura de sustrato de 300 °C, en la cual se puede distinguir la presencia de hoyos y fracturas a lo largo de la película. La figura 4.3b muestra la micrografía a una amplificación de 2500x, en esta micrografía puede observarse con mayor detalle la formación de “venas” las cuales son consecuencias de las colisiones de las gotas del aerosol con el sustrato caliente. Suponemos que en este caso la energía térmica del sustrato no es lo suficientemente alta para procesar completamente el material, por lo tanto, es probable el material depositado sea rico en cloruro del hafnio (sal precursora).

Al aumentar la temperatura de depósito, el material tiene una mejor distribución sobre la superficie y se obtienen películas más uniformes y con mejor adherencia al sustrato, aunque aún se observan algunas grietas, tal como se muestra en la figura 4.4.



**Figura 4.3.** Micrografías obtenidas por MEB para la película de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  (3 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de 300 °C. (a) amplificación de 1000x. (b) amplificación de 2500x.

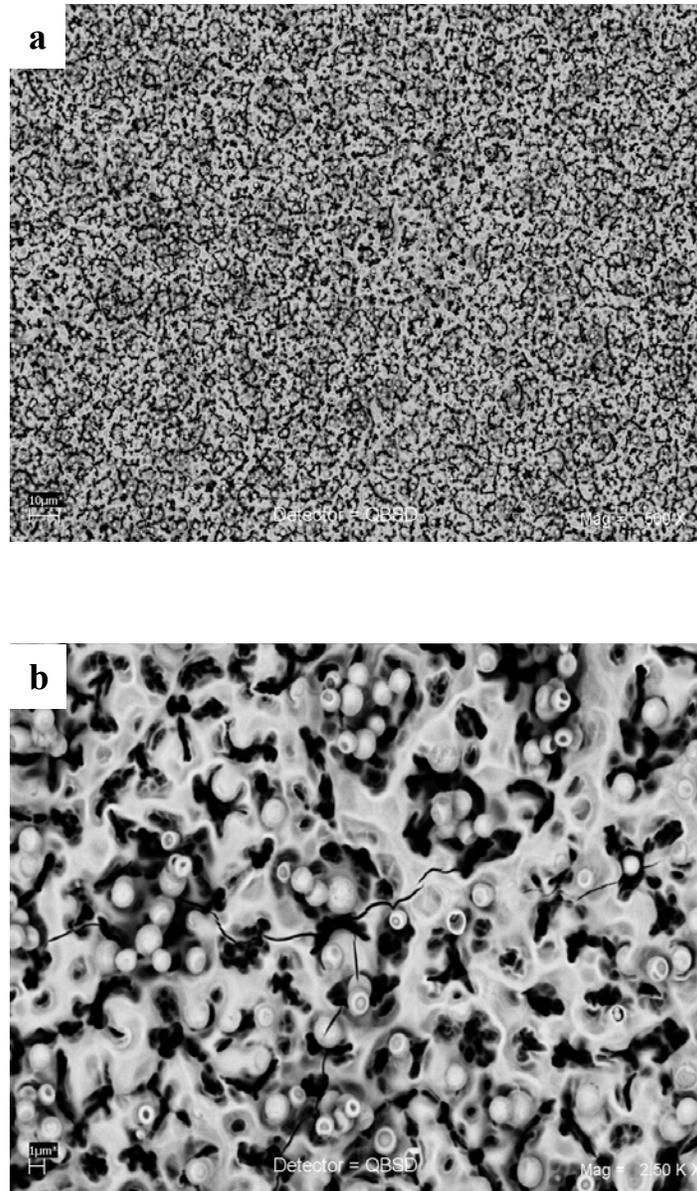


**Figura 4.4.** Micrografía obtenida por MEB para la película de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  (3 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de 350 °C.

- **Temperatura = 400 °C.**

En la figura 4.5a se muestra la morfología de la película preparada a esta temperatura, en la micrografía, de amplificación 1000x, no se observa la presencia de fracturas y hoyos, sin embargo, se puede apreciar que la superficie de la película es rugosa. El material obtenido a esta temperatura luce más compacto, esta característica probablemente se obtiene por la alta temperatura del sustrato que ocasiona que el reactante o sal precursora tenga una superficie con mayor energía térmica que favorece la formación del óxido.

La figura 4.5b corresponde a una amplificación de 2500x en la que se puede apreciar con mayor detalle la presencia de estructuras de tipo esférico que sobresalen de la superficie de la película. Este tipo de morfologías ya han sido observadas en películas de:  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  y  $\text{ZnO}$  y es atribuido a la dificultad que tienen los gases residuales ( $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ , etc) generados durante la reacción de pirólisis al ser liberados de la superficie de la película. Al aumentar la temperatura de depósito, la película se hace más gruesa y, por tanto, estos gases al tratar de salir a la superficie producen una serie de burbujas que dan lugar a la formación de estas estructuras de tipo esférico. Si la temperatura del sustrato es superior a 500 °C es posible observar algunas de estas esferas rotas debido al aumento de la presión interna del gas [65].

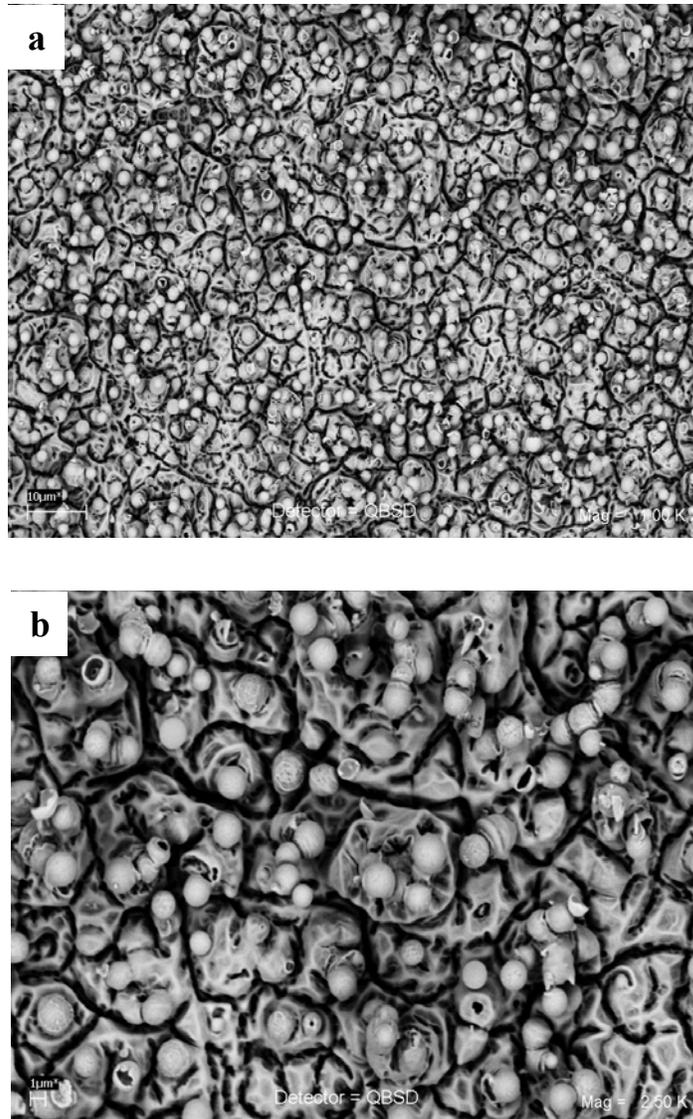


**Figura 4.5.** Micrografías obtenidas por MEB para la película de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  (3 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . (a) amplificación de 1000x. (b) amplificación de 2500x.

- *Temperatura =  $500\text{ }^\circ\text{C}$*

Al igual que el caso anterior, las películas depositadas a esta temperatura son compactas y uniformes a lo largo de la superficie del sustrato. En la figura 4.6 se puede observar claramente que estas películas presentan una alta rugosidad debido a la presencia de la gran cantidad de partículas esféricas que sobresalen de la superficie. Al aumentar la temperatura

de depósito a 550 °C se observa una superficie continua y rugosa donde la mayoría de las partículas esféricas se encuentran abiertas, figura 4.7.

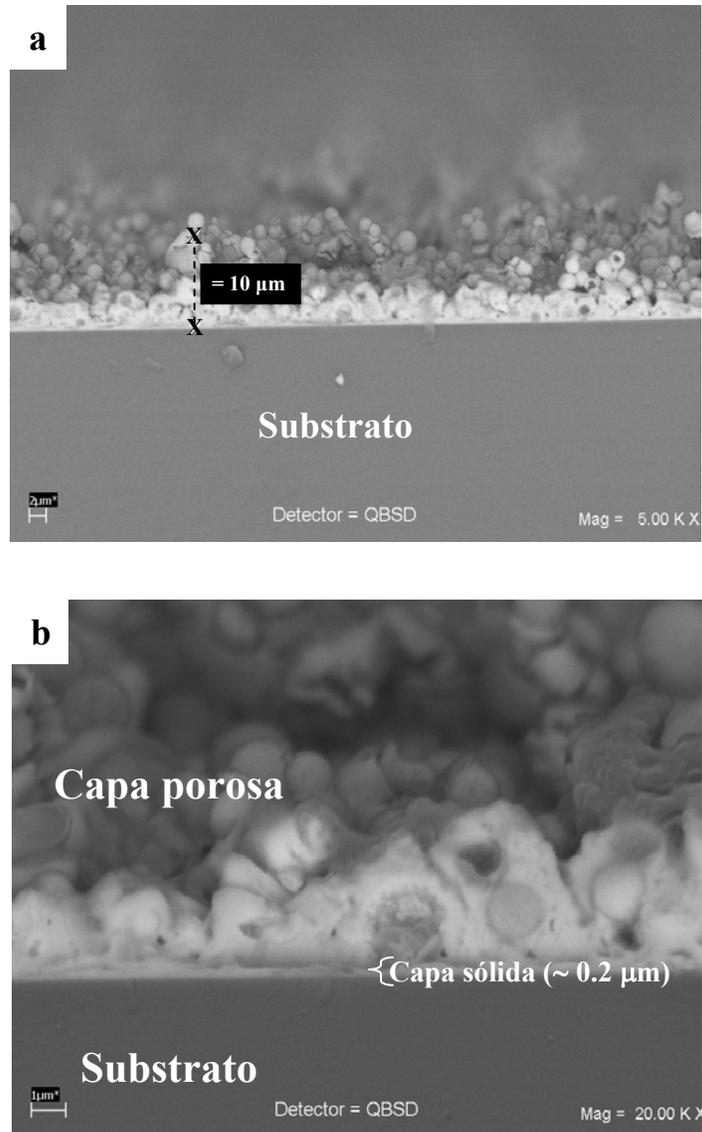


**Figura 4.6.** Micrografías obtenidas por MEB para la película de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  (3 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de 500 °C. (a) amplificación de 1000x. (b) amplificación de 2500x.



**Figura 4.7.** Micrografía obtenida por MEB para la película de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  (3 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Amplificación de  $2500\times$ .

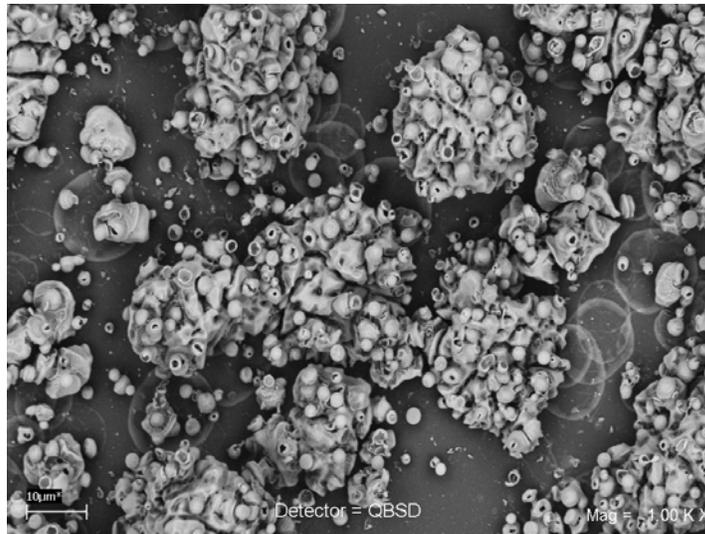
La figura 4.8 corresponde a las micrografías de la sección transversal de una película depositada a una temperatura de sustrato de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , con ampliaciones de  $5000\times$  y  $20000\times$ . En la figura 4.8a se observa el perfil de la película donde se aprecia claramente la gran cantidad de estructuras de tipo esférico las cuales sobresalen de la superficie de la misma, el espesor estimado para dicha película está en el orden de los  $10\text{ }\mu\text{m}$ , tal y como puede verse en la figura. Sin embargo, al realizar un acercamiento (figura 4.8b), es posible distinguir dos tipos de recubrimientos; uno constituido por una capa sólida de aproximadamente  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  (región blanca) y otro, por encima de la capa sólida, compuesto por una capa porosa de la cual sobresalen éstas partículas esféricas que presentan diámetros de aproximadamente  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Se puede observar que la película crece en forma nodular más que columnar.



**Figura 4.8.** Vista de perfil de la micrografía obtenida por MEB de la película de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  (3 a/o) depositada a una temperatura de substrato de 500 °C. (a) Amplificación 5000x. (b) Amplificación 20000x.

- *Temperatura = 600 °C*

A diferencia de los casos anteriores, a 600 °C no hay formación de película tal y como se muestra en la figura 4.9. En la micrografía podemos apreciar que el material se encuentra distribuido en pequeños cúmulos sobre la superficie del sustrato. Suponemos que debido a la alta temperatura del sistema, el material se forma en la fase vapor y no en la superficie del sustrato generándose un polvo muy fino.

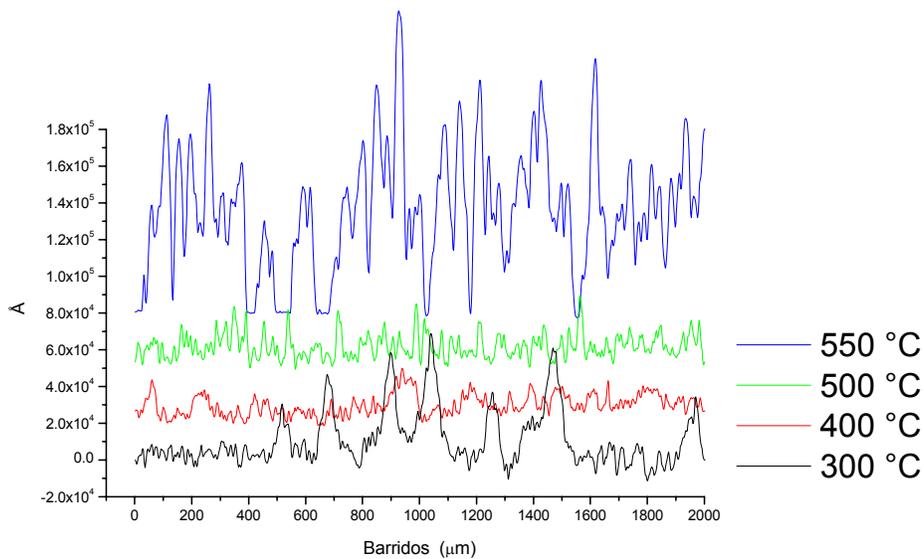


**Figura 4.9.** Micrografía obtenida por MEB de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  (3 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de 600 °C. Amplificación 1000x.

#### ***4.1.3 Análisis de la rugosidad y espesor de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .***

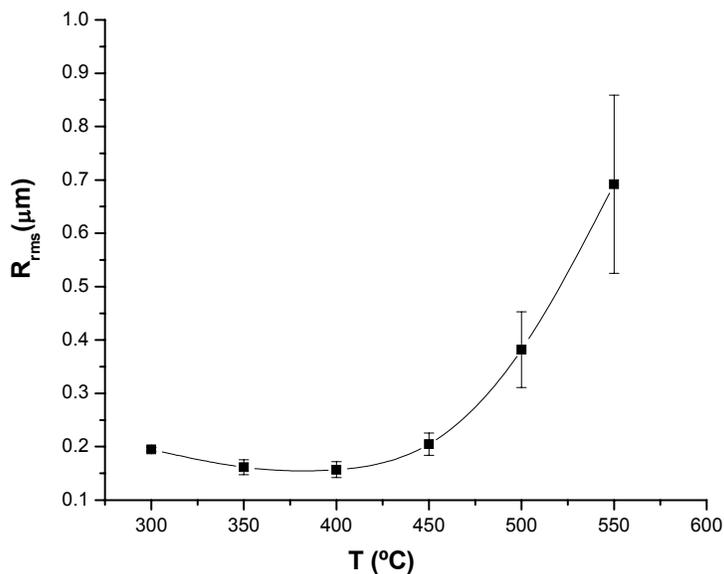
La rugosidad y el espesor fueron obtenidos mediante el empleo de un perfilómetro. Con respecto a la rugosidad, ésta fue determinada en tres zonas diferentes, elegidas al azar, sobre la superficie de la película, considerándose el promedio estadístico de estas medidas.

La figura 4.10 corresponde a los perfiles de la morfología superficial de las películas  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  preparadas a diferentes temperaturas de sustrato, en la cual se aprecia como cambia el perfil al aumentar la temperatura de deposición.



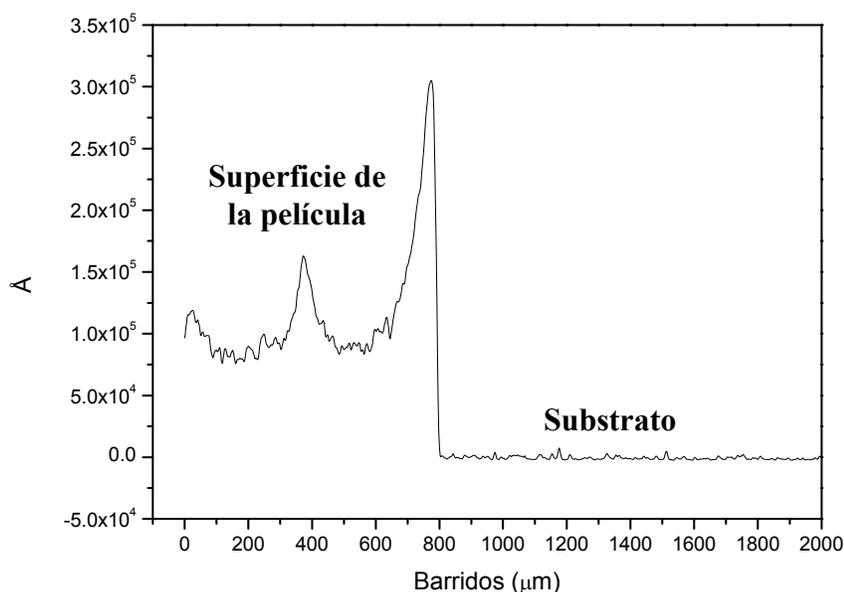
**Figura 4.10.** Perfiles de la morfología superficial de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  (3 a/o) preparadas a diferentes temperaturas de depósito.

La figura 4.11 corresponde a la curva obtenida de la representación de la rugosidad cuadrática media de la superficie de las películas (dato obtenido del perfilómetro) en función de la temperatura de depósito. El aumento en la rugosidad es atribuido a la presencia de las partículas esféricas que se observaron en las micrografías obtenidas por MEB.



**Figura 4.11.** Rugosidad cuadrática media de la superficie de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  (3 a/o) en función de la temperatura de depósito.

Para la estimación del espesor mediante el empleo del perfilómetro se dejó una parte del sustrato sin recubrimiento o con escalón, el valor obtenido fue de 10  $\mu\text{m}$  (dato obtenido del perfilómetro), en la figura 4.12 se muestra el perfil de la morfología superficial correspondiente a la película de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  (3 a/o) preparada a una temperatura de depósito de 350  $^\circ\text{C}$ . Este valor fue corroborado con la microscopía electrónica de barrido, al colocar la muestra en una forma adecuada, se logró obtener una estimación del espesor en varios puntos de la película el cual coincide con el resultado de la perfilometría, ver figura 4.8a.



**Figura 4.12.** Perfil de la morfología superficial obtenido para la película de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  (3 a/o) con escalón.

#### ***4.1.4 Análisis de composición química de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .***

La composición química de las películas fue determinada usando espectroscopia por dispersión de energía. Este análisis se hace con la finalidad de cuantificar el porcentaje de cada uno de los elementos que se incorporan en la película.

En la tabla 4.1 se presentan los porcentajes atómicos relativos de oxígeno, cloro, hafnio y samario presentes en las películas  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  preparadas manteniendo constante la concentración del  $\text{Sm}^{+3}$  en 3 a/o en la solución precursora y variando la temperatura del sustrato durante el depósito de la película.

**Tabla 4.1.** Porcentajes atómicos relativos de oxígeno, cloro, hafnio y samario en películas HfO<sub>2</sub>:Sm<sup>+3</sup> mediante EDX para diferentes temperaturas de sustratos. Concentración de SmCl<sub>3</sub> en la solución precursora fue de 3 a/o.

T <sub>s</sub> , °C	% O	% Cl	% Hf	% Sm
300	67.7	10.3	21.9	0.8
350	68.1	7.9	22.7	0.7
400	68.6	4.5	26.5	0.9
450	68.7	4.8	25.9	0.6
500	71.6	3.2	24.5	0.7
550	72.9	2.6	23.8	0.7

En la figura 4.13 se ilustra como varía el porcentaje atómico relativo de cada uno de los elementos presentes en la película a medida que aumenta la temperatura del sustrato. En el caso del oxígeno se observa que aumenta, figura 4.13a; el cloro disminuye, figura 4.13b; el hafnio y el samario tienden a mantenerse constantes, figuras 4.13c y 4.13d respectivamente.

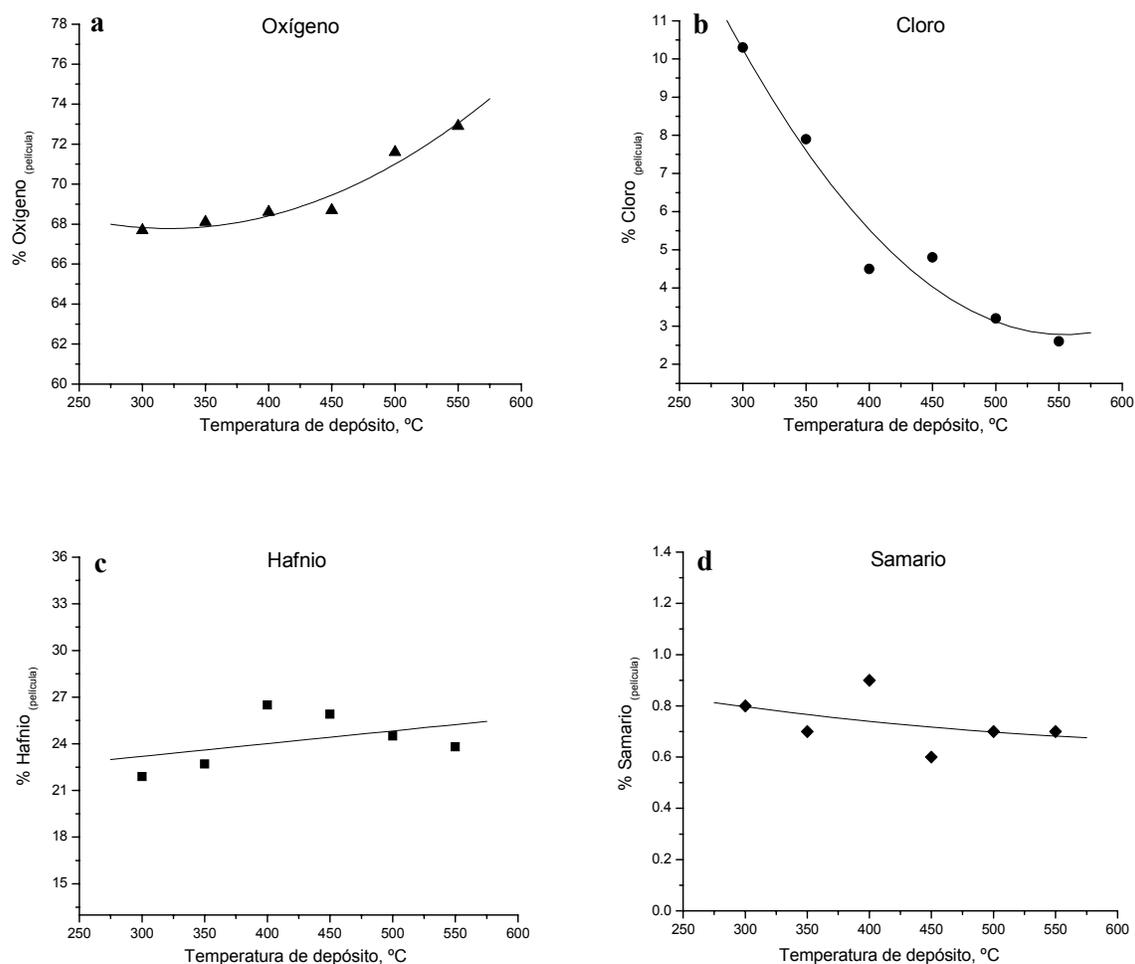
Para tratar de explicar el comportamiento de los resultados anteriores se propone como reacción química principal:



En donde el oxiclورو de hafnio (HfCl<sub>2</sub>O) y el tricloruro de samario (SmCl<sub>3</sub>) son los reactivos en la solución precursora que de acuerdo con la temperatura del sustrato (Δ) sufrirán procesos de pirólisis transformándose mayormente en óxido de hafnio (HfO<sub>2</sub>) con impurezas de Sm<sup>+3</sup> y como segundo producto de la reacción se tendría la formación de cloro gaseoso (Cl<sub>2</sub>). Estos serían los únicos productos a obtener en el caso de que la reacción fuese ideal. Sin embargo, en este tipo de reacciones no es posible controlar la formación de otros compuestos generados durante el proceso de pirólisis.

Cuando la temperatura del sustrato es menor a 400 °C, la energía térmica superficial no es suficiente para disociar completamente los reactivos en la ecuación 4.1 y lograr la

evaporación del solvente y los gases residuales tales como:  $\text{H}_2\text{O}_{\text{vapor}}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ , etc, generados durante el proceso de pirólisis. Por lo tanto, suponemos que por debajo de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  se tiene sobre la superficie del substrato un gran porcentaje de los compuestos precursores ( $\text{HfCl}_2\text{O}$ ,  $\text{SmCl}_3$ ) sin reaccionar. Al elevar la temperatura del substrato a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  aumenta la energía térmica superficial, esto trae como consecuencia mayor incorporación de oxígeno en la película y la disminución de cloro por evaporación de gases residuales, figuras 4.13a y 4.13b.



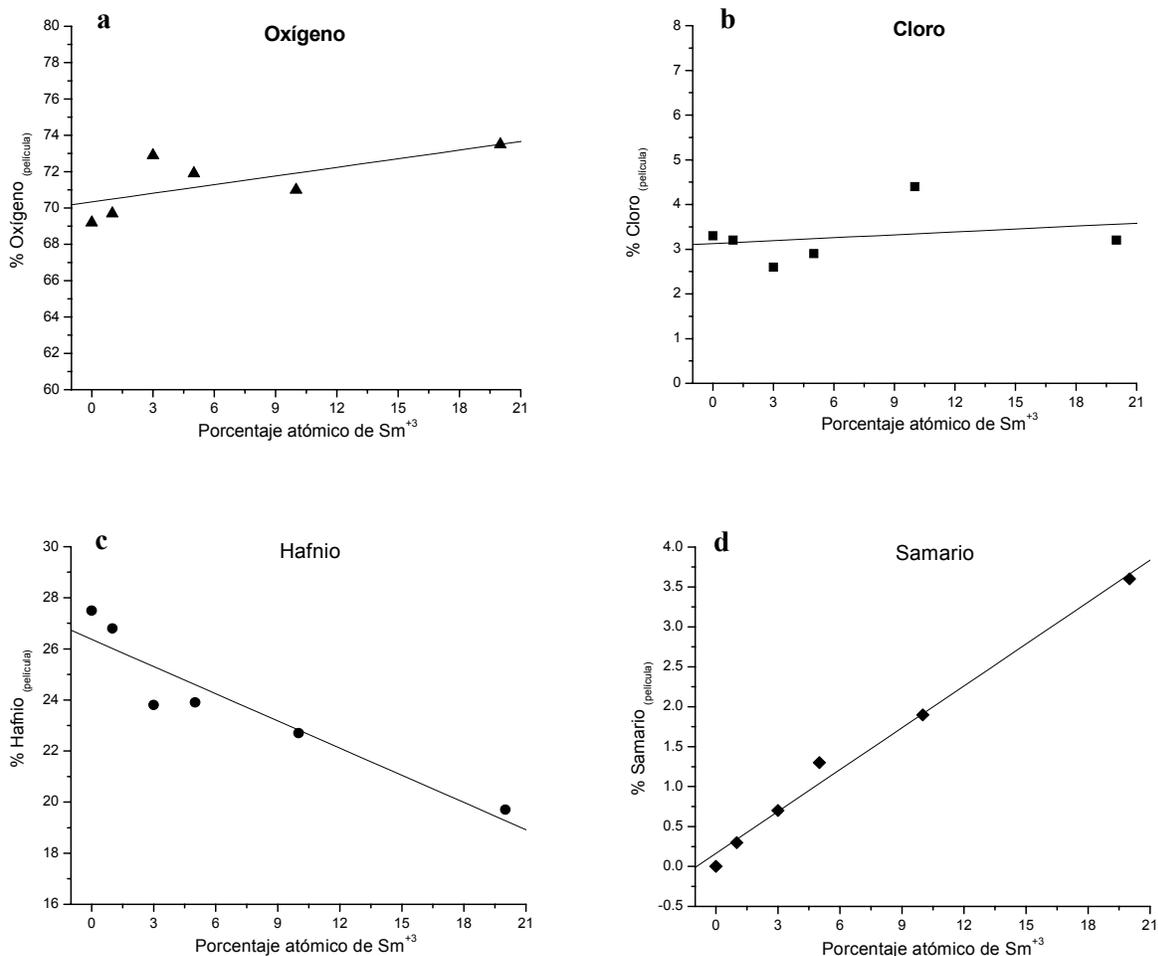
**Figura 4.13.** Comportamiento del porcentaje atómico relativo de cada uno de los elementos presentes en la película  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  a medida que aumenta la temperatura del substrato: (a) oxígeno, (b) cloro, (c) hafnio y (d) samario.

La tabla 4.2 muestra los resultados obtenidos por EDX para las películas preparadas a diferentes concentraciones de samario en la solución precursora, manteniendo constante la temperatura del sustrato en 550 °C.

**Tabla 4.2.** Porcentajes atómicos relativos de oxígeno, cloro, hafnio y samario en películas  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  mediante EDX para diferentes concentraciones de samario en la solución precursora. La temperatura de sustrato se mantuvo constante en 550 °C.

$C_{\text{Sm}}$ (a/o)	% O	%Cl	%Hf	%Sm
0	69.2	3.3	27.5	0
1	69.7	3.2	26.8	0.3
3	72.9	2.6	23.8	0.7
5	71.9	2.9	23.9	1.3
10	71.0	4.4	22.7	1.9
20	73.5	3.2	19.7	3.6

En este caso se observa que el porcentaje atómico relativo de oxígeno aumenta levemente en la película, figura 4.14a; el cloro tiende a mantenerse constante, figura 4.14b; el hafnio disminuye debido al aumento del porcentaje de samario en la película, figuras 4.14c y 4.14d, esto sugiere que los iones trivalente de samario podrían estar sustituyendo a los iones tetravalentes de hafnio en la red cristalina y el cloro actúa como compensador de carga para preservar la neutralidad eléctrica en el material.



**Figura 4.14.** Comportamiento de la variación del porcentaje atómico relativo de cada uno de los elementos presentes en la película  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  a medida que aumenta la concentración de samario en la solución precursora: (a) comportamiento del oxígeno, (b) cloro, (c) hafnio y (d) samario. En este caso se mantuvo constante la temperatura del sustrato en  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

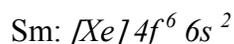
## **4.2 CARACTERIZACION OPTICA. PROPIEDADES LUMINISCENTES DE LAS PELICULAS DE $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .**

### ***4.2.1 Luminiscencia del samario (Sm)***

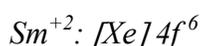
El samario pertenece al grupo de los lantánidos o tierras raras del sistema periódico. Generalmente los iones de tierras raras son comúnmente empleados en la fabricación de luminóforos (materiales luminiscentes) y láseres, estos iones se incorporan en diversos materiales en forma divalente o trivalente. En los iones trivalentes los electrones de las

capas  $5d$  y  $4f$  al ser excitados originan transiciones electrónicas entre los subniveles de la configuración  $4f^n$ . Aunque los iones divalentes poseen un electrón más en la capa  $f$ , éstos solo muestran transiciones electrónicas interconfiguracionales del tipo  $f-d$  y este aspecto hace que las propiedades espectroscópicas entre ambos iones sean muy diferentes [28].

El samario posee dos estados de oxidación con distintas configuraciones electrónicas. En estado fundamental la configuración electrónica corresponde a:



El ion divalente tiene la siguiente configuración electrónica:



Cuando los iones divalentes son irradiados con luz ultravioleta, éstos se excitan pasando del estado fundamental  $4f^6$  al nivel excitado más bajo  $4f^5 5d^1$  mostrando emisiones en la región del rojo del espectro visible [2, 43].

Por lo general, la banda de absorción asociada a la transición electrónica  $4f^5 5d^1$  corresponde a una banda ancha debido a que se encuentra fuertemente influenciada por los siguientes parámetros: la presencia del campo cristalino que rodea al catión, el número de coordinación, la covalencia del enlace y la temperatura a la cual se registra el espectro de excitación. Algunos de los parámetros mencionados anteriormente varían al cambiar la red cristalina huésped que contiene al catión [42].

Sin embargo, se han publicado trabajos en los cuales se reportan emisiones del tipo  $4f \rightarrow 4f$  en espectros obtenidos a bajas temperaturas para una gran variedad de compuestos que contienen como activador el ion  $\text{Sm}^{+2}$ . Las bandas de emisión asociadas a este tipo de transiciones son casi independientes del ambiente cristalino que rodea al ión [42-45].

Los iones trivalentes de samario poseen la siguiente configuración electrónica:



De acuerdo a la configuración electrónica se puede observar que estos iones tienen la capa  $f$  incompleta y los electrones en este nivel son los responsables de las transiciones electrónicas. Dichos electrones están protegidos por los electrones que se encuentran en las capas exteriores  $5s^2$  y  $5p^6$ , este efecto protector hace que el ion se vea débilmente afectado por el campo cristalino. No obstante, la interacción espín-orbita predomina sobre el campo cristalino y esto ocasiona que los estados  $^{2S+1}L_J$  del  $\text{Sm}^{+3}$  se vean ligeramente perturbados

cuando estos iones son incorporados en diferentes redes cristalinas. El efecto del campo cristalino tan sólo produce un ligero desplazamiento en la energía de esos estados y en ocasiones puede provocar el desdoblamiento de esos niveles de energía, aunque hay que resaltar que estos desdoblamientos y desplazamientos en la energía son pequeños en comparación con el desdoblamiento producido por la interacción espín-orbita. Los espectros publicados para compuestos que contienen iones de samario trivalente presentan grandes semejanzas al espectro obtenido para el ion libre y esto indica que las características espectrales de este ion no presentan muchas variaciones de un cristal a otro [2, 28].

En la literatura se ha publicado que las bandas principales de emisión de estos iones están localizadas en la región naranja-rojo del espectro visible y son debidas a transiciones electrónicas del tipo  $4f \rightarrow 4f$  y  $4f \rightarrow 5d$  [66].

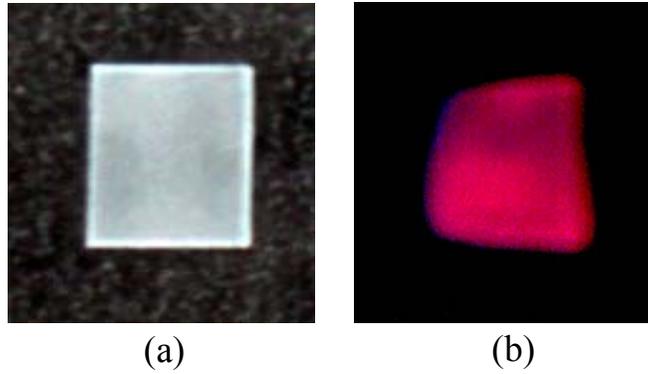
#### ***4.2.2 Análisis de los espectros fotoluminiscentes obtenidos de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .***

Se obtuvieron espectros de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  mediante la técnica de fotoluminiscencia descrita en el capítulo 2.

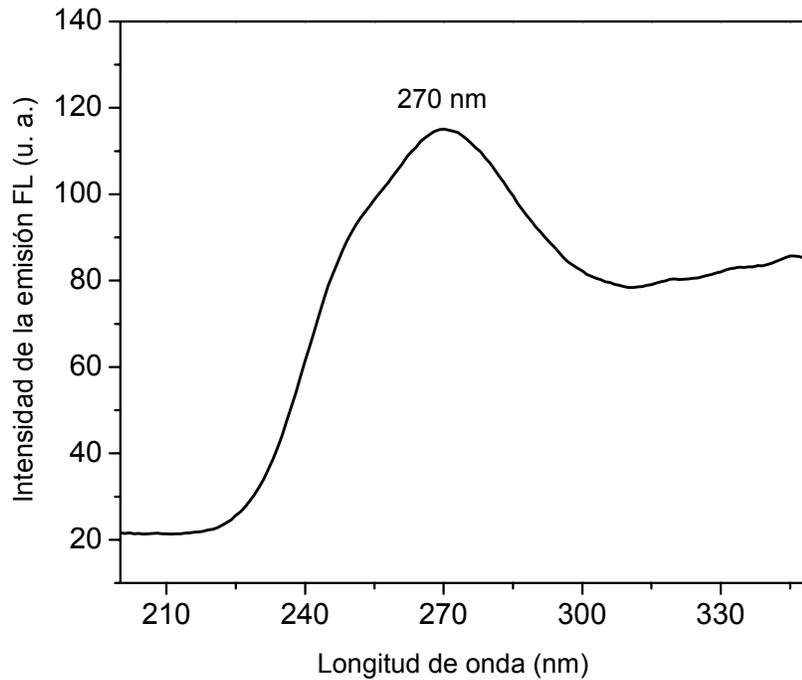
Se determinó que la muestra que presenta mayor intensidad de emisión corresponde a aquella película preparada a una temperatura de sustrato de 550 °C y con un porcentaje de samario del 3 a/o en la solución precursora, esta muestra se eligió como la más representativa de la serie de películas preparadas.

##### ***4.2.2.1 Espectro de excitación***

En principio, la determinación de la longitud de onda de excitación ( $\lambda_{\text{exc}}$ ) se realizó con una lámpara de mercurio (UV) de 4 watts de dos longitudes de onda; 366 y 254 nm, con la cual se observó que la mayor intensidad de emisión de la película se consiguió cuando se empleó la longitud de onda de 254 nm, lo anterior nos da una aproximación de la longitud de onda de excitación, figura 4.15. Posteriormente la muestra fue colocada en el espectrofluorímetro en el cual se fijó la longitud de onda de emisión ( $\lambda_{\text{em}}$ ) en 610 nm y se hizo un barrido espectral para determinar que longitud de onda excita en forma óptima esta emisión. El espectro obtenido se denomina *espectro de excitación*, figura 4.16.



**Figura 4.15.** Fotos de una película de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  (3 a/o) preparada a una temperatura de depósito de  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . (a) antes de ser excitada, (b) después de ser excitada con una lámpara de mercurio (UV) con  $\lambda = 254\text{ nm}$ .



**Figura 4.16.** Espectro de excitación obtenido para la película de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  (3 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . La longitud de onda de emisión se fijó en  $610\text{ nm}$ .

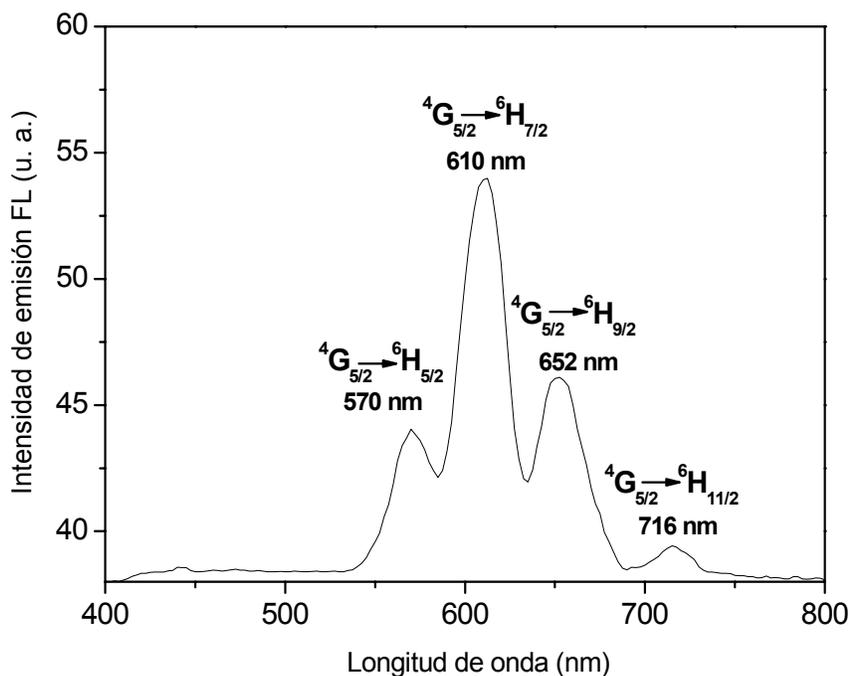
En el espectro se distingue claramente una banda ancha asimétrica en el intervalo de longitudes de onda desde  $225$  hasta  $300\text{ nm}$ . Esta banda ancha es asociada a transferencias de carga del tipo ligando-metal (TCLM) desde los iones de oxígeno a los iones de

samarium [2, 67]. El máximo de la curva localizado a 270 nm corresponde a la energía que debe emplearse para obtener el máximo de emisión en 610 nm.

#### 4.2.2.2 Espectro de emisión

Para obtener el espectro de emisión se fijó la longitud de onda de excitación en 270 nm y se hizo un barrido en la zona espectral comprendida entre 400 a 800 nm, la figura 4.17 muestra el espectro obtenido para una película  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  (3 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de 550 °C.

En el espectro se aprecian cuatro bandas que son características de transiciones intraconfiguracionales  $4f$  de los iones de  $\text{Sm}^{+3}$  desde el nivel excitado más bajo hasta el nivel fundamental. Se observa que la banda de emisión localizada en 610 nm es la más intensa del espectro.



**Figura 4.17.** Espectro de emisión fotoluminiscente obtenido para la película de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  (3 a/o) depositada a una temperatura de sustrato de 550 °C. La longitud de onda de excitación se fijó en 270 nm.

En la literatura se encuentran diversos reportes en los cuales se mencionan que las principales bandas de emisión que muestran los iones de  $\text{Sm}^{+3}$  están relacionadas a las transiciones electrónicas:



Siendo el término espectroscópico designado como  ${}^6\text{H}_{5/2}$  el estado fundamental para estos iones [3].

La asignación de las transiciones electrónicas correspondientes a cada banda presente en el espectro de la figura 4.17 se realizó de acuerdo al diagrama de niveles de energía de Dieke. En estos diagramas se representa la energía de los estados  ${}^{2S+1}\text{L}_J$  de los iones trivalentes de la serie de los lantánidos [2, 28]. Por lo tanto, las cuatro bandas que se distinguen en el espectro están asociadas a las siguientes transiciones electrónicas:

**Tabla 4.3.** Transiciones electrónicas observadas en el espectro fotoluminiscente.

<i>Longitud de onda, <math>\lambda</math> (nm)</i>	<i>Transición electrónica</i>
570	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$
610	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$
652	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$
716	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$

Durante una transición electromagnética, el sistema puede comportarse como un multipolo eléctrico generándose transiciones que pueden ser del tipo: dipolar eléctrica, dipolar magnética o cuadrupolar. Cada una de estas transiciones caracterizada por su probabilidad de transición y por las reglas de selección [2, 28, 68].

La transición del tipo dipolo magnético obedecen la regla de selección  $\Delta J = 0, \pm 1$ . Por lo tanto, la transición  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$  es del tipo dipolo magnético (dm) ya que cumple con la primera condición  $\Delta J = 0$ , la intensidad de esta transición no varía al cambiar la red cristalina huésped. Para la transición  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$  se tiene que  $\Delta J = \pm 1$ , al igual que el caso anterior es del tipo dipolo magnético (dm) pero también tiene carácter del tipo dipolo

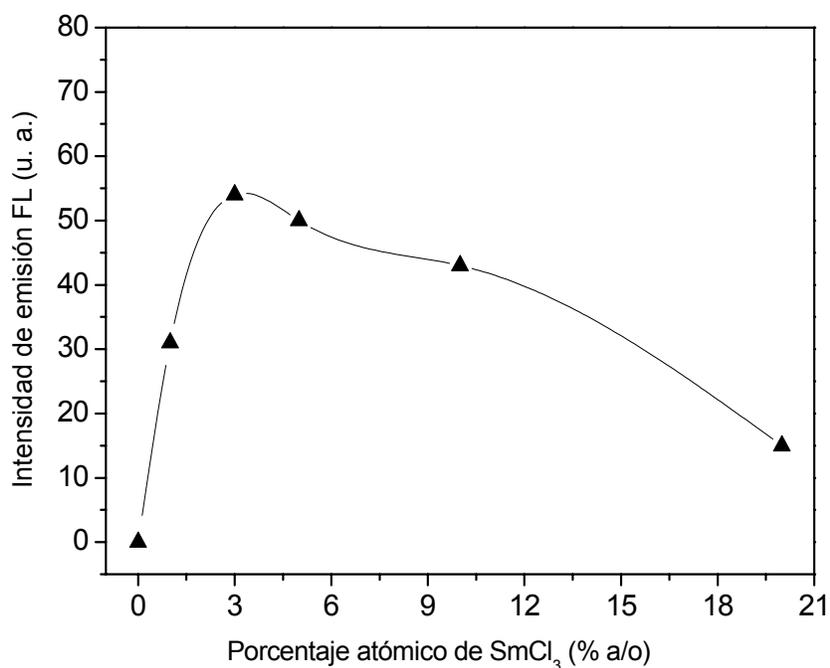
eléctrico (de). La transición  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  es del tipo dipolo eléctrico y es sensible a la presencia del campo cristalino [69, 70].

Por lo general, la relación de las intensidades dipolar eléctrica y dipolar magnética de las transiciones permitidas es empleada como una medida de la simetría local del ambiente alrededor de los iones trivalentes con configuración  $4f$ . La gran intensidad de la transición dipolar eléctrica es más de naturaleza asimétrica [28, 70].

En este estudio la transición  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ , de naturaleza dipolar eléctrica, es más intensa que la transición dipolar magnética  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ , esto refleja de la naturaleza asimétrica de la red huésped.

#### 4.2.2.3 Efecto de la concentración del samario presente en la solución precursora en la intensidad de la emisión fotoluminiscente de la película $HfO_2: Sm^{+3}$ .

En la figura 4.18 se ilustra el comportamiento de las intensidades de las emisiones fotoluminiscentes, correspondientes únicamente a la banda centrada en 610 nm, en función de la variación del activador en la solución precursora.



**Figura 4.18.** Comportamiento de la intensidad fotoluminiscente de la banda centrada en 610 nm en función de la concentración del activador en las películas  $HfO_2:Sm^{+3}$  preparadas a una temperatura de substrato de 550 °C. La longitud de onda de excitación se fija en 270 nm.

Se distingue que la mayor intensidad de emisión se obtiene para la película preparada a partir de una solución que contiene 3 a/o de  $\text{Sm}^{+3}$ . A concentraciones mayores de 3 a/o se observa la disminución de la intensidad fotoluminiscente. Este fenómeno es conocido con el nombre de “*concentración quenching*”, es decir, extinción de la emisión luminiscente debido a un exceso de iones activadores en el material.

Al aumentar la concentración del activador en la red cristalina huésped, las distancias promedio de separación entre estos iones serán lo suficientemente cercanos entre sí, de tal forma que favorecen las transferencias de energía de excitación entre ellos, lo que ocasiona la disipación de energía en un pozo que no contribuye con la emisión de fotones (transiciones radiativas) sino con la emisión de fonones (vibraciones de la red cristalina) [28].

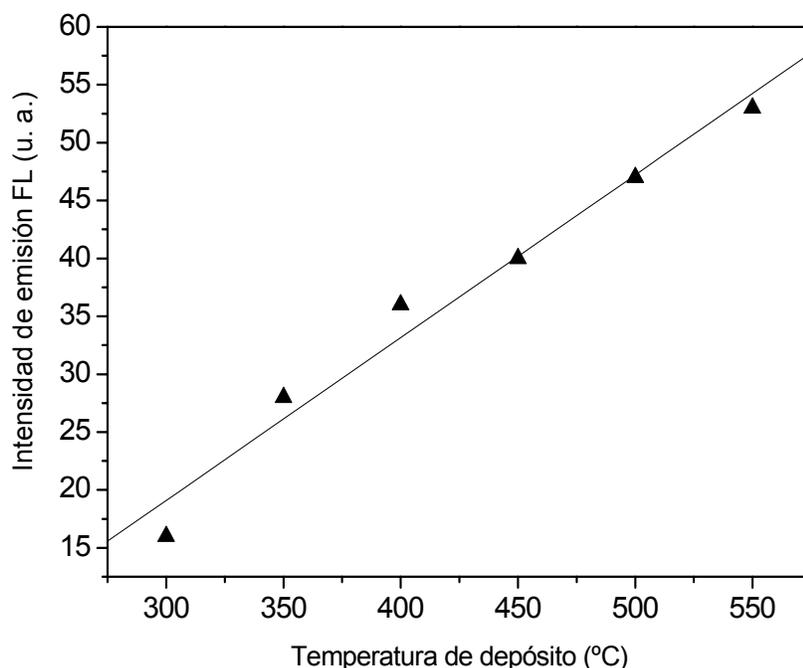
#### ***4.2.2.4 Efecto de la temperatura de depósito en la intensidad de la emisión fotoluminiscente de la película $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .***

La figura 4.19 ilustra la tendencia de la intensidad de emisión de la banda localizada a 610 nm ( $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ ) en función de la temperatura de depósito de la película.

La emisión fotoluminiscente aumenta al incrementar la temperatura de depósito de la película. La máxima intensidad de emisión corresponde a la película depositada a 550 °C.

Este efecto se debe a dos hechos; al aumentar la temperatura de depósito a la cual se prepara el material se incrementa la cristalinidad de la red huésped, tal como lo muestran los resultados obtenidos por difracción de rayos X. Por otra parte, los resultados obtenidos del análisis elemental revelan que al aumentar la temperatura de depósito, la presencia de cloro en la película disminuye y esto favorece la incorporación de mayor cantidad de iones samario en la red cristalina huésped. Ambos efectos logran que los átomos de samario en la red cristalina tenga una mejor distribución en la película y esto implica un aumento en la intensidad de emisión.

Es importante mencionar que no fue posible realizar medidas para películas preparadas a temperaturas de depósito superiores a 550 °C. Para temperaturas mayores a 550 °C, considerando la técnica empleada y los parámetros de depósito, no se obtiene la formación de una película sino la formación de polvos finos con una pobre adherencia a la superficie del sustrato.



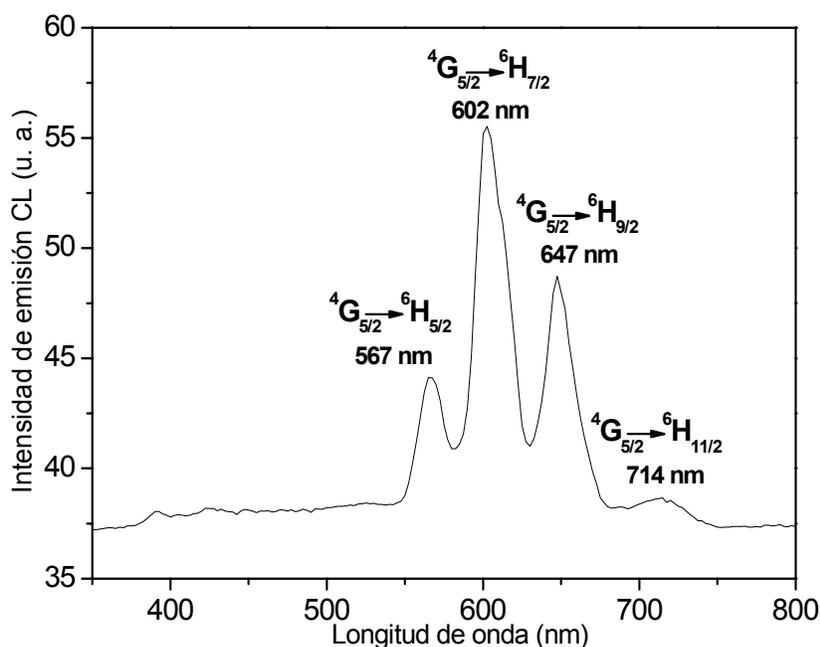
**Figura 4.19.** Comportamiento de la intensidad fotoluminiscente de la banda centrada en 610 nm en función de la temperatura del sustrato de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  (3 a/o). La longitud de onda de excitación se fijó en 270 nm.

#### ***4.2.3 Análisis de los espectros cátodoluminiscentes obtenidos de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .***

Se obtuvieron espectros de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  mediante la técnica de cátodoluminiscencia en la cual las muestras son sometidas a la acción de un haz de electrones. Los voltajes de aceleración de los electrones incidentes varían desde 2 hasta 14 kV. Al igual que en los análisis de fotoluminiscencia la muestra más representativa del grupo, por su alta intensidad de emisión, corresponde a la película preparada a una temperatura de sustrato de 550 °C y con un porcentaje de samario del 3 a/o.

##### ***4.2.3.1 Espectro de emisión cátodoluminiscente***

La figura 4.20 corresponde al espectro cátodoluminiscente de una película de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ . Este espectro es semejante al espectro de emisión obtenido por fotoluminiscencia. El voltaje de aceleración de los electrones incidentes fue de 14 kV.



**Figura 4.20.** Espectro de emisión cátodoluminiscente obtenido para la película de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  (3 a/o) depositada a una temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Voltaje de aceleración de los electrones 14 kV.

Se observan cuatro bandas de emisión localizadas a longitudes de ondas cercanas a los valores obtenidos en el espectro fotoluminiscente, esto se observa en la tabla 4.4. La emisión mas intensa sigue siendo la transición electrónica  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$  ubicada a 602 nm.

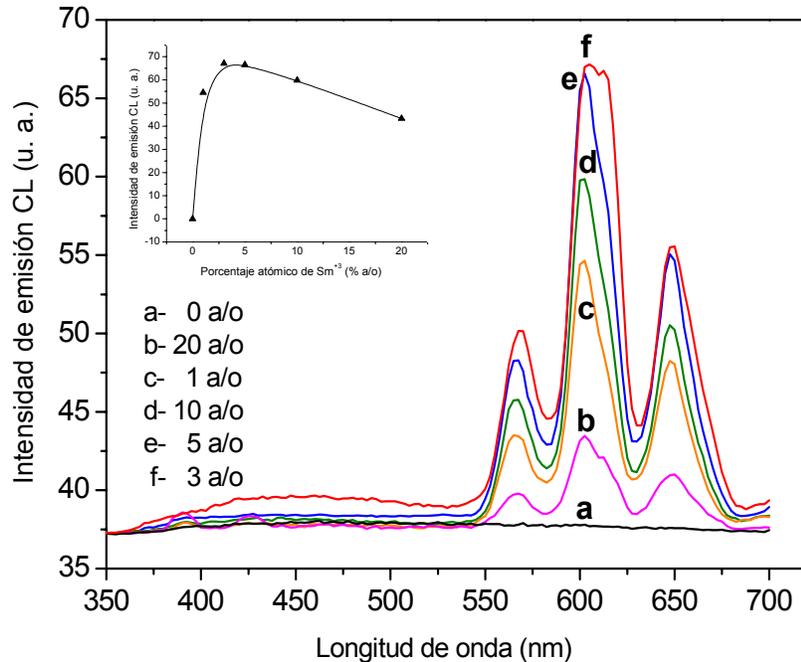
**Tabla 4.4.** Transiciones electrónicas observadas en el espectro cátodoluminiscente.

<i>Longitud de onda, <math>\lambda</math> (nm)</i>	<i>Transición electrónica</i>
567	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$
602	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$
647	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$
714	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$

#### 4.2.3.2 Efecto de la concentración del samario presente en la solución precursora en la intensidad de la emisión cátodoluminiscente de la película $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .

La figura 4.21 ilustra el comportamiento de la intensidad de emisión cátodoluminiscente en función de la longitud de onda para películas que han sido activadas con diferentes

concentraciones de samario. En el inserto de la figura 4.21 se presenta una situación análoga a los resultados derivados de la fotoluminiscencia, la máxima intensidad de emisión cátodoluminiscente corresponde a la película que ha sido activada con un 3 a/o de samario en la solución precursora.



**Figura 4.21.** Tendencia de la intensidad cátodoluminiscente de la banda centrada en 602 nm en función de la longitud de onda cuando se varía la concentración del activador (Sm<sup>3+</sup>) en las películas HfO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> preparadas a una temperatura de sustrato de 550 °C. El voltaje de aceleración de los electrones fue de 14 kV.

Al incrementar la concentración de samario en la solución precursora el “quenching por concentración” es observado en la emisión cátodoluminiscente. En este caso, este efecto es provocado por la transferencia de la energía de excitación entre los iones del samario debido al aumento de éstos en la película.

Por otra parte, en la cátodoluminiscencia el quenching también puede ser provocado por otros factores tales como [64]:

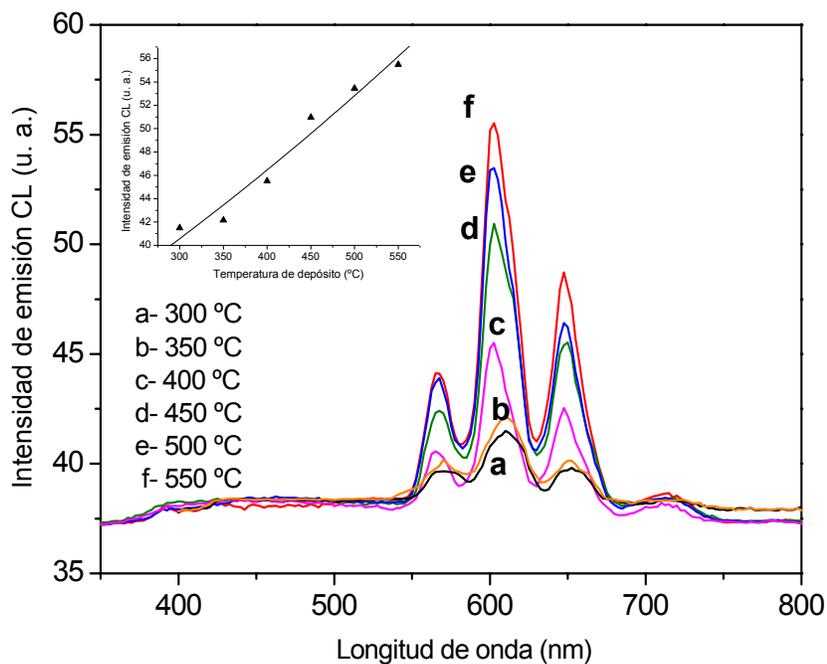
- Calentamiento local provocado por la energía de los electrones que inciden en el material luminiscente.
- Por saturación de los centros luminiscentes, es decir, en algunos casos la mayoría de centros ya se encuentran en estado excitado, y por lo tanto, la cantidad de centros

en estado fundamental es insuficiente para que puedan aceptar energía de los estados excitados.

- Debido al efecto Auger, el cual produce la expulsión de electrones de los centros excitados.

#### 4.2.3.3 Efecto de la temperatura de depósito en la intensidad de la emisión cátodoluminiscente de la película $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ .

Los espectros de emisión cátodoluminiscentes de las películas  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  a diferentes temperaturas de substrato son mostrados en la figura 4.22 como función de la longitud de onda y como función de la temperatura (inserto figura 4.22). Se observa que al incrementar la temperatura de depósito también aumenta la emisión cátodoluminiscente. Al igual que en los resultados por fotoluminiscencia la razón por la cual ocurre este fenómeno se debe al aumento de la cristalinidad del material y a una mejor distribución de la impureza en la red cristalina lo que favorece los mecanismos de recombinación radiativa.



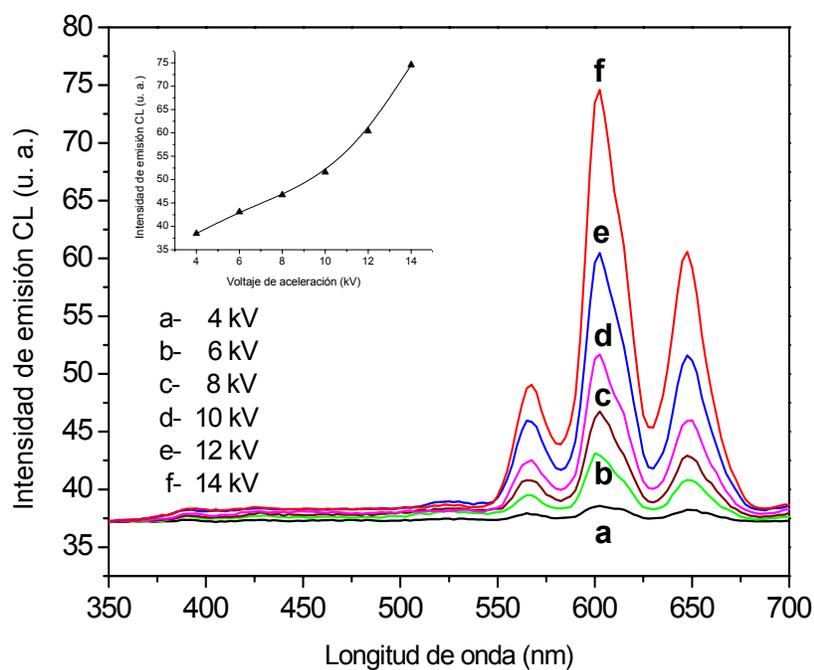
**Figura 4.22.** Intensidad cátodoluminiscente de la banda centrada en 602 nm en función de la longitud de onda cuando se varía la temperatura del substrato. Las películas contienen 3 a/o de  $\text{Sm}^{+3}$ , el voltaje de aceleración de los electrones fue de 14 kV.

#### 4.2.3.4 Efecto de la variación del voltaje de aceleración del haz de electrones incidente en la intensidad de la emisión cátodoluminiscente de las películas $HfO_2: Sm^{+3}$ .

El comportamiento de la intensidad cátodoluminiscente en función de la longitud de onda medida bajo la excitación de un voltaje de aceleración es presentado en la figura 4.23.

En el espectro se distingue que la mayor intensidad de emisión corresponde al espectro realizado con un voltaje de aceleración del haz de electrones a 14 kV, así como también que las bandas de emisión no presentan distorsión por efecto del voltaje de aceleración.

Cuando el haz de electrones incidente penetra en la película luminiscente se generan electrones secundarios y pares de electrón-huecos que excitan a los centros o iones luminiscentes produciendo emisiones cátodoluminiscentes. Al incrementar el voltaje de aceleración, el volumen de penetración de los electrones en el material es mayor y esto ocasiona un aumento en la cantidad de pares electrón-hueco que excitan a más centros lo que trae como consecuencia un aumento en la intensidad de emisión de los centros luminiscentes.



**Figura 4.23.** Intensidad cátodoluminiscente de la banda centrada en 602 nm en función de la longitud de onda cuando se varía el voltaje de aceleración de los electrones. Las películas contienen 3 a/o de  $Sm^{+3}$  y fueron depositadas a una temperatura de sustrato de 550 °C.

## CONCLUSIONES

Derivados de los resultados experimentales obtenidos de este trabajo se desprenden las siguientes conclusiones:

- Mediante el empleo de la técnica de Rocío Pirofítico Ultrasónico se obtuvieron películas de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  sobre sustratos de vidrio Corning 7059, a partir de los precursores oxiclورو de hafnio octahidratado ( $\text{HfCl}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) y tricloruro de samario hexahidratado ( $\text{SmCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) disueltos en agua desionizada (18 M $\Omega$ ).
- El análisis de la estructura cristalina de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  realizado por medio de difracción de rayos X, revela que la cristalinidad del material depositado depende de la temperatura del sustrato. A temperaturas de depósito bajas (300 y 350 °C) las películas obtenidas son amorfas, a temperaturas de depósito iguales o superiores a 400 °C las películas son policristalinas con presencia de la fase monoclinica del  $\text{HfO}_2$ .
- Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido para las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  obtenidas a diferentes temperaturas, muestran que las mismas presentan superficies rugosas y continuas sobre el sustrato al aumentar la temperatura de depósito. Las películas crecieron en forma nodular más que columnar.
- La intensidad de la emisión fotoluminiscente y cátodoluminiscente aumentó con el incremento de la temperatura del sustrato. Los espectros de emisión fotoluminiscentes y cátodoluminiscentes mostraron bandas correspondientes a las transiciones electrónicas entre los niveles  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$  ( $J = 5/2, 7/2, 9/2$  y  $11/2$ ) del  $\text{Sm}^{+3}$ . La máxima intensidad de luminiscencia se obtuvo para películas preparadas a partir de soluciones precursoras con 3 a/o de  $\text{Sm}^{+3}$ , para concentraciones mayores a ésta, se observó el “quenching” de la luminiscencia por concentración. Se encontró que al aumentar el voltaje de aceleración de los electrones también aumenta la intensidad de la emisión cátodoluminiscente.

Finalmente se confirmó que el óxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ) es una matriz adecuada para la incorporación de iones de  $\text{Sm}^{+3}$ , dichos iones actúan como centros activos para generar emisiones tanto fotoluminiscentes como cátodoluminiscentes en la región del naranja-rojo del espectro visible. De acuerdo con lo anterior, las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  pueden ser utilizadas en la fabricación tanto de materiales fotoluminiscentes o cátodoluminiscentes.

## **SUGERENCIAS PARA TRABAJOS A FUTURO**

Con el fin de ampliar el estudio de las características luminiscentes de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$ , se sugiere lo siguiente:

- Estudiar las características termoluminiscentes de éstas películas, las cuales podrían tener aplicaciones en el área de fabricación de dosímetros.
- Obtener dichas películas empleando otras técnicas de fabricación tales como: Sol-Gel, Depósito de Capas Atómicas o Sputtering, con la finalidad de comparar por cual método de fabricación se obtienen las mejores características fotoluminiscentes y cátodoluminiscentes.
- Determinar el efecto de un tratamiento térmico, posterior a la preparación de la película, en la intensidad fotoluminiscente y cátodoluminiscente.

Se ha reportado que el óxido de zirconio  $\text{ZrO}_2$  impurificado con samario presenta la posibilidad de ser empleado como centelleador [18], así como también que nanopulvos de este material ofrece potenciales aplicaciones en el área de iluminación y en la fabricación de la nueva generación de pantallas de televisión [52]. Por otra parte, se ha publicado que las películas de  $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{+3}$  son sensibles a la composición química del gas ambiental, observándose un incremento gradual en la intensidad fotoluminiscente del samario al aumentar la cantidad de oxígeno en la celda que contiene la película, esto hace que éstas películas sean consideradas materiales sensores de oxígeno vía fotoluminiscencia [52]. Por pertenecer el hafnio al mismo grupo de la tabla periódica al que pertenecen el zirconio y el titanio, sería interesante estudiar las posibles aplicaciones, en las áreas descritas anteriormente, de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}$ .

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. A. H. Kitai. Solid State Luminiscence. Chapman & Hall. Great Britain. 1993.
2. G. Blasse, B. Grabmaier. Luminescent Materials. Springer-Verlag. 1994.
3. H. Ibégazéne, S. Alperine, C. Diot. J. Mater. Sci. 30 (1995) 938.
4. J. Wang, H. P. Li, R. Stevens. J. Mater. Sci. 27 (1992) 5397.
5. G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony. J. Appl. Phys. 89 (2001) 5243.
6. L. Niimistö, J. Päiväsaari, J. Niimistö, M. Putkonen, M. Nieminen. Phys. Stat. Sol. (a). 201 (2004) 1443.
7. M. Zukic, D. G. Torr, J. F. Spann, M. R. Torr. Applied Optics. 29 (1990) 4284.
8. S. M. Edlou, A. Smajkiewicz, G. A. Al-Jumaily. Applied Optics. 32 (1993) 5601.
9. M. Ritala, M. Leskela, L. Niinisto, T. Prohaska, G. Friedbacher, M. Grasserbauer. Thin Solid Films 250 (1994) 72.
10. P. S. Lysaght, B. Foran, G. Bersuker, P. J. Chen, R. W. Murto, H. R. Huff. Applied Physics Letters 82 (2003) 1266.
11. M. F. Al-Kuhaili, S. M. A. Durrani, E. E. Khawaja. Journal of physics D: Applied Physics 37 (2004) 1254.
12. J. P. Lehan, Y. Mao, B. G. Bovard, H. A. Macleod. Thin Solid Films. 203 (1991) 227.
13. M. Gilo, N. Croitoru. Thin Solid Films. 350 (1999) 203.
14. P. Baumeister, O. Arnon. Applied Optics. 16 (1977) 439.
15. M. Villanueva-Ibañez, C. Le Luyer, C. Dujardin, J. Mugnier. Materials Science and Engineering B105 (2003) 12-15.
16. M. Langlet, J. C. Joubert. Chemistry of Advanced Materials (edited by C.N.R. Rao: Blackwell Science, Oxford England) (1993) 55.
17. T.T. Koda, M. J. Hampden-Smith. Aerosol processing of Materials, Wiley-VCH, New Cork. 1999.
18. P. Mikhail, J. Hulliger, M. Schnieper, H. Bill. Journal Matter Chem 10 (2000) 987.
19. O. Chukova, S. Nedilco, Z. Moroz, M. Pashkovskiy. J. Lumin 102-103 (2003) 498.
20. A.R. Lakshmanan. Progress in Materials Science 44 (1999) 1.
21. S. Lange, V. Kiisk, V. Reedo, M. Kirm, J. Aarik, I. Sildos. Optical Materials. 28 (2006) 1238.

22. T. Ito, M. Maeda, K. Nakamura, H. Kato, Y. Ohki. *J. Appl. Phys.* 97 **(2005)** 054104.
23. V. Kiisk, I. Sildos, S. Lange, V. Reedo, T. Tatte, M. Kirm, J. Aarik. *Appl. Surf. Sci.* 247 **(2005)** 412.
24. <http://funindes.usb.ve/indene-web/iluminacion/con1.html>
25. [http://www.uned.es/cristamine/mineral/prop\\_fis/luminiscencial.htm](http://www.uned.es/cristamine/mineral/prop_fis/luminiscencial.htm)
26. A. J. Dekker. *Solid State Physics*. MACMILLAN & CO LTD. 1970.
27. M. Fox. *Optical properties of solids*. OXFORD University Press. 2001.
28. J. García Solé, L.E. Bausá, D. Jaque. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons, Ltd. 2005.
29. B. Mahan, R. Myers. *Química Curso Universitario*. ADDISON-WESLEY IBEROAMERICANA. Cuarta edición. 1990.
30. J. E. Huheey, E. A. Keiter. *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*. OXFORD. Cuarta edición. 1993.
31. D. Cruz Garritz, J. A. Chamizo, A. Garritz. *Estructura Atómica: Un enfoque químico*. PEARSON Addison Wesley. 2002.
32. C. Fouassier. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **(1997)** 2:231-235.
33. M. Villanueva-Ibañez, C. Le Luyer, O. Marty, J. Mugnier. *Optical Materials* 24 **(2003)** 51-57.
34. J. Aarik, H. Mändar, M. Kira, L. Pung. *Thin Solid Films* 466 **(2004)** 41-47.
35. <http://computing.belcart.com/bg/news/30/Intel-e-IBM-resuelven-perdidas-en-los-microprocesadores>
36. T. Nishide, S. Honda, M. Matsuura, M. Ide. *Thin Solid Films* 371 **(2000)** 61-65.
37. S. Durrani. *Sensors and Actuators B* 120 **(2007)** 700-705.
38. M. García-Hipólito, O. Alvarez-Fregoso, J. Guzmán, E. Martínez and C. Falcony. *Phys. Stat. Sol. (a)* 201, No. 15 **(2004)** R127-R130.
39. Y. Ji, D. Jiang, J. Shi. *Journal of Luminiscence* 122-123 **(2007)** 984-986.
40. B. Patil, S. Pawar. *Applied Surface Science*. *Article in press* **(2006)**.
41. R. Reyes, M. Cremona, E. Teotonio, H. Brito, O. Malta. *Thin Solid Films* 469-470 **(2004)** 59-64.
42. Q. Zeng, N. Kilah, Mark Riley, H. Riesen. *Journal of Luminiscence* 104 **(2003)** 65-76.

43. C. Wickleder. *Journal of Luminiscence* 94-95 (2001) 127-132.
44. A. Ellens, F. Zwaschka, F. Kummer, A. Meijerink, M. Raukas, K. Mishra. *Journal of Luminiscence* 93 (2001) 147-153.
45. Q. Zeng, N. Kilah and M. Riley. *Journal of Luminiscence* 101 (2003) 167-174.
46. K. Kojima, A. Kubo, M. Yamashita, N. Wada, T. Tsuneoka, Y. Komatsubara. *Journal of Luminiscence* 87-89 (2000) 697-698.
47. O. Chucova, S. Nedilko, Z. Moroz, M. Pashkovskiy. *Journal of Luminiscence* 102-103 (2003) 498-503.
48. E. Martinez-Sanchez, M. García-Hipólito, J. Guzmán, F. Ramos-Brito, J. Santoyo-Salazar, R. Martinez-Martinez, O. Alvarez-Fregoso, M. Ramos-Cortes, J. Mendez-Delgado and C. Falcony. *Phys. Stat. Sol. (a)* 202 No. 1 (2005) 102-107.
49. K. Wang, J. Zhang, J. Wang, W. Yu, H. Zhang, Z. Wang, Z. Shao. *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 1695-1700.
50. U. Rambabu, P. Khanna, S. Buddhudu. *Materials Letters* 38 (1999) 121-124.
51. M. Sendova-Vassileva, A. Vuchkov, O. Angelov, D. Dimova-Malinovska. *Journal of Materials Science: Materials in Electronic* 14 (2003) 853-854.
52. E. De la Rosa, L. Díaz-Torres, P. Salas, R. Rodríguez. *Optical Materials* 27 (2005) 1320-1325.
53. P. S. Patil. *Materials Chemistry and Physics* 59 (1999) 185-198.
54. G. Blandenet, M. Court, Y. Lagarde. *Thin Solid Films* 77 (1981) 81-90.
55. J. C. Vigié, J. Spitz. *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*. Vol. 122, No. 4 (1975) 585-588.
56. A. Beiser. *Concepts of Modern Physics*. 4<sup>a</sup> edition. McGraw-Hill International. 1987.
57. D. E. Newbury, D. C. Joy, P. Echlin, C. E. Fiori, J. I. Goldstein. *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press. Second Edition. 1987.
58. <http://www.biologia.edu.ar/microscopia/meb.htm>
59. M. Ohring. *Materials Science of Thin Films*. Second Edition. Academic Press. 2002.

60. D. M. Mattox. Non-elemental Characterization of Films and Coatings, in Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Science, Technology and Applications. Second Edition. NOYES PUBLICATIONS. 1994.
61. J. I. Goldstein, D. E. Newbury. SEM & X-ray Microanalysis Plenum Press 2004.
62. [http://www.nrel.gov/pv/measurements/photoluminescence\\_spectroscopy.html](http://www.nrel.gov/pv/measurements/photoluminescence_spectroscopy.html)
63. B. G. Yacobi, D. B. Holt. Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids. Plenum Press. 1990.
64. L. Osawa. Cathodoluminescence, Theory and Applications. KODANSHA. 1990.
65. G. L. Messing, S. Zhang, G. V. Jayanthi. J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2707-26.
66. R. Reisfeld, M. Zelner, A. Patra. Journal of Alloys and Compounds 300-301 (2000) 147-151.
67. B. Lei, Y. Liu, G. Tang, Z. Ye, C. Shi. Materials Chemistry and Physics 87 (2004) 227-232.
68. M. Alonso, E. J. Finn. Fisica Volumen III: Fundamentos Cuánticos y Estadísticos. Fondo Educativo Interamericano, S.A. 1976.
69. K. Wang, J. Zhang, J. Wang, W. Yu, H. Zhang, Z. Wang, Z. Shao. Materials Research Bulletin 41 (2006) 1695-1700.
70. K. Annapurna, R. N. Dwivedi, P. Kundun, S. Buddhudu. Materials Research Bulletin 38 (2003) 429-436.

## **PRODUCTIVIDAD CIENTIFICA**

### **PUBLICACION EN REVISTA INTERNACIONAL:**

C. Chacón-Roa, J. Guzmán-Mendoza, M. Aguilar-Frutis, M. García-Hipólito, O. Alvarez-Fragoso, C. Falcony, “Characterization of luminescent samarium doped HfO<sub>2</sub> coatings synthesized by spray pyrolysis technique”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, (2007). *In Press*.

### **TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS NACIONALES:**

Cecilia Chacón, Miguel A. Aguilar-Frutis, Manuel García-Hipólito, José Guzmán, “Caracterización de películas delgadas luminiscentes de HfO<sub>2</sub>:Sm”, *XLI Congreso Mexicano de Química*, México, D.F., Septiembre 24-28 (2006).

Cecilia Chacón, Miguel A. Aguilar-Frutis, Manuel García-Hipólito, José Guzmán, Octavio Alvarez Fregoso y Ciro Falcony, “Preparación y caracterización de películas delgadas luminiscentes de HfO<sub>2</sub>:Sm<sup>+3</sup>”, *XXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C*, Puebla, México, Septiembre 25-29 (2006).