



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGÍA AVANZADA**

**SÍNTESIS DE PELÍCULAS Y POLVOS LUMINISCENTES DE ÓXIDO DE ITRIO
IMPURIFICADO CON TIERRAS RARAS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN TECNOLOGIA AVANZADA**

P R E S E N T A

M. TA. GILBERTO ALARCÓN FLORES



DIRECTORES DE TESIS

Dr. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO

Dr. MIGUEL ANGEL AGUILAR FRUTIS

M É X I C O D F. DICIEMBRE D E 2 0 1 1



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 17:00 horas del día 03 del mes de noviembre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis titulada:

SINTESIS DE PELÍCULAS Y POLVOS LUMINISCENTES DE ÓXIDO DE ITRIO
IMPURIFICADO CON TIERRAS RARAS.

Presentada por el alumno:

ALARCÓN
Apellido paterno

FLORES
Apellido materno

GILBERTO
Nombre(s)

Con registro:

A	0	7	0	5	2	8
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de: GRADO DE DOCTORADO EN TECNOLOGIA AVANZADA

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

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

Director de tesis

Manuel García Hipólito A.
DR. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO

Miguel Ángel Aguilar Frutis
DR. MIGUEL ÁNGEL AGUILAR FRUTIS

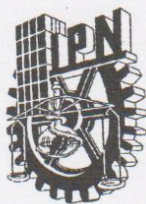
Teodoro Rivera Montalvo
DR. TEODORO RIVERA MONTALVO

Jose Guzman Mendoza
DR. JOSE GUZMAN MENDOZA

Jose Antonio Calderón Arenas
DR. JOSE ANTONIO CALDERÓN ARENAS

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Jose Antonio Iran Diaz Gongora
DR. JOSE ANTONIO IRAN DIAZ GONGORA
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA AVANZADA
DEL IPN

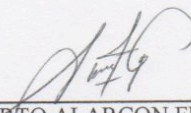


INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México DF el día 8 del mes Diciembre del año 2011, el (la) que suscribe Gilberto Alarcón Flores alumno (a) del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada con número de registro A070528, adscrito a Centro de Investigación en Ciencia Aplicada Tecnología Avanzada Unidad Legaria, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Manuel García Hipólito y Dr. Miguel A. Aguilar Frutis y cede los derechos del trabajo intitulado Síntesis de películas y polvos luminiscentes de óxido de itrio impurificado con tierras raras, 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 galarcon@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


GILBERTO ALARCON FLORES
Nombre y firma

DEDICATORIA

A la memoria de mi madre

Regina

Por darme la vida, por enseñarme que el trabajo es el único camino para la superación y te doy las gracias por las bendiciones que envías desde el cielo. Mama siempre te llevó en mi corazón.

A mi esposa Martha Patricia.

Por que gracias al apoyo, comprensión, cariño y confianza que existe entre nosotros logramos los éxitos propuestos.

A mi hija Cynthia

Por ser la persona que más quiero en la vida y por su incondicional cariño.

A mi padre

Reynaldo

Por enseñarme desde niño que el esfuerzo y el trabajo son importantes para lograr las metas.

A mis hermanas,

Elvia y Guillermina por el gran apoyo en el cuidado de mi padre.

A mis hermanos,

Carlos y Raúl

Por su gran afecto.

A mis suegros y cuñados

A mis Tíos y Primos.

AGRADECIMIENTOS.

Manifiesto mi más sincero agradecimiento a los Doctores Manuel García Hipólito y Miguel Ángel Aguilar Frutis por la dirección, la paciencia, dedicación, amistad y atinados consejos para el desarrollo de ésta investigación.

Mi profundo agradecimiento al Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora Director de este Centro de Investigación por el constante y valioso apoyo en mi superación académica dentro del instituto.

Al Dr. José Antonio Calderón Arenas por la confianza depositada en mi para continuar estudios de postgrado y por el gran apoyo incondicional.

Al Dr. Ciro Falcony Guajardo (CINVESTAV-IPN) por la gran colaboración y por el apoyo que siempre a brindado con todos los equipos para la caracterización fotoluminiscente, catodoluminiscente y estructural de los materiales obtenidos.

Al Dr. José Guzmán Mendoza por su valiosa colaboración, revisión y sugerencias para el desarrollo de éste trabajo y por la gran amistad brindada.

Al Dr. Teodoro Rivera Montalvo por su revisión y valiosas aportaciones para el mejoramiento de esta tesis y por su amistad.

A todos los profesores del CICATA-IPN por compartir sus conocimientos para mi formación académica.

A mis grandes amigos: Mónica Centeno Álvarez, Abel Tinoco Dávila y José Refugio López Serrato por su compañerismo.

A la C. Alicia López Torres por su gran disposición y apoyo en las actividades del laboratorio y por la gran amistad durante muchos años.

A la M. TA Cecilia del Valle Chacón Roa por las grandes aportaciones para la escritura de esta tesis y por su valiosa amistad.

Al Dr. Efraín Zaleta Alejandro por el apoyo en la revisión de este trabajo.

Al Ing. Químico Raúl Iván Sánchez Alarcón por su valiosa amistad y ayuda en la escritura de la tesis.

A Leticia Cardona, Laura Vega, Pablo Méndez Ortiz y Andrés Bautista por su gran disposición y atención en los trámites administrativos.

A la Lic. Nélida López Manjarrez por su gran disposición y apoyo en la realización de las actividades experimentales y de escritura. Y más que nada por su gran amistad.

Al Lic. Alfonso Martínez Pérez por su participación en la realización de las mediciones con el microscopio electrónico de barrido.

Al Ing. Zacarías Rivera (CINVESTAV-IPN) por su apoyo técnico en la caracterización de las muestras.

Al M en C Rogelio Fragoso (CINVESTAV-IPN) por su participación en la realización de las mediciones con el microscopio de fuerza atómica.

A la SIP-IPN por su valioso apoyo mediante los proyectos de investigación Nos. 2007815, 20080653 y 20091158, 20101556 cuyo responsable es el Dr. Miguel A. Aguilar Frutis.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron con su amistad y trabajo para convertir este sueño en realidad.

Muchas Gracias

Sinceramente su amigo y compañero Gilberto Alarcón Flores mejor conocido como Gil.

CONTENIDO GENERAL

CONTENIDO.....	I
INDICE DE TABLAS	VI
INDICE DE FIGURAS	VII
RESUMEN	XIII
SUMMARY	XV
1.- INTRODUCCION.....	1
1.1 Antecedentes	3
1.1.1 Red cristalina huésped de óxido de itrio (Y_2O_3)	3
1.1.2 Tierras raras y lantánidos.	8
1.1.3 Activadores de la luminiscencia (Eu, Tb y Pr)	9
1.1.4 Películas delgadas	14
1.1.5 Polvos	14
1.1.6 Técnicas experimentales para la síntesis de los materiales luminóforos	15
1.2 Justificación	16
1.3 Objetivos	18
2.- FUNDAMENTOS TEORICOS	19
2.1 Luminiscencia	19
2.1.1 Bandas de conducción y de valencia	21
2.1.2 Fluorescencia y Fosforescencia	23
2.1.3 Centros de color	24
2.1.4 Formación de la banda de absorción y emisión debida a los iones activadores en los cristales (diagrama de coordenada configuracional)	25
2.1.5 Influencia de la red huésped	27
2.1.6 Mecanismos que producen luminiscencia en un sólido cristalino	29
2.1.7 Clasificación de la luminiscencia en sólidos	30
2.1.8 Niveles de energía en los centros localizados	33
2.1.9 Términos espectroscópicos	34
2.1.10 Diagrama de Dieke	37
2.2 Técnica de rocío pirolítico ultrasónico	37
2.3 Técnicas experimentales para la caracterización de materiales	40
2.3.1 Espectroscopia de fotoluminiscencia	40
2.3.2 Espectroscopia cátodoluminiscente	42

2.3.3 Espectroscopia por dispersión de energía	44
2.3.4 Difracción de rayos X	45
2.3.5 Espectroscopia infrarroja	46
2.3.6 Microscopia electrónica de barrido	47
2.3.7 Microscopia de fuerza atómica.....	48
3.- PARTE EXPERIMENTAL	49
3.1 Equipos empleados para la caracterización	49
3.1.1 Equipos para la caracterización óptica.....	49
3.1.2 Equipos para la caracterización estructural.....	49
3.2 Síntesis de los precursores, películas y polvos luminóforos de Y_2O_3	50
3.2.1 Obtención del acetilacetonato de itrio, Y (acac) ₃	50
3.2.2 Obtención del Eu (acac) ₃ y del Tb (acac) ₃	51
3.2.3 Síntesis de las películas de Y_2O_3	51
3.2.4 Síntesis de las películas de Y_2O_3 Eu^{3+}	52
3.2.5 Síntesis de las películas de Y_2O_3 Tb^{3+}	52
3.2.6 Síntesis de las películas de Y_2O_3 Pr^{3+}	52
4.- RESULTADOS Y DISCUSION.....	54
4.1 Películas intrínsecas de Y_2O_3	54
4.1.1 Identificación de películas de Y_2O_3 intrínsecas	54
4.1.2 Detalles experimentales de la síntesis de películas intrínsecas de Y_2O_3	54
4.1.3 Caracterización de las películas intrínsecas de Y_2O_3	54
4.1.3.1. Espectroscopia IR e Índice de Refracción	54
4.1.3.2. Estructura cristalina	56
4.1.3.3. Morfología y composición	57
4.2 Películas luminóforas de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$	58
4.2.1 Fotoluminiscencia (FL)	59
4.2.1.1. Espectro de excitación	59
4.2.1.2. Espectro de emisión	61
4.2.1.3. Espectros de emisión FL variando la concentración del Eu^{3+}	65
4.2.1.4. Espectros de emisión FL variando la temperatura de síntesis.....	66
4.2.2 Cátodoluminiscencia (CL)	67
4.2.2.1. Espectros de emisión CL variando voltaje de aceleración	67
4.2.2.2. Espectro de emisión cátodoluminiscente.....	68
4.2.2.3. Espectros de emisión CL variando la concentración del ion Eu^{3+}	70
4.2.2.4. Espectros de emisión CL variando temperatura de síntesis.	71

4.2.3 Espesores de las películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3+}$	72
4.2.4 Composición elemental EDS.....	73
4.2.4.1. Resultados de EDS a diferentes concentraciones de la impureza	74
4.2.4.2. Resultados de EDS a diferentes temperaturas de síntesis.....	74
4.2.5 Estructura cristalina DRX	76
4.2.5.1. Resultados de DRX a diferentes temperaturas de síntesis.....	76
4.2.6 Espectroscopia IR	78
4.2.6.1. Resultados de IR a diferentes temperaturas de síntesis.....	78
4.2.7 Espectroscopia de transmisión en la región UV-Visible	80
4.2.8 Morfología superficial MFA	81
4.2.8.1. Morfología superficial MFA a diferentes temperaturas de síntesis..	81
4.3 Películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$	84
4.3.1 Fotoluminiscencia (FL)	84
4.3.1.1. Espectro de excitación	84
4.3.1.2. Espectro de emisión	85
4.3.1.3. Espectros de emisión FL variando la concentración del Tb^{3+}	87
4.3.1.4. Espectros de emisión FL a diferentes temperaturas de síntesis	89
4.3.2 Cátodoluminiscencia (CL)	91
4.3.2.1. Espectros de emisión CL variando voltaje de aceleración	91
4.3.2.2. Espectro de emisión cátodoluminiscente.....	92
4.3.2.3. Espectros de emisión CL variando la concentración del ion Tb^{3+}	93
4.3.2.4. Espectros de emisión CL variando temperatura de síntesis.	94
4.3.3 Espesores de las películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3 \text{Tb}^{3+}$	95
4.3.3.1 Espesores a diferentes temperaturas de $\text{Y}_2\text{O}_3 \text{Tb}^{3+}$	96
4.3.4 Composición elemental EDS.....	96
4.3.4.1. Resultados de EDS a diferentes concentraciones de la impureza	97
4.3.4.2. Resultados de EDS a diferentes temperaturas de síntesis.....	97
4.3.5 Estructura cristalina DRX	99
4.3.5.1. Resultados de DRX a diferentes temperaturas de síntesis.....	99
4.3.6 Espectroscopia IR	101
4.3.6.1. Resultados de IR a diferentes temperaturas de síntesis.....	101
4.3.7 Espectroscopia de transmisión en la región UV-Visible	103

4.3.8 Morfología superficial MFA	104
4.3.8.1. Morfología superficial MFA a diferentes temperaturas de síntesis..	104
4.4 Polvos luminóforos de $Y_2O_3:Pr^{3+}$	106
4.4.1 Fotoluminiscencia (FL)	106
4.4.1.1. Espectro de excitación	106
4.4.1.2. Espectro de emisión	108
4.4.1.3. Espectros de emisión FL variando la concentración del Pr^{3+}	110
4.4.1.4. Espectros de emisión FL variando la temperatura de síntesis.....	112
4.4.2 Cátodoluminiscencia (CL)	113
4.4.2.1. Espectros de emisión CL variando voltaje de aceleración	114
4.4.2.2. Espectros de emisión CL variando la concentración del activador Pr^{3+}	115
4.4.2.4. Espectros de emisión CL variando temperatura de síntesis.	116
4.4.3 Composición elemental EDS	117
4.3.3.1. Resultados de EDS a diferentes concentraciones de la impureza	118
4.3.3.2. Resultados de EDS a diferentes temperaturas de síntesis.....	118
4.4.4 Estructura cristalina DRX	120
4.4.4.1. Resultados de DRX a diferentes temperaturas de síntesis.....	120
4.4.5 Micrografía estructural obtenida por MET	122
4.4.6 Espectroscopia IR	123
4.4.6.1. Resultados de IR a diferentes temperaturas de síntesis.	123
4.4.7 Morfología superficial MEB	124
4.4.7.1. Morfología superficial mediante MEB a diferentes temperaturas de síntesis.....	124
5.- CONCLUSIONES	126
5.1 Conclusiones $Y_2O_3:Eu^{3+}$	126
5.2 Conclusiones $Y_2O_3:Tb^{3+}$	127
5.3 Conclusiones $Y_2O_3:Pr^{3+}$	128
5.4 Investigación a futuro	129
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
ANEXO I REACCIONES	137
ANEXO II.....	138

ANEXO III	139
ANEXO IV	140
ANEXO V	145
ANEXO VI	147
GLOSARIO	150

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Longitudes de onda para las transiciones del Eu^{3+} (valores dados en nanómetros).....	11
Tabla 2.1 Fuentes de excitación.....	21
Tabla 2.2. Electrones del orbital f con sus respectivos multipletes y estados base.	35
Tabla 2.3. Relación entre los valores de L con el símbolo del término.	36
Tabla 4.1. Longitudes de onda emitidas por sus respectivas transiciones electrónicas observadas en el espectro fotoluminiscente.....	64
Tabla 4.2. Longitudes de onda emitidas y sus respectivas transiciones electrónicas observadas en el espectro catodoluminiscente	70
Tabla 4.3. Porcentajes atómicos relativos de oxígeno, itrio y europio en los luminóforos $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtenidos mediante EDS para diferentes concentraciones de europio en la solución precursora. La temperatura de síntesis se mantuvo constante en 550 °C.	74
Tabla 4.4. Porcentajes atómicos relativos de oxígeno, itrio y europio en los luminóforos $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtenidos mediante EDS a diferentes temperaturas de síntesis. La concentración del Eu fue del 8a/o.....	75
Tabla 4.5. Transiciones electrónicas observadas en el espectro fotoluminiscente	86
Tabla 4.6. Transiciones electrónicas presentadas en el espectro catodoluminiscente....	93
Tabla 4.7. Porcentajes atómicos relativos de oxígeno, itrio y terbio en películas $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ obtenidos por medio de EDS para diferentes concentraciones de Tb^{3+} en la solución precursora. La temperatura de sustrato se mantuvo constante en 550 °C.	97
Tabla 4.8. Porcentajes atómicos relativos de oxígeno, itrio y terbio en películas $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ obtenidos por medio de EDS a 400, 450, 500 y 550°C. La concentración de Tb^{3+} en la solución precursora fue de 10 a/o.	98
Tabla 4.9. Longitudes de onda de emisión y sus respectivas transiciones electrónicas observadas en el espectro fotoluminiscente.....	109
Tabla 4.10. Contenido del porcentaje atómico de oxígeno, itrio, praseodimio y cloro en los polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ medidos por EDS a diferentes concentraciones de PrCl_3 en la solución inicial. La temperatura de calentamiento fue de 1100 °C	118
Tabla 4.11. Contenido del porcentaje atómico de oxígeno, itrio, praseodimio y cloro en los polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ medidos por EDS para diferentes temperaturas de síntesis. La concentración de PrCl_3 en la solución inicial fue de 0.25 a/o.	119

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Posiciones cristalográficas C_{3i} y C_2 de los iones Y^{3+} y O^{2-}	5
Figura 1.2. Celda unitaria con 16 moléculas de Y_2O_3	5
Figura 1.3. Celda unitaria de Y_2O_3 con 8 sitios de los iones Y^{3+} con simetría C_{3i}	6
Figura 1.4. Sitios de cationes Y^{3+} con simetría C_{3i} en la celda de Y_2O_3	6
Figura 1.5 La celda unitaria de Y_2O_3 contiene 24 sitios de los cationes de Y^{3+} con simetría C_2	6
Figura 1.6. La celda unitaria del Y_2O_3 contiene 48 sitios correspondientes a los aniones O^{2-}	7
Figura 1.7. El anión O^{2-} muestra una coordinación tetraédrica y el catión Y^{3+} presenta una coordinación octaédrica.....	7
Figura 1.8. El ion Y^{3+} en la posición simétrica C_{3i} presenta una geometría octaédrica distorsionada.	7
Figura 1.9. Conjunto de los 7 orbitales f	9
Figura 2.1. Peces, minerales y microorganismos que presentan luminiscencia.....	19
Figura 2.2. Materiales que presentan fluorescencia y fosforescencia.....	23
Figura 2.3. Representación del proceso de luminiscencia. A) Un activador en una red cristalina, B) activador y sensibilizador en una red cristalina, C) Red cristalina actúa como sensibilizador y trasfiere la energía al activador.....	24
Figura 2.4. Centro de color en un cristal ionico.....	24
Figura 2.5. Diagrama de la coordenada configuracional para una impureza en estado fundamental y excitado dentro de una red cristalina.....	26
Figura 2.6. Esquema del proceso excitación y los tres mecanismos de emisión luminiscente posibles en un sólido cristalino.....	29
Figura 2.7. Clasificación de la luminiscencia.....	30
Figura 2.8. Niveles de energía de centros localizados y respectivas transiciones electrón-hueco para dar origen a la luminiscencia.....	33
Figura 2.9. Estructura de los niveles de energía para un ion Ln^{+3} incorporado a un sistema sólido.....	36
Figura 2.10. Esquema con los componentes principales de un sistema RPU.....	38
Figura 2.11. Esquema de las diferentes etapas de depósito en el sistema RPU cuando se incrementa la temperatura del sustrato.....	39
Figura 2.12. Diagrama de recombinación radiativa de los pares electrón-hueco en el bandgap de la red con emisión de radiación directa a), y recombinación con emisión de radiación por los niveles localizados de captura b), c), d).....	41

Figura 2.13. Esquema de los principales componentes de un espectrofluorímetro.	42
Figura 2.14. Interacción del haz de electrones con la muestra.	43
Figura 2.15. Penetración del haz de electrones en la red huésped.	43
Figura 2.16. Diagrama de los principales componentes para caracterizar por catodoluminiscencia.	44
Figura 2.17. Transición electrónica en los niveles de energía	44
Figura 2.18. Detector EDS.	45
Figura 2.19. Elementos principales de un espectrómetro de rayos X	46
Figura 2.20. Principales componentes del MEB	47
Figura 3.1. Estructuras del acetilacetonato de itrio, europio y terbio.	51
Figura 4.1. Espectros de IR de las películas intrínsecas de Y_2O_3 a diferentes temperaturas de síntesis.	55
Figura 4.2. Espectros de DRX de las películas intrínsecas de Y_2O_3 sintetizadas a diferentes temperaturas.	56
Figura 4.3. Morfología superficial de las películas intrínsecas de Y_2O_3 depositadas a 400 y 450°C	57
Figura 4.4. Morfología superficial de las películas intrínsecas de Y_2O_3 depositadas a 500 y 550°C	57
Figura 4.5. Razón atómica en función de la temperatura de las películas intrínsecas de Y_2O_3	58
Figura 4.6. Rapidez de depósito en función de la temperatura de las películas intrínsecas de Y_2O_3	58
Figura 4.7. Espectro de excitación obtenido para la película luminófora de $Y_2O_3: Eu^{3+}$ (8 a/o) depositada a una temperatura de síntesis de 550 °C. La longitud de onda de emisión se fijó en 611 nm.	60
Figura 4.8. Espectro de excitación correspondiente a las transiciones $f \rightarrow f$ de la configuración $4f^6$ del Eu^{3+}	61
Figura 4.9. Espectro de emisión fotoluminiscente para la película de $Y_2O_3: Eu^{3+}$ (8 a/o) depositada a una temperatura de síntesis de 550 °C. La longitud de onda de excitación se fijó en 256nm.	62
Figura 4.10. Fotografía de la película luminófora que emite principalmente fotones con longitud de onda de 611nm y que corresponde al color rojo-naranja debido a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	63
Figura 4.11. Espectros de intensidad fotoluminiscente como función de la longitud de onda variando la concentración del activador en las películas de $Y_2O_3: Eu^{3+}$ sintetizadas a una temperatura de 550 °C. La longitud de onda de excitación se fijó en 256nm.	65

- Figura 4.12.** Espectros de intensidad fotoluminiscente como función de la longitud de onda cuando se varía la temperatura de síntesis de las películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (8 a/o). La longitud de onda de excitación se fijó en 256nm..66
- Figura 4.13.** Espectros de intensidad cátodoluminiscente como función de la longitud de onda cuando se varía el voltaje de aceleración de los electrones. Las películas contienen 8a/o de Eu^{3+} y fueron sintetizadas a 550 °C..68
- Figura 4.14.** Espectro de emisión cátodoluminiscente de la película luminófora de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (8 a/o) sintetizada a 550 °C. El voltaje de aceleración de los electrones fue de 10 kV..69
- Figura 4.15.** Espectros de intensidad cátodoluminiscente de las bandas de Eu^{3+} como función de la longitud de onda cuando se varía la concentración de la impureza en los luminóforos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sintetizados a 550 °C. El voltaje de aceleración de los electrones fue de 10 kV.....71
- Figura 4.16.** Espectros de intensidad cátodoluminiscente de las bandas de Eu^{3+} como función de la longitud de onda cuando se varía la temperatura de síntesis de las películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ los cuales contienen 8 a/o de Eu^{3+} . El voltaje de aceleración de los electrones fue de 10 kV.....72
- Figura 4.17.** Espesores de los luminóforos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (8a/o) a 400, 450, 500 y 550°C.....73
- Figura 4.18.** Razón atómica relativa de oxígeno a itrio en las películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1.13a/o) como función de la temperatura.....75
- Figura 4.19.** Difractogramas de las películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (8 a/o) a diferentes temperaturas de síntesis.77
- Figura 4.20.** Comportamiento del tamaño del grano en función de la temperatura78
- Figura 4.21.** Espectros de infrarrojo de las películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1.13a/o) depositadas en el rango de 400 a 550°C.....80
- Figura 4.22.** Espectro de transmisión en la región UV-Visible de la película luminófora de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1.13 a/o sintetizada a 550°C.....81
- Figura 4.23.** Morfología superficial de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ impurificada con el 1.13 a/o de Eu^{3+} a 400°C con rugosidad de 9.54 Å.82
- Figura 4.24.** Morfología superficial de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ impurificada con el 1.13 a/o de Eu^{3+} a 450°C con rugosidad de 18.9 Å.82
- Figura 4.25.** Morfología superficial de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ impurificada con el 1.13 a/o de Eu^{3+} a 500°C con rugosidad de 25.9 Å.83
- Figura 4.26.** Morfología superficial de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ impurificada con el 1.13 a/o de Eu^{3+} a 550°C con rugosidad de 24.1 Å.83
- Figura 4.27.** Comportamiento de la rugosidad (RMS) como función de la temperatura de las películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1.13a/o).....83
- Figura 4.28.** Espectro de excitación obtenido para la película luminófora de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ (10 a/o) sintetizada a 550 °C. La longitud de onda de emisión se fijó en 547 nm.84

Figura 4.29. Espectro de emisión fotoluminiscente obtenido para la película de Y_2O_3 : Tb^{3+} (10a/o) sintetizada a 550 °C. La longitud de onda de excitación se fijó en 308 nm.	85
Figura 4.30. Fotografía de la película luminófora de Y_2O_3 : Tb^{3+} (10 a/o) sintetizada a 550 °C, que principalmente emite fotones con longitud de onda de 547nm y corresponde al color verde.....	86
Figura 4.31 Espectros de intensidad fotoluminiscente de las películas de Y_2O_3 : Tb^{3+} como función de la longitud de onda cuando se varia la concentración de la impureza a 550 °C. La longitud de onda de excitación se fijo en 308 nm.	88
Figura 4.32. Espectros de intensidad fotoluminiscente como función de la longitud de onda a diferentes temperaturas de síntesis de las películas de Y_2O_3 : Tb^{3+} (10 a/o). La longitud de onda de excitación se fijó en 308 nm.	89
Figura 4.33. Espectros de intensidad cátodoluminiscente como función de la variación del voltaje de aceleración de los electrones. Las películas contienen 10a/o de Tb^{3+} y fueron depositadas a una temperatura de sustrato de 550 °C.....	91
Figura 4.34. Espectro de emisión cátodoluminiscente obtenido para la película de Y_2O_3 : Tb^{3+} (10 a/o) sintetizada a una temperatura de 550 °C. Voltaje de aceleración de los electrones 10 kV..	92
Figura 4.35. Espectros de intensidad de emisión cátodoluminiscente como función de la concentración del activador (Tb^{3+}) en las películas Y_2O_3 : Tb^{3+} preparadas a una temperatura de sustrato de 550 °C. El voltaje de aceleración de los electrones fue de 10 kV.	94
Figura 4.36. Espectros de intensidad de emisión cátodoluminiscente cuando se varía la temperatura del sustrato, las películas contienen 10 a/o de Tb^{3+} y el voltaje de aceleración de los electrones fue de 10 kV.....	95
Figura 4.37. Espesores de las películas luminóforas de de Y_2O_3 : Tb^{3+} a diferentes temperaturas.....	96
Figura 4.38. Razón atómica en función de la temperatura de las películas luminóforas de Y_2O_3 Tb^{3+} (10a/o).	98
Figura 4.39. Difractogramas de las películas luminóforas de Y_2O_3 : Tb^{3+} (2.13 a/o) a diferentes temperaturas de síntesis.	99
Figura 4.40. Comportamiento del tamaño de grano en función de la temperatura de sustrato de las películas de Y_2O_3 : Tb^{3+} (2.13 a/o)	100
Figura 4.41. Espectros de infrarrojo de las películas de Y_2O_3 : Tb^{3+} (2.13 a/o) depositadas en el rango de temperatura de 400 a 550°C..	102
Figura 4.42. Espectro de transmisión en la región UV-Visible de la película luminófora de Y_2O_3 : Tb^{3+} 2.13 a/o sintetizada a 550°C	103
Figura 4.43. Morfología superficial de las películas de Y_2O_3 : Tb^{3+} impurificadas con el 2.13 a/o de Tb^{3+} a la temperatura de 400°C con rugosidad de 9.49 Å.....	104
Figura 4.44. Morfología superficial de las películas de Y_2O_3 : Tb^{3+} impurificada con el 2.13 a/o de Tb^{3+} a la temperatura de 450°C con rugosidad de 15.5 Å.....	105

Figura 4.45. Morfología superficial de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ impurificada con el 2.13 a/o de Tb^{3+} a la temperatura de 500°C con rugosidad de 47.5 Å.....	105
Figura 4.46. Morfología superficial de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ impurificada con el 2.13 a/o de Tb^{3+} a la temperatura de 550°C con rugosidad de 76.2 Å.....	105
Figura 4.47. Rugosidad como función de la temperatura de síntesis de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ (2.13 a/o).....	106
Figura 4.48. Espectro de excitación obtenido para los polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ (0.25a/o) sintetizado a 1100°C. La longitud de onda de emisión fue fijada a 630 nm.	107
Figura 4.49. Espectro de emisión fotoluminiscente obtenido para el polvo de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ (0.25 a/o) calcinado a una temperatura de 1100 °C. La longitud de onda de excitación se fijó en 284 nm.....	108
Figura 4.50. Fotografía del polvo luminóforo de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ (0.25 a/o) sintetizado a 1100 °C, que emite fotones principalmente en la longitud de onda de 620nm y que corresponde al color rojo-naranja.	109
Figura 4.51. Espectros de intensidad de emisión de los polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ a diferentes concentraciones de la impureza. Los polvos fueron sintetizados a 1100°C y la longitud de onda de excitación fue de 284 nm.....	110
Figura 4.52. Esquema de coordenada configuracional mostrando la emisión del estado $^1\text{D}_2$ vía banda excitada $4f^15d^1$	111
Figura 4.53. Espectro de intensidad de emisión fotoluminiscente a diferentes temperaturas de síntesis para el polvo de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ (0.25a/o) excitado con una radiación de 284 nm	113
Figura 4.54. Espectros de intensidad de emisión cátodoluminiscente para los polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ (0.25a/o) como función de la longitud de onda a diferentes voltajes de aceleración de los electrones. Los polvos fueron sintetizados a la temperatura de 1100°C.....	114
Figura 4.55. Espectro de emisión cátodoluminiscente en función de la longitud de onda para los polvos luminóforos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ variando la concentración del impurificante bajo un voltaje de aceleración de electrones de 14 kV. La temperatura de síntesis fue de 1100°C.....	116
Figura 4.56. Espectros de intensidad de emisión cátodoluminiscente de los polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ para muestras sintetizadas a diferentes temperaturas. El voltaje de aceleración de los electrones fue de 14kV.....	117
Figura 4.57. Razón atómica relativa de oxígeno a itrio en los polvos luminóforos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ (0.25a/o) como función de la temperatura.....	120
Figura 4.58. Difractogramas de los polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ a la concentración 0.20a/o a diferentes temperaturas: 500, 600,700, 800 1000 y 1100°C.	121

Figura 4.59. Micrografías obtenidas por MET y patrones de difracción de los polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{: Pr}^{3+}$ (0.25 a/o) a las temperaturas de: a) 600°C y b) 1100°C	122
Figura 4.60. Espectros de infrarrojo de los polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{ Pr}^{3+}$ (0.20a/o) sintetizados en el rango de 500 a 1100°C	124
Figura 4.61. Micrografías obtenidas por MEB de los polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{: Pr}^{3+}$ (0.20a/o) a las temperaturas de 600,800, y 1100°C	125

RESUMEN

En este trabajo se presentan resultados de las propiedades fotoluminiscentes, cátodoluminiscentes y estructurales de películas delgadas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ y polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$, sintetizados mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico y el método de coprecipitación respectivamente. Para la obtención de estas películas se utilizó como material fuente al Y (acac)₃ disuelto en N, N-DMF a una concentración de [0.06M] para las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y de [0.03M] para las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$. Las películas luminiscentes se sintetizaron sobre sustratos de silicio con orientación (100) en el rango de temperaturas de 400 a 550 °C y para los polvos se utilizó como precursor al Y (NO)₃ disuelto en metanol a la concentración [0.5M]. Estos se obtuvieron en el intervalo de temperaturas de 500 a 1100°C. Los parámetros de síntesis más relevantes son: la temperatura de la reacción y la concentración del ion impurificante. Las propiedades luminiscentes son obtenidas por medio de la fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia. Los espectros de excitación de los luminóforos presentaron: para el caso del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ una banda en 256nm atribuida a una transición por transferencia de carga y otros picos angostos y pequeños localizados en 365, 384 y 395nm que corresponden a las transiciones $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$, $^7F_0 \rightarrow ^5G_3$, y $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ del ion Eu^{3+} . El luminóforo $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ presentó una banda en 308nm que corresponde a transiciones por transferencia de carga, mientras que el luminóforo $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ se excitó con una radiación de longitud de onda (λ) de 284nm debido a la transición interconfiguracional $4f^2 \rightarrow 4f^1d^1$ del ion Pr^{3+} . Los espectros de emisión del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ presentan 4 picos ubicados en 537, 593, 611 y 651nm correspondientes a las transiciones $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ del ion Eu^{3+} . La banda más intensa fue a 611nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) que corresponde al color rojo-naranja. El luminóforo $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ también emitió 4 bandas centradas en 489, 547, 586 y 623nm, estas fueron debidas a las transiciones electrónicas $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ respectivamente, dentro del ion Tb^{3+} . La banda más intensa fue a 547nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) que corresponde al color verde. El luminóforo $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ presentó 2 bandas en la región del visible: la primera centrada en 620 y 630nm la segunda centrada en 722 y 742nm y una banda en la región del infrarrojo cercano centrada en 823nm. Estas bandas corresponden a las transiciones $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ y $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ respectivamente, las cuales son atribuidas a transiciones intraconfiguracionales de los electrones $4f^2$ de los iones Pr^{3+} vía configuración excitada $4f^15d^1$. Siendo la longitud de onda más intensa en 620nm ($^1D_2 \rightarrow ^3H_4$) que corresponde al rojo-naranja.

Los porcentajes atómicos de los iones Eu^{3+} , Tb^{3+} y Pr^{3+} presentes en la red huésped que originaron la luminiscencia son de 1.13a/o, 2.13a/o y 0.20a/o respectivamente, de acuerdo a los resultados de EDS y la relación estequiometría atómica del O/Y en los tres luminóforos se aproxima a la ideal de 1.5, tanto en la variación de la concentración de la impureza como en la variación de la temperatura. Las medidas de difracción de rayos X revelan que las películas y los polvos luminóforos presentan una red huésped con estructura policristalina cúbica. Para el caso del luminóforo $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$, esta estructura presenta la orientación preferencial (622). A partir de las medidas de espectroscopia infrarroja se observa que las películas y polvos presentan los enlaces de tipo O-Y confirmando la presencia del Y_2O_3 . Las películas son planas con una rugosidad promedio de 20nm como lo arrojan los análisis de microscopía de fuerza atómica y aunado a esta planaridad presentan una alta transmitancia ($> 80\%$) en la región UV-Visible lo que hacen, que estas películas tengan la posibilidad de ser aplicadas en dispositivos electroluminiscentes. Se presenta también la síntesis del acetilacetonato de itrio que es utilizado como precursor para la obtención de la red huésped de Y_2O_3 , así como también la síntesis del acetilacetonato de europio y acetilacetonato de terbio utilizados como impurificantes en la red del Y_2O_3 . Estos reactivos son apoyados con sus respectivos espectros de IR, RMN y EM.

SUMMARY

In this work the photoluminescent, cathodoluminescent and structural properties of Y_2O_3 thin films and powders deposited by spray pyrolysis and coprecipitation method respectively are reported. The luminescent films were obtained from $\text{Y}(\text{acac})_3$ dissolved in N,N-DMF at a concentration of [0.06M] for $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ films and of [0.03M] for $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ films. The films were deposited on crystalline Si (100) substrates at temperatures in the range from 400 to 550 °C. For luminescent powders, the $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ was used as precursor of Y_2O_3 . It was dissolved in CH_3OH at a concentration of [0.5M]. These powders were synthesized at temperature range of 500 to 1100°C. The most important synthesis parameters are the reaction temperature and activator ion concentration. The luminescent properties are obtained by means of photoluminescence and cathodoluminescence. The excitation spectra of the phosphors presented: in the case of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ a band at 256nm attributed to a transition of charge transfer and other peaks narrow and small located at 365, 384 and 395nm corresponding ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_3$, y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ of Eu^{3+} . The phosphor $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ present a band at 308nm which corresponds to transitions of charge transfer, while the phosphor $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ is excited with radiation of wavelength (λ) of 284nm due to the transition interconfiguracional $4f^2 \rightarrow 4f^1d^1$. The emission spectra of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ show 4 peaks located at 537, 593, 611 and 651nm corresponding to the transitions ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ of Eu^{3+} . The most intense band was at 611nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) corresponding to red-orange. The phosphor $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ also showed four bands centered at 489, 547, 586 and 623nm, these were due to electronic transitions ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ y ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ respectively, within of Tb^{3+} ion. The most intense band was at 547nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) corresponding to the green color. The phosphor $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ has 2 bands in the visible region: one centered at 620 and 630nm the second centered at 722 and 742nm and a band in the near infrared region centered at 823nm. These bands correspond to transitions ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$, ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_5$ y ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$ respectively, which are attributed to $4f^2$ electron transitions intraconfiguracional of Pr^{3+} ions excited via $4f^15d^1$ configuration. Being the most intense wavelength at 620nm (${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$) corresponding to red-orange. The atomic percentages of Eu^{3+} ions, Tb^{3+} and Pr^{3+} ions present in the host lattice that giving rise to the luminescence are 1.13a/o, 2.13a/o y 0.20a/o respectively according to the results of EDS and the O/Y atomic stoichiometric ratio of the three phosphors approaches the ideal value of 1.5 in both parameters, the variation of the impurity concentration as in the variation of temperature. The measures X-ray

diffraction revealed that films and powders phosphors have a host lattice with cubic polycrystalline structure. In the case of phosphor $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ this structure has preferred orientation (622). From infrared spectroscopy measures shows that the films and powders have bonds O-Y, confirming the presence of Y_2O_3 . The films are flat with an average roughness of 20 nm as result of the atomic force microscopy. This high planarity with a high transmittance ($> 80\%$) in the UV-Visible region will do these films have the possibility to be applied in electroluminescent devices. The synthesis of yttrium acetylacetonate used as a precursor to obtain Y_2O_3 host lattice as well as the synthesis of europium acetylacetonate and terbium acetylacetonate used as activators in Y_2O_3 host lattice are also presented. These synthesis are supported with their IR, NMR and MS spectra

1 INTRODUCCIÓN

Las edades de piedra, bronce, hierro y actualmente en la era de los polímeros, han sido definidas por las relaciones del hombre con los materiales y de cómo el hombre ha tenido la capacidad de producir y conformar los materiales necesarios para satisfacer sus necesidades. Los materiales han tenido una profunda influencia en lo cultural, económico, la ciencia y tecnología para el desarrollo de las sociedades [L.Interrante (1998)]. Dentro de todos los materiales se encuentran los ópticos, estos tienen gran relevancia e importancia por su gran diversidad de aplicaciones, son definidos como aquellos compuestos sólidos que tiene la propiedad de absorber, emitir, reflejar y refractar las ondas electromagnéticas y pertenecen a un amplio grupo de materiales entre los que se encuentran los que presentan la propiedad de luminiscencia [B.M Hasse (1998)]. De esta propiedad, la naturaleza se ha encargado de que el ser humano sea testigo de su existencia, a través de las luces provenientes de los polos (aurora boreal), insectos, peces, hongos y minerales. En estos últimos, sus propiedades luminiscentes se deben a que son “cristales impuros”, un ejemplo es el rubí. Éste es un cristal de Al_2O_3 que por sí solo es completamente incoloro; pero si algunos de los iones Al^{3+} son sustituidos por iones de Cr^{3+} , entonces la presencia del Cr^{3+} hace que el Al_2O_3 sea capaz de transformar la luz solar en una luminiscencia de color rojizo muy apreciada en la joyería. Otro ejemplo es la esmeralda, la cual tiene una luminiscencia verde, porque en este compuesto ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) han sido reemplazados iones Be^{2+} por iones Cr^{3+} . El hombre en su intento de reproducir lo que ha hecho la madre naturaleza, se ha dedicado a desarrollar síntesis de nuevos compuestos con propiedades ópticas que contribuyen a mejorar la tecnología y por ende al bienestar humano. Siendo así, que estos materiales ópticamente activos están presentes en la vida cotidiana en sistemas como: iluminación, despliegues visuales, tableros de control, señalización, centelladores, dispositivos electroluminiscentes, dosímetros termoluminiscentes, detectores de radiación de UV, pantallas planas de televisión etc. Estos materiales luminiscentes no son más que compuestos químicos tales como sulfuros y óxidos entre otros, impurificados con iones que en la mayoría de las veces son los lantánidos. Por lo antes mencionado es necesario continuar con la investigación proponiendo métodos de síntesis económicos, donde los reactivos precursores de los materiales luminiscentes sean relativamente baratos y que luminóforos obtenidos tengan mayor eficiencia. Por lo que, en el presente trabajo, reportamos la síntesis y caracterización de películas delgadas luminóforas de Y_2O_3 impurificadas con europio (Eu^{3+}) y terbio (Tb^{3+}) obtenidas por la técnica de Rocío Pírolítico Ultrasónico (RPU), así como polvos luminóforos utilizando la misma red

cristalina (Y_2O_3) pero impurificada con praseodimio (Pr^{3+}) obtenidos por el método de coprecipitación, dos métodos relativamente baratos.

En el desarrollo de este trabajo se estudiaron las propiedades fotoluminiscentes y cátodoluminiscentes tanto de las películas como de los polvos en función de la concentración de los iones activadores y las temperaturas de síntesis y para el caso de la cátodoluminiscencia se variaron los voltajes de aceleración. Los luminóforos obtenidos $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ y $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$, emitieron los colores rojo (611nm) verde (543nm) y rojo (620nm) debido a las transiciones radiativas $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ y $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ respectivamente. Estas emisiones fueron producidas por el 1.13 a/o de Eu^{3+} , 2.13 a/o de Tb^{3+} y 0.20 a/o de Pr^{3+} presentes en la red cubica de los policristales de Y_2O_3 . La alta planaridad y así como la alta transmisión de las películas policristalinas, sugieren la posibilidad de ser utilizadas en dispositivos electroluminiscentes. Los polvos luminóforos, al ser de tamaño nanométrico tienen la posibilidad de utilizarse en lámparas ahorradoras fluorescentes.

En el capítulo 1 se hace una descripción de los **principios teóricos** de la luminiscencia, en donde se menciona la formación de las bandas de absorción y emisión de los iones activadores, red huésped, influencia de campo cristalino y términos espectroscópicos.

En el capítulo 2 se describen las **técnicas de caracterización** utilizadas para conocer las propiedades tanto estructurales como ópticas de las películas y polvos luminóforos de Y_2O_3 .

En el capítulo 3 se presenta el desarrollo de la síntesis del acetilacetonato precursor y de los acetilacetatos impurificantes para la obtención de las películas. Así como el **desarrollo experimental** para la obtención de los polvos luminóforos. El aspecto a resaltar, se abatió el costo de los reactivos ya que los acetilacetatos son muy caros.

En el capítulo 4 mostramos los **resultados** obtenidos referentes a las medidas de excitación y emisión de los luminóforos principalmente, además de los resultados estructurales. Todos estos, son presentados en figuras, tablas e imágenes para su mejor comprensión, así como la discusión correspondiente de cada uno de los resultados.

En el capítulo 5 comentamos las **conclusiones** más relevantes con base a las discusiones del trabajo desarrollado.

En el capítulo 6 se mencionan las actividades que se sugieren realizar a futuro para completar el estudio de estos materiales luminiscentes, así como la bibliografía consultada y los anexos donde se muestran tablas, reacciones para complementar el estudio de este trabajo y por último se muestran las portadas de las revistas donde se publicó parte de este trabajo y de los trabajos donde se colaboró durante este periodo de doctorado.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Red cristalina huésped de óxido de itrio (Y_2O_3)

Es sabido que un material luminiscente está constituido por una matriz o red cristalina huésped para alojar o incorporar a los iones activadores, la red cristalina debe presentar principalmente una banda prohibida amplia (gap), con tal propósito diferentes óxidos metálicos han sido estudiados por ejemplo: Al_2O_3 (gap=5.8 eV), HfO_2 (gap=5.8 eV), TiO_2 (gap=5.8 eV) entre otros. Investigaciones recientes usando HfO_2 como matriz impuriéndola con Samario [C. Chacón (2008)] y con Disprosio [A. Peláez (2010)], y al TiO_2 impuriéndolo con Europio [E. Zaleta (2009)] han dado resultados aceptables para su utilización como materiales fotoluminiscentes y cátodoluminiscentes.

Óxidos con un gap amplio, indica que estos son transparentes a un amplio rango espectral comprendido desde el ultravioleta cercano hasta el infrarrojo medio, lo que garantiza que la luz emitida por el activador no será reabsorbida por la matriz. Además, el óxido debe tener las siguientes propiedades: una alta estabilidad química, alta resistencia a los rayos catódicos y alta estabilidad térmica (puntos de fusión superiores a los 2300°C); la tecnología de la luminiscencia ha considerado a estas propiedades como necesarias e importantes para que estos óxidos puedan ser empleados como redes cristalinas huésped. Entre estos materiales se encuentra la itria (Y_2O_3), es un material cúbico policristalino, posee alta temperatura de fusión (2410 °C), muestra una transmitividad amplia de 280nm a 8µm. [J. Mouzon, 2005]. También, presenta propiedades físicas relevantes tal como una banda prohibida amplia (5.5eV) y una alta estabilidad cristalina [V. Swamy, (1999)]. El Y_2O_3 es una red huésped importante para fósforos, centelladores, láseres, y también como material para fibra óptica empleada en comunicaciones.

Debido al efecto del tamaño cuántico, las propiedades luminiscentes de los fósforos nanocristalinos son diferentes a su forma en bulto, por lo que pueden mejorar sus propiedades y

ampliar sus aplicaciones. Debido a un gradiente de campo máximo antes de la fuga de carga, el máximo voltaje (aproximadamente 1kV) puede aplicarse en los dispositivos de pantallas planas (FED, EL y PD), que es mucho menor que en los dispositivos de pantallas normales (5 kV). [R. N. Bhargava,(1996)]. Un fosforo nanocristalino generalmente tiene una alta eficiencia, que puede ser alcanzada con voltajes bajos. Por lo tanto, los fósforos nanocristalinos son candidatos ideales para dispositivos de pantalla plana [E.T. Goldburt, (1997).]. Los televisores de alta definición (HDTV) requieren fósforos con tamaño pequeño de partícula, una distribución de tamaños reducida, forma uniforme y una alta intensidad sin saturación de luz. Los fósforos nanocristalinos tienen una tasa de recombinación luminiscente muy rápida, lo que puede eliminar la saturación, [R. N. Bhargava, (1996)].

Por otro lado, el ZrO_2 es valorado por su fuerza y resistencia en aplicaciones de cerámicos industriales, el ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3 es usado en refractarios para altas temperaturas, celdas de calentamiento en atmósferas oxidantes y cerámicos de ingeniería [N. Glaussen, (1984)]; tiene una alta conductividad del ión oxígeno a altas temperaturas [S. P. S. Badwal, (1984).] que lo hace adecuado para usos en sensores de oxígeno y bombas de oxígeno a altas temperaturas. De manera similar, el Y_2O_3 es usado para estabilizar al HfO_2 , como un material cerámico promisorio ultra-refractario para aplicaciones nucleares (barras de control y blindaje de neutrones) [G. Tilloca, (1995)]. El ThO_2 dopado con Y_2O_3 es usado en sensores de oxígeno [I.C. Cosentino, (1997)].

El Y_2O_3 es un material cerámico transparente que puede ser usado en ambientes agresivos, en lugar de los vidrios tradicionales, tiene un alto punto de fusión y buena estabilidad química lo que hace adecuado para ventanas y paredes transparentes resistentes al calor, para lámparas de luz con sodio a alta presión [Chen. Xu, (1999)].

El Y_2O_3 tiene aplicaciones como aislante dieléctrico en equipos electroluminiscentes y como guía de ondas [T Hirai, (2004)], para fabricar láseres policristalinos, por su alta conductividad térmica puede ocasionalmente sustituir al YAG. [J. Mouzon, (2005)], el Y_2O_3 dopado con Eu^{3+} es usado en los televisores a color [S. L. Jones, (1997)], este tiene energía fonónica relativamente baja ($430-550\text{ cm}^{-1}$) lo cual podría incrementar la posibilidad de transiciones radiativas y en consecuencia tener un rendimiento cuántico alto. También es uno de los óxidos que funciona

como red cristalina, por las propiedades químicas, físicas y sus aplicaciones antes mencionadas [J. Mouzon, (2005)], es necesario conocer sus propiedades cristalográficas.

El Y_2O_3 tiene una estructura cristalográfica cubica centrada en el cuerpo con el ion Y^{3+} en el centro del cubo y los iones O^{2-} localizados en los vértices. Dos de los vértices no están ocupados: los que son diagonales en el cubo y los que son diagonales a la cara (figura 1.1) [W. van, (1992)]

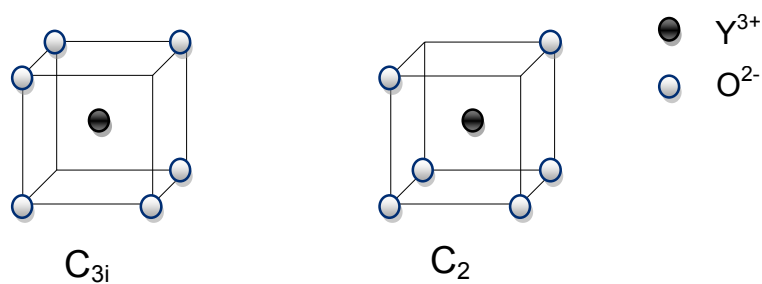


Figura 1.1 Posiciones cristalográficas C_{3i} y C_2 de los iones Y^{3+} y O^{2-} .

La itria tiene grupo espacial Ia-3, con constante de red igual a 10.68 Å. La celda unitaria contiene 16 moléculas de Y_2O_3 expresadas como $(Y_2O_3)_{16}$. Por ello cada celda tiene 48 sitios de aniones O^{2-} y 32 sitios para los cationes de Y^{3+} (Figura 1.2).

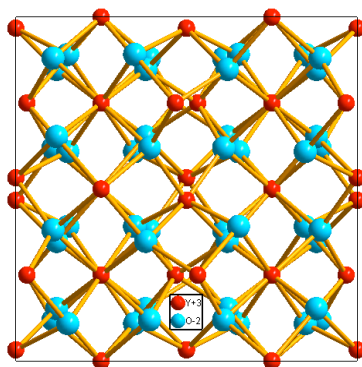


Figura 1.2. Celda unitaria con 16 moléculas de Y_2O_3 .

De los 32 sitios de Y^{3+} , 8 sitios son centros simétricos con simetría C_{3i} como se observa en la figura 1.3. La simetría C_{3i} tiene un eje de rotación de orden 3 dada por $360^\circ/n$ donde n es el orden de rotación, en este caso $360^\circ/3 = 120^\circ$, estos tres sitios (posiciones) al rotar 120° por reflexión generan otros tres sitios, cada rotación va seguida de una reflexión, y se simboliza con i que significa que presenta centro simétrico ó de inversión (Figura 1.4.).

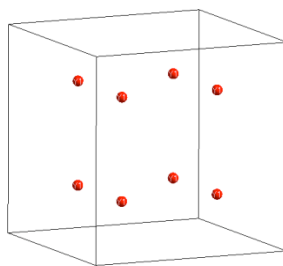


Figura 1.3. Celda unitaria de Y_2O_3 con 8 sitios de los iones Y^{3+} con simetría C_{3i} .

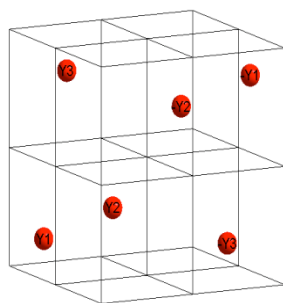


Figura 1.4. Sitios de cationes Y^{3+} con simetría C_{3i} en la celda de Y_2O_3 .

El símbolo C_{3i} de acuerdo a Schönflies no es más que, sitios que tienen simetría de orden 3 con centro de inversión (i). Los 24 sitios para los iones restantes presentan simetría C_2 es decir tiene un orden de rotación propia de 2, por lo que al rotar 180° quedan exactamente igual los sitios de los cationes Y^{3+} en el cristal (Fig.1.5).

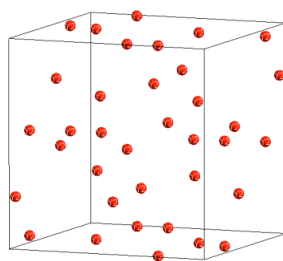


Figura 1.5 Celda unitaria de Y_2O_3 conteniendo 24 sitios de los cationes de Y^{3+} con simetría C_2 .

De estos 24 sitios para los cationes de Y^{3+} con simetría C_2 , 12 sitios están en el interior de la celda unitaria, los otros 12 sitios están repartidos dos sitios en cada cara (6 caras), y los 48 sitios de los aniones O^{2-} están en posiciones de centros simétricos como se muestra en la figura 1.6. Es importante hacer notar que los cationes de Y^{3+} en los sitios C_2 presentan una coordinación octaédrica y los aniones O^{2-} muestran una coordinación tetraédrica como se muestra en la figura 1.7.

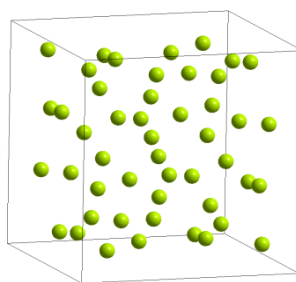


Figura 1.6 Celda unitaria del Y_2O_3 conteniendo 48 sitios correspondientes a los aniones O^{2-} .

y los cationes de las impurezas de los lantánidos están localizados en los sitios del catión de la red cristalina por lo tanto estos pueden ocupar tanto los sitios C_{3i} y C_2 . Esta localización fue realizada analizando la luminiscencia con una sonda óptica [B. Savoini (1997)].

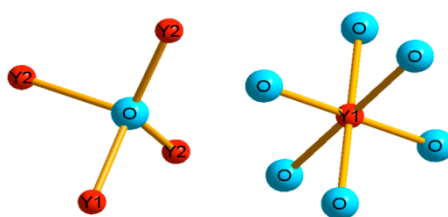


Figura 1.7 El anión O^{2-} muestra una coordinación tetraédrica y el catión Y^{3+} presenta una coordinación octaédrica.

Sin embargo, los iones Y^{3+} que se posicionan en sitios C_{3i} además de mostrar un enlace de coordinación de 6, presentan una distorsión en su geometría octaédrica como se observa en la figura 1.8.

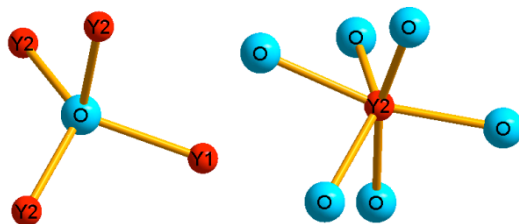


Figura 1.8 El ion Y^{3+} en la posición simétrica C_{3i} presenta una geometría octaédrica distorsionada.

Como se observa en las figuras 1.7 y 1.8 ambos sitios cristalográficos C_{3i} y C_2 presentan geometrías octaédricas. [B. Savoini, (1997)]. La simetría del sitio de los cationes impurificantes tiene gran influencia sobre los niveles de energía responsables de las emisiones ópticas. Los sitios

cristalográficos que las impurezas ocupan en un material huésped son determinados principalmente por el radio iónico y la carga de los iones. Por sustitución isomorfa los iones Pr^{3+} en el Y_2O_3 ocupan ambos sitios del catión Y^{3+} el de simetría C_2 y el de simetría C_{3i} . Como se mencionó anteriormente, hay una tercera parte de los sitios de simetría C_{3i} con centros simétricos ó de inversión. La combinación de estos efectos produce el espectro óptico de las impurezas de los lantánidos dominados por los iones en los sitios C_2 por ser la mayoría (24 sitios). La baja simetría de sitio C_2 remueve completamente la degeneración de los niveles de energía electrónicos resultando un componente Stark (campo cristalino).

1.1.2 Tierras raras y lantánidos

Las tierras raras están constituidas por un grupo de 17 elementos del grupo 3 de la tabla periódica: escandio, itrio, lantano y los lantánidos. El lantano es un metal del grupo 3, sin embargo, su gran similitud en las propiedades química con los elementos del Ce al Lu hace que estos sean clasificados como lantánidos.

Las propiedades de los lantánidos están íntimamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas $[\text{Xe}]4f^n$ donde los orbitales $4f^n$ con gran poder de penetración se encuentran apantallados ó protegidos por los orbitales externos $5s^2$ y $5p^6$, como consecuencia de ello experimentan débilmente el efecto del campo eléctrico del cristal, resultante de la interacción con los iones vecinos [R. Sáez (2000)]. Esto explica las propiedades magnéticas y ópticas características que presentan estos elementos y sus compuestos.

La capa $4f$ requiere 14 electrones para llenarse por ello estos elementos tienen configuración electrónica de capa parcialmente llena y sus electrones, llamados de valencia son ópticamente activos, es decir son los que efectúan las transiciones entre los orbitales $4f$ para producir radiación en la región visible. Para un orbital $4f$ los números cuánticos son $n=4$, $l=3$ y $m_l=+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$, resultando que los orbitales f que están degenerados siete veces (Fig. 1.9).

Presentan generalmente número de oxidación trivalente (Ln^{3+}) por ello forman óxidos del tipo Ln_2O_3 , aunque en algunos elementos como el Ce, Pr y Tb el estado de oxidación 4+ presenta cierta estabilidad; el Eu, Yb y Sm se han encontrado en algunos compuestos con estado de oxidación 2+. Sus radios iónicos son muy semejantes, se ubican en el rango de 1.30 a 1.11 Å desde el Lantano al Lutecio. (Ver tabla 2.B en Anexo III).

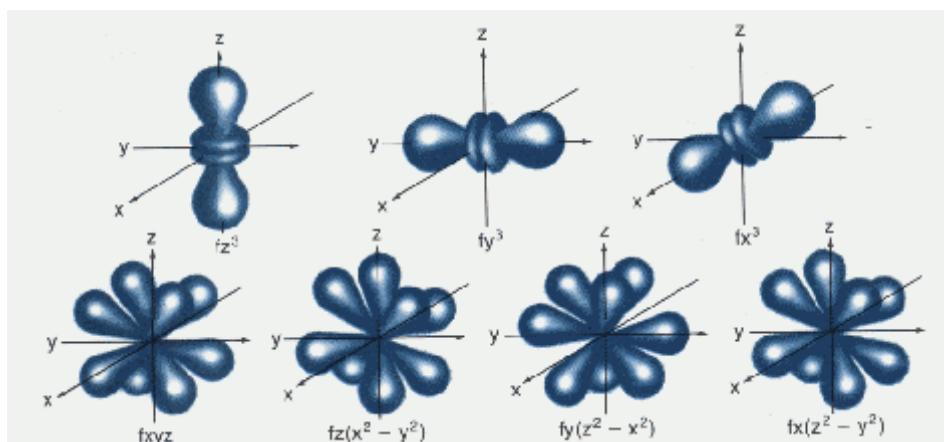


Figura 1.9 Conjunto de los 7 orbitales f .

Los iones Ln^{3+} poseen propiedades ópticas que los distinguen de los demás cuando son incorporados en redes sólidas cristalinas, entre ellas:

- Las transiciones electrónicas intraconfiguracionales de los orbitales f ($f \rightarrow f$) se llevan a cabo en la región visible.
- Las bandas de absorción y de emisión asociadas a dichas transiciones son muy estrechas y sus posiciones son poco modificadas por la red huésped que los incorpora.
- Las vidas medias son relativamente largas.

Para los lantánidos, el acoplamiento espín-órbita (S-L) es más importante que el desdoblamiento por campo cristalino y los términos espectroscópicos que se diferencian solo en el valor de J tienen una energía lo suficientemente distinta como para estar separados en el espectro luminiscente.

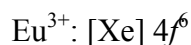
1.1.3 Activadores de la luminiscencia

Los elementos Europio (Eu), Terbio (Tb) y praseodimio (Pr) se conocen como lantánidos y pertenecen a los 14 elementos que corresponden al llenado de los orbitales $4f$. La ocupación de los orbitales $4f$ a lo largo de esta serie de elementos provoca un aumento constante de la carga nuclear efectiva, lo cual provoca una disminución en el radio atómico conocido como contracción lantánida [T. L. Brown (2004)] estos elementos son ampliamente utilizados en la síntesis de

luminóforos, láseres y amplificadores entre otros y son introducidos como iones trivalentes. [J. García Solé (2005)].

I) El ion Europio (Eu^{3+}) como activador luminiscente

La configuración electrónica del ion Europio (Eu^{3+}) es:



Los seis electrones del subnivel f son los encargados de efectuar las transiciones tanto en el proceso de excitación como en el de emisión. Los luminóforos más utilizados donde se encuentran incorporados estos iones son: $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}: \text{Eu}^{3+}$ debido a que presentan una mayor eficiencia en la emisión de la longitud de onda a 610nm que corresponde al color rojo [P. Gollakota, (2006)]. Pero en los 90's, el luminóforo emisor del color rojo que llamo mucho la atención fue el $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ por aplicarse en tubos proyectores de televisión, lámparas fluorescentes y en dispositivos de paneles planos [Chen. Xu, (1999)].

a) Niveles de energía del ion europio Eu^{3+}

El ión europio se caracteriza por tener el orbital $4f$ incompleto de electrones. Cuando este ión no está libre, sufre diferentes interacciones como son: la interacción debida al acoplamiento spin-spin, orbita-órbita y spin-órbita, generando una mayor cantidad de niveles de energía para los electrones. Para este ión Eu^{3+} existen 295 niveles disponibles para la configuración $4f^6$. Los diferentes niveles de energía disponibles en una configuración electrónica particular son descritos mediante una nomenclatura apropiada. Esta nomenclatura es denotada como $(^{2S+1})L_J$ donde S es el número cuántico del momento angular spin, L el número cuántico del momento angular orbital y J el número cuántico del momento angular total. (Posteriormente se ampliará esta nomenclatura).

Los niveles de energía degenerados del ión libre son $2J+1$. Los niveles de energía para el ión Eu^{3+} y de todos los lantánidos están contenidas en el diagrama de Dieke que se presenta en la tabla 2 A del anexo II. Las transiciones que son posibles entre los niveles de energía, resultan en la emisión de fotones en la región del visible. Estas longitudes de onda de emisión son mostradas en la tabla 1.1. Asimismo, es importante considerar los siguientes aspectos: a) en una red huésped la degeneración de los niveles de energía de los iones está dividida ó desdoblada debido a la interacción de los iones activadores con el campo eléctrico de los alrededores dando como resultado un espectro normalmente ensanchado,

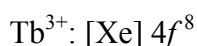
Del nivel hacia el nivel	7F_0	7F_1	7F_2	7F_3	7F_4	7F_5	7F_6
5D_0	580.48	593.54	617.89	652.27	696.48	751.03	-
5D_1	527.06	537.81	557.72	585.58	620.96	663.97	715.26
5D_2	466.31	474.70	490.15	511.54	538.33	570.35	607.79
5D_3	410.93	417.43	429.33	445.65	465.85	489.64	516.98

Tabla 1.1. Longitudes de onda para las transiciones del Eu^{3+} (valores dados en nanómetros).

b) algunas de las transiciones entre los niveles de energía, son prohibidas debido a la simetría de la estructura de la red huésped [P. Gollakota, (2006)], c) la transición con mayor probabilidad se lleva a cabo entre los niveles ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ la cual emite el color rojo con una longitud de onda entre 600 y 630nm normalmente centrada en 610 nm.

II) El ion Terbio (Tb^{3+}) como activador luminiscente

La configuración electrónica del ion Terbio (Tb^{3+}) es:



Dentro de los iones lantánidos, los de Tb^{3+} son los más usados para materiales luminiscentes que emiten en el color verde y es un componente importante para materiales fluorescentes tricromáticos. El Tb^{3+} tiene ocho electrones en el subnivel f representado como f^8 el cual tiene un electrón de más comparado con el subnivel f^7 que está al 50% ocupado de electrones, por lo que este último es estable. Para tener una configuración electrónica estable $4f^7$, el Tb^{3+} puede perder fácilmente un electrón y por lo tanto puede llevarse a cabo una transición interconfiguracional $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$. Como el orbital $5d$ es más externo entonces el campo cristalino de la red huésped tiene una gran influencia sobre los electrones $5d$. Es sabido que las propiedades ópticas y electrónicas del material luminiscente están relacionadas con el ambiente que rodea al ión impurificante. Por lo tanto, ese cambio en el ambiente local de la muestra será reflejada en sus propiedades ópticas.

Cuando el Tb^{3+} se encuentra incorporado en la red del granate de aluminio e itrio (YAG: Tb^{3+}) es utilizado en la proyección de imágenes en la televisión, responde eficientemente a la excitación con rayos X por lo que es usado como fosforo de rayos X. El fosforo comercial YAG: Tb^{3+} es

preparado típicamente por una reacción convencional en estado sólido; sin embargo, este proceso tiene algunas desventajas como temperaturas altas ($>1400^{\circ}\text{C}$) y tiempos largos [J.Y. Choe (2001)].

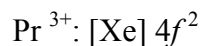
Las aleaciones donde está presente el Tb^{3+} como en el Tb-Fe-Co son usadas en películas de grabación magneto-ópticas. La literatura de materiales luminiscentes en película delgada de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ es mínima, en ella se encuentra la preparación de estas películas por el método de ablación laser pulsado donde la presencia del oxígeno es importante para tener una mejor emisión así como la incorporación de cloro en este luminóforo [J.C. Alonso, (1997)]. Existe mucho más investigación del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ en polvo nanométrico, tal es el caso del obtenido por combustión de una solución de nitrato-glicina. Este presentó el pico de inhibición por concentración tres veces más alto (1.5 a/o) que el polvo en bulto (0.5 a/o) [R.E. Muenchausen. (2007)]. Otro método de preparación de los polvos de Y_2O_3 dopado con lantánidos es el de micelas reversibles, los autores afirman que las propiedades de luminiscencia, tamaño de cristal y la estabilidad de la fase están en función del tiempo y temperatura de tratamiento térmico. En este trabajo la intensidad luminiscente se incrementa con la temperatura y tiempo de anelación, los tratamientos térmicos máximos fueron a 1000°C durante 12hrs [O. A. Graeve, (2006)].

M.A. Flores- González et al obtuvieron polvos micrométricos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ utilizando el método del poliol mediante el cual se formaron aglomerados esféricos compuestos de cristalitas ultra pequeñas (de 3 a 6nm) que fueron calcinados a diferentes temperaturas, la máxima empleada fue de 900°C [M.A. Flores- González, (2005)].

En otra investigación, revela que la eficiencia cuántica es incrementada cuando se disminuye el tamaño de partícula de 100 a 40nm de los polvos nano cristalinos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$, esta correlación fue obtenida de estudios microestructurales llevados a cabo usando microscopía electrónica de transmisión y medidas de luminiscencia, se menciona además que la reducción, control y distribución del tamaño de partícula incrementará significativamente la emisión de luz [E.T. Goldburt, (1997)].

III) El ion praseodimio (Pr^{3+}) como activador de la luminiscencia

Los iones trivalentes de Praseodimio (Pr^{3+}) tienen la configuración electrónica:



Los 2 electrones del orbital $4f$ son los responsables de las transiciones electrónicas, estos están protegidos por los electrones que se encuentran en los niveles exteriores $5s^2$ y $5p^6$, esta protección ayuda a que el ion (Pr^{3+}) sea afectado débilmente por el campo cristalino. Sin embargo, la interacción spin-orbita predomina sobre el campo cristalino y esto provoca que los estados $^{2s+1}L_J$ del Pr^{3+} se vean ligeramente influenciados cuando estos iones son introducidos en diferentes matrices huésped [G. Blasse (1994)].

El color de la emisión de Pr^{3+} depende fuertemente de la red huésped, si es originada del nivel 3P_0 este puede ser verde ($^3P_0 \rightarrow ^3H_4$) como en $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}: \text{Pr}^{3+}$, pero las líneas rojas pueden también ser fuertes ($^3P_0 \rightarrow ^3H_6, ^3F_2$) como en $\text{LiYF}_4: \text{Pr}^{3+}$, Si la emisión es originada del nivel 1D_2 este produce el color rojo o el infrarrojo cercano. Por lo tanto el Pr^{3+} es utilizado para la fabricación de láseres debido a las transiciones antes mencionadas y que tienen emisión en el color verde, rojo e infrarrojo [Y. Guyot (1996)], y es de gran interés por su eficiencia fotoluminiscente y/o a su acción laser, ya que tiene un gran esquema de niveles de energía que contienen muchos multipletes metaestables ($^3P_0, ^1D_2$ y 1G_4).

Entre todos los lantánidos que se han utilizado como iones luminiscentes, el ión Pr^{3+} es el único que tiene la característica de poseer en su espectro luminiscente las tres emisiones correspondientes a los tres colores básicos (rojo, verde y azul), lo que el ojo humano percibe como una luz blanca [T. Suyama (1982)]. Se han investigado materiales activados con Pr^{3+} la mayoría de estos estudios se han enfocado a la generación de materiales orientados a la producción de láseres de estado sólido entonable en la región del visible menor a 620nm, debido a que en esta región casi no existen, al parecer tendría un futuro prometedor debido a sus posibles aplicaciones en el campo de la química, biología, medicina y en nuevas técnicas de almacenamiento masivo y en despliegue de datos.

Para el Y_2O_3 impurificado con Pr^{3+} las transiciones ópticas se llevan a cabo con los iones que se ubican en los sitios C_{3i} . Finalmente, el Y_2O_3 ofrece dos sitios con simetría C_2 y C_{3i} y tiene tres veces más sitios C_2 . El sitio C_{3i} presenta inversión de simetría [G. C. Aumuller (1994)].

1.1.4 Películas delgadas

Una película delgada en el ámbito tecnológico de los dispositivos electrónicos tienen un espesor menor a 1000 Å [ITRS, (2003)]. Las películas delgadas tienen dos principales aplicaciones en el mercado de los dispositivos electrónicos: a) Los de almacenamiento de datos, en esta aplicación se utilizan películas delgadas semiconductoras y b) En despliegues visuales planos, la producción de estos últimos fue después de los 60's y se incrementa una razón de 20 % anual, por mencionar un dato importante de estos rubros, en 1993 la industria de películas semiconductoras tuvo un mercado de 80 billones de dólares anuales y la industria de los despliegues recaudo aproximadamente 4 billones de dólares anuales [W. O'Mara, (1994)].

El desarrollo de este tipo de despliegues visuales va ligado a la producción de películas luminiscentes, estas últimas son de gran importancia en diversas áreas de la tecnología. Para estas aplicaciones, las películas deben mostrar: alta uniformidad en sus propiedades químicas y físicas a lo largo de la área recubierta, alta resistencia mecánica, ser termodinámicamente estables dentro del rango de temperaturas de operación, presentar gran adherencia al sustrato, que emitan con gran intensidad y que tengan alta eficiencia.

Las cifras en la economía mundial aunada a las múltiples aplicaciones en las diferentes áreas tecnológicas como la microelectrónica, comunicaciones, generación y conversión de energía, catálisis y revestimientos, hacen que estas películas delgadas tengan gran relevancia en la ciencia y la tecnología, lo cual motiva a investigadores al uso de nuevos métodos sencillos y relativamente baratos para la síntesis de materiales luminiscentes de alta eficiencia, Por ello, en este estudio se realizó la obtención de dos películas delgadas luminiscentes, mediante el método de rocío pirolítico ultrasónico partiendo de la síntesis de los precursores.

1.1.5 Polvos

Los polvos tienen una gran aplicación potencial como materiales luminiscentes, entre estos se encuentran los pigmentos fosforescentes que absorben luz en un corto tiempo y emiten luz visible por un tiempo largo, estos últimos pueden ser adicionados a pinturas, tintas, plásticos y otros materiales sintéticos para aprovechar esta propiedad.

Los polvos luminiscentes son sintetizados a partir de aluminatos y silicatos de los elementos alcalino-térreos activados con elementos de la serie de los lantánidos, estos son utilizados para luces de navidad, bulbos de luz, luces LED, lámparas ahorradoras de energía como las fluorescentes.

Para la fabricación de lámparas ahorradoras son utilizados polvos fotoluminiscentes de: Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} , $\text{Mg}_6\text{As}_2\text{O}_{11}$: Mn^{2+} , $\text{BaMgAl}_{11}\text{O}_{17}$: Eu^{2+} que emiten color verde (el primero) y rojo (los últimos), cuando son excitados con luz UV con longitud de onda de 254nm.

Por otra parte los polvos electroluminiscentes son sulfuros de zinc impurificados con cobre (ZnS : Cu) y sulfuros de cadmio impurificados con zinc y cobre (CdS : Zn, Cu), se utilizan en la fabricación de pantallas electroluminiscentes junto con otros productos como son: la película ITO, pastas de plata, pasta eléctrica, recubrimiento aislante, polvo medio, solvente y diluyente.

Los materiales fotoluminiscentes y electroluminiscentes en polvo son ampliamente utilizados, no sólo en artículos empleados cotidianamente, tal como el televisor, zapatos, gorras, equipo de pesca, artículos de gimnasia sino también se emplean en arquitectura, decoración, transportación, anuncios de prevención de fuego, señalización para la seguridad, equipo militar, por ello resulta importante la investigación y desarrollo de los polvos luminiscentes utilizando técnicas alternativas simples y baratas como el de coprecipitación.

1.1.6 Técnicas experimentales para la síntesis de los materiales luminóforos

Varias técnicas de depósito han sido utilizadas para la obtención de las películas delgadas de Y_2O_3 y pueden ser clasificadas en: deposición de vapores físicos (PVD) y deposición de vapores químicos (CVD). Dentro de las técnicas PVD son ampliamente utilizados la deposición de láser pulsado [K. G. Cho, (1998)], el espurreo por radio frecuencia- magnetrón [J. J. Araiza, (2001)], la evaporación de haz electrónico [R.J. Gaboriaud, (2004)] la epitaxia de haces moleculares [V. Ioannou-Sougleridis, (2004)], el espurreo por haz de iones [F. Paumier, (2003)], la ablación láser [R.J. Gaboriaud, (2002)], etc.

De las técnicas CVD podemos mencionar la deposición de vapores químicos con metal-orgánicos y plasma asistida (PE- MOCVD) [C. Durand, (2004)], rocío pirolítico [S. Y. Wang, (2002)],

pirólisis [H. Ono (2001)], sol gel [T. Nishide, (2001)], y deposición de capas atómicas (ALD) [M. Leskelä, (2003)]. En este trabajo utilizamos el método de rocío pirolítico ultrasónico debido a que es una técnica muy versátil, puede ajustarse a escalas grandes de depósito, es económica, además que ha sido utilizada para la obtención de películas luminiscentes, conductoras y semiconductoras y por la experiencia que tiene el equipo de trabajo formado con investigadores del IIM-UNAM y CINVESTAV-IPN.

1.2 Justificación

Los materiales luminiscentes son de gran relevancia no solo en la ciencia sino también en la vida cotidiana. Por su uso en los dispositivos tecnológicos como son en pantallas planas, dispositivos electroluminiscentes y en lámparas de iluminación principalmente. Estas últimas, como es sabido por todos nosotros, tienen demasiados lugares de aplicación (hospitales, hoteles, oficinas, autobuses, etc.). Por lo que son de gran relevancia debido a que, en la actualidad los recursos energéticos se están agotando por lo que es necesario hacer investigación de materiales luminiscentes con técnicas alternativas sobre todo relativamente baratas y que estos materiales tengan mayor eficiencia, para lograr tal fin, ahorro de energía. En el desarrollo de la investigación se tienen que contemplar los reactivos precursores y las técnicas de síntesis que deben de ser lo más económicos, simples y sencillos para abatir costos. En el presente trabajo se realiza la síntesis de los acetilacetatos metálicos precursores de los materiales luminiscentes a partir de las sales metálicas como son los cloruros y nitratos metálicos que en el mercado son relativamente baratos. Las técnicas utilizadas para la preparación de las películas y polvos luminiscentes son la de rocío pirolítico ultrasónico (RPU) y coprecipitación con tratamientos térmicos (C_T) respectivamente. Donde se hace uso del material de vidrio, plástico y muflas, que es común encontrar en cualquier laboratorio. Evitando de esta forma la utilización de equipos que emplean bombas de alto vacío, por mencionar uno de ellos, la técnica de epitaxia por haces moleculares (MBE) que su costo es de más de un millón de dólares. Las películas delgadas de $Y_2O_3: Eu^{3+}$ y $Y_2O_3: Tb^{3+}$ muestran excelentes propiedades luminiscentes con una mínima energía de excitación (luz UV), teniendo emisiones en el color rojo y verde respectivamente, tienen una transmitancia mayor al 80% y una alta planaridad, por lo que gracias a estas propiedades existe la posibilidad de aplicarlas en dispositivos electroluminiscentes. Los polvos de $Y_2O_3: Pr^{3+}$ tiene emisión en el color rojo-naranja excitados con luz UV (284nm) lo que hace posible que puedan utilizarse en el interior de los tubos de las lámparas fluorescentes y de esta forma contribuir en el

ahorro de energía. Ya que es sabido que una lámpara luminiscente de 40 watts rinde 80lm/w y una lámpara incandescente de 60 watts tiene una eficiencia de 15lm/w. Otra propiedad que presentan estos luminóforos es la cátodoluminiscencia, con la cual también se puede contribuir en la aplicación a dispositivos donde se hace uso de un haz de electrones. Esta luminiscencia es poco reportada en los artículos recientes. Por todo lo anterior, este trabajo tiene una doble finalidad por un lado utilizar métodos de síntesis de los luminóforos de bajo costo y por el otro la preparación de reactivos metalorgánicos (acetilacetatos) que son utilizados como precursores para la obtención de la red huésped de Y_2O_3 y como impurificantes para dicha red, con el objeto de disminuir costos en la preparación de los luminóforos de Y_2O_3 . Por lo que, toda investigación que se realice con la finalidad de innovar métodos de síntesis y/o reactivos precursores para la obtención de los materiales luminiscentes está plenamente justificado.

1.3 Objetivos

Objetivos Generales

1. Obtener películas delgadas de Y_2O_3 impurificadas con Europio y Terbio, empleando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico a partir de acetilacetonatos metálicos tanto para la red huésped como para las impurezas. Con el fin de obtener películas luminiscentes de buena calidad a bajo costo y con posible aplicación en dispositivos electroluminiscentes.
2. Obtener polvos de Y_2O_3 impurificados con Praseodimio mediante la técnica de coprecipitación utilizando sales inorgánicas como $Y(NO_3)_3$ y $PrCl_3$. Con el propósito de utilizar técnicas alternativas de síntesis que abatan costos y que estos polvos puedan emplearse en lámparas ahorradoras fluorescentes.
3. Caracterizar los materiales sintetizados mediante las técnicas correspondientes para conocer sus propiedades luminiscentes, estructurales y morfológicas.

Objetivos Específicos

- Realizar la síntesis de los reactivos precursores: acetilacetonato de itrio como fuente del Y_2O_3 , acetilacetonato de europio como fuente de Eu^{3+} y el acetilacetonato de terbio como fuente de Tb^{3+} .
- Encontrar las condiciones experimentales para el depósito de las películas, determinando la concentración de las soluciones tanto de la red de Y_2O_3 como de las impurezas, la temperatura y el tiempo de depósito.

2.- FUNDAMENTOS TEORICOS

2.1 Luminiscencia

La luminiscencia se define como el fenómeno en el cual los electrones de un material son excitados por un tipo de energía externa (radiación) que es transformada y emitida en forma de luz. La naturaleza se ha encargado de mostrar este fenómeno, por ejemplo, en un efecto llamado “luminiscencia nocturna”, donde diversos tipos de radiaciones excitan las partículas de gas que componen a la atmósfera; los gases de cometas (que en ocasiones son muy luminosos y espectaculares), contienen sustancias que pueden transformar la energía de la luz ultravioleta, rayos X o los rayos gamma, en luz visible. También podemos observar este fenómeno en peces, microorganismos, hongos, insectos, minerales etc. (figura 2.1).

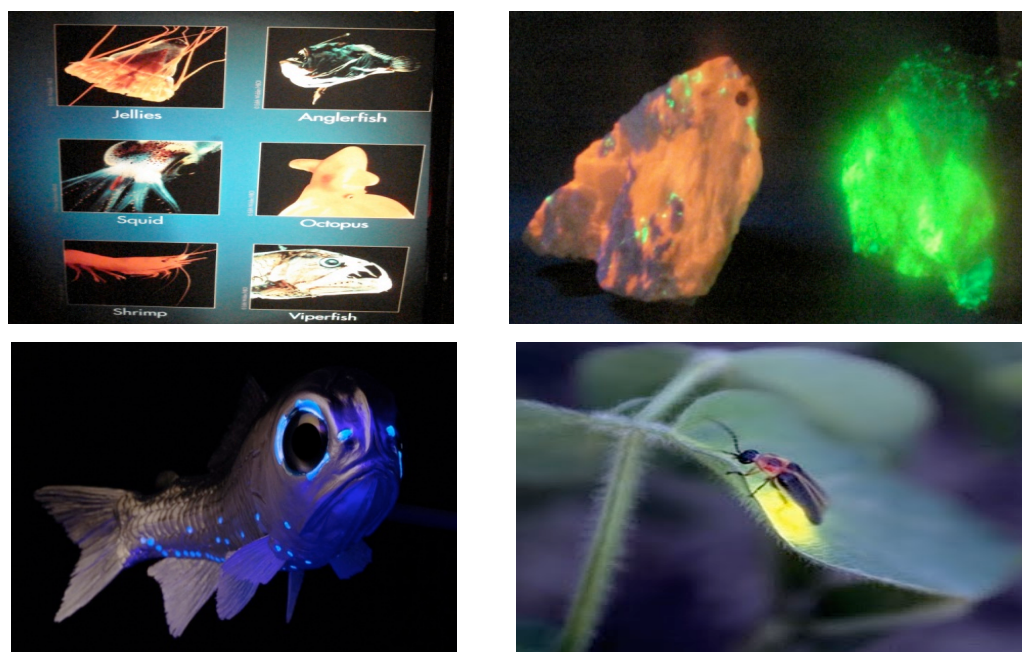


Figura 2.1 Peces, minerales y microorganismos que presentan luminiscencia.

Este espectáculo natural e interesante conocido como luminiscencia, llamo la atención de muchos científicos para estudiar la producción de sistemas de iluminación a finales del siglo XIX. Dentro de los primeros sistemas de iluminación basados en electricidad, se puede citar la lámpara incandescente de Tomás A. Edison en 1879, este dispositivo es conocido como “fuente caliente de luz”, consiste en el calentamiento de un filamento hasta la irradiación de un resplandor

incandescente y emisión de calor, ya que este dispositivo muestra poca eficiencia para convertir la energía eléctrica a radiación luminosa por lo que la investigación continúa enfocando sus esfuerzos en la búsqueda de dispositivos más eficientes, encontrándose diferentes lámparas como: las fluorescentes de wolframio halogenado, de sodio a alta presión y sin electrodos [B. M. O'Donel (2009)].

Todas estas fuentes de radiación de luz blanca son llamadas “frías” debido a que la mayoría de estas lámparas tienen en su interior un recubrimiento de un polvo luminiscente, y éste transforma la radiación no visible en visible con la liberación de una mínima cantidad de calor, por lo que es la clave para hacer a estas lámparas más eficientes, de ahí que también se conozcan como lámparas ahorradoras de energía, propiedad importante de la luminiscencia que es disminuir el consumo de energía en los dispositivos eléctricos y electrónicos.

Otra de las grandes aportaciones de los materiales luminiscentes está presente en las pantallas de televisión, donde estaban presentes como sulfuros impurificados con plata recubriendo el interior de las pantallas en blanco y negro. Posteriormente en los televisores a color se han empleado compuestos tales como: $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Mn}^{2+}$ y $\text{ZnS}: \text{Ag}^{1+}$ que emiten en los colores rojo, verde y azul respectivamente. En la actualidad, se tienen pantallas planas a color donde además de utilizar fósforos, se emplean materiales llamados cristales líquidos y películas delgadas conocidas como ITO. Estos materiales tienen una gran diversidad de aplicaciones en pantallas planas de monitores, video grabadoras, reproductores de DVD, en teléfonos celulares, calculadoras, tableros de automóviles, tableros de control, dispositivos electroluminiscentes, detectores de radiación UV, señalización etc.

Los investigadores siguen realizando grandes esfuerzos para encontrar nuevas propiedades de los fósforos y obtener más aplicaciones, como por ejemplo, en los análisis médicos por rayos X, en donde se utiliza una película luminiscente, con la propiedad de transformar la energía de los rayos X en luz visible, que es captada por el papel fotográfico. En lámparas de fototerapia para la hiperbilirubinemia, que es un exceso de bilirrubina en el suero sanguíneo y que puede causar daño cerebral permanente en niños recién nacidos. En lámparas de fototerapia, en las que la emisión debe corresponder al espectro de estimulación de la piel humana, 300nm para una

quemadura solar y 330nm para el oscurecimiento de la piel o pigmentación directa y son las que se usan en las camas de bronceado [F. Ramos (2005)].

Otra aplicación potente de los materiales luminiscentes es en la fabricación de los láseres, los cuales tiene muchas aplicaciones como fuentes de radiación con diferentes longitudes de onda [J. Mouzon (2005)], además de centelladores empleados en equipos de imagenología medica y dosímetros termoluminiscentes usados en medicina.

De acuerdo con el origen de la excitación, el proceso luminiscente puede ser clasificado en varios tipos organizados en la siguiente tabla:

Tipo de luminiscencia	Fuente de excitación
Catodoluminiscencia	Electrones
Electroluminiscencia	Campo eléctrico
Fotoluminiscencia	Fotones (UV, Visible, R-X)
Quimioluminiscencia	Energía de reacciones químicas
Termoluminiscencia	Calentamiento

Tabla 2.1 Fuentes de excitación

La emisión de luz depende de la estructura del material, básicamente de la interacción de los iones que están presentes como centros activadores con el campo cristalino de la red huésped

2.1.1 Bandas de conducción y de valencia

Para poder entender y explicar los mecanismos de cómo se origina la luminiscencia en los sólidos cristalinos, es importante considerar las bandas de valencia y conducción de un material, además de la banda prohibida de energía conocida como “band gap”, por lo que a continuación se escribirá como se lleva a cabo la formación de una banda.

Cuando una cierta cantidad de átomos idénticos (N) que se encuentran separados entre sí, se van acercando paulatinamente para formar un cristal, se llevan a cabo los siguientes cambios en la estructura de los electrones: a) Cuando N átomos están muy cercanos, las funciones de onda de los electrones (orbitales) se traslapan entre sí provocando que cada nivel energético se divida en

N niveles con energías muy semejantes. b) En un cristal macroscópico, N es del orden de 10^{23} átomos por lo que se producirán un número muy grande de niveles de energía muy parecidas en valor por lo que da lugar a la formación de una banda.

Las bandas de energía donde se localizan los electrones pertenecientes a los átomos de la red cristalina se conocen como bandas permitidas las cuales se dividen en dos, las bandas de valencia y de conducción, estas se encuentran separadas por brechas llamadas bandas prohibidas que por deducción son aquellas donde no hay electrones pertenecientes a los átomos de la red. El ancho de esta banda depende del tipo de enlace atómico. El máximo de electrones que se pueden acomodar en cada banda es de $2(2l+1) N$ correspondientes a las dos orientaciones de espín ($1/2$ y $-1/2$) y a las $2l+1$ orientaciones del momento angular orbital (l) de acuerdo al principio de exclusión de Pauli.

La banda originada por el traslapamiento de los orbitales en los niveles de energía más externa ocupada por los electrones de valencia, es la más importante ya que define las propiedades químicas y físicas de los sólidos. Si la banda externa está semillena ó llena se denomina banda de valencia y la banda vacía inmediata a esta se le conoce como banda de conducción, (ver figura 2.2).

La teoría de bandas de energía es muy importante, ya que permite explicar las propiedades de conductores, semiconductores y aislantes (Figura 2.2). En los primeros, todos los fenómenos físicos ocurren en una banda parcialmente ocupada por electrones, es decir no existe una banda prohibida. Sin embargo, en los semiconductores y aislantes, los fenómenos físicos de interés se deben a transiciones de los electrones que se producen entre las bandas de valencia y de conducción donde los electrones tienen que “saltar” la banda prohibida. En este sentido, la luminiscencia únicamente se lleva a cabo en los materiales semiconductores y aislantes debido a que cuando la radiación incidente excita a los electrones que se encuentran en la banda de valencia pasan a través de la banda de energía prohibida para llegar a la banda de conducción, los electrones excitados se quedan brevemente en los niveles de mayor energía. Cuando los electrones regresan a la banda de valencia emiten fotones, si la longitud de onda de estos fotones está dentro del espectro visible, se manifiesta la luminiscencia.

2.1.2 Fluorescencia y Fosforescencia

Para que exista la luminiscencia es necesaria la absorción y la emisión de energía por el material. Fluorescencia y fosforescencia son dos efectos asociados con el tiempo (τ) en que se mantiene esta emisión, en la primera si $\tau < 10^{-8}$ s y en la segunda $\tau > 10^{-8}$. En la fosforescencia el tiempo es mayor debido a que los fotones son emitidos de los niveles donadores en la brecha de energía, como es observado en la figura 2.2 c). En los metales no existe bandgap porque la banda de valencia funciona como banda de conducción, la fluorescencia ocurre en los semiconductores y aislantes porque presentan bandgap.

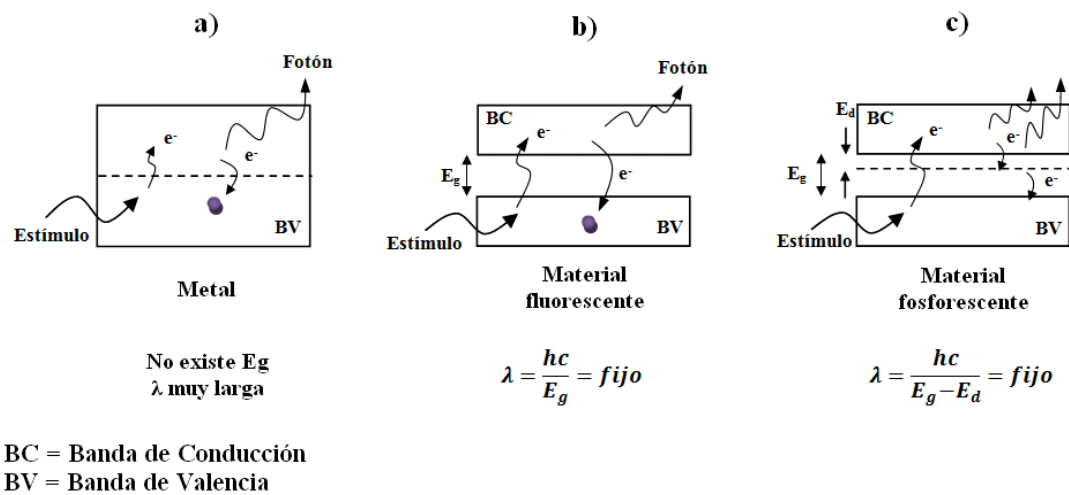


Figura 2.2 Materiales que presentan fluorescencia y fosforescencia.

La mayoría de los materiales luminiscentes requieren de una red huésped donde son alojados pequeñas impurezas llamados activadores y son los responsables de la luminiscencia [A. J. Dekker, 1970]. También son utilizadas otras impurezas llamados sensibilizadores que en la mayoría de los casos mejoran la intensidad luminiscente. Es importante mencionar que en algunos casos la red cristalina funciona como sensibilizadora ya que absorbe la energía y la transfiere al activador (ver figura 2.3 C). Sin embargo existen otro tipo de impurezas que pueden suprimir el efecto luminiscente, estas impurezas se conocen como inhibidores.

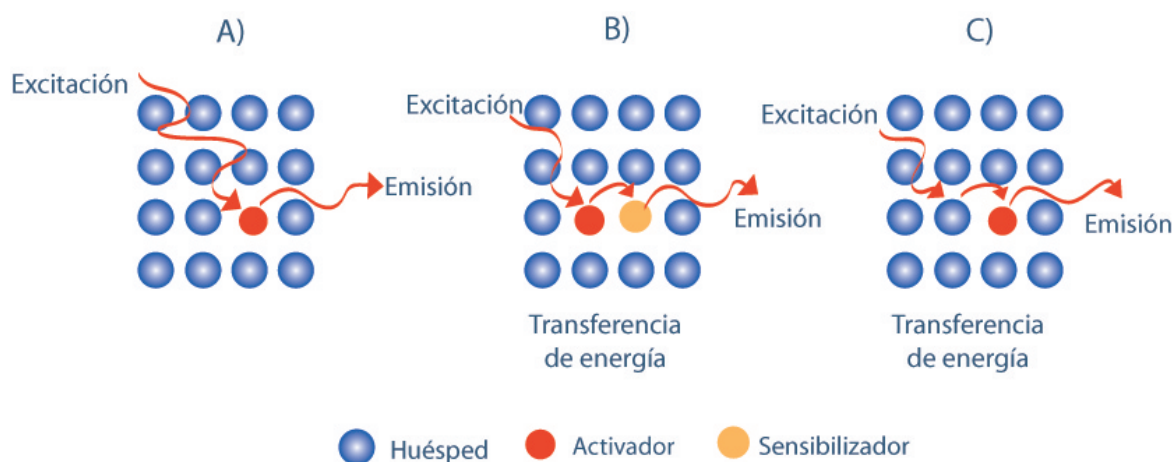


Figura 2.3. Representación del proceso de luminiscencia. A) Un activador en una red cristalina, B) activador y sensibilizador en una red cristalina, C) Red cristalina actúa como sensibilizador y transfiere la energía al activador.

2.1.3 Centros de color

Es importante destacar que no solamente la luminiscencia es producida por la incorporación de activadores a la red, si no también, es originada por los llamados centros de color, los cuales son vacancias ópticamente activas en los cristales iónicos, que consiste básicamente de un electrón el cual es atrapado en una vacancia anionica, que puede ser generada por un exceso de iones metálicos en la red huésped, la ausencia de un ión negativo (por ejemplo el Cl^- en el cristal NaCl) produce una vacancia positiva, que puede aceptar a un electrón, cuando un electrón ocupa esa vacancia, se genera un espectro de niveles de energía que consiste en una serie de líneas ópticas de absorción, debidas al acoplamiento entre el electrón atrapado en la vacancia y las vibraciones de la red huésped. Por ello los cristales que tienen color se asocian con la presencia de vacancias en la red del cristal que son defectos llamados centros de color o centros F (Figura 2.4).

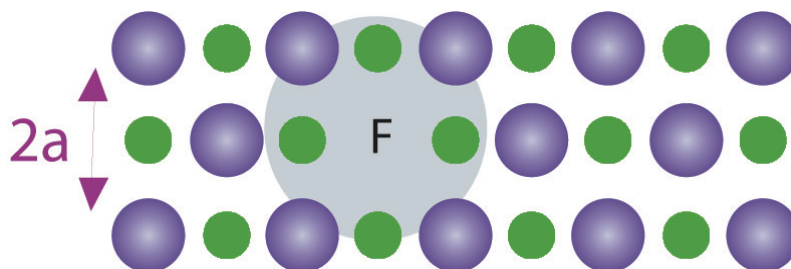


Figura 2.4. Centro de color en un cristal iónico.

2.1.4 Formación de la banda de absorción y emisión debida a los iones activadores en los cristales (diagrama de coordenada configuracional)

Este diagrama parte de considerar la interacción del ion activador con los iones vecinos como un movimiento vibracional de tipo armónico, para el cual la física clásica indica que participa una fuerza restauradora, necesaria para que exista vibración y está dada $F = -k(R - R_0)$ a la que le corresponde una energía potencial que depende de R en forma parabólica $E = \frac{1}{2} k ((R - R_0)^2$. Donde R_0 es el mínimo de la parábola y corresponde a la distancia de equilibrio del ion central con el ligando en el estado base.

En la física moderna, específicamente la mecánica cuántica, la solución a este es problema conocido como oscilador armónico da como resultado niveles de energía vibracionales $E_n = (n + 1/2) h\nu$ donde $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ y ν es la frecuencia del oscilador. Por otro lado la función de onda tiene su máximo valor para el nivel $n = 0$ por lo que existe la máxima probabilidad de que se efectúe la transición en la posición R_0 en la CC. Por lo tanto, se considera tanto al activador como a la red huésped como un todo, no se puede considerar como entes aisladas, porque gracias a su interacción es posible la luminiscencia ya que una impureza (un ion ajeno a los iones del red) genera niveles energéticos donantes y aceptores en el bandgap del Y_2O_3 donde se llevan a cabo las transiciones electrónicas originando estados basales y estados excitados.

No todas las transiciones son permitidas por las reglas de selección de paridad, regla de selección de ΔJ y del ΔS , y no todas son prohibidas, ya que pueden llegar a ser permitidas gracias a la interacción de las componentes del campo cristalino permitiendo una mezcla parcial de las funciones de onda de paridad opuesta, por ejemplo un orbital 5d y uno 4f pueden mezclarse y llevarse a cabo la transición.

Por otro lado, el diagrama de coordenada configuracional es considerada como una representación esquemática del efecto de la relajación del cristal que esta alrededor del activador, seguido de las transiciones ópticas, como los procesos de relajación tanto en el estado basal como en el estado excitado, que influyen en la disminución de la energía para la emisión. Este modelo representa al activador como un sistema vibracional y electrónico “vibronico”. Considerando al activador es su estado basal a la temperatura de $0^\circ K$, el electrón ocupa entonces el nivel

vibracional $n=0$ del estado basal electrónico ver figura 2.5 (curva más baja). Las transiciones para el estado excitado solamente ocurrirán desde este nivel (curva de arriba). Las transiciones electrónicas se llevan a cabo en tiempos más cortos que para aquellos requeridos para la relajación de los átomos vecinos en la configuración del estado excitado. Las transiciones electrónicas son por lo tanto representadas por transiciones verticales en este modelo, esto es conocido como el principio de Frank-Condon, como puede verse en la figura 2.5. Para las transiciones electrónicas de los iones activadores dentro de un sólido cristalino es común encontrar en sus espectros bandas de absorción y emisión en lugar de líneas aisladas. El modelo de coordenada configuracional, es un modelo propio para explicar el *ancho* de las bandas en sólidos y consiste en lo siguiente: en la red se considera los movimientos vibracionales de cada uno de los iones activadores. Las transiciones electrónicas de cada ión suceden al pasar del estado base al estado excitado y viceversa.

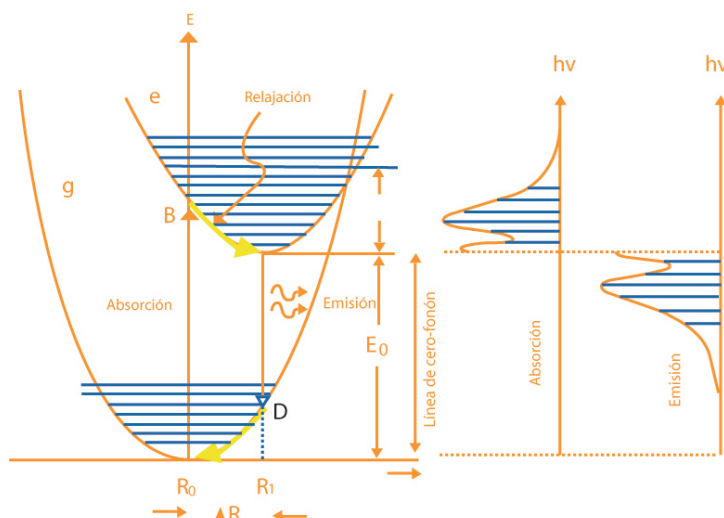


Figura 2.5. Diagrama de la coordenada configuracional para una impureza en estado fundamental y excitado dentro de una red cristalina.

Es común representar a estos estados mediante un diagrama potencial, en donde ambos estados están constituidos por niveles vibracionales de energía, cada uno perfectamente descrito por una función de onda, que en una primera aproximación son sustituidos por los niveles de un oscilador armónico tal como se muestra en la figura 2.5, la cual indica las transiciones electrónicas de iones activadores, los procesos de absorción y emisión que ocurren entre dos niveles vibracionales A - B y C - D respectivamente. Por otro lado, estos procesos de absorción y emisión incluyen los movimientos de todos los iones activadores presentes en la red y puede

verse como un proceso colectivo de participación de todos los iones o como una distribución de probabilidad de transición de cada uno de ellos.

Como las vibraciones de la red son al azar, estas afectan a las posiciones relativas de cada ion activador en la red así que estos iones efectuarán transiciones electrónicas diferentes entre sí dependiendo del valor que tome cada uno de estos en la coordenada configuracional Q .

Si el cristal que contiene los iones activadores es enfriado a 0 K, solo se presentarán transiciones electrónicas entre el nivel vibracional más bajo de estado base y el nivel vibracional más bajo del estado excitado mientras que a mayor temperatura el acoplamiento de las funciones de onda del nivel vibracional más bajo del estado basal con varias funciones de onda de los niveles vibracionales del estado excitado origina que las transiciones electrónicas efectuadas por todos los centros activadores formen bandas del cristal en un rango continuo de valores de la energía [R.C. Ropp, 2004].

En otras palabras, lo ancho o angosto de una banda de absorción depende del traslapamiento de las funciones de onda vibracionales del nivel $n = 0$ en el estado basal con las funciones de onda vibracionales de los niveles del estado excitado o bien, cuando $n = 0$ se traslapa con $n' = 0$ se obtiene una línea como banda de absorción que corresponde a la transición de $n = 0$ a $n' = 0$. Esta transición es llamada cero vibracional o transición no fonónica porque existe un traslapamiento máximo entre ambas funciones de onda. Si $n = 0$ se traslapa con varios niveles de $n' > 0$ del estado excitado se obtiene una banda ancha. Será más amplia una la banda de absorción cuando el valor de ΔR sea más grande, la amplitud de una banda de absorción informa inmediatamente que tan grande es el ΔR y que tan grande es la diferencia del enlace químico (que tan débil es el estado excitado).

2.1.5 Influencia de la red huésped

Las propiedades luminiscentes de un centro óptico dependen de la red huésped, ya que un mismo centro óptico en diferente red huésped presentará diferentes propiedades ópticas o diferentes bandas de absorción y emisión. Los principales factores responsables de las diferentes propiedades ópticas son: la covalencia para un aumento de esta, la interacción entre los electrones

es disminuida ya que estos son distribuidos sobre orbitales más amplios, consecuentemente se llevarán a cabo las transiciones electrónicas entre los niveles con diferente energía.

Esta diferencia de energía está determinada por el desplazamiento de la interacción electrónica a valores más bajos para incrementar la covalencia, conocido como el efecto nefelauxetico. El efecto nefelauxetico se refiere a la interacción de los electrones en el átomo, los electrones en los niveles de energía externos (por ejemplo $6s^2$) tienen menor interacción que los electrones en los niveles internos (por ejemplo $4f^7$), la menor interacción provoca una mayor covalencia, y consecuentemente el efecto nefelauxetico es grande, hay una mayor expansión de la nube electrónica.

Por lo que es de gran importancia el tipo de enlace (% de carácter covalente) del activador con el ligando (red huésped), ya que las bandas de absorción debido a la transición por transferencia de carga serán desplazadas a menor energía si la diferencia de electronegatividades es mínima entre el ligando y el activador por ejemplo Eu^{3+} en Y_2O_3 ya que se requiere de menor energía para que brinque un electrón del oxígeno al europio y es así si consideramos el potencial de ionización del oxígeno que es de 13.62 eV, en este caso, comparado con el flúor que es de 17.42 eV para el Eu^{3+} en la red huésped de YF_3 .

Cuando el tipo de enlace entre el ion activador y el ligando (red huésped) es mas de carácter covalente la posición de la banda de absorción debida a una transición por transferencia de carga es desplazada a menor energía por que se requiere de menor energía para poder transferir un electrón de un átomo con menor energía de ionización (O) al activador (Eu) esto es por comparación con el YF_3 : Eu^{3+} .

Otro factor responsable de la influencia de la red huésped en las propiedades ópticas de un ion dado, es el campo cristalino que es el campo eléctrico en el ion debido a su entorno. La posición espectral de ciertas transiciones ópticas está determinada por la fuerza del campo cristalino, siendo los iones metálicos de transición un ejemplo claro [G.Blasse (1994)]. Si la interacción es débil, el espectro de absorción y emisión aparecerá como un conjunto de líneas delgadas ligeramente desplazadas a otras frecuencias y podría apreciarse cierta degeneración en los niveles electrónicos. Si la interacción es fuerte, los espectros de absorción y emisión serán muy

diferentes a las del ión aislado, obteniéndose bandas muy anchas en los espectros [M. Fox. (1970)].

El campo cristalino tiene dos efectos importantes sobre el ion activador: el efecto estático y el efecto dinámico, el primero se refiere a la perturbación de los niveles de energía de la impureza a causa del campo eléctrico del cristal, cuando los iones están en sus posiciones de equilibrio en un tiempo promedio, la degeneración de los niveles atómicos de la impureza por este efecto está determinada por la simetría del entorno cristalino; el segundo se refiere a perturbaciones causadas por los desplazamientos de la posición de equilibrio de iones vecinos las cuales alteran el campo eléctrico; las vibraciones del cristal ocasionan que los iones se desplacen de sus posiciones de equilibrio perturbando los niveles electrónicos de la impureza.

2.1.6 Mecanismos que producen luminiscencia en un sólido cristalino

Existen tres posibles mecanismos para explicar la luminiscencia que puede ocurrir en un sólido cristalino, ver figura 2.6. Se aprovecha este esquema además para ilustrar los estados localizados de energía que las impurezas introducen en un cristal real entre la banda de valencia y la de conducción.

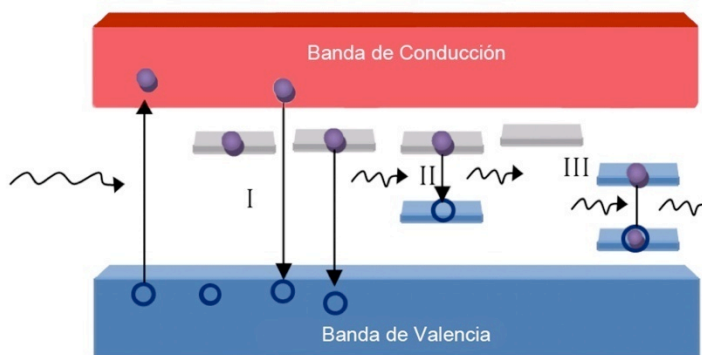


Figura 2.6. Esquema del proceso excitación y los tres mecanismos de emisión luminiscente posibles en un sólido cristalino.

I. Recombinación de banda a banda

Un electrón al ser excitado por absorción de energía pasa de la banda de valencia a la banda de

conducción, al regresar a la banda de valencia se recombina con un hueco, el electrón puede también ser atrapado en un estado cercano a la banda de conducción y de allí recombinarse con un hueco en la banda de valencia (emisión de borde de banda). Este ofrece la posibilidad de obtener emisiones con mayor energía, sin embargo es el menos probable.

II. Recombinación compuesta

Consiste en el atrapamiento de un electrón cercano a la banda de conducción en un estado localizado en la banda prohibida y posteriormente una recombinación radiativa a un estado localizado cerca de la parte superior de la banda de valencia o bien con un hueco en la banda de valencia misma.

III. Excitación de un electrón en un centro activador

Un electrón al ser excitado por la absorción de energía en un centro luminiscente pasa a un estado excitado del mismo centro, al regresar a su estado basal, que emite luz con un espectro característico; este mecanismo se lleva a cabo en las películas de Y_2O_3 impurificado con europio, terbio y praseodimio.

2.1.7 Clasificación de la luminiscencia en sólidos.

El fenómeno luminiscente se clasifica en función del proceso electrónico que se sigue cuando el material absorbe y emite energía, como se muestra en la figura 2.7:

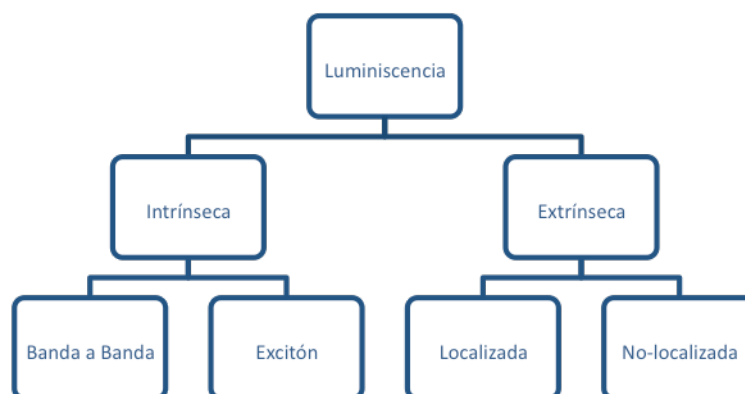


Figura 2.7 Clasificación de la luminiscencia.

a) Luminiscencia intrínseca

Este tipo de luminiscencia es inducida particularmente en el material al hacer incidir un haz de fotones que genera la luminiscencia banda-banda y la tipo excitón.

b) Luminiscencia banda-banda

Es la luminiscencia que proviene de la recombinación de un electrón en la banda de conducción con un hueco en la banda de valencia, puede observarse en cristales muy puros a temperaturas relativamente altas como se ha observado en Si y Ge, a temperaturas bajas este tipo de luminiscencia se puede ver como de tipo excitón. La luminiscencia debida a transición banda-banda se presenta en diodos emisores de luz de gran intensidad y en los láseres de tipo semiconductor.

c) Luminiscencia tipo excitón

Un excitón es una partícula compuesta por un electrón excitado y un hueco que interactúan entre sí, se mueven en el cristal transportando y produciendo luminiscencia proveniente de la recombinación del par electrón-hueco. Existen dos tipos de excitones: excitón de Wannier (Wannier-Mott son estables a temperaturas bajas, donde las energías de enlace de los excitones son mayores que la energía térmica) y excitón de Frenkel (cuando la expansión de la función de onda del electrón y el hueco, es menor que la constante de red).

d) Luminiscencia Extrínseca

La mayoría de los luminóforos que tienen aplicaciones prácticas pertenece a esta categoría, este tipo de luminiscencia se propicia de manera intencional en el material al introducir iones activos como los de la serie de los lantánidos, la luminiscencia extrínseca tanto en cristales iónicos como en semiconductores se clasifica en dos tipos: no-localizada y localizada.

e) Luminiscencia no-localizada

En semiconductores los centros ópticos más importantes son los estados donadores y aceptores que dominan las propiedades semiconductoras, existen dos tipos de transiciones luminiscentes en estos materiales, la combinación entre el electrón de la banda de conducción y el hueco de la banda de valencia, o la recombinación entre un electrón en el estado donador y un hueco en el estado aceptor. Llamados comúnmente par electrón-hueco y par donador-aceptor, estas clases de

líneas y bandas luminiscentes se observan usualmente en los compuestos semiconductores como: IIIb-Vb (AsN) y IIb-VIb.(ZnO).

f) Luminiscencia localizada

Algunas impurezas al incorporarse a un semiconductor o cristal iónico generan centros luminiscentes localizados. Estos centros pueden llevar a cabo transiciones dipolares eléctricas permitidas y prohibidas. Algo importante de hacer notar es: que la transición tipo dipolo eléctrico puede darse en niveles de energía con diferente paridad, $\Delta l = \pm 1$. Esta regla se ve directamente afectada cuando los iones se incorporan en una red huésped, debido a que el ión es sometido a la influencia del campo cristalino de la red, provocando que se lleven a cabo las transiciones electrónicas que en teoría son prohibidas.

Ejemplos clásicos de este tipo de iones activadores y defectos como centros activadores son los siguientes:

- **Transiciones permitidas:**

- 1) Transiciones $s \leftrightarrow p$ - llamados centros F (un electrón atrapado en una vacancia de un anión)- Tl^0
- 2) Transiciones $s^2 \leftrightarrow sp$ - Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} .
- 3) Transición tipo $f \leftrightarrow d$ - Eu^{2+} , Ce^{3+} .

La magnitud de los modos de vibración para transiciones de ese tipo es del orden $10^{-1} - 10^{-3}$.

- **Transiciones prohibidas:**

- 1) Transiciones $d \leftrightarrow d$ – Ti^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .
- 2) Transiciones $f \leftrightarrow f$ – Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} y otros iones de tierras raras trivalentes, estos iones son ejemplos para mostrar que incorporados en la red pueden efectuar transiciones electrónicas entre sus niveles de energía debido a la influencia de campo cristalino.

Los modos de vibración para transiciones de este tipo son del orden de $10^{-4} - 10^{-8}$.

2.1.8 Niveles de energía de los centros localizados

Otro punto importante a resaltar es la localización de los niveles de energía de los centros localizados (centros activadores) en el interior de la banda de energía prohibida (band gap) de la red huésped. La posible ubicación se muestra en la figura 2.8 [D. R. Vij (1998)].

Para el caso **A** tanto el estado excitado como el estado base están en el interior del band gap de la red huésped. En el caso **B**, los estados están dentro de o por debajo de la banda de valencia.

Hay varios casos intermedios para el tipo **B**. Las posiciones relativas de los niveles de energía del ión activador, respecto al band gap del cristal huésped, están determinadas esencialmente por su distancia en energía al nivel de ionización del ión. Esas posiciones no son siempre bien claras incluso para centros luminiscentes localizados que son de importancia desde el punto de vista práctico. Los centros activadores localizados pueden ser también excitados por una transición banda-banda como es indicado por **C** y **D**. En el caso **C**, el hueco es capturado primero por el centro localizado y después el electrón, mientras que en el caso **D** es de manera opuesta, en ambos casos el proceso sigue con la recombinación subsiguiente del par donador-aceptor (electrón-hueco) para producir luminiscencia. También la excitación de los centros localizados puede darse por excitones que se mueven en el cristal. En algunas ocasiones la excitación de los centros localizados se puede dar mediante un proceso resonante de energía no radiativa, entre otro ión localizado y el ión activador. Todos estos mecanismos son mostrados en la figura 2.8.

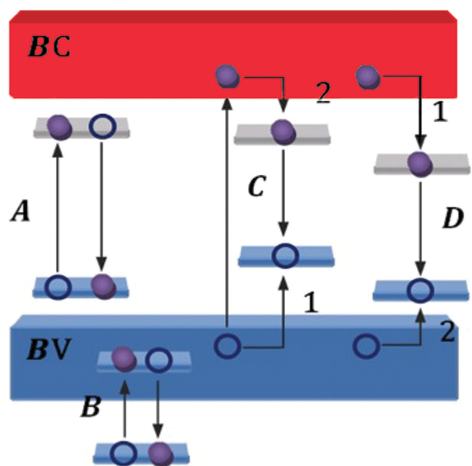


Figura 2.8. Niveles de energía de centros localizados y respectivas transiciones electrón-hueco para dar origen a la luminiscencia

2.1.9 Términos espectroscópicos

Un término espectroscópico es una notación abreviada que describe niveles de energía, momentos angulares (orbital, espín y total) y la multiplicidad del espín de un átomo en un estado en particular. Indudablemente para la determinación de estos términos debe utilizarse el método de acoplamiento Russell-Saunders, también llamado acoplamiento L-S, puesto que considera que los valores individuales de l y s se acoplan para formar L y S . En los términos espectroscópicos están involucradas las interacciones: electrón-núcleo, electrón-electrón y espín-orbita en el ion libre, que es lo primero que se tiene que tratar antes de considerar la interacción del ion activador con los iones ligantes vecinos.

- **Electrón-núcleo** es la interacción de campo central, esta interacción refleja cómo actúa el campo eléctrico sobre los electrones de valencia debido al núcleo y los electrones de la capa interna y externa.
- La **interacción electrón-electrón** provee los términos espectroscópicos del estado base de un átomo donde son considerados los cuatro números cuánticos $n l m s$ y principalmente los valores posibles que pueden tener los tres últimos ($l m s$), donde $l=0, 1, 2, 3$ ó $n-1$, $m=-l$ o $+l$ y $s=-1/2$ y $+1/2$. También el ordenamiento de todas las posibles combinaciones de los electrones en los valores del número cuántico magnético m (es decir los valores de l) para formar la tabla de micro estados. Posteriormente haciendo la sumatoria vectorial de los valores individuales de l ($\sum l_i$) se obtiene el valor de L que es el momento angular orbital resultante y de igual forma haciendo la sumatoria vectorial de los espines individuales ($\sum s_i$) obtenemos el valor de S conocido como momento angular espín resultante, con los números cuánticos resultantes L y S se puede conocer los términos espectroscópicos de una configuración. Este tipo de interacción electrón-electrón es de tipo coulombiana y de intercambio, resultando los términos del estado base como multipletes, ver tabla 2.2 para los lantánidos.
- En la **interacción espín-orbita** está involucrado el giro del electrón sobre sí mismo y el movimiento del electrón en su órbita, estos movimientos producen el momento magnético espín y el momento magnético orbital respectivamente. La interacción de estos momentos producen energía provocando desdoblamientos de los niveles de energía del ion en cuestión, en estos nuevos niveles se llevarán a cabo las transiciones ópticas. Este tipo de

interacción es conocido como acoplamiento **Rusell-Sounders** y permite determinar los valores permitidos de J, el cual es la suma vectorial de los números cuánticos resultantes de spin (S) y de orbital (L) y es conocido como el número cuántico de momento angular total ($J = L + S$), el cual forma parte de la notación espectroscópica $^{2S+1}L_J$.

Electrones en el orbital f	Multipletes	Estados base
f^1 equivalente a f^{13}	1 Doblete	2F
f^2 equivalente a f^{12}	4 singuletes y 3 tripletes	$^1S, ^1D, ^1G, ^1I$ y $^3P, ^3F, ^3H$
f^3 equivalente a f^{11}	8 dobletes y 5 cuartetos	$^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^2I, ^2K, ^2L$ y $^4S, ^4D, ^4F, ^4G, ^4I$
f^4 equivalente a f^{10}	9 singuletes, 9 tripletes, 5 quintetos	$^1S, ^1D, ^1F, ^1G, ^1H, ^1I, ^1K, ^1L, ^1N$ y $^3S, ^3D, ^3F, ^3G, ^3I$
f^6 equivalente a f^8	12 singuletes, 11 tripletes 10 quintupletes, etc.	$^1S, ^1P, ^1D, ^1F, ^1G, ^1H, ^1I, ^1K, ^1L, ^1M, ^1N, ^1Q$.

Tabla 2.2 Electrones del orbital f con sus respectivos multipletes y estados base.

Por lo tanto, un término espectroscópico contiene primero un conjunto de niveles de energía del ion libre Ln^{3+} como resultado de las interacciones: de campo central (núcleo electrón), las coulombianas entre sus electrones ^{2S+1}L y al acoplamiento espín-orbita $^{2S+1}L_J$. Posteriormente es considerado el ion activador cuando es incorporado a una red sólida y surge otra interacción, que es la **interacción de J del ión Ln^{3+} con el medio que lo rodea (red huésped)** a través del campo cristalino. Esta interacción hace que el acoplamiento spin-orbita (J) se desdoble en $2J+1$ subniveles si J es entero y $J + \frac{1}{2}$ si J es semientero. Es importante mencionar que el efecto de campo cristalino (efecto star) en los elementos de la serie de los lantánidos es mínimo pero necesario, debido a que los electrones n del orbital f están protegidos por los niveles $5s^2 5p^6$.

Para entender mejor el proceso de los desdoblamientos de niveles de energía se muestra la figura 2.9 donde se observa como las interacciones provocan desdoblamientos de los niveles de energía, además dentro de estos desdoblamientos los más importantes son los provocados por las interacciones L-S que producen los valores de J con mínimas diferencias de energía constituyendo un multiplete. Estos son los que producen la estructura de niveles de energía y son observados como picos o bandas en los espectros tanto de absorción, excitación y emisión.

Finalmente estos términos ayudan a describir y a entender los procesos de absorción y emisión de los materiales luminiscentes, por medio de los niveles en los cuales se llevan a cabo las transiciones electrónicas.

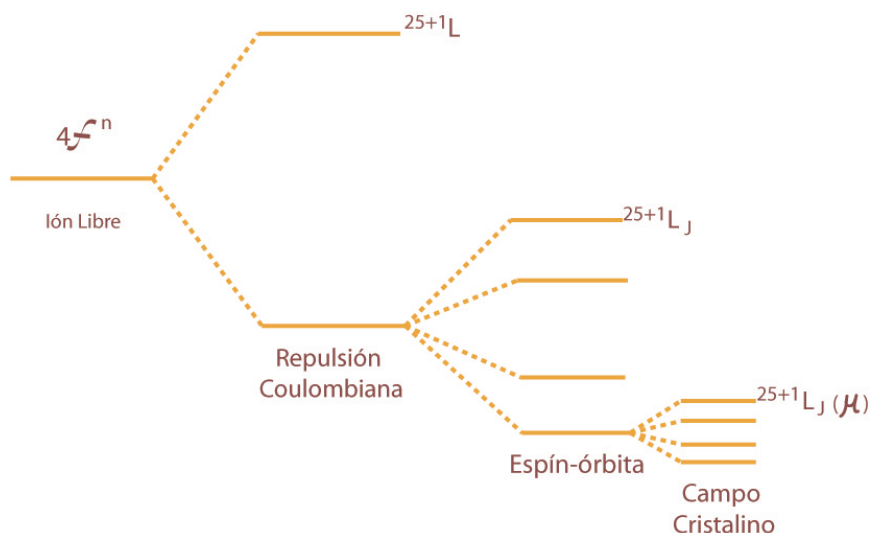


Figura 2.9. Estructura de los niveles de energía para un ión Ln^{+3} incorporado a un sistema sólido.

De acuerdo con Russell-Saunders la notación espectroscópica esta dada por la expresión $^{2S+1}L_J$ en la cual $2S+1$ es conocido como la multiplicidad del término, donde S es el número cuántico de espín total. Los términos para los cuales $2S+1=1, 2, 3, 4, \dots$ (correspondientes a $S=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$) se denominan singletes, dobletes, tripletes, cuatripletos, ... Ejemplo de singlete 1P , triplete 3P , estos términos son obtenidos cuando únicamente se considera la interacción coulombiana.

El símbolo L como ya se menciono anteriormente, es conocido como momento angular orbital resultante y éste, está relacionado con los símbolos de los términos como se muestra en la tabla 2.3.

L	0	1	2	3	4	5	6
SÍMBOLO DEL TÉRMINO	S	P	D	F	G	H	I

Tabla 2.3. Relación entre los valores de L con el símbolo del término

La J que se ubica en el subíndice derecho es conocido como el momento angular total denotado como $J = L + S$. Los diferentes valores de J implican diferentes niveles dentro del término Si se conocen $(2S+1)$, L y J para un estado de energía, es posible determinar el símbolo del término.

Por último, es necesaria la aplicación de las *reglas de Hund* para determinar el término del estado basal de un átomo: 1^{era} el término con la multiplicidad de espín más alta (mayor valor de S) es el más estable (menor energía) y la 2^{da} si dos o más términos tienen el mismo valor de S , el término que tiene el valor más elevado de L es el más estable.

2.1.10 Diagrama de Dieke

El diagrama de Dieke se emplea como guía para predecir de manera aproximada la transición $(2S+1)L_J \rightarrow (2S'+1)L'_J$ de una determinada longitud de onda obtenida en el espectro de absorción ó emisión de un Ln^{3+} presente en cualquier red huésped. La figura del anexo II muestra la estructura de los niveles de energía de la capa 4f de los iones Ln^{3+} usando al LaCl_3 como red huésped. El ancho de cada estado indica la magnitud del desdoblamiento de los niveles de energía por efecto del campo cristalino, obviamente este desdoblamiento varía ligeramente cuando los iones Ln^{3+} son incorporados en redes cristalinas distintas al LaCl_3 .

2.2 Técnica de rocío pirolítico ultrasónico (RPU)

La técnica RPU consiste básicamente en la generación de un aerosol por medio de ondas ultrasónicas, de una solución que contiene el reactivo precursor en un solvente apropiado. El solvente debe ser de viscosidad ó densidad baja, de tal manera que se pueda producir fácilmente el aerosol. Con respecto a los solutos precursores es conveniente utilizar una impureza de la misma naturaleza química de la red huésped. Es decir si usamos una sal de tipo inorgánica para la red huésped debemos también utilizar una sal inorgánica como impureza, con la condición que deben ser solubles en el solvente elegido. El aerosol es posteriormente transportado hacia el sustrato por medio de un gas de arrastre en donde se realiza la reacción de pirólisis por efecto del calor, el sistema de calentamiento es una tina de estaño fundido, permitiendo así la formación de una película cuyas características dependen de la naturaleza química de los precursores disueltos en la solución [G. Blandenet, (1981)]. La Fig. 2.1 ilustra el esquema donde se muestra los componentes principales de este sistema así como las dos áreas que constituyen el proceso para depósito de las películas.

En esta técnica de depósito las propiedades de la película (espesor, composición química, porosidad etc.) así como la tasa de depósito, dependen de varios parámetros experimentales, tales como; la temperatura del sustrato, flujo del gas de arrastre, tiempo, la distancia entre la boquilla

y el sustrato y la concentración de los reactivos precursores en la solución [G. Blandenet, (1981)].

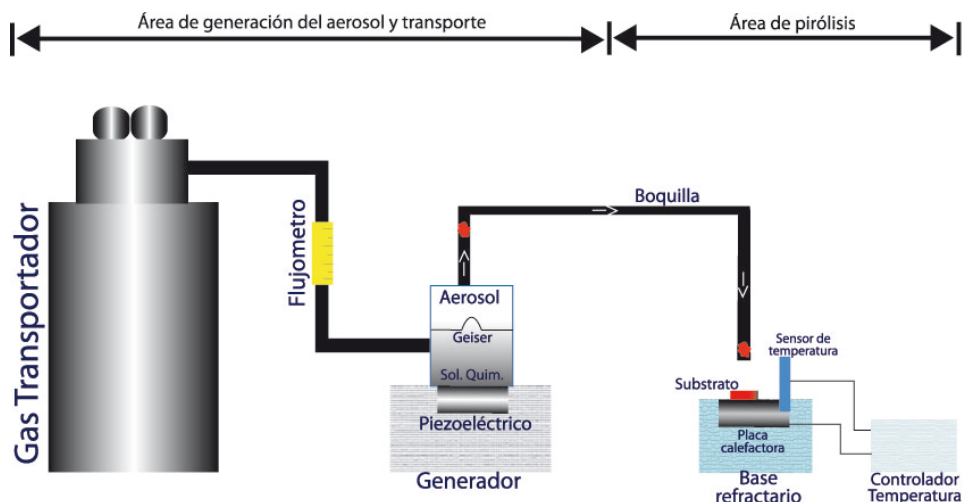


Figura 2.10 Esquema con los componentes principales de un sistema RPU

Dependiendo de las condiciones experimentales del depósito (temperatura, flujo de gas, geometría de la zona de reacción etc.) el proceso de rocío pirolítico va a corresponder a una de las etapas mostrados en la figura 2.2. La descripción de cada etapa es como sigue

Etapas A: La gota llega tal cual al sustrato, el solvente se evapora allí y deja un precipitado seco, para después descomponerse.

Etapas B: El solvente se evapora antes de que alcance la superficie, el precipitado se impacta sobre la superficie del sustrato en donde ocurre la descomposición.

Etapas C: El solvente se evapora a medida que las gotas se acercan al sustrato, luego el precipitado se sublima y el vapor se difunde en la superficie del sustrato para permitir que se lleve a cabo la reacción de pirólisis para formar el producto final. Esta etapa es conocida como CVD (Depósito químico en la fase vapor)

Etapas D: La fase vapor de la sal reacciona antes de llegar al sustrato produciéndose un polvo fino debido a que la temperatura es mayor y el sólido fino se deposita en la superficie del sustrato. Asimismo, es deseable que en los experimento se obtengan las películas de acuerdo con las condiciones de etapa C (CVD) ya que presentan buena adherencia y alta calidad óptica. Por lo

tanto, de acuerdo a lo anterior, la técnica de Rocío Pirolítico puede clasificarse entre las técnicas de CVD [G. Blandenet, (1981)].

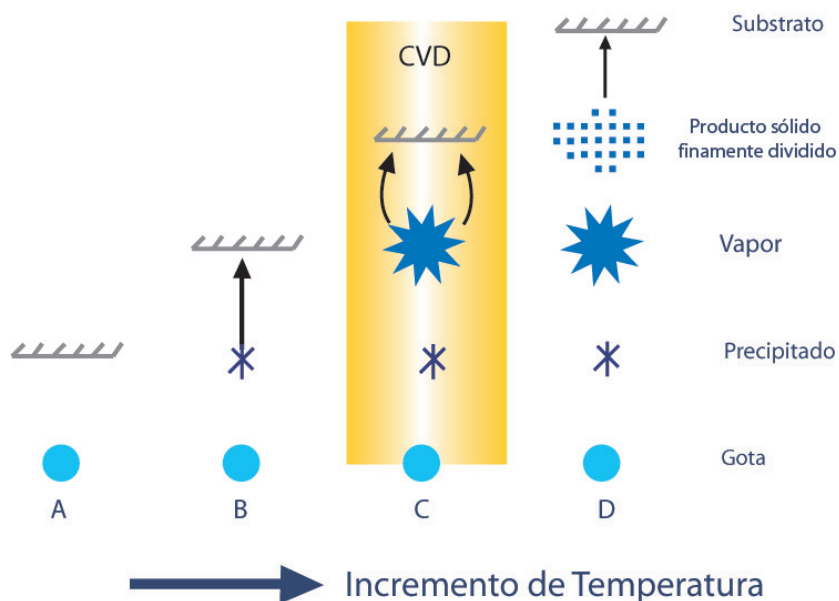


Figura 2.11. Esquema de las diferentes etapas de depósitos en el sistema RPU cuando se incrementa la temperatura del sustrato

Este método ha sido empleado en la síntesis de una gran cantidad de materiales en forma de película delgada que van desde óxidos, sulfuros, metales y semiconductores entre otros. Es una técnica simple, versátil y económica como se menciona a continuación

- ❖ Fácil manejo y operación.
- ❖ Siendo una técnica versátil facilita la impurificación de las redes huésped con cualquier ion metálico a diferentes concentraciones, solamente disolviendo la sal de la impureza en la solución precursora.
- ❖ Obtención de películas con buena adherencia, homogéneas y con excelentes propiedades ópticas, estructurales y eléctricas.
- ❖ Económica, comparada con otras técnicas de depósito que requieren de equipos sofisticados con el uso de 2 ó 3 bombas de vacío tales como; Epitaxia de haces moleculares (MBE), espurreo r-f magnetrón, depósito de láser pulsado entre otros.

- ❖ A diferencia de los métodos físicos de depósito de vapor, el rocío pirolítico no requiere blancos de alta pureza tampoco limitaciones en el área a depositar. Esto hace que la técnica sea de gran utilidad a nivel industrial.

2.3. Técnicas experimentales para la caracterización de materiales

2.3.1. Espectroscopia de fotoluminiscencia

Es una técnica espectroscópica de caracterización óptica que permite analizar los niveles electrónicos de los materiales proporcionando información sobre propiedades tales como identificación de transiciones, bandgap entre otros. [K. V. Shalimova, (1976)]. Esta técnica es no destructiva, posee alta sensibilidad y gran rapidez de análisis. Utiliza un haz de luz generalmente ultravioleta para excitar los centros luminiscentes tales como impurezas, centros de color, defectos en la estructura presentes en la red huésped. La radiación absorbida causa que los electrones de los átomos del material pasen de su estado fundamental a estados excitados (transiciones electrónicas permitidas). Cuando estos electrones regresan a sus estados fundamentales, la energía liberada puede ser emitida en forma de luz (proceso radiativo) o liberarse a través de vibraciones fonónicas (proceso no radiativo) [J. García Solé, (2005)]. En el proceso radiativo, la energía de la luz emitida es la diferencia de energía entre los niveles implicados en las transiciones electrónicas. En la fotoluminiscencia los centros luminiscentes (iones lantánidos) pueden ser excitados de tres formas: excitación directa por absorción de la radiación, por transferencia de carga de la red al ión (Ligando-Metal) o por excitación indirecta debido a la recombinación radiativa de los pares de electrón-hueco de la red cuya liberación de energía excita al ión activador.

Esta última forma de excitación es importante mencionarla si consideramos que la fotoluminiscencia es la recombinación radiativa de portadores de carga (electrón-hueco) generados por la excitación con luz UV.

En este proceso se considera que los lantánidos al incorporarse a un semiconductor también referido también como red huésped crean centros luminiscentes localizados y estos centros caen dentro de la banda prohibida de dicha red. En estos centros existen niveles donantes, aceptores y trampas (también conocidos como niveles locales). Este proceso se puede entender mejor con el esquema de la figura 2.12 [K. V. Shalimova, (1976)]. La recombinación electrón- hueco radiativa directa se lleva a cabo entre las bandas de valencia y de conducción de la red cristalina (fig. 1a) y la recombinación electrón- hueco en los centros localizados (en los iones activadores) se lleva a

cabo por captura. Los niveles donadores tiene gran probabilidad de capturar electrones provenientes de la banda de conducción (transición 2 en la fig. 2b) y después se produce la recombinación del electrón localizado y del hueco de la banda de valencia (transición 3), originando radiación. Otra recombinación surge cuando el electrón libre de la banda de conducción (transición 3) se une con el hueco capturado de la banda de valencia por nivel aceptor (transición 2) como se observa en la Fig. 1c. La recombinación que tiene mayor probabilidad es cuando el nivel donante captura electrones de la banda de conducción y el nivel aceptor captura huecos de la banda de valencia, esta recombinación da lugar a la transición del electrón del nivel excitado al fundamental, acompañada por la radiación de la luz (transición 4) como se muestra en la Fig. 1d. Finalmente lo que observamos es que en las recombinaciones electrón- hueco, los electrones y los huecos que están presentes en los niveles localizados del centro luminiscente son capturados de la banda de conducción y de la banda de valencia respectivamente, obviamente estas recombinaciones producen energía y esta energía es aprovechada para excitar a las impurezas (iones lantánidos).

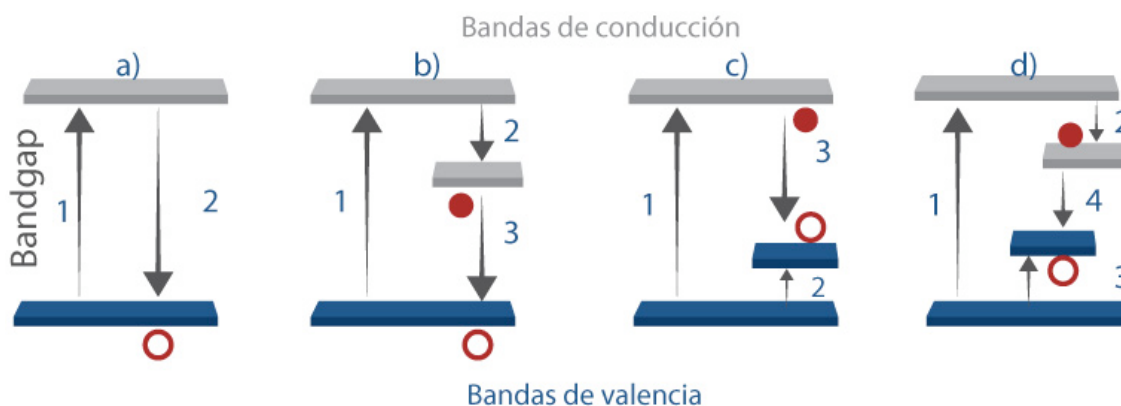


Figura 2.12. Diagrama de recombinación radiativa de los pares electrón-hueco en el bandgap de la red con emisión de radiación directa a), y recombinación con emisión de radiación por los niveles localizados de captura b), c), d)

Con base a lo anterior los materiales luminiscentes $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ son semiconductores extrínsecos ya que el Y_2O_3 posee un bandgap de 5.5eV y fue impurificado con lantánidos y tienen una luminiscencia localizada precisamente por las impurezas incorporadas y estas impurezas son excitadas por la energía de la radiación emitida por las recombinaciones electrón- hueco por la vía bandas de valencia y conducción y por la vía niveles aceptores y donadores (niveles localizados).

Los espectros de fotoluminiscencia son obtenidos en el espectrofluorímetro, el cual está integrado por las siguientes partes: (ver figura 2.13). Consiste en una fuente de excitación que puede ser una lámpara o un láser seguido por unas lentes que dirigen la luz hasta el monocromador de excitación con el fin de seleccionar la longitud de onda de excitación adecuada que incide sobre la red huésped. La luz emitida es dirigida hacia el monocromador de emisión mediante una lente óptica y luego al detector. La señal en el detector es procesada electrónicamente y enviada a la computadora, donde un programa especial grafica los espectros ya sea de emisión o de excitación.

El espectro de emisión se obtiene fijando longitud de onda de excitación en el monocromador y variando la longitud de onda en el rango de 400 a 900 nm para encontrar los picos característicos de emisión del luminóforo en estudio. El espectro de excitación se obtiene manteniendo fija la longitud de onda de máxima emisión y variando la longitud de onda en el rango de 200 a 500nm para encontrar la longitud de onda óptima que servirá para excitar a la muestra.

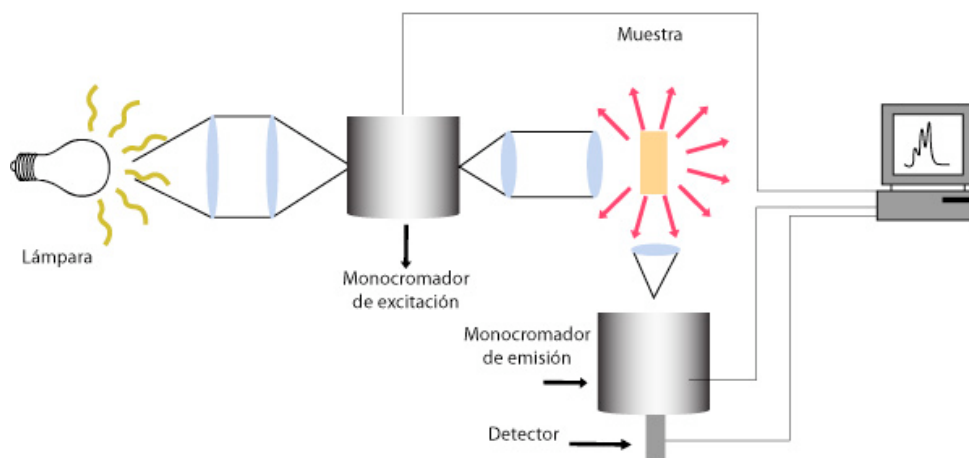


Figura 2.13. Esquema de los principales componentes de un espectrofluorímetro.

2.3.2 Espectroscopía cátodoluminiscente

Es una técnica de análisis de emisión que involucra la excitación de materiales por medio de un haz de electrones con energías que van entre 2-15kV,

Cuando un haz de electrones incide sobre un material una gran parte de ellos penetran y los otros son expulsados de la superficie como electrones retrodispersados. Los electrones que se introducen en el material se atenúan y van perdiendo energía debido a las colisiones elásticas e inelásticas con los iones de la red, generando diferentes tipos de señales como rayos X, electrones

Auger, fotones, electrones secundarios y pares electrón-hueco principalmente. Como se observa en la figura 2.14

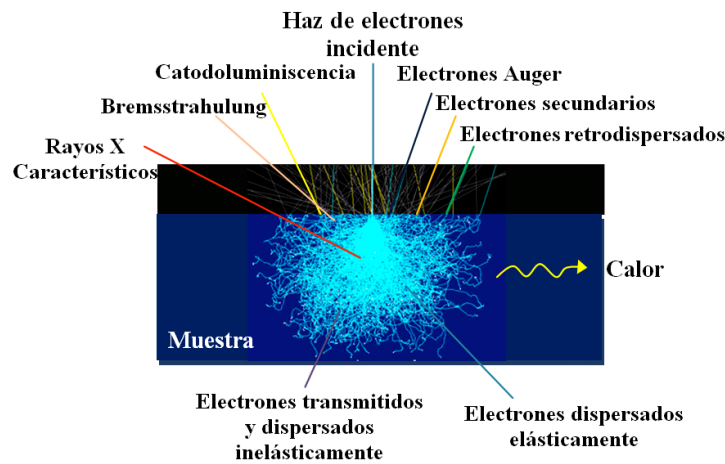


Figura 2.14. Interacción del haz de electrones con la muestra.

La catodoluminiscencia de los iones activadores excitados en los materiales es generada simultáneamente tanto por el haz de electrones como por la recombinación de los portadores de carga móviles (electrón-hueco)

El fenómeno de Catodoluminiscencia se produce cuando los electrones primarios penetran en la red huésped y pierden su energía al interactuar con los electrones y los núcleos de los átomos. A voltajes de aceleración relativamente bajos, el volumen luminiscente tiene una forma semiesférica, pero a voltajes elevados se confina a un canal estrecho a la entrada del cristal y termina en una forma más o menos esférica, como es observado en la figura 2.15. Por lo tanto, un electrón de baja energía tiene una mayor probabilidad de dispersarse en función a la distancia de penetración.

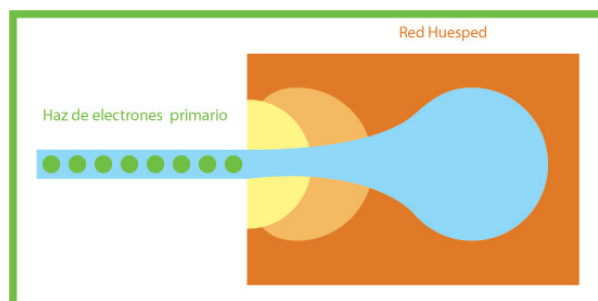


Figura 2.15. Penetración del haz de electrones en la red huésped

Por otro lado, el arreglo de los componentes para esta caracterización consiste de un cañón de electrones que genera el haz de electrones que choca con la muestra ubicada en una pequeña cámara de vacío, la radiación emitida es transportada a través de una fibra óptica hacia un monocromador y al detector de un espectrofluorímetro para finalmente ser analizada y procesada por una computadora. El espectro obtenido es un gráfico de la intensidad contra la longitud de onda de la radiación emitida. Ver figura 2.16.

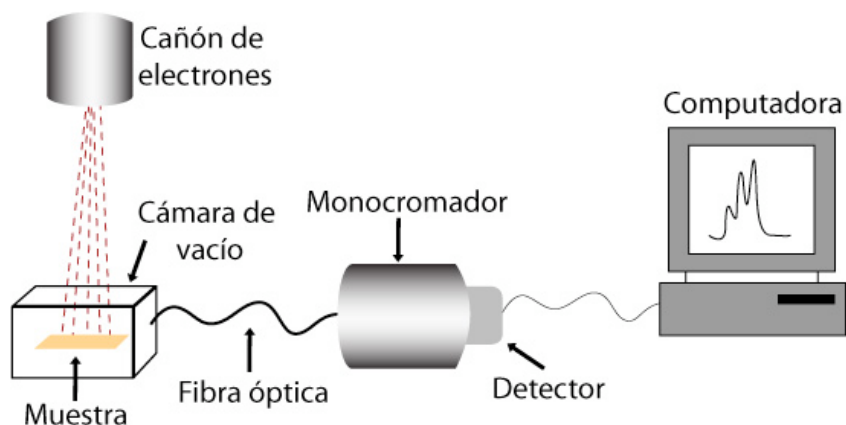


Figura 2.16. Diagrama de los principales componentes para caracterizar por catodoluminiscencia

2.3.3 Espectroscopía por dispersión de energía

La espectroscopia de rayos X dispersados (EDS), se basa en el análisis de los rayos X emitidos por los átomos (figura 2.17).

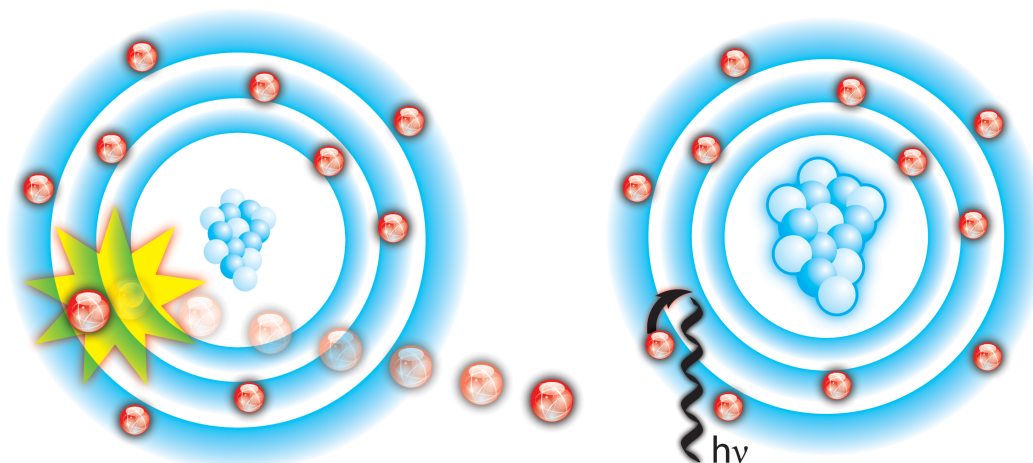


Figura 2.17. Transición electrónica en los niveles de energía

Cuando los electrones interaccionan con los átomos de un material, se sabe que algunos electrones son expulsados de sus niveles atómicos (K, L, M, N). Estos niveles son llenados nuevamente por otros electrones que provienen de niveles superiores con la consecuente emisión de rayos X característicos. Esta energía es característica ó propia de cada átomo y por lo tanto la medición de esta energía revela los átomos presentes en el material. [J.I. Goldstein, 1984].

Posteriormente esto rayos X emitidos son colectados por el detector el cual esta colocado en línea directa con la superficie de la muestra. Este detector (figura 2.18) consiste en un pequeño dispositivo semiconductor de silicio impurificado con litio. Cuando un fotón de rayos X incide sobre el silicio, se produce una transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor, creándose pares hueco-electrón, la cantidad generada de ellos es proporcional a la energía del fotón de rayos X detectado.

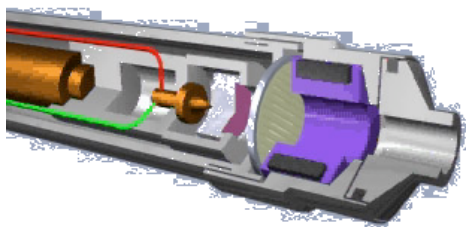


Figura 2.18. Detector EDS

Cuando se aplica una diferencia de potencial al dispositivo de silicio, aparece un flujo de corriente cada vez que se absorba un fotón de rayos X en el detector y la magnitud de esta corriente será proporcional a la energía del fotón absorbido.

2.3.4 Difracción de rayos X.

Una técnica no destructiva muy importante que ha sido usada en el estudio de la estructura cristalina de los sólidos es la difracción de rayos X.

Cuando los rayos X interaccionan con los electrones de los átomos de la materia dan lugar a fenómenos tales como la dispersión. Cuando esta dispersión es originada por un cristal, se llevan a cabo interferencias constructivas y destructivas entre los rayos dispersados. Ya que las distancias entre los átomos, que son los centros de dispersión, son del mismo orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación ($0.1\text{-}3\text{\AA}$), el resultado que se obtiene es la difracción cuando la dispersión produce una interferencia constructiva. La expresión matemática donde se relacionan las variables distancia entre planos del cristal d , longitud de onda de la radiación λ y el

ángulo θ al que se está tomando la difracción, es la conocida como la ecuación de Bragg. Así que la difracción ocurre siempre y cuándo se satisfaga la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$). La difracción de rayos X proporciona entre otras cosas información de constantes de red, orientación de monocristales y orientaciones preferenciales de policristales. [Anthony R. West, 1984].

En un espectrómetro de rayos X, Figura 2.19, los rayos X provenientes de una fuente de electrones T inciden sobre un cristal C el cual puede fijarse a un ángulo deseado con respecto al haz incidente mediante la rotación alrededor de un eje a través de O, el centro del círculo del espectrómetro. D es un colimador que mide la intensidad de los rayos X difractados, que también puede rotar alrededor de O y fijarse en cualquier posición angular deseada.

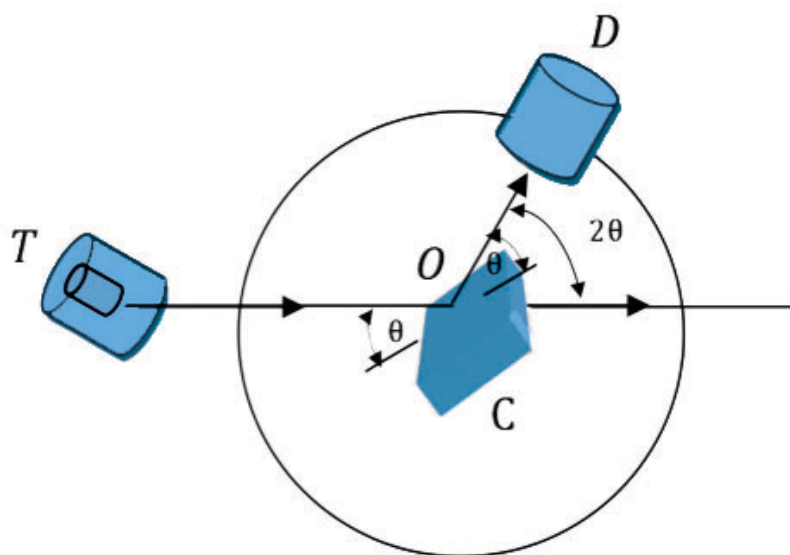


Figura 2.19. Elementos principales de un espectrómetro de rayos X

2.3.5 Espectroscopia Infrarroja.

Ésta es una técnica de análisis estructural no destructiva de sustancias orgánicas e inorgánicas. Es conocido que cuando un haz de radiación infrarroja incide sobre una sustancia, una fracción es absorbida y otra es transmitida. Cuando la frecuencia de la radiación coincide con la frecuencia característica de vibración del material, ocurre el fenómeno de resonancia, con la consecuente absorción de energía.

Ya que una sustancia puede absorber energía sólo para determinadas frecuencias, que dependen de su composición y estructura, su espectro de transmisión IR se caracteriza por una serie de bandas de absorción o valles en la transmisión. Esto permite conocer el tipo y características de

los enlaces que forman a la sustancia. [R.M. Silverstein, 1991]. Es una técnica espectroscópica donde se analizan las vibraciones moleculares.

2.3.6 Microscopia electrónica de barrido.

La técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) permite realizar un análisis morfológico superficial de la película, que consiste en la formación de imágenes al hacer incidir un haz fino (5nm de diámetro) de electrones que choca en la superficie de la muestra generando una variedad de electrones entre los que se encuentran los secundarios, definidos energéticamente como aquellos electrones con energías menores a 50 eV, estos son arrancados de la superficie de la muestra, esta señal (eléctrica) detectada es amplificada y utilizada para formar la imagen superficial o morfología de la muestra, la imagen se forma mediante un tubo de rayos catódicos (TRC) sincronizado con una sonda de electrones que barre la superficie de la muestra (Figura 2.20). La imagen formada en el TRC es un mapa de las intensidades de emisión de los electrones de la superficie de la muestra.



Figura 2.20. Principales componentes del MEB.

En la preparación de la muestra se debe tomar en cuenta su naturaleza conductora, ya que un material aislante puede presentarse acumulación de carga cuando el haz de electrones interacciona con la muestra, por lo que, debe ser recubierto por una película conductora que puede ser oro ó plata para evitar imágenes distorsionadas. Para el análisis de la superficie del material se utiliza un voltaje de operación de 20kV una distancia de operación de 10mm y una

corriente de prueba de 250pA. A continuación se ilustra el esquema de un microscopio electrónico de barrido mostrando sus componentes principales

2.3.7 Microscopía de fuerza atómica.

El microscopio de fuerza atómica (MFA), es una herramienta que permite estudiar la morfología superficial de los materiales. Permite también la adquisición de imágenes tridimensionales de los detalles de la superficie de los sólidos

El MFA rastrea la superficie de un sólido por medio de una punta de prueba que está localizada en el extremo libre de una lamina (cantilever). Las fuerzas que existen entre la punta y la muestra hacen que la lamina se doble o defleccione hacia arriba o hacia abajo. Un fotodetector mide la deflexión del cantilever a medida que la punta barre a la muestra. Las deflexiones del cantilever permiten, mediante el uso de una computadora, generar un mapa de la topografía superficial. Los microscopios de fuerza atómica pueden ser utilizados para estudiar materiales aislantes semiconductores y conductores eléctricos. [P.K.Hansma, 1988].

3.- PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Equipos empleados para la caracterización.

Los equipos utilizados para la caracterización de las películas delgadas así como para la determinación de los datos espectroscópicos del Y (acac)₃, Eu (acac)₃ y del Tb (acac)₃ se mencionan a continuación.

3.1.1 Equipos para la caracterización óptica

Los espectros de fotoluminiscencia fueron obtenidos en un espectrofluorímetro de la marca SPEX Fluoro-Max-P el cual consta de una lámpara de xenón de emisión continua de 150-300 watt

Los espectros de cátodoluminiscencia fueron obtenidos por medio de una cabina con vacío ($\leq 10^{-2}$ Torr), de acero inoxidable y con una pistola electrónica de cátodo frío de la marca Luminoscope modelo ELM-2 MCA, RELION Co.). El haz de electrones fue deflectado a un ángulo de 90° para enfocararlo sobre la pastilla luminiscente normal a la superficie; el diámetro del haz de electrones que se hizo incidir sobre la pastilla fue de 3mm aproximadamente. La luz emitida es conducida por medio de una fibra óptica hacia un espectrofluorímetro de la marca SPEX Fluoro-Max-P. La corriente aplicada del haz de electrones fue de 0.05 mA con un voltaje de aceleración en el rango de 4 kV a 14 kV.

3.1.2 Equipos para la caracterización estructural.

Se determinó la composición química por medio de Espectroscopía de dispersión de rayos-X (EDS). Esta caracterización se llevó a cabo dentro de un microscopio electrónico de barrido (Jeol, JSM-6300). Este microscopio está equipado con un sistema de microanálisis Voyager de la marca Noran instruments. El detector usado permite el análisis de elementos ligeros por arriba del Boro. El ángulo de salida del detector fue 30°. Todas las medidas fueron ejecutadas a un voltaje de aceleración de 5 kV.

La difracción de rayos X se realizó en un difractómetro D-5000 de la marca Siemens, usando la línea K α del Cu ($\lambda = 0.1540$ nm), en condición de ángulo rasante (1-3°).

Para el caso de los polvos de Y₂O₃ Pr³⁺ las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) fueron adquiridas en un equipo JEOL 2010 EM

Un Espectrofotómetro de IR marca Perkin Elmer y modelo Spectrum One, fue utilizado para la determinación de los espectros en la región de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ para las películas de Y_2O_3 efectuándose 16 barridos en cada muestra. Se consideró en todos los casos un sustrato de silicio limpio como referencia y para el caso de los acetilacetatos metálicos se utilizó KBr en pastillas.

La morfología superficial de las películas se midió con un microscopio de fuerza atómica CP Research marca Veeco. El microscopio posee una aguja tip de silicio de $0.6\text{ }\mu$ con radio de curvatura de 10 nanómetros. El modo de operación fue por contacto.

Para el caso de los acetilacetatos metálicos los espectros de masas fueron obtenidos mediante el espectrofotómetro Jeol AX505 HA por impacto electrónico y los espectros de ^1H RMN fueron determinados en el espectrofotómetro Varian Ft -80A que opera a 80 Mhz, empleando tetrametilsilano como referencia interna y como disolvente CHCl_3 deuterado, los desplazamientos se dan en p.p.m. y se utilizan las abreviaturas siguientes s= singulete, d= doblete.

3.2 Síntesis de los precursores, películas y polvos luminóforos de Y_2O_3

3.2.1 Obtención del acetilacetato de itrio, Y (acac)₃

Se preparó una solución disolviendo 3.83 gr. de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ en 15 ml. de agua destilada y 10 ml. de metanol, se colocó en un baño de hielo, posteriormente se adicionó gota a gota 3 ml. de acetilacetona y 3 ml óxido de propileno. El pH se incremento a 7 adicionando hidróxido de amonio concentrado gota a gota, se mantuvo la agitación durante 45 min. Formándose un precipitado amarillo claro (fig.1) el cual fue filtrado con vacío y se dejó secar a la temperatura de 80°C durante cuatro horas. Este método está reportado por [W. Sheng-Yue. (2002), T.E. Banach (2001)].

^1H -RMN (p.p.m): 1.74 (6H, s), 5.21 (1H, s). (espectro #1, anexo IV)

EM (m/z): M^+ 386 (44.6%), 371 (3.1%) (M^+-15), 287 (100%) (M^+-99). (espectro #2, anexo IV)

IR ν_{max} (cm^{-1}) 1570 $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu(\text{C}=\text{C})$, 525 $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{O})$, 535 (M-O) (espectro #3, anexo IV)

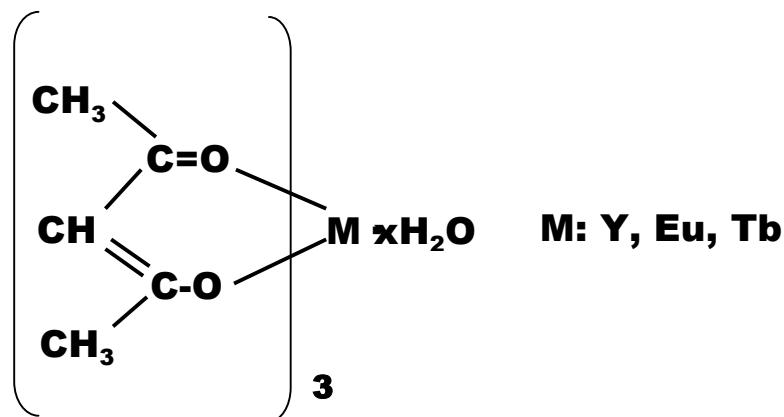


Figura. 3.1 Estructuras del acetilacetato de itrio, europio y terbio.

3.2.2 Obtención del Eu (acac)₃ y del Tb (acac)₃

La síntesis de los acetilacetatos de europio y de terbio se llevó a cabo con el mismo procedimiento que se utilizó para el Y (acac)₃. La sal de los metales fueron los correspondientes cloruros. Los datos espectroscópicos de IR de éstos 2 acetilacetatos (espectro #4 y espectro #5, anexo IV) y RMN (espectro #6, anexo IV) son semejantes al Y (acac)₃ (ver espectro #1 y #2, anexo IV), excepto la EM donde el Eu (acac)₃ presentó ion molecular (M⁺) igual a 449 y el Tb(acac)₃ mostró el M⁺ igual a 456. Las fragmentaciones moleculares de ambos compuestos son semejantes al del Y (acac)₃.

3.2.3 Síntesis de las películas de Y₂O₃

Para la síntesis de las películas de Y₂O₃ intrínsecas se empleó el Y (acac)₃ preparado por el método reportado por [W. Sheng-Yue (2004)]. Se preparó una solución 0.03M de esta sal en N,N-Dimetilformamida de la marca J.T Baker. Las películas de Y₂O₃ fueron depositadas sobre sustratos de silicio cristalino (c-Si), de tipo-*n* de 1.5 x 1.0, de resistividad 0.1-10 Ω-cm, con orientación (100), pulidos por una cara y con espesores de 525 μm, (Estos sustratos fueron previamente lavados con una solución de H₂SO₄/H₂O₂, 5/2) y utilizando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Las películas fueron sintetizadas a las temperaturas de 400, 450, 500 y 550 °C durante 5 min.

3.2.4 Síntesis de las películas de $Y_2O_3: Eu^{3+}$

Para la obtención de las películas extrínsecas de $Y_2O_3: Eu^{3+}$ se usaron como reactivos de partida el Y (acac)₃ y el Eu (acac)₃, los cuales se prepararon siguiendo el método [W. Sheng-Yue (2004)] como disolvente N, N dimetilformamida (DMF) [C₃H₇ON, de la marca J.T. Baker y pureza de 99.96%]. Se preparó una solución 0.06 M disolviendo 2.32g de Y (acac)₃ en 100ml de DMF y el Eu (acac)₃ se agregó a diferentes porcentajes atómicos (a/o) [0.0, 2.0, 5.0, 8.0, 10.0 y 12.0], en relación al contenido de itrio en la solución inicial. Utilizando la técnica de rocío pirolítico fueron obtenidas estas películas sobre sustratos de silicio cristalino de 1.5 x 1.5 cm a las temperaturas de 400, 450, 500 y 550°C, durante 15 min.

3.2.5 Síntesis de las películas de $Y_2O_3: Tb^{3+}$

Para la obtención de las películas extrínsecas de $Y_2O_3: Tb^{3+}$ se usaron como reactivos de partida el Y (acac)₃ y el Tb (acac)₃, los cuales se prepararon siguiendo el método [W. Sheng-Yue (2004)] como disolvente N, N dimetilformamida (DMF) [C₃H₇ON, de la marca J.T. Baker y pureza de 99.96%]. Se preparó una solución 0.03 M disolviendo 1.16g de Y (acac)₃ en 100ml de DMF y el Tb (acac)₃ se agregó a diferentes porcentajes atómicos (a/o) [0.0, 2.0, 5.0, 10.0 y 15.0], en relación al contenido de itrio en la solución inicial. Utilizando la técnica de rocío pirolítico fueron obtenidas estas películas sobre sustratos de silicio cristalino de 1.5 x 1.5 cm a las temperaturas de 400, 450, 500 y 550°C, durante 15 min.

3.2.6 Síntesis de los polvos de $Y_2O_3: Pr^{3+}$

Para sintetizar al polvo de $Y_2O_3: Pr^{3+}$ se usaron como reactivos de partida al nitrato de itrio [Y(NO₃)₃ de la marca Aldrich y pureza de 99.97%], al cloruro de praseodimio [PrCl₃ de la marca Aldrich y pureza de 99.97%] y metanol [CH₃OH, de la marca J.T. Baker y pureza de 99.96%]. El Y (NO₃)₃ y PrCl₃ fueron disueltos en metanol a la concentración 0.5M variando los porcentajes atómicos (a/o) de PrCl₃ [0.06, 0.12, 0.25, 0.50, 0.75, 2.0, 3.0 y 10.0] en relación al contenido de itrio en la solución inicial. Estas soluciones fueron calentadas a 175 °C durante 30 minutos en una atmosfera oxidante (aire) hasta la evaporación total del disolvente. Los polvos obtenidos fueron colocados en crisoles de alúmina y calentados a diferentes temperaturas 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C y 1100 °C durante 3 hrs.

En la síntesis tanto de las películas como de los polvos primeramente se impurificaron con los respectivos iones activadores a las diferentes concentraciones de estos. A continuación se llevo a cabo la medición de fotoluminiscencia para encontrar la concentración óptima donde existe una máxima emisión. Posteriormente se hizo un barrido en el rango de temperaturas de 400 a 550°C con intervalos de 50°C para las películas. En el caso de los polvos se hizo el barrido en el rango de 500 a 1100°C con intervalos de 100°C para determinar la temperatura en la cual se tiene una máxima emisión. Una vez encontradas las mejores condiciones de síntesis; concentración de dopante y temperatura para los cuales las películas y polvos presentan las mejores propiedades luminiscentes, se procedió a completar la caracterización óptica y estructural mediante mediciones de composición elemental EDS, difracción de rayos X,(DRX), infrarrojo (IR), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopia electrónica de transmisión (MET), microscopía de fuerza atómica (MFA), UV-visible.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Películas intrínsecas de Y_2O_3

4.1.1. Identificación de películas de Y_2O_3 intrínsecas

Con el propósito de estudiar las propiedades luminiscentes de las películas y polvos de Y_2O_3 , primeramente identificaremos las propiedades generales que presenta este óxido en forma de película intrínseca, [G. Alarcón (2008)]. A continuación nos apoyaremos de estos datos para tener una mejor comprensión, relativo a las películas de Y_2O_3 impurificadas.

4.1.2. Detalles experimentales de la síntesis de películas intrínsecas de Y_2O_3

Se describen a continuación los detalles experimentales asociados a la preparación de las películas de Y_2O_3 de tipo intrínseco, usando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

- a. Para la obtención de estas películas se utilizó como material fuente al Y (acac)₃ disuelto en N, N-DMF a una concentración de [0.03M]. Mediante esta molaridad las películas resultan con características de tasa de depósito apropiadas para la técnica empleada.
- b. Las películas se depositaron sobre sustratos de silicio cristalino con orientación (100), resistividad 0.1-10 Ω -cm, tipo *n*, pulidos por una cara, con espesor de 525 μ m y de 1cm².
- c. Los sustratos fueron previamente lavados con una solución denominada “Piraña” la cual consiste de 5 ml de H₂O₂ por cada 2 ml de H₂SO₄. Esta solución se calentó a 70°C durante 10 minutos. Posteriormente fueron colocados en una solución 5:1 de H₂O:HF por 15 seg, por último se secaron con nitrógeno de alta pureza y se colocaron en la cámara de pirolisis.
- d. El rango de temperaturas a la cual se obtuvieron estas películas de Y_2O_3 fue de 400 a 550 °C. Empleando como sistema de calentamiento un baño de estaño fundido y como gas de arrastre aire extra seco, con un flujo de 10 lpm. El tiempo de calentamiento para la reacción de pirolisis fue de 5 minutos, aproximadamente.

4.1.3. Caracterización de las películas intrínsecas de Y_2O_3

4.1.3.1. Espectroscopía IR e Índice de Refracción

La espectroscopía infrarroja se realizó en películas depositadas con las variables de síntesis como temperatura, concentración y tiempo de reacción mencionados en el párrafo anterior. A partir de

las medidas de espectroscopía infrarroja se observa que las películas intrínsecas de Y_2O_3 presentan las bandas características de los enlaces Y-O en 460 y 557 cm^{-1} . Los modos de tipo vibracional para las películas de Y_2O_3 cúbico que se encuentran reportados en la literatura aparecen en 459 y 557 cm^{-1} [H. Guo, (2004)] y también en 470 y 566 cm^{-1}

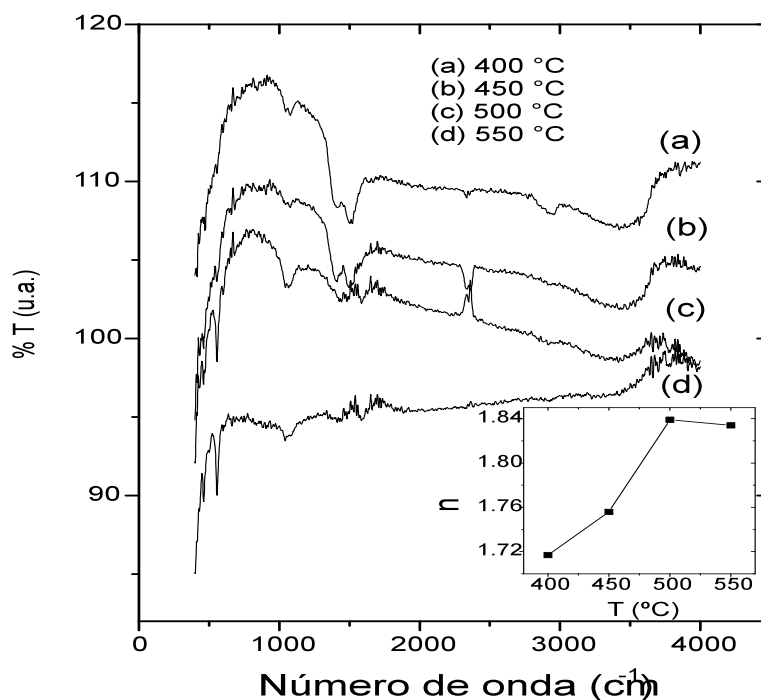


Figura 4.1 Espectros de IR de las películas intrínsecas de Y_2O_3 a diferentes temperaturas de síntesis.

Los espectros ilustrados en la Fig. 4.1 muestran que la intensidad de estas bandas se incrementa cuando se aumenta la temperatura, esto indicaría que se tiene una buena cantidad de Y_2O_3 . Otra banda muy notoria aparece alrededor de 1500 cm^{-1} y es debida a los enlaces carbonilo (C=O) y al doble enlace (C=C) del reactivo precursor acetilacetato [G. Alarcón (2008)]. Esta banda disminuye considerablemente al incrementar la temperatura a 550°C . También en el espectro se observa otra banda ancha aproximadamente en 3600 cm^{-1} , esta es asignada al enlace O-H de la posible humedad presente en las películas [S.A. Barve, (2011)], pero que también disminuye al incrementar la temperatura de síntesis. El inset de la Fig. 4.1 muestra que ellas poseen un alto índice de refracción (medido a una longitud de onda de 632 nm), con valor aproximado de hasta 1.84. Este valor está dentro del rango de 1.70 a 1.90 obtenido por otras técnicas más sofisticadas como espurreo por radiofrecuencia [J.J. Araiza, (2001)] y oxidación térmica de itrio sobre silicio

[M. Gurvitch (1987)]. Por lo tanto, estos espectros de IR y los valores del índice de refracción corresponden a las propiedades que muestran las películas de Y_2O_3 en otros trabajos. El incremento en el índice de refracción con el incremento en la temperatura parece indicar que una mayor densificación en la película se obtiene cuando la temperatura de síntesis se aumenta.

4.1.3.2. Estructura cristalina

Las películas intrínsecas de Y_2O_3 mostraron tener una estructura cubica de naturaleza policristalina. Lo anterior está sustentado por los picos que se ubican en $2\theta = 29.1, 48.5, 57.6$ y que corresponden a los picos de difracción (222), (440) y (622) respectivamente. Estos picos son consistentes con la carta de difracción JCPDS # 43-1036. Como son observados en los difractogramas de la Fig. 4.2. Se observa también en estas películas un incremento en el tamaño de grano de 14 a 22nm cuando la temperatura fue aumentada de 400 a 550°C. Este tamaño fue estimado a partir del pico (222) con la ayuda de la ecuación de Scherrer. Estos resultados parecen corroborar lo obtenido en el valor del índice de refracción, pues al parecer, una mayor cantidad de cristales daría lugar a un material más denso y, por lo tanto, a un valor más alto de éste.

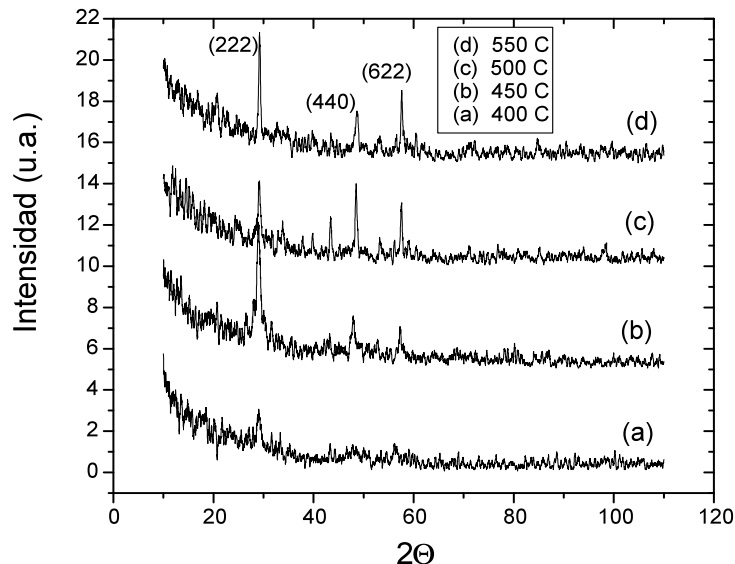


Figura 4.2. Espectros de DRX de las películas intrínsecas de Y_2O_3 sintetizadas a diferentes temperaturas.

4.1.3.3. Morfología y composición

Las figuras 4.3 y 4.4 muestran las imágenes obtenidas mediante de microscopía de fuerza atómica de las películas intrínsecas de Y_2O_3 , estas imágenes tiene un área de $4\mu m^2$. Las películas en general resultaron ser planas presentando una superficie de baja rugosidad ($14-38\text{\AA}$) en el rango de temperatura de síntesis de $400-550^\circ\text{C}$.

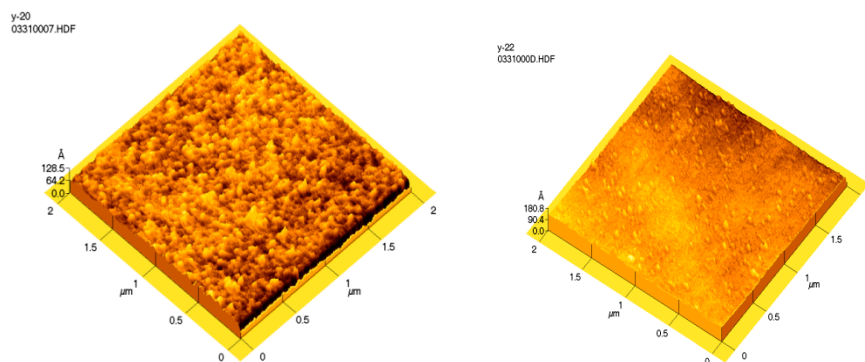


Figura 4.3. Morfología superficial de las películas intrínsecas de Y_2O_3 depositadas a 400 y 450°C

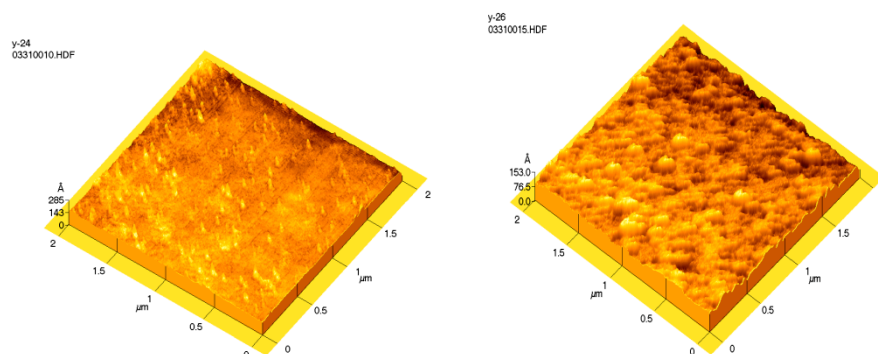


Figura 4.4 Morfología superficial de las películas intrínsecas de Y_2O_3 depositadas a 500 y 550°C

La razón estequiometría O/Y en la composición atómica de la películas intrínsecas de Y_2O_3 fluctúa alrededor del valor de 1.5 que es el esperado, cuando se varia la temperatura de 400 a 550°C como es observado en la figura 4.5.

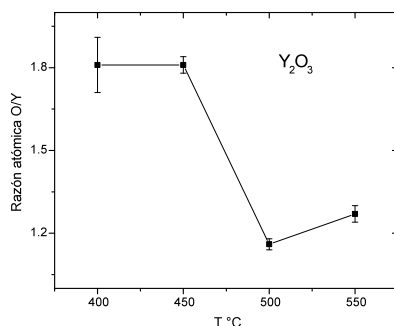


Figura 4.5 Razón atómica en función de la temperatura de las películas intrínsecas de Y_2O_3 .

Por último, la rapidez de depósito de estas películas se incrementa cuando se aumenta la temperatura en el rango de 400 a 550°C alcanzando valores menores a 10 Å/s ver figura 4.6.

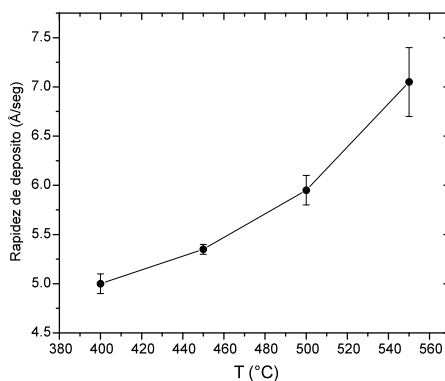


Figura 4.6. Rapidez de depósito en función de la temperatura de las películas intrínsecas de Y_2O_3 .

Una vez identificadas las propiedades ópticas y estructurales de las películas intrínsecas de Y_2O_3 bien vale la pena continuar con la investigación de estas películas pero ahora incorporando impurezas en su estructura esperando que funcione este Y_2O_3 como una red huésped. Es decir sintetizar películas extrínsecas de Y_2O_3 .

4.2 Películas luminóforas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$

Esta sección se enfoca a analizar los resultados obtenidos de la caracterización óptica y estructural de las películas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$. Debido al gran interés por la propiedad de luminiscencia de este material, una vez sintetizado se procedió a la caracterización fotoluminiscente y cátodoluminiscente. Con la técnica de fotoluminiscencia se obtuvieron los espectros de excitación y emisión. Estos espectros permitieron determinar las longitudes de onda

de la radiación con la cual se excitó este luminóforo y así se pudieron conocer los niveles de las transiciones electrónicas de emisión. Los espectros de catodoluminiscencia confirmaron las longitudes de onda a la cual emiten estas películas. Posteriormente, la espectroscopía infrarroja se utilizó para complementar los resultados de la caracterización estructural. La caracterización por difracción de rayos X ayudó conocer el tipo de estructura cristalina de la red huésped. Con la técnica de espectroscopía por dispersión de energía (EDS), se determinaron los porcentajes atómicos relativos de los elementos químicos que constituyen el material bajo estudio y con la técnica de microscopía de fuerza atómica se conoció la rugosidad de la superficie en las películas.

4.2.1 Fotoluminiscencia (FL)

4.2.1.1. Espectro de excitación

Para poder realizar mediciones de fotoluminiscencia primeramente se debe obtener un espectro de absorción en el cual algunas de estas bandas serán las de excitación, una vez determinada la longitud excitación se debe medir la longitud de onda de emisión ya que son dependientes. Para la obtención del espectro de excitación, la longitud de onda de excitación (λ_{exc}) es variable mientras que la longitud de onda de emisión (λ_{em}) se mantiene constante.

Espectro de excitación $\Rightarrow \lambda_{exc}$ variable y λ_{em} constante

Para la obtención del espectro de emisión, la longitud de onda de excitación se mantiene constante y la longitud de onda de emisión es variable.

Espectro de emisión $\Rightarrow \lambda_{exc}$ constante y λ_{em} variable

En la práctica se usa una lámpara de mercurio (UV, con tres longitudes de onda: 254, 300 y 366nm), ya que da una idea por donde se ubica la longitud de onda de excitación. En este experimento esta longitud de onda fue 254nm. Por lo que se hizo un barrido espectral de 200-350nm en el espectrofluorímetro, en el cual se fijó la longitud de onda de emisión (λ_{em}) en 611nm. Se obtuvo el espectro de excitación que se muestra en la figura 4.7, a partir del cual fue determinada la longitud de onda de excitación óptima siendo de 256nm. Por otro lado, cabe hacer mención que este espectro de excitación se realizó en el luminóforo que presentó una mayor intensidad luminiscente comparado con la serie de los luminóforos sintetizados y que se mostrarán más adelante. En el espectro se distingue claramente una banda ancha simétrica en el intervalo de longitudes de onda desde 225 hasta 280nm y con máxima intensidad en 256nm. Esta

banda de energía de excitación en 256nm se debe a una transición por transferencia de carga (TTC) en el enlace metal-ligando ($\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$) donde un electrón brinca del oxígeno al europio y está dada por la relación $4f^6 \rightarrow 4f^7 \text{O}^{-1}$ indicando que el ion europio tiende a reducirse ($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$) y esta banda es ancha por que el ΔR es grande (ΔR es la distancia internuclear del ion activador y ligando en la coordenada configuracional). [G. Blasse (1972)]. Dado que la banda más intensa fue encontrada en 256nm todas las demás películas luminóforas fueron excitadas usando esta radiación de 256nm para la caracterización fotoluminiscente.

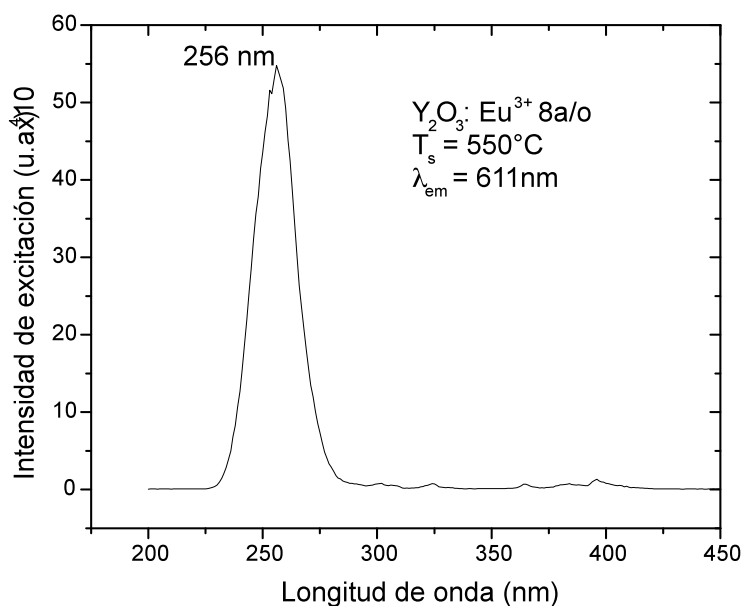


Figura 4.7 Espectro de excitación obtenido para la película luminófora de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ (8 a/o) depositada a una temperatura de síntesis de 550 °C. La longitud de onda de emisión se fijó en 611 nm.

Los picos de excitación del ion Eu^{3+} son angostos y pequeños. Estos aparecen en 324, 365, 384 y 395nm. De los cuales, los picos en 365, 384 y 395nm son asignados a las transiciones $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_3$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ respectivamente [M.K. Chong (2005)]. Estos picos se muestran en la Fig. 4.8.

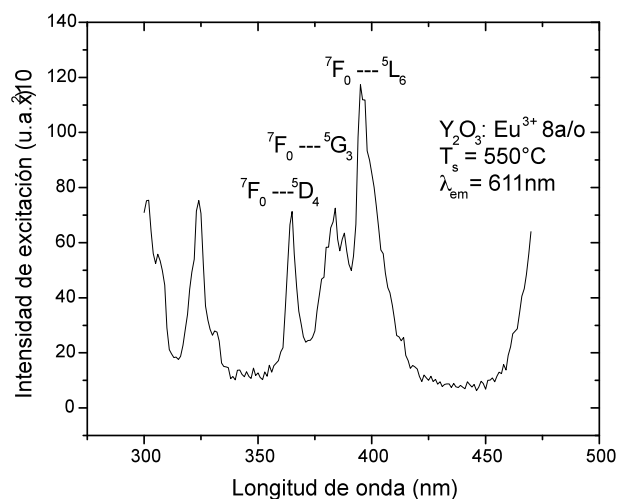


Figura 4.8 Espectro de excitación correspondiente a las transiciones $f \rightarrow f$ de la configuración $4f^6$ del Eu^{3+}

La causa por la que esta banda aparece a esta longitud de onda (256nm) en el $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ se debe a que la diferencia de electronegatividades entre los iones $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ que es de 2.3, tiende a incrementar la covalencia (el enlace tiene un 26% de carácter covalente) por lo que la banda debida a la transición por transferencia de carga (TTC) es desplazada a una menor energía (256nm), (la banda se situará a menor energía si la covalencia es mayor) [A. E. Esparza (2003)]. Ya que se requiere de menor energía para que “brinque” un electrón del oxígeno al europio y esto es cierto si consideramos el potencial de ionización del oxígeno que es de 13.62 eV. Este análisis se hizo por comparación con el luminóforo de $\text{YF}_3: \text{Eu}^{3+}$. En donde la diferencia de electronegatividad entre sus iones $\text{Eu}^{3+}-\text{F}^{1-}$ es de 2.8, lo cual provoca una disminución de la covalencia (14 % de carácter covalente), por lo que la banda de TTC aparece a una mayor energía (150nm) (a menor covalencia la banda por TTC se posicionara a mayor energía). Si consideramos que el potencial de ionización del Flúor es de 17.42 eV que es mayor que del oxígeno, por lo que se requiere una mayor energía para que el electrón “brinque” del flúor a el europio. [G. Blasse (1994), B. Lei (2004)]

4.2.1.2. Espectro de emisión.

Una vez determinada la longitud de onda de excitación se procedió a la obtención de los espectros de emisión. Esto se logra cuando en el espectrofluorimetro se fija la longitud de onda de excitación en 256nm y haciendo un barrido en el rango espectral comprendido entre 400 a 700nm. Resultando el espectro de emisión mostrado en la figura 4.9. Este espectro corresponde a

la película luminófora de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (8 a/o) sintetizada a una temperatura de 550 °C la cual presenta una mayor intensidad luminiscente.

En este espectro se aprecian cuatro bandas que son características de las transiciones de emisión del nivel más bajo $^5\text{D}_0$ del estado excitado hasta los niveles $^7\text{F}_j$ del estado fundamental en los iones Eu^{3+} .

Mediante el diagrama de niveles de energía de Dieke se realizó la asignación de las transiciones electrónicas de las cuatro bandas presentes en el espectro de la figura 4.9. Es común encontrar en la literatura del tema, que tales transiciones electrónicas de emisión correspondan a, ya sea transiciones dipolares eléctricas ó transiciones dipolares magnéticas, lo que sí, es sabido, es que estas transiciones dependen de su probabilidad de transición y por las reglas de selección [G. Blasse, (1994), J. García Solé (2005), M. Alonso, (1976)].

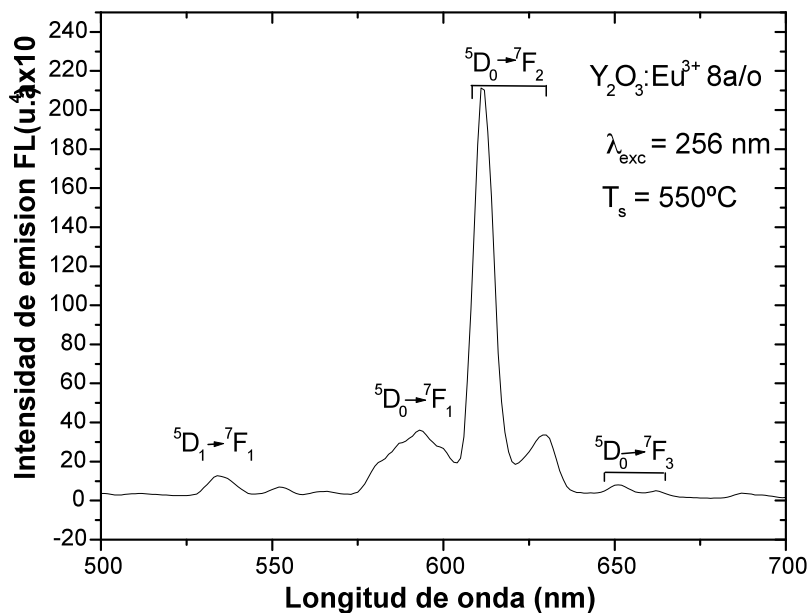


Figura 4.9. Espectro de emisión fotoluminiscente para la película de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (8 a/o) depositada a una temperatura de síntesis de 550 °C. La longitud de onda de excitación se fijó en 256nm.

La transición dipolar magnética obedece la regla de selección del número cuántico del momento angular orbital total $\Delta J = 0, \pm 1$. Por lo tanto, la transición $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ es de tipo dipolo magnético ya que cumple con la primera condición $\Delta J = 0$. Para la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ se tiene que $\Delta J =$

± 1 , al igual que la transición anterior es del tipo dipolo magnético. Por otro lado, con respecto a la transición dipolar eléctrica es importante hacer otras consideraciones, como son la influencia de campo cristalino y la simetría de los sitios que ocupan los iones itrio (Y^{3+}) en la estructura cubica del Y_2O_3 , que hacen que las transiciones dipolar eléctricas prohibidas sean permitidas. Que de acuerdo con las investigaciones previas, el Y_2O_3 presenta un grupo espacial $Ia3$ con dos sitios cristalográficos diferentes el C_2 que no presenta inversión de simetría y son 24 sitios y el C_{3i} con inversión de simetría y son 8 sitios [G. C. Aumüller (1994)].

Tomando en cuenta lo anterior, podemos decir lo siguiente: las transiciones electrónicas en el Eu^{3+} ubicado dentro de la red cristalina de Y_2O_3 se van a llevar a cabo gracias a que, las componentes de campo cristalino pueden llegar a mezclar las funciones de onda de paridad opuesta (orbital $5d$ dentro de un orbital $4f$) haciendo que los iones Eu^{3+} que ocupan los sitios C_2 puedan presentar transiciones dipolar eléctrico forzadas. Por lo que, los iones Eu^{3+} en estos sitios C_2 son los que emiten principalmente la radiación rojo-naranja (ver figura 4.10) con longitud de onda de 611nm principalmente debido a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ que es la emisión más intensa.



Figura 4.10 Fotografía de la película luminófora que emite fotones principalmente con una longitud de onda de 611nm y que corresponde al color rojo-naranja debido a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Esta intensidad muy probablemente se deba a la mayor cantidad de iones en estos sitios C_2 ya que representan las $2/3$ de los iones Eu^{3+} en la celda unitaria y además por ser hipersensible a las interacciones del campo cristalino. El hecho de que sea más intensa comparada con las otras indica que el nivel 5D_0 tiene niveles preferenciales emisores de luz, es decir niveles de los cuales una despoblación directa de electrones produce la luminiscencia. Aunado a esto, la luz emitida es

más pura (bandas más angostas) [J. García Solé p 204 (2005), K. Wang, (2006), K. Annapurna, (2003)]. Lo anterior es lo esperado de acuerdo con las reglas de selección de Judd-Ofelt [B.R. Judd 1962].

Las transiciones dipolares magnéticas se llevan a cabo gracias a que 1/3 de los iones Eu^{3+} ocupan sitios cristalográficos con inversión de simetría C_{3i} . Así que los iones Eu^{3+} en este sitio muestran la banda de emisión en 593nm debido a la transición dipolar magnética $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

Por otro lado, la relación entre las intensidades dipolar eléctrica forzada y dipolar magnética de las transiciones permitidas es empleada como una medida de la simetría local del ambiente alrededor de los iones trivalentes con configuración $4f^n$. La gran intensidad de la transición dipolar eléctrica es más de naturaleza asimétrica [J. García Solé, (2005) K. Annapurna, (2003)]. En este estudio la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, de naturaleza dipolar magnética, es menos intensa que la transición dipolar eléctrica forzada $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, esto refleja la naturaleza asimétrica de la red huésped con respecto a los dos sitios cristalográficos. En la siguiente tabla 4.1 se mencionan las longitudes de onda de emisión debido a sus respectivas transiciones electrónicas.

<i>Longitud de onda (nm)</i>	<i>Transiciones electrónicas</i>
537	$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$
593	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
611	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
651	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$

Tabla 4.1. Longitudes de onda emitidas por sus respectivas transiciones electrónicas observadas en el espectro fotoluminiscente.

Por otro lado, es importante mencionar que en el espectro se observa, que la banda que corresponde a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ se desdobra a causa de la influencia del campo cristalino.

4.2.1.3 Espectros de emisión FL variando la concentración del Eu^{3+}

Esta parte del estudio de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$, se enfoca a analizar los resultados de fotoluminiscencia cuando se hizo la síntesis a diferentes concentraciones de la impureza, con el fin de obtener las mejores propiedades de emisión de la luz visible, en este caso, luz roja-naranja. En la figura 4.11 se observan las intensidades de las bandas de emisión fotoluminiscentes en función de la longitud de onda variando la concentración del ion Eu^{3+} en la solución inicial. Observando el espectro se nota que la mayor intensidad se obtiene para el luminóforo sintetizado a partir de la solución precursora que contiene 8 a/o de Eu^{+3} . (ver el inserto de la figura 4.11). A concentraciones mayores de 8 a/o se observa disminución de la intensidad fotoluminiscente. Esta disminución es debida al fenómeno denominado “*inhibición por concentración*” es decir, se suprime la emisión luminiscente debido al incremento de la concentración de iones activadores Eu^{+3} en la red. En este experimento se observa este fenómeno a las concentraciones de 10 a/o y 12 a/o de Eu^{+3} en la solución inicial. Debido a que, en estas concentraciones las distancias promedio de separación entre los iones Eu^{+3} son tales que puede llevarse a cabo la transferencia de energía de excitación entre ellos, cuando esta migración de energía alcanza un sumidero de energía se dice que se llegó a una inhibición por concentración, por lo tanto esta energía no contribuye a la transición radiativa sino a la emisión de fonones (vibraciones de la red cristalina) [J. García Solé (2005)].

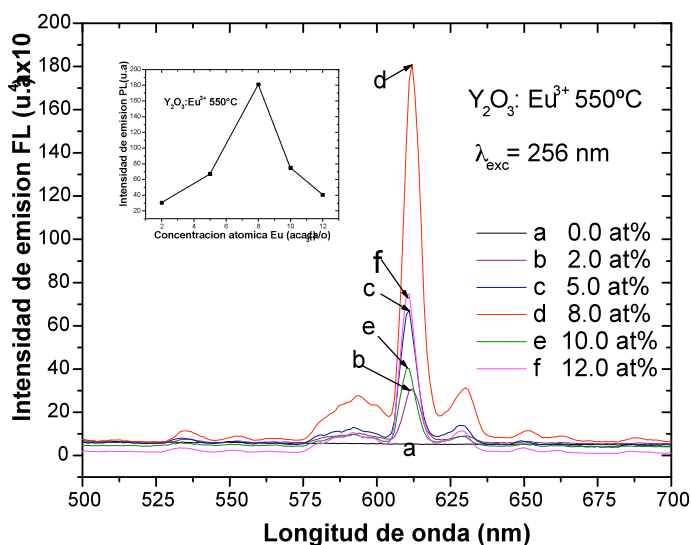


Figura 4.11 Intensidad fotoluminiscente en función de la longitud de onda variando la concentración del activador en las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ sintetizadas a una temperatura de 550 °C. La longitud de onda de excitación se fijó en 256nm.

4.2.1.4. Espectros de emisión FL variando la temperatura de síntesis.

En la sección anterior se mostraron resultados de los espectros del luminóforo $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ variando la concentración del ion activador y manteniendo constante la temperatura de síntesis en 550°C . En esta sección se muestran los espectros a diferentes temperaturas de síntesis. Entre estas, la de 550°C para confirmar si realmente es la temperatura óptima, es decir aquella a la cual se tenga una mayor emisión. La figura 4.12 ilustra la tendencia en intensidad de emisión de la banda localizada a 611nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) en función de la temperatura de síntesis.

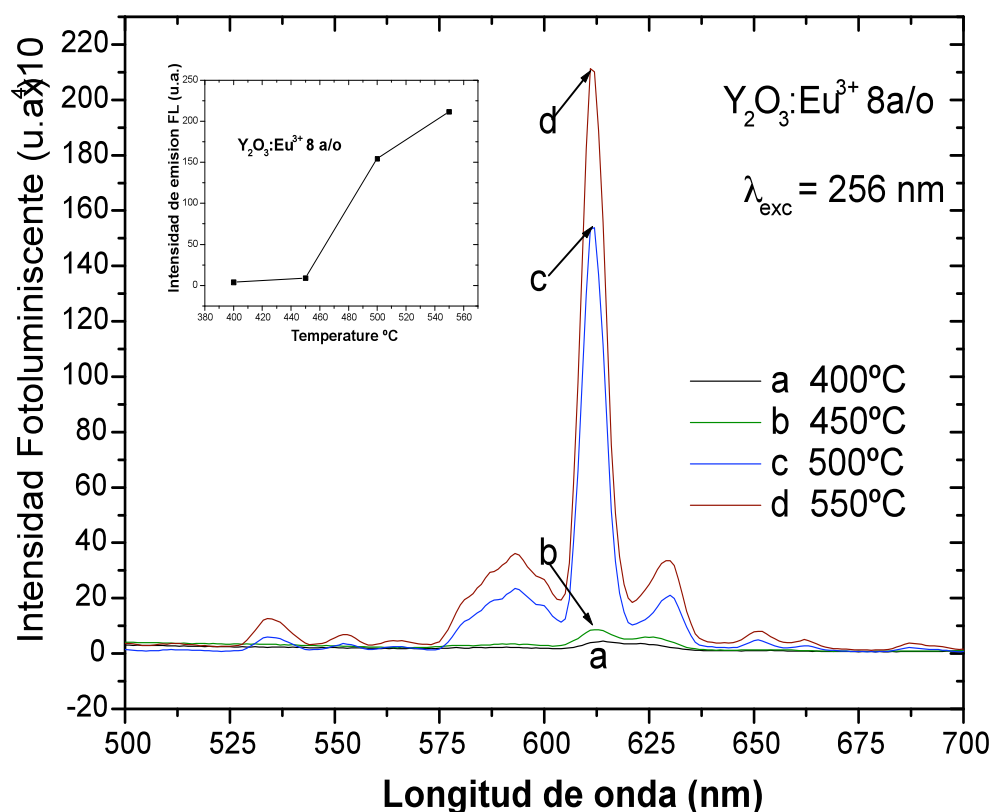


Figura 4.12. Intensidad fotoluminiscente en función de la longitud de onda cuando se varía la temperatura de síntesis del luminóforo de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (8 a/o). La longitud de onda de excitación se fijó en 256nm .

Como se observa en los espectros, la mayor intensidad de emisión fotoluminiscente corresponde a las temperaturas de 500°C y 550°C . Entre estas la de 550°C la más intensa. Esta máxima intensidad se debe probablemente a que al aumentar la temperatura de síntesis a 550°C se incrementa la cristalinidad de la red huésped de Y_2O_3 , tal como se observa en los resultados obtenidos por difracción de rayos X. Este efecto logra que los iones de europio Eu^{3+} presentes en

la red cristalina de Y_2O_3 tengan una mejor distribución alcanzando distancias menores a la distancia crítica y como consecuencia un aumento en la intensidad de emisión fotoluminiscente. Sin embargo, a las temperaturas de 400 y 450°C sucede lo contrario, ya que existe una disminución de la cristalinidad y por lo tanto no hay una buena distribución de los iones Eu^{3+} , otra explicación del porque hay una disminución de la emisión, es que existe una cierta cantidad de carbono como lo revelan los espectros de IR a estas temperaturas (400 y 450°C) ver figura 4.21 y este carbono podría actuar como un centro absorbente de la energía de excitación.

Con base en los resultados obtenidos de los espectros de fotoluminiscencia tanto a diferentes concentraciones como a diferentes temperaturas podemos decir que las condiciones óptimas de síntesis para que el luminóforo tenga la mayor intensidad luminiscente fueron: una concentración del 8% de europio en la solución precursora con respecto a los iones itrio y una temperatura de 550°C. Por lo que este luminóforo se eligió como el representativo de la serie de los luminóforos sintetizados.

4.2.2 Cátodoluminiscencia (CL)

Con el objeto de probar si estas películas luminóforas de $Y_2O_3: Eu^{3+}$ puedan funcionar como materiales luminiscentes para aplicaciones con rayos catódicos y poder ser utilizados en microscopios electrónicos, osciloscopios etc., se realiza la caracterización cátodoluminiscente. En este caso los luminóforos son excitados con un haz de electrones. Los voltajes de aceleración de los electrones incidentes que se aplicaron fueron en el rango 2kV hasta 10kV, ya que en un tubo de televisor se aplican 10 kV. Por otro lado, tomando como base los resultados obtenidos de fotoluminiscencia, donde se muestra que el luminóforo que presentó la mayor intensidad de emisión fue el que se sintetizó con un porcentaje de iones europio del 8 a/o en la solución precursora a la temperatura de 550 °C. Se muestran a continuación los espectros de cátodoluminiscencia que corresponden a las películas luminóforas que fueron sintetizadas bajo estas condiciones.

4.2.2.1 Espectros de emisión CL variando voltaje de aceleración

Primeramente se determinó el voltaje de aceleración en el cual, se obtuvo una máxima intensidad de emisión bajo las condiciones óptimas de concentración del ion activador y de temperatura. Como se puede observar en la figura 4.13, en esta serie de espectros de emisión de los

luminóforos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se distingue que la mayor intensidad de emisión corresponde al espectro obtenido con el mayor voltaje de aceleración del haz de electrones que fue de 10 kV. Asimismo, estos espectros muestran siete bandas características del ion Eu^{3+} . La explicación a este resultado es que, cuando el haz de electrones incidente penetra en la película luminófora de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ entregan su energía para producir varias excitaciones electrónicas entre las cuales, se encuentran la generación de pares de electrón-hueco que al recombinarse producen las emisiones catodoluminiscentes. Al incrementar el voltaje de aceleración a 10 kV el volumen de penetración de los electrones en el $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ es mayor y esto ocasiona un aumento en la cantidad de pares electrón-hueco lo que trae como consecuencia un mayor número de recombinaciones y por ende una mayor emisión de fotones visibles.

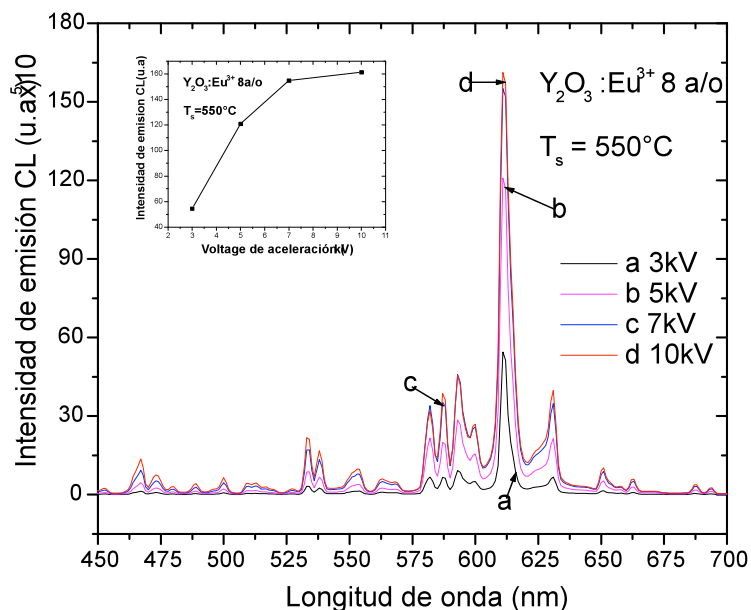


Figura 4.13. Intensidad catodoluminiscente en función de la longitud de onda cuando se varía el voltaje de aceleración de los electrones. Las películas contienen 8a/o de Eu^{+3} y fueron sintetizadas a 550°C .

4.2.2.2 Espectro de emisión catodoluminiscente.

La figura 4.14 muestra el espectro de emisión catodoluminiscente con las condiciones óptimas encontradas que son: 8 a/o del activador, temperatura de 550°C y el voltaje de aceleración de 10kV. Este se eligió para hacer el análisis de las emisiones debidas a sus transiciones radiativas. Ya que presenta las bandas con mayor intensidad y por lo tanto el luminóforo que emite una radiación roja-naranja más intensa.

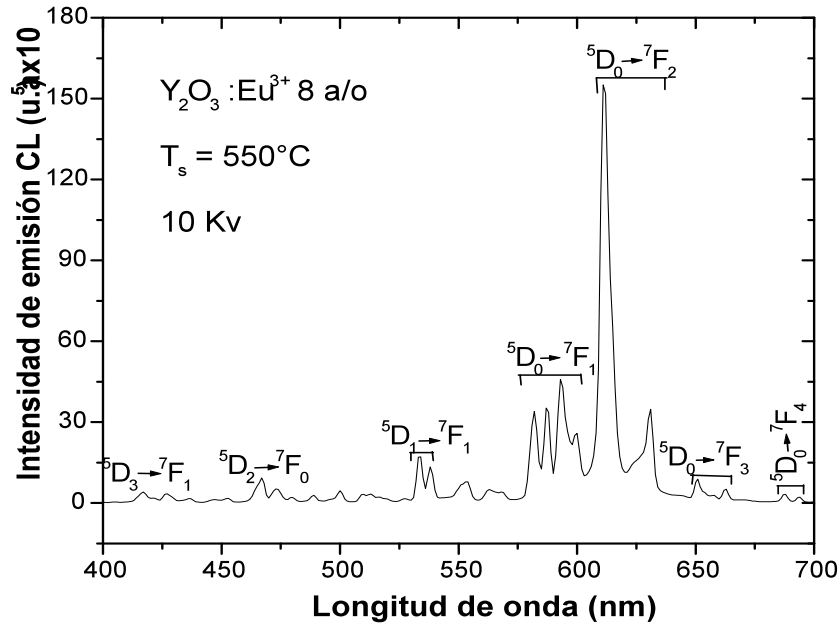


Figura 4.14. Espectro de emisión cátodoluminiscente obtenido para la película luminófora de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (8 a/o) sintetizada a 550°C . El voltaje de aceleración de los electrones fue de 10 kV.

Este espectro muestra las mismas cuatro bandas que se presentan en el espectro de fotoluminiscencia (Ver figura, 4.9). Pero además, muestra tres bandas más que corresponden al ion Eu^{3+} . Asimismo, estas siete bandas sufren desdoblamiento debido al campo cristalino, ya que este desdobra los niveles en varios subniveles dando al espectro una apariencia complicada [G. Blasse (1994)].

A continuación se muestra la tabla 4.2 con las longitudes de onda de emisión debidas a sus transiciones electrónicas correspondientes. Como se distingue en el espectro, la radiación más intensa emitida por el luminóforo de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sigue siendo a la longitud de onda de 611 nm la cual corresponde al color rojo-naranja y es debida a la transición electrónica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

De acuerdo con G. Blasse las transiciones electrónicas $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ son transiciones: dipolar magnética, dipolar magnética y dipolar eléctrica forzada respectivamente.

<i>Longitud de onda,(nm)</i>	<i>Transiciones electrónicas</i>
416	$^5D_3 \rightarrow ^7F_1$
466	$^5D_2 \rightarrow ^7F_0$
533	$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$
587	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
611	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
651	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$
687	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$

Tabla 4.2. Longitudes de onda emitidas y sus respectivas transiciones electrónicas observadas en el espectro cátodoluminiscente

4.2.2.3 Espectros de emisión CL variando la concentración del ion activador Eu^{3+}

La figura 4.15 ilustra el comportamiento de la intensidad de emisión cátodoluminiscente del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ en función de la longitud de onda para los luminóforos que fueron impurificados con diferentes concentraciones de iones Eu^{3+} . En el inserto de la figura 4.15 se observan mejor los resultados obtenidos, la máxima intensidad de emisión corresponde al luminóforo que fue impurificado con un 8 a/o de europio en la solución inicial. Este mismo resultado se obtuvo cuando se hicieron mediciones de fotoluminiscencia (ver figura 4.11). Al incrementar la concentración de los iones europio al 10 a/o y 12 a/o en la solución precursora la “extinción por concentración” es observada en la emisión cátodoluminiscente. Este fenómeno se lleva a cabo por la transferencia de la energía de excitación entre los iones Eu^{3+} debido a que al aumentar la concentración, la distancia es más corta entre estos iones. En consecuencia se disipa esta energía en un sumidero. Asimismo, es importante mencionar que la extinción de la emisión en la cátodoluminiscencia también puede ser originada por otros factores como son: 1) El calentamiento local provocado por la interacción de los electrones que inciden en el material luminiscente. 2) Por saturación de los centros excitados luminiscentes es decir, en algunos casos la mayoría de centros ya se encuentran en estado excitado, y por lo tanto, la cantidad de centros en estado basal es insuficiente para que puedan aceptar energía de los estados excitados. 3) Debido al efecto Auger, el cual produce la expulsión de electrones de los activadores en el estado excitado [L. Osawa. (1990)].

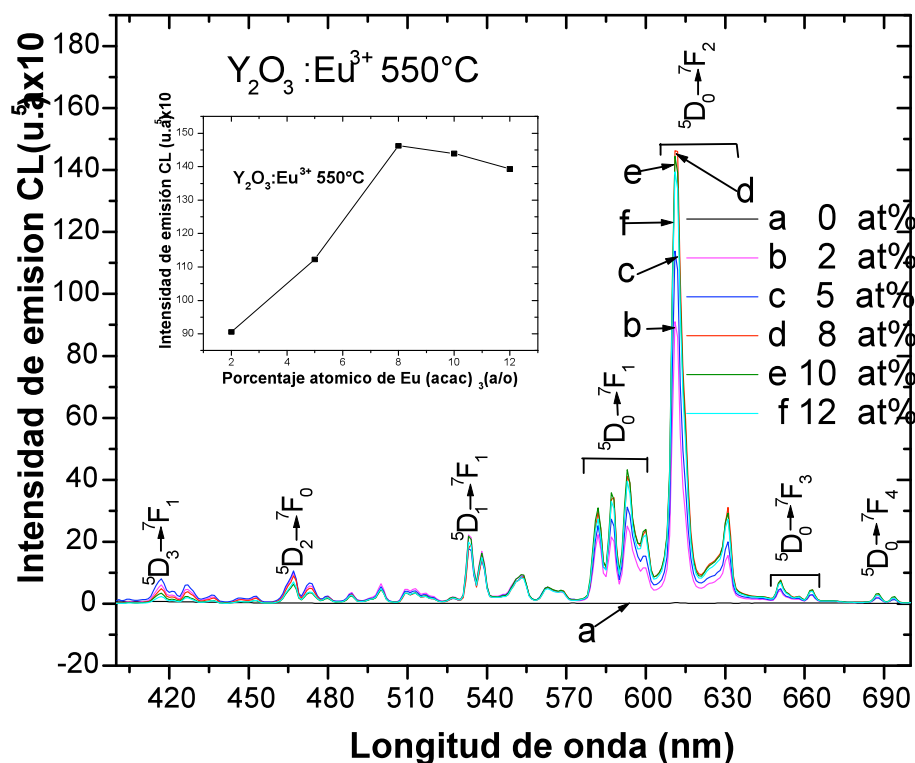


Figura 4.15. Espectros de intensidad cátodoluminiscente de las bandas de Eu^{3+} como función de la longitud de onda cuando se varía la concentración de la impureza en los luminóforos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sintetizados a 550 °C. El voltaje de aceleración de los electrones fue de 10 kV.

4.2.2.4 Espectros de emisión CL variando temperatura de síntesis.

En la figura 4.16 se muestran los espectros de emisión cátodoluminiscentes de las películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ a diferentes temperaturas de síntesis en función de la longitud de onda. En el espectro se observa que las temperaturas de 400 y 450 °C no propician en forma óptima la emisión. Sin embargo, cuando se incrementa la temperatura a 500 °C y 550 °C la emisión es intensa. Esto se aprecia más claramente en el inserto de la figura 4.16. Como se puede observar, este espectro es muy semejante al de fotoluminiscencia por lo que la explicación de este comportamiento es muy parecida. Esta luminiscencia intensa se debe al aumento de la cristalinidad del Y_2O_3 como lo revelan los difractogramas a las temperaturas de 500 y 550 °C (ver figura 4.19) y por lo tanto la influencia de la red huésped ayuda a que los iones activadores tengan mejores propiedades ópticas debido a una mejor distribución en la red cristalina lo que

favorece los mecanismos de recombinación radiativa. Por otro lado, se podría decir que el carbono está interfiriendo en la luminiscencia como un absorbente de la energía de excitación a las temperaturas de 400 y 450°C, pero cuando es incrementada a las temperaturas de 500 y 550°C, hay una disminución de carbono como lo sustentan los espectros de IR.

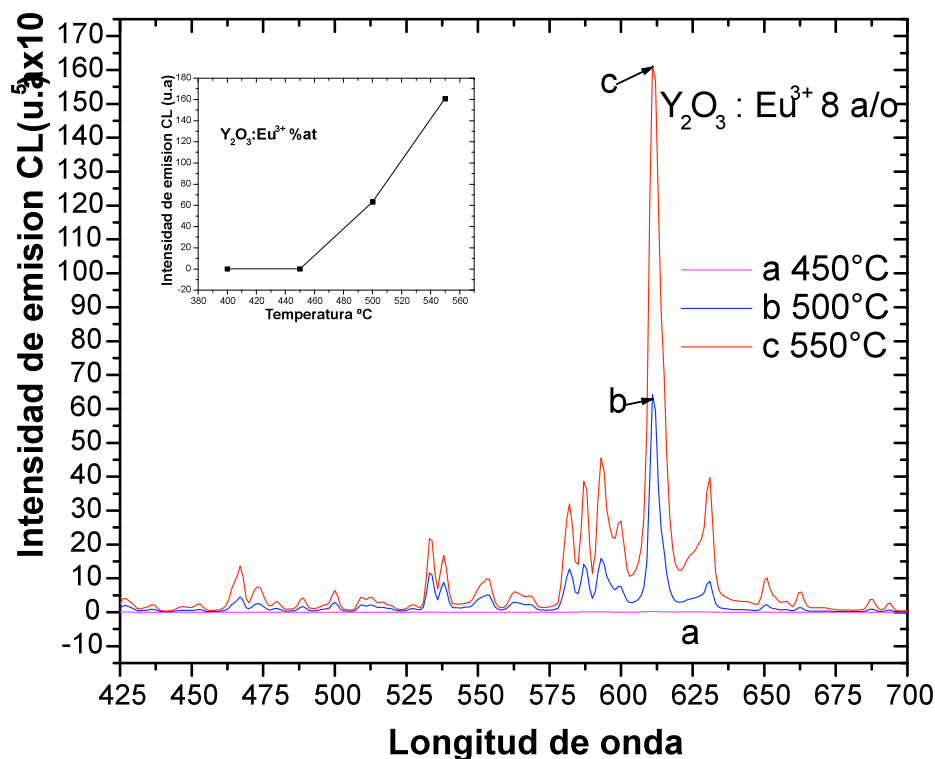


Figura 4.16 Espectros de intensidad cátodoluminiscente de las bandas de Eu^{3+} como función de la longitud de onda cuando se varía la temperatura de síntesis de los luminóforos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ los cuales contienen 8 a/o de Eu^{3+} . El voltaje de aceleración de los electrones fue de 10 kV.

4.2.3 Espesores de las películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

La mayoría de las veces, la intensidad de la emisión luminiscente depende del espesor de la película. Por contener una mayor cantidad de iones emisores (Eu^{3+}) distribuidos a distancias menores a la distancia crítica. Debido a lo anterior, se presentan los resultados de los espesores en los luminóforos obtenidos en el rango de temperaturas de 400 a 550°C.

Como se puede observar en la figura 4.17, el espesor promedio a las temperaturas de 400 y 450°C fue de aproximadamente 4400 Å y el espesor promedio a las temperaturas de 500 y 550°C fue de aproximadamente 5700 Å. Estos resultados concuerdan con las intensidades de emisión presentados en fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia al observar que a las temperaturas de 400 y 450°C las intensidades de emisión son menores comparadas con las temperaturas a 500 y 550°C. Por lo que, se podría decir, que se está confirmando lo que se escribió al principio. Esto puede resultar cierto, si estos resultados se acompañan con los resultados de DRX e IR ya que al observar los espectros a 500 y 550°C hay una mayor cristalinidad y mayor cantidad de enlaces Y-O.

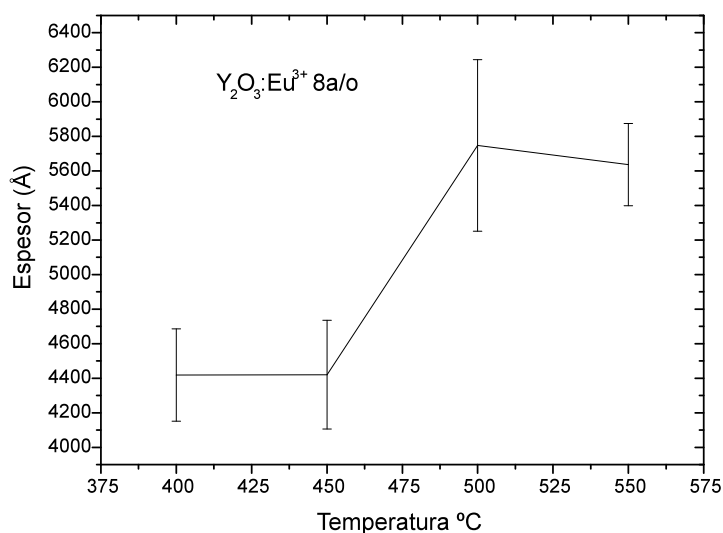


Figura 4.17 Espesores de los luminóforos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (8a/o) a 400, 450, 500 y 550°C

4.2.4 Composición elemental EDS

Debido a que un defecto estructural o una impureza son necesarios dentro de la red huésped para que puedan llevarse a cabo las transiciones electrónicas en sus niveles y pueda existir la luminiscencia, se hace un análisis de los resultados del porcentaje de la impureza de europio así como de los otros elementos que están presentes en el cristal huésped.

4.2.4.1 Resultados de EDS a diferentes concentraciones de la impureza

La tabla 4.3 muestra los resultados obtenidos por EDS para los luminóforos que fueron sintetizados a diferentes concentraciones de la impureza (Eu^{3+}) en la solución precursora, manteniendo constante la temperatura de síntesis en 550 °C.

Como se puede observar en la tabla, la película luminófora preparada con la concentración del 8% atómico de europio en la solución precursora, el 1.13 % atómico de la impureza de europio esta presente en la película y que gracias a este mínimo porcentaje atómico se tiene la máxima intensidad luminiscente como lo muestran los espectros de fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia. Asimismo, en la tabla se observa que el porcentaje atómico relativo de oxígeno sufre una ligera disminución mientras que el porcentaje atómico de itrio presenta un ligero aumento esta variación contribuye a que se tenga una razón oxígeno-itrio O/Y en un valor aproximado de 1.5 que es el ideal. Por lo tanto, se podría decir que a partir de los resultados obtenidos en este estudio se llega a la obtención aproximada de la relación estequiométrica del Y_2O_3 y este resultado es apoyado con los resultados obtenidos de IR y DRX en dilucidar la presencia y estructura de la red huésped de Y_2O_3 .

<i>Concentración de Eu (a/o)</i>	<i>% atómico</i>		
	<i>O</i>	<i>Y</i>	<i>Eu</i>
<i>0</i>	63.00	37.00	0
<i>2</i>	62.15	37.60	0.25
<i>5</i>	61.35	38.18	0.47
<i>8</i>	60.14	38.73	1.13
<i>10</i>	60.12	38.31	1.57
<i>12</i>	59.30	38.48	2.22

Tabla 4.3. Porcentajes atómicos relativos de oxígeno, itrio y europio en los luminóforos $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtenidos mediante EDS para diferentes concentraciones de europio en la solución precursora. La temperatura de síntesis se mantuvo constante en 550 °C.

4.2.4.2 Resultados de EDS a diferentes temperaturas de síntesis.

En la tabla 4.4 se muestran los porcentajes atómicos de oxígeno, itrio y europio obtenidos a las temperaturas de 400, 450, 500 y 550°C manteniendo la concentración del impurificante $[\text{Eu}(\text{acac})_3]$ en 8 % atómico en la solución precursora. Se observa que el contenido relativo de

oxígeno disminuye y que el contenido relativo de itrio aumenta, esta variación es obtenida cuando la temperatura se varía de 400 a 550°C.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>% atómico</i>		
	<i>O</i>	<i>Y</i>	<i>Eu</i>
400	62.59	35.03	2.38
450	62.15	35.90	1.95
500	61.23	37.10	1.67
550	60.14	38.73	1.13

Tabla 4.4. Porcentajes atómicos relativos de oxígeno, itrio y europio en los luminóforos $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtenidos mediante EDS a diferentes temperaturas de síntesis. La concentración del Eu fue del 8a/o.

Provocando que a la temperatura de 550°C se tenga la relación estequiométrica ideal, que es de 1.5, como se observa en la Fig. 4.18. Indicando que se logró sintetizar la red huésped de Y_2O_3 , obviamente este resultado es sustentado con los resultados de IR y DRX.

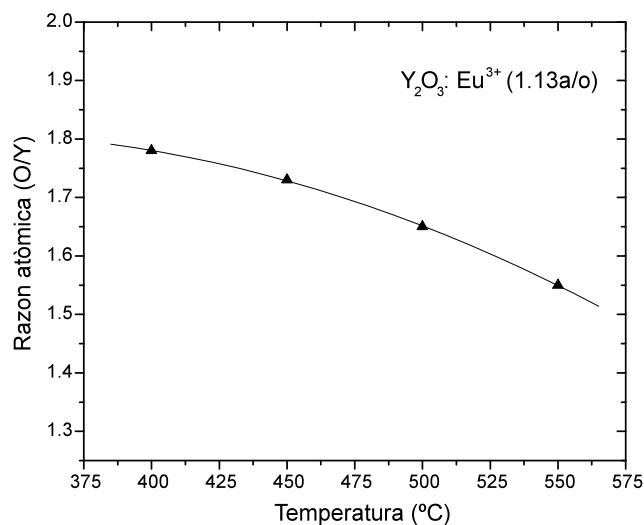


Figura 4.18 Razón atómica relativa de oxígeno a itrio en las películas luminóforas de $Y_2O_3: Eu^{3+} (1.13a/o)$ en función de la temperatura.

Sin embargo, para el porcentaje de europio se observa una disminución, esto muy probablemente se deba a que, como se está utilizando el acetilacetonato de europio como impurificante. La espectrometría de masas (EM) y la termogravimetría TGA de este complejo metálico revelan que

el fragmento $\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ es volatilizado en el rango de temperatura de 390-480°C. (resultados no mostrados en este trabajo). Por lo que, cierta cantidad de este fragmento no es depositada, es decir a las temperaturas de 500 y 550°C existe una ligera pérdida de europio en el fragmento $\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ que fue volatilizado. Esta explicación se realizó por comparación con el $\text{Y}(\text{acac})_3$ y el $\text{Mg}(\text{acac})_2$. Debido a que estos acetilacetatos metálicos pertenecen a la familia de los complejos metal orgánicos y sus mecanismos de fragmentación en la descomposición por EM y TGA son muy semejantes [G. Alarcón (2008)], [O. Stryckmans (1996)].

4.2.5. Estructura cristalina DRX

Una vez, que ya se conocieron las variables óptimas de la síntesis de las películas luminóforas como son: temperatura, porcentaje de la impureza, espesores en las cuales se tiene una máxima intensidad de fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia. Es necesario conocer la estructura de red huésped, dado que su influencia es de gran importancia para que la impureza pueda llevar a cabo las transiciones electrónicas tanto de absorción como de emisión. Por lo que, se hicieron experimentos variando la temperatura de síntesis para determinar el comportamiento de esta estructura.

4.2.5.1. Resultados de DRX a diferentes temperaturas de síntesis.

La figura 4.19 muestra los resultados obtenidos de los luminóforos de $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ (1.13 a/o) sintetizados a la temperatura comprendida entre 400 °C y 550 °C. Se puede observar que el material huésped sintetizado a la temperatura de 400 °C puede ser considerado como no cristalino debido a la ausencia de picos de difracción. Sin embargo, a la temperatura igual o superior a 450 °C el material huésped muestra la presencia de picos correspondientes a diferentes reflexiones y estos presentan una mayor intensidad a mayor temperatura, con lo cual se puede afirmar que la cristalinidad de la red huésped depende de la temperatura de síntesis. Las reflexiones intensas localizadas en $2\theta = 20.37^\circ, 29.13^\circ, 43.34^\circ, 48.41^\circ, 57.49^\circ, 64.59^\circ, 70.84^\circ$ y 72.26° corresponden a los picos de difracción (211), (222), (134), (440), (622), (721), (800) y (811) respectivamente.

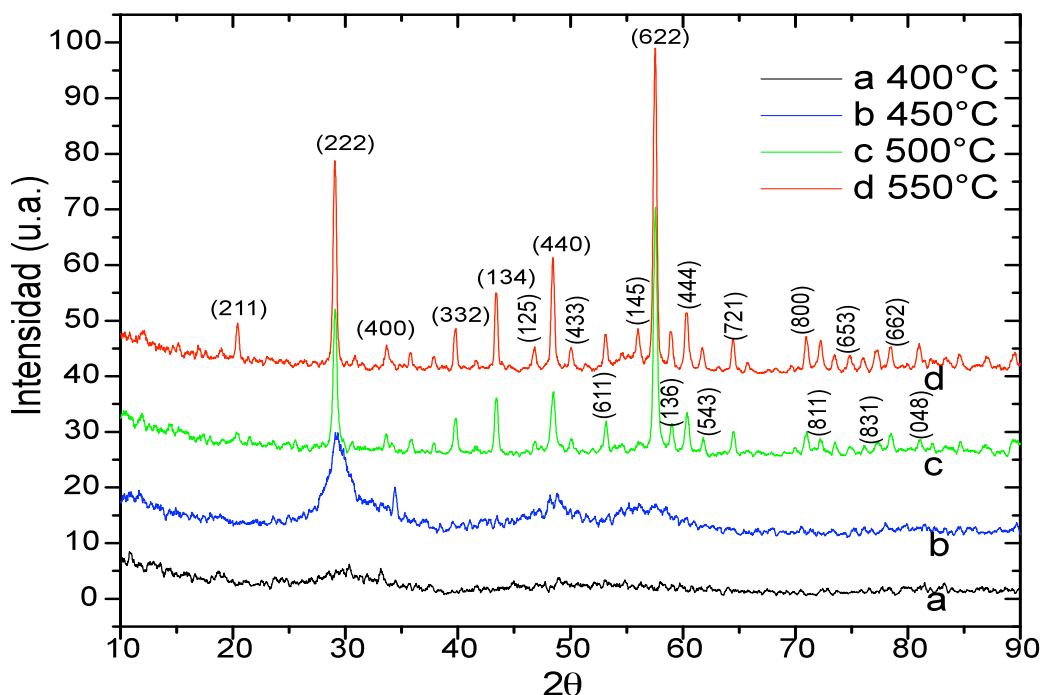


Figura 4.19. Difractogramas de los luminóforos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (8 a/o) a diferentes temperaturas de síntesis.

Estos picos al compararlos con la tarjeta JCPDS No 43-1036 (ver apéndice) corresponden a la fase cubica del Y_2O_3 , (con parámetro de red de 10.604 Å). Asimismo, estos cristales presentan una orientación preferencial en la dirección (622) con el incremento de temperatura. Como se observa en los difractogramas a las temperaturas de 500 y 550°C. Además, estos picos sufren una disminución en su amplitud conforme se incrementa la temperatura, esto sugiere un aumento en el tamaño de los cristales presentes en la película. Para verificar esta afirmación se procedió a determinar el tamaño de grano a partir del ancho del pico (222) y utilizando la formula de Scherrer $t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$ donde t es el tamaño de grano, λ es la longitud de onda (1.5406 Å) correspondiente a la linea K_α del Cu, B es el ancho del pico a la mitad del máximo y θ_B es el ángulo en el cual se lleva a cabo la difracción. [B.D. Cullity (2001)]. Se obtuvieron los resultados de 6.0nm, 22.0nm y 26.0nm para los luminóforos sintetizados a las temperaturas de 450°C, 500°C y 550°C respectivamente. Con lo cual es comprobada dicha afirmación. Ver figura 4.20.

Además, esta cristalinidad que ha sido mejorada y acompañada de un mayor tamaño de grano a las temperaturas de 500 y 550°C, favorece grandemente a que se tenga una mayor intensidad luminiscente como lo demuestran los resultados de fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia.

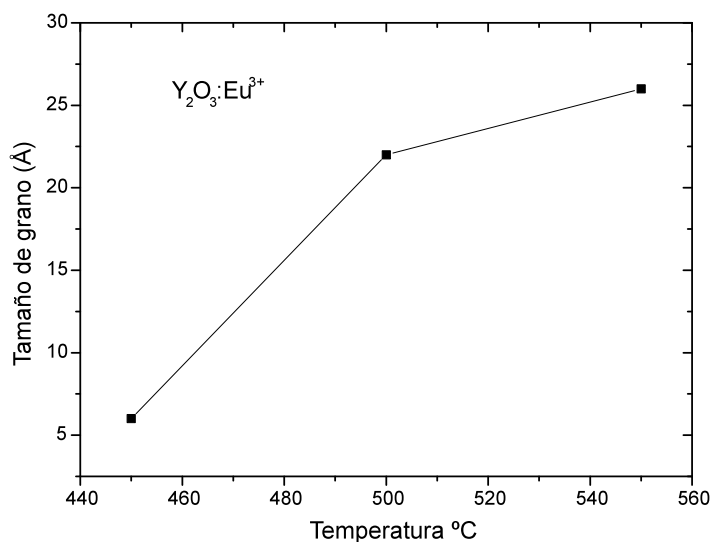


Figura 4.20 Comportamiento del tamaño del grano en función de la temperatura

4.2.6 Espectroscopia IR

Para efectos de la elucidación de la estructura de algún material, en el caso específico de una capa delgada, además de la utilización de la técnica de DRX, es necesario apoyarse de los resultados de la espectroscopía IR, donde se muestran las bandas de absorción o transmisión correspondientes a los diferentes modos vibracionales de las moléculas que conforman a las películas. Los anchos de las bandas, su posición e intensidad son fuertemente influenciados por el carácter del enlace, estequiometría, densidad y porosidad de las películas. En este caso, se trata de valorar la estructura de la película luminófora de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

4.2.6.1. Resultados de IR a diferentes temperaturas de síntesis.

La Figura 4.21 muestra los espectros de infrarrojo (IR), llevados a cabo en las películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1.13 a/o) sintetizadas en el rango de temperatura de 400°C a 550 °C. Cuando las películas se sintetizan a 400 °C se puede apreciar una banda amplia, centrada aproximadamente en 355 cm^{-1} . Conforme la temperatura de depósito se incrementa, desde 500 hasta 550 °C, en el espectro de IR se definen tres bandas en aproximadamente 300 cm^{-1} , 335 cm^{-1} y 377 cm^{-1} , las cuales están asociadas con los modos de estiramiento del Y-O-Y confirmando una fase con buena estequiometría del óxido de itrio. Esto es corroborado con los resultados de DRX, donde se observa que a la temperatura de 500 y 550°C ya está bien definida la estructura

cristalina cubica del Y_2O_3 . Adicionalmente, para estas temperaturas de depósito, se muestra una banda en aproximadamente 462 cm^{-1} , correspondiente muy probablemente al óxido de silicio nativo (SiO_2), del sustrato. Otra banda en aproximadamente 554 cm^{-1} es claramente visible a temperaturas de depósito de 500 y 550 °C, la cual es atribuida también al Y_2O_3 , a una vibración Y-O. En los espectros a las temperaturas de 400 y 450 °C también es mostrado un pico a 842 cm^{-1} y es atribuido a la vibración $\pi(\text{CH})$ del reactivo precursor acetilacetato de itrio [$\text{Y}(\text{acac})_3$]. Esta banda desaparece a temperaturas mayores a 500°C. A continuación se presenta una banda alrededor de 1100 cm^{-1} , correspondiente también, muy probablemente al SiO_2 nativo sobre el sustrato. La región alrededor de los 1500 cm^{-1} es muy probable que sea debida a especies carbonadas, atribuidas a la vibración por deformación (δ) C-H y a la vibración por estiramiento del doble enlace $\nu(\text{C}=\text{C})$ acompañado del carbonilo $\nu(\text{C}=\text{O})$ respectivamente [K. Nakamoto 1986], [H. Guo, 2004]. Estas bandas son características del precursor [$\text{Y}(\text{acac})_3$] debido a su incompleta descomposición [G. Alarcón (2008)]. Se observa que estas bandas son reducidas sustancialmente al incrementar la temperatura, como es mostrado en los espectros a las temperaturas de 500 y 550°C. Lo que indica que hubo una gran eliminación de materia orgánica, probablemente en forma de CO_2 . La presencia de residuos orgánicos en las películas ha sido reportado también en otros trabajos utilizando la técnica de rocío pirolítico [M. Aguilar (1998), (2004)], y la técnica de sol-gel [H. Guo, (2004)]. Los picos ubicados en aproximadamente $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ son debidos a enlaces C-H en la película. Finalmente, la banda ubicada en aproximadamente $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ puede resultar de moléculas de H_2O adsorbidas en la película y especies enlazadas con H u OH en la superficie, [Y. Repelin (1995), S.A. Barve (2011), H. Guo, (2002), A.de J Morales, (2009), G. Alarcón (2008)].

Por otro lado, los resultados aquí presentados de las películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1.13a/o) a las temperaturas de 400 y 450°C son de gran importancia porque están mostrando la presencia de grupos enol y carbonilo, que finalmente son materia orgánica y que provienen del reactivo precursor [G. Alarcón 2008]. Además se puede apreciar claramente que a estas temperaturas de 400 y 450°C la intensidad luminiscente es menor comparada con la gran intensidad luminiscente a las temperaturas de 500 y 550°C. A estas temperaturas mayores los residuos de materia orgánica han sido reducidos, (ver figura 4.21).

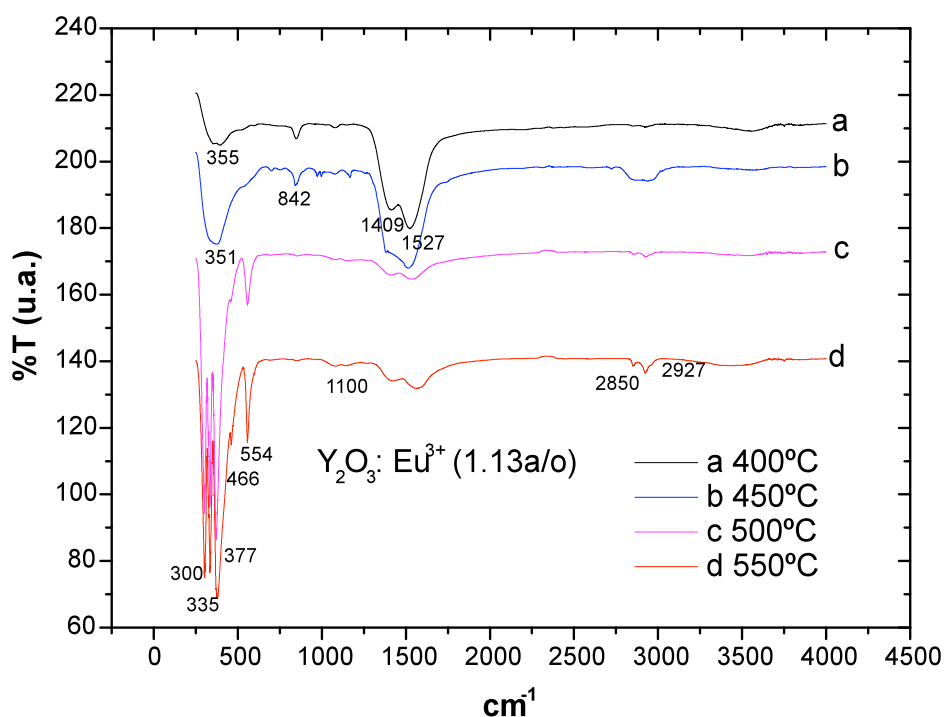


Figura 4.21 Espectros de Infrarrojo de las películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3+}$ (1.13a/o) depositadas en el rango de 400 a 550°C.

4.2.7. Espectroscopía de transmisión en la región UV-Visible

Con el objetivo de determinar la transparencia de estas películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3+}$ para su aplicación como películas electroluminiscentes, se obtuvo el espectro de transmisión en la región UV-Visible del espectro electromagnético. Este es mostrado en la figura 4.22. Esta película fue obtenida a una concentración del 1.13 o/a de europio y a la temperatura de 550°C. Como se puede observar en el espectro el valor de la transmitancia es alto, mayor al 80 % para longitudes de onda en la región visible del espectro, lo cual está dentro de los valores requeridos para las aplicaciones en dispositivos de electroluminiscentes [Y. A. Ono. 1993]

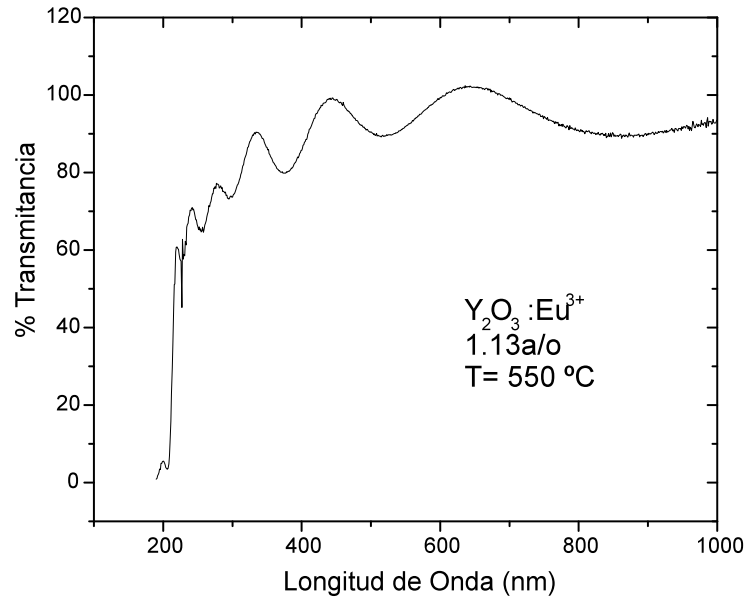


Figura 4.22 Espectro de transmisión en la región UV-Visible de la película luminófora de $\text{Y}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3+}$ 1.13 a/o sintetizada a 550°C

4.2.8 Morfología superficial MFA

Una vez conocida la estructura de la red huésped, el porcentaje atómico de la impureza y el porcentaje de transmitancia, es necesario conocer la morfología de la superficie de estas películas luminóforas para su aplicación, ya que es sabido que las películas entre más baja rugosidad presenten y más uniformes estén, podrán ser utilizadas en la electroluminiscencia para la industria de los despliegues planos y en las tecnologías de telecomunicación óptica [O. Pons y Moll (2000)].

4.2.8.1 Morfología superficial MFA a diferentes temperaturas de síntesis

Las Figuras 4.23 a 4.26 muestran las imágenes obtenidas por microscopía de fuerza atómica de la superficie de las películas luminóforas sintetizadas a las temperaturas de 400 a 550°C con intervalos de 50°C . Estas fueron impurificadas con un 1.13a/o de europio. Las imágenes muestran un área superficial de $4\ \mu^2$. Todas las películas en general muestran aparentemente una morfología granular. La película obtenida a la temperatura de 400°C presenta una superficie con muy baja rugosidad de $9.54\ \text{\AA}$ por lo que es plana. Aquella depositada a la temperatura de 450°C resulta también ser de baja rugosidad $18.9\ \text{\AA}$. A estas temperaturas (400 y 450°C) la baja

rugosidad podría deberse a la baja cristalinidad de las películas. Por otro lado, aquellas que se sintetizaron a las temperaturas de 500°C y 550 °C presentan un ligero incremento en la rugosidad de 25.9 Å y 24.1Å respectivamente, (ver figura 4.27). Este incremento en la rugosidad podría deberse al aumento de la fase cristalina de las películas como se observa muy notoriamente en los difractogramas de rayos X (Fig. 4.21). Además este incremento en la rugosidad y el aumento de la cristalinidad a las temperaturas de 500 y 550 °C contribuyen a una mayor emisión de fotones con longitud de onda de 611nm como se puede observar en los resultados de foto y catodolumiscencia (Figuras 4.9 y 4.14) [R.K. Singh, 2002]

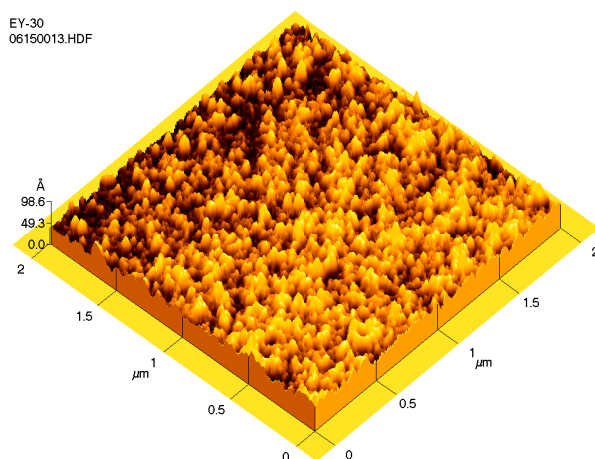
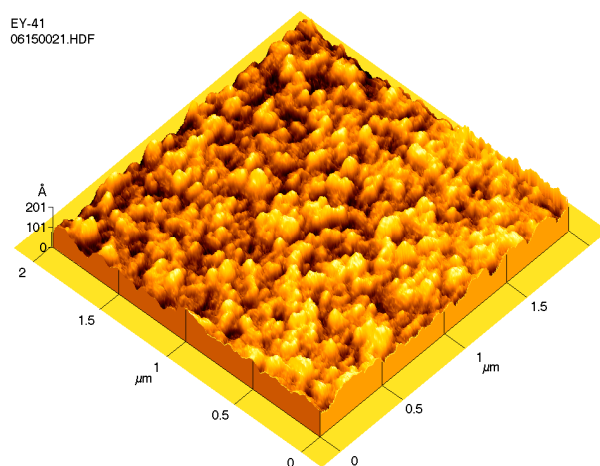
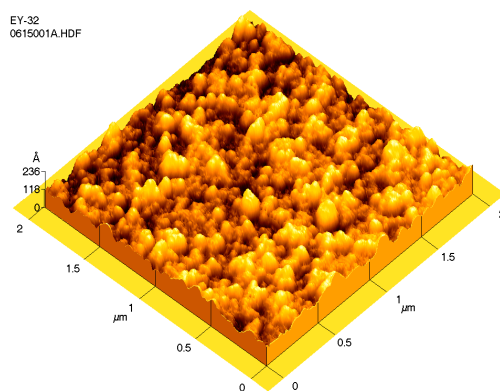


Figura 4.23 Morfología superficial de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ impurificada con el 1.13 a/o de Eu^{3+} a 400°C con rugosidad de 9.54 Å.



Figuras 4.24 Morfología superficial de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ impurificada con el 1.13 a/o de Eu^{3+} a 450°C con rugosidad de 18.9 Å.



Figuras 4.25 Morfología superficial de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ impurificada con el 1.13 a/o de Eu^{3+} a 500°C con rugosidad de $25.9 \text{ \AA}$.

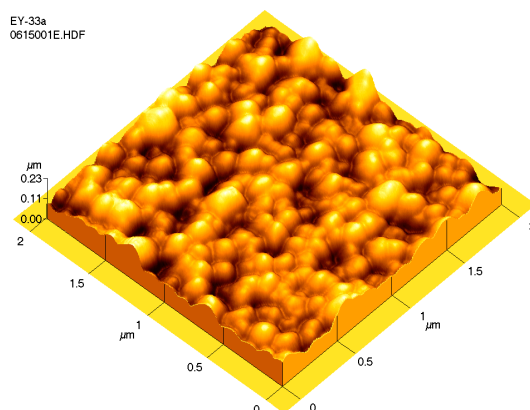


Figura 4.26 Morfología superficial de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ impurificada con el 1.13 a/o de Eu^{3+} a 550°C con rugosidad de $24.1 \text{ \AA}$.

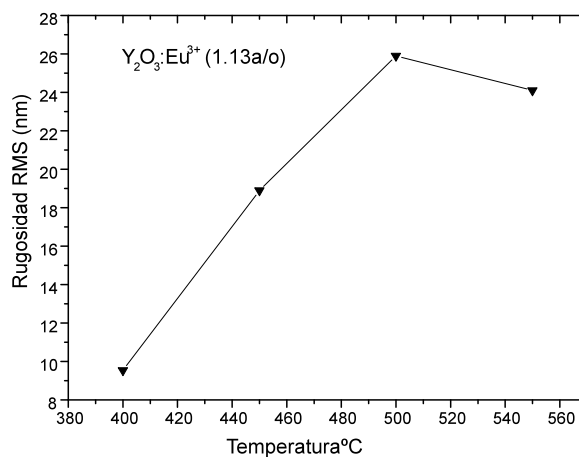


Figura 4.27 Comportamiento de la rugosidad (RMS) en función de la temperatura de las películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1.13a/o)

4.3 PELÍCULAS LUMINOFORAS DE $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{+3}$

4.3.1 FOTOLUMINISCENCIA

4.3.1.1 Espectro de excitación.

Una vez sintetizadas las películas, se procedió al estudio de sus propiedades luminiscentes que es el objetivo de este trabajo. Primeramente se obtuvo el espectro de emisión para conocer la longitud de onda de emisión (λ_{em}) que fue de 547nm. Esta longitud de onda se fijó en el espectrofluorímetro y se hizo un barrido espectral encontrándose el espectro de excitación. Con el cual, se determinó que la longitud de onda en 308nm (λ_{exc}) excita en forma óptima a las películas luminóforas para que tengan una máxima emisión.

Para la obtención del espectro de excitación $\Rightarrow$ La λ_{exc} es variable y la λ_{em} es constante. El espectro excitación obtenido se muestra en la figura 4.28

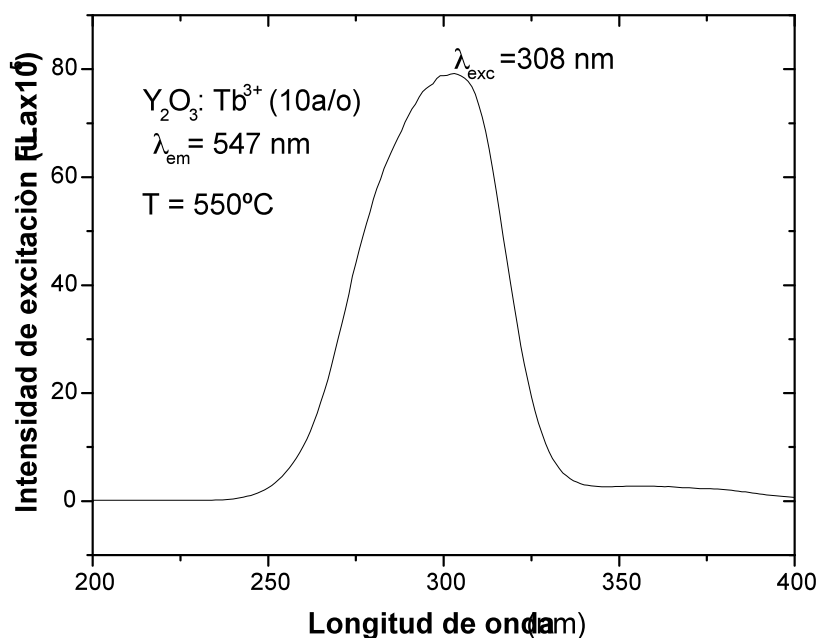


Figura 4.28. Espectro de excitación obtenido para la película luminófora de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ (10 a/o) sintetizada a 550°C . La longitud de onda de emisión se fijó en 547 nm.

El espectro de la figura 4.28, muestra la banda de absorción de la energía de excitación en el intervalo de longitudes de onda de 245nm a 340 nm. Esta banda es atribuida a la transición por transferencia de carga (TTC) en el enlace metal-ligando ($\text{Tb}^{3+}-\text{O}^{2-}$) del orbital $2p$ del oxígeno al

orbital $4f$ del terbio y además a la transición interconfiguracional permitida $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ ya que el Tb^{3+} pertenece al grupo de los iones trivalentes con tendencia a formar iones tetravalentes, por lo tanto el Tb^{3+} ($4f^8$) tiende a formar al Tb^{4+} ($4f^7$) como es observado en la configuración electrónica de la transición al orbital $5d^1$. [J.Y: Choe, (2001), G. Blasse. (1994), B. Lei, (2004)]. Esta banda frecuentemente se localiza a altas energías (308nm) de la región visible para hacer efectiva la excitación.

4.3.1.2 Espectro de emisión

Para obtener el espectro de emisión $\Rightarrow$ La λ_{exc} es constante y la λ_{em} es variable. Por lo tanto, se fijó la longitud de onda de excitación en 308 nm y se hizo un barrido en la zona espectral comprendida entre 400 a 700nm. La figura 4.29 muestra el espectro de emisión obtenido de la película de $Y_2O_3: Tb^{3+}$ (10 a/o) sintetizada a la temperatura de 550 °C.

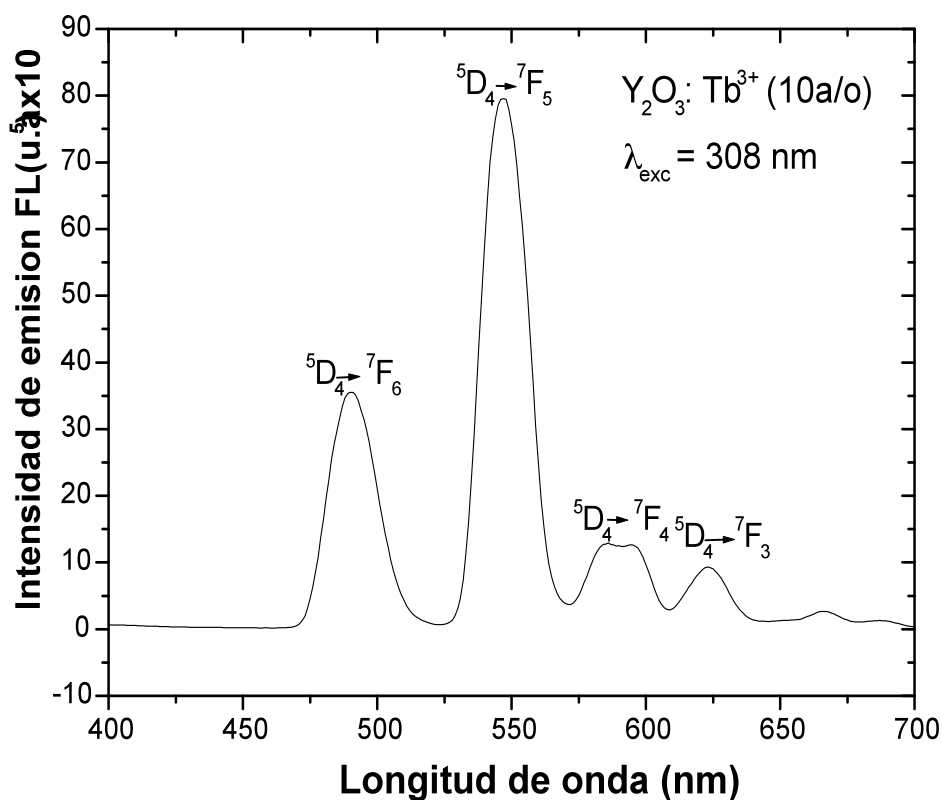


Figura 4.29. Espectro de emisión fotoluminiscente obtenido para la película de $Y_2O_3: Tb^{3+}$ (10a/o) sintetizada a 550 °C. La longitud de onda de excitación se fijó en 308 nm.

La asignación de las transiciones electrónicas correspondientes a cada banda, presente en el espectro de la figura 4.29. Se realizó de acuerdo con el diagrama de niveles de energía de Dieke. Por lo tanto, las cuatro bandas que se distinguen en el espectro están asociadas a las siguientes transiciones electrónicas ver tabla 4.5. Además se observa que la banda de emisión de la radiación más intensa se ubica a la longitud de onda de 547nm que corresponde al color verde como es observado en la figura 4.30.

<i>Longitud de onda, (nm)</i>	<i>Transición electrónica</i>
489	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$
547	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
586	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$
623	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$

Tabla 4.5. Transiciones electrónicas observadas en el espectro fotoluminiscente

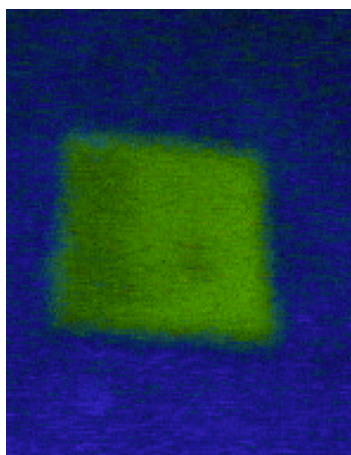


Figura 4.30. Fotografía de la película luminófora de $Y_2O_3: Tb^{3+}$ (10 a/o) sintetizado a 550 °C, que emite fotones con longitud de onda de 547nm principalmente y corresponde al color verde.

Por otro lado, tiene gran importancia mencionar que la intensidad de estas transiciones y el que sean permitidas o prohibidas dependen de la red huésped. Así la simetría del entorno del ion Tb^{3+} tiene un efecto pronunciado sobre la intensidad de sus transiciones entre los diferentes niveles

desdoblados por el interacción spin-orbita (J) y pueden ser explicados en términos de la teoría Judd Ofelt. [B. R. Judd, 1962, G.S. Ofelt, 1962] En este sentido, las transiciones dipolares magnéticas son permitidas y el campo cristalino tiene un efecto pequeño sobre la intensidad de estas transiciones. Pero las transiciones de dipolo eléctrico son prohibidas. De acuerdo con la teoría de Judd Ofelt estas transiciones prohibidas pueden ser permitidas gracias a las componentes desiguales del campo cristalino que mezclan una pequeña cantidad de funciones de onda de paridad opuesta como son los 5 *d* dentro de las funciones de onda 4 *f*. Así, la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ es una transición permitida de tipo dipolo eléctrico forzado. Por lo tanto, la red cristalina tiene una gran influencia sobre esta transición. Las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ donde $J = 3, 4, 5$ son transiciones dipolares magnéticas permitidas debido a que cumplen con la regla de selección del $\Delta J = 0, \pm 1$. Por lo que, la red huésped tiene una influencia débil sobre estas tres últimas transiciones. [S. Ray 2007, K. Wang, 2006, K. Annapurna 2003].

Por lo general, la relación de las intensidades dipolar eléctrica y dipolar magnética de las transiciones permitidas, es empleada como una medida de la simetría local del ambiente alrededor de los iones trivalentes con configuración 4*f*. La gran intensidad de la transición dipolar eléctrica es más de naturaleza asimétrica [H. Ibégazène 1995, E. Huheey 1993, K. Annapurna 2003].

En este estudio la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, de naturaleza dipolar eléctrica, es más intensa que la transición dipolar magnética $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, esto refleja de la naturaleza asimétrica de la red huésped es decir de los dos sitios cristalográficos que ocupan los iones terbio en la red cristalina.

4.3.1.3 Espectros de emisión FL variando la concentración del Tb³⁺

Se sabe que es necesaria la presencia de una impureza en la red huésped para que se pueda llevar a cabo la luminiscencia, pero también es importante determinar el porcentaje de esta impureza para una máxima intensidad de emisión. Por lo que, en esta sección se muestran los resultados de la intensidad luminiscente variando el porcentaje de la impureza. En la figura 4.31 se ilustra el comportamiento de las intensidades de emisión fotoluminiscente, de las películas luminóforas de Y₂O₃: Tb³⁺ en función de la longitud de onda, cuando se varía la concentración de la impureza en la solución precursora. Se distingue que la mayor intensidad de emisión se obtiene para la película luminófora obtenida a partir de una solución que contiene 10 a/o de Tb³⁺, mientras que a concentraciones mayores de 10 a/o, se observa una disminución de la intensidad

fotoluminiscente. Este fenómeno es conocido con el nombre de “*Inhibición por concentración*”. Es decir, hubo una disminución en la emisión luminiscente cuando se incremento la concentración de iones Tb^{3+} al 15 a/o en la solución precursora. A inhibición por concentración sucede al disminuir la distancia promedio entre los iones Tb^{3+} , favoreciendo la transferencia de energía de excitación entre ellos. Esta migración o transferencia de energía se pierde, por lo que no contribuye con la emisión de fotones (transiciones radiativas) sino con la emisión de fonones (vibraciones de la red cristalina) [H. Ibégazéne 1995]. Tomando como base los resultados de los espectros de la figura 4.31, se puede concluir que el porcentaje de la concentración de iones Tb^{3+} donde se obtuvo la máxima intensidad fotoluminiscente, fue del 10% atómico con respecto a los iones de itrio en la solución precursora a la temperatura de 550°C. Este resultado se puede apreciar más claramente en el inserto de la figura 4.31.

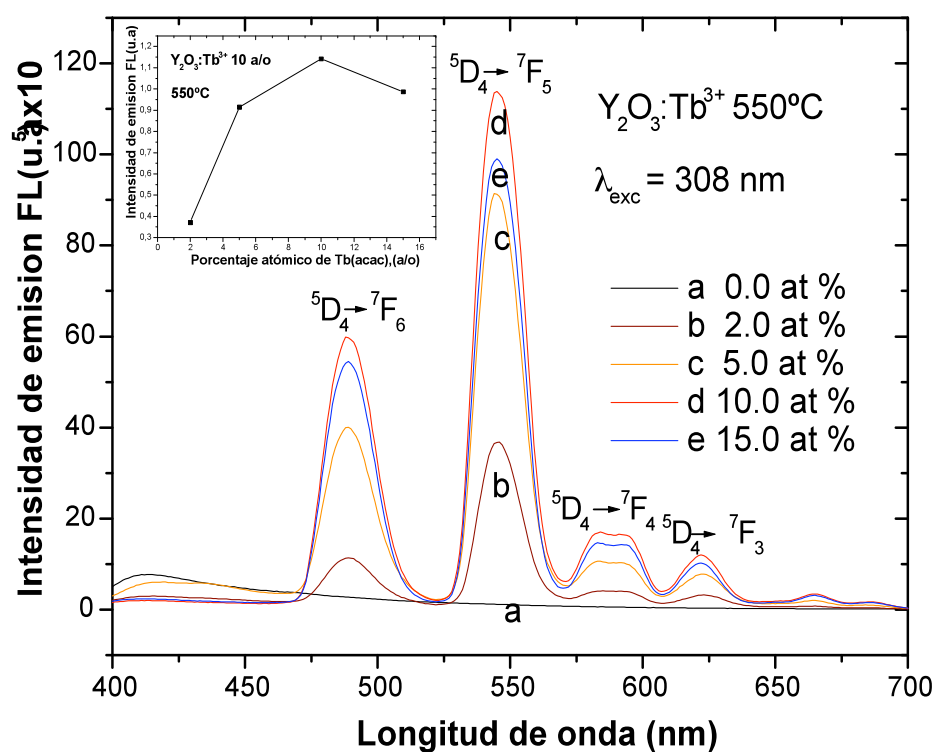


Figura 4.31. Espectros de intensidad fotoluminiscente de las películas de $Y_2O_3:Tb^{3+}$ como función de la longitud de onda cuando se varia la concentración de la impureza a 550 °C. La longitud de onda de excitación se fijo en 308 nm.

4.3.1.4 Espectros de emisión FL a diferentes temperaturas de síntesis

Con la finalidad de confirmar que la temperatura de 550°C fue donde se obtuvo una máxima intensidad fotoluminiscente, se presentan los resultados de la intensidad de emisión de fotoluminiscencia, en función de la longitud de onda cuando se varía la temperatura de síntesis en el rango de 400 a 550°C.

En la figura 4.32 se observa a las temperaturas de 400 y 450°C una débil fotoluminiscencia. Pero la emisión fotoluminiscente se incrementa a la temperatura de 500°C y la máxima intensidad de emisión corresponde a la película sintetizada a 550 °C como se observa más claramente en el inserto de la figura 4.32.

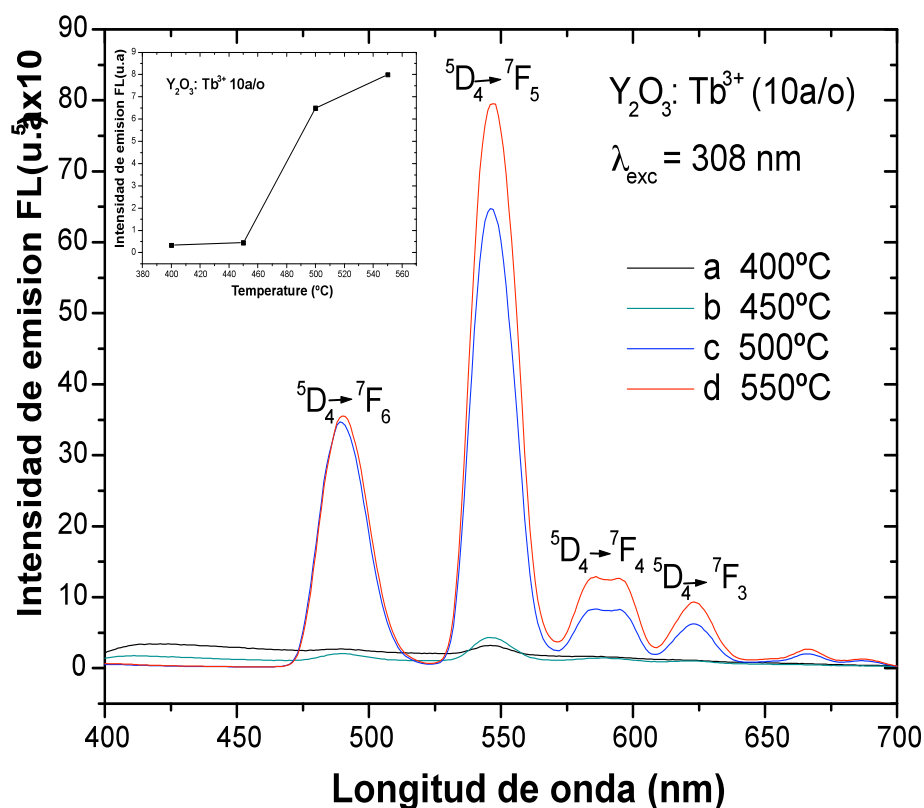


Figura 4.32. Comportamiento de la intensidad fotoluminiscente en función de la longitud de onda a diferentes temperaturas de síntesis de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ (10 a/o). La longitud de onda de excitación se fijó en 308 nm.

Este resultado muy probablemente se debe a que al aumentar la temperatura de síntesis, se incrementa la cristalinidad de la red huésped, tal como lo muestran los resultados obtenidos por difracción de rayos X. Esta mejoría en la cristalinidad provoca que los iones terbio tengan una mejor distribución en la red cristalina y como consecuencia se tenga un aumento en la intensidad de emisión. Por lo anterior, se puede decir que la máxima intensidad de emisión se obtuvo a la temperatura de 550°C.

4.3.2 Cátodoluminiscencia

Con el objetivo de probar si estas películas luminóforas puedan funcionar como películas cátodolumiscentes se realizaron mediciones de catodoluminiscencia en la cual las películas fueron sometidas a la acción de un haz de electrones. Los voltajes de aceleración de los electrones que se aplicaron fueron en el rango de 2kV a 10kV. Para encontrar el voltaje optimo en el cual se obtenga una máxima emisión Por otro lado, tomando como base los resultados de fotoluminiscencia de las películas luminóforas que presentaron una alta emisión fueron las obtenidas con un porcentaje de terbio del 10 a/o en la solución precursora a la temperatura de 550°C, por lo que se utilizaron estas películas para realizar tales mediciones.

4.3.2.1 Espectros de emisión CL variando voltaje de aceleración.

El comportamiento de la intensidad cátodoluminiscente como función de la longitud de onda medida bajo la excitación de un voltaje de aceleración es presentado en la figura 4.33.

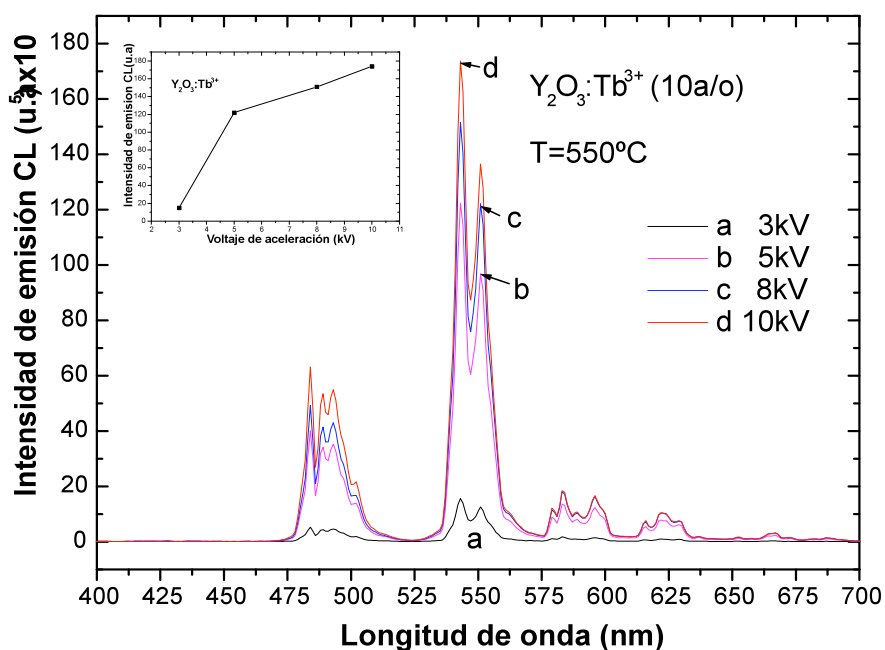


Figura 4.33. Intensidad cátodoluminiscente de la banda centrada en 543 nm cuando se varía el voltaje de aceleración de los electrones. Las películas contienen 10a/o de Tb^{+3} y fueron depositadas a una temperatura de sustrato de 550 °C.

En el espectro se distingue que la mayor intensidad de emisión corresponde al espectro realizado con un voltaje de aceleración del haz de electrones a 10 kV, así como también que las bandas de emisión no presentan distorsión por efecto del voltaje de aceleración.

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

4.3.2.2 Espectro de emisión cátodoluminiscente.

La figura 4.34 corresponde al espectro cátodoluminiscente de una película luminófora de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$.

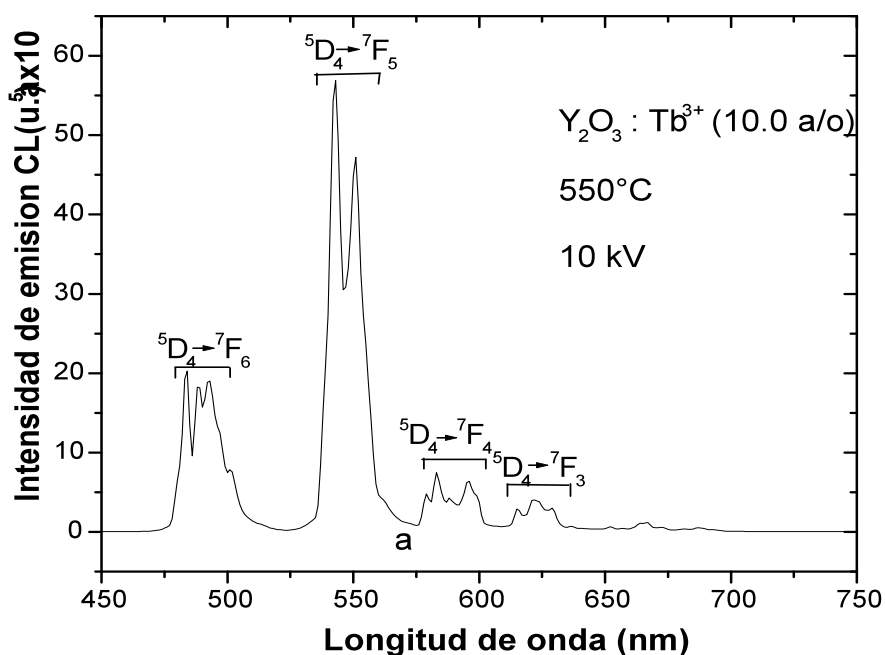


Figura 4.34. Espectro de emisión cátodoluminiscente obtenido para la película de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ (10 a/o) sintetizada a una temperatura de 550 °C. Voltaje de aceleración de los electrones 10 kV.

Este espectro es muy semejante al espectro de emisión obtenido por fotoluminiscencia. Sin embargo, estas cuatro bandas muestran desdoblamientos y esto se debe a los altos valores de J

involucrados en estas transiciones radiativas por lo que el campo cristalino desdobla los niveles en varios subniveles los cuales dan al espectro una apariencia complicada. [G. Blasse, 1994]. El voltaje de aceleración de los electrones incidentes fue de 10 kV.

Se observan 4 bandas de emisión localizadas a longitudes de ondas cercanas a los valores obtenidos en el espectro fotoluminiscente, como se muestra en la tabla 4.6. La emisión más intensa sigue siendo la que se debe a la transición electrónica $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ubicada a 543 nm.

<i>Longitud de onda, λ (nm)</i>	<i>Transición electrónica</i>
487	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$
543	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
588	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$
621	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$

Tabla 4.6 Transiciones electrónicas presentadas en el espectro cátodoluminiscente

4.3.2.3 Espectros de emisión CL variando la concentración del Tb³⁺

La figura 4.35 ilustra el comportamiento de la intensidad de emisión cátodoluminiscente para películas que han sido activadas con diferentes concentraciones de terbio. En el inserto de la figura 4.35 se presenta una situación análoga a los resultados derivados de fotoluminiscencia, donde la máxima intensidad de emisión cátodoluminiscente corresponde a la película que ha sido activada con un 10 a/o de terbio en la solución inicial.

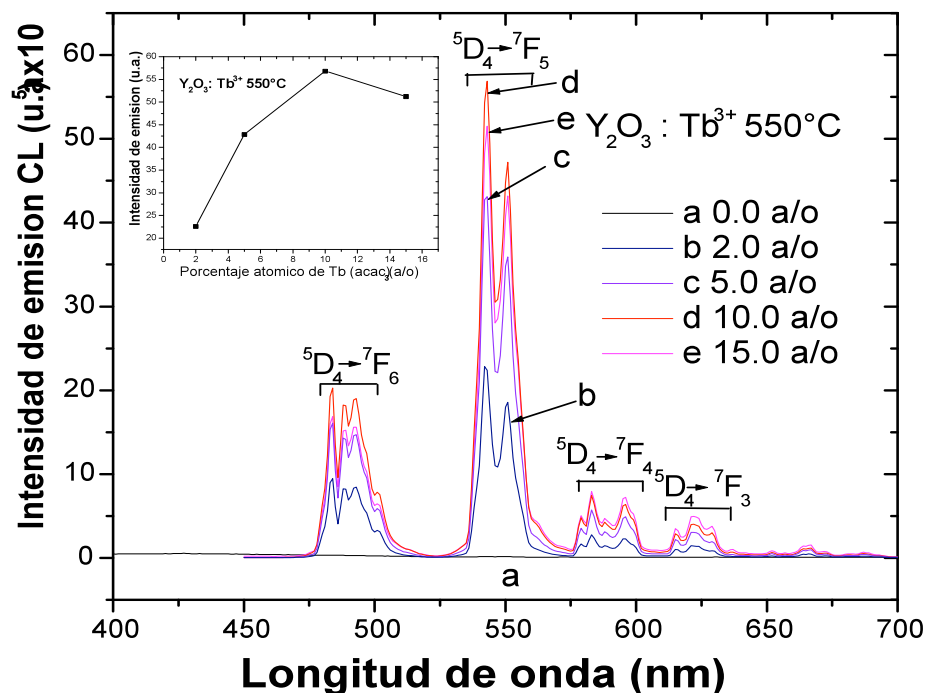


Figura 4.35. Intensidad cátodoluminiscente de la banda centrada en 543 nm cuando se varía la concentración del activador (Tb^{+3}) en las películas $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{+3}$ preparadas a una temperatura de sustrato de 550°C . El voltaje de aceleración de los electrones fue de 10 kV.

4.3.2.4 Espectros de emisión CL variando temperatura de síntesis

Los espectros de emisión cátodoluminiscentes de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{+3}$ a diferentes temperaturas de síntesis son mostrados en la figura 4.36. Aquí se observa que al incrementar la temperatura de depósito, también aumenta la emisión cátodoluminiscente, de la misma forma que en los resultados por fotoluminiscencia. Por lo que la explicación a este resultado es muy semejante al mencionado por fotoluminiscencia.

Al incrementar la concentración de terbio al 15 a/o en la solución precursora la “inhibición por concentración” es observada en la emisión cátodoluminiscente. Por otra parte, en la catodoluminiscencia la inhibición de la luminiscencia también puede ser provocado por otros factores tales como:

- Calentamiento local provocado por la energía de los electrones que inciden en el material luminiscente.

- Por saturación de los centros luminiscentes, es decir, en algunos casos la mayoría de centros ya se encuentran en estado excitado, y por lo tanto, la cantidad de centros en estado fundamental es insuficiente para que puedan aceptar energía de los estados excitados.
- Por polarización de la muestra que impide la excitación adecuada de la misma.
- Debido al efecto Auger, el cual produce la expulsión de electrones de los centros excitados. [L. Osawa 1990].

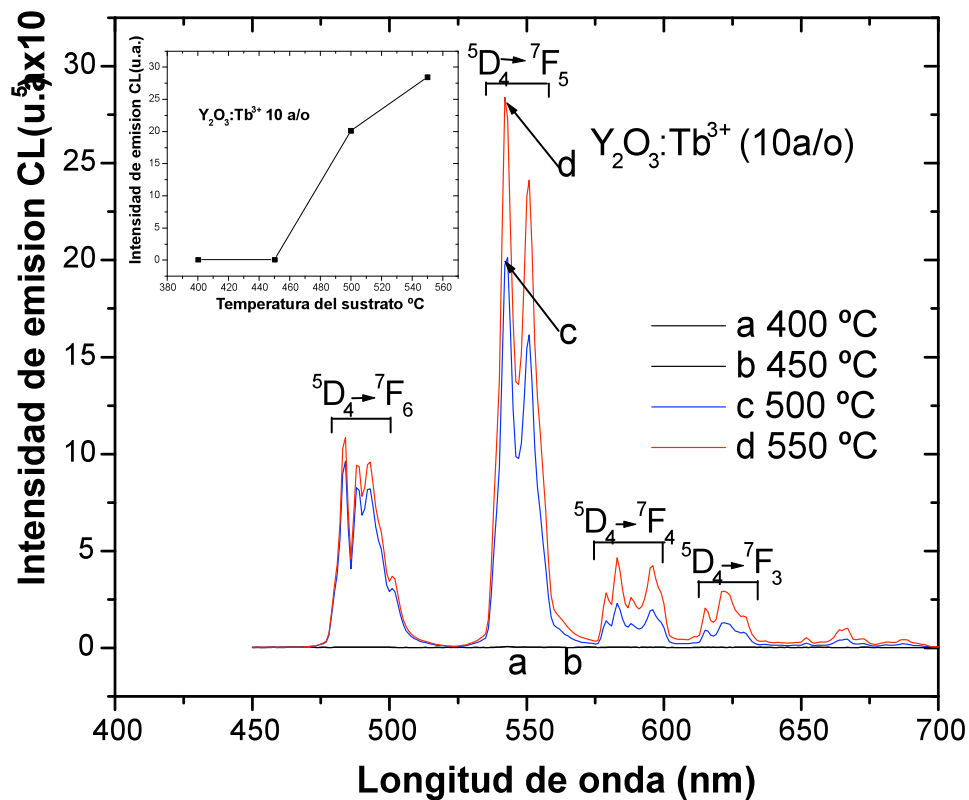


Figura 4.36. Intensidad cátodoluminiscente cuando se varía la temperatura del sustrato. Las películas contienen 10 a/o de Tb^{+3} y el voltaje de aceleración de los electrones fue de 10 kV.

4.3.3 Espesores de las películas luminóforas de $Y_2O_3: Tb^{+3}$

Una mayor intensidad luminiscente es común atribuirle, a un mayor espesor debido a una mayor cantidad de iones de la impureza en la red cristalina. Pero además, se asocia con una mayor temperatura. Por tal motivo, en esta sección se analizan los resultados de los espesores obtenidos a diferentes temperaturas.

4.3.3.1 Espesores a diferentes temperaturas del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{+3}$

En la figura 4.37 se muestran los espesores obtenidos de las películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{+3}$ a las temperaturas de síntesis de 400, 450, 500 y 550°C. En esta gráfica se puede observar claramente que el espesor es dependiente de la temperatura. Por lo que, a las temperaturas de 500 y 550°C se tienen mayores espesores. Relacionando estos resultados con los de fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia se puede decir a que mayores espesores se obtiene una mayor intensidad luminiscente.

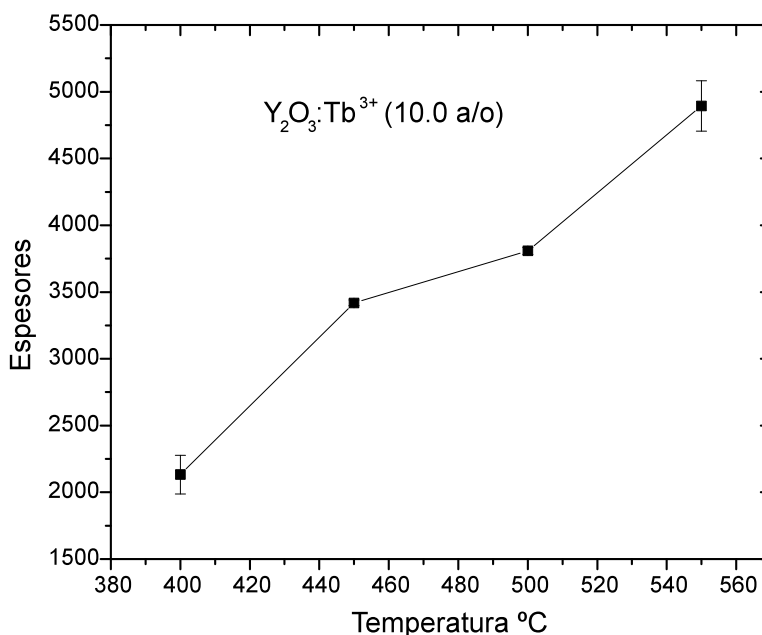


Figura 4.37. Espesores de las películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{+3}$ a diferentes temperaturas

4.3.4 Composición elemental obtenida por EDS.

Dado que es necesario la presencia de una impureza o un defecto en el interior de un material cristalino o amorfo para que pueda existir el fenómeno de luminiscencia. Se identifica y cuantifica el porcentaje atómico de cada uno de los elementos que se incorporan en la película. Entre estos, se encuentra el ion Tb^{3+} que es la impureza donde se llevan cabo las transiciones electrónicas para la emisión de la luminiscencia.

4.3.4.1 Resultados de EDS a diferentes concentraciones de la impureza.

La tabla 4.7 muestra los resultados obtenidos por EDS para las películas obtenidas a diferentes concentraciones de terbio en la solución precursora, manteniendo constante la temperatura del sustrato en 550 °C. Se observa que el porcentaje atómico relativo de oxígeno aumenta ligeramente en la película. Por otro lado el contenido relativo de itrio disminuye mientras que el porcentaje de terbio aumenta, lo anterior sugiere que los iones trivalentes de terbio podrían estar sustituyendo a los iones trivalentes de itrio en la red cristalina.

Concentración de terbio en la solución precursora (a/o)	% atómico			
	O	Y	O/Y	Tb
0	60.45	39.55	1.53	0.0
2	63.36	36.21	1.75	0.43
5	62.39	36.63	1.70	0.98
10	62.15	35.72	1.74	2.13
15	60.18	36.89	1.63	2.93
20	61.89	33.94	1.82	4.17

Tabla 4.7. Porcentajes atómicos relativos de oxígeno, itrio y terbio en películas $Y_2O_3: Tb^{+3}$ obtenidos por medio de EDS para diferentes concentraciones de Tb^{3+} en la solución precursora. La temperatura de sustrato se mantuvo constante en 550 °C.

Por otro lado, la relación estequiométrica O/Y de la red huésped Y_2O_3 tiende a sufrir variaciones en torno a el valor de 1.7 que está ligeramente por arriba del valor esperado de 1.5.

4.3.4.2 Resultados de EDS a diferentes temperaturas de síntesis

En la tabla 4.8 se muestran los porcentajes atómicos relativos obtenidos de oxígeno, itrio y terbio, presentes en las películas luminóforas de $Y_2O_3: Tb^{+3}$, que fueron sintetizadas manteniendo constante la concentración del Tb^{+3} en 10 a/o en la solución precursora y variando la temperatura de síntesis de la película de 400 a 550°C.

De la tabla se obtiene que el porcentaje promedio de terbio (a las diferentes temperaturas) incorporado en las películas fue de 2.12%. Esta fue la cantidad mínima aproximada de la impureza, en la cual se llevaron a cabo las transiciones electrónicas en los orbitales f de la configuración $4f^8$. Asimismo, se observa en la tabla una ligera disminución del terbio a medida que se incrementa la temperatura. Esto muy probablemente se deba a la utilización del

acetilacetato de terbio como impurificante. La espectrometría de masas (EM) y la termogravimetría TGA de este complejo metálico revelan que el fragmento Tb (C₅H₇O₂)₂ es volatilizado en el rango de temperatura de 390-480°C. Por lo que, cierta cantidad de este fragmento no es depositado, es decir a las temperaturas de 500 y 550°C existe una ligera pérdida de terbio en el fragmento Tb (C₅H₇O₂)₂ que fue volatilizado. Esta afirmación se hizo comparando los mecanismos de fragmentación en EM y TGA de los complejos metálicos de acetilacetato de itrio Y (C₅H₇O₂)₃ [G. Alarcón (2008)] y acetilacetato de magnesio Mg (C₅H₇O₂)₂ [O. Stryckmans (1996)].

Temperatura °C	% atómico			
	O	Y	O/Y	Tb
400	58.23	39.39	1.48	2.38
450	57.41	40.43	1.42	2.16
500	58.93	39.05	1.51	2.02
550	59.13	38.93	1.52	1.94

Tabla 4.8. Porcentajes atómicos relativos de oxígeno, itrio y terbio en películas Y₂O₃: Tb³⁺ obtenidos por medio de EDS a 400, 450, 500 y 550°C. La concentración de Tb³⁺ en la solución precursora fue de 10 a/o.

Asimismo, en esta tabla se observa como aumenta el porcentaje relativo de oxígeno y disminuye el porcentaje relativo de itrio cuando se incrementa la temperatura.

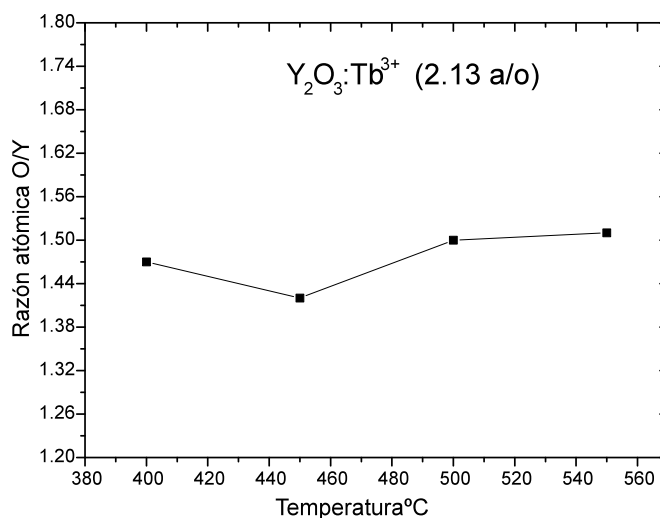


Figura 4.38. Razón atómica en función de la temperatura de las películas luminóforas de Y₂O₃ Tb³⁺ (10a/o)

Originando con esta variación que la razón O/Y tenga el valor aproximado de 1.5 que es el esperado y que está de acuerdo con la estequiometría ideal del Y_2O_3 en las películas luminóforas. La estequiometría es de tres átomos de oxígeno por dos átomos de itrio, es decir $O/Y = 3/2 = 1.5$. Este valor se obtuvo principalmente a las temperaturas de 500 y 550 °C como se muestra en la figura 4.38. Por lo que, se puede decir que se tiene la presencia del Y_2O_3 en las películas, Esta presencia es confirmada con los resultados obtenidos de DRX e IR (ver figuras 4.39 y 4.41) precisamente a estas temperaturas.

4.3.5 Estructura cristalina DRX

Una vez conocido el porcentaje de la impureza (2.13a/o) que está presente en la red huésped a la cual se obtuvo una máxima luminiscencia, es necesario explicar la estructura de esta red. Ya que está, es de gran importancia para que la impureza pueda efectuar las transiciones electrónicas permitidas y producir luminiscencia. Por lo que en este apartado mediante difracción de rayos x se determina el tipo de estructura y se analiza su comportamiento a diferentes temperaturas de sustrato.

4.3.5.1. Resultados de DRX a diferentes temperaturas de síntesis.

En la figura 4.39 se observan varias reflexiones siendo, las de mayor intensidad las centradas en $2\theta = 29.04, 43.29, 48.39, 57.54$ las cuales corresponden a los planos (222), (134), (440) y (622) respectivamente.

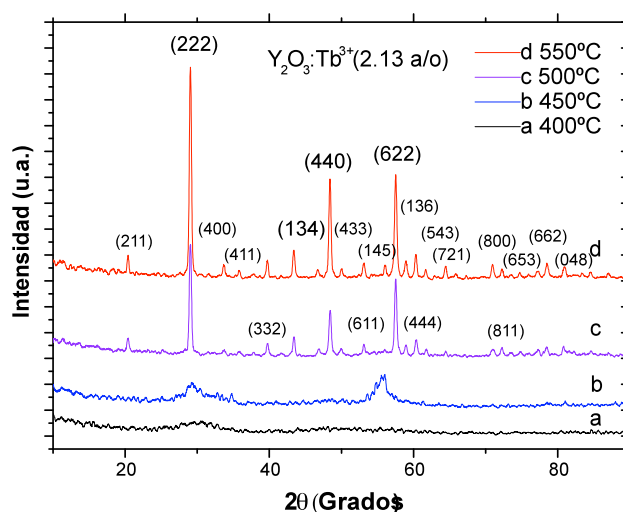


Figura 4.39. Difractogramas del luminóforo de $Y_2O_3:Tb^{3+}$ (2.13 a/o) a diferentes temperaturas de síntesis.

La indexación y comparación de estas reflexiones con la tarjeta JCPDS No 43-1036 (ver apéndice) indica que corresponden a la fase cúbica del Y_2O_3 , (con parámetro de red de $10.604 \text{ \AA}$). Además, es posible observar en los difractogramas a diferentes temperaturas de depósito de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{+3}$, que a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, el material es amorfo debido a la ausencia de picos de difracción. Sin embargo, a una temperatura mayor de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ la red huésped es de naturaleza policristalina debido a la presencia de picos correspondientes a las diferentes reflexiones del $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{+3}$. Además, estos picos sufren una disminución en su amplitud, lo que indica un aumento en el tamaño de los cristales cuando se aumenta la temperatura de síntesis. Para verificar esta afirmación, se calculó el tamaño de grano utilizando la ecuación de Scherrer. Obteniendo los valores de 7.53nm , 23.44nm y 24.32nm a las temperaturas de 450 , 500 y 550°C respectivamente. (Ver figura 4.40).

Por lo tanto estos difractogramas revelan que la cristalinidad de la red huésped depende fuertemente de la temperatura de síntesis, pero además esta mayor cristalinidad unido al tamaño de grano a las temperaturas de 500 y 550°C , tiene gran influencia sobre la propiedad luminiscente del luminóforo $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{+3}$, como es revelado por los resultados de fotoluminiscencia y catodoluminiscencia.

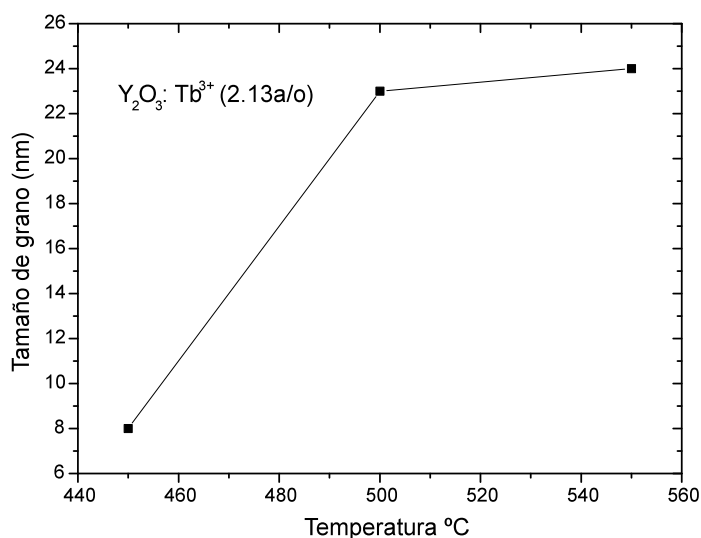


Figura 4.40. Comportamiento del tamaño de grano en función de la temperatura de sustrato de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{3+}$ (2.13 a/o)

4.3.6 ESPECTROSCOPIA IR

Cuando se trata de elucidar la estructura de algún compuesto químico es recomendable utilizar otras técnicas de caracterización además de la difracción de rayos x, por lo que es necesario hacer uso de la espectroscopia IR donde se muestran las bandas de absorción o transmisión correspondientes a los diferentes modos vibracionales de las moléculas que conforman a las películas, confirmando de esta forma la presencia de la estructura de Y_2O_3 . En esta sección se hace el análisis de los modos vibracionales del Y_2O_3 cuando es sintetizado a diferentes temperaturas.

4.3.6.1. Resultados de IR a diferentes temperaturas de síntesis.

La Figura 4.41 muestra los espectros de infrarrojo IR, llevados a cabo en las películas luminóforas de $Y_2O_3: Tb^{3+}$ (2.13 a/o) sintetizadas en el rango de temperaturas de 400 a 550 °C. Como se puede apreciar en estos espectros las bandas obtenidas son muy parecidas a las presentadas en los espectros anteriores de las películas de $Y_2O_3: Eu^{3+}$ 1.13 a/o, por lo que la interpretación de estos también será muy semejante. En estos espectros se observa nuevamente banda centrada aproximadamente en 345 cm^{-1} a la temperatura de 400 °C, que crece tanto en intensidad como en desdoblamiento de los picos envueltos por esta banda, cuando que se incrementa la temperatura. Se puede observar que a la temperatura de 450 °C esta banda es más intensa únicamente, pero a las temperaturas de 500 y 550 °C se desdobra en tres picos bien definidos. Estos están localizados aproximadamente en 300, 336, 372 cm^{-1} y corresponden a la vibración de estiramiento del enlace *Y-O-Y* confirmando la presencia de la red huésped de Y_2O_3 [Y. Repelin 1995, K. Nakamoto 1986]. Esto es confirmado con los resultados de DRX, donde se observa que a las temperaturas de 500 y 550°C se tiene la estructura cúbica de Y_2O_3 bien definida. Asimismo, para estas temperaturas de síntesis, se muestra una banda en aproximadamente 462 cm^{-1} , que es atribuido muy probablemente al óxido de silicio nativo (SiO_2), del sustrato. Adicionalmente, se observa otro pico en 560 cm^{-1} aproximadamente y es más intenso a la temperatura de 550°C, que corresponde a la vibración de estiramiento Y-O en la estructura de la red huésped de $Y_2O_3: Tb^{3+}$. En los espectros de las películas luminóforas de $Y_2O_3: Tb^{3+}$ (2.13a/o) a las temperaturas de 400 y 450 °C también es observado un pico a 872 cm^{-1} y es atribuido a la vibración π (CH) del reactivo precursor acetilacetonato de itrio [$Y(acac)_3$]. A continuación se presenta una banda débil aproximadamente a 1100 cm^{-1} , correspondiente también, muy probablemente al SiO_2 nativo sobre el sustrato. Otras dos bandas sobrepuestas que

están localizadas aproximadamente en 1405 y 1525 cm^{-1} corresponden a la vibración por deformación (δ) C-H y a la vibración de alargamiento asimétrico del carbonilo $\nu(\text{C}=\text{O})$ (ν_{as}), aunado a la del doble enlace $\nu(\text{C}=\text{C})$ respectivamente [H. Guo, 2004] [K. Nakamoto 1986]. Estas bandas son propias del precursor $[\text{Y}(\text{acac})_3]$ debido a su incompleta descomposición [G. Alarcón 2008]. Asimismo, estas bandas disminuyen considerablemente al incrementarse la temperatura. Como se puede apreciar claramente a las temperaturas de 500 y 550°C, lo que indica que hubo una gran eliminación de residuos de tipo orgánico en forma de CO_2 . La presencia de materia orgánica en las películas ha sido reportado también en otros trabajos utilizando la técnica de rocío pirolítico [M. Aguilar (1998), (2001)], y la técnica de sol-gel [H. Guo, (2004)]. Continuando con interpretación de los espectros a las temperaturas de 500 y 550°C se pueden observar dos bandas centradas en 2848 y 2921 cm^{-1} . Estas son atribuidas al modo de vibración de estiramiento $\nu(\text{CH}_3)$ [K. Nakamoto (1986)]. Por último, se observa la banda débil que aparece aproximadamente en 3500 cm^{-1} correspondiente al enlace $\text{O}-\text{H}$, que muy probablemente se deba a moléculas adsorbidas en la superficie de la película. [Y. Repelin (1995), S.A. Barve (2011), H. Guo, (2004), A.de J Morales, (2009), G. Alarcón (2008)].

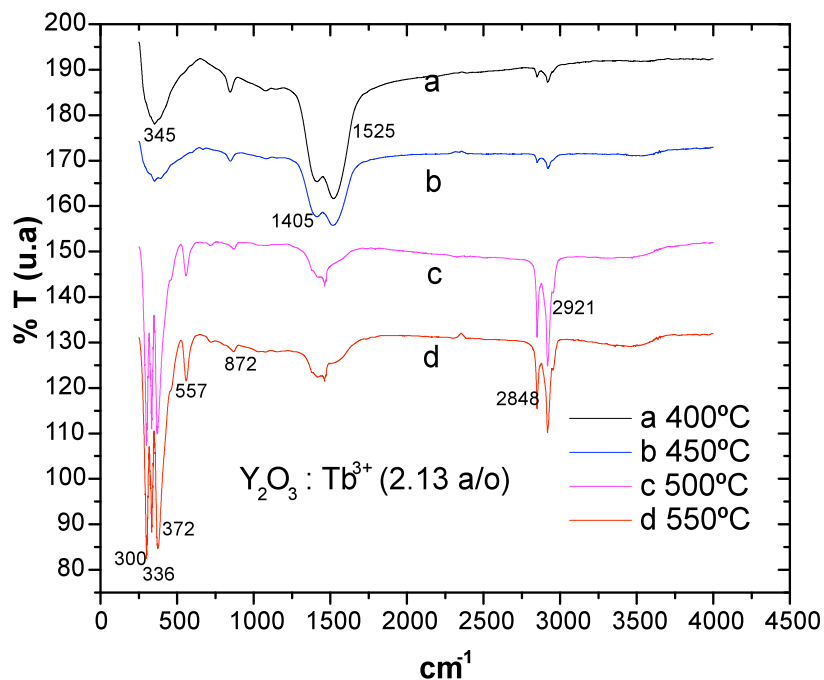


Figura 4.41. Espectro de Infrarrojo de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{3+}$ (2.13 a/o) depositadas en el rango de temperatura de 400 a 550°C.

Por otro lado, los resultados aquí presentados de las películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ (2.13a/o) a las temperaturas de 400 y 450°C son de gran importancia porque están mostrando la presencia de grupos enol y carbonilo, que finalmente son materia orgánica y que provienen del reactivo precursor [G. Alarcón 2008]. Además, se puede apreciar claramente que a estas temperaturas la intensidad es menor comparada con la gran intensidad fotoluminiscente y cátodoluminiscente a las temperaturas de 500 y 550°C. A estas temperaturas mayores los residuos de materia orgánica han sido reducidos, (ver figura 4.41).

4.3.7. Espectroscopía de transmisión en la región UV-Visible

Con la finalidad de determinar la transparencia de estas películas luminóforas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ para su aplicación como películas electroluminiscentes, se obtuvo el espectro de transmisión en la región UV-Visible del espectro electromagnético. Este es mostrado en la figura 4.42. Este luminóforo fue obtenido a una concentración de 2.13 a/o de iones Tb^{3+} y a una temperatura de sustrato 550°C. Como se puede observar, en el espectro el valor de la transmitancia es alto, mayor al 80 % para longitudes de onda en la región visible del espectro, lo cual está dentro de los valores requeridos para las aplicaciones en dispositivos electroluminiscentes [Y. A. Ono. 1993]

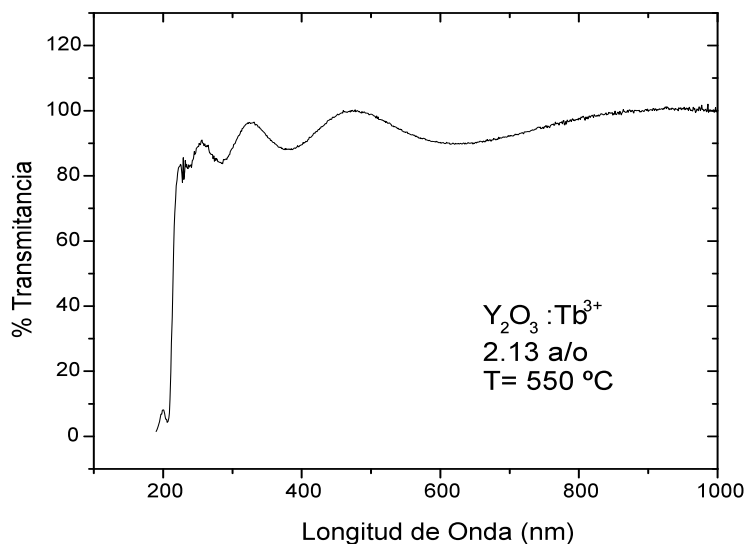


Figura 4.42. Espectro de transmisión en la región UV-Visible de la película luminófora de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 2.13 a/o sintetizada a 550°C

4.3.8 Morfología superficial MFA

La información que se encuentra en la literatura ha mostrado que para las aplicaciones en la industria es de suma importancia que las películas luminiscentes tengan baja rugosidad [O. Pons y Moll (2000)]. Por lo que en este apartado, se hace el análisis de la morfología superficial de las películas luminóforas obtenidas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ utilizando la técnica de microscopía de fuerza atómica.

4.3.8.1 Morfología superficial a diferentes temperaturas de síntesis

Las Figuras 4.43 a 4.46 muestran las imágenes obtenidas por microscopía de fuerza atómica, de la superficie de las películas luminiscentes sintetizadas a las temperaturas de 400 a 550°C con intervalos de 50 °C. Estas fueron impurificadas con un 10% de acetilacetonato de terbio con respecto a los átomos de itrio. Las imágenes muestran un área superficial de 4 μ^2 . Todas las películas en general muestran una morfología granular. La película sintetizada a la temperatura de 400 °C es plana y con una superficie con rugosidad de 9.49 Å. Aquella depositada a la temperatura de 450 °C resulta también ser de baja rugosidad 15.5 Å. A estas temperaturas la baja rugosidad podría deberse a la baja cristalinidad de las películas. Por otro lado, aquellas que se sintetizaron a las temperaturas de 500°C y 550 °C presentan un ligero incremento en la rugosidad, 47.5 Å y 76.2Å respectivamente. Como se observa en la figura 4.47. Este incremento en la rugosidad podría deber a la presencia de la fase cristalina de las películas, también al incremento en el tamaño de grano y a un mayor espesor como se observa muy notoriamente en los difractogramas de DRX a estas temperaturas.

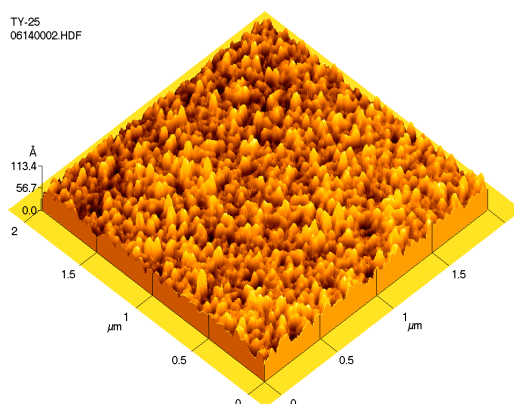
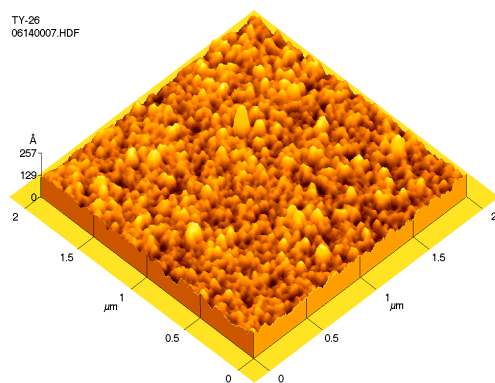
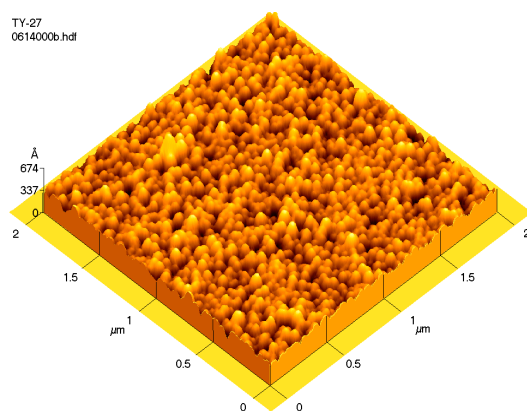


Figura 4.43. Morfología superficial de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ impurificada con el 2.13 a/o de Tb^{3+} a la temperatura de 400°C con una rugosidad de 9.49 Å.



Figuras 4.44. Morfología superficial de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ impurificada con el 2.13 a/o de Tb^{3+} a la temperatura de 450°C con rms 15.5 Å.



Figuras 4.45. Morfología superficial de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ impurificada con el 2.13 a/o de Tb^{3+} a la temperatura de 500°C con rms 47.5 Å

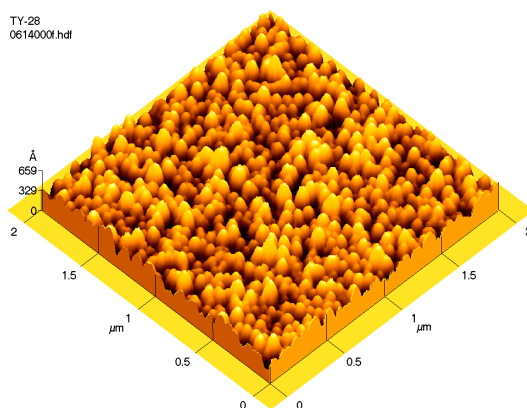


Figura 4.46. Morfología superficial de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ impurificada con el 2.13 a/o de Tb^{3+} a la temperatura de 550°C con rms 76.2 Å

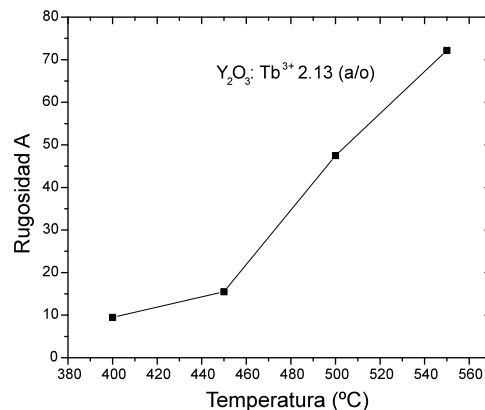


Figura 4.47. Rugosidad en función de la temperatura de síntesis de las películas de $Y_2O_3: Tb^{3+} (2.13 a/o)$.

4.4. Polvos luminóforos de $Y_2O_3:Pr^{3+}$

Esta sección se enfoca a analizar los resultados obtenidos de la caracterización óptica y estructural de los polvos de $Y_2O_3: Pr^{3+}$. Debido al gran interés por la propiedad luminiscente de este material, se procedió a la caracterización fotoluminiscente y cátodoluminiscente. Con la técnica de fotoluminiscencia se obtuvieron los espectros de excitación y emisión. Estos espectros permitieron determinar las longitudes de onda de la radiación con la cual se excitó este luminóforo y así se pudieron conocer los niveles de las transiciones electrónicas de emisión. Los espectros de cátodoluminiscencia confirmaron las longitudes de onda a la cual emiten estas películas. La caracterización por difracción de rayos X permitió conocer el tipo de estructura cristalina de la red huésped. La espectroscopía infrarroja se utilizó para complementar los resultados de la difracción de rayos X en la caracterización estructural. Con la espectroscopía por dispersión de energía (EDS), se determinaron los porcentajes atómicos relativos de los elementos químicos que constituyen el material huésped bajo estudio y con la microscopía de fuerza atómica se conoció la rugosidad de la superficie en las películas.

4.4.1 Fotoluminiscencia (FL)

4.4.1.1. Espectro de excitación

Para poder realizar mediciones de fotoluminiscencia primeramente se debe obtener un espectro de absorción. En el cual, algunas de estas bandas serán las de excitación y una vez determinada la longitud de excitación se debe medir la longitud de onda de emisión ya que son dependientes.

En la práctica se usa una lámpara de mercurio portátil (UV, con tres longitudes de onda: 254, 300 y 366 nm), ya que permite ubicar la aproximación de la longitud de onda de excitación. En este experimento, la longitud de onda fue 284nm. Por lo que se hizo un barrido espectral de 200-350 nm en el espectrofluorímetro, en el cual se fijó la longitud de onda de emisión (λ_{em}) en 630 nm. Se obtuvo el espectro de excitación que se muestra en la figura 4.48, a partir del cual fue determinada la longitud de onda de excitación óptima siendo de 630 nm. Por otro lado, cabe mencionar, que este espectro de excitación se realizó al polvo de $Y_2O_3:Pr^{3+}$, sintetizado a la temperatura de 1100°C e impurificado con 0.25 a/o de Praseodimio con respecto al itrio, por presentar una mayor intensidad luminiscente, comparada con la serie de los luminóforos sintetizados y que se mostraran más adelante.

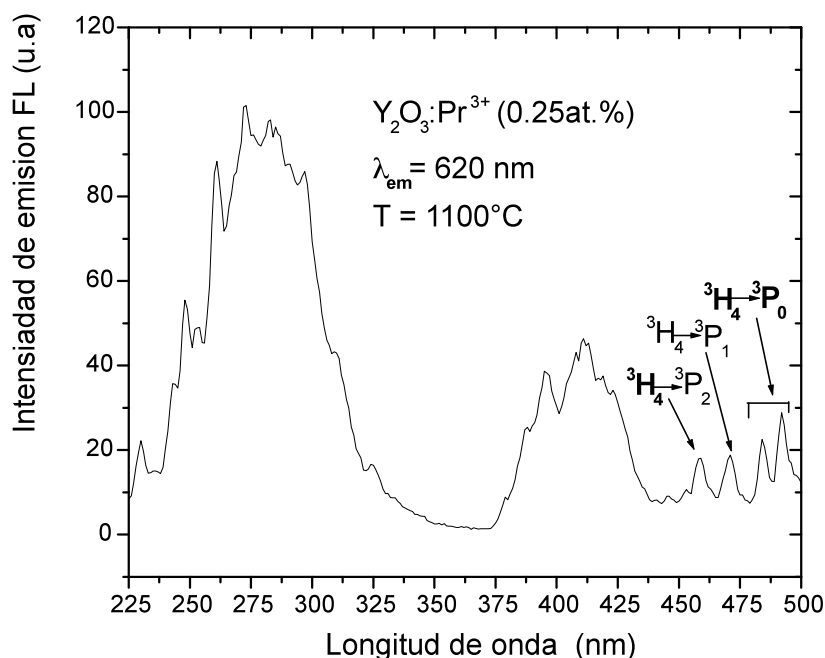


Figura.4.48 Espectro de excitación obtenido para los polvos de $Y_2O_3:Pr^{3+}$ (0.25a/o) sintetizado a 1100°C. La longitud de onda de emisión fue fijada a 630 nm.

En esta figura se puede observar claramente que, además de los picos de excitación asociados a las transiciones $^3H_4 \rightarrow ^3P_{j,s}$, 1I_6 para longitudes de onda mayores a 450nm, también se tienen dos bandas centradas en 284nm y 410nm y de FWHM igual a 63.74nm y 44.85nm respectivamente. La banda ancha centrada en 284 nm está asociada a la transición $4f^2 \rightarrow 4f^1d^1$ debido a que el Pr

$^{3+}$ en esta transición interconfiguracional permitida el ion Pr^{3+} puede ser oxidado a Pr^{4+} , además esta banda es ancha porque el $\Delta R \neq 0$ lo que significa que la función de onda del nivel vibracional $v=0$ del estado basal se traslapa con diferentes funciones de onda de niveles vibracionales $v'=0$, $v'=1$, $v'=2$ del estado excita.

Si consideramos este compuesto impurificado, en donde el enlace covalente entre $\text{Pr} - \text{Cl}$ es mayor que el enlace iónico entre $\text{Pr} - \text{O}$, entonces se tiene que el ión Pr^{3+} se encuentra bajo la influencia de un campo cristalino más fuerte cuando se encuentra dentro de la red cristalina YOCl que cuando está dentro de Y_2O_3 , lo que daría origen a un corrimiento de las banda $4f^1 5d^1$ hacia energías más bajas (380-430nm). [Y. Guyot, (1996).]. En este espectro se observa también, que la longitud de onda máxima de excitación es de 284nm aproximadamente. Esta longitud de onda es utilizada para excitar a los polvos en el estudio fotoluminiscente.

4.4.1.2 Espectro de emisión

Una vez determinada la longitud de onda de excitación se procedió a la obtención de los espectros de emisión.

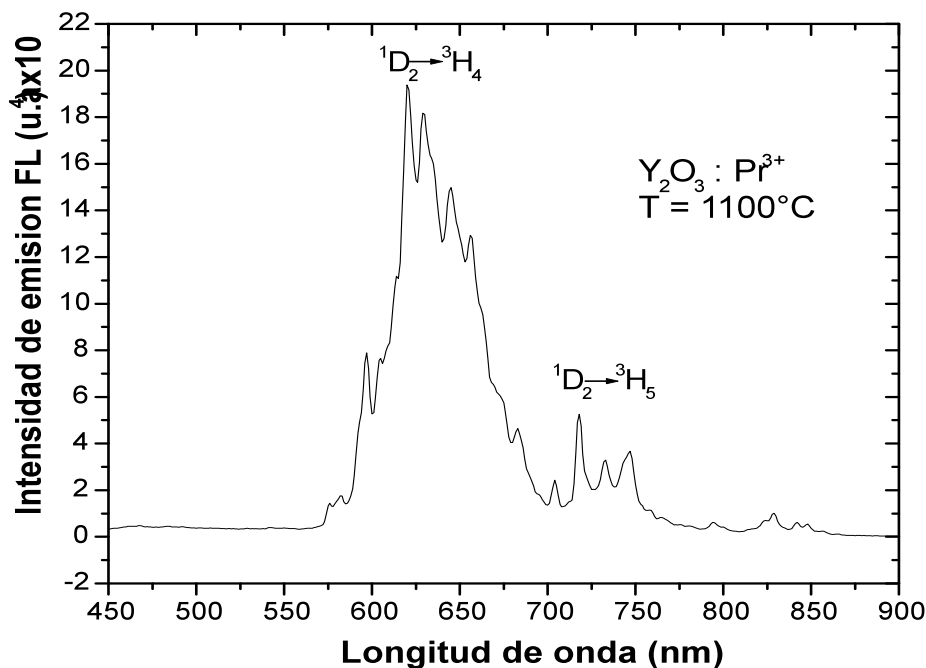


Figura 4.49 Espectro de emisión fotoluminiscente obtenido para el polvo de $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Pr}^{3+}$ (0.25 a/o) calcinado a una temperatura de 1100 °C. La longitud de onda de excitación se fijó en 284 nm.

Esto se logra cuando en el espectrofluorímetro se fija la longitud de onda de excitación en 284nm y se hace un barrido en la zona espectral comprendida entre 400 a 700nm. Resultando el espectro de emisión mostrado en la figura 4.49. Este espectro corresponde al polvo luminóforo de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ (0.25a/o) sintetizado a una temperatura de 1100 °C el cual presenta la mayor intensidad luminiscente con respecto a las demás temperaturas y en el se aprecian dos bandas anchas: una en el rango de 575 a 715nm con los picos más intensos en 620 y 630nm y la otra banda en el rango de 700 a 750nm con los picos más intenso en 735 y 747nm. De acuerdo con el diagrama de niveles de energía de Dieke estas bandas anchas corresponden a las transiciones electrónicas $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ y $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ respectivamente. Estas transiciones son características de las transiciones intraconfiguracionales 4f de los iones Pr^{3+} . En la tabla 4.9, se escriben las longitudes de onda de emisión debido a sus respectivas transiciones electrónicas del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$.

<i>Longitud de onda (nm) de los picos más intensos</i>	<i>Transiciones electrónicas</i>
520 530	$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$
735 747	$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$

Tabla 4.9. Longitudes de onda de emisión y sus respectivas transiciones electrónicas observadas en el espectro fotoluminiscente.

Además, la emisión de la radiación más intensa ubicada en la longitud de onda de 620nm que corresponde al color rojo naranja como es observado en la figura 4.50.



Figura 4.50 Fotografía del polvo luminóforo de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ (0.25 a/o) sintetizado a 1100 °C, que emite fotones principalmente en la longitud de onda de 620nm y que corresponde al color rojo-naranja.

4.4.1.3 Espectros de emisión FL variando la concentración del Pr^{3+}

Esta parte del estudio de los polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Pr}^{3+}$ se enfoca en analizar los resultados de fotoluminiscencia con diferentes concentraciones de la impureza, con el fin de encontrar la concentración óptima a la cual se tenga una máxima intensidad de emisión de la luz visible, en este caso luz roja-naranja.

En la figura 4.51 se muestra el espectro de emisión fotoluminiscente del $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Pr}^{3+}$ como función de la longitud de onda variando la concentración de Pr^{3+} con una longitud de onda de excitación de 284nm.

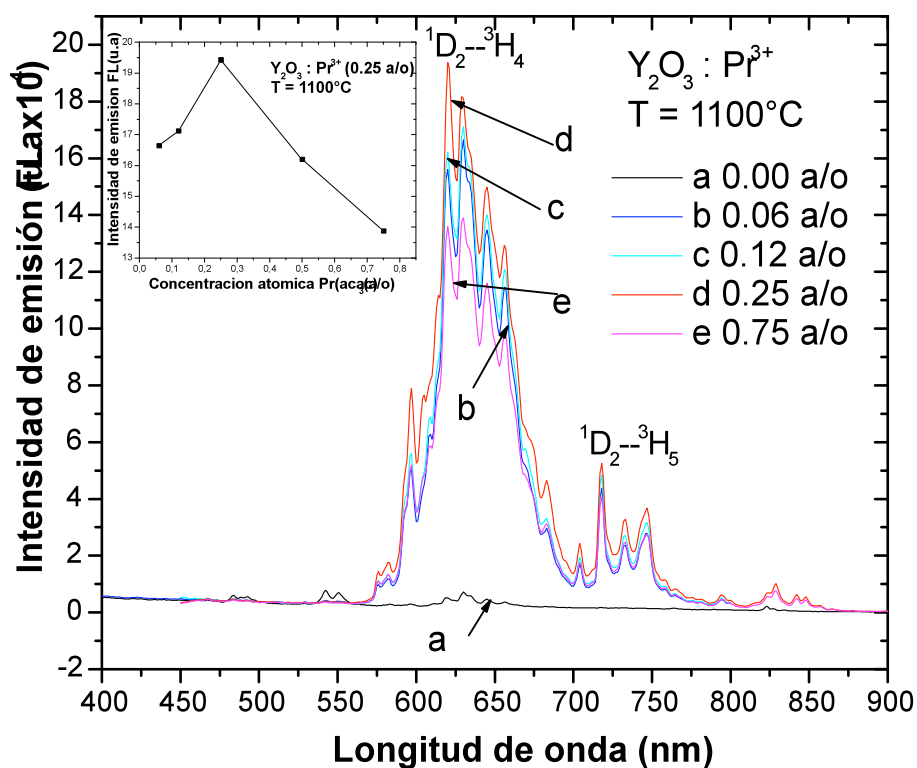


Figura 4.51. Intensidad de emisión de los polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Pr}^{3+}$ a diferentes concentraciones de la impureza. Los polvos fueron sintetizados a 1100°C y la longitud de onda de excitación fue de 284 nm

Se puede observar que conforme aumenta la concentración de Pr^{3+} la intensidad de emisión se incrementa, y aparentemente no hay cambios en la intensidad relativa entre los picos centrados en 604 y 620 nm. Al aumentar la concentración de iones Pr^{3+} de 0.25% atómico propicio un mayor número de centros emisores de luz y como consecuencia la intensidad máxima del espectro de emisión. Además, a la concentración de 0.75 a/o se observa una inhibición de la emisión

fotoluminiscente, la cual se atribuye a la transferencia de energía de iones que decaen del estado excitado a los iones que están cercanos al estado basal, promoviéndolos hacia niveles meta estables (cross-relaxation energy transfers).

Algo característico de la emisión del ión Pr^{3+} dentro de Y_2O_3 , es que todos los picos de emisión están asociados con transiciones electrónicas que parten del nivel $^1\text{D}_2$ a los niveles $^3\text{H}_4$, $^3\text{F}_4$ [S. Fujihara, (2004), Y. Guyot, (1996).]. Esto se asocia con el gran desfaseamiento que presenta la banda $4f^1 5d^1$ respecto a los estados $4f^2$ en un diagrama de coordenada de configuración, lo que permite a los estados $4f^1 5d^1$ cruzar los estados $^3\text{P}_J$, $^1\text{I}_6$ y $^1\text{D}_2$. De tal forma que los estados $^3\text{P}_J$ pueden decaer al estado $^1\text{D}_2$ a través de los estados $4f5d$ como se observa en la figura 4.52. La emisión multifonónica de los niveles $^3\text{P}_J$ al $^1\text{D}_2$ no es originada gracias a la baja energía fonónica de $\omega_{\text{max}} = 600 \text{ cm}^{-1}$ en los óxidos de tierras raras de simetría cúbica [Ho Seong (2007).]. La presencia de picos centrados en 604, 620 y 630nm, así como el hecho de que la diferencia entre intensidades relativas para los picos de 620 y 630nm sea mínima, evidencia la emisión de los iones de Pr^{3+} en sitios cristalográficos C_2/Y (24d) y C_{3i} Y (8b) de la red huésped Y_2O_3 [E.W. Chas, (1969)] y que la contribución de los dos sitios es semejante en las concentraciones 0.06, 0.12 % atómico de Pr^{3+} pero a la concentración de 0.25 % atómico se ve una clara mayor participación de los Pr^{3+} en los sitios C_{3i} .

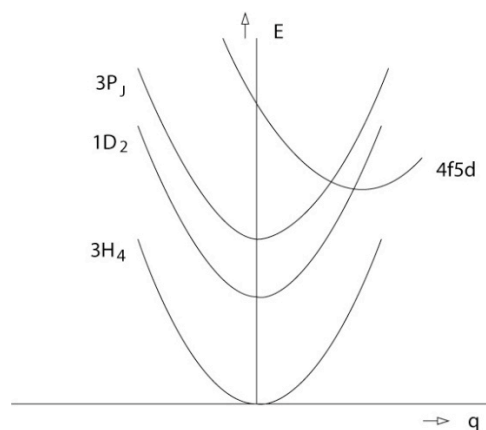


Figura.4.52 Esquema de coordenada configuracional mostrando la emisión del estado $^1\text{D}_2$ vía banda excitada $4f^1 5d^1$

En la región del espectro electromagnético que maneja la figura 4.51 se presentan las transiciones $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ y $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$. Generalmente la intensidad relativa de la transición $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ es mucho menor, de hecho podría decirse que es poco notable [B. Savoini, (1997), Ho Seong (2007), E.W.

Chas, (1969)]. En este caso la intensidad relativa de la misma resultó bastante considerable, lo que al parecer se debe a una contribución de los iones Pr^{3+} , en los sitios C_{3i} .

4.4.1.4 Espectros de emisión FL variando la temperatura de síntesis.

En la sección anterior se mostraron resultados de los espectros del luminóforo $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Pr}^{3+}$ variando la concentración del ion activador y manteniendo constante la temperatura de síntesis en 1100°C . En este apartado, se muestran los espectros a diferentes temperaturas de síntesis. Entre estas, la de 1100°C para confirmar si realmente es la temperatura óptima, es decir aquella a la cual se tenga una mayor emisión. En la figura 4.53 se presenta el espectro de emisión fotoluminiscente del $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Pr}^{3+}$ función de la temperatura a la cual se realizó la síntesis. Se puede observar que la intensidad de la emisión fotoluminiscente aumenta a medida que la temperatura se incrementa, esto puede asociarse a que una mayor temperatura propicia una mejor cristalización del polvo, lo que trae como consecuencia una mayor cantidad de iones Pr^{3+} dentro de la red cristalina del Y_2O_3 . Lo anterior esta en concordancia con los resultados de EDS y DRX que se muestran en la tabla 4.10 y figura 4.58, respectivamente. Aquí se observa que conforme aumenta la temperatura el contenido de Pr^{3+} permanece constante mientras que la intensidad de los picos en los difractogramas de rayos X aumenta. También, en esta figura se observa como se incrementa la intensidad relativa del pico centrado en 620nm mientras que la del pico centrado en 630nm disminuye. Asimismo; aumenta la intensidad relativa de los picos en las regiones 597 a 607nm y 700 a 750nm, conforme la temperatura aumenta. Esto puede indicar que a bajas temperaturas el ión Pr^{3+} tiene preferencias por los sitios C_2 sobre los sitios C_{3i} , y conforme la temperatura aumenta la preferencia se minimiza y entonces hay una mayor participación de los iones Pr^{3+} en los sitios C_{3i} .

En las figuras 4.51 y 4.53 se observa que la estructura del espectro de emisión fotoluminiscente como función de la concentración de Pr^{3+} y de la temperatura no cambia, solo cambia la intensidad de emisión. Asimismo, también se observa que la intensidad relativa de la transición $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ respecto a la transición $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ tampoco cambia. Esto indica que el entorno en el cual se encuentra ubicado el ión, una vez que ya se incorporó a la estructura cristalina del Y_2O_3 , es independiente de la temperatura y de la concentración de Pr^{3+} , al menos para los valores aquí manejados.

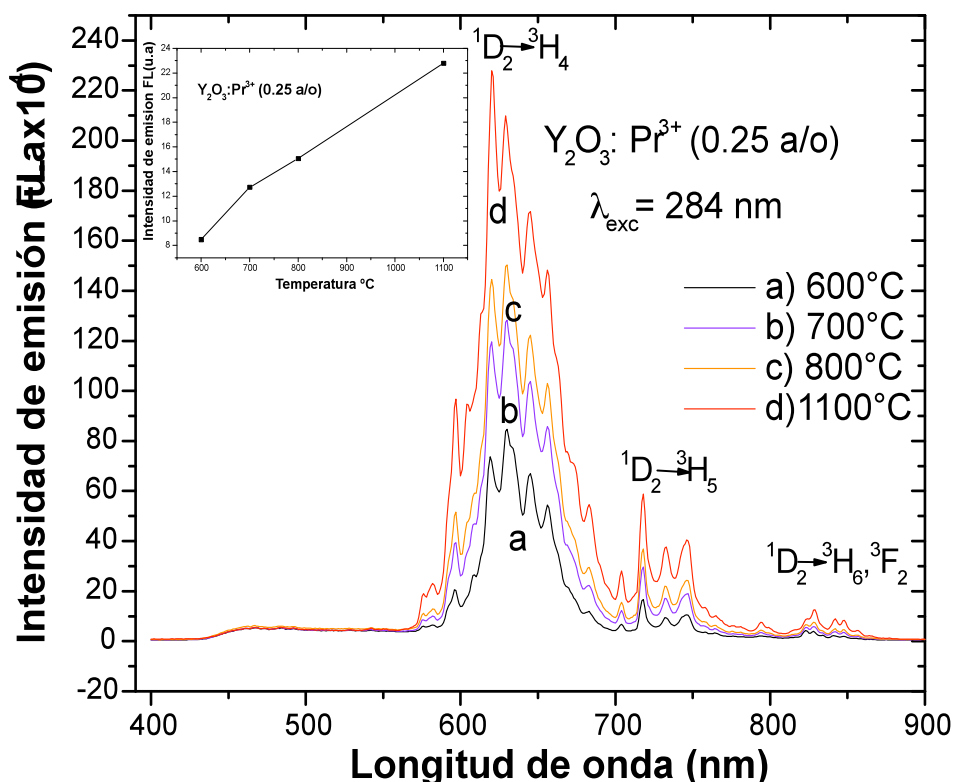


Figura 4.53 Espectro de intensidad de emisión fotoluminiscente a diferentes temperaturas de síntesis para el polvo de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}(0.25\text{a/o})$ excitado con una radiación de 284nm

Con base en los resultados obtenidos de los espectros de fotoluminiscencia tanto a diferentes concentraciones de Pr^{3+} como a diferentes temperaturas, podemos decir que las condiciones óptimas de síntesis para que el luminóforo tenga la mayor intensidad luminiscente fueron: una concentración de 0.25 % de iones Pr^{3+} en la solución precursora con respecto a los iones Y^{3+} y una temperatura de 1100°C. Por lo que, estas variables serán utilizadas en las siguientes caracterizaciones.

4.4.2 Cátodoluminiscencia (CL)

Con la finalidad de probar si estos polvos luminóforos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ puedan funcionar como materiales luminiscentes para aplicaciones con rayos catódicos y poder ser utilizados en microscopios electrónicos, osciloscopios etc., se realiza la caracterización cátodoluminiscente. En este caso, los luminóforos son excitados con un haz de electrones acelerados en el rango 3kV hasta 14kV. A continuación se muestran los espectros de cátodoluminiscencia

4.4.2.1 Espectros de emisión CL variando voltaje de aceleración

Primeramente se determinó el voltaje de aceleración en el cual, se obtuvo una máxima intensidad de emisión bajo las condiciones optimas de concentración del ion activador y de temperatura. La figura 4.54 muestra la intensidad de emisión cátodoluminiscente del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ como función de la longitud de onda a diferentes voltajes de aceleración de electrones (V_a).

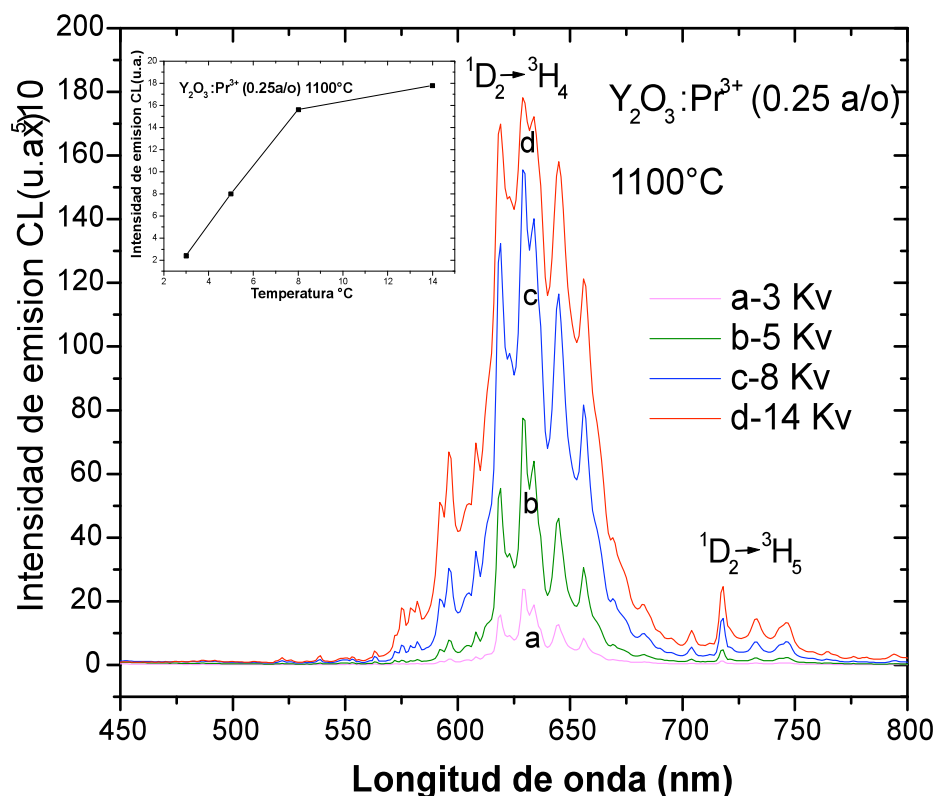


Figura 4.54 Comportamiento de la intensidad de emisión cátodoluminiscente para los polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ (0.25a/o) en función de la longitud de onda con diferentes voltajes de aceleración de los electrones. Los polvos fueron sintetizados a la temperatura de 1100°C .

En estos espectros, se observa que la mayor intensidad de emisión corresponde al espectro realizado con un voltaje de aceleración de electrones a 14kV, y que a bajos voltajes la emisión se debe preferentemente a los iones Pr^{3+} posicionados en los sitios C_2 . Pero a medida que el voltaje de aceleración se incrementa la contribución relativa por parte de los iones incorporados en los sitios C_{3i} , comienza a ser cada vez mayor. Esta mayor intensidad de emisión debido al incremento del voltaje, es provocada por el mayor volumen de penetración de los electrones en el $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ y esto ocasiona un aumento en la cantidad de pares electrón-hueco. Lo que trae como

consecuencia un mayor número de recombinaciones. También se puede observar que a partir de 8 kV hay una saturación de la emisión por parte de los iones Pr^{3+} en ambos sitios, aunque es más notorio para aquellos que ocupan los sitios C_2 .

4.4.2.2 Espectros de emisión CL variando la concentración del ion activador Pr^{3+}

En la figura 4.55 se muestra el espectro de emisión cátodoluminiscente del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ como función de la concentración de Pr^{3+} en el material y empleando un voltaje de aceleración de 14 kV. El análisis es semejante al presentado en la figura 4.51. En el inserto de la figura 4.55 se observan mejor los resultados obtenidos, la máxima intensidad de emisión corresponde al luminóforo que fue impurificado a la concentración de 0.25 a/o de iones Pr^{3+} en la solución inicial y la “inhibición por concentración” se presentó a concentraciones mayores a ésta. También es importante mencionar que la “inhibición por concentración” se puede presentar por otros factores, como el calentamiento local provocado por la interacción de los electrones que inciden en el material luminiscente y debido al efecto Auger, el cual produce la expulsión de electrones de los iones activadores en el estado excitado. Asimismo, en los espectros se observa que la emisión cátodoluminiscente presenta dos diferencias con respecto a la emisión fotoluminiscente. La primera de estas, es la marcada diferencia del aumento de intensidad relativa del pico a 630nm con respecto a la intensidad del pico a 620nm lo que indica una mayor participación de los iones Pr^{3+} en los sitios C_2 y la otra diferencia, es la pobre intensidad de los picos que aparecen en las regiones de 597 a 605nm y la de 700 a 750nm donde la participación de los iones en los sitios C_{3i} es mayor. La marcada diferencia en intensidades entre las transiciones $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ y $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ en el espectro de emisión cátodoluminiscente habla de la preferencia de los electrones a decaer a través de la transición $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, ya que a diferencia del espectro de emisión fotoluminiscente donde se hace una excitación selectiva a la banda $4f^15d^1$, aquí en el espectro de cátodoluminiscencia la excitación se hace a todo el material, incluso a la red huésped, aún así, la emisión intrínseca de la red no figura dentro del espectro, lo cual habla de la efectividad de los distintos canales de decaimiento radiativo que parten del nivel $^1\text{D}_2$ del estado excitado.

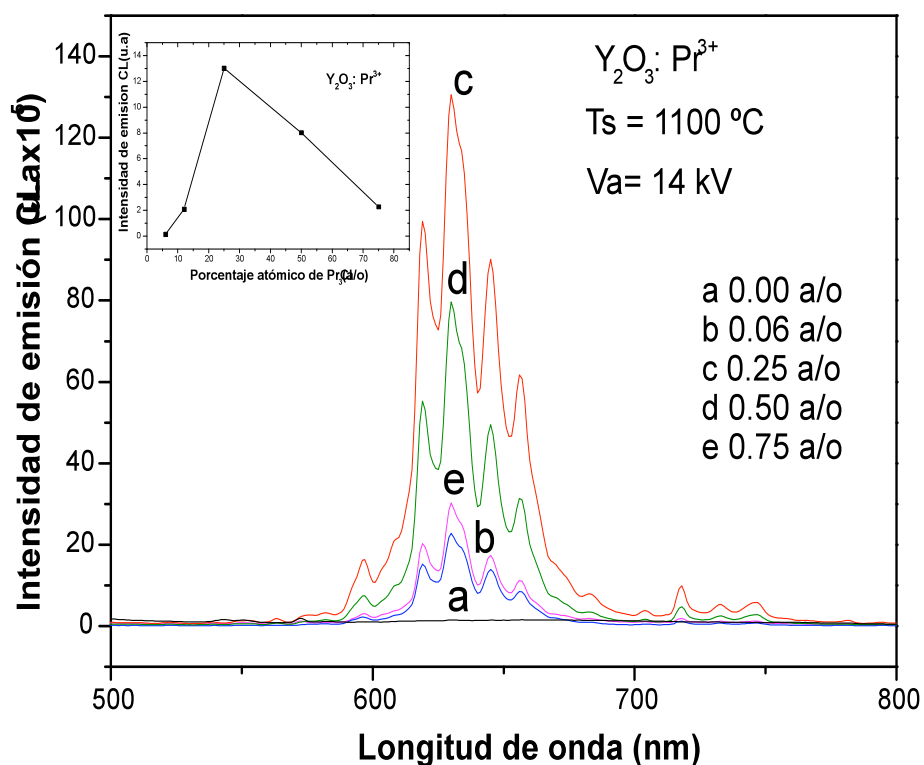


Figura 4.55 Espectro de emisión cátodoluminiscente en función de la longitud de onda para los polvos luminóforos de Y₂O₃: Pr³⁺ variando la concentración del impurificante bajo un voltaje de aceleración de electrones de 14 kV. La temperatura de síntesis fue de 1100°C

4.4.2.3 Espectros de emisión CL variando temperatura de síntesis.

En la figura 4.56 se muestra el espectro de emisión cátodoluminiscente del Y₂O₃: Pr³⁺ como función de la temperatura a la cual se sintetizó el polvo. El comportamiento es semejante al presentado en la figura 4.53, lo que confirma que efectivamente, a bajas temperaturas el ión Pr³⁺ tiene preferencias por los sitios cristalográficos C₂ sobre los sitios C_{3i} y conforme la temperatura se incrementa esta preferencia se minimiza, de tal forma que a la temperatura de 1100 °C la contribución de ambos sitios cristalográficos es muy semejante, ya que en este caso la excitación es mediante electrones altamente energéticos, y con ello se elimina cualquier preferencia de excitación de cierto tipo de sitio espectroscópico (C₂ ó C_{3i}) que se pudo haber tenido en el espectro fotoluminiscente cuando se excitó de manera localizada con 284nm. Asimismo, en esta figura 4.56 se muestra que la máxima intensidad de emisión corresponde a la temperatura de

1100°C, esta intensidad se debe al aumento de la cristalinidad del Y_2O_3 como lo revelan los difractogramas (ver figura 4.58). Por lo tanto, la influencia de la red huésped ayuda a que los iones activadores tengan mejores propiedades ópticas debido a que tienen una mejor distribución en la red cristalina, lo que favorece los mecanismos de recombinación radiativa. Aunado a esto también se puede decir que el tamaño de grano de estos polvos al ser de tamaño nanométrico puede influir en una mayor intensidad de la emisión.

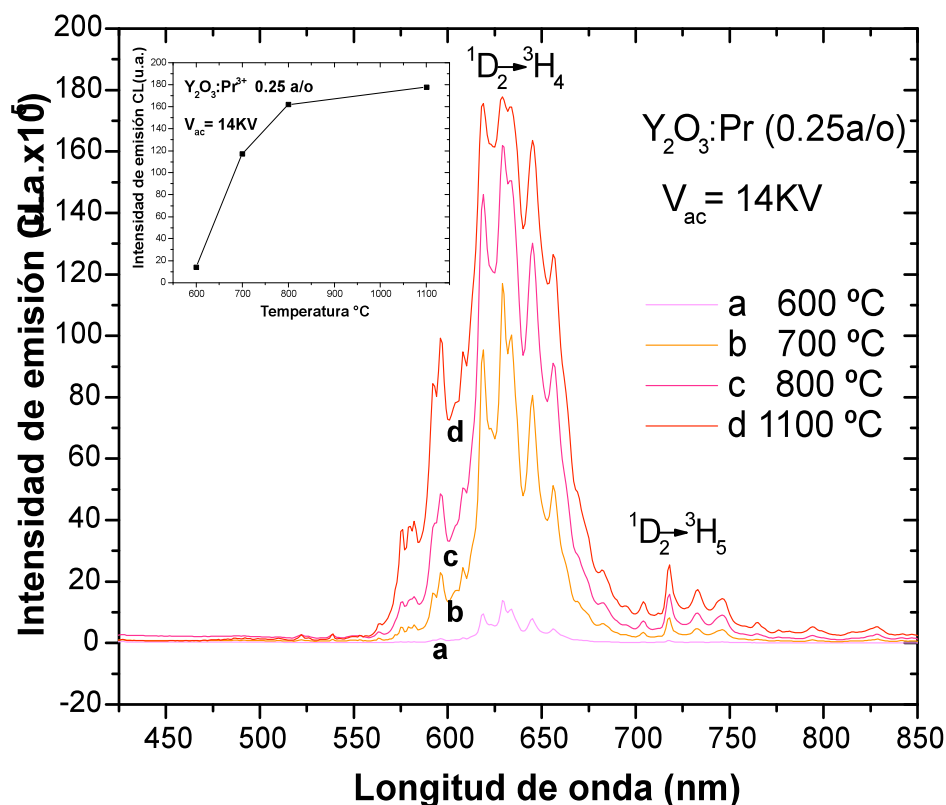


Figura 4.56 Espectros de intensidad de emisión cátodoluminiscente de los polvos de $Y_2O_3:Pr^{3+}$ para muestras sintetizadas a diferentes temperaturas. El voltaje de aceleración de los electrones fue de 14kV.

4.4.3 Composición elemental EDS

Debido a que un defecto estructural o una impureza son necesarios dentro de la red huésped para que puedan llevarse a cabo las transiciones electrónicas en sus niveles y pueda existir la luminiscencia, se hace el análisis de los resultados del porcentaje de la impureza de praseodimio, así como de los otros elementos que están presentes en la red huésped a diferentes concentraciones de la impureza y a diferentes temperaturas.

4.4.3.1 Resultados de EDS a diferentes concentraciones de la impureza

Los porcentajes atómicos de oxígeno, itrio, praseodimio y cloro en los polvos luminóforos de $Y_2O_3: Pr^{3+}$ son mostrados en la tabla 4.10, cuando se varía el contenido de la impureza ($PrCl_3$) en la solución inicial, manteniendo la temperatura constante a $1100^\circ C$. Como se observa en la tabla, que a la concentración del 0.25 a/o de iones Pr^{3+} en la solución precursora corresponde el 0.20 % atómico de la impureza presente en el polvo luminóforo. Lo que sugiere que esta cantidad de impureza en la red huésped es la que propicia la máxima emisión fotoluminiscente y cátodoluminiscente. Asimismo, observamos, que el porcentaje de cloro es incrementado, esto podría estar asociado a la formación de moléculas que involucran iones cloruro y oxígeno tal como ClO_2 , de acuerdo con la reacción II. Además este incremento se podría esperar, ya que estamos incrementado la concentración de la impureza por medio del $PrCl_3$. La disminución en el contenido de oxígeno con el aumento del contenido de itrio podría estar asociado con la determinación de la razón estequiométrica ideal del Y_2O_3 , ya que el valor obtenido de esta razón es aproximado al 1.5 que es el esperado.

<i>Concentración de Pr (a/o)</i>	<i>% atómico</i>			
	<i>O</i>	<i>Y</i>	<i>Pr</i>	<i>Cl</i>
<i>0.12</i>	60.9	38.6	0.1	0.4
<i>0.25</i>	59.6	39.8	0.2	0.4
<i>0.50</i>	59.2	39.7	0.5	0.6
<i>0.75</i>	58.8	39.8	0.7	0.7
<i>2.00</i>	57.6	40.2	1.5	0.7
<i>3.00</i>	55.5	41.4	2.2	0.9
<i>10.0</i>	54.4	42.0	2.6	1.0

Tabla 4.10. Contenido del porcentaje atómico de oxígeno, itrio, praseodimio y cloro en los polvos de $Y_2O_3: Pr^{3+}$ medidos por EDS a diferentes concentraciones de $PrCl_3$ en la solución inicial. La temperatura de calentamiento fue de $1100^\circ C$

4.4.3.2 Resultados de EDS a diferentes temperaturas de síntesis.

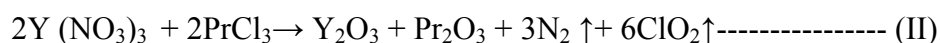
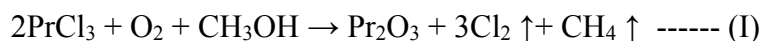
Los porcentajes atómicos (a/o) relativos de oxígeno, itrio, praseodimio y cloro presentes en los polvos de $Y_2O_3: Pr^{3+}$ son mostrados en la tabla 4.11 en función de la temperatura de síntesis del polvo. La concentración de la impureza se mantuvo constante y fue de 0.25 a/o. Observamos que

el oxígeno e itrio mantienen una relación estequiométrica del Y_2O_3 (ver figura 4.57), esta relación es sustentada con los resultados de DRX y de IR para la confirmación de la presencia del Y_2O_3 .

Temperatura (°C)	% atómico				
	O	Y	O/Y	Pr	Cl
500	57.8	40.3	1.43	0.20	1.7
600	59.4	39.1	1.52	0.20	1.3
700	58.7	40.2	1.46	0.18	0.9
800	59.6	39.6	1.50	0.19	0.6
1000	59.4	40.0	1.48	0.20	0.4
1100	59.6	39.8	1.50	0.20	0.4

Tabla 4.11. Contenido del porcentaje atómico de oxígeno, itrio, praseodimio y cloro en los polvos de Y_2O_3 ; Pr^{3+} medidos por EDS para diferentes temperaturas de síntesis. La concentración de Pr^{3+} en la solución inicial fue de 0.25 a/o.

El porcentaje atómico de cloro disminuye cuando la temperatura de síntesis de los polvos es incrementada, mientras que el contenido de praseodimio se mantiene relativamente constante. Esto puede ser atribuido a que, cuando la temperatura de síntesis se incrementa, hay un aumento en la energía térmica en los polvos y en consecuencia hay una mayor capacidad de transformar los iones cloruro (Cl^{1-}) de las moléculas de $PrCl_3$ en $Cl_2 \uparrow$ y $ClO_2 \uparrow$ de acuerdo con las ecuaciones químicas siguientes:



Dejando a los polvos luminóforos con menor cantidad de cloro y los correspondientes iones Pr^{3+} quedan incorporados en la red huésped de Y_2O_3 .

Las muestras sintetizadas a las temperaturas de 500, 600 y 700 °C tienen un mayor contenido de cloro que el esperado. Esto puede estar asociado a la posibilidad de tener una reabsorción de los iones cloruro (Cl^{1-}) para la obtención del $YOCl$ como parte de la reacción química. Esta sustancia al contener cloro en su estructura va influir en la composición química y esto es traducido en valores mayores que los esperados para el contenido atómico de cloro respecto al contenido atómico de praseodimio. La afinidad electrónica del O^{2-} y el Cl^{1-} son -141 y - 349 $KJmol^{-1}$ respectivamente. Esto indica que cuando los iones Y^{3+} al estar cercanos a los iones O^{2-} y Cl^{1-} tendrán preferencia a enlazarse con los iones Cl^{1-} resultando el $YOCl$.

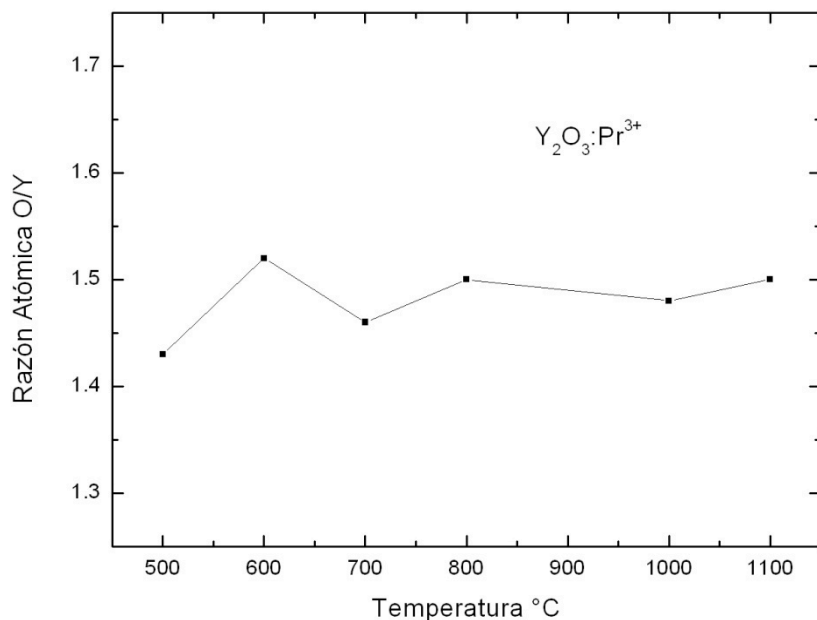


Figura 4.57 Razón atómica relativa de oxígeno a itrio en los polvos luminóforos de $Y_2O_3: Pr^{3+}$ (0.25a/o) en función de la temperatura.

4.4.4. Estructura cristalina DRX

Una vez, que se conocieron las variables óptimas de la síntesis de las películas luminóforas como son: temperatura, porcentaje de la impureza, espesores en las cuales se tiene una máxima intensidad de fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia. Es necesario conocer la estructura de red huésped, dado que su influencia es de gran importancia para que en la impureza pueda llevar a cabo las transiciones electrónicas tanto de absorción como de emisión. Por lo que, se hicieron experimentos variando la temperatura de síntesis para determinar el tipo de esta estructura.

4.4.4.1. Resultados de DRX a diferentes temperaturas de síntesis.

La figura 4.58 muestra el patrón de difracción de rayos X de los polvos de $Y_2O_3: Pr^{3+}$ donde se observa la naturaleza policristalina de las muestras sintetizadas a las diferentes temperaturas de síntesis. En estos difractogramas se puede observar una mejoría en la estructura cristalina del polvo de $Y_2O_3: Pr^{3+}$ cuando la temperatura de síntesis es aumentada. Este resultado concuerda con los datos obtenidos por espectroscopía electrónica de trasmisión (ver figura 4.60). Todos los picos de los espectros de difracción de rayos X corresponden a la fase cúbica del Y_2O_3 de

acuerdo a la carta de difracción JCPDS 43-1036; con un parámetro de red de 10.604 Å. Los picos localizados en $2\theta = 29.1^\circ$, 32.5° , 48.5° and 57.6° están relacionados con las reflexiones (222), (400), (440) and (622) respectivamente. El tamaño de partícula promedio fue de 35nm, este resultado fue obtenido usando el refinamiento Le Bail [Le Bail, (1988)] considerando el ancho de los picos [(222), (400), (440) y (622)] a la mitad de su altura de acuerdo con la formula de Scherrer para la muestra obtenida a 1100°C.

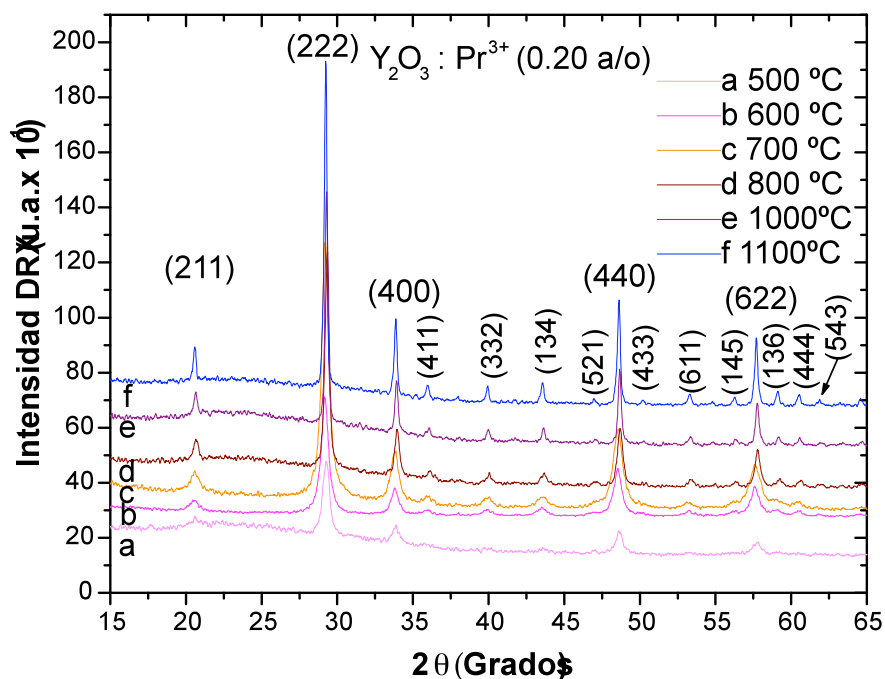


Figura 4.58 Difractogramas de rayos x de los polvos de $Y_2O_3: Pr^{3+}$ a la concentración 0.20a/o a diferentes temperaturas: 500, 600, 700, 800 1000 y 1100°C.

Por lo tanto, es evidente que los polvos luminóforos de $Y_2O_3: Pr^{3+}$ poseen solamente la fase cúbica con grupo espacial Ia3. Donde los iones Y^{3+} se encuentran en los sitios 8b y 24d y los iones O^{2-} son colocados en los sitios 48e [Y. Guyot, (1996).]. Por otro lado, no hubieron diferencias significativas en los patrones de DRX entre el polvo Y_2O_3 y el $Y_2O_3: Pr^{3+}$ cuando la temperatura de síntesis es aumentada. Esto fue posible gracias a 1) La descomposición térmica eficiente de las moléculas de $Y(NO_3)_3$ y $PrCl_3$, 2) la reacción química vigorosa del itrio y praseodimio con el oxígeno c) la incorporación del Pr^{3+} dentro de la estructura cristalina del Y_2O_3 sin una deformación significativa de esta. La semejanza en sus propiedades periódicas entre el itrio y el praseodimio permite la incorporación de los iones Pr^{3+} por sustitución de los iones Y^{3+}

dentro de la estructura cristalina del Y_2O_3 . Los iones Y^{3+} y Pr^{3+} tienen radios iónicos de 104 y 113 pm respectivamente y sus primeras energías de ionización son 615.6 y 532.2 KJmol^{-1} respectivamente.

4.4.5 Micrografía estructural obtenida por MET

Para confirmar la naturaleza policristalina de los polvos luminóforos de $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Pr}^{3+}\text{Cl}^{1-}$. Estos se analizaron por medio de microscopía electrónica de transmisión (MET). Los polvos estudiados fueron obtenidos a las temperaturas de 600 y 1100 $^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas. La concentración para impurificar estos polvos fue de 0.25% atómico de iones Pr^{3+} con respecto a los iones Y^{3+} en la solución inicial para ambas muestras.

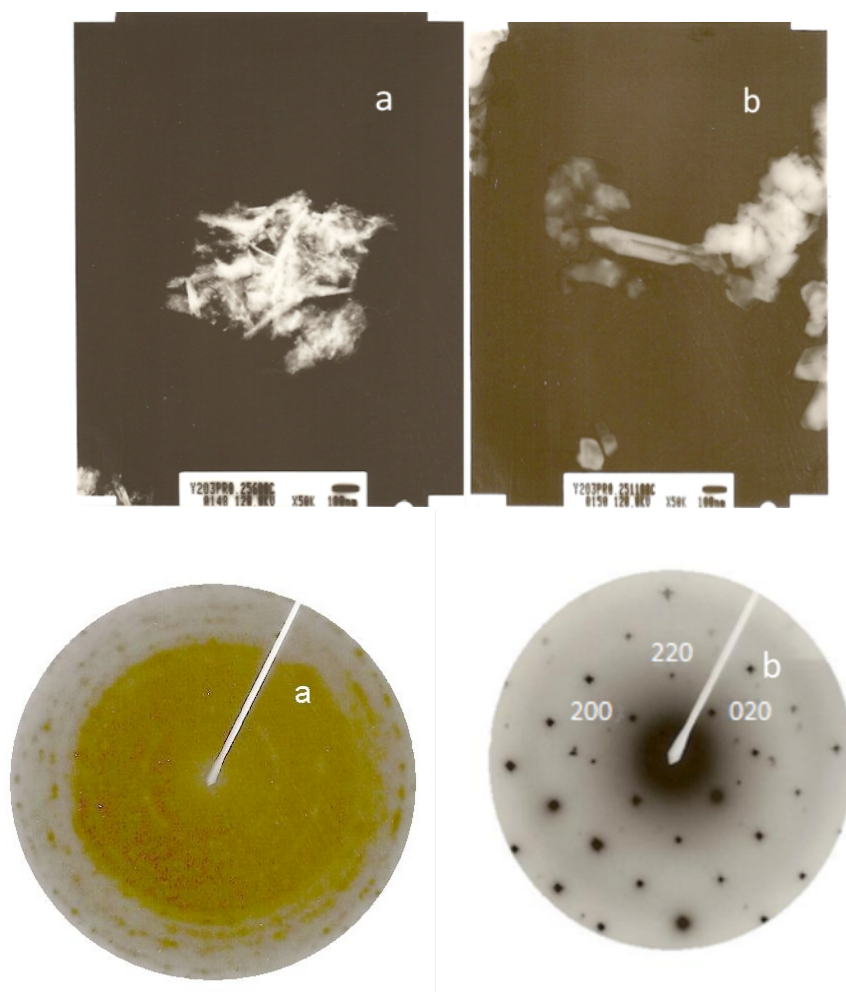


Figura 4.59 Micrografías de MET y patrones de difracción de los polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Pr}^{3+}$ a las temperaturas de: a) 600 $^{\circ}\text{C}$ y b) 1100 $^{\circ}\text{C}$ con 0.25 a/o de iones Pr^{3+} en la solución inicial.

La figura 4.59 muestra las imágenes de MET y los correspondientes patrones de difracción para los polvos luminóforos obtenidos a: (a) 600°C y (b) 1100°C. Cristales de tamaño manométrico (15nm) son observados para el polvo sintetizado a 600°C y para el luminóforo obtenido a 1100°C se observa un crecimiento del cristal con tamaño grano de 35nm. Este comportamiento es observado en los patrones de difracción de electrones, los cuales muestran anillos concéntricos en el polvo luminóforo obtenido a 600°C, indicando la presencia de cristales pequeños. En este mismo sentido, para el luminóforo sintetizado a 1100°C se observa un patrón de difracción en puntos en el eje de zona (001) indicando que los cristales han crecido. El indexado de los patrones de difracción corresponden a la fase cubica del Y_2O_3 , de acuerdo a la carta cristalográfica JCPDS No 43-1036, con constante de red 10.604 Å y grupo espacial Ia3 (206).

4.4.6 Espectroscopía IR

Para efectos de la elucidación de la estructura de algún material, en el caso específico de los polvos, además de la utilización de la técnica de DRX, es necesario apoyarse de los resultados de la espectroscopía IR, donde se muestran las bandas de absorción o transmisión correspondientes a los diferentes modos vibracionales de las moléculas que conforman a los polvos. Los anchos de las bandas, su posición e intensidad son fuertemente influenciados por el carácter del enlace y la estequiometría de los polvos. En este caso, se trata de elucidar la estructura del polvo luminóforo de $Y_2O_3: Pr^{3+}$

4.4.6.1. Resultados de IR a diferentes temperaturas de síntesis.

La Figura 4.60 muestra los espectros de infrarrojo (IR), llevados a cabo en los polvos luminóforos de $Y_2O_3: Pr^{3+}$ (0.25 a/o) sintetizados en el rango de temperatura de 500°C a 1100 °C. En estos espectros se puede apreciar tres bandas en aproximadamente 308, 345 y 388 cm^{-1} , las cuales están asociadas con los modos de estiramiento del Y-O-Y confirmando una fase con buena estequiometria del óxido de itrio. Esto es corroborado con los resultados de DRX, donde se observa que a partir de la temperatura de 500°C hasta 1100°C ya está bien definida la estructura cristalina cubica del Y_2O_3 . Otra banda en aproximadamente 564 cm^{-1} es claramente visible a todas las temperaturas pero se incrementa su intensidad a temperaturas mayores. Esta banda es también atribuida a la vibración Y-O en el Y_2O_3 . La región alrededor de los 1500 cm^{-1} es muy probable que sea debida a especies químicas de carbono como resultado de una contaminación, Se observa que estas bandas son reducidas sustancialmente al incrementar la temperatura, como

es observado en los espectros a las temperaturas de 800, 1000 y 1100°C. Finalmente, la banda ubicada en aproximadamente 3460 cm^{-1} puede resultar de moléculas de H_2O adsorbidas en los polvos y especies enlazadas con H u OH en la superficie, [Y. Repelin (1995), S.A. Barve (2011), H. Guo, (2002), A.de J Morales, (2009), G. Alarcón (2008)].

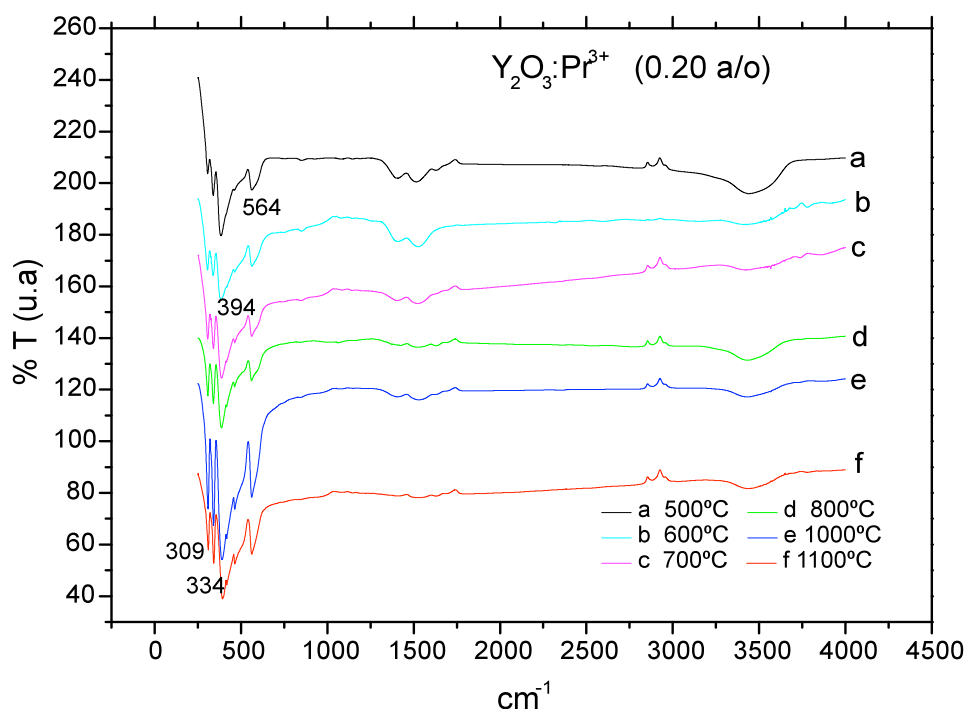


Figura 4.60 Espectros de Infrarrojo de los polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3 \text{Pr}^{3+}$ (0.20a/o) sintetizados en el rango de 500 a 1100°C.

4.4.7 Morfología superficial MEB

Una vez conocida la estructura de la red huésped, determinada por DRX y el IR es recomendable conocer la morfología de la superficie de estos polvos luminóforos para su aplicación, ya que se sabe que los polvos luminóforos que presentan una forma homogénea, son utilizados como polvos luminiscentes en las lámparas fluorescentes principalmente [G. Blasse (1994)]

4.4.7.1 Morfología superficial mediante MEB a diferentes temperaturas de síntesis.

La morfología superficial de los polvos analizados por microscopía electrónica de barrido (MEB) para los polvos luminóforos sintetizados a las temperaturas de 600, 800 y 1100 ° C, presentaron

agregados de microestructuras con forma irregular pero con una tendencia a la formación de agujas. Estas imágenes son mostradas en la siguiente figura 4.61.

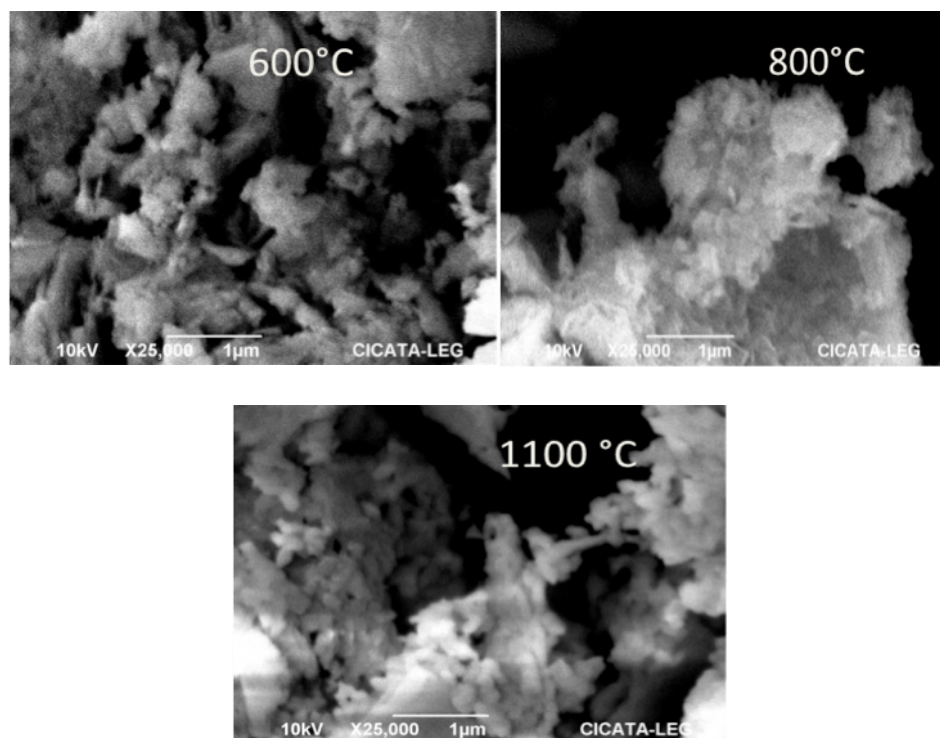


Figura. 4.61 Micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido de la morfología de los polvos de Y₂O₃:Pr³⁺ a la concentración de 0.20a/o a las temperaturas de 600,800, y 1100°C.

5.- CONCLUSIONES

5.1 Conclusiones $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

- Películas delgadas luminóforas de Y_2O_3 impurificadas con europio fueron sintetizadas tanto a diferentes concentraciones del impurificante como a diferentes temperaturas utilizando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.
- Los estudios de fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia revelaron que mejores condiciones experimentales para obtener una máxima intensidad de emisión fueron el 8% de europio en la solución precursora a la temperatura de 550°C. Observándose el quenching por concentración a concentraciones mayores al 8%.
- Las intensidades de emisión en ambos estudios de foto y cátodoluminiscencia se incrementan cuando se aumenta la temperatura de síntesis, así como, cuando se aumenta el voltaje de aceleración de los electrones en cátodoluminiscencia.
- La emisión más intensa de fotones que se encontró fue a la longitud de onda de 611nm principalmente y que corresponde al color rojo-naranja. Esta emisión debió a la transición electrónica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ que corresponde a una transición dipolar eléctrica forzada.
- Un mayor espesor favorece una mayor intensidad luminiscente.
- Los resultados de EDS mostraron que el porcentaje atómico de la impureza presente en la red huésped fue del 1.13a/o y que la relación estequiométrica atómica del O/Y se aproxima a la ideal de 1.5, tanto en la variación de la concentración de la impureza como en la variación de la temperatura.
- La cristalinidad y el tamaño de cristalita de la red huésped varía con la temperatura, siendo más policristalino a temperaturas mayores con la presencia de la fase cubica del Y_2O_3 , además de presentar la orientación preferencial (622).
- Los picos característicos de IR y los difractogramas de DRX confirman la presencia del Y_2O_3 con estructura cubica.
- La morfología superficial de estas películas luminóforas resultaron ser planas con una rugosidad promedio de 20nm. Aunado a esta planaridad presentan una alta transmitancia (> 80%) en el UV-Visible lo que hacen, que estas películas tengan la posibilidad de ser aplicadas en dispositivos electroluminiscentes.

5.2 Conclusiones $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$

- Películas delgadas luminóforas de Y_2O_3 impurificadas con terbio, fueron sintetizadas tanto a diferentes concentraciones del impurificante, como a diferentes temperaturas de sustrato utilizando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.
- Los estudios de fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia, revelaron que las mejores condiciones experimentales para obtener la máxima intensidad de emisión, fueron el 10% de terbio en la solución precursora a la temperatura de 550°C , observándose la “inhibición por concentración” a porcentajes mayores al 10%.
- Las intensidades de emisión en ambos estudios de foto y cátodoluminiscencia se incrementan cuando se aumenta la temperatura de síntesis, así como, cuando se aumenta el voltaje de aceleración de los electrones en cátodoluminiscencia.
- La emisión más intensa de fotones que se encontró fue a la longitud de onda de 543nm y corresponde al color verde. Esta emisión se debió a la transición electrónica $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ que corresponde a una transición dipolar eléctrica forzada.
- Un mayor espesor favorece una mayor intensidad luminiscente.
- Los resultados de EDS mostraron que porcentaje atómico de la impureza presente en la red huésped fue del 2.13a/o y que la relación estequiométrica atómica del O/Y se aproxima a la ideal de 1.5, tanto en la variación de la concentración de la impureza como en la variación de la temperatura.
- La cristalinidad y tamaño de grano de la red huésped varía con la temperatura, siendo más intensa al aumentar la temperatura de sustrato.
- Los picos característicos de IR y los difractogramas de DRX confirman la presencia del Y_2O_3
- La morfología superficial de estas películas luminóforas resultaron ser planas con una rugosidad promedio o rms de 37nm. Aunado a esta planaridad presentan una alta transmitancia ($> 80\%$) en el UV-Visible lo que hacen, que estas películas tengan la posibilidad de ser aplicadas en dispositivos electroluminiscentes.

5.3 Conclusiones $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$

- Polvos luminóforos de Y_2O_3 impurificados con iones Pr^{3+} fueron sintetizados tanto a diferentes concentraciones del impurificante como a diferentes temperaturas utilizando la técnica de co-precipitación.
- Los estudios de fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia revelaron que mejores condiciones experimentales para obtener una máxima intensidad de emisión, fueron el 0.25% de praseodimio en la solución precursora, a la temperatura de 1100°C. Presentándose la “inhibición por concentración” a porcentajes mayores al 0.25 %
- Las intensidades de emisión en ambos estudios de foto y cátodoluminiscencia se incrementan cuando se aumenta la temperatura de síntesis, así como, cuando se aumenta el voltaje de aceleración de los electrones en cátodoluminiscencia.
- La emisión más intensa de fotones que se encontró fue a la longitud de onda de 620nm y corresponde al color rojo-naranja. Esta emisión se debió a la transición electrónica $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$
- Los resultados de EDS mostraron que porcentaje atómico de la impureza presente en la red huésped fue del 0.20a/o y que la relación estequiométrica atómica del O/Y se aproxima a la ideal de 1.5 en la variación de la temperatura.
- La cristalinidad y el tamaño de grano de la red huésped varía con la temperatura, siendo más policristalino con la presencia de la fase cúbica del Y_2O_3 a temperaturas mayores.
- Las bandas características de IR y los difractogramas de DRX confirman la presencia del Y_2O_3 con estructura cúbica.
- La morfología superficial de estos polvos resultaron ser agregados de microestructuras con forma irregular pero con una tendencia a la formación de agujas. Estos polvos tienen la posibilidad de ser aplicados en lámparas fluorescentes.

5.4 Investigación a futuro

Se sugiere para investigaciones a futuro.

- Realizar la síntesis de los acetilacetonatos de la serie de los lantánidos en el laboratorio y utilizarlos como impurificantes en diferentes redes huésped.
- Utilizar el mismo precursor (acetilacetonato de itrio) para impurificarlo ya sea con cerio ó tulio y obtener el color azul. Con los resultados que se obtengan y los aquí reportados se podría lograr la emisión de los tres colores primarios y con esto poder generar la luz blanca.
- Determinar la eficiencia de la luminiscencia tanto de las películas de $\text{Y}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3 \text{Tb}^{3+}$ como de los polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3 \text{Pr}^{3+}$.
- Determinar la eficiencia cuántica de los nanopolvos de $\text{Y}_2\text{O}_3 \text{Pr}^{3+}$ obtenidos a 600°C con tamaño de 25nm y comparar con la eficiencia de los obtenidos a 1100°C donde el tamaño es de 35nm.
- Realizar pruebas en estructuras MISIM (Metal-Aislante-Semiconductor activado-Aislante-Metal) las películas delgadas de $\text{Y}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3 \text{Tb}^{3+}$ para su posible aplicación en pantallas electroluminiscentes.
- Preparar soluciones a muy baja concentración por ejemplo 0.001M, 0.01M, 0.02M con el propósito de sintetizar películas de menor espesor.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. A. C.Adams, (1983) Solid State Technol **26** 135
2. A. Dimoulas, A. Travées, G. Vellianitis, N. Boukos, K. Argyropoulos, (2001) *J. Appl. Phys.* **90** 4224.
3. A. E. Esparza, (2003), Tesis de doctorado, CICATA-IPN.
4. A.G. Nasibulin, Esko I. Kauppinen, David P. Brown, and Jorma K. Jokiniemi, (2001) *J.Phiys.Chem. B* **105** No 45, 11071.
5. A. J. Dekker, (1970), Solid State Physics. MACMILLAN & CO LTD.
6. A. Peláez Rodriguez, (2010). Tesis de maestría; CICATA-IPN
7. A.Politycki and K Hieber, (1982) Science and Technology of surface coatings (B.N. Chapman and J.C. Anderson, eds.).
8. Anthony R. West, (1984) Solid State Chemistry and its Applications John Wiley & Sons, Inc. para DRX, 115-124,para TGA 102-103.
9. A. Ortiz, S. Lopez, C. Falcony, M farias, L. Cota-Araiza and G. Soto, (1990) *Journal of Electronic Materials* **19** No 12 1412.
10. B.D. Cullity & S.R. Stock, (2001) Elements of X-Ray Diffraction, 3^{er} ed., Ed. Prentice-Hall Inc, p 167-171
11. B.M. O'Donel, (2010) et. al. Fuentes Luminosas. <http://www.edutecne.utn.edu.ar/eli-iluminacion/cap04.pdf>
12. B. Lei, Y. Liu, G. Tang, Z. Ye, C. Shi, (2004) Materials Chemistry and Physics 87 227-232
13. B. R. Judd, (1962) Phys. Rev., 127, 750
14. B. Mahan, R. Myers, (1990) Química Curso Universitario. ADDISON-WESLEY IBEROAMERICANA. Cuarta edición..
15. B. Savoini, J.E Muñoz Santiuste, and R. González, (1997). Physical Review B 56, 10, 5858.
16. C. Chacón-Roa, J. Guzmán-Mendoza, M. Aguilar-Frutis, M. García-Hipólito, O. Alvarez-Fragoso, C. Falcony, (2008) J. Phys. D: Appl. Phys **41** 01510 4 (7pp)
17. C. Durand, C. Dubourdieu, C. Vallée, V. Loup, M. Bonvalot, O. Joubert, H. Roussel, Renault O (2004) *Journal of Applied Physics*, **96** No3 1719-1729.

18. D.A. Buchanan, (1999) IBM, *J. Res. Develop.* **43** No.3 245
19. D. Niu y R. W. Ashcraft. (2002), *Applied Physics Letters* **81**, 4. 676-678
20. D. R. Vij, (1998) *Luminescence of Solids*. Plenum Press.
21. E. H. Nicollian, and J.R Brews (1982) *MOS (Metal Oxide Semiconductor), Physics and Technology*, John Wiley & Sons.
22. E.K. Evangelou, C. Wiemer, M. Fanciulli, M. Sethu and W. (2003) *Cranton Journal of Applied Physics* **94** No 1, 318-321
23. E. Millon, J. Perrie`re, C. Garapon, J. Mugnier. (2000) *Journal of Luminescence* **87-89** 1115
24. E.P. Gusev, E. Cartier, D.A. Buchanan, M. Gribelyuk, M. Copel, H. Okorn-Schmidt, C. D'Emic, (2001) *Microelectronic Engineering* **59** 341-349.
25. E.T. Goldburt, B. Kulkarni, R.N. Bhargava, J. Taylor, M. Libera. *Journal of luminescence* (1997), 72-74, 190-192.
26. E.W. Chas, R.T. Hepplewhite, D.C. Krupka and D. Kaiing, (1969) *Journal of Applied Physics* 40, 6, 2515
27. E. Zaleta-Alejandre, M. Zapata-Torres, M. García-Hipólito, M. Aguilar-Frutis, G. Alarcón-Flores, J. Guzman-Mendoza, C. Falcony, (2009) *J. Phys. D: Appl. Phys* **42** 095102 (7pp)
28. C. Xu, (1999), *Synthesis of Nanometer-sized Yttrium Oxide Particles in Diisooctyl Sodium Sulphosuccinate (AOT)/ Isooctane Reverse Micelle Solution Thesis of Master of Science Blacksburg Virginia University*
29. F. H. Salas Ramírez (1985) *Tesis de Maestría Cinvestav-IPN*.
30. F. H.T Imura, and Y. Osaka, (1989) *Heteroepitaxial Growth of Y₂O₃ Films on Silicon. Applied Physics Letters.* **55**(4).360-361.
31. F. Ramos Brito, (2005), *Tesis doctorado, IIM-UNAM*.
32. F. Paumier, R.J. Gaboriaud. (2003) *Thin Solid Films* **441** 307.
33. F. Paumier, R.J. Gaboriaud, A.R. Kaul (2002) *Crystal Engineering*, **5** 169-175.
34. G. Alarcón-Flores, M. Aguilar-Frutis, M. García-Hipólito, J. Guzmán-Mendoza, M. A. Canseco y C. Falcony (2008), *J Mater Sci* **43** 3582-3588

35. G. Blandenet, M. Court, Y. Lagarde, (1981) *Thin solid Films* **77**, 81-83.
36. G. Blasse, (1972) *J.Solid StateChem* **4**,52
37. G. Blasse, B. Grabmaier. (1994) *Luminescent Materials*. Springer-Verlag.
38. G.C. Aumuller, W. Kostler, B.C. Grabmaier, R. Frey (1994), *J. Phys. Chem.Solids* **55** 8 767
39. G.D. Wilk, R.M.Wallace and J. M. Anthony, (2001) *J. Appl. Phys.*, **89** 5242-5243.
40. G.G. Fountain, R.A. Rudder, S.V. Hattangady and R.J. Markunas. (1988).*J.Appl.Phys.***63** 4744 y <http://www-mtl.mit.edu/mtlhome/3Mfab/sop/rca.html>.
41. G Tilloca, (1995) *J. Mater. Sci.* **30**, 1884.
42. H. Amekura, A.Eckau, R. Carius, Ch. Buchal, (1998), *J. Appl. Phys.* **84** 3867
43. H. Guo, W. Zhang, L. Lou, A Brioude, y J.Mugnier, (2004) *Thin Solid Films* **458**, 274
44. H. Ibégazéne, S. Alperine, C. Diot (1995) *J. Mater. Sci.* **30** 938.
45. H. Ono y T. Katsumata, (2001) *Applied Physics Letters* **78** 13, 1832, 1834.
46. Ho Seong Jang, Won Bin Im, Dong Chin Lee, Duk Young Jeon, Shi Surk Kim, (2007).*Journal of Luminescence* **126**, 371.
47. International Technology Roadmap for Semiconductors, (2003) Semiconductor Industry Association; ver también [http:// public. itrs.net/](http://public.itrs.net/).
48. I.C. Cosentino; R. Muccillo, (1997) *Mater. Lett.* **32**, 295.
49. J.C. Alonso, E.Haro-Poniatowski, R. Diamant, M. Fernandez-Guasti, M. García-Hipólito. (1997), *Thin Solid Films* **303**, 76-83
50. John.E.Crowell (2003) *J.Vac.Sci.Technol. A* **21**(5), S90.
51. J. E. Huheey, E. A. Keiter, (1993) *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*. OXFORD. Cuarta edición.
52. J. García Solé, L.E. Bausá, D. Jaque, (2005) *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons, Ltd..

53. J Guzmán-Mendoza, M García-Hipolito, M Aguilar-Frutis, C. Falcony-Guajardo, (2001) *J. Phys. Condens. Matter* **13** L955-L959.
54. J. Mouzon, (2005) Licenciatiате thesis, Lulea university of technology
55. J.I. Goldstein, E. Newbury, P. Echlin, D. Joy, C.Fiori. (1984) *Scanning Electron Microscopy and X Ray Microanalysis* 2a Ed. Plenum Press New York.
56. J. Kwo, M.Hong, A.R.Kortan., K.L.Queeney (2001) *Journal of Applied Physics* **89**, No 7 3920.
57. J.J. Araiza, M.A. Aguilar-Frutis, C. Falcony, (2001), *J. Vac. Sci. Technol. B* 19(6), 2206.
58. J. Y. Choe, D. Ravichandran, S. M. Blomquist, K. W. Kirchner, E.W. Forsythe y D.C. Morton, (2001) *Journal of Luminescence* **93** 119-128
59. K. Annapurna, R. N. Dwivedi, P. Kundun, S. Buddhudu, (2003) *Materials Research Bulletin* 38 429-436
60. K. G. Cho, D. Kumar, P. H. Holloway, and R. Singh, (1998) *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3058.
61. Kwo, M.Hong., A.R.Kortan., K.L.Queeney, Y.J. Chabal, R.L. Opila, Jr., D.A. Muller, S-N-G. Chu, B.J. Sapjeta, T.S. Lay, et al. (2001) *Journal of Applied Physics* **89** 3929.
62. K. Nakamoto, (1986) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* 4° John Wiley and Sons 259-268, USA.
63. K. V. Shalimova, (1976) *Física de los semiconductores*, Ed. Moscú.
64. K. Wang, J. Zhang, J. Wang, W. Yu, H. Zhang, Z. Wang, Z. Shao, (2006) *Materials Research Bulletin* 41 1695-1700.
65. K. Xiong, J.Robertson, and S.J. Clark,(2006) *Journal of Applied Physics* **99**, 044105.
66. Le Bail, A. H. Durog and J.L. Fourquet, (1988) *Mater. Res. Bull.* 23. 447-452
67. L.G. Wade, (1993) *Organic Chemistry* Prentice–Hall Inc 527.
68. L. Machanda, and M. Gurvitch, (1988) *IEEE Electron Device Lett.* **9**, 180.
69. L. Osawa. *Cathodoluminiscence*, (1990) Theory and Applications. KODANSHA.
70. M. Aguilar-Frutis, M. García, C. Falcony, (1998) *Appl. Phys. Lett.* **72**, No. 14 1700.

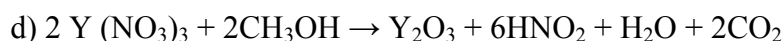
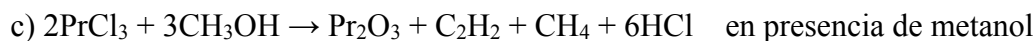
71. M. Aguilar-Frutis, M. García, C. Falcony, G. Plesch and S Jimenez (2001) *Thin solid films* **389** 200.
72. M. Alonso, E. J. Finn, (1976) Física Volumen III: Fundamentos Cuánticos y Estadísticos. Fondo Educativo Interamericano, S.A.
73. M.A. Flores- Gonzalez, G. Ledoux, S.Roux, K.Lebbou, P.Perriat, O. Tillement. (2005), *Journal of Solid State Chemistry* **178**, 989-997
74. M. Agarwal; M. R. DeGuire; A. H. Heuer, (1997). *Appl. Phys. Lett.* **71**, 891
75. M. Fox. Optical, (1970) Properties of Solids. Oxford University &Co LTD.
76. Milton Ohring. (1992) The materials science of thin films. Academic Press 475-477.
77. M.E. Hunter, M.J. Reed and N.A. El-Masry. (2000) *Appl.Phys.Lett* 76 (14) 1937.
78. M.Gurvitch, L, Manchanda,and, J. M.Gibson (1987) *Appl.Phys.Lett* 51(12).
79. M.K. Chong, K Pita, C.H. Kam. (2005), *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 66, 214.
80. M. Langlet, J. C. Joubert, (1993) In Chemistry of Advanced Materials, Edited by C.N.R, Rao Blacwell Science, oxford, England, 55.
81. M. Leskelä, M. Ritala (2003), *Journal of Solid State Chemistry.*171,170-174
82. O. A. Graeve, J.O. Corral (2006) *Optical Materials* **29** 24-30]
83. O. Pons Y Moll, A. Huignard, E. Antic-Fidancev, P. Aschehoug, B. Viana,R.K. Singh, Z.Chen, D.Kumar, K.Cho, M.Ollinger, (2002) *Applied Surface Science*, **197-198**, 322.
84. O.Stryckmans, T. Segato, P.H. Duvigneaud., (1996) *Thin solid Films* **283**, 17-25.
85. <http://www.paginadigital.com.ar/articulos/2008/2008prim/tecnologia1/materiales-invisibles-140108.asp>
86. P Gollakota (2006) Investigation of Europium Doped Wide Band Gap Oxides, Carolina State University. Thesis of Master in Science.
87. P.K.Hansma, V.B. Elings, O. Marti, C.E. Bracker. (1988). *Science* **24** Articles 209-216.
88. R.E. Muenchausen, L.G. Jacobsohn, B.L. Bennett, E.A. Mckigney, J.F. Smith, J.A. Valdez, D.W. Cooke. (2007) *Journal of Luminescence* 126, 838-842
89. R.C. Ropp. (2004) Luminescence and the solid state, 2nd edition Elsevier USA.

90. R.C Mehrotra, R. Bohra and D.P. Gaur. (1978) Metal β Diketonates and Allied Derivates. Academic Press Inc. London 58-59.
91. R.H. Horng, D.S. Wu, J.W. Yu, C.Y. Kung. (1996) *Thin solid Films* **289**, 234-237.
92. R. Ivanic, V. Rehacek, I. Novotny, V. Breternitz, L. Spiess, Ch. Knedlik, V. Tvarozek, (2001) *Vacuum* **6** 229-230.
93. R. J. Gaboriaud, (1981) *Phil. Mag. A* **44** (3), 561.
94. R.J. Gaboriaud, F. Pailloux, J. Perriere.(2002). *Applied surface science* .186.477-482
95. R.J. Gaboriaud, F. Paumier, F. Paillaoux, P. Guerin. (2004) *Materials Science and Engineering B* 109 34-38.
96. R.M. Silverstein, G. Clayton Bassler, Terence C. Morrill. (1991) *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons, Inc. 91-92.
97. R. N. Bhargava. (1996) *J. Lumin.* **70**, 85.
98. R. Sáez Puche, C. Cascales, P. Porcher y P. Maestro, (2000) Tierras raras: materiales avanzados. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, segunda época, Octubre-Diciembre.
99. Shinobu Fujihara, Shinnosuke Koji, Yasuhiro Kadota, and Toshio Kimura, (2004) *J.Am.Ceram.Soc.* 87 [9] 1661
100. S. L. Jones, D. Kumar, R.K. Singh, P.H. Holloway, (1997) *Appl. Phys. Lett.* 71 404
101. S. P. S. Badwal, (1984). *J. Mater. Sci.* **19**, 1767
102. Shoenig –You Wang, Zu-Hong Lu, (2002) *Materials Chemistry and Physics* **78** 542-545.
103. S. Takami, Y. Egashira, I. Honma, and H. Komiyama (1995), *Appl.Phys.Lett* **66** 1527.
104. S.Y. Wang, H.Z.Lu , (2002) *Materials Chemistry and Physics* **78** 542.
105. T. E. Banach, C. Berti, M. Colonna, M. Fiorini, E. Marianucci, M. Messori, F. Pilati, M. Toselli. (2001) *Polymer* 42, 7512.
106. T. Hirai, Yusuke Kawamura and Isao Komasaawa. (2004) *Journal of Colloid and Interface Science* **275** 508.
107. Theodore L. Brown, H Eugene Lemay, Jr, Bruce E. Bursten y Julia R. Burdge, (2004) *Química, La Ciencia Central*, Pearson Education, México.
108. T. Nishide, and M. Shibata, (2001) *J. Sol-Gel, Sci. Technol.* **21**, 189.

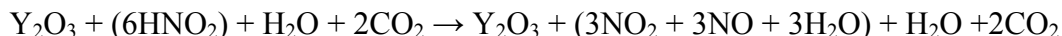
- 109.** T.S. Kalkur, R.Y. Kwor and C.A. Paz de Araújo (1989) *Thin solid films* **170** 185.
- 110.** T. Suyama, N. Sawara, K. Akamoto, Y. Hamakawa, (1982), *J. Appl. Phys.Supp* 121-1, 383.
- 111.** V. Ioannou-Sougleridis, G. Vellianitis, and A. Dimoulas (2003) *J. Appl. Phys.* Vol. 93, No. 7 3982.
- 112.** V. Swamy, N. A. Dubrovinskaya, and L. S. Dubrovinsky, (1999) *J. Mater. Res.* **14** (2), 456.
- 113.** W.M. Cranton, D.M. Spink, R.Stevens and C.B. Thomas. (1993) *Thin solid films* **226** 156.
- 114.** W. O'Mara, Seminar M-3 given at the 1994 SID Conference.
- 115.** W. Sheng-Yue, Lu. Zu-Hong (2002) *Materials Chemistry and Physics.* **78**, 542.
- 116.** W. van Schaik, G. Blasse, (1992), *Chem. Mater.* 4, 410.
- 117.** Y. A. Ono. 1993. Electroluminescence, Encyclopedia of applied Physics, 5, VCH Publishers Inc.
- 118.** Y. Guyot, R. Moncorge, L. D. Merkle, A. Pinto, B. McIntosh, and H. Verdum, (1996) *Opt. Mater.* **5**, 127.
- 119.** Y. Repelin, C. Proust, E. Husson, y J.M.Beny. (1995) *Jornal of Solid State Chemistry* **118**, 163-169.

ANEXO I REACCIONES

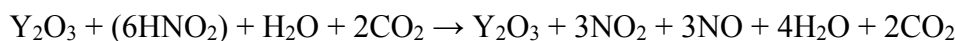
Debido a la naturaleza de la técnica empleada para la síntesis de los polvos, la reacción química global que se lleva a cabo para la formación de los polvos es compleja e involucra muchas reacciones químicas parciales posibles. Algunas reacciones de estas pueden ocurrir en el curso de la síntesis y son los siguientes:



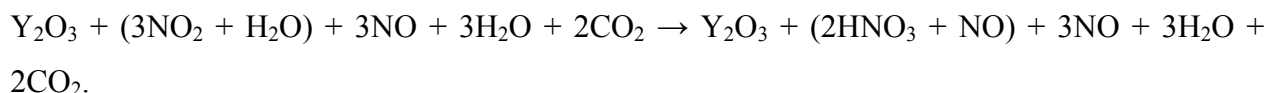
El HNO_2 es muy inestable y rápidamente se descompone en dióxido de nitrógeno, óxido de nitrógeno y agua entonces tenemos.



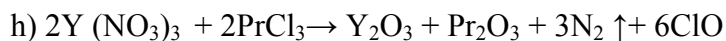
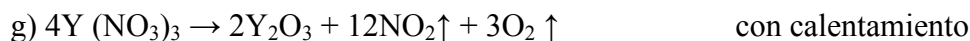
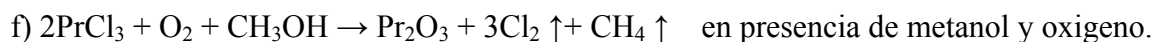
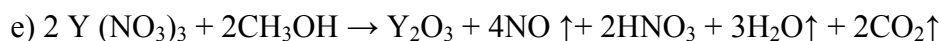
Por lo tanto:



El NO_2 en solución acuosa caliente tiende a descomponerse y producir ácido nítrico y óxido de nitrógeno



Considerando las últimas dos reacciones, obtenemos la siguiente reacción del nitrato de itrio en presencia de metanol.



ANEXO II

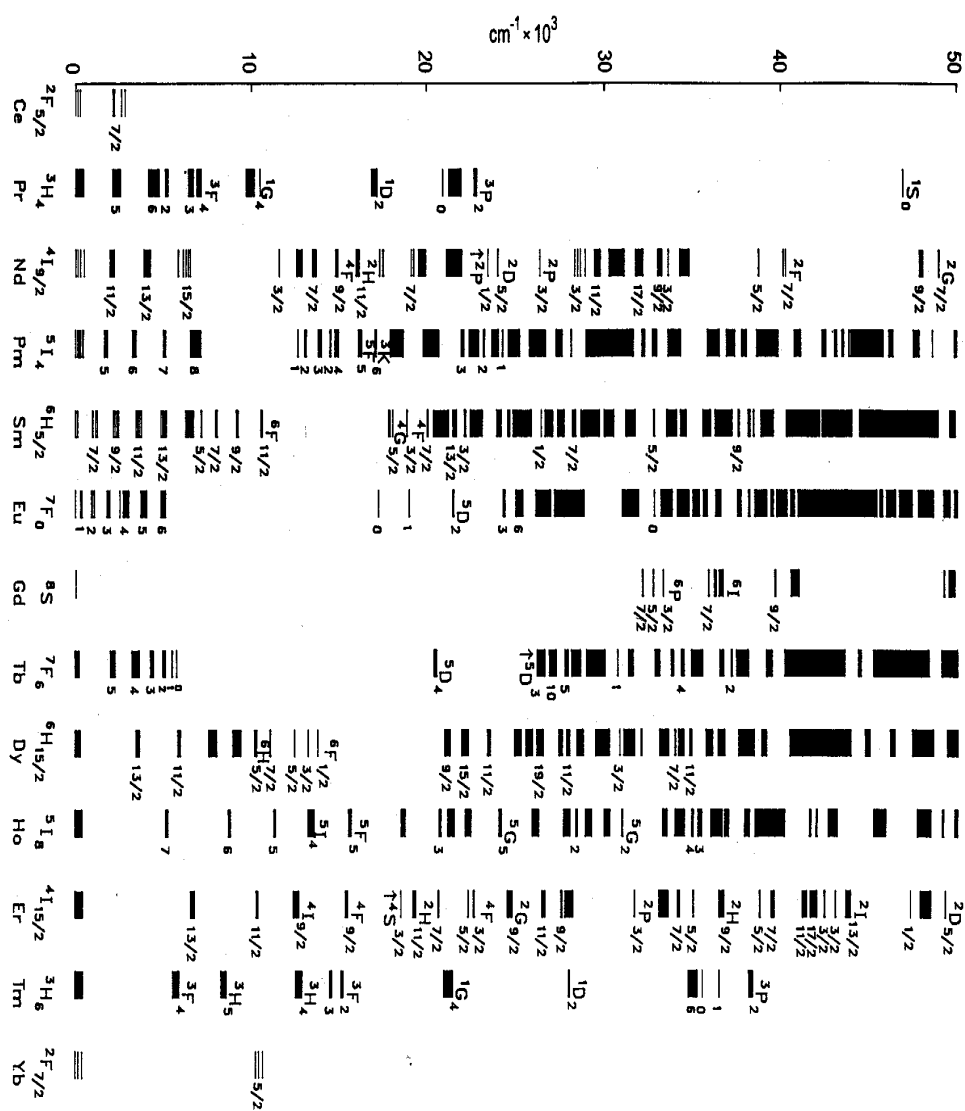


Tabla 2A. Diagrama de Dieke para iones de tierras raras.

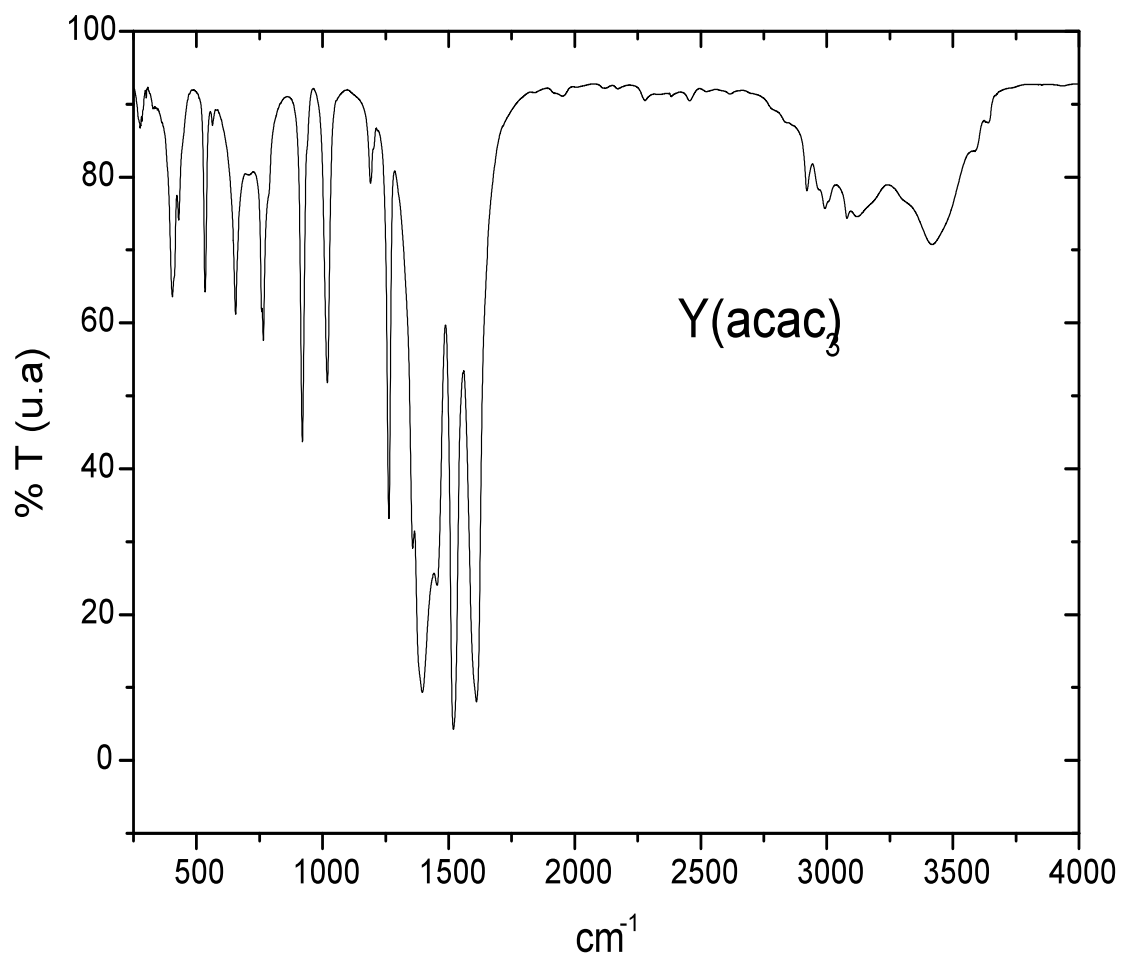
ANEXO III

Número atómico	Nombre y símbolo	Configuración electrónica		Radio iónico (Å)
		Ln	Ln ³⁺	
21	Escandio, Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	3d ¹ (² D _{3/2})	1.010
39	Itrio, Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	4d ¹ (² D _{3/2})	1.159
57	Lantano, La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	5d ¹ (² D _{3/2})	1.300
58	Cerio, Ce	[Xe] 4f ¹ 6s ² 5d ¹	4f ¹ (² F _{5/2})	1.283
59	Praseodimio, Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	4f ³ (³ F ₄)	1.266
60	Neodimio, Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	4f ³ (⁴ F _{9/2})	1.249
61	Promecio, Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	4f ⁴ (⁵ F ₄)	1.233
62	Samario, Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	4f ⁵ (⁶ F _{5/2})	1.219
63	Europio, Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	4f ⁶ (⁷ F ₀)	1.206
64	Gadolinio, Gd	[Xe] 4f ⁷ 6s ² 5d ¹	4f ⁷ (⁸ F _{7/2})	1.193
65	Terbio, Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	4f ⁸ (⁷ F ₆)	1.180
66	Disprosio, Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹ (⁶ F _{15/2})	1.167
67	Holmio, Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰ (⁵ F ₈)	1.155
68	Erbio, Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	4f ¹¹ (⁴ F _{15/2})	1.144
69	Tulio, Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	4f ¹² (³ F ₆)	1.134
70	Iterbio, Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³ (² F _{7/2})	1.125
71	Lutecio, Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹	4f ¹⁴ (¹ F ₀)	1.117

Tabla 2B. Configuraciones electrónicas de las tierras raras TR neutras y trivalentes, radios iónicos de las Ln³⁺

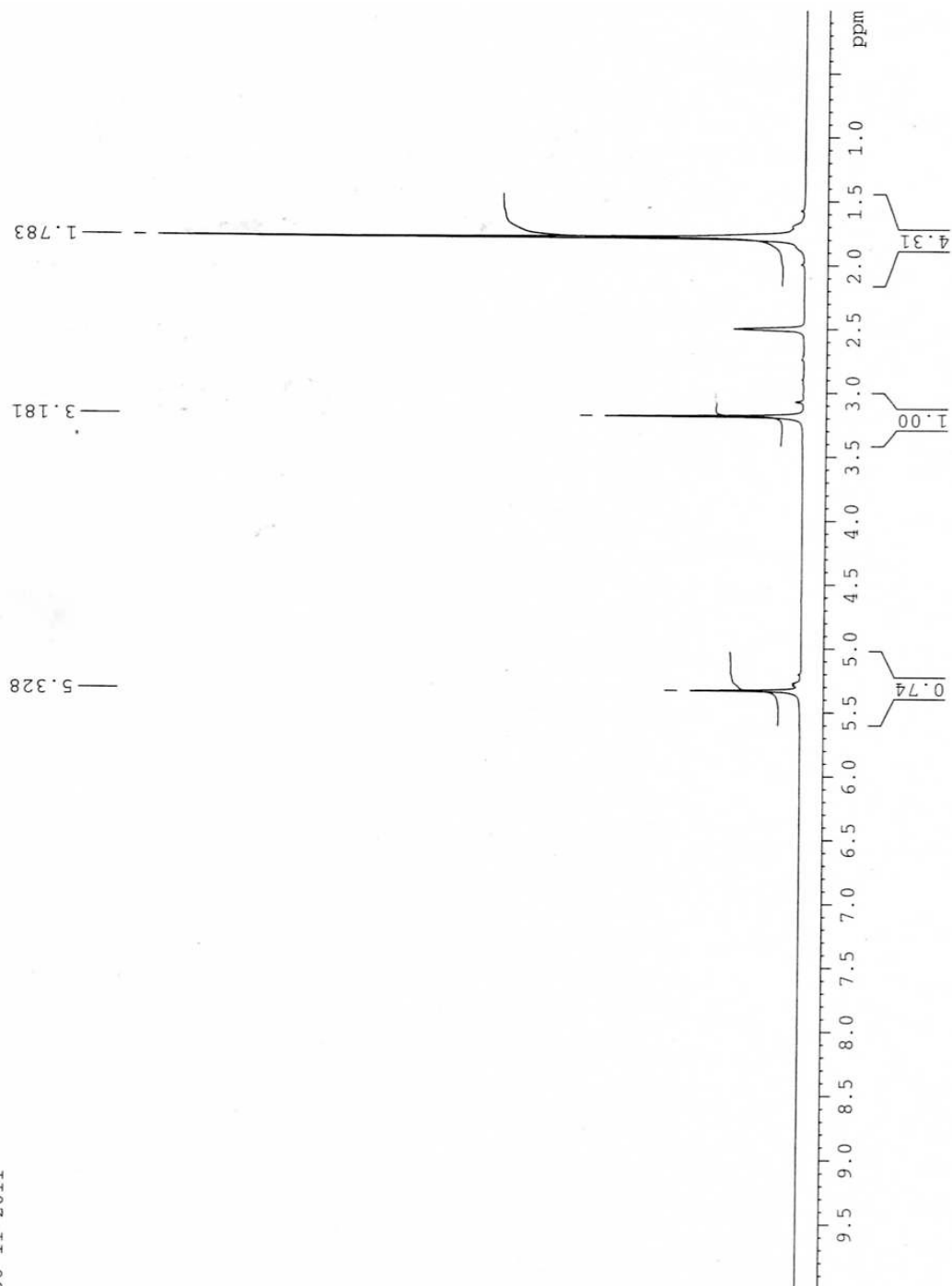
ANEXO IV

I.-Espectro #1 Infrarrojo del Y (acac)₃



I.-Espectro #2 ^1H RMN del Y (acac) $_3$

Instituto de Química UNAM RG
Dr. M. Jimenez
Clave: MJE/GAF-Y(acac)S
No registro : 2887
Experimento: 1H
Disolvente: DMSO
Bruker-Avance (F) 300 MHz
30-11-2011

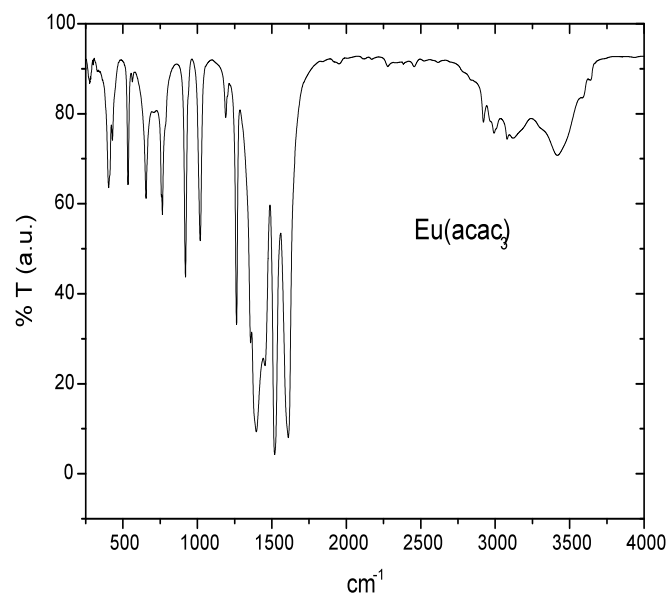


let : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
Scan# : (15,25)
Temp : 158.5 deg.C
m/z : 287.0000 Int. : 1461.24
Output m/z range : 0.0000 to 424.9258
Cut Level : 0.00 %

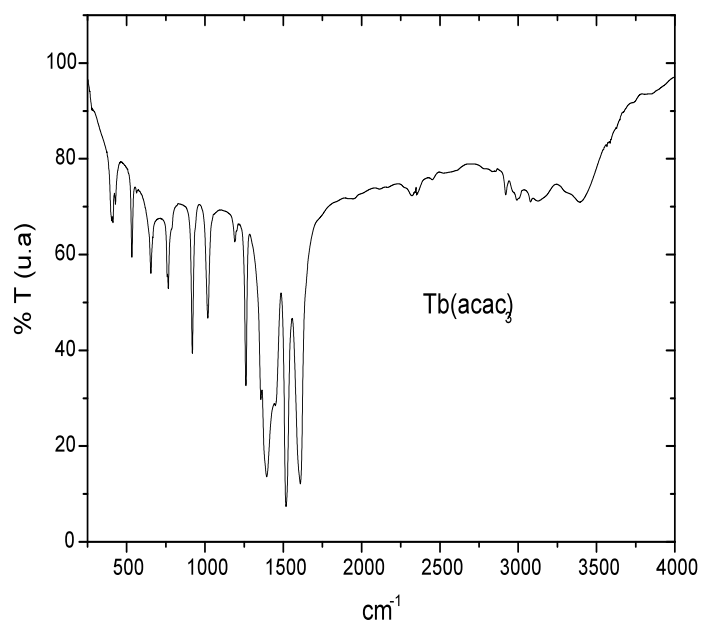
Mass Spectrum Data (Approximate):

m/z	Relative Intensity (%)
43	10
95	10
100	10
123	5
129	5
136	5
163	5
178	5
187	5
205	10
227	5
229	5
258	5
269	5
287	100
288	10
343	5
344	5
371	5
386	10

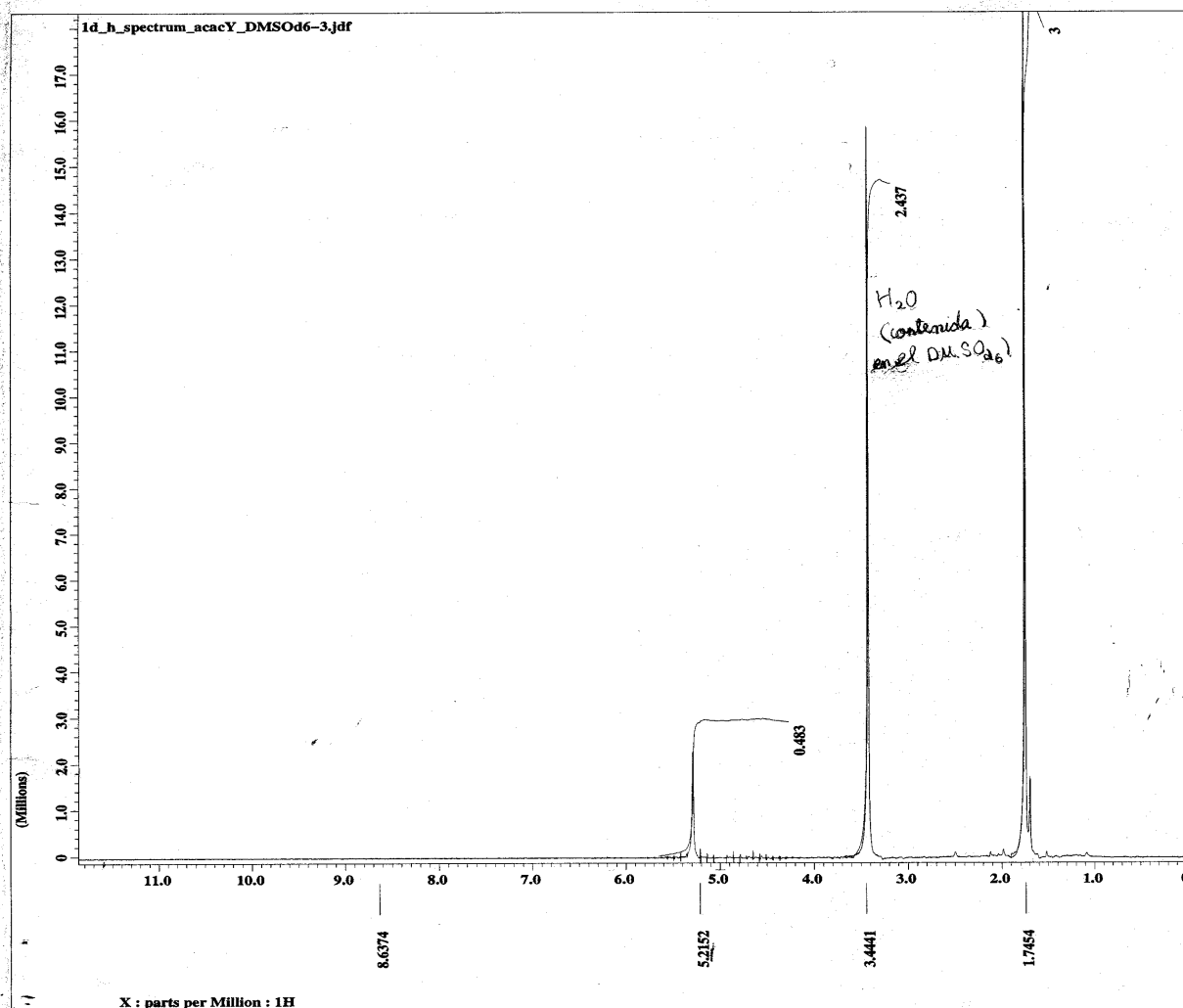
Espectro #4 IR del Eu (acac)₃



Espectro #5 IR del Tb (acac)₃



Espectro #6 ^1H RMN del Eu (acac) $_3$



ANEXO V

En el transcurso de los estudios de doctorado se ha publicado en algunas revistas, de las cuales en este anexo se muestra su portada. Producto de los resultados derivados de este estudio, así como de la colaboración en otros trabajos de investigación.



Optical and structural characteristics of Y_2O_3 thin films synthesized from yttrium acetylacetonate

G. Alarcón-Flores · M. Aguilar-Frutiés · M. García-Hipólito ·
J. Guzmán-Mendoza · M. A. Canseco · C. Falcony

Received: 28 September 2007 / Accepted: 19 February 2008 / Published online: 23 March 2008
© Springer Science+Business Media, LLC 2008

Abstract Yttrium oxide thin films are deposited on silicon substrates using the ultrasonic spray pyrolysis technique from the thermal decomposition of a β -diketonate, yttrium acetylacetonate ($Y(acac)_3$). The decomposition of $Y(acac)_3$ was studied by thermogravimetry, differential scanning calorimetry, mass spectrometry, and infrared spectroscopy. It was found that a β -diketone ligand is lost during the initial steps of decomposition of the $Y(acac)_3$. The rest of the complex is then dissociated or degraded partially until Y_2O_3 is obtained in the final step with the presence of carbon related residues. Then the $Y(acac)_3$ was used to synthesize Y_2O_3 thin films using the spray pyrolysis technique. The films were deposited on silicon substrates at temperatures in the range of 400–550 °C. The films were characterized by ellipsometry, infrared spectroscopy, atomic force microscopy, and X-ray diffraction. The films presented a low surface roughness with an index of refraction close to 1.8. The crystalline structure of the films depended on the substrate temperature; films deposited at 400 °C were mainly amorphous, but higher deposition temperatures (450–550 °C), resulted in polycrystalline with a cubic crystalline phase.

Introduction

Metallic and rare-earth oxides thin films such as ZrO_2 , HfO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Al_2O_3 , etc., have been studied due to their applications in several areas of technological interest. For example, because of their wide energy band gap, some of these oxides are used as host matrix on the fabrication of luminescent materials [1]. Also, they are studied as optical layers [2], as protective or antireflection layers, as well as detectors [3–6]. Thin films of materials such as ZrO_2 , Y_2O_3 , and Al_2O_3 have shown an energy band gap higher than 5 eV [7]. Furthermore, the different applications above mentioned require thin and uniform films with a low surface roughness [8]. Most techniques that involve a deposition from a chemical vapor lead in general to films with a low surface roughness and with excellent adherence on the substrates used [9]. The chemical decomposition of the reagents used to get the films then becomes very important, to predict their properties. Among the wide variety of these chemical techniques used to deposit thin films, the spray pyrolysis technique is considered a low cost and simple deposition technique that leads to thin films and coatings with good optical, structural, and electrical properties [10, 11].

Yttrium oxide (Y_2O_3), is considered an interesting material for different technological applications due to its unique properties such as a high melting point (2,410 °C) [12], wide energy band gap (5.5 eV) [13], high resistivity of 10^{11} – 10^{12} Ω -m, high dielectric strength, and high dielectric constant (up to 13) [9, 14]. Because of its transparency (in the ultraviolet and visible range of the electromagnetic spectrum), Y_2O_3 is a prospective material to be used as antireflection and protective layer [15]. In addition, recent studies consider Y_2O_3 , as a good candidate to replace SiO_2 in the microelectronic industry because of

G. Alarcón-Flores (✉) · M. Aguilar-Frutiés ·
J. Guzmán-Mendoza
CICATA-IPN, Legaria 694 Colonia Irrigación, C.P. 11500
Mexico, D.F., Mexico
e-mail: alar_fbeto@yahoo.com

M. García-Hipólito · M. A. Canseco
IIM-UNAM, Apdo. Postal 70-360, Delegación Coyoacán,
C.P. 04150 Mexico, D.F., Mexico

C. Falcony
Departamento de Física, CINVESTAV, Apdo. Postal 14-470,
Delegación Gustavo A. Madero, C.P. 07000 Mexico, D.F.,
Mexico

its high dielectric constant [16]. Furthermore, Y_2O_3 has been studied as a host matrix to obtain high efficiency phosphors when doped with rare-earth elements [17].

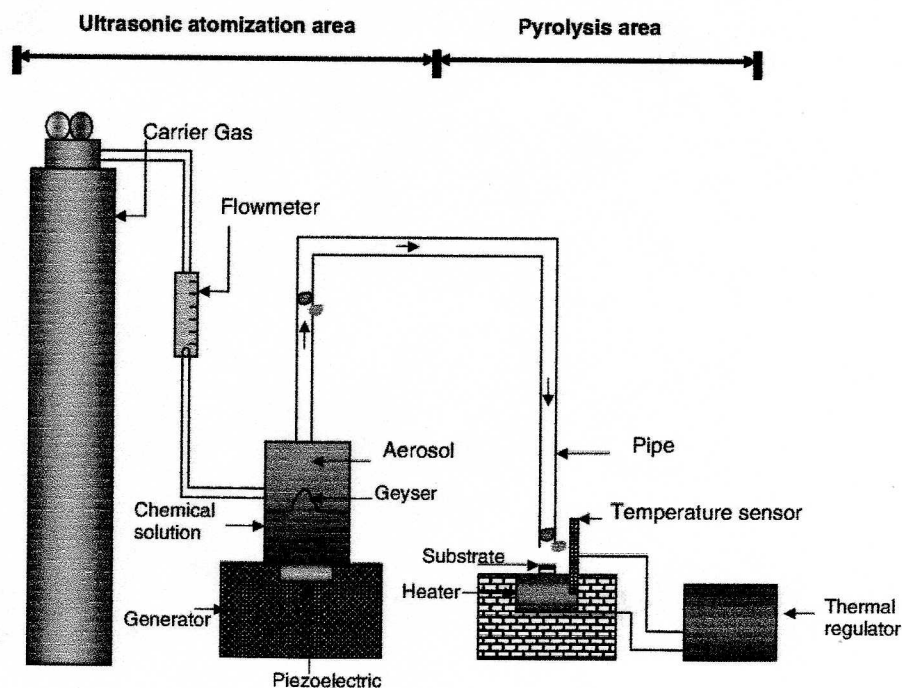
In this work, we report the synthesis of Y_2O_3 thin films by means of the ultrasonic spray pyrolysis technique from $Y(acac)_3$ as source of yttrium. For this task, the study of the thermal decomposition of the latter reagent was carried out first by means of thermogravimetry, differential scanning calorimetry, mass and infrared spectroscopies. The information obtained by these studies led us to determine the deposition conditions for Y_2O_3 thin films using the spray pyrolysis technique. Once the films were deposited they were physically characterized: the crystalline structure, the surface morphology, and some optical parameters were determined by X-ray diffraction, atomic force microscopy, infrared spectroscopy, and ellipsometry.

Experimental procedure

Hydrated yttrium acetylacetonate ($YC_{15}H_{21}O_6 \cdot xH_2O$), or $Y(acac)_3$, from Alfa Aesar, was used as source of yttrium. Five milligrams of this reagent was thermally decomposed in a TGA (Thermogravimetric Analysis) system (TA Instruments model 2950). Differential scanning calorimetry (TA Instruments model 2910), was also used. In both cases, a heating ramp rate of $10^\circ C/min$ was used for these thermal

analyses, which were carried out in an N_2 atmosphere. One gram of the yttrium salt was also analyzed by means of Mass Spectrometry (Jeol AX505HA spectrophotometer). In addition, infrared spectroscopy (Nicolet Magna IR) measurements were carried out in the $Y(acac)_3$ reagent. The Y_2O_3 thin films were deposited with a 0.03 M solution of $Y(acac)_3$ in *N-N* Dimethylformamide (NN-DMF). The deposition process was performed using the ultrasonic spray pyrolysis technique. In this technique a mist of the spraying solution is generated by means of ultrasonic vibrations. Figure 1 shows a diagram of the deposition set up. The mist is transported through a glass pipe to the heated substrates surface where a thin solid film is obtained by means of a pyrolytic reaction. A commercial ultrasonic humidifier (operated at 0.8 MHz) was used for this purpose. The substrates were c-Si(100) and (111) wafers. The substrates were previously cleaned before being loaded into the deposition chamber [18]. The deposition substrate temperature was 400, 450, 500, and $550^\circ C$. Ultrapure air at 10 L/min was used as carrier gas. The index of refraction and thickness of the deposited films were measured by ellipsometry (Gaertner LSE stokes ellipsometer), at 632 nm. In general, the thickness of the Y_2O_3 films was around 1,000 Å. A Siemens D-5000 X-ray diffraction system was used for the determination of the crystalline structure. In addition, an Atomic Force Microscope (Veeco CP research), was used to obtain the characteristics of the films' surface morphology.

Fig. 1 Schematic diagram of the ultrasonic spray pyrolysis deposition process



Results and discussion

Figure 2 shows the thermogravimetric analysis of the $\text{Y}(\text{acac})_3$ complex in an N_2 atmosphere. An initial transformation, occurring around 57 °C, involves a weight loss of about 10%, and it is probably due to loss of humidity or some volatile gas previously adsorbed by the yttrium salt. The next transformation occurs approximately at 92 °C with a weight loss of about 9%, attributed to the dehydration of the salt. The theoretical calculation of this weight loss is of 9.3%, which corresponds to $2\text{H}_2\text{O}$ molecules. Table 1 compares the experimental results and the corresponding theoretical analysis of the decomposition of the yttrium salt. A third weight loss, about 25% of the full weight of the yttrium salt, was observed around 240 °C. This loss corresponds, very probably, to the loss of one β -diketone molecule ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$). In the high temperature range, from 340 °C to 590 °C, additional weight losses are observed. They are related mainly to the remaining complex ($\text{Y}(\text{acac})_2$), that is being partially decomposed. The complete combustion of the metalorganic complex occurs about 600 °C, leaving a solid whose weight is about 25% of the original complex. This solid consists mainly of yttrium oxide (Y_2O_3) and some organic matter residues. A similar decomposition mechanism was observed previously in magnesium acetylacetonate, $\text{Mg}(\text{acac})_2$ [19]. Figure 3 shows the differential scanning calorimetry (DSC) graph of the yttrium complex. In this figure an endothermic peak is observed at 89 °C. This peak seems to correspond to the weight loss due to humidity and/or an adsorbed gas. A second endothermic peak, at 99 °C, corresponds to the second weight loss shown by thermogravimetry and ascribed to dehydration. A third endothermic peak is observed at 126 °C corresponding probably to the melting point of the $\text{Y}(\text{acac})_3$. The low melting point temperature of some β -diketones is an important property for being used during the synthesis of new products and for different applications [20]. Figure 4 shows the characteristic mass

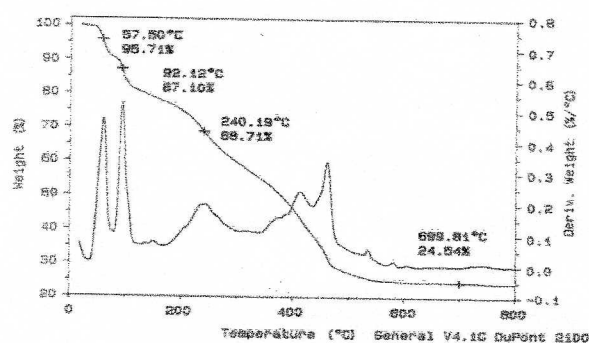


Fig. 2 Thermogravimetric analysis (TGA) of the yttrium acetylacetonate complex

Table 1 Thermogravimetric analysis of the yttrium acetylacetonate complex

Temperature (°C)	Measured weight loss (%)	Theoretical weight loss (%)	Interpretation
<60	~10	—	Humidity or adsorbed gas
~80–115	~9	9.3	Dehydration $2\text{H}_2\text{O}$
~240	~25	25.6	Loss of $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$
~340–590	~30	—	Degradation of $\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$

spectrometry of the $\text{Y}(\text{acac})_3$ salt. The positive peak ion observed at m/z 386 represents the molecular ion (M^+). After fragmentation, the most abundant masses are noted as follows: 371 (3.1%) (M^+-15), 287 (100%) (M^+-99), 187 (4%) (M^+-198), 100 (4.4%) (M^+-286), 85 (6.6%) ($\text{M}^+-286-15$), and 43 (7.8%) ($\text{M}^+-286-57$). As observed in Fig. 5, the $\text{Y}(\text{acac})_3$ complex consists of three acetylacetonate (acac) molecules coordinated to one yttrium ion. The peak m/z at 287 corresponds exactly to two β -diketone ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$) linked to one yttrium atom. This means that a complete β -diketone molecule was lost from the original complex, and it is related to the weight loss of 25% observed in the thermogram at about 240 °C. The remaining fragment, containing the yttrium atom, $\text{Y}(\text{acac})_2$, is slowly degraded to form Y_2O_3 and organic residues. On the other hand the β -diketone lost seems to be split then into light fragments, for example the α ketone group ($\text{C}=\text{O}$) produces the fragment m/z 85, attributed to methyl loss from β -diketone, and to the fragment m/z 43 corresponding to the acylium group, which are all observed in the mass spectrum [21]. These results suggest that the $\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ is split in the $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ fragment and in the $\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ complex. It is thought that this latter fragment is slowly decomposed leading finally to

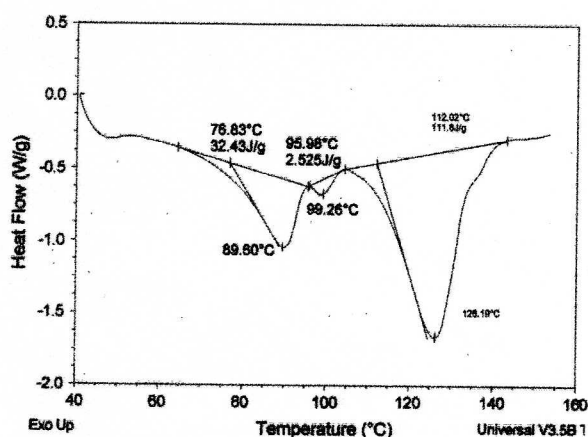
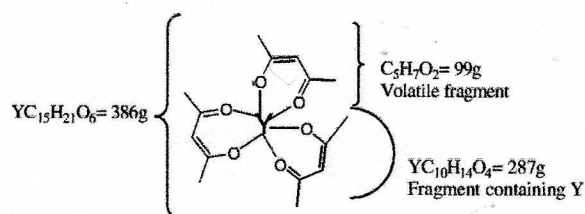
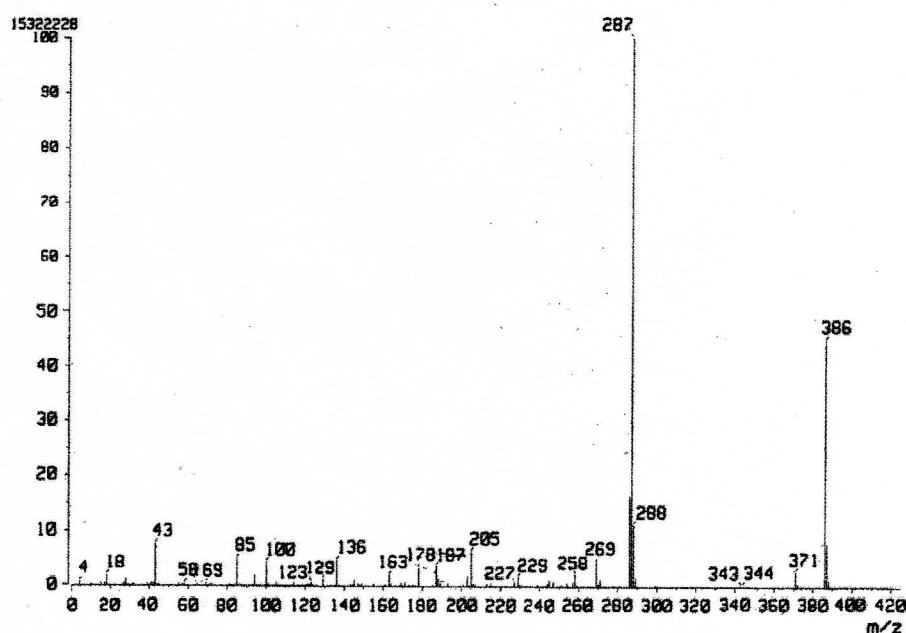
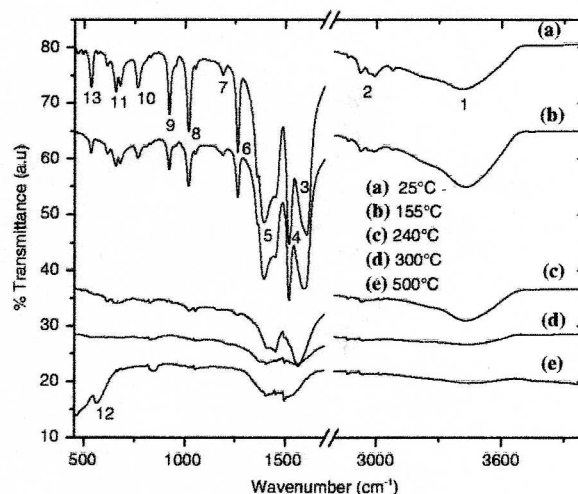


Fig. 3 Differential scanning calorimetry (DSC) of yttrium acetylacetonate

Fig. 4 Mass spectroscopy of yttrium acetylacetonate**Fig. 5** Decomposition schema of the yttrium acetylacetonate structure

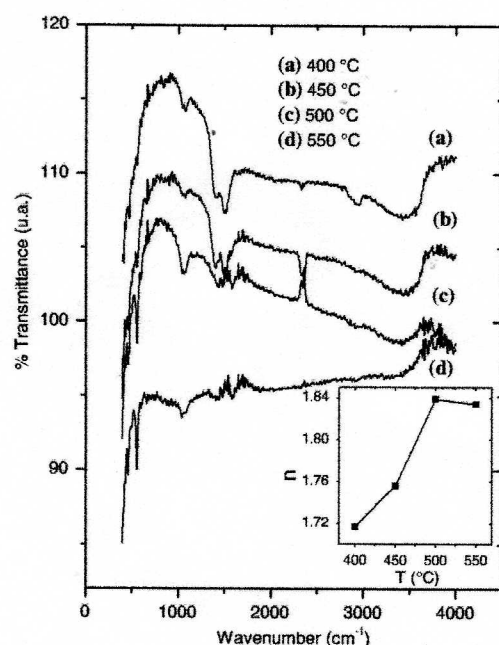
Y_2O_3 and organic residues. Figure 6 shows a series of infrared spectra, measured at room temperature, performed on the hydrated $Y(C_5H_7O_2)_3$ complex upon being heated at different temperatures, from room temperature up to 500 °C. The infrared bands are interpreted in Table 2 [22]. The bands in the spectrum are labeled with numbers 1 to 11 and 13. The spectrum (b), 155 °C, presents almost the same bands, as the ones observed in spectrum (a), 25 °C. This might be so because the complex was probably melted, but it did not decompose. On the other hand, the spectra labeled as (c), 240 °C and (d), 300 °C, show important transformations in its structure, probably because one β -diketone was lost. Several bands seen in (a) are no longer observed in (c) or (d), except for the bands that are due to ketone groups, but with reduced intensity. The spectrum (e), 500 °C, presents much higher transformations than the spectrum at 300 °C. However, the bands 3 to 5 continue appearing because they are related to $\nu(C=O)$, $\nu(C=C)$, and $\delta(CH_3)$ groups. However a new band, labeled as 12, and located around 560 cm^{-1} , is the one that is now present in the spectra. This band corresponds to the Y–O bonding from Y_2O_3 . These results show that the appearance of Y_2O_3 occurs close to 500 °C, but at the same time there

**Fig. 6** Infrared spectra of yttrium acetylacetonate heated to different temperatures

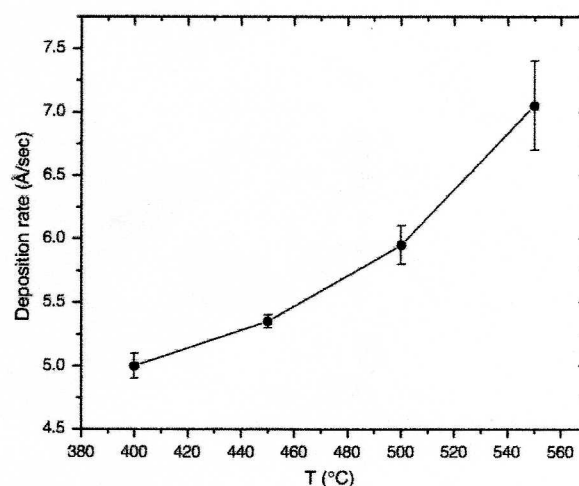
remains some organic matter due to the incomplete decomposition of the $Y(C_5H_7O_2)_3$ original complex. Figure 7 shows now the infrared spectra of the films deposited at different substrate temperatures. The IR spectra show two bands located approximately at 557 and 460 cm^{-1} . These bands, corresponding to the Y–O bonding, are more intense in films deposited at 500 and 550 °C, than when deposited at temperatures of 400 and 450 °C. This indicates that a larger number of Y–O bonds are synthesized in the films deposited at higher temperatures. These bands have already been reported for Y_2O_3 thin films obtained by other techniques, such as the sol–gel technique [23].

Table 2 Infrared spectroscopy analysis of the yttrium acetylacetonate complex

Band	Y(acac) ₃					Mode predominant
	25 °C cm ⁻¹	155 °C	240 °C	300 °C	500 °C	
1	~3,400	~3,400	~3,400	~3,400	~3,400	$\nu(\text{OH})$
2	~2,900	~2,900	—	—	—	$\nu(\text{CH}_3)$
3	~1,600	~1,600	~1,600	~1,600	~1,600	$\nu(\text{C=O}) + \nu(\text{C=C})$
4	~1,520	~1,520	~1,520	~1,520	~1,520	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=O})$
5	~1,400	~1,400	~1,400	~1,400	~1,400	$\delta(\text{CH}_3)$
6	~1,260	~1,260	~1,260	—	—	$\nu(\text{C-CH}_3) + \nu(\text{C=C})$
7	~1,180	~1,180	—	—	—	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C-CH}_3)$
8	~1,020	~1,020	~1,020	—	—	ρrCH_3
9	~925	~925	—	—	—	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=O})$
10	~770	~770	—	—	—	$\pi(\text{CH})$
11	~675	~675	~675	—	—	$\nu(\text{C-CH}_3) + \text{ring deformation} + \nu(\text{MO})$
12	—	—	—	—	~560	Y–O
13	~535	~535	—	—	—	$\nu(\text{MO}) + \nu(\text{C-CH}_3)$

**Fig. 7** Infrared spectra of yttrium oxide thin films deposited at different substrate temperatures. The inset shows the index of refraction of the films

In the spectra a broad band around $3,500\text{ cm}^{-1}$ is observed, characteristic of O–H groups. The presence O–H bonding in thin films, for example in SiO_2 , indicates the existence of some porosity in them [24]. In this case films deposited at 400 and 450 °C seem to be more porous than the films deposited at 500 or 550 °C. This is probably the reason why these films have lower indexes of refraction, which are shown in the inset of Fig. 7. The O–H groups

**Fig. 8** Deposition rate of yttrium oxide thin films as a function of the substrate temperature

have been reported by Niu et al., in the $3,100\text{--}3,600\text{ cm}^{-1}$ and $1,600\text{ cm}^{-1}$ regions for Y_2O_3 films. In this case the band centered at $3,460\text{ cm}^{-1}$ is due to vibration stretching (ν), and the one at $1,650\text{ cm}^{-1}$ is due to a bending mode (δ) [25]. Furthermore, the spectra in Fig. 7 show bands close to the $1,500\text{ cm}^{-1}$ region. These bands are characteristic of organic residues due to the raw materials used to synthesize the films [26]. For example, in Y_2O_3 films, bands located at $1,510$ or $1,410\text{ cm}^{-1}$ correspond to the asymmetric stretching vibrations of carbonyl CO (ν_{as}) [23]. The bands due to organic residues were reviewed by Guo et al., who found that they tend to decrease with the increase of the substrate temperature. It has been suggested that they are

due to an incomplete decomposition of metal β -diketonates which are used to obtain the films. According to the results presented above, the bands that were observed in the $1,500\text{ cm}^{-1}$ region in the infrared spectra correspond to the incomplete decomposition of the Yttrium acetylacetonate salt $[\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ (Fig. 6). This confirms that organic residues are due to the yttrium reagent, and they still remain in the films. In addition, the spectra show that the content of organic residues drops when the substrate temperature to synthesize the Y_2O_3 film is increased. Figure 8 shows the deposition rate of the Y_2O_3 films as a function of the substrate temperature. Deposition rates lower than $10\text{ \AA/s}$ were determined from measurements of the final thickness of the films considering the deposition time. In addition, Fig. 9 shows a typical atomic force microscopy image of a film deposited at $500\text{ }^\circ\text{C}$. In general, the surface morphology of the films was very flat with a root mean squared surface roughness (rms) lower than $40\text{ \AA}$. A low surface roughness is in general a stringent requirement for optical and microelectronic applications.

The X-ray diffraction patterns of the films are shown in Fig. 10. It can be observed that as the deposition temperature is increased, the crystalline structure of the films is improved. The peaks located at $2\theta = 29.1^\circ$, 48.5° , and 57.6° correspond to the (222), (440), and (622) reflections, respectively. These reflections correspond to the Y_2O_3 cubic phase, according to the JCPDS 43-1036 diffraction card (with a lattice parameter of $10.604\text{ \AA}$). The cubic structure is also observed when Y_2O_3 is synthesized by means of other deposition techniques, such as r.f. magnetron sputtering [27] and laser ablation [28]. The grain size of the films, estimated from the Scherrer formula [29], was found in the range from 14 nm to 22 nm .

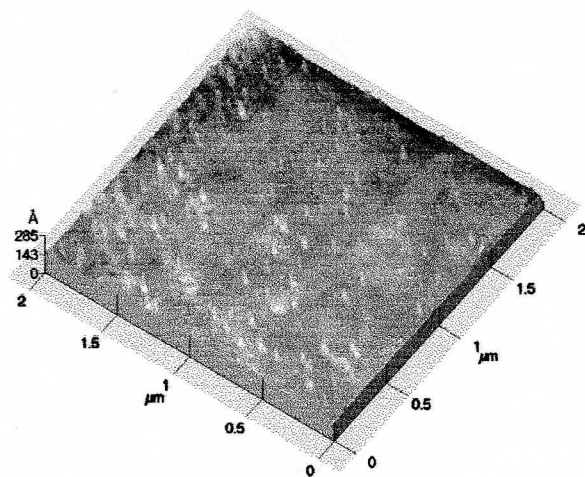


Fig. 9 Atomic force microscopy image of the surface morphology of yttrium oxide thin films deposited at $500\text{ }^\circ\text{C}$

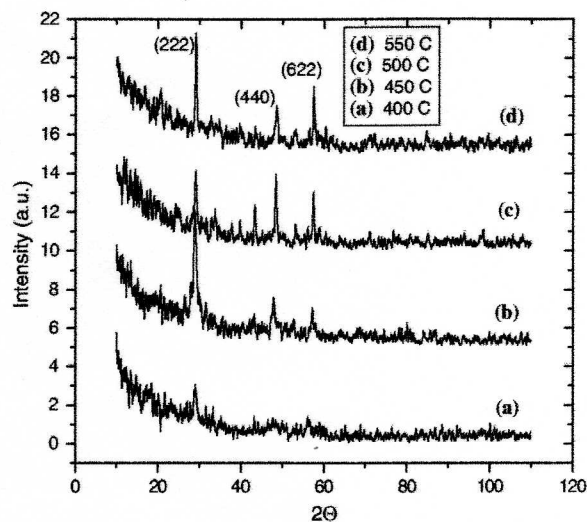


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of yttrium oxide thin films deposited at different substrate temperatures

Conclusions

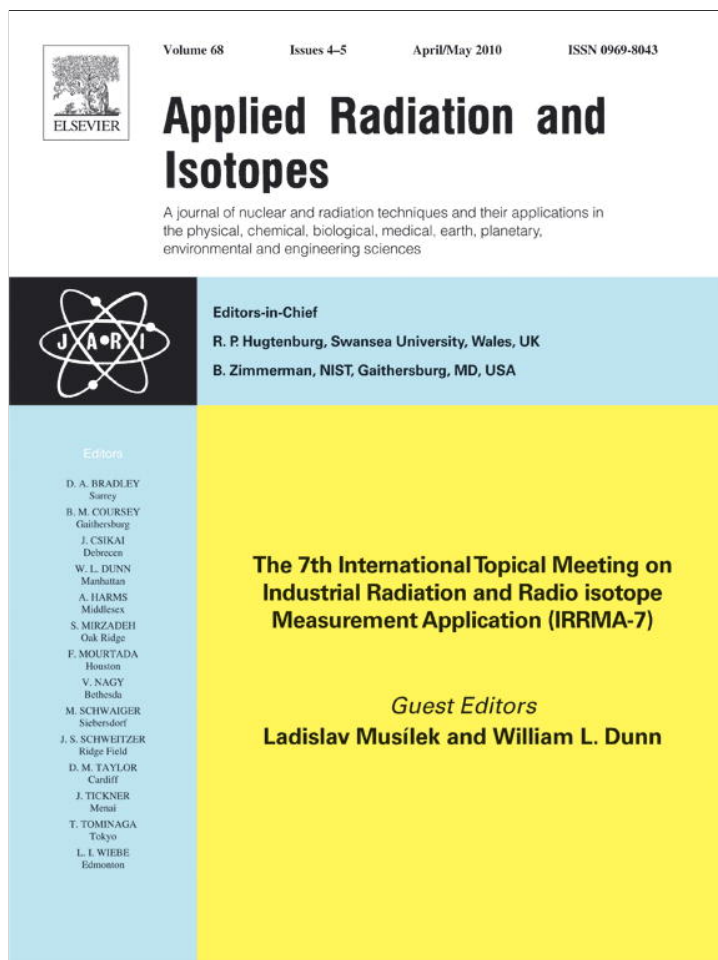
Thin films with good optical and structural characteristics were obtained with the spray pyrolysis technique from the decomposition of $\text{Y}(\text{acac})_3$. A detailed analysis of the thermal decomposition of $\text{Y}(\text{acac})_3$ indicates that it is first decomposed in a β -diketone and in $\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, leading, the latter complex, mainly to Y_2O_3 and carbon related residues at temperatures above $390\text{ }^\circ\text{C}$. The Y_2O_3 films were flat with a surface roughness lower than $40\text{ \AA}$. The deposition rate was lower than $10\text{ \AA/s}$, with a refraction index close to 1.8. The films obtained were polycrystalline mainly at temperatures higher than $450\text{ }^\circ\text{C}$, presenting the cubic phase of Y_2O_3 at high temperatures.

Acknowledgements The authors would like to thank warmly to CONACyT-México and to CGPI-IPN for the financial support through the scientific research projects (Grant Nos. 2005815, 20040278). The technical assistance of B. Esquivel, R. J. Fregoso, M. Guerrero, and A.B. Soto is also acknowledged.

References

- García-Hipólito M, Alvarez Fregoso O, Martínez E, Falcony C, Aguilar Frutis MA (2002) *Opt Mater* 20:113
- Duparre A, Welsch E, Walther HG, Kaiser N, Mueller H, Hacker E, Latuh H, Meyer J, Weissbrodt P (1994) *Thin Solid Film* 250:1
- Choi SC, Cho MH, Whang SW, Kang SB, Lee SI (1997) *Appl Phys Lett* 71:903
- Zhang S, Xiao R (1998) *J Appl Phys* 83:3842
- Ivanic R, Rehacek V, Novotny I, Breternitz V, Spiess L, Knedlik CH, Tvarozek V (2001) *Vacuum* 6:229
- Lou L, Zhang W, Brioude A, Le Luyer C, Mugnier J (2001) *Opt Mater* 18:331
- Robertson J (2006) *Rep Prog Phys* 69:334

8. Aguilar-Frutis M, García M, Falcony C (1998) *Appl Phys Lett* 72(14):1700
9. Alarcón-Flores G, Aguilar-Frutis M, Falcony C, García Hipólito M, Araiza JJ, Herrera-Suárez YHJ (2006) *J Vac Sci Technol B* 24(4):1875
10. Blandenet G, Court M, Lagarde Y (1981) *Thin Solid Film* 77:81
11. Wang S-Y, Lu Z-H (2002) *Mater Chem Phys* 78:542
12. Gurvitch M, Manchanda L, Gibson JM (1987) *Appl Phys Lett* 51(12):919
13. Swamy V, Dubrovinskaya NA, Dubrovinsky LS (1999) *J Mater Res* 14(2):456
14. Araiza JJ, Aguilar-Frutis MA, Falcony C (2001) *J Vac Sci Technol B* 19(6):2206
15. Ivanic R, Rehacek V, Novotny I, Breternitz V, Spiess L, Knedlik CH, Tvarozek V (2001) *Vacuum* 6:229
16. Gaboriaud RJ, Paumier F, Paillaoux F, Guerin P (2004) *Mater Sci Eng B* 109:34
17. Hao J, Studenikin SA, Cocivera M (2001) *J Lumin* 93:313
18. Fountain GG, Rudder RA, Hattangady SV, Markunas RJ (1988) *J Appl Phys* 63:4744
19. Stryckmans O, Segato T, Duvigneaud PH (1996) *Thin Solid Films* 283(1):7
20. Mehrotra RC, Bohra R, Gaur DP (1978) *Metal β diketones and allied derivatives*. Academic Press Inc., London, p 58
21. McLafferty F, Turecer F (1993) *Interpretation of mass spectra*. University Science Books, USA, p 52
22. Nakamoto K (1986) *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. John Wiley and Sons, USA, p 259
23. Guo H, Zhang W, Lou L, Brioude A, Mugnier J (2004) *Thin Solid Films* 458:274
24. Adams AC (1983) *Solid State Technol* 26:135
25. Niu D, Ashcraft RW, Parsons GN (2002) *Appl Phys Lett* 80(19):3575
26. Durand C, Dubourdieu C, Vallee C, Loup V, Bonvalot M, Joubert O, Roussel H, Renault O (2004) *J Appl Phys* 96(3):1719
27. Horng RH, Wu DS, Yu JW, Kung CY (1996) *Thin Solid Films* 289:234
28. Araiza JJ, Cardenas M, Falcony C, Mendez Garcia VM, Lopez M, Contreras-Puente G (1998) *J Vac Sci Technol A* 16:3305
29. Cullity BD (1954) *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley, Publishing Company Inc., p 261



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Radiation and Isotopes

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apradiso

Synthesis and characterization of hafnium oxide films for thermo and photoluminescence applications

J. Guzmán Mendoza ^{a,*}, M.A. Aguilar Frutis ^a, G. Alarcón Flores ^a, M. García Hipólito ^b, A. Maciel Cerda ^b, J. Azorín Nieto ^c, T. Rivera Montalvo ^{a,c}, C. Falcony ^d

^a Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional, Legaria # 694, Miguel Hidalgo, 11500 México D.F., Mexico

^b Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, 04510 México D.F., Mexico

^c Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco # 186, Col Vicentina, 09340 México D.F., Mexico

^d Departamento de Física, CINVESTAV-IPN, A.P. 14-740, 07000 México D.F., Mexico

ARTICLE INFO

PACS:

42.70.a

78.20.-e

78.55.-m

78.60.Km

Keywords:

Hafnium oxide films

Spray pyrolysis

UV radiation dosimetry

ABSTRACT

Hafnium oxide (HfO₂) films were deposited by the ultrasonic spray pyrolysis process. The films were synthesized from hafnium chloride as raw material in deionized water as solvent and were deposited on corning glass substrates at temperatures from 300 to 600 °C. For substrate temperatures lower than 400 °C the deposited films were amorphous, while for substrate temperatures higher than 450 °C, the monoclinic phase of HfO₂ appeared. Scanning electron microscopy showed that the film's surface resulted rough with semi-spherical promontories. The films showed a chemical composition close to HfO₂, with an Hf/O ratio of about 0.5. UV radiation was used in order to achieve the thermoluminescent characterization of the films; the 240nm wavelength induced the best response. In addition, preliminary photoluminescence spectra, as a function of the deposition temperatures, are shown.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The measurement of ionizing radiation is, at this moment, a great challenge due to the risk associated with the exposure to this kind of radiation as well as solar radiation in medical and scientific equipments. Many measurement programs on ultraviolet radiation (UVR) have been implemented due to the spoiling of the ozone layer. However, little efforts have been dedicated to generate new materials that could be used as meters of ultraviolet radiation. UVR measurement using thermoluminescence (TL) materials has been suggested in the past by several authors (Driscoll, 1966; Chang and Su, 1993; Colyott et al., 1999; Azorin et al., 1998). The advantages of this technique are the easy readout of the samples and the small size of these kinds of dosimeters. In this sense, the hafnium oxide (HfO₂) is a material with a wide range of possible technological applications because of its chemical and physical properties such as high melting point, high chemical stability, and hardness near to diamond in its tetragonal phase. These properties make HfO₂ an attractive compound to be used as gas sensors and along with many electronic and optical applications (Capone et al., 1998; Wilk et al., 2001; Niimistö et al., 2004; Zukic et al., 1990; Edlou et al., 1993).

The large energy gap and low phonon frequencies of the HfO₂ makes it appropriate as host lattice for being doped with rare earth activators (Mignotte, 2001; Zhao and Vanderbilt, 2002). In the recent years the study of luminescent materials based on HfO₂ has been intensified. Some groups have studied the optical properties of doped and undoped HfO₂ (Lange et al., 2006; Ito et al., 2005). Hafnium oxide films have been deposited by a variety of techniques; these include atomic layer epitaxy (Ritala et al., 1994), chemical vapor deposition (Balog et al., 1977; Reicher et al., 2000), electron beam evaporation (Cho et al., 2002). Compared to powdered materials, luminescent coatings offer advantages such as good adhesion to the substrates, have no outgassing problems, better thermal stability, possess uniform properties across the covered area and higher resolution and contrast with lesser materials. Ultrasonic spray pyrolysis represents an alternative processing method that has been employed for deposition of a wide variety of thin films, coatings and several types of powder production. Among them we can highlight those with luminescent properties such as Al₂O₃, ZrO₂ and ZnAl₂O₄, doped with rare earth or transition elements (Mn) (Esparza-García et al., 2002; García-Hipólito et al., 2002, 2003).

In this work, preliminary thermoluminescence (TL) and photoluminescence (PL) features of non-doped HfO₂ coatings, synthesized by the ultrasonic spray pyrolysis technique, are studied. Also, the surface microstructure characteristics, the crystalline structure, are shown.

* Corresponding author. Tel.: +55 57 29 60 00x67772; fax: +55 53 95 67 38.
E-mail address: joguzman@ipn.mx (J.G. Mendoza).

2. Experimental details

The HfO_2 films were grown using the ultrasonic spray pyrolysis technique; this deposition process has been described previously (Langlet and Joubert, 1993). In brief, the precursor solution is atomized by an ultrasonic nebulizer and directed (by a carrier gas) towards the “Corning 7059 glass” substrate which was previously heated by means of a tin bath. HfCl_4 dissolved in deionized water was the starting reagent to HfO_2 films deposition; the molar concentration of the spraying solution was 0.05 M. Substrate temperatures (T_s) were in the range from 300 to 600 °C. The flow rate of the carrier gas (dry air) was 10 l/min. The deposition time was 10 min for all the samples almost the same thickness of the films was reached. The films showed a deposition rate of about 1 $\mu\text{m}/\text{min}$. The surface morphology and elementary composition (recorded by means of EDS: electron dispersive spectroscopy) were studied on a Jeol scanning electron microscopy (SEM) model LV6300 with a Si–Li characteristic X-ray detector Oxford model INCA Energy+. The crystalline structure of films was analyzed by X-ray diffraction (XRD) in a Siemens D-5000 diffractometer with CuK_α radiation ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Before being exposed to UVR the HfO_2 films were annealed at 300 °C for 20 min in order to erase all the remaining information in them. The films were exposed under UV radiation from a Xenon lamp coupled to a monochromator. The heating rate of the TL analyzer was kept at 10 °C/s for all readings, and integrating the signal from 50 up to 350 °C. All TL measurements were made in nitrogen atmosphere in order to reduce the thermal noise from the heating plate of the TL reader. TL measurements were carried out by means of a Harshaw analyzer (model 4000). The photoluminescence measurements were carried out by means of a spectrofluorometer SPEX Fluoro-Max-P, at room temperature.

3. Results and discussion

The XRD spectra obtained in the HfO_2 films are shown in Fig. 1. Diffraction patterns for samples deposited at T_s from 300 to 600 °C are exhibited. At T_s lower than 400 °C, the hafnium oxide films resulted amorphous, but for higher T_s , these films show peaks which correspond to the polycrystalline hafnium oxide monoclinic stable phase (referenced JCPDS 431017). Sharper diffraction peaks at high T_s could indicate an increase in the size of the crystallites. The results of EDS measurements are represented in Table 1, where the relative atomic percentage of the

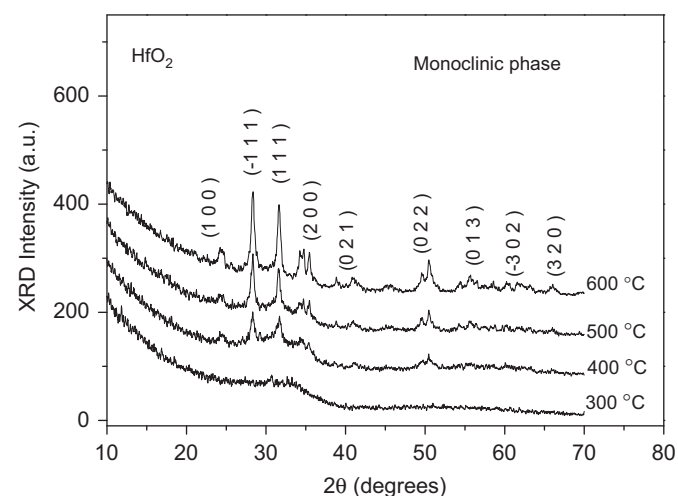


Fig. 1. XRD diffractograms for HfO_2 films grown at different T_s : 300, 400, 500 and 600 °C.

oxygen, chlorine and hafnium present in the films is summarized as a function of the deposition temperature. Here, it is possible to observe an appreciable reduction in the relative content of chlorine as the substrate temperature is increased. Moreover, the oxygen, chlorine and hafnium content remains almost constant when the substrate temperature is higher than 400 °C, that is, when the films are polycrystalline.

Fig. 2 shows the surface morphology of the HfO_2 films deposited at (a) 300 °C and (b) 500 °C. It is possible to observe rough but continuous films with good adherence to the substrate. The surface morphology of the films is dependent on the deposition temperature. The layers deposited at temperatures lower than 500 °C present rough and porous surfaces constituted by a network of “veins”. As the deposition temperature increases,

Table 1

Atomic percent content of the oxygen, chlorine and hafnium in the hafnium oxide (HfO_2) films as determined by EDS for different substrate temperatures.

T_s (°C)	O	Cl	Hf	Hf/O
300	63.89	8.88	27.23	0.4262
400	64.76	4.15	31.09	0.4801
500	65.75	3.71	30.53	0.4643
600	66.53	3.70	29.77	0.4481

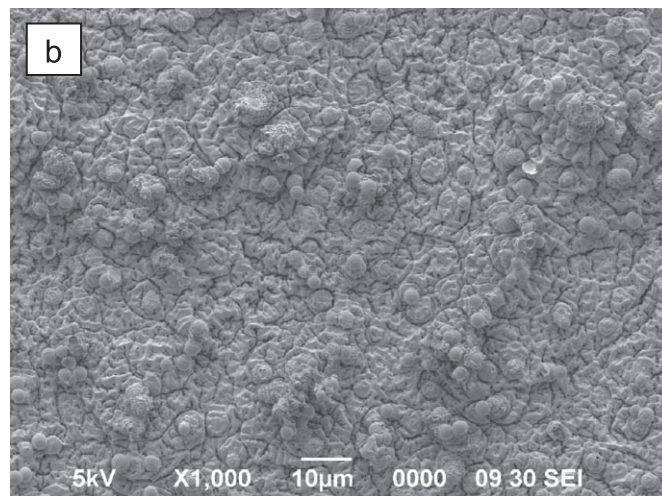
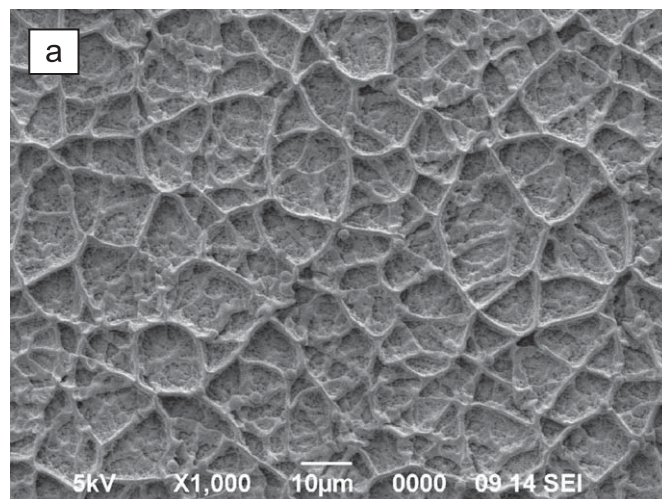


Fig. 2. SEM micrographs of the surface morphology for HfO_2 films deposited at (a) 300 °C and (b) 500 °C.

the network is closed, cracks-free, and apparently more compacted, although rough surfaces are also observed. Probably these characteristics are obtained because at higher substrate temperatures the deposited precursors have larger surface kinetic energy, which produces a more complete pyrolytic reaction of the reactant materials that result in a more compacted film. In the sample deposited at 500 °C it is possible to distinguish a rough and continuous surface finely granulated with some semi-spherical promontories upon the surface.

Fig. 3 shows the glow curve of HfO₂ films deposited at 500 °C. In this curve appears a single broadband centered at 175 °C. Samples grown at other temperatures had shown poor response. The TL emission observed in this film, yields a transient time dependent UV luminescence signal. Re-irradiation after annealing caused a reappearance of the luminescence. This effect confirms that the stimulated luminescence from irradiated samples is a result of the interaction of UV light with the matter. Dosimeter characteristics for this wavelength could be employed as a complementary thermoluminescent device with other TL phosphors as aluminum oxide.

The TL response of this film exposed to a spectral irradiance of 1500 μJ/cm² UV radiation as a function of the wavelength is shown in Fig. 4. As can be seen, the TL response of the HfO₂ film exposed to UV radiation of different wavelengths exhibit four maxima at about 240, 260, and 320 and 375 nm having the

highest emission at 240 nm. TL response of HfO₂ exposed to visible light of different wavelengths were negligible compared with that obtained for the same spectral irradiance of UV radiation. Samples irradiated at diverse doses of gamma radiation did not exhibit any TL response. The TL response of HfO₂ exposed to 240 nm UV radiation as a function of spectral irradiance was linear in the range from 200 to 2500 μJ/cm² as shown in Fig. 5. Fading observed in this UV irradiated material was about 25% in the first month.

PL emission spectra, as a function of the substrate temperature (300, 400, 500, 600 °C), for hafnium oxide films are shown in Fig. 6. Here it is possible to distinguish three emission bands centered at 425, 512, and 650 nm when excited with a 254 nm wavelength. The results presented in this figure show that the amorphous films grown at 300 and 400 °C possess different photoluminescence characteristics compared with the crystalline samples containing monoclinic phase, 500 and 600 °C. The samples deposited at low substrate temperatures clearly show the band centered at 425 nm; the other bands (512 and 650 nm) appear in samples deposited at high substrate temperatures (500 and 600 °C). In the sample deposited at 600 °C, the band centered at 425 nm has a higher intensity.

All samples contain considerable amounts of chlorine (see Table 1), in particular the films deposited at 300 and 400 °C; the band centered in 425 is probably originated by the presence of these

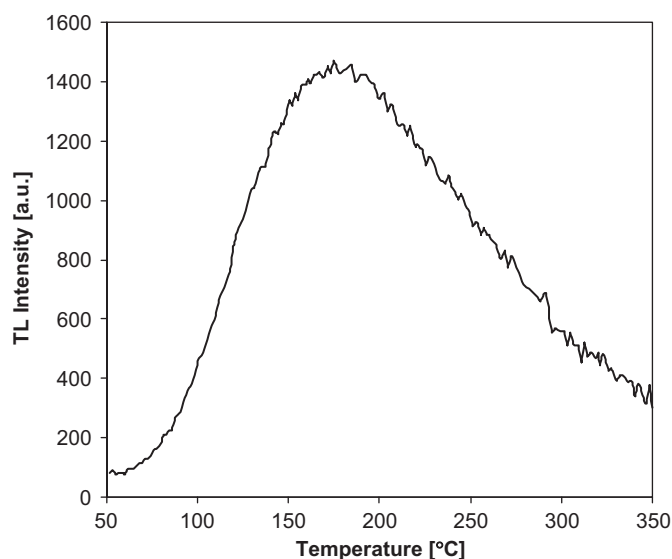


Fig. 3. Typical curve glow of HfO₂ film after a test UV radiation of 240 nm (1200 μJ/cm² spectral irradiance), using a heating rate of 10 °C/s.

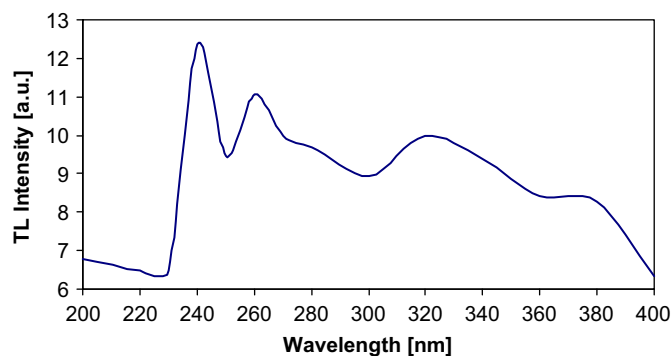


Fig. 4. TL response of the HfO₂ film deposited at 600 °C as a function of different wavelengths in the range from 200 to 400 nm.

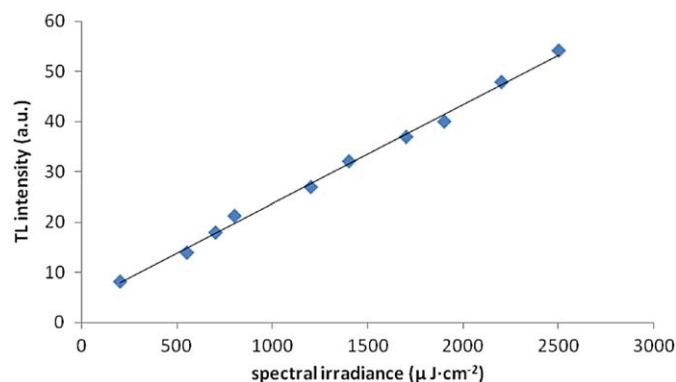


Fig. 5. TL response of the HfO₂ film as a function of spectral irradiance exposed to 240 nm UV radiation.

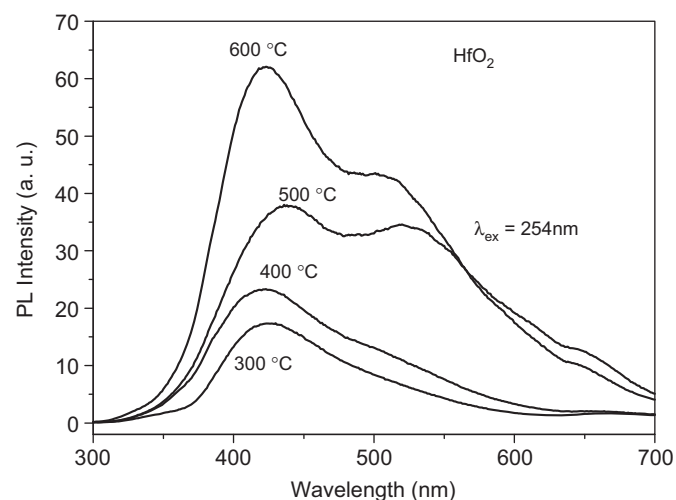


Fig. 6. PL emission spectra for HfO₂ films deposited at 300, 400, 500, 600 °C and excited with radiation of 254 nm.

chlorine ions. The relatively weak emission bands centered at 510 and 650 nm have probably an extrinsic origin arising from the radiative recombination at impurity and/or defect centers. For instance, deep levels related to oxygen vacancies might, in principle, contribute to the emission at these wavelengths. Obviously recombination of photo-excited electron–hole pairs (excitons) captured by those centers lead to the PL emission. Furthermore, the highest intensity of emission was obtained for 425 nm band, in the case of films grown at 600 °C and according to our XRD studies these samples possessed the most perfect structure. Hence, the band centered at 512 nm band (which diminishes, in this case) is likely related to defects. However, further studies are needed to clarify what kind of defects and/or impurities most significantly influence the PL properties of HfO₂ films.

4. Conclusions

This contribution reports on the structural, TL and PL characteristics of HfO₂ films synthesized by the ultrasonic spray pyrolysis process. These films show good adherence to the substrate and a high deposition rate up to 1 μm/min. The crystalline structure of the analyzed coatings depended on the substrate temperature; at low temperatures the films were amorphous and when the deposition temperature was increased they evolved mainly polycrystalline showing the monoclinic HfO₂ phase. Also, the coatings surface morphology depended on the substrate temperature. SEM micrographs showed that these films were rough but continuous as the deposition temperature was increased. The main feature of the results obtained by irradiating HfO₂ with UV radiation at different wavelengths is that the TL emission of HfO₂ as a function of the wavelength of the excitation spectrum covers the complete UV radiation spectrum with wavelengths from 100 to 290 nm (UVC), 280 to 315 nm (UVB), and 315 to 400 nm (UVA) range indicating an advantage over other ultraviolet dosimeters currently used. TL experimental results showed that HfO₂ could be useful in UV radiation dosimetry applications, using the thermoluminescence method mainly in the interval of 200–400 nm. The PL spectra showed emission bands centered at 425, 512 and 650 nm associated to impurities such as chlorine and/or structural defects. As the substrate temperature was raised, a higher intensity of the band centered at 425 nm was observed.

Acknowledgments

The authors thank L. Baños for XRD measurements and M. Guerrero for the technical support. This work was supported

by the IPN project number 20080826 and CONACYT Project No. 89749.

References

- Azorin, J., Rivera, T., Martinez, E., García, M., 1998. Thermoluminescence of Eu-doped ZrO₂ thin films exposed to ultraviolet and visible light. *Radiat. Meas.* 29, 315.
- Balog, M., Schieber, M., Michman, M., Patai, S., 1977. Chemical vapor deposition and characterization of HfO₂ films from organo-hafnium compounds. *Thin Solid Films* 41, 247.
- Capone, S., Leo, G., Rella, R., Siciliano, P., Vasaneli, L., Alvisi, M., Mirengi, L., Rizzo, A., 1998. Physical characterization of hafnium oxide thin films and their applications as gas sensing devices. *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 3564.
- Chang, S.C., Su, C.S., 1993. Influence of the sintering process of ZrO₂ pellets on the thermoluminescence induced by ultraviolet radiation. *Radiat. Prot. Dosimetry* 47 (1–4), 689–692.
- Cho, Y.J., Nguyen, N.V., Reicher, C.A., Ehrstein, J.R., Lee, B.H., Lee, J.C., 2002. Spectroscopic ellipsometry characterization of high-k dielectric HfO₂ thin films and the high-temperature annealing effects on their optical properties. *Appl. Phys. Lett.* 80, 1249.
- Colyott, L.E., Mc Keever, S.W.S., Akselrod, M.S., 1999. An integrating UVB dosimeter system. *Radiat. Prot. Dosimetry* 85 (1–4), 309–312.
- Driscoll, C.M.H., 1966. Solar UVR measurements. *Radiat. Prot. Dosimetry* 64 (3), 179–188.
- Edlou, S.M., Smajkiewicz, A., Al-Jumaily, G.A., 1993. Optical properties and environmental stability of oxide coatings deposited by reactive sputtering. *Appl. Opt.* 32, 5601.
- España-García, A.E., García-Hipólito, M., Aguilar-Frutos, M.A., Falcony, C., 2002. Cathodoluminescent and photoluminescent properties of Al₂O₃ powders doped with Eu. *Phys. Status Solidi a* 193, 117.
- García-Hipólito, M., Alvarez-Fregoso, O., Martinez, E., Falcony, C., Aguilar-Frutos, M.A., 2002. Characterization of ZrO₂: Mn CL luminescent coatings synthesized by the pyrolysis technique. *Opt. Mater.* 20, 113.
- García-Hipólito, M., Hernandez-Perez, C.D., Alvarez-Fregoso, O., Martinez, E., Guzmán-Mendoza, J., Falcony, C., 2003. Characterization of europium doped zinc aluminate luminescent coatings synthesized by ultrasonic spray pyrolysis process. *Opt. Mater.* 22, 345.
- Ito, T., Maeda, M., Nakamura, K., Kato, H., Ohki, Y., 2005. Similarities in photoluminescence in hafnia and zirconia induced by ultraviolet photons. *J. Appl. Phys.* 97, 054104.
- Lange, S., Kiisk, V., Reedo, V., Kirm, M., Aarik, J., Sildos, I., 2006. Luminescence of RE-ions in HfO₂ thin films and some possible applications. *Opt. Mater.* 28, 1238.
- Langlet, M., Joubert, J.C., 1993. In: Rao, C.N.R. (Ed.), *Chemistry of Advanced Materials*. Blackwell Science, Oxford, UK, pp. 55.
- Mignotte, C., 2001. EXAFS studies on erbium-doped TiO₂ and ZrO₂ sol-gel thin films. *J. Non-Cryst. Solids* 291, 56.
- Niimistö, L., Päiväsaari, J., Niimistö, J., Putkonen, M., Nieminen, M., 2004. Advanced electronic and optoelectronic materials by atomic layer deposition: an overview with special emphasis on recent progress in processing of high-k dielectrics and other oxide materials. *Phys. Status Solidi (a)* 201, 1443.
- Reicher, D., Black, P., Jungling, K., 2000. Defect formation in hafnium dioxide thin films. *Appl. Opt.* 39, 1589.
- Ritala, M., Leskela, M., Niinisto, L., Prohaska, T., Friedbacher, G., Grasserbauer, M., 1994. Development of crystallinity and morphology in hafnium dioxide thin films grown by atomic layer epitaxy. *Thin Solid Films* 250, 72.
- Wilk, G.D., Wallace, R.M., Anthony, J.M., 2001. High-κ gate dielectrics: current status and materials properties considerations. *J. Appl. Phys.* 89, 5243.
- Zhao, X., Vanderbilt, D., 2002. First-principles study of structural, vibrational, and lattice dielectric properties of hafnium oxide. *Phys. Rev. B* 65, 233106.
- Zukic, M., Torr, D.G., Spann, J.F., Torr, M.R., 1990. Optical constants of BaF₂, CaF₂, LaF₃, MgF₂, Al₂O₃, HfO₂, and SiO₂ thin films. *Appl. Opt.* 29, 4284.

ISSN 0022-3727

Journal of Physics D

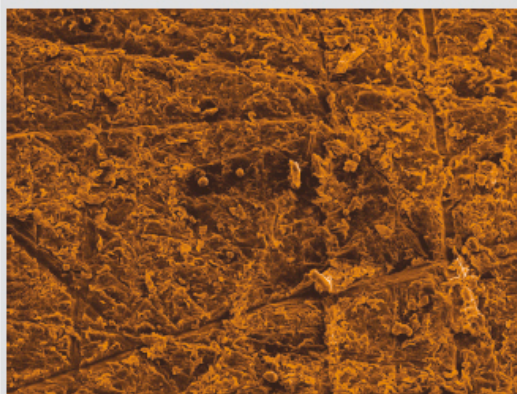
Applied Physics

Volume 43 Number 4 3 February 2010

Topical review

Plasma-chemical reactions: low pressure acetylene plasmas

J Benedikt



www.iop.org/journals/jphysd

IOP Publishing

Journal of Physics D: Applied Physics

Vol 43, No 4 048001-048104

3 February 2010

Structural and luminescent properties of europium doped TiO_2 thick films synthesized by the ultrasonic spray pyrolysis technique

E Zaleta-Alejandre¹, M Zapata-Torres¹, M García-Hipólito²,
M Aguilar-Frutis¹, G Alarcón-Flores¹, J Guzmán-Mendoza¹ and
C Falcony³

¹ Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada-IPN; Legaria # 694, Col. Irrigación, Del. Miguel Hidalgo, México D.F.

² Instituto de Investigaciones en Materiales-Universidad Nacional Autónoma de México; A.P. 70-360, Coyoacán 04510, México D.F.

³ Centro de Investigación y de Estudios Avanzados-IPN; Departamento de Física, Apdo. Postal 14-470, Del. Gustavo A. Madero, C.P. 07000, México, D.F.

E-mail: ezaletaa@ipn.mx

Received 16 December 2008, in final form 14 February 2009

Published 15 April 2009

Online at stacks.iop.org/JPhysD/42/095102

Abstract

The structural and luminescent properties of trivalent europium-doped titanium dioxide films synthesized by the ultrasonic spray pyrolysis technique at several substrate temperatures are reported. These films are nanocrystalline and present a mixture of tetragonal (anatase and rutile) crystal structures of the titania as determined by x-ray diffraction. The rutile crystal structure became predominant as the substrate temperature during deposition was increased. Under UV and electron beam excitation, these coatings showed strong luminescence due to f-f transitions and the dominant transition was the hypersensitive $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ red emission of Eu^{3+} . The photo- and cathodoluminescence characteristics of these films were studied as a function of growth parameters such as substrate temperature and europium concentration. Excitation with a wavelength of 396 nm resulted in photoluminescent emission peaks located at 557, 580, 592, 615, 652 and 703 nm, associated with the electronic transitions of the Eu^{3+} ion. The photoluminescence (PL) intensity as a whole is observed to decrease as the deposition temperature is increased. Also, with increasing doping concentration, a quenching of the PL is observed. The chemical composition and surface morphology characteristics of the films are also reported.

1. Introduction

Titanium dioxide (TiO_2) is one of the most extensively studied metal oxides because of its potential applications as photo-catalyzer, self-cleaning material, ultrawhite pigment, light scatterer, bio-compatible material and high refractive material for optoelectronic devices [1–5], and also in waste water purification [6], in solar cells [7], as a gas sensor material [8], host lattice for phosphors [9] and thermoluminescent applications [10], among others. TiO_2

films have been deposited by different methods, such as ablation laser deposition [11], RF-sputtering [12], sol-gel processes [13], chemical vapour deposition (CVD) [14] and ultrasonic spray pyrolysis (USP) [15]. The USP technique is considered as a low cost process, versatile, easily scalable to industrial applications and appropriate for the deposition of metallic oxide films doped with rare earth ions [16, 17].

TiO_2 has also attracted much attention for many years due to its physical properties, which show variations influenced by impurities, oxygen defects and crystalline modifications. In

particular, TiO_2 is a promising host material for sensitizing luminescence of Eu^{3+} ions because of its low cost and high transparency in the visible-light region. Luminescent nanomaterials, on the other hand, have attracted increasing technological and industrial interest. This interest has been centred mainly on their optical properties, which have some influence on the structure of emission spectra, quantum efficiency, concentration quenching, etc. Recently, several research groups [18, 19] have studied the optical spectroscopy of nanostructured metal oxides as hosts for rare earth ions to improve the total luminescence efficiency in advanced phosphor and photonic materials.

The luminescent properties of the rare earth ions incorporated into a variety of metallic oxides, organic and semiconductor materials (crystalline and amorphous) have been studied for many years. Applications such as x-ray imaging, scintillators, optical fibres, flat panel displays, radiation sensors, lasers and solid state devices with white light emission have been reported [20]. One of the most promising ways to produce white light (in solid state devices) is the use of a light emitting diode (LED) that emits UV radiation in the wavelength range from 360 to 400 nm in combination with green and red emitting phosphors. This approach yields a more balanced white spectrum than the traditional blue emitter + yellow phosphor LED, and more simplified control than the combination of individual red, green and blue LEDs to generate white light. Then new efforts are being made in order to develop new phosphors that emit a more intense component in the red region. Semiconducting oxides are promising phosphor materials because of their wide band gap and low absorbance in the visible region. Among these oxides, the red emitting phosphor $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ studied in the present investigation shows an excellent possibility for white LED applications, since its main excitation band is centred at 396 nm, which coincides with the current UV light emission of GaN-based LEDs [21].

The results of europium doped TiO_2 thick films growth by the USP technique on glass substrates are reported in this paper. The above-mentioned deposition technique is a simple, low cost and highly effective process to synthesize the rare earth ion Eu^{3+} doped TiO_2 . The deposited films show strong photoluminescence (PL) and cathodoluminescence (CL) emission intensities, as a function of the deposition parameters. In addition, the crystalline structure and surface morphology characteristics of these films are presented.

2. Experimental details

The USP technique was used to deposit europium-doped titanium oxide films. In this technique, a mist of a solution containing the precursor materials to be deposited is ultrasonically generated and sprayed through a nozzle over a substrate previously heated. The solvents in the spraying solution are vaporized when the mist of the solution gets to the hot substrate, producing a pyrolytic reaction resulting in a solid oxide coating on the substrate. The nozzle is located approximately 1 cm above the substrate. The starting solution was prepared dissolving metallic titanium in peroxide

(H_2O_2) at 0.025 M concentration. Typically, 0.1 g of titanium were mixed with 100 ml of H_2O_2 plus 1 mL of ammonium hydroxide. This mixture was stirred during 150 min, at room temperature, until complete dissolution of the titanium was reached. Doping with europium was achieved by adding $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%) to the spraying solution in the range from 0 to 16 atomic percent (at%). The carrier gas was dry purified air at a pressure of 40 psi, at a flow rate of 10 L min^{-1} . The solution flow rate was 3 mL min^{-1} . The substrate temperature (T_s) during deposition was in the range from 300 to 500°C in steps of 50°C ; the substrates used were Corning 7059 glass slides. The deposition time was adjusted (10 to 12 min) to deposit films with approximately the same thickness. The thickness of the films studied was about $10 \mu\text{m}$, as measured by a Sloan Dektak IIA profilometer. The crystalline structure of the deposited films was analysed by x-ray diffraction, using a Siemens D-5000 diffractometer with wavelength radiation of $1.5406 \text{ \AA}$ ($\text{Cu K}\alpha$). The measurements were performed in glancing angle geometry at 1.5° . The chemical composition of the films was measured using energy dispersive spectroscopy (EDS) with a Cambridge-Leica electron microscope mod. Stereoscan 440 equipped with a beryllium window x-ray detector. SEM micrographs, on the surface morphology of the films, were obtained by means of the above-mentioned microscope. CL measurements were performed in a stainless steel vacuum chamber with a cold cathode electron gun (Luminoscope, model ELM-2 MCA, RELION Co.). Samples were placed inside the vacuum chamber and evacuated up to 10^{-2} Torr. The electron beam was deflected through a 90° angle to bombard the luminescent material normal to the surface. The emitted light from the samples was collected with an optical fibre bundle leading to a spectrofluorometer SPEX Fluoro-Max-P. All spectra were obtained at room temperature. The accelerating voltage in the CL measurements was in the range from 4 to 20 kV with a current of 0.5 mA. The spot size of the beam on the surface sample was approximately 3 mm in diameter. In addition, the PL measurements (excitation and emission spectra) were carried out using the above-mentioned spectrofluorometer.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the XRD diffractograms for $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (10 at% in the starting solution) at five different substrate temperatures, 300, 350, 400, 450 and 500°C . In all these cases, it is possible to observe a combination of the anatase and rutile tetragonal phases of TiO_2 . The strongest reflections are centred at 25.28° (anatase, JCPDS-211272) and 27.44° (rutile, JCPDS-211276) which correspond to lines (1 0 1) and (1 1 0), respectively, indicating a preferential orientation of the crystallites. Interestingly, the width of those peaks remains constant to any substrate temperature.

The crystallite sizes, calculated from the line-shape analysis using the Scherrer formula ($t = 0.9\lambda/B \cos \theta_B$) [22] of the above-mentioned peaks, were 15 nm and 10 nm, respectively. Table 1 summarizes the relative chemical content of the oxygen, titanium and europium present in the films deposited at 300°C as a function of the content of the

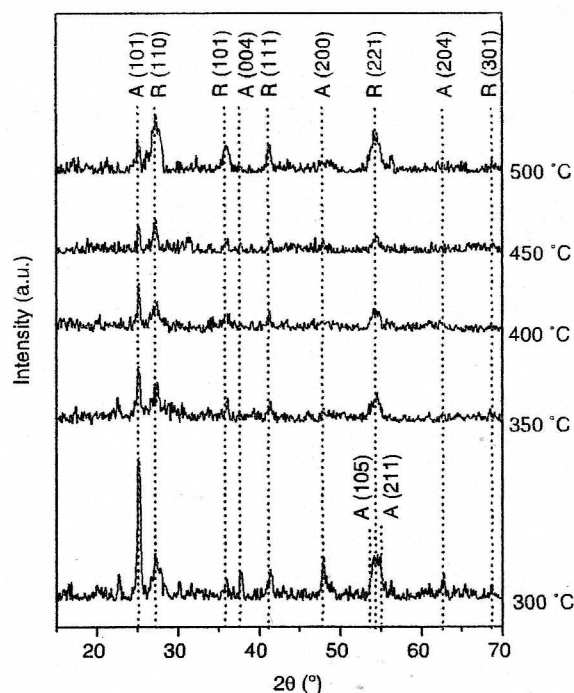


Figure 1. XRD patterns for europium-doped titanium dioxide films deposited at 300, 350, 400, 450 and 500 °C.

(This figure is in colour only in the electronic version)

Table 1. Atomic percent content of the oxygen, titanium and europium in the films as measured by EDS for different EuCl_3 concentrations in the spraying solution. In this case the substrate temperature was 300 °C.

EuCl_3 concentration in the spraying solution (at%)	Oxygen	Titanium	Europium
0	60.9	39.1	0.0
4	60.5	39.0	0.5
8	60.1	38.7	1.2
10	60.2	38.1	1.7
12	60.5	37.6	1.9
16	60.1	37.1	2.8

europium chloride incorporated in the spraying solution. A slight reduction in the relative content of titanium and an increase in the relative content of europium are observed, as expected, when the doping concentration is increased. The oxygen content remains approximately constant. Table 2 shows similar results to those in table 1 but as a function of the deposition temperature, keeping constant the doping concentration (EuCl_3 , 10 at%) in the starting solution. The relative content of oxygen rises and a reduction in the relative content of titanium and europium are observed as the substrate temperature increases. At low substrate temperatures the surface thermal energy is probably insufficient for a complete dissociation of the reacting molecules and to evaporate the solvents. As the deposition temperature increases, a larger thermal energy is available to reach a complete decomposition and processing of the material arriving at the substrate. This

Table 2. Atomic percent content of the oxygen, titanium and europium inside the films as determined by EDS for different substrate temperatures. In this case, the EuCl_3 concentration in the spraying solution was 10 at%.

Substrate temperature (°C)	Oxygen	Titanium	Europium
300	60.2	38.1	1.7
350	62.5	36.3	1.2
400	63.1	35.9	1.0
450	64.0	35.2	0.8
500	64.8	34.5	0.7

condition promotes the evaporation of the residual products and the formation of the crystallites of titanium dioxide which make the incorporation of europium diminish. With the crystallization of TiO_2 the relative contents of oxygen and titanium approach their ideal values: O (66 at%), Ti (33 at%). The observed deviations of these values are due to the incorporation of the activator ions, Eu^{3+} .

SEM micrographs of the surface morphology of the $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (10 at%) coatings deposited at 300, 400, 500 °C and a cross section of that deposited at 300 °C are shown in figure 2. The films are rough and continuous with good adherence to the substrate. It is observed that the surface morphology of the films depends lightly on the deposition temperature. Films deposited at 300 °C present rough and porous surfaces with hollow spherical particles; presumably in this case the substrate thermal energy is not enough to process the material completely to form closed and compact surfaces. Coatings deposited at 400 and 500 °C show slightly more compact surfaces than those deposited at 300 °C. As the deposition temperature is increased, a rough surface with a more open network is observed; in this case most of the spherical particles are cracked producing films with higher surface area. These characteristics are probably obtained because at higher substrate temperatures the deposited precursors have larger surface kinetic energy, which produces a more complete pyrolytic reaction of the reactant materials. In addition, the cross section of the sample deposited at 300 °C exhibits a nodular growth of the film rather than a columnar one. It is possible to observe that the coating is formed by two sections: one constituted by a 'solid' layer of approximately 2–3 μm in thickness and above the previous one, the other composed of a 'more porous' section of dispersed hollow spherical particles of diverse sizes (typically 1–2 μm). In addition, the thickness observed is similar to the value measured by the profilometer.

Figure 3 shows the PL excitation spectrum of $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (10 at% in the spraying solution) films synthesized at 300 °C for 10 min. This spectrum was taken for the 615 nm emission wavelength at which the maximum emission intensity peak is observed. The excitation spectrum is the true fingerprint of the characteristic absorption lines corresponding to the $4f^n \rightarrow 4f^n$ transitions of europium ions. In this case, six bands can be observed centred at 334 nm, 363 nm, 383 nm, 396 nm, 416 nm and 466 nm, and the last five bands correspond to the absorption electronic transitions $^7F_{0,1} \rightarrow ^5D_4$, $^7F_{0,1} \rightarrow ^5L_7$, $^7F_{0,1} \rightarrow ^5L_6$, $^7F_{0,1} \rightarrow ^5D_3$, $^7F_{0,1} \rightarrow ^5D_2$ of the Eu^{3+} ion, respectively. The strongest peak emission occurs at 396 nm.

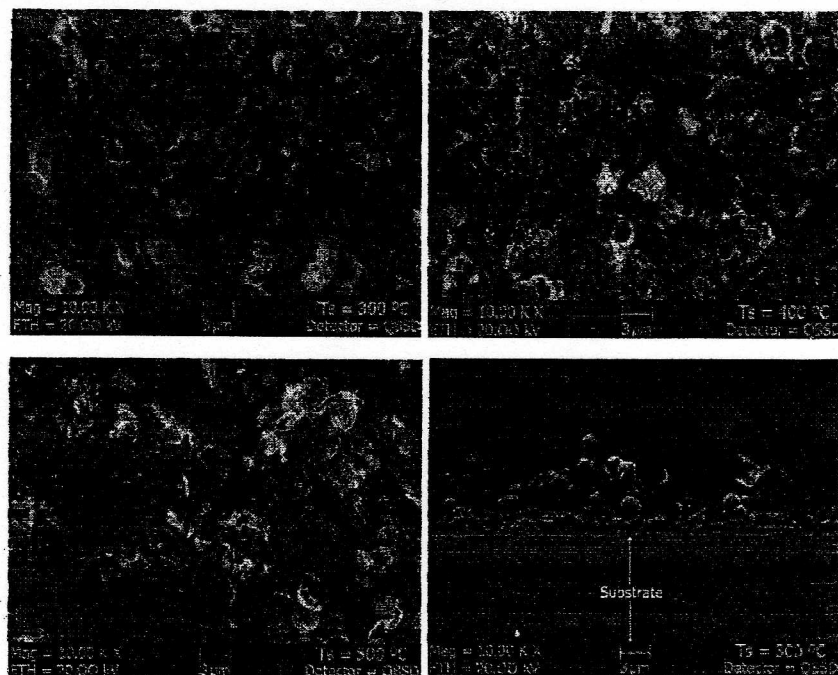


Figure 2. SEM micrographs of surface morphology of $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ (10 at%) films. The deposition temperatures were 300, 400 and 500 °C. In addition, a cross section of the sample deposited at 300 °C is shown.

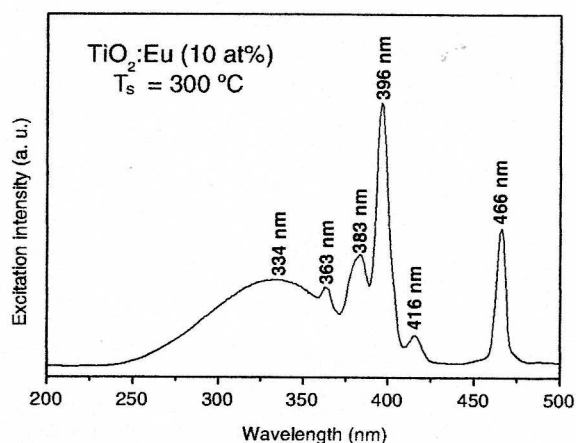


Figure 3. Excitation spectrum for a $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ (10 at%) film. The substrate temperature was 300 °C and the emission was fixed at 615 nm.

The wide band centred at 334 nm could be associated with host lattice absorption and indicates the presence of titanium species such as tetrahedral titanium (IV). This absorption band is generally associated with the electronic excitation of the valence band O 2p electron to the conduction band titanium 3d level [23]. A mechanism for the energy transfer process is presented in [24]; when the UV radiation is absorbed in the band of the TiO_2 host lattice the energy is relaxed to the defect states; since the defect energy position of the TiO_2 host is

higher than that of the emitting state $^5\text{D}_0$ of Eu^{3+} ions, energy transfer to the crystal field states of Eu^{3+} ions takes place, resulting in an efficient PL.

The PL emission spectra of the $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystalline films are shown in figure 4. In this case, the substrate temperature was 300 °C and the excitation wavelength was 396 nm. These coatings exhibit a strong red emission under the ultraviolet irradiation. The $^5\text{D}_0$ emission of Eu^{3+} ions has six characteristic peaks centred at 557 nm, 580 nm, 592 nm, 615 nm, 652 nm and 703 nm, which are assigned to the $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ transitions, respectively. From this figure, it can be seen that the $^5\text{D}_0$ emission of Eu^{3+} is intensified with the increase in Eu^{3+} content, and the emission intensity is the strongest at about 10 at% of EuCl_3 concentration in the starting solution (1.7 at% as measured by EDS). At higher Eu^{3+} concentrations, the emission intensity is notably decreased. This is the well-known concentration quenching effect, which can be explained by the cross-relaxation mechanisms [25]. At a Eu^{3+} concentration of 1.7 at%, the Eu–O–Ti bonds may be saturated and at higher concentrations the spatial separation between Eu^{3+} ions becomes smaller and, therefore, the cross-relaxation rate is higher.

The behaviour of PL emission intensity of $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (1.7 at%) coatings, as a function of the substrate temperature, is shown in figure 5. The PL emissions decrease with increasing deposition temperature. The maximum PL emission intensity is observed for samples deposited at 300 °C. The excitation wavelength was 396 nm. As the substrate temperature rises, an improved crystallization of the host material is obtained,

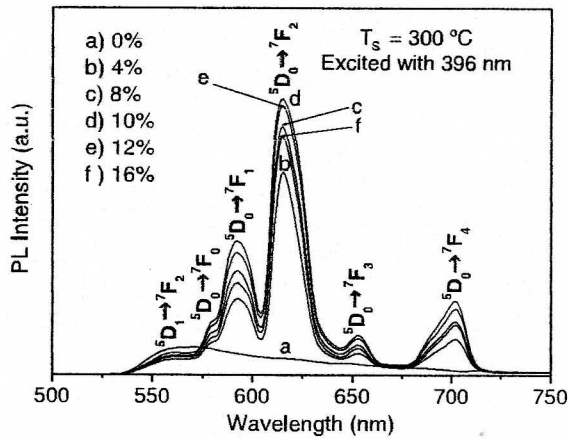


Figure 4. Behaviour of PL emission intensity as a function of the doping concentration for $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ films synthesized at $T_s = 300^\circ\text{C}$ and excited by 396 nm radiation.

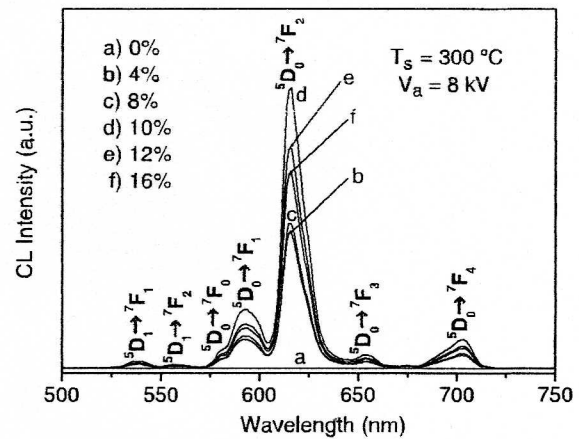


Figure 6. CL emission spectra for $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ films changing the doping concentration, under 8 kV electron accelerating voltage. $T_s = 300^\circ\text{C}$.

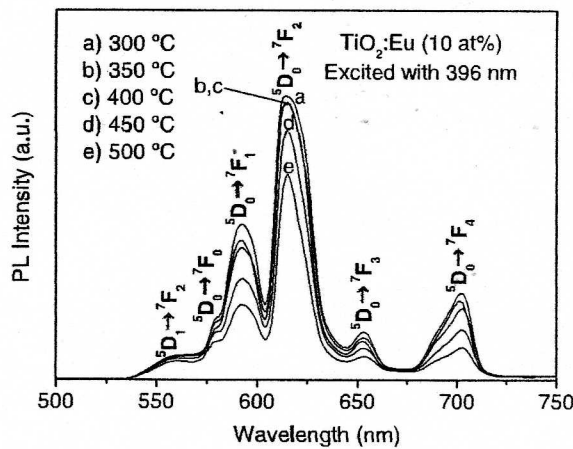


Figure 5. Behaviour of PL emission intensity as a function of the substrate temperature for $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ (10 at%) films, excited by 396 nm radiation.

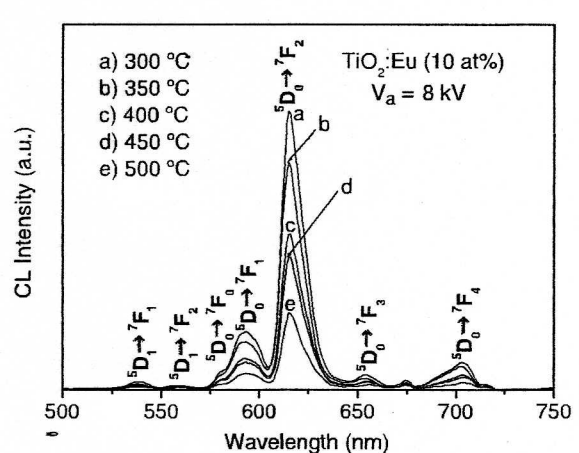


Figure 7. Behaviour of CL emission intensity as a function of the substrate temperature for $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ (10 at%) films, the electron accelerating voltage was 8 kV.

as shown by the XRD measurements. In this case, the nanocrystalline titanium dioxide tetragonal anatase phase transforms into the tetragonal rutile phase which presents a higher density, making it more difficult for Eu^{3+} ions to substitute Ti^{4+} due to their different chemical properties and ionic radii. The ionic radii of Eu^{3+} (0.95 Å) are larger than that of Ti^{4+} (0.68 Å), so Eu^{3+} can hardly enter into the TiO_2 lattice. The reduction in the PL intensity as the substrate temperature rises may be due to the fact that the amorphous titania and/or the nanocrystalline anatase phase are partially transformed into rutile phase in the process. As a result, the Eu^{3+} ions, which were dispersed uniformly in the original material, tend to be segregated so Eu^{3+} ions are inclined to relocate into the boundary of the TiO_2 nanocrystals. This might cause Eu–Eu interaction or the formation of Eu_2O_3 nanoaggregates which could act as quenchers for the photoluminescent emission intensity.

The CL spectra as a function of activator concentration in the spraying solution are shown in figure 6, under 8 kV electron accelerating potential (in these cases $T_s = 300^\circ\text{C}$). The characteristics of these spectra are similar to those for PL, except for the appearance of the trivalent europium $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition. Once again a concentration quenching is observed for doping concentration higher than 10 at% of EuCl_3 in the starting solution.

Figure 7 shows the CL emission intensity behaviour, as a function of the deposition temperature. In this case, the doping concentration was 10 at% and the electron accelerating voltage was 8 kV. The maximum emission intensity is obtained for samples deposited at 300°C . These results are similar to those obtained in the PL measurements. Once again, the $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition of the trivalent Eu^{3+} ion appears in these spectra.

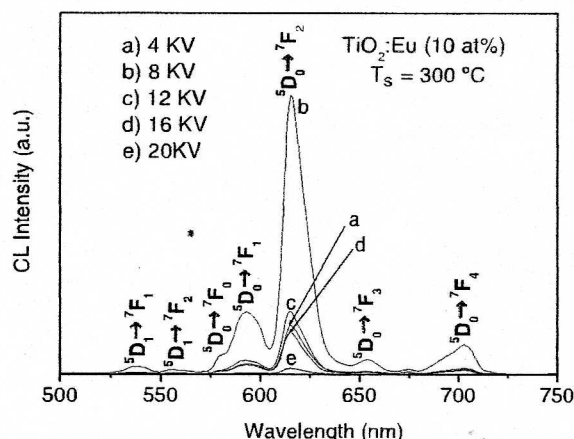


Figure 8. Behaviour of CL emission intensity as a function of the electron accelerating voltage for $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ (10 at%) films. The substrate temperature was 300°C .

Figure 8 shows plots of CL spectra measured under steady-state excitation with accelerating beam voltages from 4 to 20 kV. The deposition substrate temperature was 300°C and the doping concentration, in the start solution, was 10 at% for this sample. The observed emission spectra consist of seven bands characteristic of the Eu^{3+} ion. In this case, the best emission intensity is produced by an electron accelerating voltage of 8 kV. Using higher voltages, a CL quenching is observed. When high voltages are used the samples trap electrical charge which interferes with the incident electron beam. Also, impurities adsorbed at the surface of luminescent materials or surface defects often become quenchers and may, by quenching the emission near the surface, produce a 'dead-voltage layer'. The existence of the dead voltage is often ascribed to the nonradiative surface recombination of the carriers (electron-hole pairs). Other possible effects relative to quenching of CL emissions are (a) saturation of luminescent centres, whereby the majority of the centres are already in excited states, leaving an insufficient quantity of available centres in the ground state free to accept energy from the excited carriers [26, 27], (b) thermal quenching, due to the local heating, by energetic electrons, of the luminescent material and (c) the Auger effect which produces ejection of electrons leaving the luminescent centres de-excited [28]. The exact nature of the CL emissions quenching, for this case, is still unknown and needs additional investigation.

4. Conclusions

Strong red PL and CL emissions from $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ films, synthesized by the USP technique, have been observed. The $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ films prepared by this technique possess many desirable properties such as high homogeneity and high surface area at low cost and low deposition temperatures. The XRD patterns showed that for all substrate temperatures we had a mixture of the anatase and rutile phases of TiO_2 . Using the Scherrer formula, the crystallite sizes of the synthesized films were estimated to be around 15 nm. The excitation spectrum

showed that radiation of 396 nm is the optimal to excite the red band emission centred at 615 nm. Europium doped- TiO_2 films exhibited high pure red characteristic light emission from the Eu^{3+} ion upon excitation of the TiO_2 host lattice (334 nm) due to energy transfer from the TiO_2 to the excited state energy levels of this ion; in addition, the excitation band peaked at 396 nm indicates that there is also a direct excitation of the Eu^{3+} ions. A PL and CL concentration quenching with increasing activator concentration was observed above the optimum doping concentration (1.7 at%, as measured by EDS). In addition, a luminescence (PL and CL) quenching was observed with increasing substrate temperature. An electron accelerating potential of 8 kV produced the best CL emission intensity. Since PL emission spectra (excited by a wavelength of 396 nm) showed similar europium transitions as compared with CL emission spectra, this material could be a good candidate for use in both applications involving photon or electron beam excitations. Finally, it should be stressed that there are no reports in the literature, to the best of our knowledge, about the CL and PL characteristics of nanostructured red emitting $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ films deposited by the USP technique.

Acknowledgments

The authors thank Leticia Baños (XRD measurements), Omar Novelo and Miguel Angel Aguilar Mendez (SEM-EDS measurements), M Guerrero and Z Rivera for the technical support provided. They also thank the National Council for Science and Technology in México (CONACyT) and SIP-IPN for the financial support through the programme No 966.

References

- [1] Carp O, Huisman C L and Reller A 2004 *Prog. Solid State Chem.* **32** 33
- [2] Hayakawa S, Liu Y, Okamoto K, Tsuru K and Osaka A 2005 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **845** AA6.9.1
- [3] Fujita K, Konishi J, Nakanishi K and Hirao K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5595
- [4] López T, Ortiz-Islas E, Manjarrez J, Reinoso F R, Sepúlveda A and González R D 2006 *Opt. Mater.* **29** 70
- [5] Peng X S, Wang J P, Thomas D F and Chen A C 2005 *Nanotechnology* **16** 2389
- [6] Ahmed M and Attia Y A 1995 *J. Non-Cryst. Solids* **186** 402
- [7] Barbé C J, Arendse F, Comte P, Jirousek M, Lenzmann F, Shklover V and Gratzel M 1997 *J. Am. Ceram. Soc.* **80** 3157
- [8] Ferroni M, Guidi V, Martinelli G, Faglia G, Nelli P and Sberveglieri G 1996 *Nano Struct. Mater.* **7** 709
- [9] Zeng Q G, Ding Z J and Zhang Z M 2006 *J. Lumin.* **118** 301–7
- [10] Azorín-Vega J C, Azorín-Nieto J, García-Hipólito M and Rivera-Montalvo T 2007 *Radiat. Meas.* **42** 613–6
- [11] Zhu M, Chikyow T, Ahmet P, Naruke T, Murakami M, Matsumoto Y and Koinuma H 2003 *Thin Solid Films* **441** 140–4
- [12] Gao P, Meng L J, dos Santos M P, Teixeira V and Andritschky M 2000 *Thin Solid Films* **32** 377–8
- [13] Conde-Gallardo A, García-Rocha M, Palomino-Merino R, Velásquez-Quesada M P and Hernández-Calderón I 2003 *Appl. Surf. Sci.* **212–213** 583–8

- [14] Asahi R and Taga Y 2001 *Phys. Rev. B* **61** 7459
- [15] Weng Wenjian, Ma Ming, Du Piyi, Zhao Gaoling, Shen Ge, Wang Jianxun and Han Gaorong 2005 *Surf. Coat. Technol.* **198** 340
- [16] García-Hipólito M, Caldiño U, Alvarez-Fregoso O, Alvarez-Pérez M A, Martínez-Martínez R and Falcony C 2007 *Phys. Status Solidi a* **204** 2355–61
- [17] Ramos-Brito F, García-Hipólito M, Alejo-Armenta C, Alvarez-Fragoso O and Falcony C 2007 *Phys. D: Appl. Phys.* **40** 6718–24
- [18] Hasse M, Riwotski K, Meyssana H and Kornowski A 2000 *J. Alloys Compounds* **191** 303–4
- [19] Tissue B M 1998 *Chem. Mater.* **10** 2837
- [20] Blasse G and Grabmaier B C 1994 *Luminescent Materials* (Berlin: Springer)
- [21] Rodríguez-García C E, Perea-López N, Hirata G A and DenBaars S P 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 092005 4pp
- [22] Cullity B D and Stock S R 2001 *Elements of X-Ray Diffraction* (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall) 3rd edn pp 167–71
- [23] Sreethawong T, Suzuki Y and Yoshikawa S 2005 *Int. J. Hydrog. Energy* **30** 1053
- [24] Frindell K L, Bartl M H, Robinson M R, Bazan G C, Popitsch A and Stucky G D 2003 *J. Solid State Chem.* **172** 81–8
- [25] Schmechel R, Kenndy M, Seggern H V, Winkler H, Kolbe M, Fischer R A, Li X, Benker A, Winterer M and Hahn H 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 1679
- [26] Hase T, Kano T, Nakasawa E and Yamamoto H 1990 Phosphors materials for cathode-ray tubes *Advances in Electronics and Electron Physics* vol 79 (New York: Academic) p 271
- [27] de Leeuw D M and tHoof G W 1983 *J. Lumin.* **28** 275
- [28] Imanaga S, Yocono S and Hosima T 1980 *Japan. J. Appl. Phys.* **19** 41

ANEXO VI

Por último, durante la etapa del doctorado se han presentado 19 trabajos en congresos nacionales e internacionales, con algunos resultados de esta tesis y otras investigaciones en las cuales se ha colaborado.

E.1 Synthesis and characterization of hafnium oxide for luminescent applications. J. Guzman-Mendoza, M. Aguilar-Frutis, **G. Alarcón Flores**, M. García-Hipólito, J. Azorin-Nieto, T. Rivera Montalvo and C. Falcony. 7th International Topical Meeting on Industrial Radiation and Radioisotope Measurement Application. Prague, Czech Republic, 22-27 June 2008.

E.2 Preparation of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ by precipitation method to gamma radiation dosimetry. T. Rivera Montalvo, J. Roman-Lopez, J. Azorin-Nieto, J. Guzmán-Mendoza, A.K. Serrano-Flores and **G. Alarcón-Flores**. 7th International Topical Meeting on Industrial Radiation and Radioisotope Measurement Application. Prague, Czech Republic, 22-27 June 2008.

E.3 Fabrication and Characterization of Al_2O_3 : Optical, structural and electrical properties. S. Carmona, C. Palacio, J. Guzman-Mendoza, M. Aguilar-Frutis, **G. Alarcón-Flores**, M. Garcia-Hipolito, M.A. Canseco and C. Falcony 28th Annual Meeting International Conference on Materials Surfaces and Vacuum. Lugar Sede: Veracruz, Veracruz 29 de Septiembre al 3 de octubre 2008.

E.4 Characterization of $\text{ZnO}:\text{Ag}$ thin films deposited by spray pyrolysis. J.G. Santoyo Morales, C.V. Chacón Roa, S. Carmona, M. Aguilar-Frutis, C. Falcony, J. Guzman-Mendoza y, **G. Alarcón-Flores**. 28th Annual Meeting International Conference on Materials Surfaces and Vacuum. Lugar Sede: Veracruz, Veracruz 29 de Septiembre al 3 de octubre 2008.

E.5 43° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA, 27° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN QUÍMICA. Participación como ponente del trabajo titulado: Obtención de polvos de Y_2O_3 con propiedades luminiscentes. Lugar Sede: Tijuana Baja California, 27 de septiembre al 1° de octubre de 2008

E.6 Fabrication and characterization of $\text{ZnO}:(\text{Ag nanoparticles})$ thin films deposited by spray pyrolysis. **G. Alarcón**, J. Guzman-Mendoza, M. Aguilar-Frutis E. San Martin Martinez, L. Ortega, C. Falcony. AVS 55th International Symposium and Exhibition. Lugar Sede: Boston, Massachusetts, october 19-24, 2008

E.7 Synthesis and characterization of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ for dosimetry of ionizing radiation. Adriana Serrano, **Gilberto Alarcón**, Jesús Román, José Guzmán Mendoza, Rebeca Sosa, Teodoro Rivera. XVIII International Materials Research Congress. Lugar Sede: Cancún, México. 16 al 20 de Agosto de 2009.

E.8 Preparation of Pr-Activated Yttrium Oxide Phosphor ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$). Ciro Falcony Guajardo, **Gilberto Alarcón Flores**, José Guzmán Mendoza, Manuel García Hipólito, Miguel Angel Aguilar Frutis. XVIII International Materials Research Congress. Lugar Sede: Cancún, México. 16 al 20 de Agosto de 2009.

E.9 Nitrogen incorporation in Al_2O_3 thin films prepared by pulsed ultrasonic sprayed pyrolysis. S. Carmona-Tellez, C. Palacio, S. Gallardo, Z. Rivera, M. Aguilar-Frutis, M. García-Hipólito, **G. Alarcón-Flores**, C. Falcony. International Conference on Surfaces Materials and Vacuum. Lugar Sede: Sn. Luis Potosi, México. 21 al 27 de Septiembre de 2009.

E.10 Optical, structural and luminescent characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ce}$ thin films deposited by ultrasonic sprayed pyrolysis using acetylacetonates as precursors. S. Carmona-Tellez, M. Aguilar-Frutis, J. Guzmán-Mendoza, **G. Alarcón-Flores**, M. García-Hipólito, C. Falcony. International Conference on Surfaces Materials and Vacuum. Lugar Sede: Riviera Maya, México. 2010.

1. E.11 Estudio de las propiedades estructurales y luminiscentes de películas de TiO_2 impurificadas con Eu^{3+} sintetizadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Efraín Zaleta Alejandre, Martín Guadalupe Zapata Torres, Manuel García-Hipólito, Miguel Angel Aguilar-Frutis, **Gilberto Alarcón-Flores**, José Guzmán-Mendoza, Ciro Falcony Guajardo. International Conference on Surfaces Materials and Vacuum. Lugar Sede: Riviera Maya, México. 2010.

E.12 Optical, structural and luminescent characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ thin films deposited by ultrasonic sprayed pyrolysis using acetylacetonates as precursors. S. Carmona-Tellez, M. Aguilar-Frutis, M. García Hipólito, J. Guzmán-Mendoza, **G. Alarcón-Flores**, C. Falcony XIX International Materials Research Congress. Lugar Sede: Cancún, México. 15-19 de Agosto de 2010.

E.13 Structural, characterization of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ films deposited by spray pyrolysis method. Jesús Román López, Teodoro Rivera Montalvo, **Gilberto Alarcón Flores**. XIX International Materials Research Congress. Lugar Sede: Cancún, México. 15-19 de Agosto de 2010.

E.14 Structural, properties of ZnO thin films as a function of molar concentration. L. Martínez Pérez, N. Muñoz Aguirre, Ca. Al Serna, **Gilberto Alarcón Flores** y M. Aguilar Frutis. XX International Materials Research Congress. Lugar Sede: Cancún, México. 14-19 de Agosto de 2011.

E.15 Optical, Structural and luminescent characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ce}$ thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis using acetylacetonates as precursors. S. Carmona Téllez, M. Aguilar Frutis, M. García Hipólito, **Gilberto Alarcón Flores** y C. Falcony Guajardo. XX International Materials Research Congress. Lugar Sede: Cancún, México. 14-19 de Agosto de 2011.

E.16 VI COLOQUIO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES. Participación como ponente del trabajo titulado: Síntesis y caracterización de películas de CdO-ZnO depositadas por rocío pirolítico ultrasónico. Juriquilla, Queretaro. 30 de Septiembre de 2010.

E.17 Spray deposited CdO:ZnO thin films. M. Aguilar, **G. Alarcón**, A. Peláez, S. Carmona, M. Villa, B. Vázquez, R. Hernández, C. Falcony. IV International Conference on Surfaces Materials and Vacuum. Lugar Sede: Puerto Vallarta, Jalisco, México. 25-28 de septiembre del 2011.

E.18 Synthesis and characteristics of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ thin films. M. Aguilar, **G. Alarcón**, S. Carmona, A. Peláez, M. Villa, M. García, C. Falcony. IV International Conference on Surfaces Materials and Vacuum. Lugar Sede: Puerto Vallarta, Jalisco, México. 25-28 de septiembre del 2011.

E.19 Optical, structural and luminescent characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis using acetylacetonates as precursors., S. Carmona Téllez, M. Aguilar Frutis, M. García Hipólito, **G. Alarcón Flores**, C. Falcony. IV International Conference on Surfaces Materials and Vacuum. Lugar Sede: Puerto Vallarta, Jalisco, México. 25-28 de septiembre del 2011.

GLOSARIO

Absorbancia. Capacidad de un material para absorber una fracción de la radiación que se hace incidir sobre él.

Acetilacetatonatos. Compuestos metal orgánicos, que se utilizan como precursores para la obtención de películas delgadas de óxidos metálicos por la técnica de *rocío pirolítico*. La fórmula general de estos compuestos es $M^n (C_5H_7O_2)_n$ donde M representa al ion metálico y n su valencia.

Activador. Defecto en la red o ion metálico diferente a los iones que constituyen la red huésped. Este propicia o genera la emisión de radiación, principalmente visible, después de una excitación previa.

Adherencia. Fuerza de atracción entre las superficies de dos sustancias diferentes puestas en contacto.

Catión. Especie química con carga positiva debido a la remoción de uno o más electrones de valencia.

Cavitación. La palabra proviene del latín *cavus* que significa caverna; es la aparición de burbujas de vapor en el seno y proximidades de las superficies sólidas que limitan un líquido.

Composición elemental. Ésta se refiere a la cantidad relativa entre los átomos que constituyen un determinado compuesto químico. Por ejemplo en Y_2O_3 , la composición es de dos átomos de itrio y tres de oxígeno ó bien un 78% de itrio y un 21% de oxígeno.

Compuesto metalorgánico. Es aquel donde el ión metálico ésta unido a la parte orgánica por medio de enlaces metal oxígeno, metal nitrógeno ó metal azufre es decir con átomos que presentan electrones no compartidos o libres. Como ejemplos tenemos a los acetilacetatonatos metálicos ó también conocidos como 2,4 pentanodionatos metálicos que se emplean como reactivos de partida para la síntesis de películas.

Compuesto organometálico. Compuesto orgánico en el cual el ion metálico esta unido directamente a un carbono de este.

Diagrama de coordenada configuracional. En el proceso luminiscente, diagrama donde se muestran las curvas de energía potencial de un centro absorbente en función de la coordenada configuracional, la cual representa la distancia entre el activador y algún ion vecino de la red, Esta distancia varía debido a los modos de vibración del centro considerado.

Difracción de rayos x. Interferencia constructiva de ondas de rayos X, como resultado de la incidencia de un haz sobre la red cristalina. Con ayuda de la ecuación de Bragg se obtiene la información estructural del material bajo estudio.

Difractograma. Espectro obtenido por medio de la difracción de rayos X, Este es muy importante por que se obtiene información estructural de una substancia en estudio, comparándolo con tablas estándares ya establecidos

Ecuación de Bragg. Si se hace incidir un haz de rayos-X de una cierta longitud de onda λ a un material con planos cristalinos paralelos a una distancia d entre sí, los rayos-X reflejados en cada plano experimentan una interferencia. Existe interferencia constructiva a ángulos θ tales que satisfacen la ecuación:

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

Donde n puede tomar los valores $n = 1, 2, 3 \dots$ etc. y es conocido como el orden de la difracción y θ el ángulo entre los planos del cristal y el haz incidente. Esta expresión es conocida como Ley de Bragg.

Esta expresión esta fundamentada en que la longitud de onda de los rayos-X y la distancia entre los átomos en la red son del mismo orden de magnitud , solo de esta manera es posible que la difracción se lleve a cabo, y tiene gran importancia por que es empleada para la determinación de la estructura cristalina de un material.

Espectro de excitación. Grafica que muestra la intensidad de la emisión de luz de un luminóforo como función de la longitud de onda de excitación. La información proporcionada por este espectro ayuda a determinar la energía necesaria para encontrar la máxima emisión del luminóforo.

Espectro de emisión. Gráfica que revela la intensidad de la luz emitida en función de la longitud de onda de emisión. Esta última es de suma importancia por que corresponde al color que observamos en el material. Esta emisión es producto de una excitación (absorción de energía).

Estado basal ò estado no excitado. Estado cuántico de más baja energía en el cual no hay absorción de energía.

Estado excitado. Estado donde hubo absorción de energía provocando que existan electrones en niveles de mayor energía en los átomos de un material.

Estructura cristalina. Disposición de átomos, iones o moléculas en un patrón regular y repetitivo de una substancia.

Fluorescencia. Emisión de luz dentro de los primeros 10^{-8} segundos después de haber quitado la fuente de energía.

Fonón. Energía de vibración mecánica en una red cristalina y está “cuantizada”.

Fosforescencia. Emisión de luz que persiste más de 10^{-8} segundos. Pueden ser minutos u horas después haber terminado la excitación.

Fotoluminiscencia. Fenómeno que presenta un material después haber absorbido fotones de la luz ultravioleta, rayos-X, visible etc. y que consiste en la emisión de luz a longitudes mayores de onda es decir emisión de menor energía.

Fotón. Cuanta (o quantum) de radiación electromagnética con una cierta energía. Dependiendo de su longitud de onda puede corresponder a radiaciones ultravioleta, rayos-X, visible, etc.

Hueco. Es la carencia de un electrón en una ligadura de la banda de valencia.

Índices de Miller. Triada de números enteros que se emplean para señalar planos en un cristal.

Índice de refracción. Razón entre el valor de la velocidad de la luz en el vacío y su valor en otro medio (agua, aire solido) de interés. El valor de este índice puede dar información sobre que tan denso es un material.

Itria. Nombre común del óxido de itrio (Y_2O_3).

Lantánidos. Son un grupo de 15 elementos en los cuales los electrones ocupan los orbitales $4f$ y que son los responsables del fenómeno de luminiscencia. También son conocidos como tierras raras.

Luminóforo. Material luminiscente también conocido como fosforo y esta constituido generalmente por una red cristalina o amorfa (red huésped) donde se alojan una o varias impurezas (activadores y coactivadores de la luminiscencia).

Luminiscencia. Emisión de radiación electromagnética generalmente luz visible, a partir de un fosforo o un ser vivo que ha absorbido cierta cantidad de energía o radiación.

Luz visible. Radiación electromagnética en la región visible del espectro. La longitud de onda se encuentra aproximadamente entre 380nm y 720nm. Esta es la radiación detectada por el ojo humano y es la principalmente emitida por los luminóforos.

Películas. Una película es un material preparado en forma de una capa de relativamente escaso espesor. Por el valor de su espesor las películas se clasifican en delgadas y gruesas. No existe un valor del espesor perfectamente definido para esta clasificación. Sin embargo, películas con espesores mayores a 10 micrómetros son consideradas como gruesas y menores a este valor como

películas delgadas. Aún más, hay quien considera que películas delgadas son aquellas cuyo espesor es menor a 1 micrómetro. En este punto no hay consenso.

En numerosos casos, cuando un material se prepara en forma de película presenta ventajas respecto del mismo material preparado en volumen. Entre las principales se cuentan: ahorro de material; ahorro de espacio; ahorro de energía para la activación de sus propiedades. Todo lo anterior se pone de manifiesto, principalmente, cuando se fabrican dispositivos electrónicos (en forma de películas) constituidos de resistores, capacitores, inductores, conductores, aislantes, transistores, circuitos electrónicos integrados, contactos eléctricos transparentes, superconductores, estructuras electroluminiscentes, etc. En la actualidad, es evidente una tendencia hacia la miniaturización de los dispositivos y aparatos electrónicos, precisamente con el fin de lograr la optimización de la cantidad de materiales empleados, del espacio físico ocupado (y de su peso) y de las energías de operación ya mencionadas arriba.

Perfilometría. Técnica que determina la magnitud del espesor de una película. Por lo que es necesario tener un escalón formado entre la película y el sustrato. Aquí una aguja muy fina se desliza sobre la superficie de la película y sobre el sustrato registrando la diferencia de alturas la cual es representativa del espesor de la película. También con esta técnica es posible obtener información sobre la rugosidad de las superficies bajo estudio.

Pirolisis. La palabra proviene del griego pyro=fuego y lysis= rompimiento. Es la reacción química de descomposición de una sustancia en dos o mas sustancias pequeñas por medio de calor, de acuerdo a la reacción $AB \rightarrow A+B$, en nuestro caso $Y(acac)_3 \rightarrow Y_2O_3 + CO_2$.

Presión de vapor. También llamada presión de saturación, es aquella presión para una temperatura dada, en la que la fase líquida y el vapor se encuentran en equilibrio dinámico, su valor es independiente de las cantidades de líquido y vapor presentes.

Rocío pirolítico. Técnica para la obtención de películas ya sea gruesas o delgadas, además de polvos finamente granulados. Este método consiste en la atomización de una determinada solución líquida, estas pequeñas gotas se transportan por medio de un gas de arrastre y se hacen incidir sobre el sustrato caliente donde los solutos (reactivos) de la solución se descomponen químicamente para producir una película sólida (o un polvo). Los reactivos y solventes se seleccionan de tal forma que los productos de la reacción no deseados en la película final se volatilicen a la temperatura de depósito.

Entre los diversos métodos de obtención de películas, el de *rocío pirolítico* presenta varias ventajas que lo hacen interesante. Dentro de las principales se pueden citar: formación de

películas sobre áreas grandes; facilidad de manejo; económico, ya que no se utilizan sistemas costosos para producir vacío que se usan en otras técnicas; la versatilidad para producir diversos tipos de materiales, tales como: óxidos, sulfuros, seleniuros, y que además se puedan impurificar.

Termoluminiscencia. Después de la excitación mediante algún tipo de energía en forma de radiación, un material con niveles electrónicos adecuados (trampas) captura a los portadores de carga (electrones y huecos) móviles que se han generado por la absorción de energía. Los portadores atrapados pueden ser liberados si se suministra energía térmica, ésta estimula a los portadores a cruzar la barrera de potencial de esas trampas y, en el proceso, les permite dirigirse a los centros de recombinación adecuados (activadores de la luminiscencia) que contienen o un electrón o un hueco (cualquiera que sea el caso), produciéndose así la emisión de luz estimulada térmicamente. Es común llamarla correctamente como “*luminiscencia estimulada térmicamente*”.

Transición radiativa. Transición de los electrones entre el nivel excitado y el nivel basal en un cierto átomo, mediante la cual se produce la emisión de un fotón con una energía igual a la diferencia entre los niveles mencionados. Este fotón corresponde principalmente a la luz visible en los luminóforos.