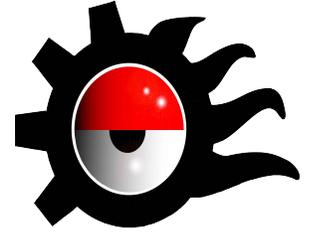




**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA  
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA DEL  
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL UNIDAD  
LEGARIA.**



**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS ULTRADELGADAS DE ÓXIDO DE  
HAFNIO IMPURIFICADO CON TERBIO.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO  
EN TECNOLOGÍA AVANZADA PRESENTA:**

**ING. IVAN ENRIQUE MARTÍNEZ MERLÍN**

**DIRECTORES DE TESIS  
DR. JOSÉ GUZMÁN MENDOZA  
DR. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO**

**MÉXICO, D.F. A 12 DE DICIEMBRE DE 2011**



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

SIP-14-BIS

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de México siendo las 14:00 horas del día 20 del mes de octubre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA - Legaria para examinar la tesis titulada:

Síntesis y caracterización de películas ultra-delgadas de óxido de hafnio impurificado con Terbio

Presentada por el alumno:

Martínez  
Apellido paterno

Merlín  
Apellido materno

Iván Enrique  
Nombre(s)

Con registro: 

B	0	9	1	9	5	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Tecnología Avanzada

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

**LA COMISIÓN REVISORA**

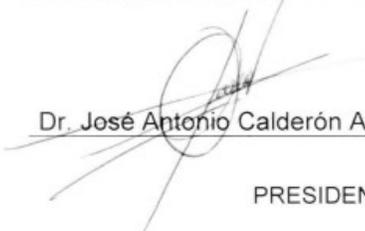
Directores de tesis

  
Dr. José Guzmán Mendoza

  
Dr. Manuel García Hipólito

  
Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

  
Dr. Ernesto Marín Moares

  
Dr. José Antonio Calderón Arenas

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

  
Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS  
Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
DEL IPN



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

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México, D.F. el día 12 del mes diciembre del año 2011, el (la) que suscribe Iván Enrique Martínez Merlín alumno (a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro B091950, adscrito a C.I.C.A.T.A.-IPN, manifiesta que es autor (a) 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 Síntesis y caracterización de películas ultra-delgadas de óxido de hafnio impurificado con Terbio, 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 Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, Legaria 649, Col. Irrigación, México D.F., C.P. 11500. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Iván Enrique Martínez Merlín

Nombre y firma

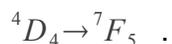
## RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se sintetizaron películas ultradelgadas de óxido de hafnio mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico a partir de precursores organometálicos sobre sustratos silicio, vidrio y cuarzo.

Se realizaron diversas series de depósitos de películas variando la temperatura de depósito, el tiempo de depósito y la concentración del impurificante (Tb), estableciendo valores fijos para los demás parámetros involucrados en el proceso.

Las películas fueron caracterizadas en su composición química mediante la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x (XPS, por sus siglas en inglés), se determinó su cristalinidad mediante la técnica de difracción de rayos X de ángulo pequeño, su morfología y rugosidad fueron evaluadas utilizando microscopía de fuerza atómica (MFA), su espesor fue medido utilizando elipsometría de ángulo fijo y perfilometría, su transparencia fue determinada por medio de espectroscopia UV-Visible, finalmente, sus propiedades luminiscentes fueron medidas utilizando espectroscopía fotoluminiscente.

Las propiedades obtenidas en estas películas fueron las deseadas al obtener un espesor de 30 nm capaz de emitir luz al ser irradiada con luz ultravioleta. Otras propiedades que se obtuvieron fueron una baja rugosidad obtenidas en películas depositadas a una temperatura de 450°C sobre silicio, alta constante eléctrica y transparencia en la mayor parte del espectro electromagnético para películas depositadas a 450°C. Se encontró que la concentración que emitió con mayor intensidad fue a 5% de terbio, emitiendo luz en color verde debido a su banda de emisión principal centrada en 542nm perteneciente a la transición electrónica



## ABSTRACT

In the present work, HfO<sub>2</sub> ultrathin films were synthesized by the ultrasonic spray pyrolysis technique, from organometallic precursors and deposited on silicon, glass and quartz substrates.

Different series of film deposition with three variable parameters: deposition temperature, deposition time and the concentration of the dopant were synthesized.

The samples were characterized for the chemical composition analysis by X-ray Photoelectron Spectroscopy technique (XPS); the crystallographic structure was analyzed by X-ray diffraction; to determine the morphology and to measure the surface roughness we used atomic force microscopy (AFM) and; for the thickness determination profilometry and ellipsometry were used. The transparency of the sample in the visible region and the determination of the band gap energy were developed through UV-Vis spectroscopy and, photon and cathode luminescence were used for the analysis of their luminescent properties.

The properties of the films were consistent with the expectations, showing: a thickness of 30 nm, the ability to emit visible light when they were irradiated with UV light, a low roughness when a temperature of 450 °C was used for the synthesis, a high dielectric constant and, transparency in almost all the visible region of the electromagnetic spectrum when they were deposited at 450 °C. It was found that the highest intensity of light emission was obtaining at 5% of Tb, emitting in the green color because its main emission is centered at 542 nm, originated from the electronic transition  $^4D_4 \rightarrow ^7F_5$ .

## **AGRADECIMIENTOS**

**Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y a la secretaria de Investigación y Posgrado del Instituto Politécnico Nacional por las becas que me fueron otorgadas durante el desarrollo del posgrado.**

**Agradezco al personal del centro de investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada por su apoyo incondicional.**

**Agradezco a los doctores José Guzmán Mendoza y Manuel García Hipólito, por su gran paciencia y su valiosa enseñanza.**

**A mi familia por su apoyo incondicional.**

**A mi esposa, por su gran apoyo y comprensión.**

## INDICE GENERAL

	Pags.
<b>OBJETIVOS GENERALES</b>	1
<b>OBJETIVOS PARTICULARES</b>	2
<b>CAPITULO I: INTRODUCCION</b>	3
<b>CAPITULO II: ANTECEDENTES</b>	4
<b>CAPITULO III: ESTADO DEL ARTE</b>	8
<b>CAPITULO IV: FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	10
<b>LUMINISCENCIA</b>	10
<b>TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN</b>	26
Técnica de Rocío pirolítico ultrasónico.	27
<b>MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN</b>	31
Difracción de rayos X	31
Perfilometría	33
Elipsometría	33
Microscopía de fuerza atómica	36
Espectroscopia UV-Vis	36
Fotoluminiscencia	38
Espectroscopia de fotoelectrones emitido por rayos X (XPS)	38
<b>CAPITULO V: METODOLOGIA</b>	39
<b>CAPITULO VI: ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	43
<b>ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X.</b>	43
<b>DIFRACCIÓN DE RAYOS X</b>	44
<b>MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA</b>	44
<b>RUGOSIDAD</b>	48
<b>ESPEJOR</b>	49
<b>ESPECTRO FOTOLUMINISCENTE.</b>	51
<b>ESPECTRO CATODOLUMINISCENTE</b>	54
<b>TRANSMITANCIA</b>	56
<b>CAPITULO VII: CONCLUSIONES</b>	57
<b>REFERENCIAS</b>	58
<b>APENDICE</b>	60

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Espectro electromagnético	10
Figura 2.- Radiación electromagnética producido por un cuerpo a diferentes temperaturas.	12
Figura 3.- Matriz con impurezas (color verde)	15
Figura 4.- Diagrama de coordenada configuracional	17
Figura 5.- Funciones de onda y densidades de probabilidad para el oscilador armónico.	19
Figura 6.- Transición electrónica entre un estado base y un estado excitado.	20
Figura 7.- Transiciones electrónicas de absorción y emisión entre un estado base y un estado excitado.	21
Figura 8.- Transiciones fonónicas desde una estado excitado hasta un estado base).	22
Figura 9.- Diagrama de Dieke que indica los niveles de energías de los iones de tierras raras.	24
Figura 10.- Sistema de rocío pirolítico ultrasónico. Se muestran los tres subsistemas, sistema de transporte, sistema de extracción y sistema de pirólisis.	28
Figura 11.- Esquemas de las diferentes reacciones de la solución precursora al llegar al sustrato.	30
Figura 12.- Condición básica para la dispersión de Bragg, $n\lambda=2d \sin\theta$	32
Figura 13.- condiciones de la técnica de haz rasante	33
Figura 14.- Reflexión de la luz polarizada por una superficie cubierta por una capa.	35
Figura 15.- Espectro de fotoelectrones emitidos por rayos X para una película de óxido de hafnio depositada a 550°C, con un 5% de impurificante, a un tiempo de deposito de 5 minutos.	43
Figura 16.- Espectro de difracción de rayos X para una película de oxido de hafnio crecida a 500°C sobre cuarzo con un tiempo de deposito de 10 minutos.	44
Figura 17.- Micrografías de la 5ta corrida, variación de la temperatura de depósito	45
Figura 18.- Micrografías de la 7ma corrida, variación del tiempo de depósito.	47
Figura 19.- Rugosidad RMS para la 6ta corrida.	48
Figura 20.- Espesor medido por elipsometría y perfilometría a la 7ma corrida.	49
Figura 21.- Espesor medido por elipsometría y perfilometría a la 7ma serie.	50
Figura 22.- Espectro de absorción para una película delgada de oxido de hafnio impurificada con terbio al 5% con un tiempo de depósito de 5 minutos.	51
Figura 23.- Espectro fotoluminiscente de emisión excitado a una longitud de onda de 270nm, para la 2da corrida.	52
Figura 24.- Espectro fotoluminiscente de emisión para la 3ra. Corrida excitado con una longitud de onda de 270nm.	53
Figura 25.- Espectro catodoluminiscente para la 2da corrida	54
Figura 26.- Espectro catodoluminiscente para una película de óxido de hafnio crecida a a 500°C con un 5% de impurificante a un tiempo de 5 minutos sobre un sustrato de silicio.	55
Figura 27.- Espectro de transmitancia para la 10ma corrida.	56

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Espectro electromagnético visible.	11
Tabla 2.- Niveles de energía y funciones de onda.	18
Tabla 3 Comparación entre algunos de las técnicas de depósito de películas delgadas.	27
Tabla 4.- Caracterizaciones, propiedades y sustratos consideradas en la experimentación.	39
Tabla 5.- Parámetros considerados en el proceso de depósito para la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.	39
Tabla 6.- Serie 1 de películas de óxido de hafnio.	40
Tabla 7.- Serie 2 de películas de óxido de hafnio.	40
Tabla 8.- Serie 3 de películas de óxido de hafnio.	40
Tabla 9.- Serie 4 de películas de óxido de hafnio.	40
Tabla 10.- Serie 5 de películas de óxido de hafnio.	40
Tabla 11.- Serie 6 de películas de óxido de hafnio.	41
Tabla 12.- Serie 7 de películas de óxido de hafnio.	41
Tabla 13.- Serie 8 de películas de óxido de hafnio.	41
Tabla 14.- Serie 9 de películas de óxido de hafnio.	41
Tabla 15.- Serie 10 de películas de óxido de hafnio.	41
Tabla 16.- Datos obtenidos por MFA para la rugosidad en función de la temperatura.	48

## **OBJETIVOS GENERALES**

Sintetizar películas ultradelgadas, del orden de 20 a 30 nm, de óxido de hafnio impurificado con terbio por medio del sistema de rocío pirolítico ultrasónico utilizando acetil acetatos como precursores.

Caracterizar las películas de óxido de hafnio en su morfología, composición química, estructura cristalina, transmitancia, espesor, y propiedades luminiscentes.

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

Establecer los parámetros necesarios para el depósito de películas ultradelgadas de óxido de Hafnio impurificado con terbio utilizando el sistema de rocío pirolítico ultrasónico.

Caracterizar las películas utilizando las técnicas de caracterización apropiadas: microscopia de fuerza atómica, espectroscopía UV-Vis, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos x, elipsometría y perfilometría.

Determinar los valores de los parámetros de depósito que permitan obtener las características deseadas en las películas.

# CAPITULO I: INTRODUCCION

El uso de los materiales en la vida cotidiana es indispensable para el hombre, desde las bolsas del supermercado hasta los microchips de los teléfonos inteligentes tuvieron un proceso de investigación en materiales, no es exagerado decir que los países con mayor investigación tienen una enorme ventaja sobre los países que carecen de este tipo de investigación.

El hafnio es un material que se ha investigado mucho recientemente, posee propiedades muy peculiares que lo hacen un candidato para muchas aplicaciones como son, materia prima para microprocesadores de ultima tecnología, recubrimientos antireflejantes, es un buen candidato para sustituir al silicio en algunas ocasiones.

El interés de este trabajo en el hafnio es usarlo como una matriz capaz de albergar a iones de tierras raras, produciendo así un material luminiscente. El hafnio es un gran candidato a usarse como matriz para estos iones pues presenta características únicas como son su alta constante dieléctrica lo que lo hace un buen aislante, su banda prohibida (gap) ancha, de 5.6 eV de esta manera sera mínima la influencia que tenga con las transiciones electrónicas que se llevan a cabo en los iones de tierras raras, el hafnio presenta una alta estabilidad química, un punto de fusión alto lo que le permite elevar su temperatura sin sufrir alteraciones considerables.

Por estas razones, es que el hafnio puede ser utilizado como matriz huésped. La intención de este trabajo es crear un material luminiscente utilizando un precursor, acetil acetato de hafnio, este compuesto organometálico es soluble en dimetil formamida un solvente con una tensión superficial relativamente baja, lo que le permite separarse en pequeñas gotas por medio de un piezo eléctrico ultrasónico.

En el segundo capítulo de esta tesis se desarrollará un recorrido por la historia de la luminiscencia, esta reseña permitirá entender un poco mas acerca de los procesos involucrados en este fenómeno.

El capítulo tres es una recopilación de las investigaciones referentes al tema de interés, los avances y descubrimientos en el área de las películas delgadas, del hafnio y de las tierras raras.

El capítulo cuatro es una explicación física del fenómeno luminiscente, de los sistemas de depósito de películas y en especial del sistema de rocío pirolítico ultrasónico, la tercera parte de este capítulo es una breve reseña de los métodos de caracterización empleados en este trabajo.

El quinto capítulo muestra la metodología que se siguió para el depósito de las películas, se establecieron los parámetros y los valores de estos parámetros para un eficiente uso del sistema de rocío pirolítico.

En el sexto capítulo se muestran los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a las películas delgadas y se discuten los resultados.

El capítulo final establece la conclusión del trabajo, los logros que fueron obtenidos y el trabajo por hacer a futuro.

## CAPITULO II: ANTECEDENTES

La tecnología de los materiales es un importante campo de estudio para el ser humano, desde el inicio de la humanidad el hombre ha requerido de diferentes herramientas y materiales, esto le ha dado la capacidad de superar a las demás especies. En la actualidad el estudio de los materiales determina el avance tecnológico de un país por sobre los demás, este es uno de los motivos por lo cual es importante su estudio [1].

La cronología de la historia humana esta muy relacionada con este campo, la edad de piedra, la edad de los metales (edad de cobre, edad de bronce, edad de hierro), la edad media (en donde la alquimia era una práctica relativamente común), la era industrial, la cual se caracterizó por el uso del acero, y finalmente, la época actual en donde los avances han sido impresionantes, ya no se habla de un solo material si no de una gran variedad de ellos, desde polímeros hasta el socorrido silicio, este último tan utilizado para la tecnología electrónica, sin dejar de mencionar al grafeno que es un material muy estudiado en estos tiempos [1].

La razón por la que se han descubierto una gran cantidad de materiales con tan diversas características es debido al conocimiento de la relación entre sus propiedades y su estructura atómica, fue gracias a grandes científicos como **August Bravais, Dimitri Ivanovich Mendeléiev, Wilhelm Conrad Roentgen**, entre muchos otros, que sentaron las bases para lo que hoy es la investigación de materiales [1].

Los materiales luminiscentes son de gran importancia en la actualidad, su estudio permitió el desarrollo de lámparas sin filamento incandescente, detectores de partículas alfa (cintiladores), lámparas de luz negra, tubos de rayos catódicos y más recientemente las pantallas de plasma, entre muchas otras aplicaciones [1].

La historia de los materiales luminiscentes es extensa, desde las primeras observaciones de gusanos luminiscentes registradas en china hace más de 3000 años, hasta los recientes estudios sobre tierras raras. Sin embargo, el mencionar algunos pasajes, permite comprender mejor el fenómeno luminiscente y su estudio [1].

Durante los siglos XV y XVI, la observación de fenómenos luminiscentes fue proporcionada por naturistas y exploradores del nuevo mundo, los cuales, reportaron gusanos, mosquitos y lombrices capaces de emitir luz, a este fenómeno se le conoce con el nombre de bioluminiscencia. Varios navegantes relataron que vieron al mar brillar sobre el horizonte como si se estuviera quemando, ahora se sabe que este fenómeno es producido por bacterias que se encuentran en los océanos [1].

En 1561, Nicolás Monardes escribió acerca de un extracto acuoso de madera al que se le dio el nombre de “lignum nephriticum”, el cual, fue estudiado posteriormente por renombrados científicos como Robert Boyle e Isaac Newton [1].

No fue hasta el año 1603 cuando el alquimista Vincenzo Cascariolo desarrolló el primer material luminiscente al mezclar sulfato de bario con carbono, a este material se le llamó la piedra del sol y se creía que actuaba de forma similar a una esponja, la cual retenía los rayos solares y los expulsaba por la noche [1].

Muchos científicos han participado en la investigación de los fenómenos luminiscentes a través de los siglos; entre ellos destacan: **Robert Boyle (1664)**, quien descubrió que la intensidad de la luz emitida por un material fluorescente en solución está relacionada con la concentración de moléculas fluorescentes. **Francesco Maria Zanotti (1711)**, quien reportó que el fósforo de Bologna (la piedra del sol) emite siempre el mismo tipo de luz independientemente del color de la luz de excitación. **Jacopo Bartholomeo Beccari (1719)**, descubrió diversos materiales luminiscentes y los clasificó en orgánicos e inorgánicos. **Charles Francois de Cisternay Dufay (1724)**, estudió minerales y piedras preciosas, descubriendo que presentaban luminiscencia al calentarlos, iluminarlos o presionarlos, fenómenos denominados: termoluminiscencia, fotoluminiscencia y triboluminiscencia, respectivamente. **Euler (1777)**, propuso la teoría ondulatoria de la luz. **Gottfried Wilhelm Osann (1825)**, obtuvo fósforos de cascarones de ostra que luminescen en azul o verde cuando se les agrega sulfato de mercurio, antimonio o arsénico. **George Gabriel Stokes (1852)**, enunció lo que actualmente se conoce como la ley de Stokes la cual dice: “La luz emitida por un material luminiscente es de una longitud de onda mayor que la longitud de onda de la luz excitante.” Reportó también que la luz emitida por un material puede incrementarse por la concentración de las moléculas fluorescentes hasta cierto valor, mas

allá ocurre una disminución de la intensidad de la luz. **Edmund Becquerel (1859-1861)**, Confirma la ley de Stokes. Experimentó con tubos con gases sometidos a corrientes eléctricas, **catodoluminiscencia**. Estableció la ley de decaimiento en materiales luminiscentes clasificando los fenómenos luminiscentes en dos tipos **fosforescencia y fluorescencia**. Observó que las características de la luminiscencia de los fósforos, están determinadas por las características físicas de estos. **Wm Crookes (1881)** encontró que el espectro catodoluminiscente esta relacionado con impurificaciones de tierras raras. **A. Verneuil (1887)** es el primero en demostrar que las impurezas de metales pesados controlan las propiedades luminiscentes de un material [1].

**J.J Thomson (1897)** descubre el electrón, **Max Planck (1890)** establece la teoría sobre radiación del cuerpo negro, **Albert Einstein (1910)** explica el efecto fotoeléctrico. Estos avances en la ciencia darían inicio a lo que hoy se conoce como la física cuántica, la cual da un entendimiento de los fenómenos ocurridos en los procesos atómicos. En **1925 Gustavo Hertz** es el autor de la teoría que explica el fenómeno de la luminiscencia [1].

Esta reseña histórica nos muestra algunos puntos importantes acerca de los materiales luminiscentes:

- 1.- La intensidad de la luz luminiscente esta relacionada con la concentración de moléculas o iones luminiscentes, hasta un cierto valor, el cual al ser sobrepasado ocasiona un descenso en la intensidad de la luz emitida, este fenómeno es llamado quenching.
- 2.- Las propiedades de un material luminiscente dependen de las impurezas que se agreguen a un compuesto que puede ser orgánico o inorgánico.
- 3.- Que exciten diversos materiales los cuales emiten luz visible al ser excitados de diferentes maneras; por iluminación, por fricción, por calentamiento, al ser irradiados con radiación x o rayos gamma.
- 4.- Que la luz que producen los materiales luminiscentes es luz emitida por el propio material, descartando los fenómenos de reflexión y refracción de la luz.
- 5.- Que la luz de excitación del material luminiscente generalmente es de longitud de onda menor que la longitud de la luz emitida por el material.

## CAPITULO III: ESTADO DEL ARTE

Recientes estudios se han realizado en lo que refiere a películas delgadas, su principal aplicación se da en la industria de las celdas solares en donde las películas de seleniuro de cadmio juegan un papel muy importante en el proceso de fabricación de estas celdas.

Las películas delgadas tienen un sin fin de usos, en particular son aplicadas a elementos multicapa de tipo semiconductor o aislante, un claro ejemplo es el procesador mas reciente de intel el cual esta hecho a base de hafnio, sustituyendo al silicio gracias a la alta constante dieléctrica que posee el hafnio.

Muchos estudios se han realizado con películas delgadas, obteniendo nuevas propiedades, debido a los materiales depositados, a los compuestos precursores, incluso el método de fabricación de una película puede modificar sus propiedades. Tal es el caso de Khoshman et al que sintetizaron películas delgadas de óxido de hafnio sobre sustratos de silicio y cuarzo mediante sputtering para estudiar sus propiedades ópticas, añadiendo un calentamiento de mil grados pudieron obtener películas cristalinas de óxido de hafnio [2].

Como se ha mencionado el óxido de hafnio es utilizado en diversas aplicaciones entre las que se encuentran, capacitores de películas delgadas flexibles, en las guías de onda de fibra óptica, en elementos de memoria de las computadoras, y como recubrimientos ópticos, es por esto que es muy importante analizar las propiedades del óxido de hafnio en un amplio rango de frecuencias.

El óxido de hafnio se ha utilizado últimamente como matriz para iones trivalentes de tierras raras, con esto se forma un material luminiscente que emite en un rango de frecuencias dependiente del ion de tierra rara que se utilizó.

Estudios realizados muestran el gran interés que este material ha despertado, J Aarik y colaboradores, publicaron un artículo en 1998 en el cual se realizan depósitos de películas delgadas de óxido de hafnio por la técnica de deposición de capas atómicas (ALD por sus siglas en inglés), utilizando cloruro de hafnio como precursor, establecen que la temperatura de depósito juega un papel importante en las propiedades ópticas de material, las películas

depositadas a bajas temperaturas conformaban una estructura amorfa, mientras que para temperaturas al rededor de 500°C las películas eran policristalinas con estructura monoclinica [3]

En el año 2002 A. E Esparza reportó los resultados obtenidos de la caracterización de películas de óxido de aluminio impurificados con terbio usando acetilacetatos como precursores [4], Esparza utilizó el sistema de rocío pirolítico ultrasónico para realizar sus películas, como resultados obtuvo las transiciones propias del terbio, las micrografías obtenidas señalan que la máxima rugosidad obtenida se presenta a los 450 °C. Estos resultados son importantes debido a que en este trabajo de tesis, se utilizará el mismo sistema de deposito, el mismo tipo de precursores y el mismo ion de tierra rara, con las diferencias de que la matriz huésped es diferente y que el espesor esperado para las películas es mucho menor.

En el 2004 Wai Lo publicó un articulo en donde depositó y caracterizó películas de óxido de hafnio, por medio de la técnica de deposición metalorgánica química de vapor, Wai Lo reportó que depositó películas de un espesor de 50°A sobre obleas de silicio de 200mm de diámetro, obteniendo una uniformidad en todo el sustrato [5].

En agosto de 2007 K.M Khoshman tambien depositó películas de óxido de hafnio en sustratos de silicio y cuarzo por una técnica de variación de sputtering, los resultados obtenidos son interesantes, pues a temperaturas menores a 500°C el HfO<sub>2</sub> es amorfo, a 500°C se vuelve policristalino y con un tratamiento a 1000°C el óxido de hafnio adquiere una estructura cristalina monoclinica [2].

En el 2009 R. Chora-Corella depositó y caracterizó películas de óxido de hafnio impurificadas con europio, en sus resultados obtiene que el óxido de hafnio es cristalino para depositos realizados a 500°C, obtiene micrografías de SEM en donde se aprecia perfectamente las diferentes morfologías obtenidas a diferentes temperaturas, en un análisis fotoluminiscente , se aprecian los picos y por tanto las transiciones propias del europio [6].

# CAPITULO IV: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

## LUMINISCENCIA

Una onda electromagnética es aquella onda formada por un campo magnético y un campo eléctrico, perpendiculares entre sí; los fenómenos electromagnéticos son descritos por las leyes de Maxwell.

El científico alemán Marx Planck (1858-1947), fue el primero en establecer que la energía de una onda electromagnética es directamente proporcional a su frecuencia e inversamente proporcional a su longitud de onda por un valor “h” conocida como la constante de Planck y tiene un valor de  $6.625 \times 10^{-34}$  Js ( $4.1375 \times 10^{-15}$  eV). De esta manera la energía de una onda electromagnética puede describirse por las ecuaciones de cuantización:

$$E = h\nu \quad \text{y} \quad E = \frac{h}{\lambda}$$

Las ondas electromagnéticas son clasificadas de acuerdo a su energía, longitud de onda o a su frecuencia en siete regiones espectrales, desde las ondas de radio hasta los rayos gamma, conformando así todo el espectro electromagnético [7].

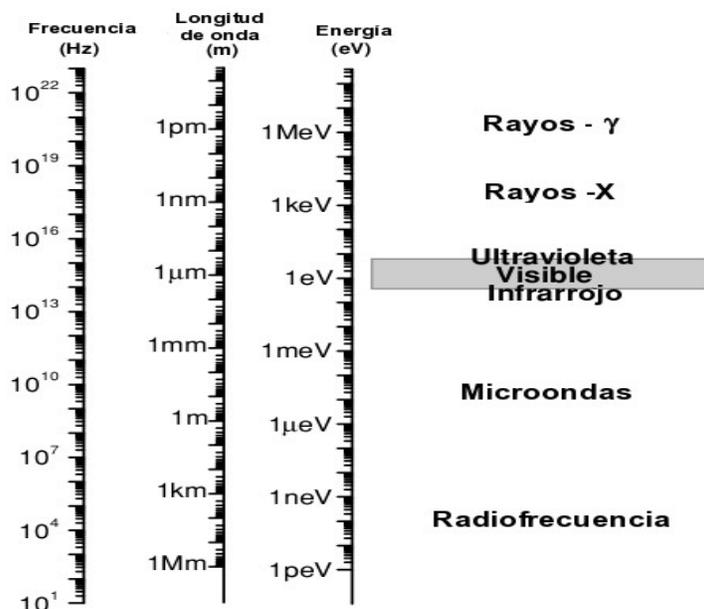


Figura 1.- Espectro electromagnético

Las ondas electromagnéticas que podemos percibir con el sentido de la vista son conocidas con el nombre de luz visible y comprenden longitudes de onda desde 400nm hasta 800nm, aproximadamente, entre las frecuencias de 400 Thz hasta 800 Thz , y en el rango de energía comprendida entre  $255 \times 10^{-21}$  J y  $523 \times 10^{-21}$  J, (2.73eV a 1.99eV).

Color	$\lambda$ (nm)	$\nu$ (Hz) ( $\times 10^{14}$ )	$E$ (eV)
Violet	390–455	7.69–6.59	3.18–2.73
Blue	455–492	6.59–6.10	2.73–2.52
Green	492–577	6.10–5.20	2.52–2.15
Yellow	577–597	5.20–5.03	2.15–2.08
Orange	597–622	5.03–4.82	2.08–1.99
Red	622–780	4.82–3.84	1.99–1.59

Tabla 1.- Espectro electromagnético visible.

Existen dos maneras en las que un cuerpo puede emitir luz, estas se conocen con los nombres de **incandescencia** y **luminiscencia**.

La **incandescencia** es la emisión de luz por un cuerpo el cual es calentado a altas temperaturas, su explicación científica fue establecida por Max Planck en su teoría de **radiación de cuerpo negro (ley de radiación de Planck)**.

Cuando es calentada una cavidad, los átomos dentro de la cavidad emiten y absorben radiación electromagnética, cuando esta radiación electromagnética se encuentra en equilibrio con la energía de los átomos de las paredes, existe una densidad de energía perfectamente definida para cada una de las frecuencias de la radiación electromagnética y esta relacionada con la temperatura de las paredes. En la figura 2 se observa existe un pico a determinada frecuencia, y que conforme la temperatura del objeto disminuye, el pico de la densidad de energía aparece a menores frecuencias. Esto explica el por qué, al aumentar la temperatura de un objeto la luz que irradia cambia de un color rojo a un color azul o blanco [7].

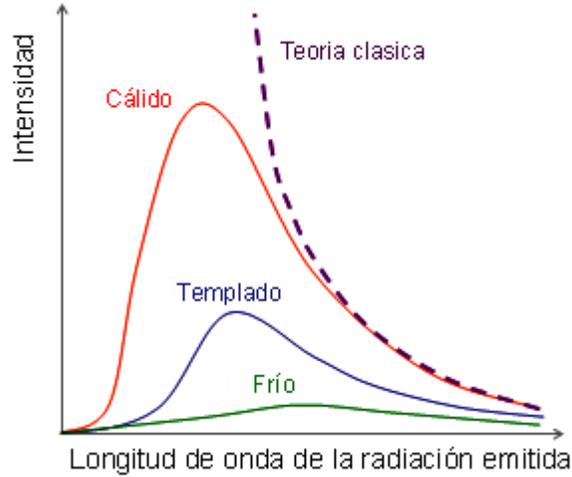


Figura 2.- Radiación electromagnética producido por un cuerpo a diferentes temperaturas.

Max Planck propuso que debía existir una relación entre las densidades de energía de la radiación y las energías de los átomos de las paredes los cuales considero como osciladores armónicos. Así estableció que cada oscilador puede emitir o absorber energía de radiación en una cantidad proporcional a su frecuencia. Esto quiere decir que la energía de los osciladores está cuantizada [7].

Utilizando esta consideración Max Planck establece su teoría la cual es descrita por la siguiente ecuación:

$$E(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1}$$

Donde:

- $E(\nu)$  Es la densidad de energía.
- $h$  Es la constante de Planck.
- $\nu$  Frecuencia
- $c$  Velocidad de la luz en el vacío.
- $K$  Constante de Boltzman.
- $T$  Temperatura.

La **luminiscencia** es la emisión no termal de luz visible debida a la transición electrónica de estados de mayor energía (estado excitado ocasionado por la absorción de radiación electromagnética) a estados de menor energía (estado base), induciendo esta transición mediante diferentes tipos de energía: mecánica, eléctrica, óptica, térmica, entre otras. La palabra no termal implica que el fenómeno de la incandescencia es excluido.

La **luminiscencia** es el fenómeno en el que un cuerpo emite luz visible a temperaturas diferentes a las requeridas para la incandescencia, generalmente a temperatura ambiente, esta emisión de luz es debida a transiciones electrónicas de un estado excitado a un estado base de un átomo.

Existen dos tipos de clasificación para el fenómeno de la luminiscencia, una clasificación toma en consideración el tiempo en el que el material emite luz aun después de haber cesado la excitación (tiempo de decaimiento); otra clasificación toma en consideración el tipo de energía de excitación necesaria para que el material sea capaz de emitir luz.

De acuerdo al tiempo de decaimiento el fenómeno de luminiscencia se clasifica en:

**Fosforescencia:** Cuando se presenta emisión de luz por un tiempo mayor a  $1 \times 10^{-8}$  segundos después de haber cesado la excitación. Esto es, se presenta emisión de luz únicamente cuando el material es excitado.

**Fluorescencia:** Cuando se presenta emisión de luz en un tiempo no mayor a  $1 \times 10^{-8}$  segundos después de haber cesado la excitación. Esto implica que el material emite luz tiempo después a la interrupción de la excitación.

De acuerdo al tipo de excitación la luminiscencia se clasifica en:

**Fotoluminiscencia:** Es la emisión de luz visible cuando se utiliza energía óptica como energía de excitación, es decir, al irradiar el material con fotones de energía comprendida en el intervalo del espectro electromagnético correspondiente a la luz visible y/o ultravioleta.

**Catodoluminiscencia:** Es la emisión de luz por parte de un material cuando la fuente de

excitación son los rayos catódicos, núcleos de helio ionizados (partículas alfa) o electrones acelerados (partículas beta).

**Triboluminiscencia:** Es la emisión de luz que presentan algunos materiales al ejercerles algún tipo de energía mecánica como fricción, presión, tensión o trituración. Los cristales de uranio, el y el azúcar de caña presentan este fenómeno.

**Electroluminiscencia:** Es la generación no termal de luz que resulta de la aplicación de un campo eléctrico sobre un material. Se produce básicamente de dos maneras, por portadores de carga que cruzan la banda prohibida de una red cristalina y por portadores de carga acelerados por la acción de un fuerte campo eléctrico [8].

**Termoluminiscencia:** Es la emisión de luz por aquellos materiales que al ser calentados a temperaturas relativamente bajas en comparación con las temperaturas que desarrollan incandescencia en los materiales, la presencia de impurezas y átomos activadores en un cristal producen la aparición de niveles de energía en la banda prohibida (band gap) llamados estado metaestables, los cuales actúan como trampas para portadores de carga como los electrones, los cuales pueden recombinarse con un hueco si primero es transferido a la banda de conducción. Cuando este proceso es estimulado por el calentamiento del cristal, es denominado termoluminiscencia [8].

**Quimioluminiscencia:** Es la emisión de luz debida a reacciones químicas, la bioluminiscencia es considerada un fenómeno quimioluminiscente producido por seres vivos [8].

**Radioluminiscencia:** Es la emisión de luz por parte de un material al ser irradiado con rayos x o rayos gamma [8].

Los materiales luminiscentes pueden ser del tipo **orgánico**, cuando el material esta compuesto por elementos como carbono (C), oxígeno (O), nitrógeno (N) e hidrógeno (H) principalmente, y presentan enlaces covalentes, los materiales de tipo **inorgánico** son aquellos cuyos elementos forman enlaces iónicos.

Los materiales inorgánicos luminiscentes están compuestos por **iones activadores**, una red cristalina denominada **red huésped** o **matriz** y en ocasiones también por **iones sensibilizadores** cuya función es absorber energía y transferirla a los iones activadores.

Los iones activadores o impurezas, tienen la función de absorber energía y emitirla en forma de luz visible. La función de la matriz es proporcionar soporte y una adecuada distribución a los iones activadores. Se sabe que si la concentración de impurezas en un material es demasiado alta, presenta una disminución en la intensidad de la luz emitida, a este fenómeno se le conoce como “quenching”. Los iones sensibilizadores tienen la función de absorber energía y transmitirla a los iones activadores [8].

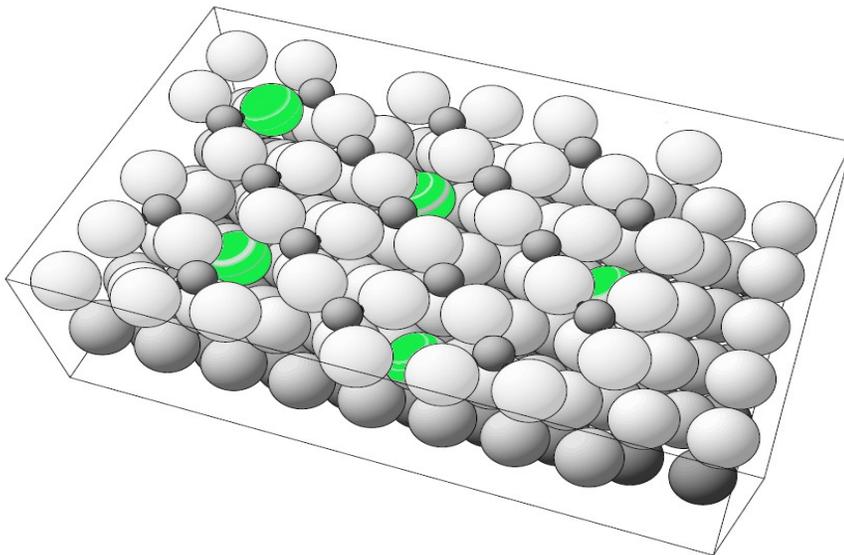


Figura 3.- Matriz con impurezas (color verde)

El fenómeno conocido como luminiscencia puede describirse en tres etapas para los materiales **fosforescentes**, las cuales son: Absorción de energía, excitación del material y emisión de la luz [8].

Para el caso de materiales **fluorescentes**, se describen únicamente dos etapas: La primera etapa es conocida como **excitación**, la cual consiste en la absorción de energía (fotones) por medio de un ion activador, ion sensibilizador o incluso la red cristalina. La segunda etapa es conocida como **emisión** y consiste en la liberación de un fotón de luz debido al exceso de energía que presenta el ion activador [8].

Se ha encontrado experimentalmente que los átomos, las moléculas, los núcleos o cualquier grupo de cargas tiene un grupo de frecuencias de resonancia para la cual es apreciable la absorción de radiación electromagnética, mientras que para cualquier otra frecuencia la absorción es despreciable, estas frecuencias de resonancia constituyen el espectro de absorción del sistema.

El científico Niels Bohr propone una explicación de este fenómeno proponiendo una hipótesis, la cual dice: “La energía de un sistema de cargas, átomo, molécula o núcleo, solo puede tener ciertos valores de energía  $E_1, E_2, E_3, \dots$ ; esto es; la energía esta cuantizada. Los estados correspondientes a estas energías se denominan estados estacionarios y los valores de la energía se denominan niveles de energía.”

La absorción de radiación electromagnética da lugar a una transición del átomo de un estado estacionario o otro de mayor energía, denominado estado excitado. La diferencia de los niveles de energía que presentan el estado estacionario y el estado excitado, están relacionados con la frecuencia por medio de las ecuaciones de cuantización:

$$E' - E = h\nu$$

En donde  $E'$  es la energía del estado excitado,  $E$  es la energía del estado base,  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia del fotón que debe ser absorbido para ocasionar dicha transición [7].

Si consideramos que un ion inmerso en una red cristalina se encuentra en un modo vibracional conocido como modo de estrechamiento simétrico, en el que dicho ion está en reposo y que los átomos a su alrededor se están moviendo en fase acercándose y alejándose, las curvas de energía potencial de este ion pueden considerarse de manera análoga a las curvas de energía potencial de una molécula diatómica [9].

Las curvas de potencial se muestran a continuación en la figura.

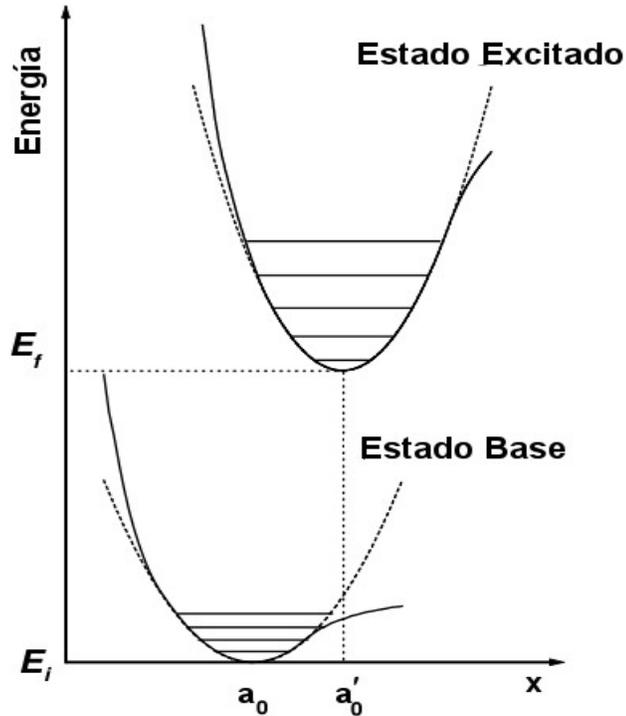


Figura 4.- Diagrama de coordenada configuracional

Esta gráfica es conocida con el nombre de diagrama de coordenada configuracional, en la cual se gráfica la energía potencial de un ion contra la distancia interatómica.

La curva inferior muestra la energía potencial del estado base del ion, en donde  $a_0$  es la distancia interatómica de la energía potencial de equilibrio [9].

Cuando el ion es excitado, la distancia interatómica cambia, la energía de enlace disminuye y por lo tanto, se presenta un desplazamiento de la curva de potencial como se muestra en la figura (curva superior) [9].

Al considerar la energía potencial de equilibrio que enlaza al ion con los átomos, podemos hacer la suposición de que los átomos en una red cristalina se encuentran sujetos por fuerzas similares a la fuerza ejercida por un resorte, por lo tanto, los átomos de la red cristalina se encuentran vibrando, es decir, presentan modos vibracionales con niveles de energía discretos en el intervalo de energía comprendido entre  $E_L$  y 0. Estos niveles de energía están estrechamente relacionados con las transiciones electrónicas [9].

Considerado la similitud de las curvas presentadas en el diagrama de coordenada configuracional en los niveles de energías mas bajas, se puede hacer una aproximación con el oscilador armónico, de acuerdo a la ecuación de Schroedinger con el oscilador:

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi = E \psi$$

En donde las primeras funciones de onda y los primeros niveles de energía son:

$n$	$E_n$	$\psi_n(x)$
0	$\frac{1}{2} \hbar \omega$	$\psi_0(x) = \left(\frac{a}{\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{a^2 x^2}{2}}$
1	$\frac{3}{2} \hbar \omega$	$\psi_1(x) = \left(\frac{a}{2\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} 2ax e^{-\frac{a^2 x^2}{2}}$
2	$\frac{5}{2} \hbar \omega$	$\psi_2(x) = \left(\frac{a}{8\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} (4a^2 x^2 - 2) e^{-\frac{a^2 x^2}{2}}$
3	$\frac{7}{2} \hbar \omega$	$\psi_3(x) = \left(\frac{a}{48\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} (8a^3 x^3 - 12ax) e^{-\frac{a^2 x^2}{2}}$

Tabla 2.- Niveles de energía y funciones de onda.

Donde  $E_n$  es la energía de los diferentes niveles y  $\omega$  es la frecuencia angular dadas por:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

La siguiente figura muestran las funciones de onda  $\psi(x)$  y las densidades de probabilidad  $P = |\psi(x)\psi^*(x)|$  de los niveles de energía discretos del oscilador [7].

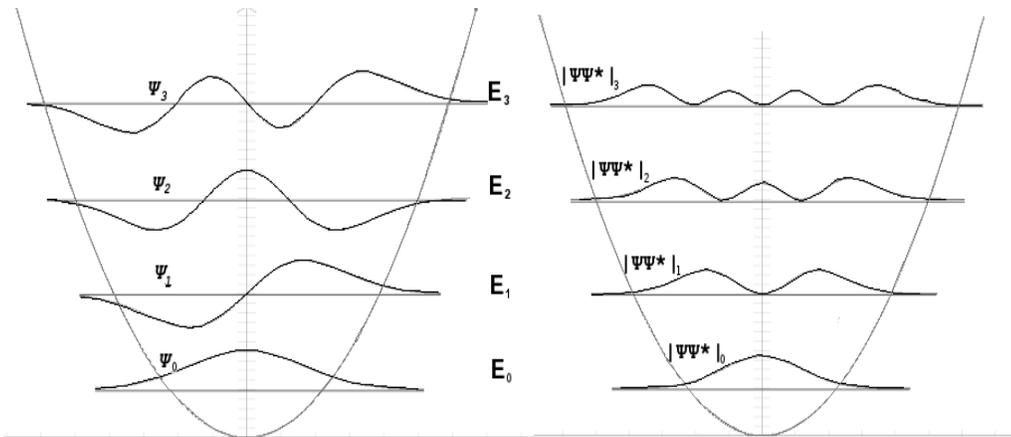


Figura 5.- Funciones de onda y densidades de probabilidad para el oscilador armónico.

Para el nivel mas bajo de energía, la energía del oscilador es conocida como energía del punto cero. La densidad de probabilidad de este nivel de energía es mayor en el centro de la parábola [7].

Para los niveles de energía mayores al punto cero, la densidad de probabilidad es mayor en los extremos de la parábola.

El **proceso de excitación** de un material luminiscente ocurre mediante una interacción electrónica entre los dos estados del ion de manera vertical tomando en consideración que el núcleo reacciona de manera mucho más lenta que los electrones. Si la cantidad de energía del fotón no es suficiente para poder excitar al átomo, sólo ocasionará que éste pase a un estado vibracional diferente del estado base [9].

Considerando que un electrón se encuentra justo en el centro de la parábola para la energía del punto cero. Un fotón que incide en el ion lo excita, ocasionando una transición electrónica del estado base al estado excitado del ion, absorbiendo una cantidad de energía igual a la energía del fotón incidente [9].

El electrón que transita al estado excitado del ion, se encontrara en un nivel de energía vibracional diferente al estado base, por lo tanto la densidad de probabilidad mayor estará en los extremos de la parábola [9].

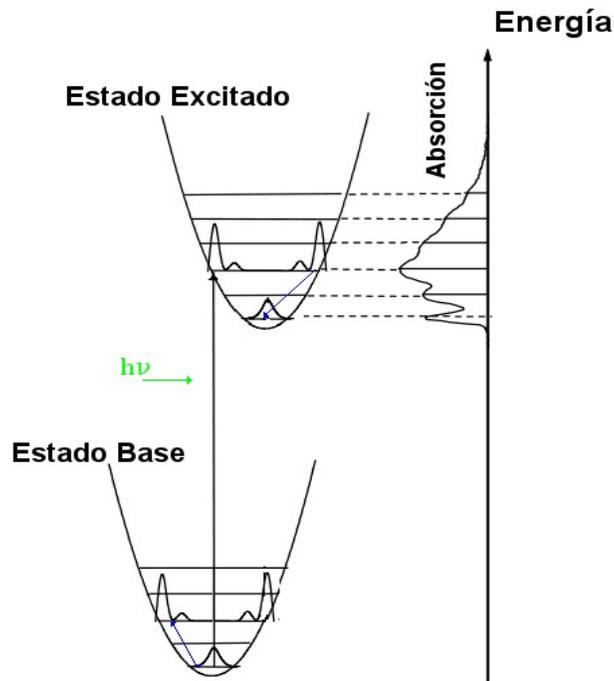


Figura 6.- Transición electrónica entre un estado base y un estado excitado.

Las diferentes transiciones del estado base del ion a los distintos niveles de energía vibracional del estado excitado, pueden cuantificarse, produciendo un espectro de frecuencias o energía, conocido como espectro de absorción, el cual indica las frecuencias, energías o longitudes de onda que un ion, átomo o molécula absorbe [9].

El **proceso de emisión** ocurre cuando el ion, que se encuentra en el estado excitado, transita al estado base liberando su exceso de energía, existen dos formas diferentes de transición, radiativa (emisión fotónica) y no radiativa (emisión multi-fonónica) [9].

En la transición radiativa, al átomo retorna al nivel de energía vibracional más bajo del estado excitado (nivel de energía del punto cero), transfiriendo el exceso de energía a la red cristalina, a esto se le conoce como emisión fonónica. Posteriormente, el electrón transita del estado excitado al estado base del ion, emitiendo un fotón con energía igual a  $\Delta E = h\nu'$ , ahora el electrón se encuentra en el estado base del átomo, en un modo vibracional diferente al de menor energía y por lo tanto nuevamente se presenta emisión fonónica transmitiendo la energía excesiva a la red cristalina y retornando al modo vibracional de menor energía [9].

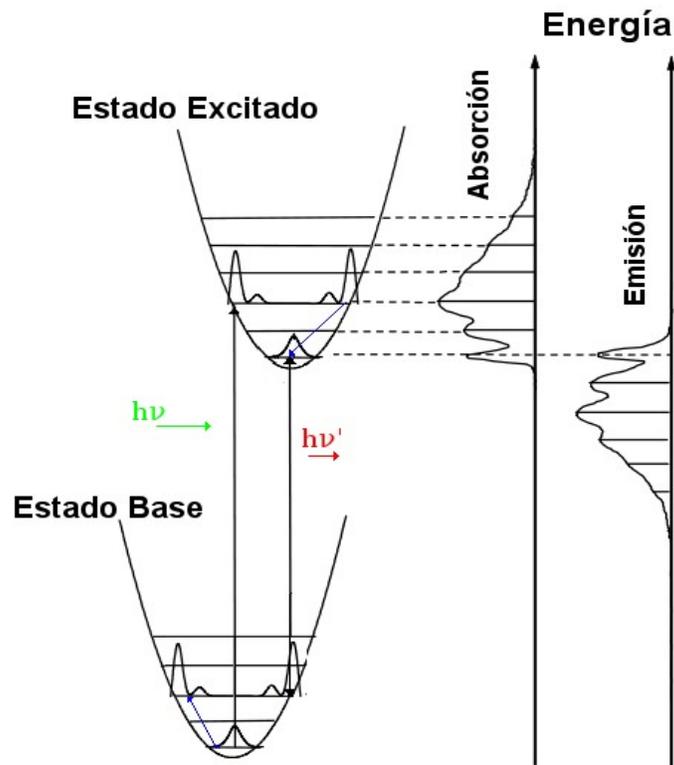


Figura 7.- Transiciones electrónicas de absorción y emisión entre un estado base y un estado excitado.

Al comparar la energía de excitación del fotón incidente con la energía del fotón emitido se percibe que la energía de excitación es mayor que la energía emitida, esto quiere decir que la longitud de onda incidente es menor que la longitud de onda emitida. A esta afirmación se le conoce como ley de Stokes [9].

En la emisión fonónica o transición no radiativa, puede deberse a la temperatura del material, ocasionando un traslape entre los potenciales de la coordenada configuracional, en donde el exceso de energía del átomo es transferido por medio emisiones fonónicas, descendiendo en los diferentes niveles vibracionales del estado excitado hasta el estado base, este proceso se muestra en la figura 7 [9].

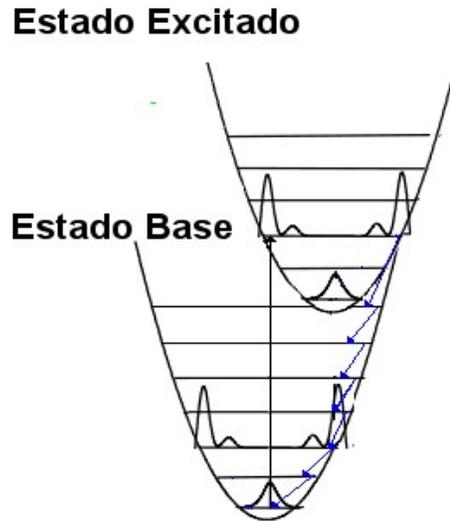


Figura 8.- Transiciones fonónicas desde una estado excitado hasta un estado base).

La probabilidad de que ocurra una transición óptica entre el nivel vibracional del estado base  $v=0$  y el nivel vibracional del estado excitado  $v=v'$  es proporcional a:

$$\langle \psi_0 | r | \psi_1 \rangle \langle \chi_{v'} | \chi_0 \rangle$$

La primera parte de ésta ecuación  $\langle \psi_0 | r | \psi_1 \rangle$  es la matriz elemento dipolar eléctrico la cual es independiente de las vibraciones. En donde  $\psi_0$  y  $\psi_1$  son las funciones de onda electrónicas del estado base y del estado excitado.  $r$  es el operador dipolo eléctrico manejado en la transición [9].

La siguiente expresión muestra la probabilidad de absorción y emisión estimulada para dos niveles de energía definidos como inicial o base y final o excitado:

$$P_{if} = P_{fi} = \frac{\pi}{3n\epsilon_0 c \hbar^2} I |\mu_{if}|^2 \delta(\Delta\omega)$$

Donde :

$P_{if}$  es la probabilidad de transición entre los estados base y excitado, absorción.

$P_{fi}$  es la probabilidad de transición entre los estados excitado y base, absorción.

$$I = \frac{1}{2} n c \epsilon_0 E_0^2 \quad \text{Intensidad de la radiación incidente.}$$

$$\mu_{if} = \langle \psi_f | e \mathbf{r} | \psi_i \rangle = e \int \psi_f^* \mathbf{r} \psi_i dV \quad \text{Matriz elemento del momento dipolar eléctrico.}$$

$\mathbf{r}$  es el operador dipolar eléctrico.

$c$  es la velocidad de la luz en el vacío.

$n$  es el índice de refracción del medio absorbente.

$\epsilon_0$  Es la permitividad eléctrica en el vacío.

La segunda parte de la ecuación  $\langle \chi_v | \chi_0 \rangle$  es referente a la parte vibracional y  $\chi$  son las funciones de onda vibracionales [9].

Los elementos que generalmente son usados como iones impurificantes en los materiales luminiscentes son los metales de transición y las tierras raras, se debe a su particular configuración electrónica.

Los metales de transición tienen una incompleta capa electrónica 3d, mientras que las tierras raras tienen una capa 4f incompleta y la cual esta apantallada por las capas 5s y 6d. Es debido a este apantallamiento que la influencia de la red cristalina en las transiciones ópticas es muy pequeña [9].

Los iones de tierras raras, también conocidos como lantánidos, forman parte del periodo 6 en la tabla periódica: lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, eurpio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio. Estos elementos son incorporados a los materiales luminiscentes como cationes trivalentes o divalentes, manifestando propiedades ópticas diferentes [9].

Extensivas mediciones de los niveles de energía de las configuraciones 4f<sup>n</sup> fueron realizadas por el científico Dieke y sus colaboradores, y estos datos fueron recopilados y publicados en

1968.

Los diagramas presentados en su libro para iones trivalentes son conocidos como el diagrama de Dieke. Estos diagramas son útiles debido a que las energías de los multipletes J varían por un pequeño valor en diferentes cristales huésped. Los diagramas permiten una rápida identificación de los niveles de energía en nuevos cristales huésped.

La siguiente figura muestra el diagrama de Dieke .

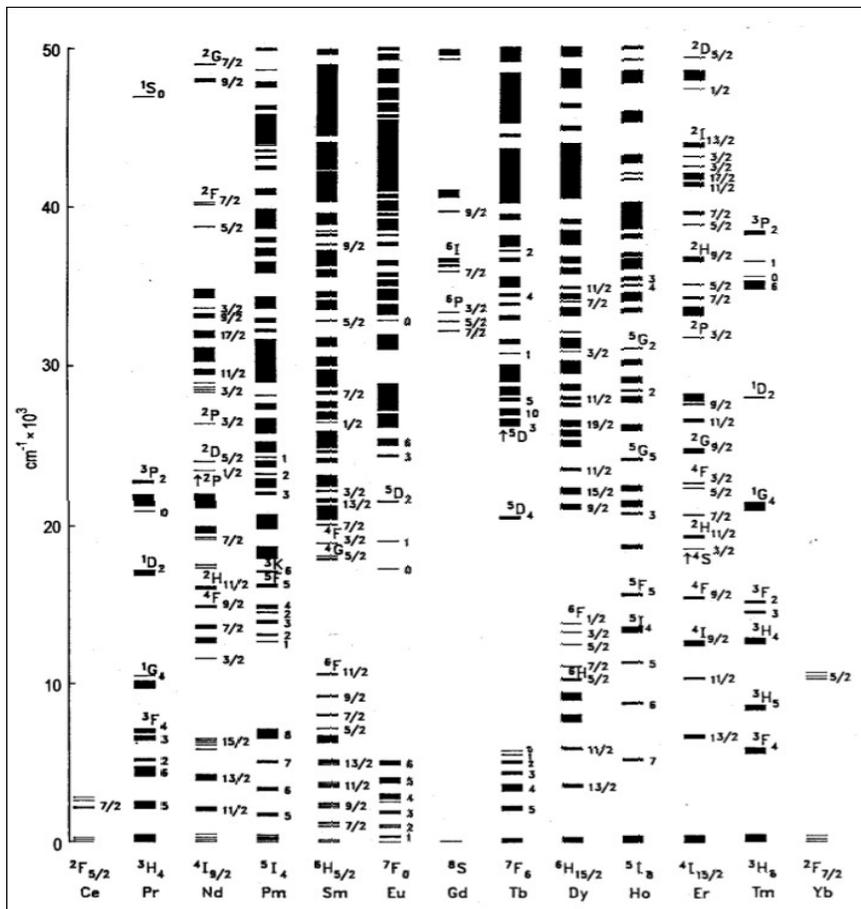


Figura 9.- Diagrama de Dieke que indica los niveles de energías de los iones de tierras raras.

Las transiciones de absorción óptica están prohibidas por la reglas de selección de paridad. Pero, ¿como es que la regla de selección de paridad se relaja?

Las vibraciones tienen solo una pequeña influencia. Mas importante son las componentes irregulares del campo cristalino, las cuales están presentes cuando los iones de tierras raras

ocupan un lugar cristalográfico sin simetría de inversión. Estas componentes irregulares del campo cristalino forman una pequeña mezcla de funciones de onda de paridad opuesta a las funciones de onda  $4f$ . De esta manera, la transición intraconfiguracional  $4f$  obtiene al final una determinada intensidad [9].

Las transiciones ópticas de los iones de tierras raras mostradas a continuación son intraconfiguracionales y consisten en dos diferentes tipos:

Transiciones por transferencia de carga ( $4f^n, 4f^{n+1} L^{-1}$  donde  $L$  es el ligando).

Transiciones  $4f^n, 4f^{n-1} 5d$ .

Ambas transiciones son permitidas y aparecen en el espectro de absorción.

Los iones tetravalentes ( $Ce^{4+}, Pr^{4+}, Tb^{4+}$ ) muestran bandas de absorción en el visible.

Los iones de tierras raras divalentes ( $Sm^{2+}, Eu^{2+}, Yb^{2+}$ ) presentan transiciones  $4f, 5d$  en la región visible y ultravioleta cercano.

Los iones trivalentes que tienen tendencia a volverse divalentes ( $Sm^{3+}, Eu^{3+}, Yb^{3+}$ ), muestran bandas de absorción por transferencia de cargas en el ultravioleta [9].

Los iones trivalentes con tendencia a volverse tetravalentes ( $Ce^{3+}, Pr^{3+}, Tb^{3+}$ ) muestran bandas de absorción  $4f, 5d$  en el ultravioleta [9].

## TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN

Descripción de las principales técnicas de depósito de películas, resultados obtenidos en los diferentes procesos, comparación de técnicas, spray pirólisis ultrasónico, ventajas del procesos de spray pirolisis, variables del proceso de spray pirolisis, resultados obtenidos con este proceso.).

Son tres los pasos básicos para la producción de una película delgada:

- 1.- Síntesis o creación de la especie a depositar.
- 2.- Transporte desde la fuente al sustrato.
- 3.- Deposición en el sustrato y crecimiento de la película.

Estos pasos pueden ocurrir de forma separada o simultanea, dependiendo del proceso que se utilice, cada uno de estos pasos puede ser controlado, por lo tanto si cada paso es controlado de forma independiente, esto le proporcionará una mayor flexibilidad, control y reproducibilidad al proceso [10].

Existe una gran variedad de procesos que se utilizan para el deposito de películas, dichos procesos pueden clasificarse en cuatro tipos de procesos:

- 1.- Deposición física de vapor, incluyendo recubrimiento iónico y sputtering.
- 2.- Deposición química de vapor y Plasma asistido por deposición química de vapor.
- 3.- Electro-deposición y deposición electrolítica.
- 4.- Deposición por plasma.

La selección de un proceso depende de diferentes factores como son:

1. El material a ser depositado.
2. Taza de deposito.
3. Limitaciones impuestas por el sustrato.
4. Adhesión del depósito al sustrato.
5. Poder de penetración

6. Pureza del material objetivo y como influencia en el contenido de impurezas de la película.
7. Aparatos requeridos y disponibilidad de los mismos.
8. Costo
9. Consideraciones ecológicas.
10. Abundancia del material de depósito en el mundo.

De acuerdo a estas consideraciones podemos comparar diferentes procesos de depósito:

	Evaporación	Recubrimiento iónico. (ion plating)	Sputtering	Deposición Química de vapor	Rocío pirolítico ultrasónico	Electro-deposición	Spray Térmico
<b>Mecanismo de producción de la especie a depositar</b>	Energía Térmica	Energía Térmica	Transferencia de momentum	Reacción Química	Ultrasonido	Deposición a partir de una solución	A partir de plasmas o Flamas
<b>Taza de depósito</b>	Mayor a 750,000 A°/min	Mayor a 250,000 A°/min	Baja a excepción de los metales puros	Moderada 200-250 A°/min	Moderada 600-2000 A°/min	Muy alta	Muy alta
<b>Deposición de metales</b>	si	si	si	si	si	limitada	si
<b>Deposición de aleaciones</b>	si	si	si	si	si	Poco limitada	si
<b>Deposición de compuestos refractarios</b>	si	si	si	si	si	limitada	si
<b>Energía de depósito</b>	Baja 0.1 a 0.5 eV	Puede ser alta 1-100 eV	Puede ser alta 1-100 eV	Puede ser alta con plasma añadido	Puede ser alta.	Puede ser alta	Puede ser alta
<b>Bombardamiento del sustrato/deposito por iones de gases inertes</b>	Generalmente no	si	Depende de la geometría	Posible	Posible	no	si
<b>Perturbación del crecimiento de interfaces</b>	Normalmente no	si	si	si	si	no	no
<b>Calentamiento del sustrato por medios externos</b>	Si	Si o no	Generalmente no	si	si	no	Generalmente no

Tabla 3.- Comparación entre algunos de las técnicas de depósito de películas delgadas [10].

### Técnica de Rocío pirolítico ultrasónico.

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico, consiste en formar, un aerosol mediante un piezo-eléctrico ultrasónico a partir de una solución precursora y trasportarlo (usando un gas de arrastre) hasta un sustrato previamente calentado hasta una determinada temperatura en donde ocurre una reacción pirolítica, con lo cual se obtiene un depósito sólido en forma de

película [6].

El método de rocío pirolítico ultrasónico, se caracteriza por ser un proceso de depósito de películas de bajo costo, fácilmente escalable a la industria, que presenta velocidades de depósito relativamente controladas, tiene diferentes variables a considerar los que lo hace un sistema flexible.

El sistema de depósito de rocío pirolítico ultrasónico está compuesto por las siguientes partes principales:

- 1.- Sistema de extracción.
- 2.- Sistema de transporte.
- 3.- Sistema de pirólisis.
- 4.- Generación ultrasónica del spray.

La figura muestra las diferentes partes del sistema de Rocío pirolítico ultrasónico:

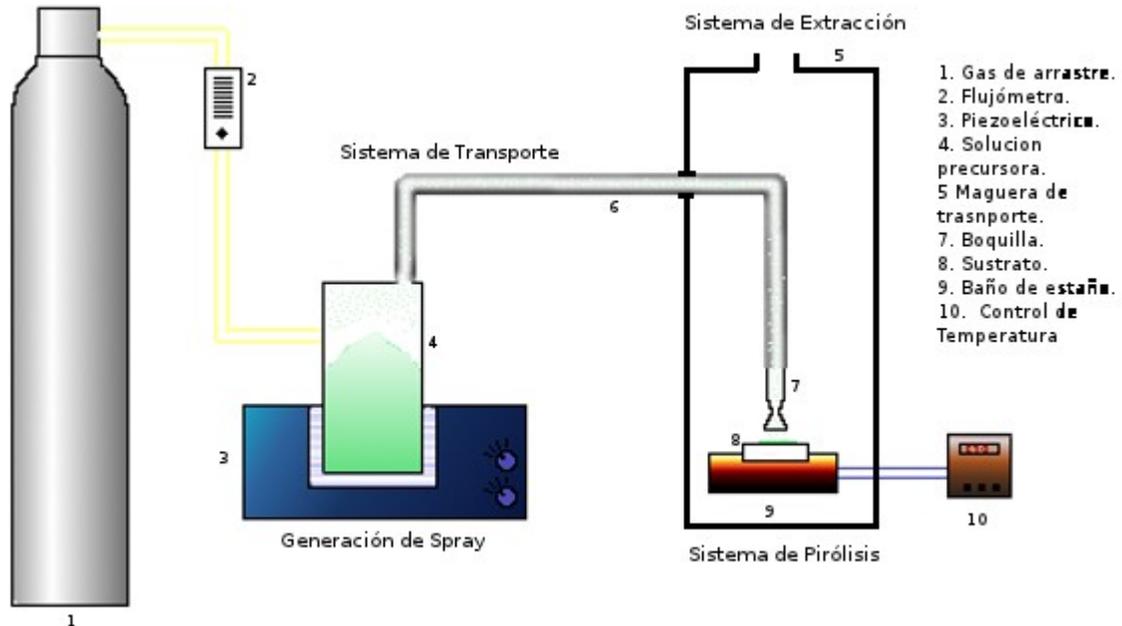


Figura 10.- Sistema de rocío pirolítico ultrasónico. Se muestran los tres subsistemas, sistema de transporte, sistema de extracción y sistema de pirólisis.

El sistema de transporte está conformado por un tanque de almacenamiento del gas de arrastre, mangueras de transporte, un flujómetro que controla la cantidad de aire en lt/min que llegará hasta el sustrato.

El sistema de generación de Spray esta conformado por un piezoeléctrico el cual transmite ondas ultrasónicas a la solución precursora ocasionando que se generen gotas que conforman al spray. El diámetro de las gotas se puede deducir debido a que existe una relación entre el diámetro de las gotas y la longitud de onda capilar de las superficie del líquido.

$$D = \alpha \lambda_c$$

Donde  $D$  es el diámetro de las gotas,  $\lambda_c$  es la longitud de onda capilar de la superficie del líquido y  $\alpha$  es una constante.

De acuerdo a la ecuación de Kelvin La longitud de onda capilar puede ser escrita como:

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

Obteniendo para  $D$  :

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

Donde  $\sigma$  representa la tensión superficial del líquido,  $\rho$  es la densidad y  $f$  la frecuencia de excitación ultrasónica [11].

El sistema de pirólisis está conformado por un control de temperatura y por un baño de estaño el cual proporciona una temperatura homogénea al sustrato. Cuando el spray es transportado hasta el sustrato, la temperatura de dicho sustrato determinará una de las cuatro maneras en que se depositará el material:

1. Esquema A.- A bajas temperaturas, las gotas inciden en el sustrato en estado líquido, el solvente en el cual ese encuentra disuelto el material a depositar se evapora lentamente dejando una morfología en forma de venas sobre el sustrato.
2. Esquema B.- A una temperatura mayor el solvente se evapora llegando el material en estado sólido y depositándose en el sustrato, obteniéndose una morfología de granos sobre el sustrato.
3. Esquema C.- Para una una temperatura suficientemente alta y un material a depositar suficientemente volátil, el solvente se evapora antes de que el material llegue al sustrato, y dicho material llega al sustrato de manera en una fase de solido-gas, reaccionando con el sustrato para obtener el compuesto final. Éste tipo de reacción se asemeja mucho al Método de deposición química de vapor. (CVD por sus siglas en inglés).
4. Esquema D.- A temperaturas muy altas la reacción química ocurre antes de que el material llegue al sustrato, obteniéndose un fino polvo en vez de una película.

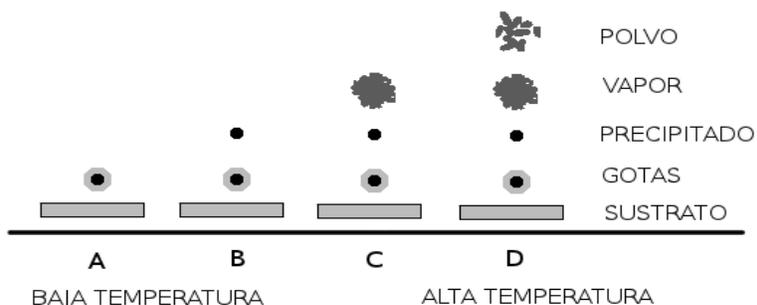


Figura 11.- Esquemas de las diferentes reacciones de la solución precursora al llegar al sustrato.

El sistema de extracción está conformado por una caja de acrílico, un pequeño extractor y una campana de extracción.

## MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

### Difracción de rayos X

Los rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Röntgen en 1895. Estos forman cuantos de energía electromagnética que generalmente interactúan con un cristal mediante procesos electromagnéticos similares a los de la reflexión y refracción de la luz visible y, que en pocas ocasiones interactúan con átomos individuales en el cristal, induciendo el efecto fotoeléctrico [12].

Los rayos X tienen longitudes de onda, similares o incluso menores a las distancias interatómicas de las redes cristalinas. Esto influencia la manera en que interactúan con la materia [12]

La difracción de las ondas electromagnéticas se produce porque los elementos de una rejilla absorben la radiación y actúan a su vez como fuentes secundarias reemitiendo la radiación en todas direcciones. Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre un cristal, éste choca con los átomos haciendo que los electrones que se encuentren en su trayectoria vibren con una frecuencia idéntica a la de la radiación incidente. Estos electrones actúan como fuentes secundarias de nuevos frentes de onda de rayos X con la misma longitud de onda y frecuencia [13].

Esta dispersión se puede analizar para reconocer los diferentes planos de átomos o iones que se forman como resultado del carácter repetitivo de la estructura del cristal. Cada plano de átomos puede dispersar solamente una pequeña parte del haz de rayos X [14].

Los rayos dispersados en las sucesivas capas de partículas del cristal pueden presentar ondas que estén más o menos fuera de fase con las ondas dispersadas en las otras capas, para determinadas direcciones. Cuando esto ocurre y la adición de ondas tiende a cero, se produce una interferencia destructiva. Si todas las ondas están en concordancia de fase, podrá ocurrir su combinación aditiva que dará lugar a un haz difractado efectivo. Esta interferencia constructiva se presenta sólo si las distintas ondas dispersadas por las sucesivas capas están desplazadas un múltiplo entero de longitudes de onda, es decir, cuando se satisfaga la relación:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Esta importante ecuación se conoce como la ley de difracción de Bragg, enunciada bajo la consideración de un sistema de difracción de rayos X de materiales cristalinos, en donde los haces incidentes son reflejados por un grupo de redes planares y enuncia que: si el haz genera un ángulo  $\theta$  con los planos, el haz reflejado por planos adyacentes estarán en fase siempre que la diferencia de camino  $AB + AC$  sea un múltiplo entero de las longitudes de onda.

Esta ecuación fundamental expresa que para un determinado valor de la longitud de onda de los rayos X, la medida de los ángulos  $\theta$ , o del factor  $\sin\theta$ , ha de suministrar información acerca de los planos sobre los que están localizados los centros de dispersión que constituyen el cristal [12] y [13].

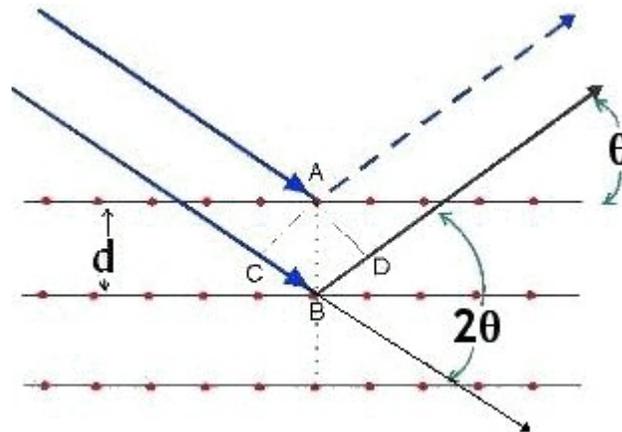


Figura 12 Condición básica para la dispersión de Bragg,  $n\lambda=2d \sin\theta$

Los métodos de difracción de rayos X constituyen un instrumento útil en el estudio de la estructura interna de las moléculas cristalinas. Lo cual permite establecer la geometría de la celda unidad, obteniendo las dimensiones de la celda, el tipo de retículo, el sistema cristalino y los posibles grupos espaciales [13].

Existen diversas modalidades de la técnica, para películas delgadas, debido a su espesor, se emplea la técnica de ángulo rasante. Esta última tiene su fundamento en la diferente penetración de los rayos X. Si se incide con un ángulo pequeño, los rayos X recorren un

camino largo sobre la película y los picos del sustrato se atenúan por la absorción durante dicho camino. Se realiza un barrido asimétrico, con ángulo de incidencia ( $\alpha$ ) fijo, típicamente de  $1-5^\circ$  y  $2\theta$  variable.

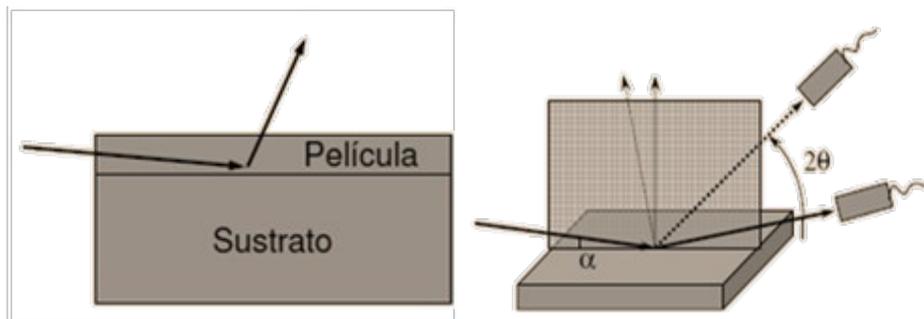


Figura 13 condiciones de la técnica de haz rasante

### Perfilometría

La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial 2D que emplea un cantiléver para medir el perfil de las superficies. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en el cantiléver mientras se realiza un barrido lineal, manteniendo constante la fuerza aplicada sobre la superficie de la muestra. Los barridos sucesivos y paralelos permiten generar un mapa tridimensional con resolución nanométrica en el eje vertical [15].

### Elipsometría

La elipsometría es una técnica óptica de alta sensibilidad para la caracterización in situ no destructiva de fenómenos superficiales mediante el análisis de los cambios en el estado de polarización de las ondas de luz [16].

La elipsometría se basa en la medida de la polarización elíptica que experimenta un haz de luz polarizada al reflejarse en la superficie de un material sobre el que incide oblicuamente. El grado de elipticidad depende del índice de refracción y del coeficiente de absorción del medio reflectante. El método elipsométrico está especialmente indicado para medir el índice de refracción de recubrimientos delgados o para determinar su espesor cuando es conocido el valor de aquél [17].

La teoría de Maxwell predice que la luz es una onda representada por dos vectores perpendiculares entre sí: E, la amplitud del campo eléctrico y B, la amplitud del campo

magnético y ambas son perpendiculares a la dirección de la propagación Z. La onda electromagnética es descrita por su amplitud y frecuencia en la forma [16]:

$$E = E_0 e^{i(qz - \omega t)}$$

Donde  $E_0$  representa la amplitud máxima de  $E$  que se propaga en la dirección  $z$ ,  $\omega$  es la frecuencia angular ( $\omega = 2\pi f$ ),

$t$  es el tiempo y  $q$  el número de onda ( $q = \frac{2\pi}{\lambda}$ );

la magnitud del vector de propagación  $\vec{q}$  está dada por  $\vec{q} = (\frac{2\pi}{\lambda})\vec{z}$ .

Al incluir el término de fase la ecuación toma la forma [16]:

$$E = E_0 \cos(qz - \omega t + \delta)$$

El vector  $E$  es representado por la superposición de las dos componentes,  $E_x$  y  $E_y$  que son ortogonales a la dirección de  $+z$  ( $E_z = 0$ ).

$$E_x = E_{01} \cos(qz - \omega t + \delta_x) \quad E_y = E_{02} \cos(qz - \omega t + \delta_y)$$

Donde  $d_x$  y  $d_y$  son constantes de fase y,  $E_{01}$  y  $E_{02}$  son amplitudes de las componentes  $(x, y)$  de  $E$ .

La variación en el tiempo de la orientación de E a lo largo de la dirección de propagación en una posición fija es denominada polarización. La luz de recursos ordinarios no está polarizada debido a que E oscila de manera aleatoria en el plano perpendicular a la dirección de propagación, para ser polarizada requiere de un polarímetro [16].

Esto es, la radiación ordinaria consiste en un haz de ondas electromagnéticas en el que las vibraciones se distribuyen por igual entre una serie infinita de planos centrados a lo largo de la trayectoria del haz. Un vector de cualquier plano puede descomponerse en dos componentes perpendiculares entre sí, en las direcciones: paralela y perpendicular al plano de incidencia. Estas se denotan como polarización p y polarización s, respectivamente.

Cuando la luz incidente se refleja, el estado de polarización cambia y se mide como la relación compleja  $\rho$  entre la luz polarizada s y la p ( $r$ ), relacionada con los coeficientes de reflexión de Fresnel. La eliminación de uno de estos dos planos de vibración, origina un haz que está polarizado en un plano. El vector eléctrico resultante de un haz polarizado en un plano ocupa, por tanto, un solo plano del espacio. La polarización se produce por el paso de radiación a través de medios que absorben, reflejan o refractan de forma selectiva la radiación que vibra en un solo plano.

Cuando la luz polarizada es incida sobre una superficie cubierta con una película ésta es reflejada. El plano de incidencia (POI) incluye el haz incidente y la normal de superficie  $N$ , que se localiza en el plano del papel, Las componentes paralela ( $E_p$ ) y perpendicular ( $E_s$ ) del POI se encuentran fuera de fase después de la reflexión; tanto la fase como la amplitud de la luz reflejada cambian en función de las propiedades ópticas de la superficie.

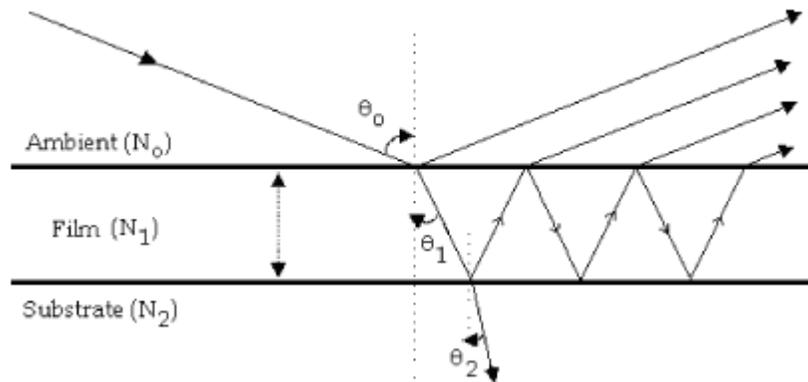


Figura 14.- Reflexión de la luz polarizada por una superficie cubierta por una capa

El cambio resultante en la polarización después de la reflexión por la superficie puede ser medido mediante el coeficiente de reflexión complejo  $r$  para la determinación del coeficiente de Fresnel  $\rho$  que en un modelo sustrato/película/ambiente se obtiene como:

$$\rho = f(N_0, N_1, N_2, \lambda, L_1, \theta_0)$$

Donde  $N_0$ ,  $N_1$  y  $N_2$  son los índices de refracción del ambiente, la película y el sustrato, respectivamente y que da lugar a la obtención del grosor de la película [15] [18] [19].

## **Microscopía de fuerza atómica**

La rugosidad es un parámetro topográfico importante en la ingeniería de materiales, éste puede ser evaluado mediante microscopía de fuerza atómica. El instrumento posee una viga flexible que actúa como un resorte y una punta fina, a base de silicio, que actúa como sensor para rastrear la superficie de moléculas individuales y, en algunos casos, de átomos individuales. La técnica se fundamenta en la medición del balance de fuerzas existentes entre los átomos de la superficie de la muestra y la punta o electrodo, en función de la separación relativa superficie-punta. Cuando la punta se aproxima a la muestra, aparecen inicialmente fuerzas atractivas del tipo Van de Waals. Posteriormente se hacen presentes fuerzas de tipo repulsión coulombiana (núcleo-núcleo y electrón-electrón), que neutralizan y superan a las fuerzas atractivas. Al desplazar la punta sobre la superficie de la muestra se produce una deflexión de la viga, que se mide mediante un haz láser que se refleja especularmente en la parte posterior de la misma e incide sobre un fotodetector que permite determinar los desplazamientos de la punta en la dirección z, que al ser graficados dan lugar a la imagen arrojada por el microscopio. La punta es muy importante para la resolución de este microscopio. Cuando la viga flexible baja, la punta hace contacto con la superficie de la muestra, con una fuerza del orden de nN. El Microscopio de Fuerza Atómica provee la imagen de una superficie sin que intervengan los efectos eléctricos, al medir las fuerzas mecánicas en la punta detectora, por lo que también resulta útil para materiales no conductores [20].

## **Espectroscopia UV-Vis**

La espectrofotometría UV-Visible es una técnica de medición basada en la absorción de radiación UV o visible por parte de las moléculas. Como se mencionó anteriormente, la radiación UV comprende de 1-400 nm, mientras que la visible comprende de 400-800 nm. Cuando la radiación interacciona con la materia pueden ocurrir varios procesos, como: reflexión, absorción, fluorescencia, fosforescencia y reacciones fotoquímicas.

Cuando la radiación electromagnética incide sobre una muestra, ésta puede ser absorbida de forma parcial o total, transformándose, en energía térmica, ser dispersa o re-emitada, con o sin cambio en la longitud de onda. La muestra puede emitir radiación electromagnética si se la excita bajo determinadas situaciones.

Cuando la materia interacciona con energía térmica o electromagnética, los átomos y moléculas pueden pasar a un estado activado en el que permanecen durante un periodo de tiempo muy corto, regresando su estado fundamental. En este proceso, ceden la energía previamente absorbida a su entorno en forma de calor, o en forma de fotones, de la misma longitud de onda o menor.

Los electrones en una molécula se establecen formando orbitales atómicos y a su vez estos forman orbitales moleculares. La absorción de esta radiación por parte de las moléculas genera transiciones electrónicas desde un orbital de menor nivel energético a uno de mayor.

La velocidad a la que se propaga la radiación a través de una sustancia es menor que su velocidad en el vacío y depende de los tipos y concentraciones de átomos, iones o moléculas del medio. Sin embargo, dado que no se observa ningún cambio en la frecuencia, la interacción no puede implicar una transferencia permanente de energía, sino que dicha energía provoca la polarización de las especies atómicas y moleculares que constituyen el medio (deformación transitoria de las nubes de electrones) sólo momentáneamente, emitiéndose de nuevo sin alteración cuando la sustancia vuelve a su estado original. Es por eso que la frecuencia de la radiación emitida no varía, pero la velocidad de su propagación disminuye a causa del tiempo necesario para que se produzca la retención y la emisión.

Cuando la luz atraviesa o se refleja en la muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente ( $I_0$ ) y la transmitida ( $I$ )

La transmitancia se define como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \%T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

Mientras que la absorbancia se define como

$$A = -\ln(T)$$

Los iones de los metales de transición también tienen niveles de energía electrónica que causan absorción de 400-700 nm en la región visible.

Para transiciones electrónicas, la diferencia de energía entre los estados fundamental y excitado es relativamente grande, por lo tanto, la absorción de la luz UV-Vis es muy exacta [21].

### **Fotoluminiscencia**

Como se mencionó anteriormente, la luminiscencia es la emisión de luz por un material como consecuencia de su absorción de energía. Los materiales fotoluminiscentes generalmente requieren de una estructura cristalina huésped, la cual es dopada con una pequeña cantidad de un activador. Algunas veces se adhiere un segundo tipo de dopante que actúa como sensibilizador. Es imprescindible que la molécula posea una estructura capaz de absorber radiación ultravioleta/visible. Los compuestos que contienen dobles enlaces conjugados, especialmente aquellos con un alto grado de resonancia son los que presentan una fluorescencia más intensa y más útil. La intensidad de fluorescencia es directamente proporcional a la concentración,  $C$ , de la sustancia absorbente, pero sólo a concentraciones bajas, lo cual puede demostrarse según la ley de Beer. Para disoluciones muy diluidas, la intensidad de fluorescencia será proporcional a la concentración [22].

### **Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayo x (XPS)**

La espectroscopia de electrones es una herramienta poderosa para la identificación de todos los elementos de la tabla periódica, excepto el hidrógeno y el helio. El método permite determinar el estado de oxidación de un elemento y el tipo de especies a las que se encuentra unido; así mismo, ésta técnica proporciona información sobre la estructura electrónica de las moléculas. Las diferencias entre el estado inicial y final de un átomo cuando un electrón de los niveles internos es excitado por un rayo X constituye el fundamento de la XPS como una técnica analítica [22].

## CAPITULO V: METODOLOGIA

Se realizaron películas delgadas de óxido de hafnio impurificadas con terbio, para lo cual se siguió la siguiente metodología:

1.- Se definieron los sustratos utilizados y las caracterizaciones realizadas a las películas, la siguiente tabla muestra las propiedades que se midieron, los tipos de caracterización y los sustratos utilizados:

Caracterizaciones	Propiedad	Sustrato
UV-Visible	Transparencia	Cuarzo
Difracción de rayos X	Estructura atómica	Vidrio
XPS	Composición química	
Espectroscopia fluorescente	Luminiscencia	
Espectroscopia catodoluminiscente	Catodoluminiscencia	
Elipsometría	Espesor	Silicio
Perfilometría	Espesor	
MFA	Morfología	

Tabla 4.- Caracterizaciones, propiedades y sustratos consideradas en la experimentación.

2. Se establecieron los parámetros necesarios involucrados en el proceso de elaboración y sus valores de acuerdo a la literatura y a trabajos previos del grupo de investigación:

Parámetros	Valores	Variable o constante
Distancia de la boquilla al sustrato	1.5 cm	constante
Gas de arrastre	10 lt/min	constante
Concentración de la solución	0.035 M	constante
Solvente	Dimetil formamida	constante
Temperatura	400°C, 450°C, 500°C, 550°C	variable
Concentración de Terbio	0.0%, 2.5%, 5.0%, 7.5%, 10.0%	variable
Tiempo de depósito	0.75 min, 1.5 min, 3.0 min, 5.0 min, 10.0 min	variable
Sustratos	Vidrio, Silicio y Cuarzo	variable

Tabla 5.- Parámetros considerados en el proceso de depósito para la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

3. De acuerdo a los parámetros establecidos anteriormente se realizaron las siguientes corridas:

<b>1<sup>er</sup> corrida – Intrínseca, variación de la temperatura</b>	
Sustrato	vidrio
Tiempo de depósito	5.0 min
Concentración del impurificante	0.0%
Temperatura	400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C

Tabla 6.- Serie 1 de películas de óxido de hafnio.

<b>2<sup>a</sup> corrida – Impurificada, variación de la temperatura</b>	
Sustrato	vidrio
Tiempo de depósito	5.0 min
Concentración del impurificante	10.0%
Temperatura	400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C

Tabla 7.- Serie 2 de películas de óxido de hafnio.

<b>3<sup>a</sup> corrida – Impurificada, variación del impurificante</b>	
Sustrato	vidrio
Tiempo de depósito	5.0 min
Temperatura	500°C
Concentración del impurificante	0.0%, 2.5%, 5.0%, 7.5%, 10.0%

Tabla 8.- Serie 3 de películas de óxido de hafnio.

<b>4<sup>a</sup> corrida – Impurificada, variación del tiempo de depósito</b>	
Sustrato	vidrio
Concentración del impurificante	5.0%
Temperatura	500°C
Tiempo de depósito	0.75 min, 1.5 min, 3.0 min, 5.0 min, 10.0 min

Tabla 9.- Serie 4 de películas de óxido de hafnio.

<b>5<sup>a</sup> corrida – Intrínseca, variación de la temperatura</b>	
Sustrato	silicio
Concentración del impurificante	0.0%
Tiempo de depósito	5.0 min
Temperatura	400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C

Tabla 10.- Serie 5 de películas de óxido de hafnio.

<b>6ª corrida – Impurificada, variación de la temperatura</b>	
Sustrato	silicio
Tiempo de depósito	5.0 min
Concentración del impurificante	5.0%
Temperatura	400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C

Tabla 11.- Serie 6 de películas de óxido de hafnio.

<b>7ª corrida – Impurificada, variación del tiempo de depósito</b>	
Sustrato	silicio
Concentración del impurificante	5.0%
Temperatura	500°C
Tiempo de depósito	0.75 min, 1.5 min, 3.0 min, 5.0 min.

Tabla 12.- Serie 7 de películas de óxido de hafnio.

<b>8ª corrida – Impurificada, variación del tiempo de depósito</b>	
Sustrato	silicio
Distancia de la boquilla al sustrato	2 cm
Concentración del impurificante	5.0%
Temperatura	500°C
Tiempo de depósito	0.75 min, 1.5 min, 3.0 min,

Tabla 13.- Serie 8 de películas de óxido de hafnio.

<b>9ª corrida – Intrínseca, variación del tiempo de depósito</b>	
Sustrato	silicio
Concentración del impurificante	0.0%
Temperatura	500°C
Tiempo de depósito	0.75 min, 1.5 min, 3.0 min

Tabla 14.- Serie 9 de películas de óxido de hafnio.

<b>10ª corrida – Impurificada, variación de la temperatura</b>	
Sustrato	cuarzo
Concentración del impurificante	5.0%
Temperatura	500°C
Temperatura	400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C

Tabla 15.- Serie 10 de películas de óxido de hafnio.

4. El proceso de depósito se realizó de acuerdo a los siguientes pasos:

a) Limpieza de los sustratos.- Se utilizaron sustratos de vidrio, silicio y cuarzo rectangulares de  $1.0\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ . Se limpiaron dichos sustratos enjuagándolos con agua corriente, se colocaron en baño ultrasónico con agua desionizada dos veces cada 5 minutos, se colocaron en baño ultrasónico con etanol por 5 minutos, en baño ultrasónico de etanol por 5 minutos y se almacenaron en un vaso de precipitados con etanol.

b) Elaboración de la solución.- Se realizó una solución de acetyl acetato de hafnio disuelta en dimetil formamida a una concentración de 0.035M y se mantuvo en agitación magnética por 30 minutos.

c) Impurificación de la solución con Terbio.- Se preparo una solución de acetyl acetato de hafnio disuelto en dimetil formamida y se agregó terbio a unas concentraciones de 2.5%, 5.0%, 7.5% y 10% en porcentajes atómicos con respecto al contenido de acetyl acetato de Hafnio.

Se vaciaron 80 ml de la solución en el recipiente del piezoeléctrico para la generación del spray.

d) Depósito de la película.- Se establecieron los parámetros fijos para el depósito de las películas, se colocó un sustrato en el baño de estaño dejándolo por un minuto antes de iniciar el depósito, se procedió a realizar los diferentes depósitos de acuerdo a los datos presentados anteriormente.



## DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se realizó espectroscopia de difracción de rayos X a una muestra de Óxido de Hafnio depositada sobre cuarzo, a un tiempo de deposito de 5 minutos, concentración de impurificante 0%,

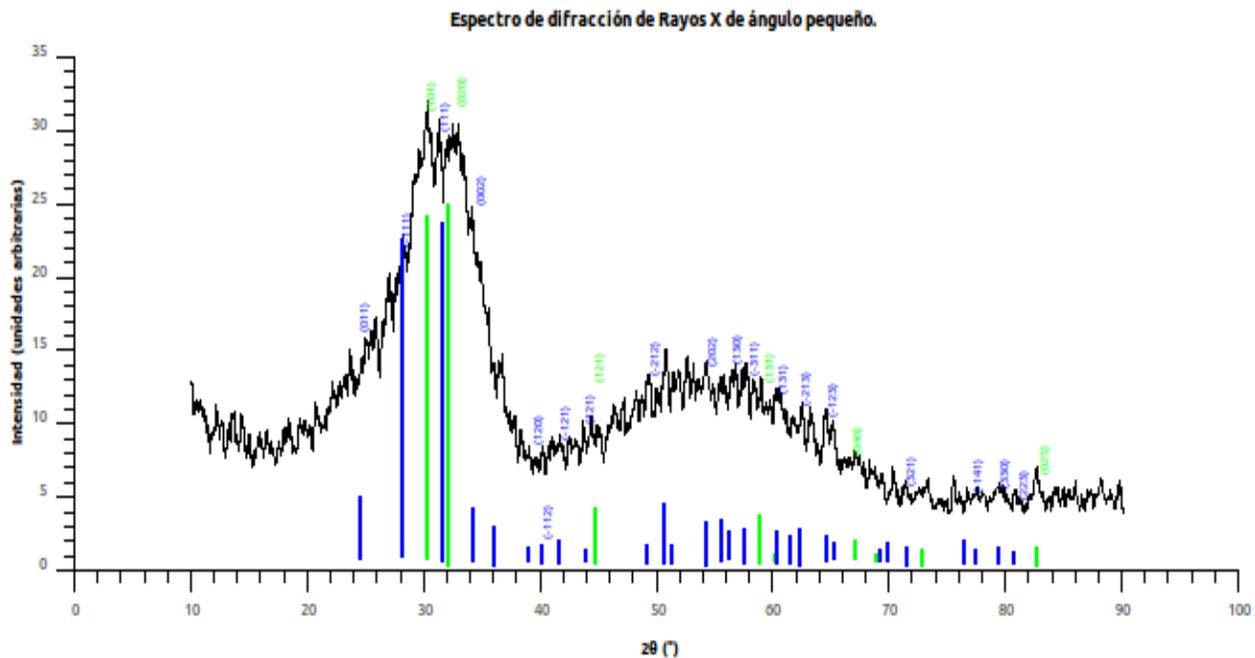


Figura 16.- Espectro de difracción de rayos X para una película de oxido de hafnio crecida a 500°C sobre cuarzo con un tiempo de deposito de 10 minutos.

Se muestra en el espectro de difracción de rayos X picos anchos y traslapados, esto podría deberse a un tamaño de grano pequeño presente en la película de acuerdo a lo establecido por la fórmula de scherrer, la cual relaciona el ancho de un pico con el tamaño de cristal.

Comparando con las cartas de difracción del óxido de hafnio y de acuerdo con lo reportado por Khoshman et al (2007), podemos decir que la película presenta picos de difracción pertenecientes a las estructuras monoclínica y tetragonal del óxido de hafnio, por lo que se puede deducir que la película es cristalina.

## MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Se realizó el análisis morfológico y de rugosidad a la 5ta. corrida en la cual varía la temperatura de depósito, obteniendo las siguiente imágenes morfológicas:

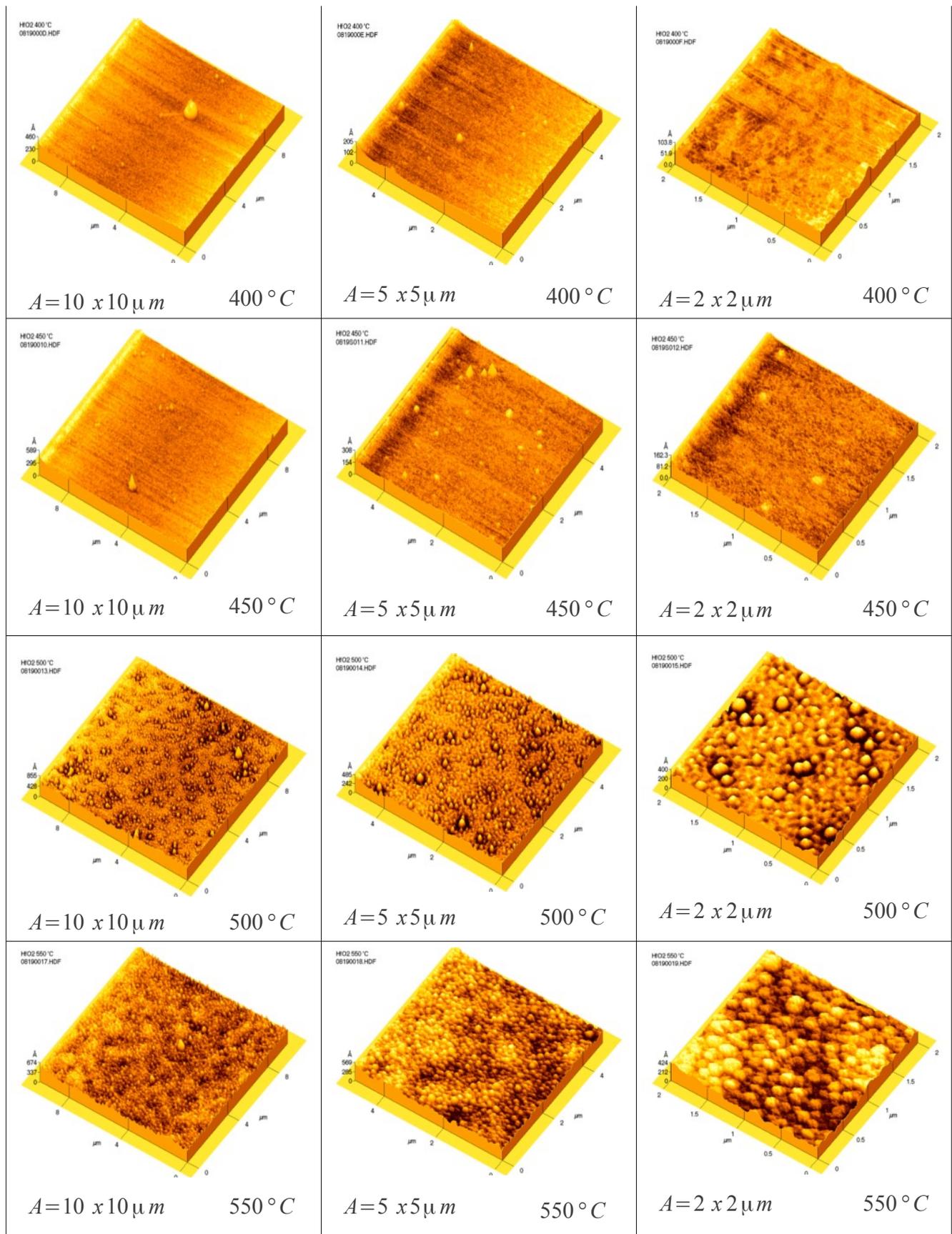


Figura 17.- Micrografías de la 5ta corrida, variación de la temperatura de depósito

La morfología presentada en los diversos esquemas obtenidos por microscopia de fuerza atómica, muestra el cambio que sufre la superficie con respecto a la temperatura.

Conforme aumenta la temperatura de depósito, la superficie de la película se vuelve mas rugosa, estos datos concuerdan con las reacciones de depósito vistas en el capítulo 4. En donde se estableció que para temperaturas relativamente bajas el solvente se disuelve lentamente y para altas temperaturas el poluto se precipitaba formando relieves mas pronunciados, con mayor rugosidad. De acuerdo a esto, podemos suponer que para temperaturas cercanas a los 450 °C se obtiene la mejor temperatura de depósito al formar una fase de gas y sólido del hafnio que se deposita en el sustrato asemejándose a un proceso de deposición química de vapor.

Los resultados obtenidos para la 7ma corrida, en la cual varia el tiempo de depósito son los siguientes:

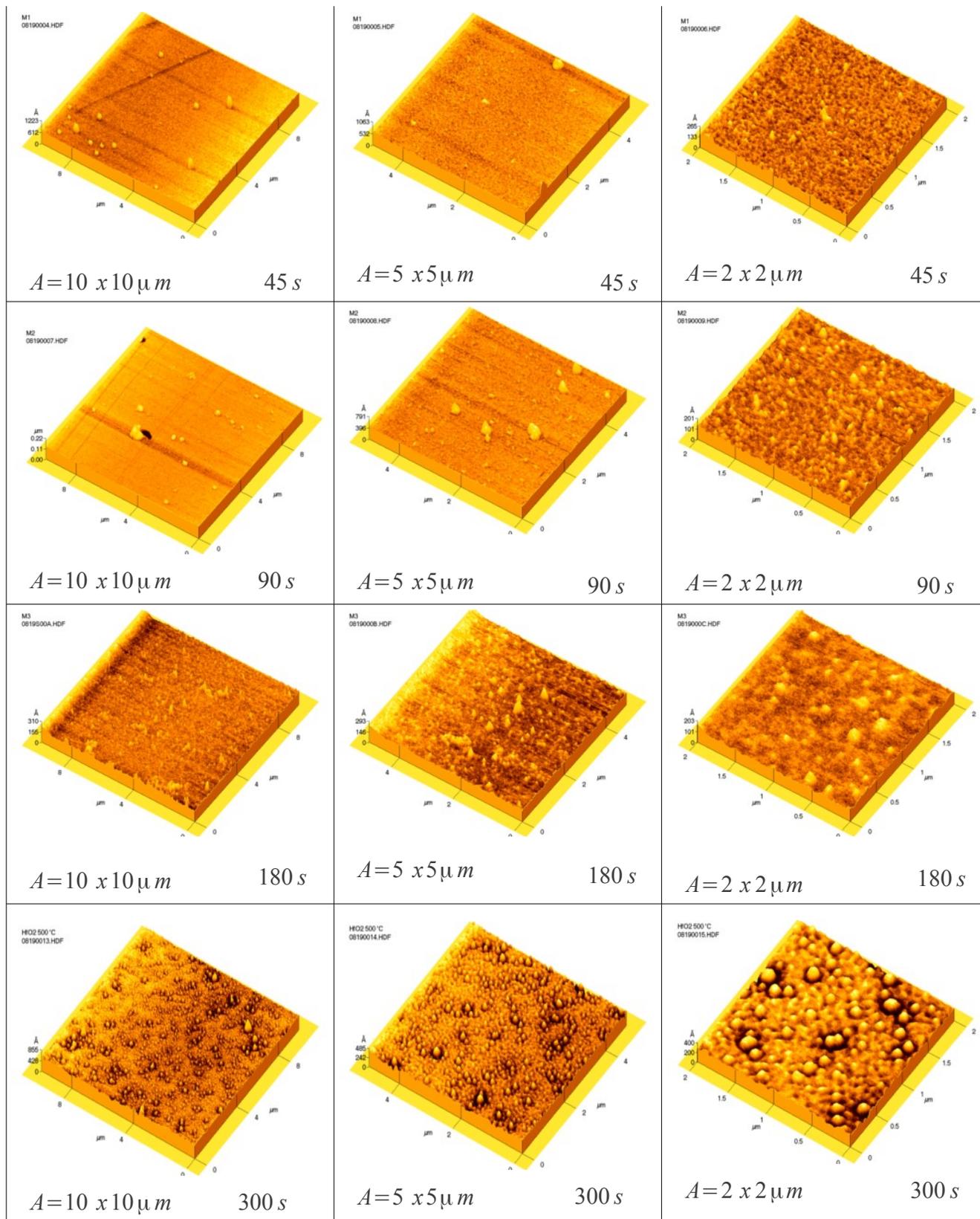


Figura 18.- Micrografías de la 7ma corrida, variación del tiempo de depósito.

En las siguientes figuras, se observa el comportamiento morfológico con respecto al tiempo de depósito, a una temperatura de 500 °C en donde se aprecia que al aumentar el tiempo de depósito la superficie de la película se torna más rugosa. Esto indica que conforme aumenta la cantidad de material depositado en la película, los relieves que llegan a formarse se acentúan ocasionando una morfología cada vez más accidentada. Se puede decir que la superficie más plana se obtiene para un tiempo de depósito de 90 segundos. Y la superficie más accidentada se presenta a un tiempo de depósito de 300 segundos.

## RUGOSIDAD

De acuerdo a los resultados obtenidos por MFA consideramos las rugosidades de las mediciones de mayor área pues éstas muestran resultados más cercanos a los reales.

Se analizó y graficó la rugosidad RMS observando su dependencia con la temperatura.

Temperatura (°C)	Rugosidad RMS (Å°)
400	20.6
450	19.4
500	39.2
550	47.0

Tabla 16.- Datos obtenidos por MFA para la rugosidad en función de la temperatura.

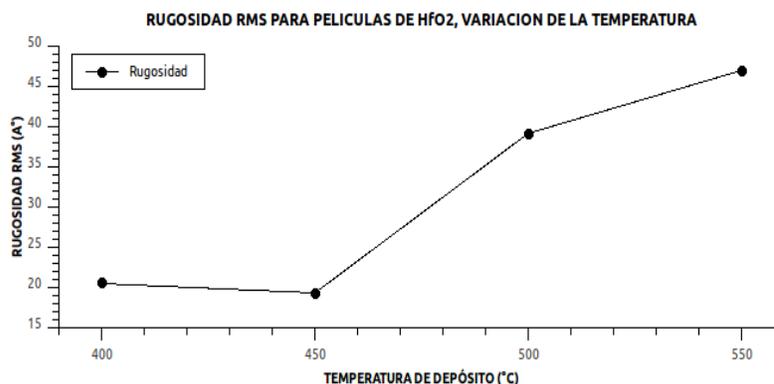


Figura 19.- Rugosidad RMS para la 6ta corrida

En esta gráfica se observa que la rugosidad de la película aumenta con el aumento de la temperatura, confirmando lo visto en las imágenes morfológicas anteriores, sugiriendo que la temperatura en donde se obtiene una superficie más plana se presenta en los 450 °C .

## ESPESOR

Los espesores fueron medidos por medio de los métodos de caracterización de: elipsometría y perfilometría. Las películas que fueron caracterizadas pertenecen a la 6ta corrida.

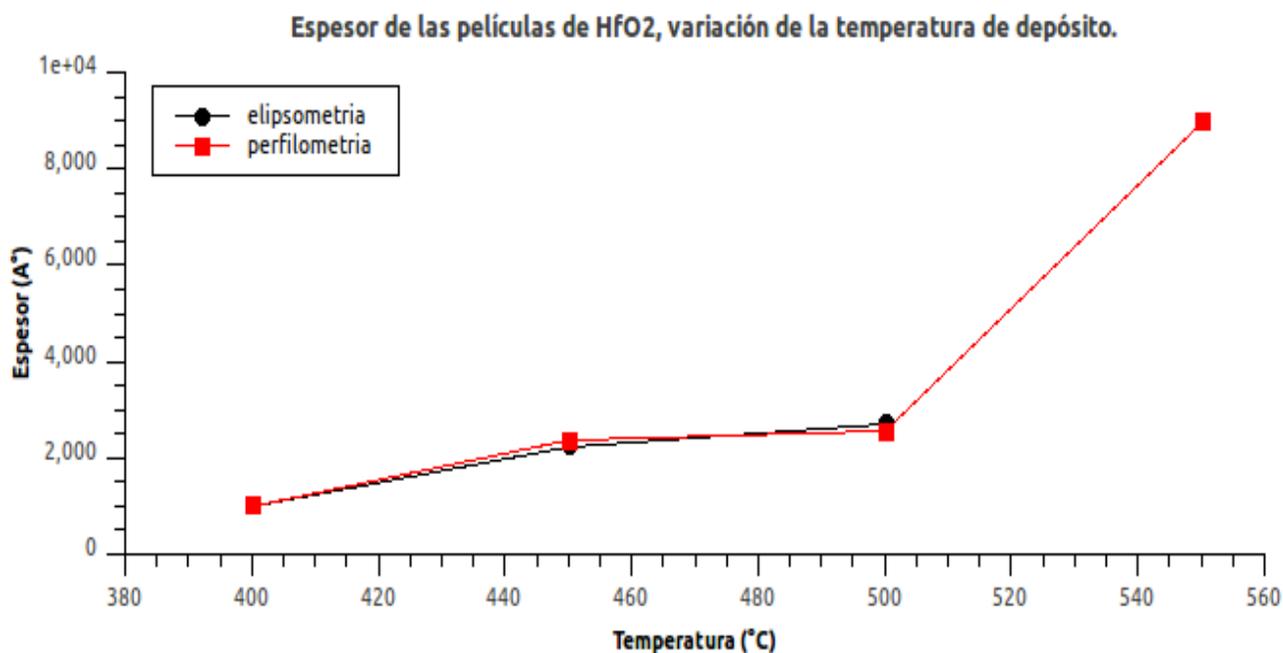


Figura 20.- Espesor medido por elipsometría y perfilometría a la 7ma corrida.

Se observa que las mediciones realizadas por ambas técnicas de caracterización coinciden, lo que permite tener una mayor certeza de los resultados obtenidos.

De acuerdo a la gráfica se puede observar que la tasa de depósito aumenta conforme aumenta la temperatura presentando un cambio abrupto para los 500°C, en donde la tasa de depósito aumenta considerablemente.

El valor mínimo obtenido para el espesor de la película es de 1000 A° para una temperatura de depósito de 400°C, mientras que el valor máximo fue de 9000 A° a una temperatura de depósito de 550°C.

Se realizaron mediciones de perfilometría y elipsometría a las muestras pertenecientes a la 7ma corrida, variación del tiempo de depósito. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente gráfica.

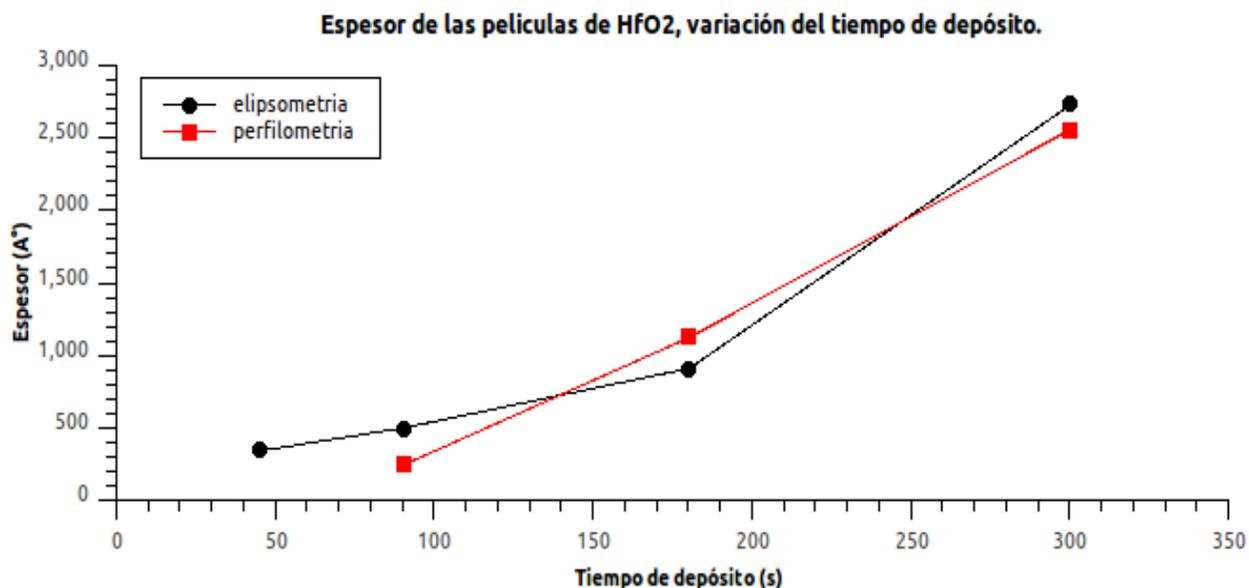


Figura 21.- Espesor medido por elipsometría y perfilometría a la 7ma serie.

Se puede observar una pequeña variación de los resultados obtenidos por medio de las dos diferentes técnicas de caracterización. Sin embargo se percibe un aumento continuo del espesor y del tiempo de depósito, de forma casi lineal. Es importante señalar que el valor de menor espesor se encuentra en los 300 Å, este valor es de suma importancia ya que indica que se obtuvo una película muy delgada a un tiempo de depósito de 45 segundos.

## ESPECTRO FOTOLUMINISCENTE.

Se realizó un espectro de absorción para saber cual es la longitud de onda de excitación que presenta una mayor intensidad.

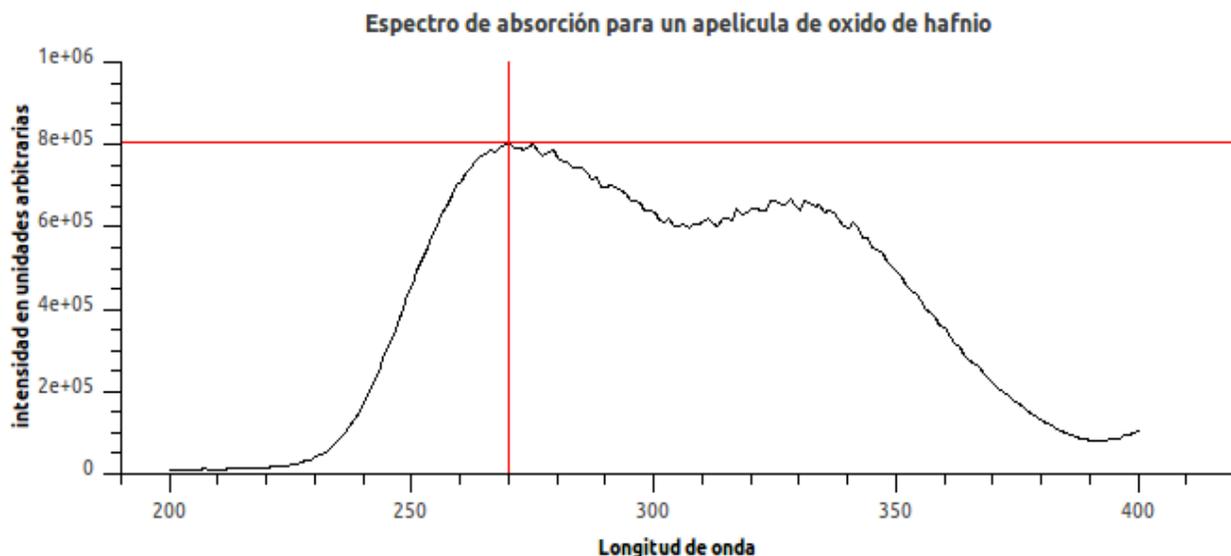


Figura 22.- Espectro de absorción para una película delgada de oxido de hafnio impurificada con terbio al 5% con un tiempo de depósito de 5 minutos.

Podemos observar por medio de la línea roja auxiliar que el máximo de absorción se presenta a una longitud de onda de 270 nm, este valor es el que se utilizó para obtener los espectros de emisión de las demás muestra.

Se realizó espectroscopia fotoluminiscente a la 2da. Corrida, variación de la temperatura, obteniendo es siguiente espectro de emisión.

## Espectro Fotoluminiscente de películas de HfO<sub>2</sub>:Tb (Variación de temperatura de depósito)

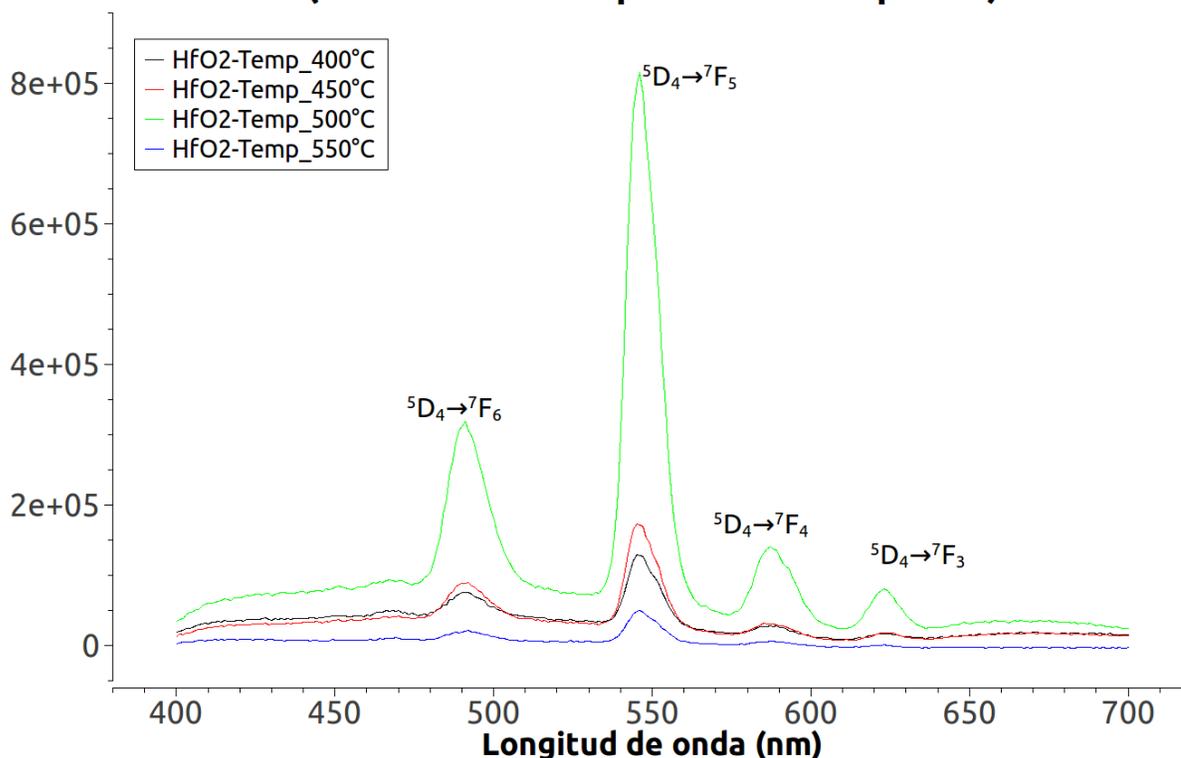


Figura 23.- Espectro fotoluminiscente de emisión excitado a una longitud de onda de 270nm, para la 2da corrida

Este espectro de emisión muestra los valores de la longitud de onda para los cuales el material emite luz visible, de acuerdo con el diagrama de Dieke podemos observar las transiciones electrónicas que manifiesta el material debido a la presencia de iones de Terbio.

Estas transiciones están localizadas en 487nm perteneciente a la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  .

La longitud de onda con mayor intensidad de emisión es a 542nm correspondiente a la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  .

La emisión con una longitud de onda de 584nm perteneciente a la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  y por último la emisión con longitud de onda de 620 nm perteneciente a la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  .

Debido a que el pico con mayor intensidad es el pico de 487 nm, esta longitud de onda pertenece al color verde de la región visible del espectro.

Se caracterizó la 3ra corrida, variación del impurificante, por medio de espectroscopia fotoluminiscente con el fin de conocer la relación entre la cantidad de impurificante y le emisión fotoluminiscente.

### **Espectro fotoluminiscente de películas de HfO<sub>2</sub>:Tb (Variación de la concentración de impurificante)**

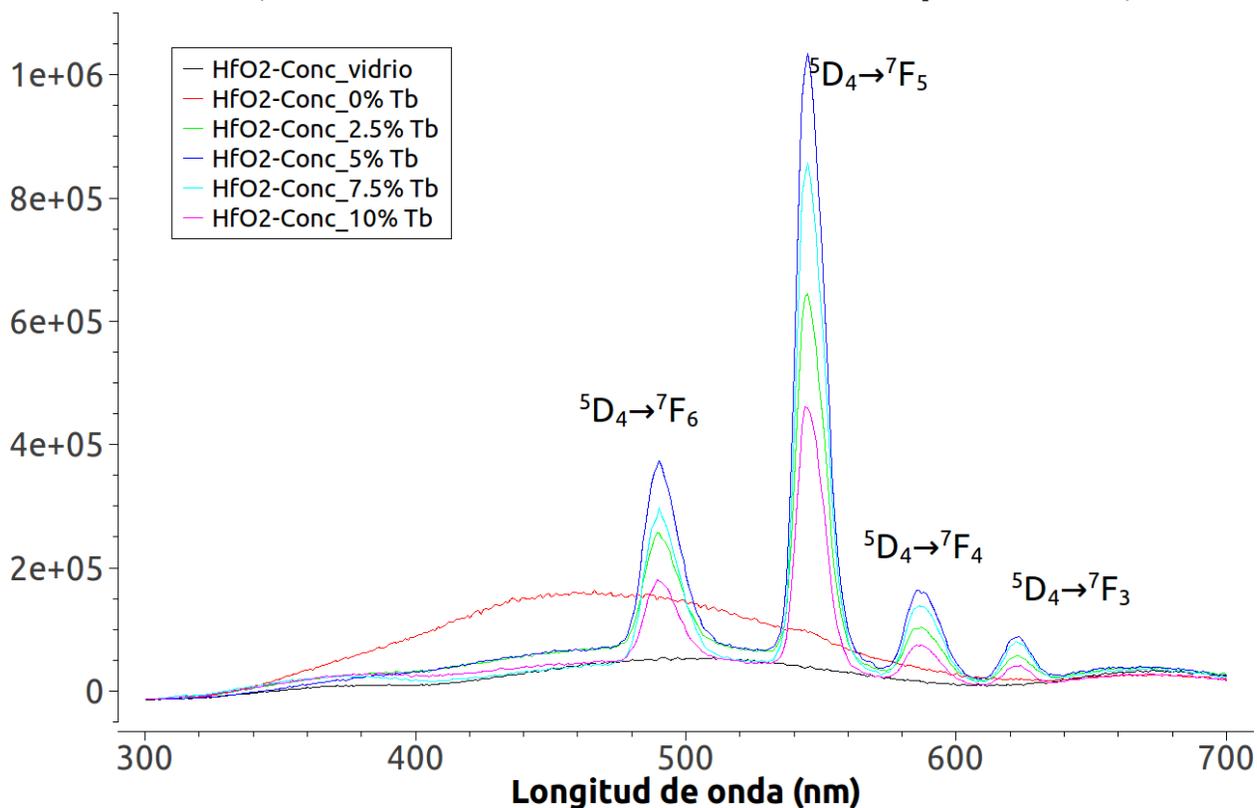


Figura 24.- Espectro fotoluminiscente de emisión para la 3ra. Corrida excitado con una longitud de onda de 270nm.

Se puede observar nuevamente que las transiciones electrónicas pertenecen al ion de terbio, en las longitudes de onda ya señaladas. Al analizar el espectro se observa que la emisión con mayor intensidad ocurre para un valor de la concentración de impurificante del 5.0% continuando el 7.5% le sigue el 2.5% y finalmente el 10%. Este fenómeno es conocido como quenching de concentración. En base a estos dos espectros de emisión fotoluminiscente podemos establecer que el valor de temperatura que mas favorece a la emisión luminiscente es de 500°C, mientras que el mejor valor de la concentración es 5%.

## ESPECTRO CATODOLUMINISCENTE

Se realizó espectroscopía catodoluminiscente a las muestras pertenecientes a la 2da corrida, variación de la temperatura, obteniendo el siguiente espectro.

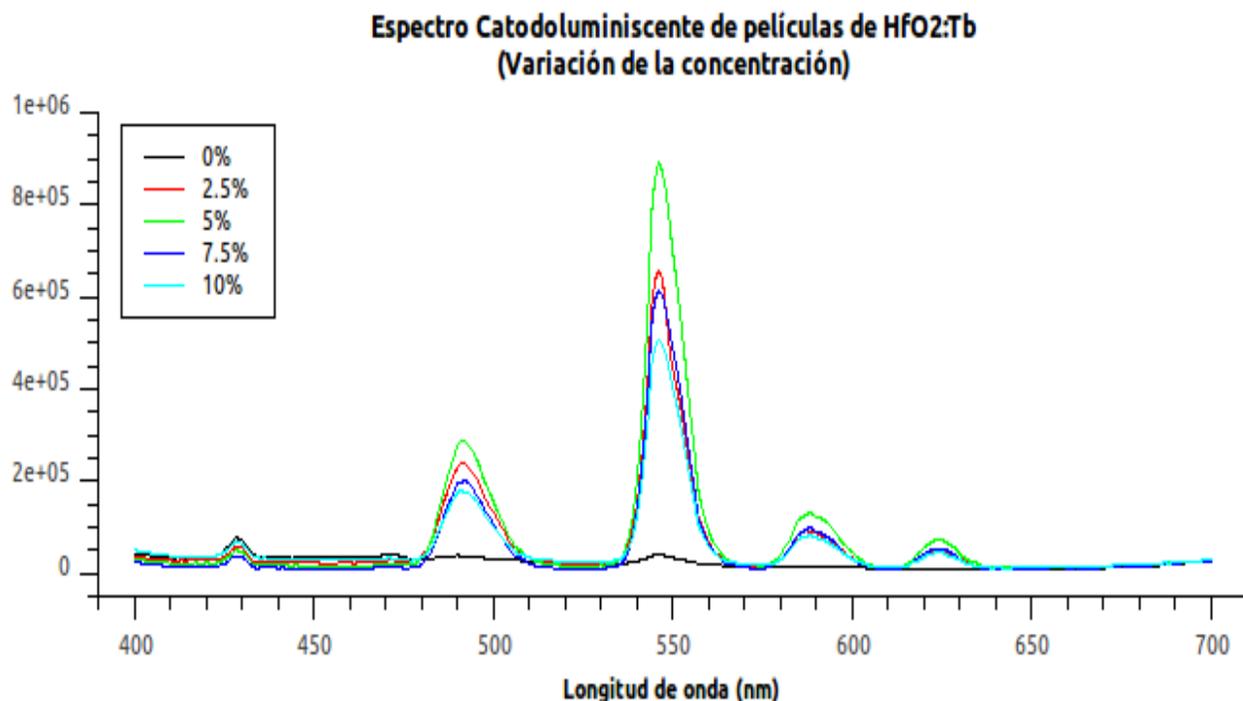


Figura 25.- Espectro catodoluminiscente para la 2da corrida

Este espectro indica que la mayor intensidad de emisión obtenida pertenece a la muestra impurificada con un 5% de Terbio, corroborando los resultados obtenidos en fotoluminiscencia.

Se obtuvo un espectro catodoluminiscente de la corrida dos, en función del voltaje acelerador de los electrones, obteniendo el siguiente espectro.

### Espectro Catodoluminiscente de películas de HfO<sub>2</sub>:Tb (Variación del voltaje acelerador)

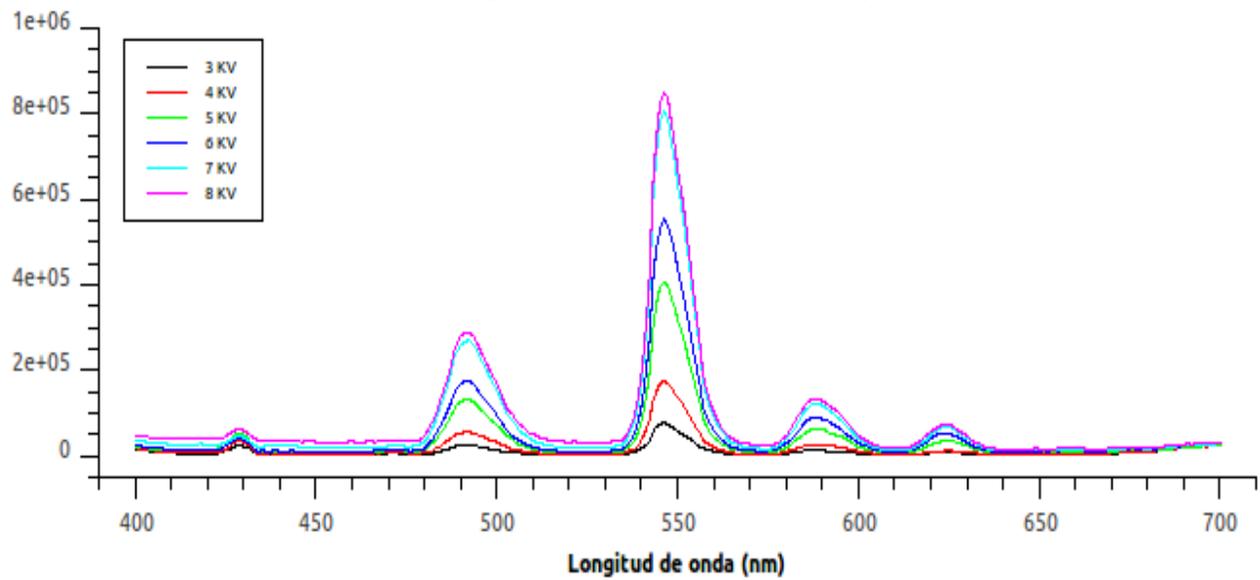


Figura 26.- Espectro catodoluminiscente para una película de óxido de hafnio crecida a a 500°C con un 5% de impurificante a un tiempo de 5 minutos sobre un sustrato de silicio.

Como es de esperar entre mayor energía se imprima a los electrones por medio del voltaje acelerador, mayor es la emisión luminiscente del material.

## TRANSMITANCIA

Se realizó un un espectro de UV-Vis a la 9na corrida, depositada sobre cuarzo el cual favorece a esta caracterización debido a que el cuarzo es transparente en la región visible del espectro y en el ultravioleta cercano.

El espectro de transmisión se muestra a continuación.

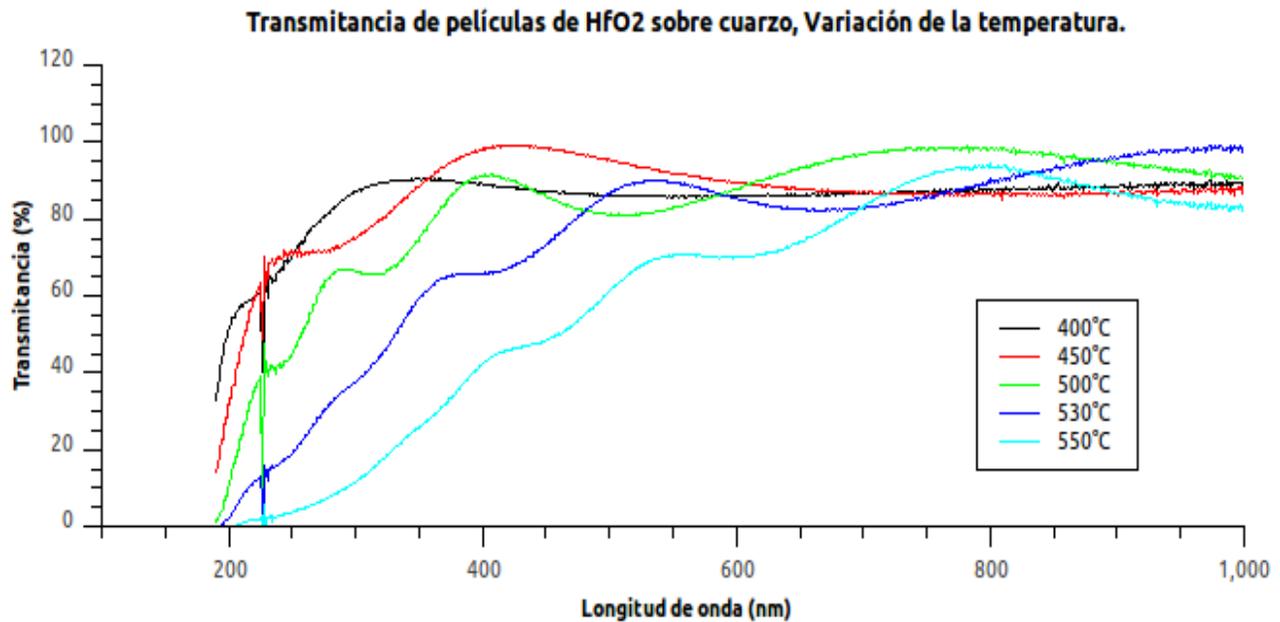


Figura 27.- Espectro de transmitancia para la 10ma corrida

De acuerdo al espectro de transmisión podemos observar que la película es transparente en la mayor parte del espectro electromagnético para los valores de temperatura de deposito de 400, 450 y 500°C, mientras que para 530 y 550°C el material pierde esta propiedad de transparencia.

El valor para el cual se presenta una mayor transmitancia es a 450°C.

## CAPITULO VII: CONCLUSIONES

Se sintetizaron películas de óxido de hafnio impurificado con terbio con un espesor aproximado a 30 nm, con propiedades luminiscentes aceptables dado el espesor de las películas. Utilizando el sistema de rocío pirolítico ultrasónico. Siendo la primera vez que se reportan estas dimensiones obtenidas a través de este sistema de deposición.

En base a los resultados obtenidos con las caracterizaciones utilizadas, se determinaron los valores de los parámetros utilizados en el sistema de rocío pirolítico ultrasónico para los cuales el material presenta una mayor emisión luminiscente: Temperatura de depósito: 500°C y concentración de Terbio de 5%. Se determino que la morfología que presenta menor rugosidad se obtiene al depositar a una temperatura de depósito de 450°C. Y se encontró que el óxido de hafnio presenta una estructura policristalina a temperaturas de 450, 500 y 550 °C, Por último las películas de óxido de hafnio depositadas a 450 y 500°C presentan una transmitancia de entre el 80 y 95% para la radiación visible.

Las propiedades del óxido de hafnio que se caracterizaron son de suma importancia pues este material debido a que presenta las características apropiadas para ser empleado en algún dispositivo electroluminiscente multicapa, en guías de onda.

## REFERENCIAS

- 1 Newton H, A history of luminescence from the earliest times until 1900, Philadelphia, American Philosophical Society. 1957: 1-774
- 2 Khoshman J. Khan A, Kordesch M, Amorphous hafnium oxide thin films for antireflection optical coatings.
- 3 Aarik J, Aidla A, Kiisler A, Uustare T, Sammelselg V, Influence of substrate temperature on atomic layer growth and properties of HfO<sub>2</sub> thin films, Thin Solid Films. 1999,340:110-116
- 4 Esparza A, García-Hipolito M, Aguilar Frutis M, Luminicent and Morphological Characteristics of AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Tb Films Deposited by Spray Pyrolysis Using Acetylacetonates as Precursors. Journal of The Electrochemical Society 2003,150:H53-H56
- 5 Wai Lo, Kamath A, Kher S, Jianguo W, Chen Zhihao, Deposition and characterization of HfO<sub>2</sub> high k dielectric films. Materials Research Society, 2004,19,6:1775-q1782
- 6 R. Chora-Corella, García M, Álvarez O y Falcony C, Caracterización de películas luminiscentes de óxido de hafnio activadas con Eu<sup>3+</sup> depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Revista Mexicana de Física, 2009, 55(3):226-231.
- 7 Alonso M y Finn E, Física, Fundamentos cuánticos y estadísticos, Addison-Wesley Iberoamericana. E.U.A 1971, 23-75
- 8 Vij D, Luminescence of solids, Plenum Press E.U.A 1998,14, 223.
- 9 Blasee G. y Grabmaier B. Luminescent Materials, Springer Verlage 1994, 11 – 28.
- 10 Bunshah R, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Science, Technology and Applications , Second Edition, University of California at Los Angeles , Los Angeles, California.
- 11 Langlet M. y Joubert J, "The pyrosol process or the pyrolysis of an ultrasonically generated aerosol", in *Chemistry of Advanced Materials*, C.N.R. Raim. Blackwell; Oxford 1993, 55-63.
- 12 Smart L y Moore E. Solid state chemistry: an introduction. Third edition. Taylor & Francis CRC Press. 2005: 38-41
- 13 Albeiro H, Cortés H y Martínez P. Fundamentos de cristalografía. Colombia, 2006: 79-83.
- 14 Barrow G. Química física para las ciencias de la vida. Editorial Reverté. España, 2006: 57-58.
- 15 Referencia 4 Albella J. Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Biblioteca de ciencias. España. 2003:367-377.

16 5& Referencia 5 Gonçalves D and Irene E. Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. Quim. Nova. 2002. 25(5):794-800.

17 66& Referencia 6 Fernández J. El vidrio. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Textos Universitarios. Tercera edición. España. 2003:430.

18 7& Referencia 7 Ohio State University, Centre for Industrial Sensors and Measurements. Department Material Science and Engineering. Group of Inorganic Material Science. Measurement of Membrane Thickness by Ellipsometry. Protocol. 2007: 1-16. Recuperado de [http://www.matsceng.ohio-state.edu/ims/Protocol\\_Ellipsometry.pdf](http://www.matsceng.ohio-state.edu/ims/Protocol_Ellipsometry.pdf). 2011.

19 8& Referencia 8 Razeghi M. Fundamentals of solid state engineering. Second edition. Springer Science Business Media, Inc. USA. 2006:538.

20 Sosa W, Sierra M, Parra C y Salcedo L. Análisis de rugosidad por microscopia de fuerza atómica (AFM) y software SPIP aplicado a superficies vítreas. Revista Colombiana de Física. 2006, 38(2):826.

21 Owen T. Fundamentos de la espectroscopia UV-Vis moderna: conceptos básicos. Agilent Technologies. Alemania. 2000: 1-138.

22 Skoog D, Holler F y Crouch S. Principios de análisis instrumental. Sexta edición. CENANGE Learning. México. 2008:399-594

## APENDICE

### TABLA CRONOLÓGICA DE LA HISTORIA DE LA LUMINISCENCIA.

1578	Nicolas Monarde	Primer caso reportado de fluorescencia. (lignum nepriticum).
1602	Vicenzo Cascariolo	Crea un material fosforescente "Piedra del sol", "piedra de Bolognia" o "Fósforo de Bolognia". (sulfato de bario rico en azufre)
1625	Pierre Portier	Publica la preparación de la piedra de Bolognia.
1625	La Galla	Teoria de la esponja solar.
1634	Ovidio Montalbani	Escrito acerca de la piedra de Bolognia.
1640	Fortunio Licceti	Libro sobre la piedra de Bolognia
1646	Athanius Krcher	Observa diferentes colores en una solucion (Lignum nepriticum).
1652	Nicolai Zucchi	La luz emitida por la piedra era mas intensa cuando la luz incidente tambien lo era. La luz emitida era del mismo color independientemente de la luz incidente.
1663	Robert Boyle	Nota el fenomeno termoluminiscente en un diamante.
1664	Robert Boyle	Observa que algunos materiales presentan diferentes colores cuando reflejan la luz que cuando transmiten la luz. La intensidad de la luz emitida por un material luminiscente, incrementa con el incremento de las moleculas fluorescentes, concentración.
1676	Johan Sigismund Elsholtz	Encuentra que el minerla Fluorspar luminisce cuando es ligeramente calentado.
1680	Marco Antonio Cellio	Primer articulo acerca de la piedra de Bolognia.
1698	Luigi Fernando Marsigli	Segundo articulo, la pidra no luminscia en agua
1673	Christolph Adolph Baldouin	Segundo fósforo artificial "fosforo baldouino" (nitrato de calcio impuro).
1700	Friedrich Hoffmann	Tercer fósfor artificial "phosphorus lucens germanicus." (sulfuro de calcio).
1711	Francesco Maria Zanotti	El fósforo de Bolonia emite la misma luz independientemente del color de la luz de excitación.
1719	Jacopo Bartholomeo Beccari	Encuentra que muchos materiales naturales son luminiscentes y los clasifica en orgánicos e inorgánicos.
1724	Charles Francois de Cisternay Dufay	Algunos minerales, piedras preciosas y semi-preciosas eran luminiscentes cuando se calentaban.
1730	Charles Francois de Cisternay Dufay	Demuestra que algunos que contienen calcio, al ser tratados con acido nitrico se convertían en materiales fosforescentes.
1734	Charles Francois de Cisternay Dufay	Concluye que algunos materiales fofórecian por tres diferentes métodos de exitación: calentamiento, iluminación y presión.
1749	Andreas Siegmund Marggraf	Encuentra que la piedra de Bolonia esta contiene ácido sulfúrico y una tierra alcalina.
1768	John Canton	Crea el fósforo de Canton (CaS) y observa ell fenómeno de termoluminiscencia al hacerle pruebas a su material.
1775	Benjamin Wilson	Experimenta con fosforós producidos con ostras disueltas en acido nítrico agregandoles diversos metales, sales alcalinas y aceites obteniendo

		fosforos que emiten con diversos colores. La luz azul tenia un fuerte efecto en la excitación del afofosfrescencia.
1777	Euler	Propone una teoria ondulatoria de la luz y trata de explicar los materiales luminiscentes desde este nuevo punto de vitsa.
1792	De Saussure	Sugiere que los fragmentos de metales como el hierro son nescesarios para la termoluminiscencia.
1794	Karl Von Kortum	Hace un fuerte estudio de fosforescencia excitada por electricidad encontrando diversas sustancias.
1801	Rene Just Hauy	El mineral fluospar presentaba dos diferentes colores con luz reflejada y luz transmitida.
1802	J. Weber	Encontro que el hielo era triboluminiscente.
1802	Henry Charles Englefield	Sugiere que los materiales luminiscentes son mejor excitados con luz ultravioleta.
1803	Von Ritter	Estudio de los fósforos con luz infraroja.
1810	Jean Philibert Dessaignes	Estudio fósforos en el vacío excitados con electricidad. Teoria del agua
1817	Johann Friedrich John	Preparación del “fósforo de sulfuro de estroncio”.
1825	Gottfried Wilhelm Osann	Obtiene fósforos que luminiscen en azul o verde cuando agrega sulfato de mercurio, antimonio o arsenico a fosforos creados con cascarones de ostras.
1833	G.F. Wach	Obtiene fósforos con mejores características al usar sulfato de Bario o sulfato de estroncio y añadiendo oxidos de zinc, magnesio, estaño y cadmio.
1839	Grupo Bequerel	Experimentación de materiales luminiscentes al vacio y excitados con altas corrientes electricas. Mayor luminiscencia.
1845	John Herschel	El brillo presentado por una solucion luminiscente (lignum nephriticum) es un caso de color superficial presentado por un líquido homogeneo internamente coloreado.
1852	George Gabriel Stokes	Descubre que los materiales luminiscentes son excitados de mejor manera con luz ultravioleta. Anuncia lo que hoy en día se conoce como la ley de stokes. “La luz excitante es de longitud de onda menor que la luz emitida por un material luminiscente.” Nombra a este fenómeno “fluorescencia”. Observa que al agregar cloruro de sodio o acido cloridrico a una solucion de sulfato de quinina, esta reduce su emisión luminiscente (quenching). Reporta que la luz emitida por un material luminiscente puede incrementarse por la concentracion de las moléculas fluorescentes hasta cierto grado, mas allá ocurre una disminució de la luz (auto-quenching).
1854	Gottfried Wilhelm Osann	Descubre que los rayos de luz azul excitan tanto a materiales fluorescentes como fosforescentes.
1857	Gottfried Wilhelm Osann	Encuentra que las chispas electricas excitan tanto a la fluorescencia como a la luminiscencia.
1858	J. Plucker	Primeros estudios de radioluminiscencia.
1858	Edmund Bequerel	Creación del fosforoscopio. Instrumento que media la duración de la luz emitida.
1859	Edmund Bequerel	Confirma la ley de stokes. Experimentos de gases en tubos de vidrio brillaban mas intensamente en las cercanías del cátodo. (Cátodoluminiscencia).

		Investiga el espectro luminiscente. El color de la luz emitida cambia con el incremento de la temperatura para el SrS.
1861	Edmund Bequerel	Primero en medir la luz de excitación con un fotómetro de polarización. Establece la ley de decaimiento de materiales luminiscentes. Encontrando que la intensidad decrece exponencialmente.
1868	A. Foster	Coloca en el mercado la primer bien reconocida pintura luminiscente.
1872	Crookes	Hace un estudio de radioluminiscencia con tierras raras.
1879	Goldstein	Inicia el estudio de la radioluminiscencia.
1879	Crookes	Hace un estudio minucioso con rayos catódicos.
1880	Liebermann	Establece que las ligaduras internas de un átomo estan relacionadas con la fluorescencia en compuestos orgánicos. Ley de Liebermann.
1881	Crookes	Encuentra que el espectro catodoluminiscente esta relacionado con las tierras raras.
1883	Lommel	Descubre que el yodo en vapor es fluorescente.
1887	A. Verneuil	Es el primero en demostrar que las impurezas de metales pesados controlan las propiedades luminiscentes. Llego a la conclusion de que "todas las sustancias que son capaces de vitrificar el sulfuro de calcio sin colorearla, producen mucha fosforescencia". (no del todo cierta)
1888	Eilhard Widemann	Le asigna el nombre de luminiscencia a todos los fenómenos capaces de emitir luz a bajas temperaturas.
1888	Edmund Bequerel	Las características de la luminiscencia de los fósforos estaban determinadas por las características físicas de estos.
1889	V. Klatt y Philipp Lenard	Preparan fosforos de tierras alcalinas con impurezas de cobre, bismuto o manganeso.
1897	J.J Thomson	Encuentra al electrón.
1900	Kaufmann	Nombra "luminóforo" a los grupos de átomos capaces de emitir luz.
1903	Wm. Crookes H. Bequerel E. Elster	Descubren que cuando se agrega una traza de sal de radio a un fosforo de sulfuro de zinc, este es capaz de detectar particulas alfa al cintilar con el choque de estas. Invención del cintiloscopio por Crookes.
1905	Robert Wood	Radiación resonante,
1925	Gustavo Hertz	Autor de la teoria sobre luminiscencia
1934	Pavel Cherenkov	Efecto Cherenkov, luminiscencia de la luz por radiación ionizante.