



Universidad Tecnológica de la Mixteca
Instituto de Física y Matemáticas

**Emisión fotoluminiscente de películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$
obtenidas por la técnica de RPU**

Tesis

para obtener el grado de:

Ingeniero en Física Aplicada

Presenta:

Israel Arturo Cordero Martínez

Director:

Dr. Rafael Martínez Martínez

Huajuapán de León, Oaxaca, Agosto de 2022.

Agradecimientos

A mis padres, **Esther Martínez Cruz** y **Arturo Cordero Costilla**, y al resto de mi familia, por el apoyo y cariño que me han brindado a lo largo de esta vida.

A la **Universidad Tecnológica de la Mixteca** por permitir y llevar a cabo mi formación profesional, así como el desarrollo de este trabajo de tesis.

A mi director de tesis, el **Dr. Rafael Martínez Martínez** por su paciencia, tiempo y confianza, así como compartir sus conocimientos y por permitirme realizar este trabajo de tesis bajo su dirección.

A mis sinodales, **Dr. Salomón González Martínez**, **Dr. Guillermo Juárez López** y **Dra. Patricia Magaly Gallegos Acevedo**, por el tiempo dedicado a las revisiones pertenecientes a este trabajo de tesis.

Al **Dr. Ciro Falcony Guajardo** y al Departamento de Física del **CINVESTAV-IPN**, unidad Zacatenco CDMX, por su colaboración y apoyo para llevar a cabo los estudios de fotoluminiscencia.

Al **Dr. Manuel García Hipólito** y al **Instituto de Investigaciones en Materiales**, UNAM por el apoyo brindado para la realización de los análisis de MEB y EDS.

Al **Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis** y al **CICATA-IPN**, unidad Legaria, por su colaboración para llevar a cabo los estudios de DRX.

En especial, a mis compañeros, amigos y colegas **Alejandro Carrada Solís**, **Jesús Francisco Canseco Díaz** por todos estos años.

A los amigos que he hecho durante mi estancia en la universidad y los cuales considero importantes para mí, **Jazmín Torres Bautista**, **Luis Ángel Arellanes Mendoza**, **Javier Alberto Pacheco Salinas**, **Alejandro Manzano Zúñiga**, **Alexis Ricardo Silva García**, **Ernesto Ventura Zarate**, **Rubí Hernández Luis**.

A amigos con los que comparto muchas alegrías y que siempre han creído en mí **Paola Lizeth Ávila Magdaleno**, **Brando Ramírez Ortega**, **José Amaury Iglesias Rodríguez**, **Frida Cristal Gabriel Montiel**, **Jiménez Cordero Itsumi Joselin** y **Grecia Almaguer López**.

Resumen

En este trabajo de tesis se presenta el estudio de las propiedades estructurales, composición química, morfológicas y de fluorescencia de películas de óxido de hafnio (HfO_2) nanoestructuradas (con un tamaño promedio de cristalito de ≈ 29 nm) impurificadas con aluminio trivalente (Al^{3+}), sintetizada a partir de la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico (RPU).

La síntesis se lleva a cabo empleando como sales precursoras al tetracloruro de hafnio (HfCl_4) y el cloruro de aluminio (AlCl_3), utilizando agua desionizada como solvente. La concentración de HfCl_4 es de 0.05 M, mientras que la cantidad de impurezas (AlCl_3) se agregaron a la solución precursora fue en relación de porcentaje atómico respecto del tetracloruro de hafnio. Los parámetros que se hicieron variar son: la temperatura de depósito (400, 500 y 600°C) y la concentración de impurezas (0.1, 0.25, 0.5, 1, 3, 5 y 7%at.), con el propósito de observar el comportamiento de las propiedades de las películas en función de estos parámetros.

Con el fin de conocer las propiedades de estructura cristalina, morfología superficial, composición química y fotoluminiscencia del material, se realizaron caracterizaciones mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) y Espectroscopía Fotoluminiscente, respectivamente.

Los estudios de XRD muestran que existe dependencia entre la temperatura de depósito y la cristalinidad del material, todas las muestras que se caracterizaron presentan una fase monoclinica del HfO_2 . Mientras que la muestra con una concentración de impurezas de aluminio del 7%at., depositada a 600°C presentó una coexistencia de las fases monoclinica y cúbica del HfO_2 .

Por otra parte, los resultados de EDS de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ señalan que existe una disminución de las cantidades de oxígeno y cloro presentes en las muestras al incrementar la temperatura de depósito. La cantidad de oxígeno presente en la muestra se ve afectada de igual manera al agregar las impurezas.

Mientras que los resultados de SEM revelan que la morfología superficial depende de la temperatura de depósito y de la concentración de impurezas, pero con características similares tales como: buena adherencia, compactas, sin huecos y con partículas esféricas en la superficie.

Por último, de los resultados de fotoluminiscencia, se observa que los espectros de emisión fotoluminiscente son amplias bandas que tienen perfiles complejos. En dichos espectros se observa la banda intrínseca del óxido de hafnio, sin embargo, esta es de las bandas menos intensas, las bandas más intensas se encuentran en las longitudes de onda correspondientes a los colores verde y rojo. Dependiendo de la concentración de impurezas de aluminio y la temperatura de depósito se observan colores blancos azulados, cuasi-blancos o blancos amarillentos. Las películas más intensas se observan a una concentración de impurezas del 1%at. Mientras que la más blanca se observa a una concentración de 0.1%at. y una temperatura de depósito de 600°C, esto bajo una excitación de 270 nm, cuyas coordenadas cromáticas en un diagrama CIE 1931 son (0.30913, 0.35025).

Abstract

A study of the structural, morphological, chemical composition and fluorescence properties of nanostructured hafnium oxide (HfO_2) doped with trivalent aluminum (Al^{3+}) films (with a average crystallite size of $\approx 29\text{nm}$), synthesized by the Ultrasonic Pyrolytic Spray technique are reported in this thesis work.

For the synthesis of the material, the raw materials used was hafnium tetrachloride (HfCl_4) and aluminum chloride (AlCl_3), using deionized water as solvent. The HfCl_4 concentration was 0.05M, meanwhile the amount of the doping material (AlCl_3) added to the precursor solution was in atomic percent ratio respect to the amount of HfCl_4 in the solution. The films were deposited varying the deposition temperature (400°C , 500°C y 600°C) and the doping (0.1, 0.25, 0.5, 1, 3, 5, 7 at. %), in order to see the behavior of the properties of the films based on these parameters.

With the aim to have information of the crystalline structure, superficial morphology, chemical composition and photoluminescence properties of the material, were carried out by means of the X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electronic Microscopy (SEM), X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), and Photoluminescence Spectroscopy techniques, respectively.

The XRD results shows that exist a dependence between the deposition temperature and the crystallinity of the material. All of the characterized samples manifest a monoclinic phase of hafnia. While the sample with a concentration of 7 at. % of aluminum doping and temperature deposition of 600°C presented a coexistence of the monoclinic and cubic phases of HfO_2 .

Moreover, EDS analysis of the $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ films show that exists a decrement of the amount of oxygen and chlorine of the samples as a result of increasing the temperature. The amount of oxygen in the samples also decrease because of adding the doping.

Furthermore, the micrographs obtained by SEM, shows that the superficial morphology depends on the deposition temperature and the doping concentration, but they show similar characteristics as good adherence, being compact, without holes and spherical particles in the surface.

Finally, from the results of photoluminescence, is observed that the photoluminescence emission spectra are wide bands with complex profiles. In these spectra appears the intrinsic band of the hafnia, but this band is one of the lowest in terms of intensity, the most intense band are in the wavelengths that corresponds to the green and red colors. Depending on the concentration of aluminum impurities and deposition temperature are observed bluish, quasi or yellowish white colors. The most intense film is observed at an impurity concentration of 1 at. %, meanwhile the whitest it's at a concentration of 0.1 at. % and deposition temperature of 600°C , this under an excitation of 270 nm, whose chromaticity coordinates in a CIE 1931 diagram are (0.30913, 0.35025).

Índice general

Índice de figuras	vii
Índice de tablas	x
1 Introducción	1
1.1 Introducción	1
1.2 Planteamiento del Problema	3
1.3 Justificación	4
1.4 Hipótesis	4
1.5 Objetivo	5
1.6 Metas	5
2 Marco Teórico	6
2.1 Rocío Pirolítico Ultrasónico	6
2.1.1 Solución Precursora	7
2.1.2 Atomización ultrasónica	7
2.1.3 Transporte	8
2.1.3.1 Gas de Arrastre	8
2.1.3.2 Tubería y boquilla	9
2.1.4 Reacción pirolítica y mecanismos de depósito	9
2.1.5 Otros dispositivos del sistema RPU	11
2.2 Luminiscencia	12
2.2.1 Fotoluminiscencia	12
2.2.2 Excitones	13
2.2.3 Modelo de Bandas	15
2.2.4 Espectros de emisión y excitación	17
2.2.5 Diagrama de la Coordenada Configuracional	18
2.2.6 Centros F	21
2.2.7 Quenching Luminiscente	23
2.3 Óxido de Hafnio (HfO_2)	24
2.4 Aluminio Trivalente (Al^{3+})	25

2.5	Técnicas de Caracterización	25
2.5.1	Difracción de rayos X (DRX)	26
2.5.2	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	29
2.5.2.1	Microscopio Electrónico de Barrido	31
2.5.3	Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)	32
2.5.4	Espectrofluorimetría	33
2.5.5	Coordenadas Cromáticas	34
2.5.5.1	Temperatura de Color Correlacionada (CCT)	35
3	Metodología	37
3.1	Substratos	37
3.2	Soluciones Precursoras	38
3.2.1	Reactivos	39
3.2.2	Concentraciones	39
3.2.3	Preparación	40
3.3	Sistema de Rocío Piroclítico Ultrasónico (RPU)	41
3.4	Procedimiento experimental	44
3.5	Caracterización	47
4	Análisis de Resultados	48
4.1	Inspección visual	48
4.2	Difracción de rayos X (XRD)	50
4.3	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X(EDS)	54
4.4	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	56
4.4.1	Películas Intrínsecas	56
4.4.2	Películas Impurificadas	58
4.5	Fotoluminiscencia (PL)	61
4.5.1	Espectros de excitación	61
4.5.2	Espectros de emisión	64
4.5.2.1	Películas Intrínsecas	64
4.5.2.1.1	Depósito a 400°C	64
4.5.2.1.2	Depósito a 500°C	65
4.5.2.1.3	Depósito a 600°C	65
4.5.2.2	Películas impurificadas (0.1 %at. de Al ³⁺)	67
4.5.2.2.1	Depósito a 400°C	67
4.5.2.2.2	Depósito a 500°C	67
4.5.2.2.3	Depósito a 600°C	68
4.5.2.3	Películas impurificadas (0.25 %at. de Al ³⁺)	70

4.5.2.3.1	Depósito a 400°C	70
4.5.2.3.2	Depósito a 500°C	70
4.5.2.3.3	Depósito a 600°C	71
4.5.2.4	Películas impurificadas (0.5%at. de Al ³⁺)	72
4.5.2.4.1	Depósito a 400°C	72
4.5.2.4.2	Depósito a 500°C	72
4.5.2.4.3	Depósito a 600°C	74
4.5.2.5	Películas impurificadas (1.0%at. de Al ³⁺)	74
4.5.2.5.1	Depósito a 400°C	74
4.5.2.5.2	Depósito a 500°C	75
4.5.2.5.3	Depósito a 600°C	76
4.5.3	Coordenadas cromáticas y temperatura de color correlacionada	81
5	Conclusiones	85
	Referencias	87

Índice de figuras

2.1	Esquema del sistema de RPU.	6
2.2	Sistema de atomización.	8
2.3	Esquema de los diferentes mecanismos de depósitos por procesos de Rocío Pirolítico al aumentar la temperatura del sustrato.	10
2.4	Niveles de energía de un excitón. Las flechas indican las posibles transiciones ópticas por excitones con respecto a la brecha de energía, E_g , E_b es la energía de enlace del excitón.	13
2.5	Esquema de excitones débilmente ligados (Mott-Wannier) y fuertemente ligados (Frenkel)	14
2.6	Cambios de energía durante la luminiscencia.	14
2.7	Esquema del modelo de bandas de energía de un fósforo.	16
2.8	Espectros de excitación y emisión del ZrO_2	17
2.9	Modo de respiración de un centro AB_6	19
2.10	Diagrama configuracional para el centro oscilante AB_6	20
2.11	Tipos de centros F	22
2.12	Diagrama de coordenada configuracional para transiciones ópticas en el HfO_2 con vacancias de oxígeno neutras.	25
2.13	Difracción de rayos X por los planos atómicos.	27
2.14	Esquema del método difractométrico del análisis de los cristales y de las condiciones necesarias para la difracción.	27
2.15	Difractograma de un sólido amorfo con cristalinidad.	28
2.16	Ancho de pico medio alto (FWHM).	28
2.17	Ilustración de algunas señales generadas por la interacción del haz de electrones-espécimen en el MEB y las regiones de las cuales pueden ser detectadas las señales.	30
2.18	Microscopio electrónico de barrido.	31
2.19	Esquema de un espectrofluorímetro	33
2.20	Funciones de coincidencia de color.	34
2.21	(a) Diagrama de cromaticidad, (b) Diagrama de cromaticidad donde se observa el locus planckiano.	36
3.1	Procedimiento para la preparación de los sustratos.	38

3.2	Herramientas utilizadas durante la preparación de las soluciones precursoras.	40
3.3	Estructura del sistema RPU utilizado.	41
3.4	Componentes del sistema RPU y zona de atomización.	42
3.5	Compresor de aire.	42
3.6	Boquilla de vidrio.	43
3.7	Sistema calefactor (a) Esquema donde se observan los componentes internos, (b) Fotografía.	43
3.8	Componentes del sistema RPU. (a) Controlador de temperatura, (b) Varilla metálica para utilizada para dirigir mecánicamente el flujo aerosol.	44
3.9	Procedimiento para realizar el depósito de las películas.	44
4.1	Fotografías de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.) depositadas a 400, 500 y 600°C.	49
4.2	Fotografías de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.) depositadas a 400, 500 y 600°C.	49
4.3	Difractogramas de las películas intrínsecas de HfO_2 depositadas a 400, 500 y 600°C.	50
4.4	Difractogramas de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x at. %) depositadas a 500°C.	51
4.5	Difractogramas de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x at. %) depositadas a 600°C.	52
4.6	Espectro de dispersión de energía de rayos X de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (3.0 at. %) depositada a 500°C.	55
4.7	Micrografías de la película de HfO_2 depositada a 400°C con aumentos de a) 500X, b) 5000X y c) 10000X.	57
4.8	Micrografías de la película de HfO_2 depositada a 500°C con aumentos de (a) 500X, (b) 5000X y (c) 10000X.	57
4.9	Micrografías de la película de HfO_2 depositada a 600°C con aumentos de (a) 500X, (b) 5000X y (c) 10000X.	58
4.10	Micrografías de la película de $\text{HfO}_2 : \text{Al}^{3+}$ (0.1 at. %) depositada a 500°C con aumentos de (a) 500X, (b) 5000X y (c) 10000X.	59
4.11	Micrografías de la película de $\text{HfO}_2 : \text{Al}^{3+}$ (3 at. %) depositada a 500°C con aumentos de (a) 500X, (b) 5000X y (c) 10000X.	59
4.12	Micrografías de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.25 at. %) depositada a 600°C con aumentos de (a) 500X, (b) 5000X y (c) 10000X.	60
4.13	Micrografías de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (7 at. %) depositada a 600°C con aumentos de a) 500X, b) 5000X y c) 10000X.	61
4.14	Espectros de excitación obtenidos de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.).	62
4.15	Espectro de excitación de la película de HfO_2 depositada a 600°C.	63
4.16	Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película intrínseca de HfO_2 , depositada a 400°C. (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.	66
4.17	Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película intrínseca de HfO_2 , depositada a 500°C. (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.	66

4.18	Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película intrínseca de HfO_2 , depositada a 600°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.	67
4.19	Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.1 %at.), depositada a 400°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.	68
4.20	Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.1 %at.), depositada a 500°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.	69
4.21	Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.1 %at.), depositada a 600°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.	69
4.22	Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2\text{Al}^{3+}$ (0.25 %at.), depositada a 400°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.	70
4.23	Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.25 %at.), depositada a 500°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.	71
4.24	Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.25 %at.), depositada a 500°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.	72
4.25	Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.5 %at.), depositada a 400°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.	73
4.26	Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.5 %at.), depositada a 500°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.	73
4.27	Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.5 %at.), depositada a 600°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.	74
4.28	Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (1 %at.), depositada a 400°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.	75
4.29	Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (1 %at.), depositada a 500°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.	76
4.30	Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (1 %at.), depositada a 600°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.	77
4.31	Gráfica del comportamiento de intensidad integrada de emisión las películas depositadas a 600°C bajo una excitación de 370 nm, en función de la concentración del ion Al^{3+}	79
4.32	Coordenadas cromáticas y temperatura de color correlacionada de las emisiones más blancas de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.). (1) (x=0.1), T= 600°C , λ_{ex} =270 nm, (2) (x=0), T= 600°C , λ_{ex} =270 nm, (3) (x=0.5), T= 500°C , λ_{ex} =370 nm.	82
4.33	Escala de temperatura de color para los distintos tipos de bombillas, incandescentes, fluorescentes, LED.	84
4.34	Fotografías de las emisiones más blancas de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.). (a) (x=0.1), T= 600°C , λ_{ex} =270 nm, (b) (x=0), T= 600°C , λ_{ex} =270 nm, (c) (x=0.5), T= 500°C , λ_{ex} =370 nm.	84

Índice de tablas

2.1	Tipos de luminiscencia y sus respectivos mecanismos de excitación.	12
3.1	Reactivos y solventes utilizados para la preparación de las soluciones precursoras.	39
3.2	Cantidades de los precursores utilizados para la preparación de las soluciones.	39
3.3	Muestras obtenidas mediante la técnica de RPU.	46
3.4	Parámetros experimentales del depósito de las películas.	46
4.1	Tamaños de cristalito de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.), obtenidos mediante la ecuación de Scherrer.	52
4.2	Porcentajes atómicos de los elementos presentes en las películas, obtenidos mediante EDS.	54
4.3	Lista de picos en los espectros de emisión de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.) a longitudes de onda de excitación $\lambda_{\text{ex}}=270$ nm y 370 nm, a distintas temperaturas de depósito.	78
4.4	Lista de coordenadas cromáticas y temperatura de color correlacionada de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.) a las longitudes de onda de excitación $\lambda_{\text{ex}}=270$ nm y 370 nm, a las distintas temperaturas de depósito.	83

Introducción

1.1 Introducción

La investigación y el desarrollo de nuevos materiales luminiscentes en la actualidad cobran una importancia impresionante, tanto científica como tecnológica. Esto debido a sus numerosas aplicaciones en la óptica, así como en la optoelectrónica, pues un sinnúmero de dispositivos basan su funcionamiento en la emisión de luz, que van desde pantallas planas, lámparas fluorescentes, pantallas de plasma, dispositivos láser, pantallas planas electro-luminiscentes, tubos de rayos catódicos, dispositivos de centelleo, proyección de imágenes en radiografías, guía de ondas superficiales, etc. Y en este mismo contexto, la emisión luz blanca es de suma importancia [1].

En la actualidad, para la producción de luz blanca se utilizan sistemas de iluminación de estado sólido (SSL) basados en diodos emisores de luz (LEDs). Estos sistemas son utilizados debido a que poseen excelentes ventajas sobre las lámparas incandescentes y halógenas, pues tienen una alta eficiencia de luminiscencia, consumo energético bajo, tiempos de vida extremadamente largos, excelente estabilidad química, libres de mercurio y más amigable con el medio ambiente. La solución comercial más habitual para la obtención de LEDs blancos, es utilizar un fósforo amarillo de YAG:Ce³⁺ en combinación con un diodo emisor de luz azul de InGaN, pero este método tiene ciertos inconvenientes tales como un bajo índice de reproducibilidad cromática, y mayor temperatura de color correlacionada ($T_c > 7000K$). Por lo tanto, para resolver estos inconvenientes se ha buscado un enfoque alternativo, que consisten en utilizar fósforos tricolores rojo/azul/verde en conjunto con un diodo emisor de luz ultravioleta [2, 3].

Los materiales luminiscentes o fósforos son constituidos generalmente por una red anfitrión con impurezas, que pueden ser elementos como metales de transición o tierras raras, estas impurezas tienen la función de actuar a manera de centros luminiscentes [4]. Los materiales luminiscentes a base de sulfuros han sido ampliamente utilizados, estos al ser compuestos que contienen azufre, son inestables química y térmicamente. Por lo que cuando se integran a la tecnología existe una reducción en el tiempo de vida del dispositivo. Por lo anterior, en las últimas dos décadas se han desarrollado materiales que tengan óxidos como red anfitriona [5,6]. Agregando

a lo anterior, Minami utilizó $((Y_2O_3)_x - (Ga_2O_3)_{1-x})$ impurificado con Mn para producir fósforos [5]. Por otro lado, Hui impurifica una matriz de ZrO_2 con Eu^{3+} , para mejorar sus propiedades luminiscentes, las características del material que se obtuvo, lo hacen óptimo para usarse como materia prima para la preparación de cerámicas transparentes con propiedades de fluorescencia eficientes [6].

El óxido de hafnio o hafnia (HfO_2) es un compuesto que llama la atención para la investigación debido a sus excelentes propiedades físico-químicas, como una constante dieléctrica alta ($\kappa \approx 30$), un elevado índice de refracción en el espectro electromagnético visible ($n = 1.89$), así como una excelente estabilidad térmica y química, esto dado que posee un punto de fusión alto ($2900^\circ C$) [7,8]. Debido a estas propiedades, ha sido motivo para utilizarlo como matriz anfitrión.

Consecuentemente, las propiedades ópticas del HfO_2 han sido ampliamente estudiadas, múltiples investigaciones se han realizado para determinar el espectro de emisión del HfO_2 . Lehan *et. al.* determinaron que el espectro de emisión posee una banda centrada en la longitud de onda de ≈ 459 nm, la cual corresponde al color azul [8]. También se precisó que el espectro de excitación posee una banda que centrada en la longitud de onda de ≈ 221 nm, es decir, luz ultravioleta [9–11]. Mientras que, Perevalov *et al.* concluyeron que estas características se deben a defectos tales como vacancias de oxígeno [12].

Para el estudio de las propiedades luminiscentes del HfO_2 intrínseco e impurificado, se ha recurrido a distintas técnicas para la síntesis de materiales con HfO_2 como matriz. Dentro de los diversos estudios, se han sintetizado polvos de HfO_2 mediante técnicas como Sol-Gel (para hacer un análisis de los espectros de emisión del HfO_2 impurificado con Eu^{3+} , Ce^{3+} , Y^{3+}) [13]. En cuanto a la síntesis de películas delgadas y gruesas de HfO_2 , se han empleado técnicas como depósito de capas atómicas, evaporación mediante un haz electrónico, evaporación de un haz de electrones asistida por un haz de iones, así como la técnica de RPU [1, 14–22].

En cuanto a investigaciones donde se ha usado la técnica de RPU para la síntesis de películas de HfO_2 , se han utilizado impurezas tales como tierras raras (RE) esto con la finalidad de estudiar cómo se ven afectadas las propiedades luminiscentes de la matriz, por ejemplo: Chacón-Roa impurificó con Sm^{3+} , y en lo que respecta a propiedades luminiscentes, se determinó que dicho compuesto exhibe un espectro de emisión que posee cuatro picos que se ubican 570 nm (amarillo), 610 nm (naranja), 652 nm (rojo-naranja) y 716 nm (rojo), esto bajo excitación de 270 nm (ultravioleta) [19].

De igual manera se ha utilizado Eu^{3+} , excitando al material con radiación de una longitud de onda de 395 nm, el espectro de emisión fotoluminiscente presenta bandas cuyos picos máximos

están en 578, 591, 598, 612, 653 y 703 nm [1].

Por otro lado, se han empleado impurezas como iones de Ce^{3+} , Tb^{3+} y Mn^{2+} para producir películas impurificadas; bajo la misma excitación de 270 nm, la película doblemente impurificada ($\text{HfO}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$) presentó un espectro de emisión cuyo picos se localizan en 380, 490, 545, 590 y 620 nm (lo que resulta en luz verde amarillenta). Mientras que con la triplemente impurificada ($\text{HfO}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Tb}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$) se obtuvo un espectro de emisión similar al caso de las doblemente impurificadas, pero se agregó un pico en 650 nm resultando en luz blanca fría (de acuerdo con un análisis de coordenadas cromáticas) [20].

Asimismo, se trabajó con CeCl_3 (Ce^{3+}) y/o MnCl_2 (Mn^{2+}), es decir, simple y doblemente impurificada. Sin embargo, el CeCl_3 ya se había trabajado con anterioridad, con dicho material se obtuvo luz azul-violeta, esto bajo una excitación de luz ultravioleta (266 nm). Mientras que, para las doblemente dopadas, con una excitación de luz con una longitud de onda de $\lambda_{ex}=290$ nm, se obtuvieron emisiones principalmente en los colores azul y rojo, aunque también se presenta una banda con muy poca intensidad del color verde [21, 22].

También se han reportado investigaciones sobre películas sintetizadas mediante la técnica de RPU utilizando Al^{3+} como impureza, pero en ese trabajo, la matriz fue, óxido de zirconio (ZrO_2), en donde se logró obtener luz cuasi-blanca [23]. Aunado a esto, se ha encontrado que existen similitudes en estructuras cristalinas, así como en las propiedades de luminiscencia, entre el ZrO_2 y el HfO_2 , esto debido a que sus configuraciones electrónicas, electronegatividad, radios atómicos y iónicos son similares [24, 25].

De igual modo, el HfO_2 y el ZrO_2 , presentan tres posibles estructuras cristalinas: monoclinica (m), tetragonal (t), y cúbica (c). En el HfO_2 , la fase monoclinica se ha encontrado que es estable hasta alcanzar el intervalo de temperatura de 1620-1680°C, donde hay un cambio de fase, y la fase tetragonal del HfO_2 toma lugar. Dicha fase se transforma en una fase cúbica por arriba de los 2700 °C [7]. Mientras que el m- ZrO_2 es estable hasta los 1127°C, donde existe un cambio de fase a t- ZrO_2 , mientras que c- ZrO_2 se presenta por arriba de 2327°C [26].

1.2 Planteamiento del Problema

Una vez revisado el estado de arte concerniente a lo publicado acerca del HfO_2 , intrínseco e impurificado, con tierras raras o metales de transición, así como de sus propiedades estructurales, de composición química, de emisión o propiedades fluorescentes y se han establecido las condiciones por las cuales este material es una matriz idónea para el alojamiento de iones. En esta ocasión se propone utilizar HfO_2 , como material anfitrión, para alojar iones de Al^{3+} .

Con esto, se espera un aspecto que pueda alterar favorablemente la banda de emisión intrínseca, la cual posee pico que se localiza centrado en la longitud de onda del color azul (459 nm). El problema que en este trabajo se plantea, es alojar iones de aluminio en una matriz de HfO_2 , para que su banda de emisión intrínseca presente un corrimiento hacia el rojo, mediante el ensanchamiento o un corrimiento de la parte central de la esta, para lograr obtener más cobertura en las longitudes de onda e intensidades correspondientes a los colores azul, verde y rojo.

Al conseguir esto, se podría obtener una banda balanceada en la emisión de tres colores azul, verde, y rojo, dicho balance de color es bien conocido, pues esto presentará como resultado luz blanca.

1.3 Justificación

Actualmente los sistemas de iluminación tienen alta demanda en su aplicación, como por ejemplo: para automóviles, para uso doméstico, en vías públicas, carreteras, etc. Por ello sigue siendo vigente la necesidad de investigar materiales alternos para la obtención de luz blanca.

Debido a que HfO_2 es un material altamente estable, pues no sufre la corrosión de agentes químicos, ambientales o locales, y en cuestiones de temperatura, responde perfectamente pues su estructura cristalina no se modifica fácilmente. Aunado a que es una matriz idónea para alojar iones. Es el sistema HfO_2 impurificado con iones de Al^{3+} el que podría permitir obtener luz blanca o quasi-blanca, y esto tiene alta posibilidad de aplicarse a la industria.

1.4 Hipótesis

Debido a las propiedades semejantes que poseen el HfO_2 y el ZrO_2 , se espera que la presencia de los iones de Al^{3+} puedan modificar la banda de emisión del HfO_2 y con esto obtener luz blanca. Logrando la emisión planteada del sistema $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$, se tendría la posibilidad de aplicarlo para diversos usos en sistemas de iluminación de estado sólido. Se espera que no se modifique significativamente la morfología y la composición química del HfO_2 debido a que el tamaño de radio iónico del Al^{3+} es mucho menor al tamaño iónico de Hf^{4+} .

1.5 Objetivo

Obtener películas de HfO_2 impurificas con iones de Al^{3+} mediante la técnica RPU, para estudiar sus propiedades fotoluminiscentes, así como su estructura cristalina, morfológica y composición química.

1.6 Metas

- Una vez preparadas las soluciones precursoras a una concentración de tetracloruro de hafnio (HfCl_4) de 0.05 molar (0.05 M), se obtendrán películas de HfO_2 para tres temperaturas de depósito: 400°C, 500°C y 600°C.
- Una vez obtenida la matriz, entonces impurificar al HfO_2 desde concentraciones que van de 0.1 al 7%at. de aluminio trivalente (Al^{3+}) en función de la concentración de HfCl_4 presente en la solución.
- Realizando el barrido de temperatura, con 400, 500 y 600°C, se explorarán las condiciones de mejor emisión (mediante una inspección visual) con una lámpara de mano que emite luz ultravioleta, la cual posee longitudes de onda de operación de 254, 302, y 365 nm.
- Del conjunto de películas intrínsecas e impurificas, realizar estudios de caracterización de DRX, EDS, MEB, y espectrofluorimetría para conocer las siguientes propiedades del material: estructura cristalina, composición química, morfología, y fotoluminiscencia, respectivamente.
- Discutir los resultados en relación a las propiedades conocidas de HfO_2 intrínseco, así como también en relación a los parámetros de depósito (temperatura y concentración del ión dopante).

Marco Teórico

2.1 Rocío Pirolítico Ultrasónico

La técnica RPU, consiste en convertir una solución acuosa (solución precursora), en un aerosol, mediante un nebulizador ultrasónico, transportarlo mediante un gas de arrastre hasta un reactor, para rociarlo sobre un sustrato, el cual está a una temperatura adecuada para propiciar una reacción pirolítica de los precursores, y depositar el material deseado sobre la interfaz del sustrato. En la figura 2.1 se muestra un esquema del sistema RPU.

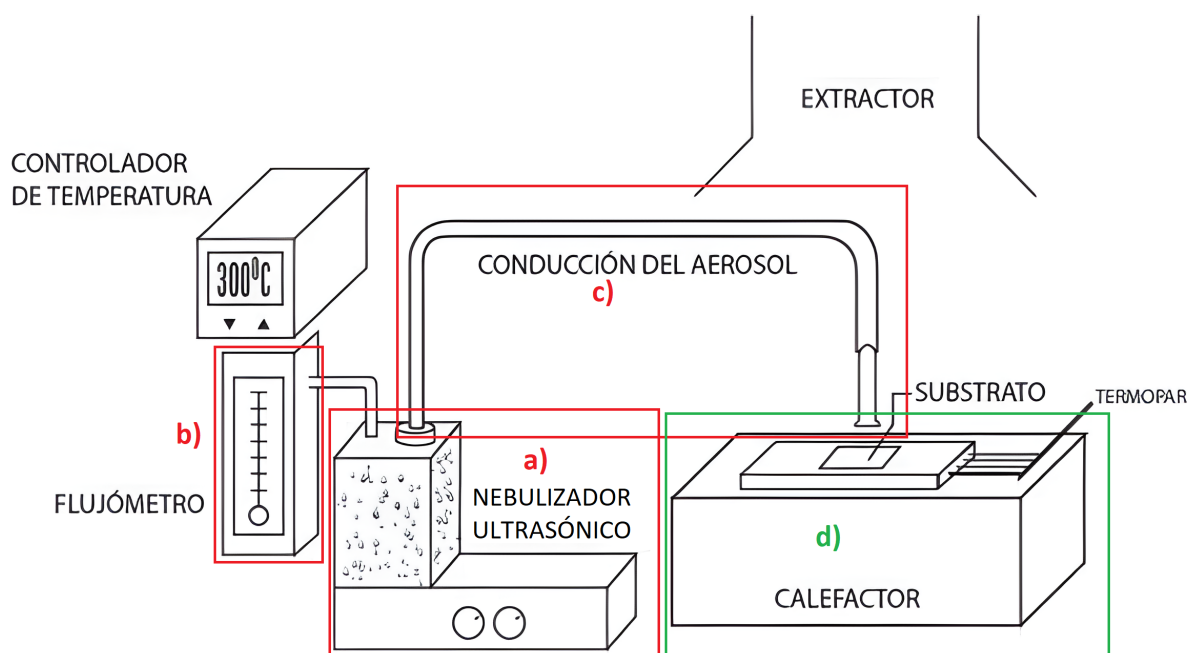


Figura 2.1 Esquema del sistema de RPU: a) Nebulizador Ultrasónico, b) Flujómetro, c) Transporte del aerosol hasta d) la zona de pirólisis. Fuente: Dr. Rafael Martínez Martínez.

El término pirólisis, se refiere a la reacción donde los enlaces de los distintos compuestos se rompen, debido a altas temperaturas propiciando la formación de nuevos enlaces con los demás compuestos, resultando en la obtención de los productos deseados.

2.1.1 Solución Precursora

Una solución precursora, es aquella solución que tiene los compuestos de los cuales se obtendrán mediante reacciones físicas o químicas los productos deseados. Se obtienen a partir de sales orgánicas e inorgánicas, tales como cloruros, nitratos, acetatos, acetilacetatos, etc., dichas sales actúan como soluto. Mientras que el solvente puede ser agua desionizada, algún tipo de alcohol u otro solvente orgánico. Para la elección de ambos, debe tenerse en cuenta lo siguiente:

(a) Compatibilidad entre soluto y solvente, dado que debe asegurarse la solubilidad, así como una alta estabilidad de la solución a temperatura y presión ambientales, para permitir que el aerosol pueda ser transportado sin descomposición.

(b) Temperaturas de evaporación del solvente y de sublimación del soluto lo suficientemente baja comparada con la temperatura de pirólisis, de este modo se asegura una reacción química en fase vapor [27].

2.1.2 Atomización ultrasónica

Una vez elegida la solución precursora, se debe atomizar. Para producir la atomización de la solución precursora en finas gotas, se utiliza un nebulizador ultrasónico, que se ubica en la etapa inicial del sistema RPU, como se observa en la figura 2.1 (a).

La solución precursora se coloca dentro de la cámara del nebulizador ultrasónico, que posee un piezoeléctrico empotrado en la base, el cual está conectado a un generador de voltaje de alta frecuencia, que al encenderse provoca que el piezoeléctrico comience a vibrar, generando ondas mecánicas de alta frecuencia (haz ultrasónico), que al incidir sobre la interfaz líquido-gas, se forma un géiser en la superficie del líquido, como se muestra en figura 2.2.

Este géiser (que se observa en la figura 2.2) consiste en una columna de agua, generada debido a que la frecuencia del haz ultrasónico es tan alta, que el agua no puede seguir el movimiento mecánico debido a su inercia. Durante el ciclo negativo de oscilación se crea un vacío, provocando cavitación, lo que genera burbujas, que son llevadas hasta lo alto de la columna de agua, y las cuales, debido al cambio de presión por el cambio de medio, revientan generando gotas micrométricas.

Al colisionar las gotas generadas entre si, se forma una niebla. Se considera atomización líquida, cuando la amplitud del haz excede cierto valor, considerado un umbral, que, al sobrepasarlo, la producción de niebla se vuelve continua y regular, lo que es de interés. El tamaño medio de las gotas generadas y la cantidad de aerosol producido, depende de propiedades físicas del líquido

(tensión superficial, densidad, viscosidad dinámica, presión de saturación de vapor) así como de la frecuencia del haz [27,28].

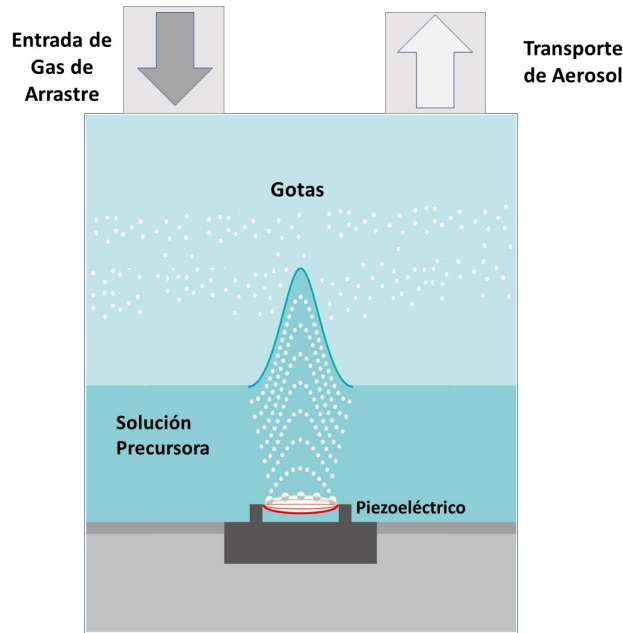


Figura 2.2 Sistema de atomización.

2.1.3 Transporte

De la figura 2.1, durante la atomización de la solución precursora en la parte (a) del sistema, se inyecta un gas de arrastre en la cámara de atomización (cuyo gasto se mide y regula por (b) un flujómetro), dispersando las gotas y conduciéndolas a través de la salida de la cámara, la cual está conectada a una tubería (regularmente son mangueras corrugadas), (c) transportando el aerosol hasta una boquilla que conecta con (d) la zona de pirólisis.

2.1.3.1 Gas de Arrastre

El gas de arrastre debe ser adecuado, pues se elige en relación con las características químicas del material a depositar, en el caso de depósitos de sulfuros o metales se utilizan gases inertes, o en el caso de depósito de óxidos se prefiere el uso de aire u oxígeno.

La tasa de flujo del gas de arrastre es un parámetro importante, que se encuentra en función de la potencia del nebulizador y que controla la cantidad de aerosol que circula por la tubería, lo que afecta las condiciones del depósito y la formación de la película, por lo que si tiene un valor alto puede opacar la producción de gotas del atomizador o generar turbulencia durante el transporte, provocando que el flujo de aerosol no sea homogéneo, lo que conduce a que el depósito sea irregular, por lo que regularmente no excede los 15 L/min.

2.1.3.2 Tubería y boquilla

No solo el flujo de gas de arrastre afecta el flujo del aerosol, también es afectado por el diámetro de la tubería. Si se mantiene fija la producción de aerosol y la tasa de gas de arrastre, dependiendo de la sección transversal de la tubería, es el área de la superficie del sustrato que se puede cubrir al mismo tiempo durante el rocío y en consecuencia la cantidad de material que puede ser depositado por unidad de área por unidad de tiempo.

Otra de las razones de la importancia del diámetro de la tubería, es debido a que, durante la etapa de atomización, en la cima del géiser (figura 2.2), el líquido se calienta y la temperatura puede exceder los 100°C como resultado de la concentración de las ondas acústicas. En consecuencia, una pequeña parte del líquido atomizado puede cambiar a fase vapor, lo que puede afectar la homogeneidad del aerosol. Para evitar este problema el diámetro de la tubería debe ser estrecho, y así permitir que el vapor logre condensarse en pequeñas gotas durante la etapa de transporte. Sin embargo, la tubería no debe ser muy larga, para evitar la combinación de gotas debido a colisiones durante el trayecto y no afectar considerablemente la distribución del tamaño de gota. En un sistema RPU típico, la longitud de la tubería es de alrededor de 50-100 cm, mientras que el diámetro ronda los 25 mm.

Por otra parte, la distancia que hay desde el extremo de la boquilla hasta el sustrato no puede ser muy grande, pues al llegar el aerosol al extremo de la boquilla, las paredes de que lo mantenían homogéneo desaparecen, provocando que el aerosol se propague de forma radial respecto al centro de la boquilla, lo que afecta la tasa de depósito sobre el sustrato [29, 30].

2.1.4 Reacción pirolítica y mecanismos de depósito

Otra de las razones del porqué la distancia de la boquilla al sustrato es importante, es debido a los posibles mecanismos de depósito de los precursores, y que se encuentra relacionado con el proceso de pirólisis.

En consecuencia, la temperatura del sustrato también es un parámetro importante, ya que los cuatro posibles mecanismos de depósito y los resultados que se obtienen de cada uno de ellos, se rigen por la distancia de la boquilla al sustrato y la temperatura, dado que de esto depende del gradiente de temperatura en las cercanías del sustrato, el cual posee una temperatura elevada (300°C a 600°C), por lo que al ir precipitándose las gotas del aerosol una gran parte del solvente se evapora y el resto de productos de la reacción pirolítica son depositados sobre la superficie del sustrato. A continuación, se discuten los cuatro posibles mecanismos, ilustrados en la figura 2.3.

Caso A: El sustrato se encuentra a temperatura baja, por lo tanto, las gotas alcanzan el sustrato

en estado líquido, lo que implica que el solvente de la solución precursora se evapora lentamente, dejando un precipitado finamente dividido sobre el sustrato.

Caso B: A altas temperaturas, el solvente tiene el tiempo suficiente para evaporarse antes de alcanzar el sustrato, por lo que el precipitado impacta en el sustrato en estado sólido.

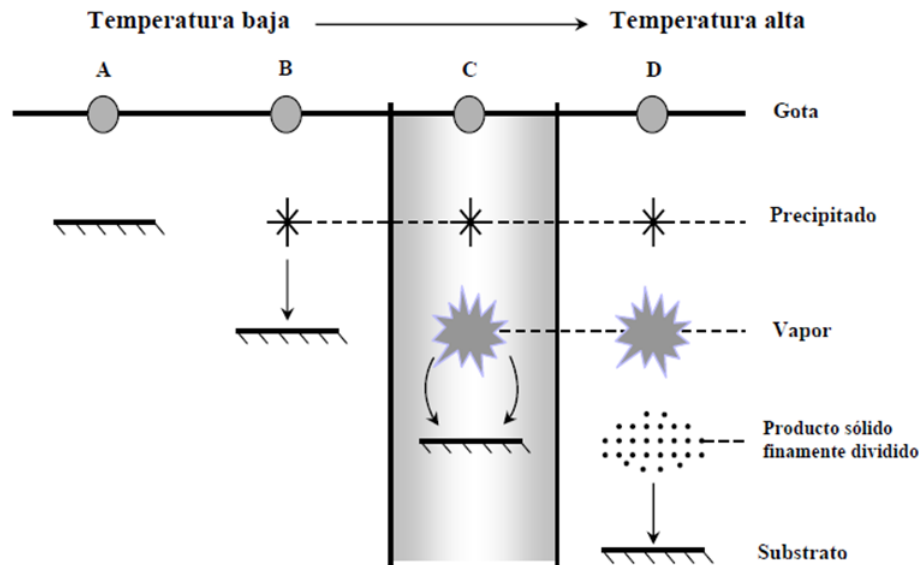


Figura 2.3 Esquema de los diferentes mecanismos de depósitos por procesos de Rocío Pirolítico al aumentar la temperatura del sustrato [31].

Caso C: A una temperatura lo suficientemente alta y una solución precursora lo suficientemente volátil, el solvente se evapora antes de tocar el sustrato y subsecuentemente el precipitado se sublima y alcanza el sustrato en ese estado. Los vapores obtenidos se difunden en el sustrato donde reaccionan químicamente a una fase gas-sólido heterogénea para resultar en el compuesto final.

Caso D: A temperaturas excesivamente altas, la reacción química tiene lugar antes de que el vapor alcance el sustrato. El producto de esta reacción química resulta en un depósito sobre el sustrato en forma de polvos.

Es posible obtener películas en cada uno de los casos descritos anteriormente, sin embargo, la adherencia es muy pobre en los casos A, B, y D. Esta adherencia puede ser mejorada por un tratamiento térmico apropiado, aunque la película no tendrá una buena calidad óptica. Por otra parte, el depósito obtenido en la reacción del caso C, el cual posee una buena adherencia y una alta calidad óptica sin la necesidad de un tratamiento térmico posterior. Bajo estas condiciones del caso (C), son las que se requerirán en el presente trabajo [27].

Mediante la técnica RPU se pueden preparar películas delgadas, películas gruesas, películas multicapa y polvos. Esta técnica es bastante simple y relativamente económica, debido a su relativa simplicidad en el arreglo experimental, dado que es fácil de ensamblar y bastante adaptable, y no requiere vacío.

Asimismo, RPU posee la ventaja de que se pueden sintetizar materiales con casi cualquier composición química, así como la posibilidad de dopar dichos materiales con cualquier elemento y en cualquier proporción, únicamente modificando la solución precursora. Además, no requiere sustratos ni productos químicos de alta calidad; y dado que opera a temperaturas moderadas (300-600°C), permite depositar sobre sustratos de materiales no robustos [32,33].

2.1.5 Otros dispositivos del sistema RPU

En la figura 2.1 se puede apreciar que existen otros dispositivos que son necesarios para el funcionamiento del sistema RPU, que se enlistan a continuación:

Calefactor. El calefactor es el encargado de brindar el calor de manera homogénea en la base del porta-sustrato, y así tener una temperatura lo más uniforme posible en la superficie del sustrato.

Controlador de temperatura. Permite asignar una temperatura de trabajo y una vez alcanzada, regula la temperatura del calefactor para mantenerla constante, y permanecer en la temperatura de trabajo deseada, esto con ayuda de un termopar que es un medidor de temperatura.

Extractor. Dado que existe evaporación del solvente durante el proceso de depósito, así como debido a que después del proceso de pirólisis, pueden resultar productos nocivos o productos que no son de nuestro interés, que se incorporen en el material depositado, es necesario un sistema de extracción que remueva dichos productos.

2.2 Luminiscencia

La luminiscencia puede definirse como el proceso mediante el cual un material emite espontáneamente radiación visible o cercana a la visible, después de un proceso de absorción de energía.

Durante el proceso de absorción, la energía absorbida excita a los electrones del material desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Después, durante la luminiscencia, los electrones excitados caen a niveles de energía inferiores. En algunos casos quizá se recombinen con huecos.

La luminiscencia la producen materiales llamados fósforos, que pueden absorber radiación de onda corta y alta energía y emitir de manera espontánea radiación luminosa de onda más larga y energía inferior.

Si la emisión ocurre dentro de 10^{-8} s después de la excitación, la luminiscencia se denomina fluorescencia, y si la emisión sucede después de 10^{-8} s, recibe el nombre de fosforescencia.

En un sentido general, la luminiscencia, es la emisión de luz visible de algún fósforo, que ha sido anteriormente excitado por alguna forma de energía. Dependiendo del mecanismo de excitación, el proceso de luminiscencia recibe un nombre específico. En la tabla 2.1 se indican los distintos tipos de luminiscencia clasificados según su mecanismo de excitación [34].

Tabla 2.1 Tipos de luminiscencia y sus respectivos mecanismos de excitación.

Tipo de luminiscencia	Mecanismo de excitación
Fotoluminiscencia	Luz ultravioleta o luz visible
Cátodoluminiscencia	Haz de electrones de alta energía
Radioluminiscencia	Radiación ionizante (rayos X, rayos α , rayos β , o rayos γ)
Termoluminiscencia	Calentamiento térmico
Electroluminiscencia	Paso de una corriente a través del material
Triboluminiscencia	Perturbación mecánica
Sonoluminiscencia	Ondas acústicas (sonido)
Quimioluminiscencia	Reacción química

2.2.1 Fotoluminiscencia

Si el mecanismo de excitación para inducir el fenómeno de luminiscencia es luz, cuya longitud de onda se encuentra en el intervalo del ultravioleta (luz con longitud de onda corta), se denomina fotoluminiscencia.

Existen diversos tipos de fotoluminiscencia. Para entender una parte de la clasificación, es necesario introducir el concepto de *excitones*, que enseguida se discute.

2.2.2 Excitones

La absorción de un fotón con energía mayor que la de la brecha de energía E_g provoca que haya un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia; ambas cargas son libres y se pueden mover independientemente en el cristal.

Sin embargo, debido a la atracción Coulombiana entre estas dos cargas opuestas, se genera un par electrón-hueco ligado. Este par cargado neutralmente es denominado como *excitón*, y se puede mover a través del cristal y transportar energía sin contribuir en la conductividad eléctrica, dado que no se generan portadores libres. Ya que el electrón y el hueco están ligados y cuya energía de enlace es E_b , los excitones provocan la aparición de niveles discretos de energía cercanos pero menores que la brecha de energía, como se observa en la figura 2.4. Estos niveles de energía $E_g - E_b$ son responsables de las transiciones de excitones observadas por debajo de la brecha energía E_g , en la figura 2.4.

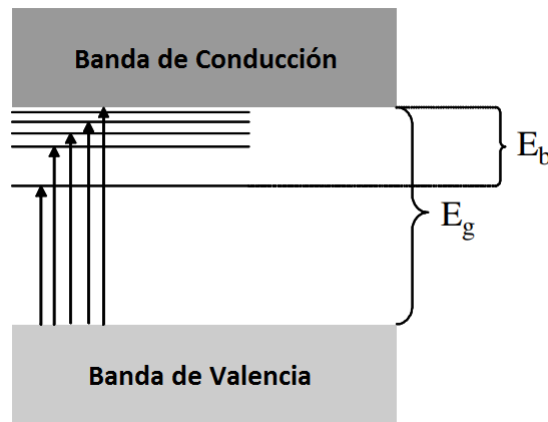


Figura 2.4 Niveles de energía de un excitón. Las flechas indican las posibles transiciones ópticas por excitones con respecto a la brecha de energía, E_g , E_b es la energía de enlace del excitón [35].

El excitón más simple, puede modelarse como un átomo de hidrógeno, donde el núcleo es el equivalente al hueco, donde existe una órbita estable entre ellos. Dentro de este modelo, dos tipos básicos de excitones pueden existir en materiales cristalinos:

1. Excitones débilmente ligados (Mott-Wannier)
2. Excitones fuertemente ligados (Frenkel)

Los excitones Mott-Wannier tienen un radio mayor en comparación a las distancias interatómicas, por lo que corresponde a estados deslocalizados. Por otra parte, los excitones de Frenkel están

localizados en la vecindad de un sitio atómico, y tiene un radio menor que el de los excitones Mott-Wannier. Ambos tipos de excitones se pueden observar en la figura 2.5 [35].

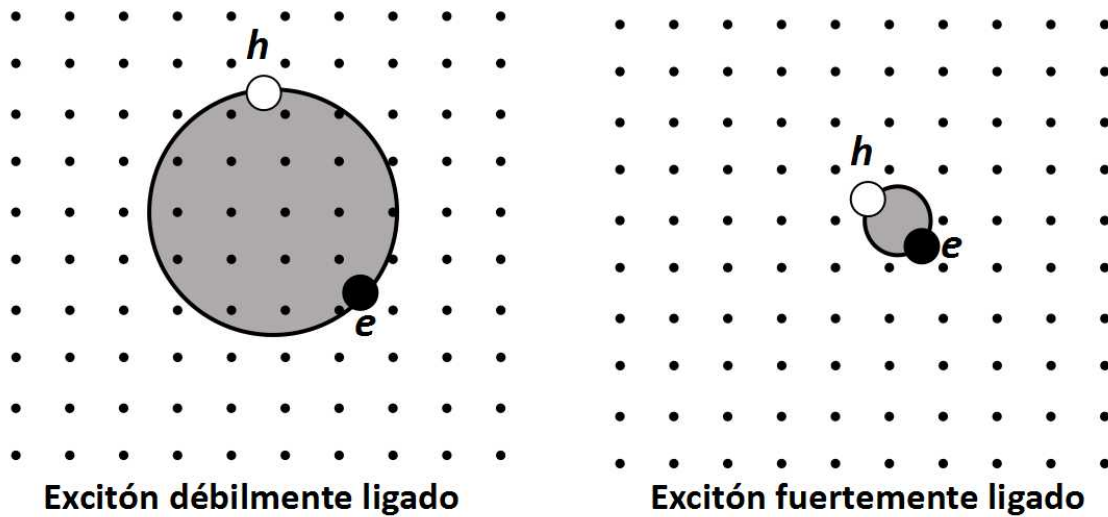


Figura 2.5 Esquema de excitones débilmente ligados (Mott-Wannier) y fuertemente ligados (Frenkel).

Una vez que se han sido definidos los distintos tipos de excitones, se puede abordar los distintos tipos de fotoluminiscencia de un sólido inorgánico. En el esquema de la figura 2.6 se observa la clasificación, catalogada en torno a la naturaleza de las transiciones electrónicas que producen la fotoluminiscencia.

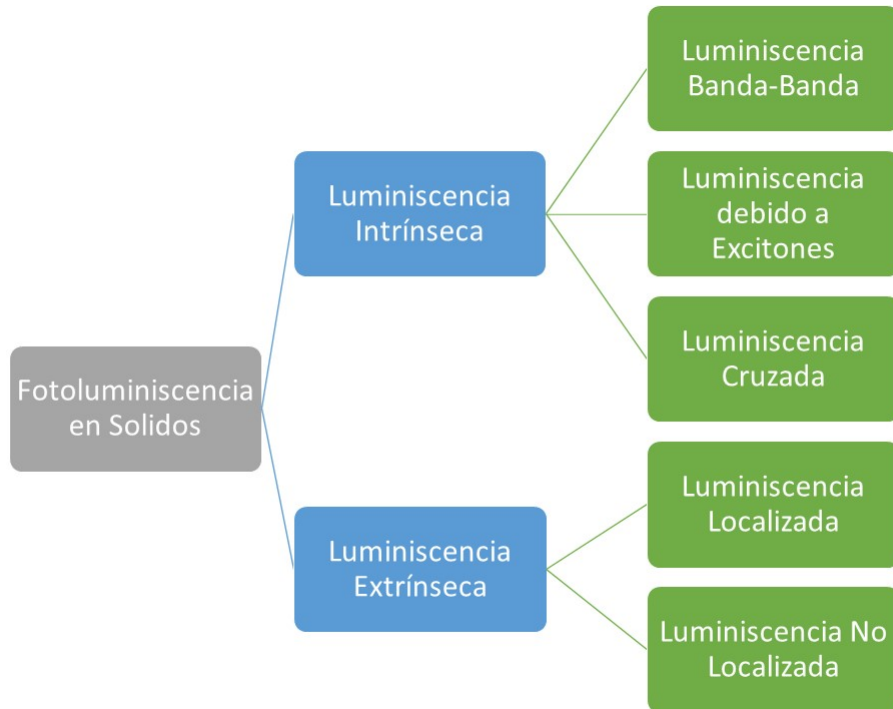


Figura 2.6 Clasificación de la fotoluminiscencia en sólidos.

Luminiscencia banda-banda: Proviene de transiciones de banda a banda, es decir, un par electrón-hueco, donde el electrón se halla en la banda de conducción y el hueco se halla en la banda de valencia, y estos se recombinan. Este tipo de fenómeno puede ser observado en cristales de una pureza muy alta en temperaturas relativamente altas. A temperaturas bajas esta luminiscencia se transforma en luminiscencia debido a excitones.

Luminiscencia debido a excitones: se produce luminiscencia a través de la recombinación del electrón y el hueco que conforman un excitón. Los excitones de Wannier son estables solamente a temperaturas relativamente bajas, donde las energías de enlace son mayores que la energía térmica. El modelo de excitón de Frenkel es usado en casos en donde la expansión de las funciones de onda del electrón y el hueco son menores que la constante de red.

Luminiscencia cruzada: La denominada luminiscencia cruzada es producida por la recombinación de un electrón en la banda de valencia con un hueco creado en la banda más externa del núcleo, puede tomar lugar únicamente cuando la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda más externa del núcleo es menor que la brecha de energía.

La luminiscencia extrínseca, es causada ya sea por incorporar impurezas a un material (iones metálicos con distinto estado de oxidación que la red anfitriona), o debido a defectos de red que se denominan centros óptimamente activos, y existen dos tipos de luminiscencia extrínseca, por lo que a continuación se explica en que consiste cada tipo:

Luminiscencia de tipo no localizada: Los electrones y huecos de la red huésped, participan directamente en el proceso de luminiscencia en conjunto con los centros luminiscentes.

Luminiscencia de tipo localizada: El proceso de luminiscencia está confinado únicamente a los centros luminiscentes [36].

2.2.3 Modelo de Bandas

El modelo de bandas de energía, utiliza un esquema que sirve para describir la excitación de electrones de la banda valencia que se vuelven electrones de conducción en los semiconductores, en esta representación sólo está implicada la energía que se requiere para el proceso. En la figura 2.7, se observa un diagrama de bandas, en donde la diferencia de energía entre los bordes de las dos bandas se conoce como banda prohibida, cuya energía se denota por E_g .

En un sistema mecánico-cuántico, se define el estado base como el estado de mínima energía del sistema, mientras que por estado excitado se entiende a cualquier estado del sistema con una

energía mayor a la del estado base.

Los activadores proporcionan niveles de energía discretos dentro de la banda prohibida del material huésped como se puede observar en la figura 2.7. Tales niveles se enlistan a continuación.

Nivel de aceptor: estos niveles principalmente aceptan electrones y se encuentran muy cerca de la banda de valencia, las posibles transiciones entre los demás niveles y este, se observan en la figura 2.7, en donde dichos niveles se encuentran denotados por letra A.

Nivel de donador: estos niveles principalmente ceden electrones y se localizan muy cerca de la banda de conducción. En la figura 2.7 tales niveles se encuentran denotados por letra B y se muestran las posibles interacciones con el resto de niveles.

Nivel de trampa: estos niveles atrapan electrones, los cuales solo pueden interactuar con fonones, por lo que permanecen en periodos de tiempo largos, que al ser liberados pueden participar en el proceso de luminiscencia. En la figura 2.7 se observa que estos niveles de trampa se encuentran muy cercanos a la banda de conducción, y los cuales se encuentran denotados por letra C.

Niveles de energía de centros ópticamente activos: Estos niveles son debido a los centros ópticamente activos, que proporcionan niveles de energía discretos en la banda prohibida del material. En la figura 2.7 estos niveles están representados por la letra D, donde uno es el estado base y el otro es el estado excitado y en donde solo se observan transiciones entre estos dos niveles (que es esencialmente luminiscencia de tipo localizado), pero no se limita a esto, pues pueden existir transiciones entre dichos niveles y las bandas (luminiscencia de tipo no localizado) [36].

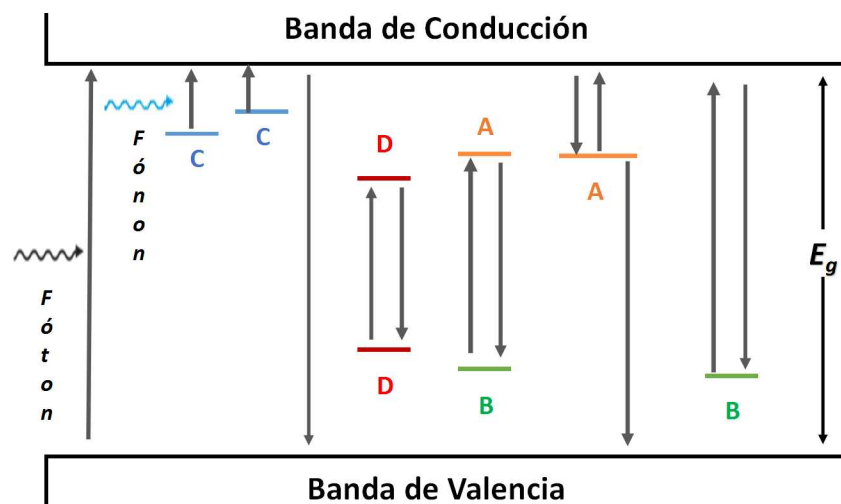


Figura 2.7 Esquema del modelo de banda de energías. Posibles transiciones de absorción y emisión en un material luminiscente semiconductor, conteniendo niveles de aceptores (A), donadores (B), trampas (C) y de un centro ópticamente activo (D).

2.2.4 Espectros de emisión y excitación

Una de las características de los materiales luminiscentes, es que poseen un espectro de emisión y un espectro de excitación, por lo que es necesario comprender en qué consiste cada uno.

Espectro de emisión: es la distribución de longitudes de onda de una emisión, medida a una constante longitud de onda de excitación.

Espectro de excitación: es la dependencia de la intensidad de la emisión, en una longitud de onda de emisión fija, en un intervalo de longitud de onda de excitación (el intervalo de la longitud de onda de excitación suele estar en el ultravioleta).

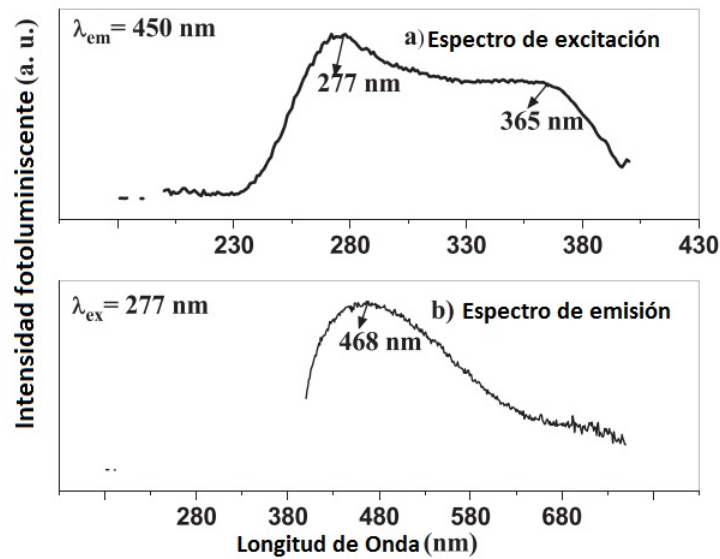


Figura 2.8 Espectros de excitación y emisión del ZrO_2 [23].

Ahora bien, los espectros constan de una serie de bandas o picos, y a los máximos de estas bandas se le denominan picos máximos.

Dependiendo del tipo de información que se posea del material luminiscente, como la longitud de emisión donde se observa el pico máximo de la emisión o alguna longitud de excitación óptima del material, se elige el espectro que se graba primero. Aun cuando conozcas ese tipo de información, regularmente se realiza una prueba para corroborar la información y de ser necesario realizar ajustes.

En la figura 2.8 se muestran un espectro de excitación y uno de emisión. En el caso del espectro de excitación, se observa que la longitud de onda de emisión fija es $\lambda_{em}=450 \text{ nm}$, por lo que el espectro muestra la intensidad de la emisión, en función de la longitud de onda de excitación λ_{ex} .

Por otro lado, para el espectro de emisión, la longitud de onda de excitación fija es $\lambda_{ex}=277$ nm, y se observa la distribución espectral de la emisión del material.

En dichos espectros, se observan distintos picos máximos, la longitud de onda y el ancho de las bandas de ambos espectros brindan información de las transiciones radiativas del material.

2.2.5 Diagrama de la Coordenada Configuracional

El tipo de centros óptimamente activos por la incorporación de iones, generan niveles de energía dentro de la banda prohibida del material, lo que ocasiona que se puedan generar transiciones ópticas a frecuencias más bajas que la del borde de absorción fundamental ν_g (la frecuencia de un fotón con energía E_g). Las propiedades ópticas del centro dependen del tipo de ion dopante, así como de la red huésped.

Para poder explicar las propiedades ópticas de estos centros, se utiliza el modelo denominado diagrama de coordenada configuracional, que es el modelo más simple para considerar las interacciones entre el ion dopante y red vibrante.

Se considera un sistema que incluye al ion dopante y a sus vecinos más cercanos en la red. Se puede considerar que todo el sistema es un solo cuerpo (AB_6) (ver figura 2.9) el cual consiste de un octaedro regular donde el ion dopante (ion central A) se localiza en el centro, el cual es un punto de red, y en las esquinas del octaedro se localizan 6 iones (iones ligando B) que rodean al ion A y los cuales están oscilando alrededor de una posición promedio (vibraciones de la red).

En dicho modelo solo se toma en cuenta un único modo de vibración denominado modo de respiración en el cual los iones ligando B se mueven en fase hacia fuera del ion A y de regreso (también conocido como modo de estiramiento simétrico y que se puede observar en la figura 2.9), y se asume que este modo se encuentra descrito por el oscilador armónico. Bajo las premisas anteriores, la distancia entre el ion A y el ion ligando B , es la misma para cada ion ligando B , a esta distancia se le conoce como coordenada configuracional y se representa dicha coordenada por la letra Q [4].

Si se grafica la energía E contra la coordenada configuracional Q , se obtienen parábolas que representan los estados electrónicos tanto del estado base como del estado excitado, también conocidas como curvas de potencial.

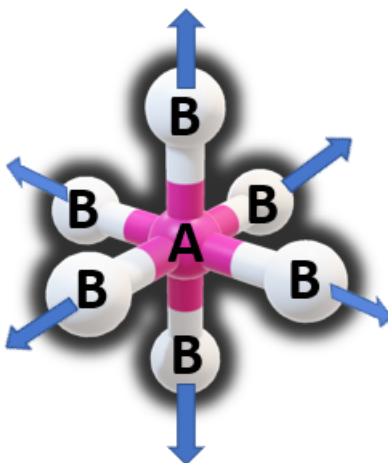


Figura 2.9 Modo de respiración de un centro AB_6 .

A la gráfica de E contra Q se le conoce como diagrama de coordenada configuracional, el diagrama se observa en la figura 2.10. Las curvas de potencial se encuentran descritas por la forma de la ecuación (2.1):

$$U = \frac{1}{2}k(Q - Q_0)^2 \quad (2.1)$$

donde k es la constante de fuerza y Q_0 representa la posición de equilibrio del estado base.

La solución mecánico-cuántica del centro lleva a los niveles discretos de energía de la curva, consistentes con los niveles de energía cuantizados del oscilador armónico (que en este caso corresponden a niveles vibracionales o niveles fonónicos) que están dados por la ecuación (2.2):

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (2.2)$$

donde $n=0,1,2,\dots$, y ω es la frecuencia de oscilación. Estos modos vibracionales se ilustran como líneas horizontales dentro de las curvas de potencial de la figura 2.10.

Nótese que las ecuaciones antes descritas funcionan tanto para el estado base como el estado excitado, pero para el caso del estado excitado la distancia de equilibrio se denota por Q'_0 , y el índice de los estados vibracionales es m , por otra parte, los valores de k y ω pueden ser distintos para el estado base y el estado excitado.

El diagrama de coordenada configuracional representa las transiciones de absorción y emisión tanto ópticas como fonónicas del centro. El principio de Frank-Condon establece que debido a que el tiempo de las transiciones electrónicas (del orden de $10^{-16}s$) es mucho menor que el periodo de tiempo de oscilación del núcleo (del orden de $10^{-13}s$), de modo que se puede considerar el

núcleo estático durante una transición electrónica, y no es sino hasta después que el núcleo toma su posición apropiada; es por esto que las transiciones electrónicas se pueden representar como flechas verticales en el diagrama de coordenada configuracional [36].

La absorción óptica corresponde a una transición desde el estado base al estado excitado mediante la absorción de radiación electromagnética. Mientras que, la emisión consiste en el proceso inverso. Las funciones de onda del estado vibracional más bajo (i.e. $n = 0$ o $m = 0$) de ambos estados electrónicos tiene una forma Gaussiana, lo que nos indica que el valor más probable de Q en el estado base es Q_0 , mientras que Q'_0 para el estado excitado. Para estados vibracionales más altos, sin embargo, el valor más probable está en los bordes de la parábola.

La transición más probable de absorción a bajas temperaturas es desde el estado base al estado vibracional más bajo ($n = 0$), iniciando en el valor Q_0 . La transición terminará en el borde de la parábola del estado excitado ($m \neq 0$). Esta transición se representa como una línea vertical, la cual corresponde al máximo en la banda de absorción, como se puede observar en la figura 2.10. Sin embargo, podríamos empezar en otro valor de Q distintos de Q_0 aunque la probabilidad es menor. Esto lleva al ancho de la banda de absorción, indicado en la figura 2.10.

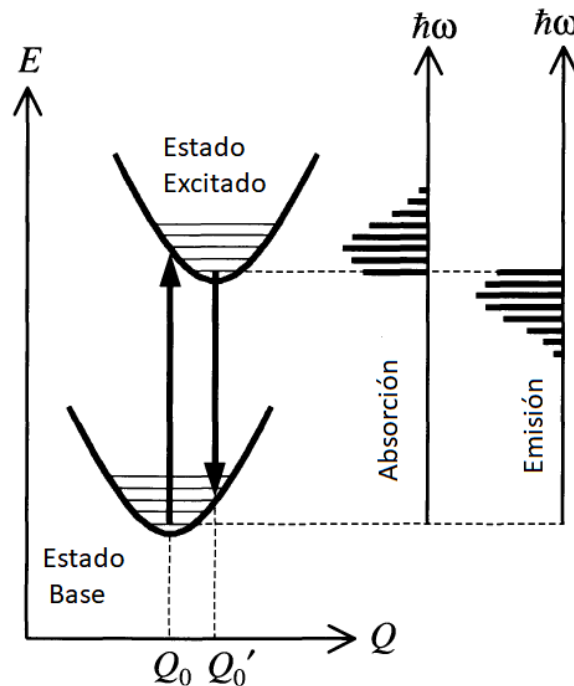


Figura 2.10 Diagrama configuracional para el centro oscilante AB_6 . Las flechas verticales representa una transición óptica, mientras que las líneas horizontales son estados fonónicos. Los espectros de absorción y emisión son resultado de las transiciones ópticas del centro [37].

Después de la absorción, el centro se relaja a su posición de equilibrio, en el nivel vibracional más bajo del estado excitado ($m = 0$) emitiendo fonones, es decir, una transición no radiativa. La

transición de emisión puede ser descrita de manera similar que una transición de absorción, pues del estado vibracional más bajo del estado excitado, se hace una transición a uno de los estados vibracionales del estado base (con $n \neq 0$). Finalmente, el centro se relaja al nivel vibracional más bajo del estado base ($n = 0$), es decir, a su posición de equilibrio Q_0 .

Si la temperatura no es baja, los niveles vibracionales más altos pueden ser ocupados térmicamente, entonces inicia el proceso no únicamente desde $n = 0$, sino también desde $n = 1$, y posiblemente desde niveles incluso más altos. Esto conlleva a un mayor ensanchamiento de las bandas de absorción y emisión, que dependerá mayormente de las probabilidades de transición entre cada estado.

La transición de emisión estará usualmente situada a menor energía que la transición de absorción. Este fenómeno es conocido como corrimiento Stokes. Una transición desde $n = 0$ a $m = 0$, que no involucra vibraciones, se denomina, cero-vibracional y es la única que se espera que ocurra en la misma energía en los espectros de absorción y emisión. El corrimiento Stokes es una consecuencia directa del proceso de relajación que ocurre después de transiciones ópticas. Es obvio que para un mayor valor de $Q'_0 - Q_0$, el corrimiento Stokes es mayor [38].

2.2.6 Centros F

Existen otro tipo de centros ópticamente activos asociados a defectos intrínsecos de la red, tales como vacancias o intersticiales en cristales iónicos. Este tipo de centros son conocidos como centros de color.

El centro de color que consiste en un electrón atrapado en una vacancia aniónica debido al campo cristalino generado por los iones vecinos, se denomina *centro F* (donde la *F* proviene de *Farbe*, que significa “color” en alemán). Estos centros de color dan lugar a la aparición de niveles de energía localizados, dentro de la brecha de energía del cristal huésped, y, debido a las posibles transiciones entre estos niveles, generan la aparición de bandas ópticas. Este tipo de centros se pueden formar cuando un fotón excita los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, son estos electrones los que pueden ser atrapados por las vacancias aniónicas formando así centros *F*.

Existen distintos tipos de centros *F*; cuando una vacancia aniónica no tiene un electrón atrapado, se denomina centro F^+ ; por otro lado, si una vacancia tiene atrapados dos electrones, ahora este centro está cargado negativamente y es por este hecho que se conoce como centro F^- . Por otra parte, existen los denominados centros F_A , que consiste en un centro *F* donde uno de los cationes vecinos es un catión distinto a los que conforman al cristal; se pueden formar otros tipos de centros

de color, agregando dos, tres, o hasta cuatro centros F individuales distintos situados en alguna posición como vecino cercano, dando lugar a centros F_2 , F_2^+ , F_3 , y F_4 . Algunos de los tipos de centros de color mencionados se muestran en la figura 2.11 [37].

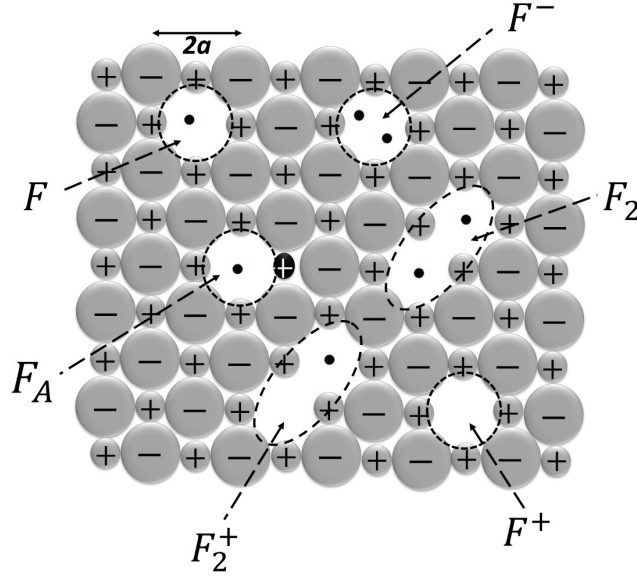


Figura 2.11 Tipos de centros F .

Para encontrar los niveles de energía del centro F , se puede hacer una primera aproximación, donde se considera un modelo en el que el electrón está atrapado en una caja cúbica rígida cuya dimensión es de $2a$, donde a es la longitud anión-catión. Al resolver el problema se encuentra que los niveles de energía están cuantizados y descritos por la ecuación 2.3:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_0 (2a)^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.3)$$

donde n_x , n_y , y n_z , son los números cuánticos que especifican el estado del electrón. El estado base se encuentra descrito por $n_x = n_y = n_z = 1$, mientras que, para el primer estado excitado, cualquiera de los tres números cuánticos debe ser igual a 2 (debido a que se trata de un estado degenerado). Al considerar la diferencia entre estos dos estados, es posible calcular la energía mínima que debe tener un fotón para provocar una transición entre dichos estados y viene dada por la ecuación 2.4:

$$h\nu = \left(\frac{3\hbar^2}{8m_0} \right) \frac{1}{(2a)^2} \quad (2.4)$$

Experimentalmente existe una inconsistencia entre la energía necesaria para una transición entre estados, con la calculada por la ecuación 2.4, esto se debe a que el modelo considera una caja

cúbica rígida, pero como hemos abordado anteriormente, la red tiene modos vibracionales, por lo que la distancia anión-cation oscila, y esto provoca que la dimensión de la caja no sea una constante.

El cambio en la dimensión de la caja provoca cambios en los niveles de energía posibles del electrón, y por lo cual, estos niveles están fuertemente acoplados a los modos vibracionales de la red, provocando que tengamos un sistema vibracional, que esquemáticamente se puede describir con un diagrama de coordenada configuracional como el de la figura 2.10. Este acoplamiento electrón-fonón, se manifiesta con bandas de absorción y emisión amplias, con corrimientos Stokes grandes [39].

2.2.7 Quenching Luminiscente

Si se aumenta la concentración de impurezas incorporadas durante el crecimiento de un material, esto provoca, en teoría un incremento en la concentración de centros óptimamente activos del material, resultando en un aumento en la intensidad de la emisión luminiscente. Esto es debido a que la intensidad de la emisión es directamente proporcional a la eficiencia de absorción, y el incremento de centros ópticos aumenta dicha eficiencia.

No obstante, dicho comportamiento solo ocurre hasta cierta concentración límite de centros luminiscentes. A una concentración mayor al límite, decae la intensidad de la emisión fotoluminiscente. Este fenómeno se denomina *Quenching Luminiscente*.

Existen dos mecanismos que dan origen de este fenómeno. El primero, es debido a una alta eficiencia de transferencia de energía entre centros luminiscentes, debido a que la distancia promedio entre estos se reduce, favoreciendo la transferencia de energía. Los defectos de los materiales actúan como centros, del tipo aceptores, y debido a las múltiples migraciones de la energía de excitación, aumenta la probabilidad de que dicha energía pueda llegar a estos centros. Estos se pueden relajar mediante emisiones fonónicas o infrarrojas, provocando una disminución en la intensidad de la emisión. El segundo, es debido a una relajación cruzada, que ocurre cuando existe una transferencia de energía por resonancia entre dos centros idénticos que se encuentran adyacentes, los cuales, si poseen cierta estructura en sus niveles energía, causa que se propicien relajaciones no radiativas [35].

2.3 Óxido de Hafnio (HfO_2)

Dado que el material que se plantea como matriz anfitriona es el óxido de hafnio (HfO_2), es importante conocer algunas de sus características. El óxido de hafnio (HfO_2) es un material caracterizado por un alto índice de refracción ($n = 1.89$). Tiene una amplia banda prohibida (~ 5.6 eV), lo que resulta en una transparencia sobre un amplio intervalo espectral, que se extiende desde el ultravioleta hasta el infrarrojo medio. Como resultado, es ampliamente utilizado en aplicaciones de recubrimiento óptico. En la microelectrónica, el HfO_2 ha recibido una atención considerable recientemente debido a su uso como un dieléctrico con una constante dieléctrica alta, remplazando al óxido de silicio SiO_2 como aislante en dispositivos óxido-semiconductores metálicos [16].

El HfO_2 posee las siguientes estructuras cristalinas: Monoclínica (m), Tetragonal (t) y Cúbica (c) [24]. En el HfO_2 , la fase monoclínica se ha encontrado que es estable hasta alcanzar el intervalo de temperatura de 1620-1680°C, donde hay un cambio de fase, y la fase tetragonal del HfO_2 toma lugar. Dicha fase se transforma en una fase cúbica por arriba de los 2700 °C [7].

El óxido de hafnio (HfO_2) o hafnia presenta ciertas propiedades físicas y químicas interesantes. Este compuesto es usado ampliamente en el campo óptico debido a su alto índice de refracción y pocas pérdidas ópticas, así como dispersión en las regiones del ultravioleta cercano (por debajo de los 300 nm) y del infrarrojo (10 μm). La alta densidad del HfO_2 de 9.68 g/cm³, lo hacen atractivo para su uso como un anfitrión para centelladores pesados [13]. También ha sido utilizado en recubrimientos ópticos, así como debido a su alta constante dieléctrica lo hacen un potencial material aislante para la microelectrónica. El HfO_2 también se caracteriza por una estabilidad química, térmica, y mecánica lo cual facilita su uso aún bajo condiciones severas [14].

En cuanto a otras propiedades ópticas, referentes a la luminiscencia, el óxido de Hafnio presenta una banda de luminiscencia azul en 2.7 eV, mientras que la energía de excitación se presenta muy cercano a los 5.2 eV. Un diagrama configuracional de transiciones ópticas en vacancias de oxígeno neutras en el HfO_2 se muestra en la figura 2.12. En donde la curva inferior, es decir, el estado base, es de un defecto ocupado, mientras que la curva superior, corresponde a un estado excitado parcialmente desocupado. La transición vertical con energía de 5.2 eV corresponde a la excitación óptica de un electrón desde el estado base a un estado excitado. Posteriormente, se observa una relajación al estado base, que corresponde a una transición radiativa con energía de 2.7 eV. Las cargas en el HfO_2 se transfieren a través de trampas. Las trampas de energía térmica en el HfO_2 equivale a la mitad del corrimiento Stokes $W_t = (5.2 - 2.7)/2$ eV=1.25 eV, sin embargo se ha reportado la energía de la trampa es de $W_t = 1.36$ eV [12].

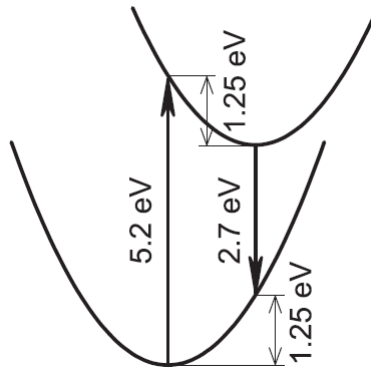


Figura 2.12 Diagrama de coordenada configuracional para transiciones ópticas en el HfO_2 con vacancias de oxígeno neutras [12].

2.4 Aluminio Trivalente (Al^{3+})

Generalmente, las impurificaciones que se agregan a las matrices luminiscentes suelen ser de iones de tierras raras trivalentes (ER, de sus siglas en inglés) tales como: europio (Eu^{3+}), iterbio Yb^{3+} , samario (Sm^{3+}), itrio Y^{3+} , etc., sin embargo, existen trabajos previos donde se ha utilizado al ion de aluminio trivalente (Al^{3+}) como impureza.

Martínez-Martínez *et al.* impurificó una matriz de óxido de zirconio (ZrO_2) con Al^{3+} [23]. Mientras que Cao *et al.* utilizó el ion en una matriz de $\text{LiGaTiO}_4:\text{Mn}^{+4}$. En estos trabajos se observó una mejora en las propiedades de luminiscencia de las matrices donde se incorporó dicho ion. En cuanto a otros estudios de luminiscencia se refiere, se ha trabajado anteriormente Al^{3+} en una matriz de óxido de aluminio (Al_2O_3), tanto intrínseco como impurificado [41–43].

Algo importante a considerar, como se mencionó anteriormente, son los radios iónicos tanto de Al^{3+} como del Hf^{4+} , cuyos radios iónicos son 0.5 \AA y 0.8 \AA , respectivamente. Lo que se busca, son defectos del tipo sustitucional donde se sustituiría al Hf^{4+} con el ion Al^{3+} en la matriz luminiscente de HfO_2 . Revisando la literatura, en cuanto a resultados donde la matriz es HfO_2 e impurificador es Al^{3+} , mediante la técnica RPU no han sido reportados.

2.5 Técnicas de Caracterización

Existen diversas técnicas para caracterizar un material, estas técnicas se utilizan para identificar el material y para que brinden información de las propiedades físico-químicas del mismo.

Es conveniente señalar, que es importante identificar las propiedades que se desean conocer, para

luego utilizar la técnica de caracterización más adecuada para esto. Naturalmente, también es importante saber interpretar los resultados obtenidos por dichas técnicas, por lo que es necesario entender en qué consiste cada una de ellas. Por esto mismo, a continuación, se describirán estas técnicas y la información que se puede obtener de ellas, la cual es de interés en el presente trabajo.

2.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X son radiación electromagnética cuya longitud de onda oscila entre 0.01-100 Å, y esta longitud de onda es comparable con la distancia interatómica. Consideremos un cristal, es decir, algún material con un arreglo periódico de átomos, y un haz monocromático y coherente, que incide sobre el cristal como se muestra en la figura 2.13. Cuando el haz incide, los rayos X son dispersados en todas direcciones, lo que ocasiona que la mayor parte de la radiación dispersada por los átomos del material produzca una interferencia destructiva. Por otra parte, cuando los rayos X golpean ciertos planos cristalinos (hkl), se presenta una interferencia constructiva, provocando un reforzamiento del haz. Este fenómeno se conoce como difracción, y para observar dicha difracción se debe cumplir la ley de Bragg que se describe por la ecuación (2.5).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}(\theta) \quad (2.5)$$

donde λ es la longitud de onda del haz, d_{hkl} es la distancia interplanar, θ es el ángulo al cual se observa el pico de difracción y n es el orden de difracción, regularmente solo se toma en cuenta la difracción de primer orden $n = 1$, por lo que la ley de Bragg se reescribe y resulta en la ecuación (2.6).

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}(\theta) \quad (2.6)$$

La ley de Bragg (ecuación (2.5)), se puede deducir del diagrama de la figura 2.13, en el cual se consideran dos planos interplanares consecutivos (I) y (II), y que se encuentran a una distancia d_{hkl} y que actúan como superficies reflejantes. Entonces, si se consideran dos rayos monocromáticos, paralelos y coherentes (1 y 2), cuando el rayo 1 incide sobre el material, lo hace en el plano (I) (en el punto O) a un ángulo θ , y sufre una reflexión, mientras que, el rayo 2 a diferencia del rayo 1, incide en el plano (II) (en el punto Q), por lo que debe recorrer una distancia adicional (\overline{PQR}) en comparación con el primer rayo, geoméricamente podemos concluir que $\overline{PQ} = \overline{QR}$, por lo tanto, $\overline{PQ} + \overline{QR} = \overline{PQR} = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$.

Por otro lado, para que ocurra una interferencia constructiva, es decir, difracción, los rayos reflejados deben ser coherentes (tener la misma fase), y para que esto ocurra, la distancia \overline{PQR} debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda del rayo ($\overline{PQR} = n\lambda$), de manera que, igualando las expresiones se obtiene la ley de Bragg (ecuación (2.5)).

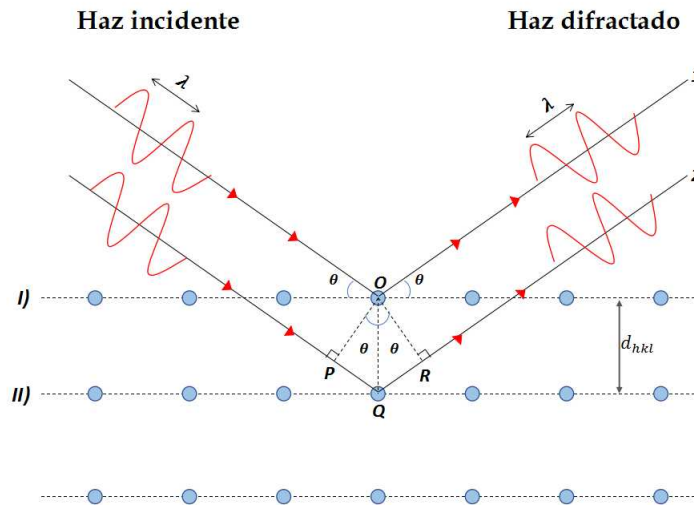


Figura 2.13 Difracción de rayos X por los planos atómicos.

Bajo este principio funciona un difractómetro de rayos X, que es el instrumental para llevar a cabo la técnica, y que posee un detector de radiación que detecta el ángulo e intensidad del haz difractado, el cual se desplaza por un goniómetro (instrumento para medir ángulos) circular que está sincronizado con la muestra con valores de 2θ . Un esquema del método difractométrico, así como un acercamiento al material y las condiciones para que necesarias para la difracción se observa en la figura 2.14 [34].

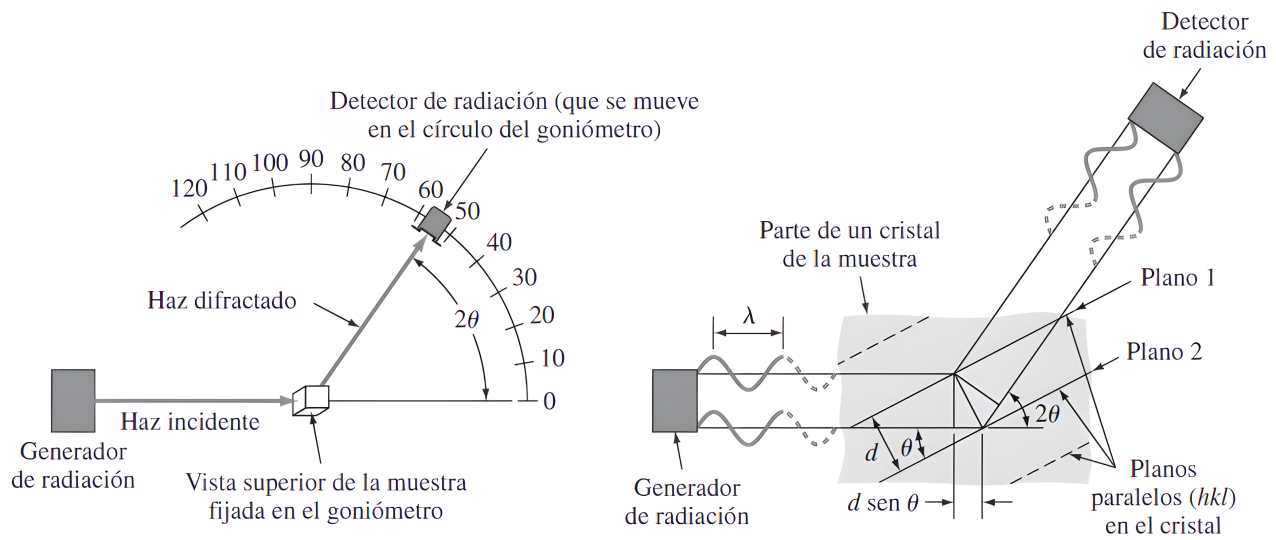


Figura 2.14 Esquema del método difractométrico del análisis de los cristales y de las condiciones necesarias para la difracción [34].

Una vez registrada la información de algún material mediante un difractómetro, esta información se despliega en un difractograma, como se muestra en la figura 2.15, donde se grafica la intensidad

I contra 2θ .

El difractograma brinda información del material, en el caso de un sólido, si es cristalino se observarán picos estrechos, mientras que si es amorfo se puede observar una distribución amplia, pero sin ningún pico notable. Mientras que, en el difractograma de un sólido amorfo con cristalinidad, se presentan ambas características, como se puede observar en la figura 2.15. Dichos difractogramas también pueden proporcionar información del tipo de celdas cristalinas que conforman al material, dado que de cada tipo de celda unitaria se conoce cuáles son sus planos principales que generan difracción y que se rigen por reglas relacionadas con sus índices de Miller.

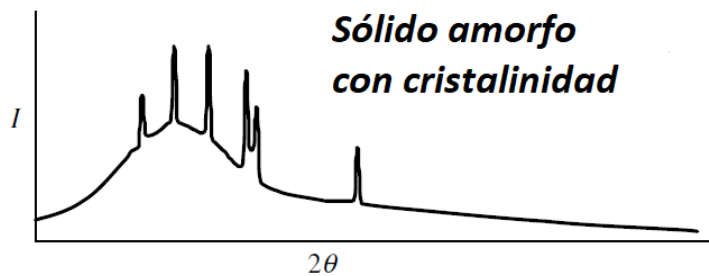


Figura 2.15 Difractograma de un sólido amorfo (distribución amplia) con cristalinidad (picos estrechos).

Los picos de difracción del difractómetro en una situación ideal se representan por una función delta de Dirac, pero en la realidad estos picos se encuentran ensanchados, estos ensanchamientos puede deberse a varios efectos, tales como vibraciones térmicas de los átomos, o cuestiones instrumentales, entre otras. Por lo que el perfil del pico se vuelve una curva, que representa la distribución de intensidad difractada en la vecindad del ángulo de Bragg. La intensidad máxima I_{max} se encuentra dada por el punto más alto de la curva, mientras que el ancho del pico se mide típicamente a la mitad del pico máximo (FWHM), como se muestra en la figura 2.16 [44].

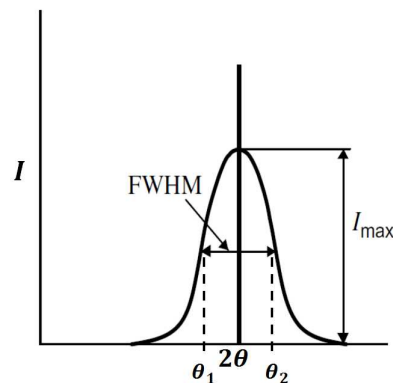


Figura 2.16 Ancho de pico medio alto (FWHM).

Este ancho de pico medio alto proporciona información del tamaño de grano cristalino. El tamaño de grano cristalino, se encuentra usando la ecuación de Scherrer (ecuación 2.7) :

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta/2)} \quad (2.7)$$

donde k es una constante con valor típico de 0.9; λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados; θ es el ángulo de Bragg y β es el ancho de pico medio alto FWHM, que se determina por la mitad de la diferencia entre los ángulos de los dos puntos terminales del pico (θ_1 y θ_2 , los cuales se observan en la figura 2.16), que se encuentra dado por la ecuación 2.8 [23].

$$\beta = \frac{1}{2}(\theta_2 - \theta_1) \quad (2.8)$$

2.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica instrumental que permite la observación y el estudio desde microestructuras hasta nanoestructuras de materiales, tanto orgánicos como inorgánicos, debido a que posee un rango de amplificación de 5-300,000X. Esta técnica se utiliza para obtener imágenes topográficas de la superficie de los materiales. No obstante, mediante el acoplamiento de otros detectores al instrumental, también permite determinar la estructura cristalina, orientación de los granos de los cristales en la superficie del material e información composicional, sin embargo, esto da lugar a otras técnicas.

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), que es el instrumental que se utiliza; por medio de un cañón de electrones de alta energía y un conjunto de lentes electromagnéticas, se genera un haz de electrones que se hace incidir en la muestra, y de las distintas posibles interacciones de haz con los átomos de la muestra, se obtienen distintas señales, que brindan toda la información antes mencionada. Los distintos tipos de señales que se puede obtener de las interacciones de los electrones con la muestra se enlistan a continuación:

a) Electrones Secundarios (ES): son resultado de la ionización de electrones de la muestra, por colisiones inelásticas de los electrones del haz primario con los electrones de la muestra. Debido a su poca energía (3-5 eV), únicamente pueden escapar de la muestra aquellos que provengan de una región a pocos nanómetros de profundidad desde la superficie de la muestra; brinda información topográfica con una buena resolución (10 nm).

b) Electrones retrodispersados (BSE): son electrones con una energía mayor a 50 eV, que han sufrido una o múltiples dispersiones elásticas, debidas a la interacción de los electrones del haz con núcleos atómicos de la muestra; los electrones son dispersados con un cambio direccional de ángulo amplio ($>90^\circ$). Alrededor del 10-50 % de los electrones incidentes son retrodispersados, estos proveen información composicional y topográfica, pero al poseer una mayor energía, la re-

gión desde la que se producen dichos electrones es considerablemente mayor que la de los ES, por lo que su resolución es menor ($10\mu\text{m}$).

c) Rayos X característicos: Cuando un electrón de una capa interna es ionizado, el átomo buscará estar en su estado de mínima energía, por lo que un electrón de alguna capa externa reemplaza el lugar del electrón perdido, esta transición provoca que la energía excedente genere un rayo X con una energía caracterizada por los niveles energéticos de cada átomo, y a estos rayos X se les conoce como rayos X característicos y proveen información composicional. En adición a esta señal, aparece un espectro continuo de rayos X, que se genera debido a que un electrón de alta energía es frenado por un núcleo atómico pesado y el exceso de energía que obtiene el núcleo se libera como rayos X, a este espectro se le conoce como Bremsstrahlung o rayos X continuos.

d) Electrones Auger: Después de la ionización de un electrón de una capa interna, puede ocurrir que la energía excedente en lugar de emitirse rayos X, un electrón de una capa externa salga emitido, y al mismo tiempo otro electrón de la capa externa hace una transición para reemplazar el espacio del electrón de la capa interna. Estos electrones emitidos son denominados electrones Auger, y debido a sus bajas energías solo pueden ser emitidos muy cerca de la superficie; debido a sus energías específicas, brindan información composicional.

La región de interacción del haz de electrones incidentes con la muestra se conoce como región de excitación primaria; en la figura 2.17 se puede observar dicha región, así como las zonas desde las cuales son emitidas las señales. El perfil de esta región de excitación primaria depende de la energía del haz de electrones y del número atómico (Z) de los átomos presentes en la muestra [45, 46].

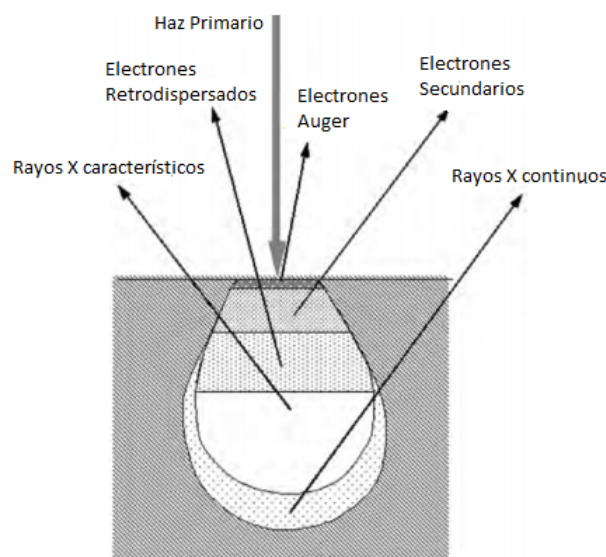


Figura 2.17 Ilustración de algunas señales generadas por la interacción del haz de electrones-espécimen en el MEB y las regiones de las cuales pueden ser detectadas las señales [45]

2.5.2.1 Microscopio Electrónico de Barrido

Por otro lado, en la figura 2.18 se muestra un esquema de los componentes principales que conforman un microscopio electrónico de barrido y que a continuación se enlistan:

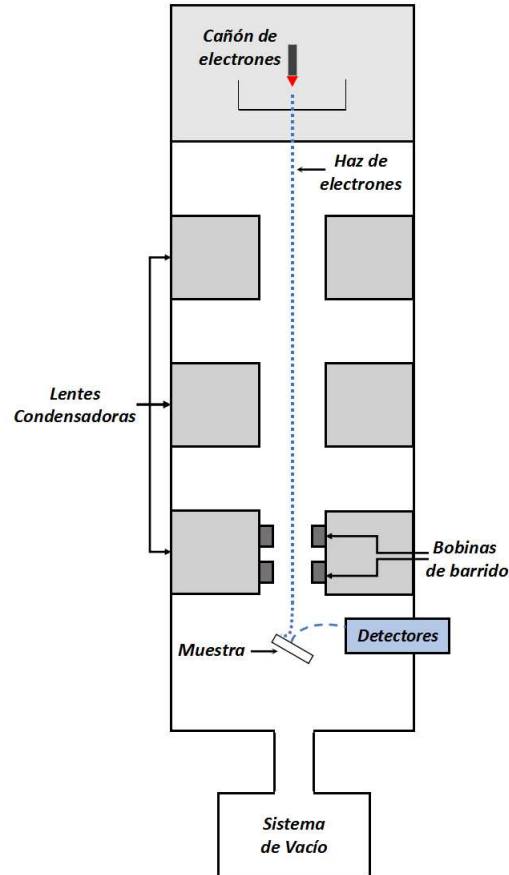


Figura 2.18 Microscopio electrónico de barrido.

a) **Cañón de electrones:** produce electrones que son acelerados hasta alcanzar una energía en el rango de 0.1-30 keV; para generar los electrones se pueden utilizar sistemas de emisión termoiónica que usan cátodos de tungsteno (W) o de hexaboruro Lantano (LaB_6) o se pueden utilizar sistemas que utilizan fuentes de electrones por emisión de campo (fría, térmica o Schottky). El cañón de electrones debe producir un haz estable, con un tamaño de punto muy pequeño, de energía ajustable y poca dispersión de energía.

b) **Lentes condensadoras:** Dado que el tamaño de punto del haz generado por cañón de electrones es relativamente grande y diverge, se utilizan lentes electromagnéticas (electroimanes que generan campos magnéticos) para focalizar y colimar el haz de electrones para que cuando llegue a la muestra, el tamaño de punto sea el requerido para generar imágenes con una buena resolución.

d) Detectores: son los encargados de recoger las distintas señales. En el caso de los electrones, se utiliza un detector Everhart & Thornley (E-T), el cual se encarga de atraer los electrones, y volverlos una señal que nos proporcione información relevante [45, 46].

c) Bobinas de barrido: son bobinas que utilizan un campo magnético variable, y que son utilizadas como un sistema de deflexión para el haz de electrones y así barrer toda la superficie de la muestra, punto por punto y formar una imagen.

Para la obtención de imágenes topográficas de la superficie, en el caso de imágenes de baja resolución ($10\ \mu\text{m}$) se utiliza la señal de electrones retrodispersados (BSE). Mientras que, para imágenes de alta resolución ($10\ \text{nm}$) se utiliza la señal de electrones secundarios (ES). Además, las técnicas de SEM y EDS (que se presenta en la siguiente sección) permiten realizar un análisis semicuantitativo, esto es debido a que son técnicas que se focalizan en un punto de la muestra, por lo que reflejan únicamente las características de ese punto y no las de todo el material.

2.5.3 Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

La técnica de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS) es una técnica microanalítica, utilizada para el análisis composicional de una muestra y para cuantificar las concentraciones de los elementos presentes en la misma. El detector para esta técnica se acopla a un equipo de SEM, dado que EDS utiliza las señales de rayos X característicos generados por la interacción del haz de electrones con la muestra, midiendo la energía y la distribución de intensidades para el análisis de la muestra.

Los rayos X característicos se producen cuando un electrón acelerado del haz interactúa con un átomo de la muestra, provocando la expulsión de un electrón de alguna capa electrónica interna del átomo, y con esto, dando lugar a que el átomo tenga vacancias y se encuentre en un estado excitado, pero el átomo buscará regresar a su estado de mínima energía, lo que permite que un electrón de una capa externa realice una transición para llenar la vacancia. Al ocurrir la transición se emite un rayo X cuya energía está determinada por la diferencia de energía de los orbitales electrónicos involucrados, los cuales son diferentes para los átomos de diferentes elementos.

Para la obtención de espectro de dispersión de energía de rayos X, los fotones de rayos X característicos pasan a través de un detector de estado sólido. Posteriormente la señal es transformada en pulso de voltaje que es proporcional a la energía del rayo X entrante. Finalmente, la señal se pasa a un analizador computarizado de rayos X (CXA), donde los datos son desplegados como un histograma de intensidad contra energía (keV). Una vez obtenido el espectro, por medio de un software y patrones de referencia, se hace un análisis cualitativo como la identificación de los

picos, elementos y la serie del pico. A su vez, se hace un análisis cuantitativo para determinar la concentración de los distintos elementos [45, 46].

2.5.4 Espectrofluorimetría

El espectro fotoluminiscente usualmente se mide usando un equipo llamado espectrofluorímetro y sus componentes principales son los que se muestran en la figura 2.19.

El espectrofluorímetro está compuesto por: una lámpara que regularmente es una lámpara de Xenon, estas lámparas se ocupan generalmente debido a su alta intensidad en todas las longitudes de onda en el intervalo superior a los 250 nm; seguida de ella se encuentran un conjunto de lentes que focalizan la luz hasta un monocromador (monocromador de excitación) con el fin de seleccionar la longitud de onda deseada. La luz emitida es recolectada mediante unas lentes seguidas de un segundo monocromador (monocromador de emisión). La fluorescencia es detectada con tubos fotomultiplicadores y es cuantificada con dispositivos electrónicos apropiados, y dado que ambos monocromadores están motorizados para permitir el escaneo automático de las longitudes de onda, se hace los registros de las intensidades en términos de las longitudes de onda. Dos tipos de espectros pueden ser registrados, (i) espectro de emisión y (ii) espectro de excitación.

- (i) Para medir el espectro de emisión, este se obtiene fijando la longitud de onda de excitación y se mide la intensidad de luz emitida en cierto intervalo espectral.
- (ii) Para medir espectro de excitación, se fija el monocromador de emisión en cierta longitud de onda de emisión (regularmente en la longitud de onda del máximo de la emisión), y se hace un barrido en un cierto intervalo espectral para determinar la longitud de onda de excitación óptima.

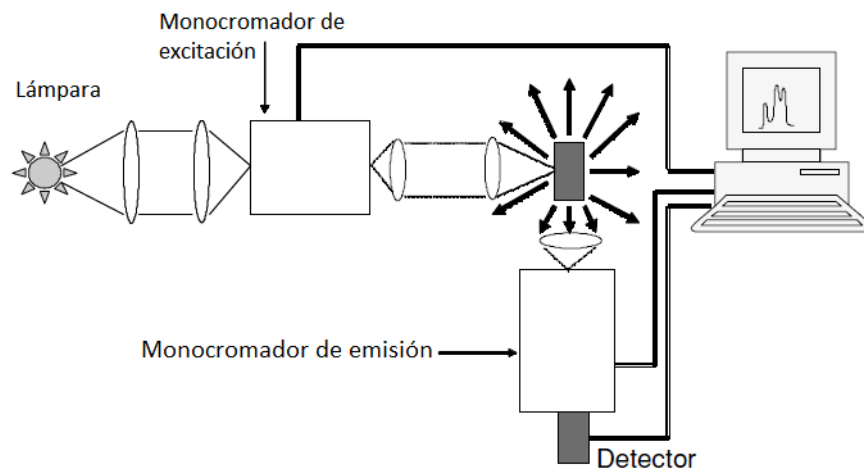


Figura 2.19 Esquema de un espectrofluorímetro [35].

2.5.5 Coordenadas Cromáticas

El sistema CIE 1931, es un sistema instaurado por la Comisión Internationale de l'Éclairage (CIE), con la intención de establecer un sistema estándar para la colorimetría. Dicho sistema se basa en la teoría tricromática de la visión, que establece que un observador puede hacer una coincidencia de un estímulo de color, mediante una mezcla aditiva de tres estímulos considerados primarios.

En el caso del sistema CIE XYZ, cualquier color es expresado en términos de tres estímulos (X, Y, Z) que son conocidos como triestímulos, o en términos de las coordenadas cromáticas (x, y). Algo que debe ser considerado es que los triestímulos (X, Y, Z) son colores primarios imaginarios. Este sistema de triestímulos tiene en cuenta otros parámetros como la luminosidad del color y no solo las longitudes de onda de determinados colores.

Para una fuente de luz, los triestímulos (X, Y, Z) se calculan mediante la suma de la composición espectral de la potencia radiante de la fuente y las funciones de coincidencia de color (o CMF's de sus siglas en inglés, y las cuales se pueden observar en la figura 2.20), con ayuda de la ecuación 2.9:

$$X = k \int_{380}^{780} I(\lambda)\bar{x}(\lambda) d\lambda \quad Y = k \int_{380}^{780} I(\lambda)\bar{y}(\lambda) d\lambda \quad Z = k \int_{380}^{780} I(\lambda)\bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (2.9)$$

donde $I(\lambda)$ es la intensidad espectral del material, k es una constante de normalización, y \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} son las funciones de coincidencia de color. Las funciones de coincidencia de color son valores numéricos que representan las intensidades de los primarios en unidades triestímulo necesarias para reproducir un estímulo de longitud de onda λ de cierta intensidad. Si se grafica los valores triestímulos para cada longitud de onda, se obtiene un gráfico de las funciones de coincidencia de color, el cual se muestra en la figura 2.20.

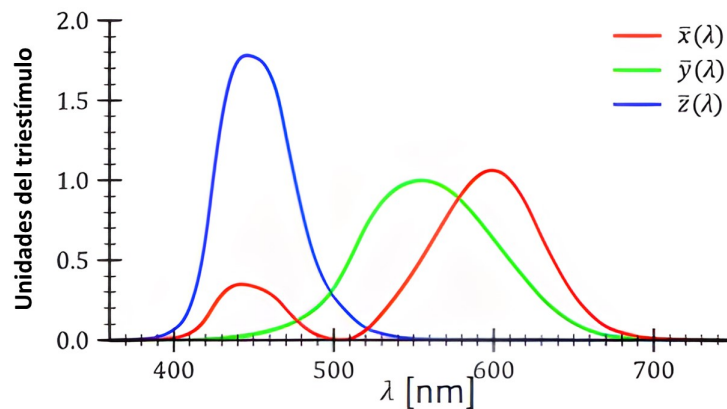


Figura 2.20 Funciones de coincidencia de color [47].

Los valores de los triestímulos (X, Y, Z) sirven para calcular las coordenadas cromáticas de la manera descrita en la ecuación 2.10:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (2.10)$$

Debido a la forma en que se calculan las coordenadas (x, y, z) , se puede notar que solo dos de estas coordenadas son independientes, pues $x + y + z = 1$, es por esto que la coordenada z se omite. En consecuencia, para expresar un color solo se requieren las coordenadas (x, y) y estas se ubican un diagrama de cromaticidad bidimensional como el mostrado en la figura 2.21(a) [48, 49].

2.5.5.1 Temperatura de Color Correlacionada (CCT)

La temperatura de color correlacionada (CCT) es un parámetro para caracterizar el aspecto cromático de un estímulo luminoso. Este parámetro se define comparando el color de una fuente, con los colores que emite un cuerpo negro ideal a distintas temperaturas, es por esto, que este parámetro solo se puede ocupar para fuentes de luz que emiten en un color similar a estos, para así poder correlacionarlas.

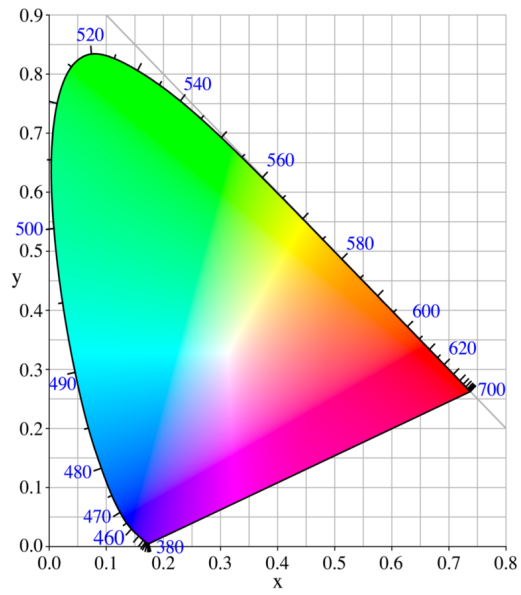
Dentro de un diagrama cromático CIE XYZ, los colores que emite el cuerpo negro a sus distintas temperaturas se encuentran en una curva conocida como “locus Planckiano” (como se muestra en la figura 2.21(b)), en este locus existen un conjunto de rectas sobre cada punto y corresponden a isotermas, las cuales convergen en un punto en el diagrama de cromaticidad. Suponiendo que el epicentro de convergencia está en el punto $(x_e = 0.3320, y_e = 0.1858)$ del diagrama de cromaticidad, si se traza una línea desde cualquier punto (x, y) en el locus Planckiano. La tangente del ángulo que se forma entre el eje y y esta línea, es igual al inverso de la pendiente, este parámetro se denota con la letra n y está dado por la ecuación 2.11:

$$n = \frac{x - x_e}{y - y_e} \quad (2.11)$$

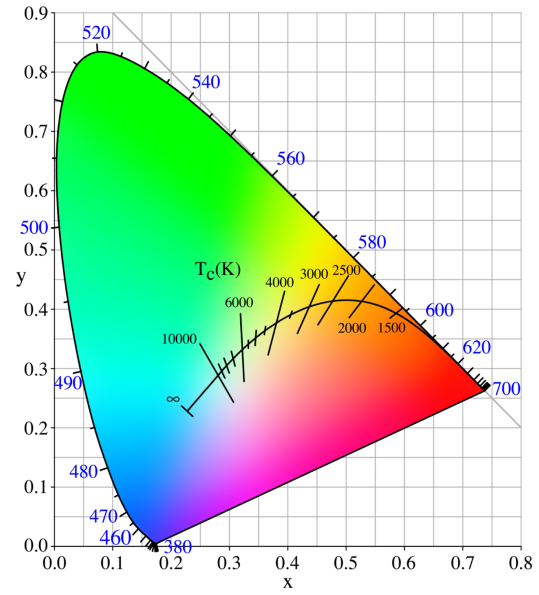
La CCT se puede escribir como una función polinomial del parámetro n , como se muestra en la ecuación 2.12:

$$\text{CCT[K]} = -449n^3 + 2525n^2 + 6823.3n + 5520.33 \quad (2.12)$$

Con la ecuación 2.12, es posible calcular la temperatura de color correlacionada en términos de las coordenadas cromáticas [23, 50].



(a)



(b)

Figura 2.21 a) Diagrama de cromaticidad, b) Diagrama de Cromaticidad donde se observa el locus Planckiano [51, 52].

Metodología

En este capítulo se presentan todas las actividades que se llevan a cabo para realizar el depósito de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.), como: limpieza de los substratos, materiales precursores y sus concentraciones, preparación de las soluciones precursoras, una descripción de los elementos que componen al sistema RPU, el procedimiento experimental que se efectúa en las instalaciones de la Universidad Tecnológica de la Mixteca (UTM) y por último los equipos utilizados para la caracterización de las películas y sus ubicaciones respectivas.

Asimismo, a lo largo de este capítulo se presentan los parámetros experimentales con los que se trabaja, tanto fijos (solvente, concentración de la matriz, distancia boquilla-substrato, flujo de gas de arrastre, frecuencia del generador ultrasónico, tiempo de depósito, entre otros) como variables (temperatura y concentración del ion dopante), y los cuales fueron establecidos por el Cuerpo Académico de Materiales Funcionales UTMIX-CA-41, debido a la experiencia obtenida a través de trabajos previos de investigación.

3.1 Substratos

Para los depósitos de películas se empleó como substrato Vidrio Corning. Dado que comercialmente las piezas de Vidrio Corning tienen dimensiones $(7.5 \times 2.5) \text{ cm}^2$, con ayuda de un lápiz cortador de vidrio, se dividió cada una de las piezas en partes más pequeñas de dimensiones $(1.25 \times 1.5) \text{ cm}^2$.

Para evitar que cualquier contaminación en la superficie de los substratos, que pueda afectar la calidad de la película y/o los resultados de caracterización, se realizó un procedimiento de limpieza de los substratos con ayuda de una lavadora ultrasónica. En el diagrama de la figura 3.1 se encuentra resumido el procedimiento a seguir para el lavado de los substratos.

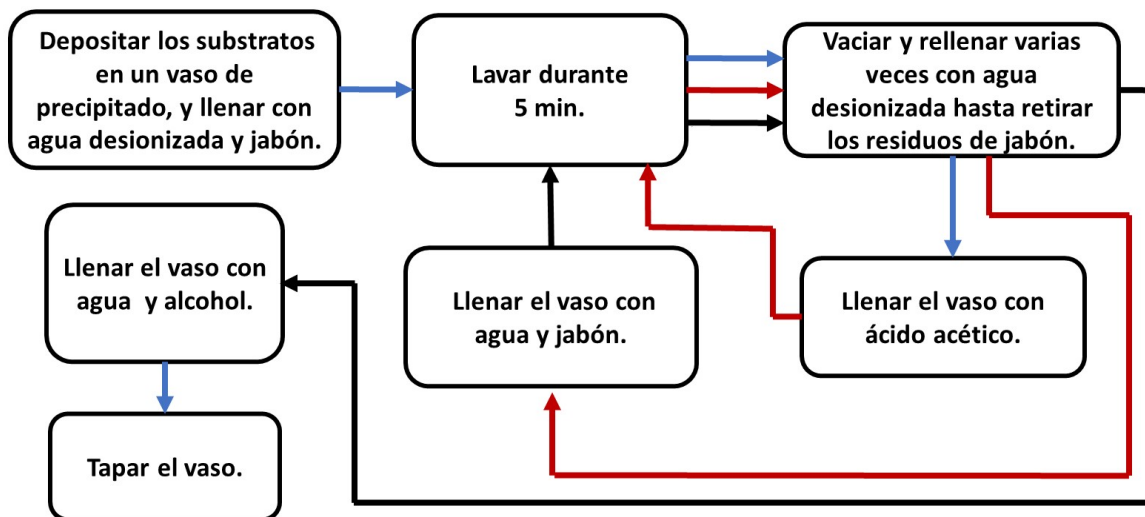


Figura 3.1 Procedimiento para la preparación de los sustratos.

Mientras que cada uno de los pasos del proceso se describe detalladamente en el siguiente enlistado:

1. Depositar los sustratos recortados en un vaso de precipitado, y llenar el vaso con agua desionizada y agregar jabón industrial.
2. Colocar el vaso de precipitado dentro de la lavadora ultrasónica, y poner a funcionar durante 5 min la lavadora.
3. Retirar el vaso de precipitado, vaciar el líquido contenido, y rellenar con agua desionizada para enjuagar los sustratos hasta retirar los residuos de jabón.
4. Verter en el vaso de precipitado ácido acético hasta cubrir todos los sustratos, y repetir los pasos 2 y 3.
5. Llenar el vaso de precipitado nuevamente con agua desionizada y jabón, y repetir los pasos 2 y 3.
6. Posteriormente llenar el vaso de precipitado con agua desionizada y alcohol metílico en una proporción 1:1.
7. Tapar el vaso de precipitado hasta el posterior uso de los sustratos.

3.2 Soluciones Precursoras

Una vez hecha la limpieza de los sustratos, se procede a preparar las soluciones precursoras que se utilizan para la obtención de las películas de HfO_2 y $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$.

3.2.1 Reactivos

Los materiales precursores que se utilizan para la preparación de las soluciones precursoras fueron, el tetracloruro de hafnio (HfCl_4) con una pureza del 98 % para la formación del óxido de hafnio (HfO_2), mientras que para las impurezas de aluminio trivalente (Al^{+3}), se utilizó como precursor el cloruro de aluminio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con una pureza del 99 %, ambos materiales son de la marca Sigma Aldrich. Como solvente, se utilizó agua desionizada ($18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$), dado que los cloruros se disuelven fácilmente en agua. En la tabla 3.1 se presenta resumidamente lo descrito anteriormente.

Tabla 3.1 Reactivos y solventes utilizados para la preparación de las soluciones precursoras.

Reactivo	Fórmula química	Pureza	Peso Molecular	Marca
Tetracloruro de Hafnio	HfCl_4	98 %	320.30 g/mol	Sigma Aldrich
Cloruro de Aluminio Hexahidratado	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99 %	241.43 g/mol	Sigma Aldrich
Agua desionizada	H_2O	18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$	18 g/mol	Grado Laboratorio

3.2.2 Concentraciones

Se prepararon varias soluciones, para todas ellas, la concentración de HfCl_4 fue de 0.05 molar (0.05 M). Las impurezas simplemente se agregaron disolviendo $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en las soluciones, las cantidades que se agregaron fueron: 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 3, 5, 7 at. % (por ciento atómico) en relación al contenido de HfCl_4 en la solución. En la tabla 3.2 se observan las cantidades utilizadas de cada precursor y los porcentajes que representan:

Tabla 3.2 Cantidades de los precursores utilizados para la preparación de las soluciones.

Concentración de HfCl_4	0.05 M		Cantidad de HfCl_4			3.2030 g		
Concentración de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [\times at. %]	0 %	0.1 %	0.25 %	0.5 %	1 %	3 %	5 %	7 %
Cantidad de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [mg]	0	2.4	6.0	12.0	24.1	72.4	120.7	169.0

3.2.3 Preparación

El procedimiento que se realiza para la preparación de las soluciones es el siguiente:

1. Se afora 200 ml de agua desionizada con una probeta graduada (figura 3.2(a)), y se vierten los 200 ml de agua desionizada en un matraz Erlenmeyer.
2. Con una balanza analítica (figura 3.2(b)), se miden las cantidades correspondientes de los reactivos para cada una de distintas soluciones (las cantidades se muestran en la tabla 3.2). Se agregan los reactivos dentro del matraz que contiene el agua desionizada.
3. Se introduce un agitador magnético (figura 3.2(c)) dentro del matraz, y el cual se coloca sobre una parrilla de agitación. Se agita la solución a 500 rpm durante 5 min para asegurar que el soluto se haya disuelto (figura 3.2(d))



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.2 Herramientas utilizadas durante la preparación de las soluciones precursoras. (a) Probeta, (b) Balanza analítica utilizada para medir la masa de los precursores, (c) Agitadores magnéticos (d) Matraz con la solución y el agitador magnético sobre la parrilla de agitación.

3.3 Sistema de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU)

En el capítulo anterior se describió la técnica de RPU, por lo que en este apartado se describirá el sistema utilizado en este trabajo. Para esto se puede observar en la figura 3.3 donde se muestra una fotografía del sistema RPU instalado en el Laboratorio de Física de la Universidad Tecnológica de la Mixteca y el cual se utiliza para el depósito de las películas de HfO_2 y $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x at. %).

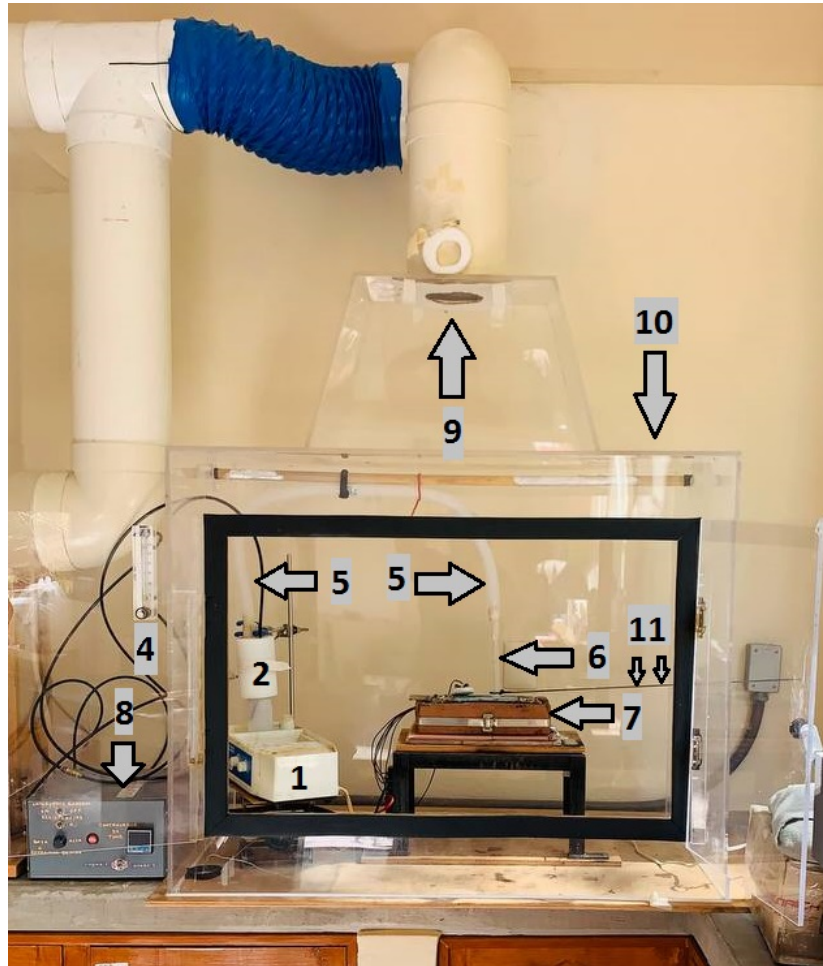


Figura 3.3 Estructura del sistema RPU utilizado.

En la figura 3.3 se enumeran los principales componentes que conforman el sistema RPU. A continuación, se proporciona una breve descripción de su funcionamiento en el sistema RPU.

1. **Nebulizador Ultrasónico:** Contiene el piezoeléctrico y es el encargado de generar el haz ultrasónico para la atomización. Se observa en la figura 3.4(a).

2. **Cámara de nebulización:** Dado que el nebulizador ultrasónico no posee una cámara como tal, se utiliza un recipiente de polietileno que se sella y se utiliza como cámara de nebulización. Esta cámara tiene una entrada y una salida (que se observan en la figura 3.4(b)), a la entrada

se coloca una manguera de plástico por la que circula el gas de arrastre (aire), y se tiene aerosol a la salida, que está conectada a la tubería y se coloca sobre el generador ultrasónico, como se observa en la figura 3.4(c).

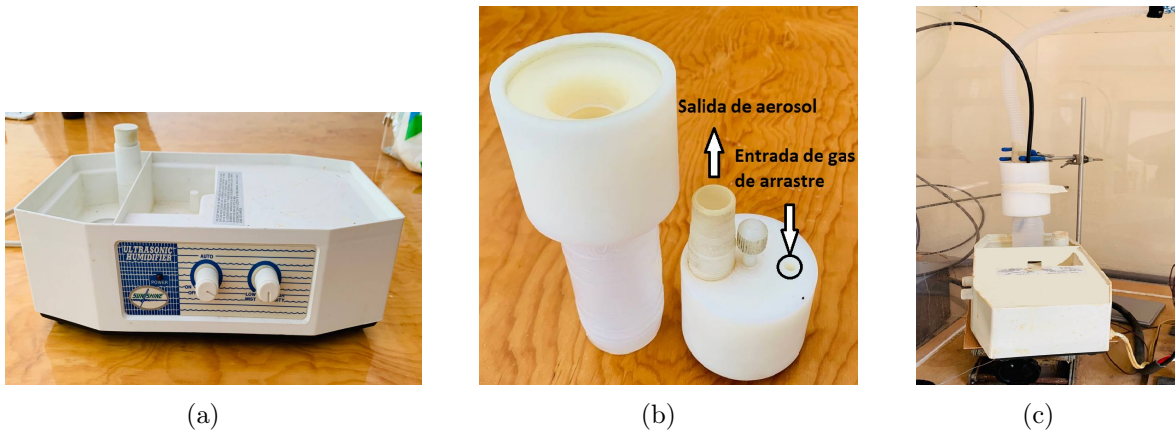


Figura 3.4 Componentes del sistema RPU y zona de atomización. (a) Nebulizador ultrasónico, (b) Envase utilizado como cámara de nebulización y (c) Zona de atomización del sistema RPU.

3. **Compresor de aire:** El compresor permite tener un flujo continuo de aire como gas de arrastre. Se utiliza un compresor que no funcione con pistón, para que opere libre de aceite y evitar así la contaminación, que podría producirse debido a que se arrojen gotas de aceite esporádicas junto con el aire. El compresor utilizado en este sistema se puede ver en la figura 3.5.

4. **Flujómetro:** Permite regular y medir el gasto de gas de arrastre.

5. **Tubería:** Consta de una manguera corrugada, por la que circula la solución precursora hasta la zona del calefactor.



Figura 3.5 Compresor de aire.

6. **Boquilla:** Esta boquilla de vidrio está conectada al final de la tubería, y tiene una salida en

forma de cono, que le permite una amplia área de depósito.



Figura 3.6 Boquilla de vidrio.

7. **Sistema Calefactor:** este calefactor ayuda a que el sustrato tenga la temperatura adecuada. Este sistema consiste en: a) ladrillo refractario, que en su interior contiene un b) contenedor de acero donde se han colocado c) tres resistencias eléctricas en el fondo, el contenedor contiene d) estaño. Dentro del estaño se coloca un e) termopar, que permite medir la temperatura del estaño. Un esquema del sistema calefactor y una fotografía del sistema calefactor se observan en la figura 3.7

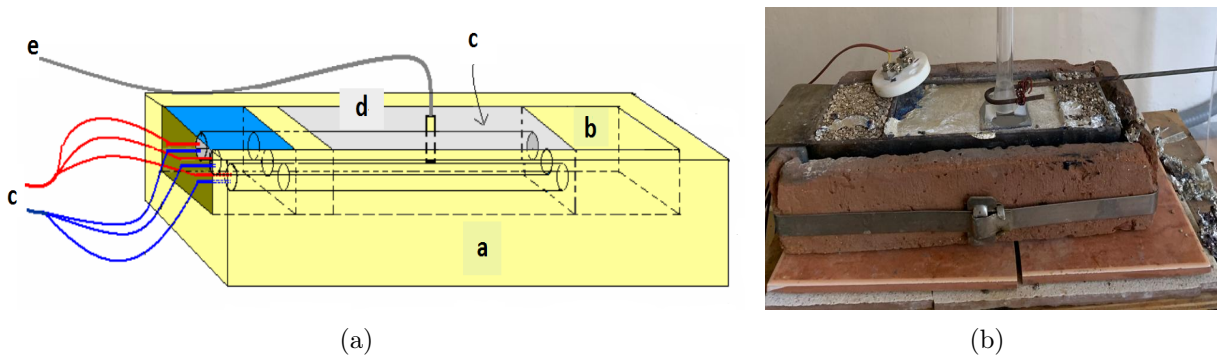


Figura 3.7 Sistema calefactor. (a) Esquema donde se observan los componentes internos y (b) Fotografía del mismo [53].

8. **Controlador de Temperatura:** Se le proporciona la temperatura de trabajo (mayor a 250°C), y este permite el paso controlado de corriente en las resistencias, calentándolas y por conducción, el estaño también se calienta, y dado que el estaño tiene un punto de fusión bajo ($=235^{\circ}\text{C}$), se vuelve líquido.

Una vez alcanzado este estado, se coloca un portasustrato de silicio sobre él, y se coloca el sustrato. El hecho de que el estaño se encuentra en estado líquido, propicia que la temperatura del portasustrato sea homogéneo y esto induce a que la temperatura superficial del sustrato sea lo más uniforme posible. El controlador de temperatura se observa en la figura 3.8(a).

9. **Sistema de extracción:** Este sistema sirve para extraer los gases residuales de las reacciones ocurridas durante el depósito de la película.

10. **Cámara de acrílico:** Para seguridad de los usuarios se usa cámara de acrílico.

11. **Varilla metálica:** Permite dirigir manualmente el flujo del aerosol sobre el sustrato, dado que el área que cubre el flujo es menor a la del sustrato. Se muestra en la figura 3.8(b).

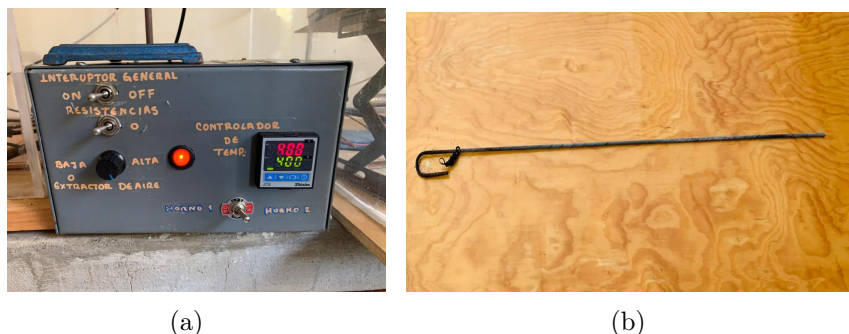


Figura 3.8 Componentes del sistema RPU. (a) Controlador de temperatura, (b) Varilla metálica para utilizada para dirigir mecánicamente el flujo aerosol.

3.4 Procedimiento experimental

En el diagrama de la figura 3.9 se describe el procedimiento experimental que se sigue para depositar las películas de HfO_2 y $\text{HfO}_2 : \text{Al}^{3+}$.

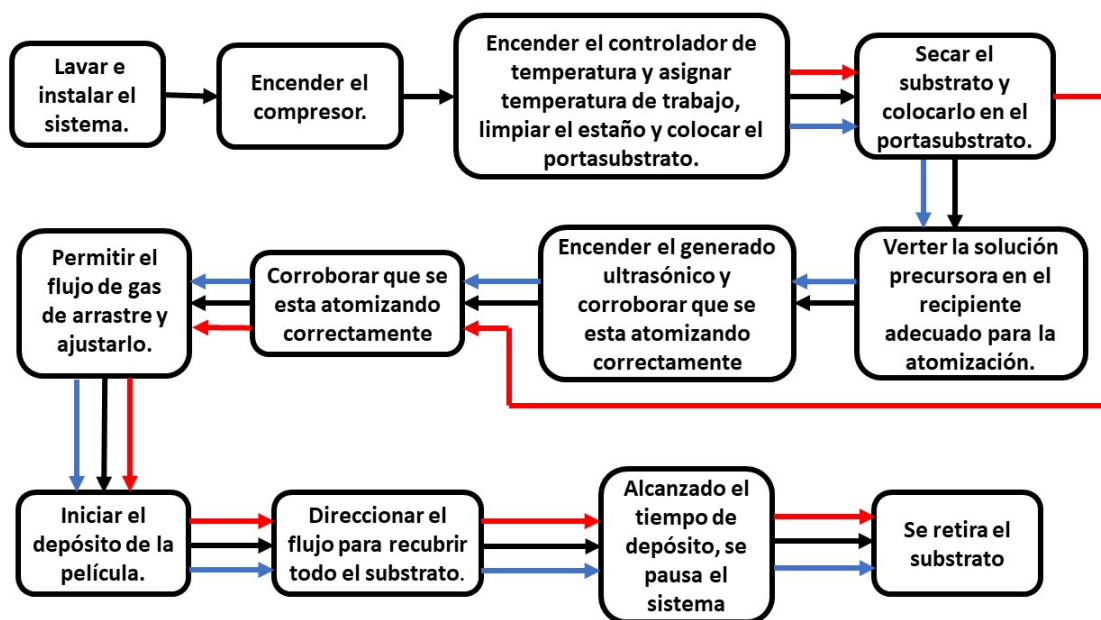


Figura 3.9 Procedimiento para realizar el depósito de las películas.

Mientras que cada uno de los pasos del proceso se describe detalladamente en el siguiente enlistado:

1. Se lava el recipiente de polietileno, la manguera corrugada, la boquilla de vidrio y el portasustrato, para evitar cualquier contaminación. Una vez secos, se instala cada componente en su posición correspondiente excepto por el portasustrato y el recipiente.

2. Se pone a funcionar el compresor.
3. Asimismo, se enciende el controlador de temperatura y se le asigna la temperatura de trabajo. Una vez alcanzada la temperatura de trabajo (400, 500 o 600°C), se limpia la capa de óxido que se forma en la superficie del estaño por el contacto con el ambiente y posteriormente se coloca el portasustrato sobre él.
4. En adición a esto, con unas pinzas se extrae un sustrato del vaso de precipitado donde se encontraban almacenados, y con una pistola de aire caliente se seca el sustrato y se coloca sobre el portasustrato.
5. Posteriormente, se vierten aproximadamente 30-40 ml de solución dentro del recipiente de polietileno, y se colocan las mangueras por donde entran el aire y en donde sale el aerosol del recipiente. Además, se sella con cinta adhesiva para evitar fugas.
6. El recipiente de la solución se coloca sobre el piezoeléctrico del generador ultrasónico, y se fija con ayuda de un soporte universal y unas pinzas. Una vez fijo el recipiente, se conecta la manguera de gas de arrastre y la manguera corrugada que funciona como tubería (esto se observa en la figura 3.4(c)).
7. Encendido el generador ultrasónico, se observa si está atomizando correctamente (observando si se presenta el géiser, y si la cantidad de neblina que se produce es continua, de no ser así se ajusta la posición del recipiente sobre el piezoeléctrico).
8. Se abre la válvula del flujómetro, y se ajusta a el gasto de aire en 10 L/min. Una vez abierta la válvula, se observa si está llegando aerosol a la boquilla (el flujo del aerosol tiene un color blanquecino).
9. Se coloca la boquilla sobre la superficie del sustrato, iniciando así el crecimiento de la película. Al mismo tiempo, se inicia el cronometraje del tiempo de depósito.
10. Se direcciona con la varilla metálica el flujo del aerosol para lograr cubrir toda la superficie del sustrato, y así favorecer un crecimiento homogéneo de la película sobre el sustrato.
11. Alcanzado el tiempo de depósito previsto para el depósito de la película, se suspende el flujo de gas de arrastre, y se apaga el generador ultrasónico.
12. Se retira el sustrato del portasustrato.

Si bien este es el procedimiento completo, no siempre es necesario hacer todos los pasos. En el diagrama de la figura 3.9, solo se encuentra los números de paso, respecto a la lista anterior. Al iniciar un día de trabajo, o al finalizar un conjunto de muestras, es decir, las películas de cada temperatura a cierta concentración de impurezas (un conjunto de muestras se representa por una

fila de la tabla 3.3), se deben seguir las flechas de color negro. Mientras que tras cada depósito solo es necesario hacer el seguimiento de las flechas rojas y tras cada dos depósitos, se deben seguir las flechas azules. En la tabla 3.3 se observan todas las películas realizadas:

Tabla 3.3 Muestras obtenidas mediante la técnica de RPU.

Temperatura	Porcentaje atómico de Al ³⁺ en las películas							
	0 %	0.1 %	0.25 %	0.5 %	1 %	3 %	5 %	7 %
400°C	0 %	0.1 %	0.25 %	0.5 %	1 %	3 %	5 %	7 %
500°C	0 %	0.1 %	0.25 %	0.5 %	1 %	3 %	5 %	7 %
600°C	0 %	0.1 %	0.25 %	0.5 %	1 %	3 %	5 %	7 %

Tras el término de un conjunto de muestras, con una lámpara UV que posee tres longitudes de onda de operación, 254, 302, 365 nm, se comprueba si bajo alguna de estas longitudes de onda las películas producen alguna luminiscencia.

En la tabla 3.4 se presentan algunos parámetros que se emplean para el depósito:

Tabla 3.4 Parámetros experimentales del depósito de las películas.

Parámetro Experimental	Valor
Temperaturas de depósito	400, 500 y 600°C
Frecuencia ultrasónica	0.8 MHz
Tiempo de depósito	10 min
Gas de arrastre	Aire
Gasto de gas de arrastre	10 L/min
Distancia boquilla-substrato	≈ 7mm

3.5 Caracterización

Obtenidas todas las muestras, se realizaron estudios de espectrofluorimetría, de coordenadas cromáticas, temperatura de color correlacionada (CCT), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS).

Fotoluminiscencia, Coordenadas Cromáticas, CCT

Los espectros de excitación y emisión fotoluminiscentes, se obtuvieron con un espectrofluorímetro FSL 980 de la marca Edinburgh Instruments, que se encuentra en el Departamento de Física del CINVESTAV-IPN, Unidad Zacatenco, CDMX. Mientras que para obtener las coordenadas cromáticas resultantes del espectro de emisión, se utiliza el software Origin, que se basa en las ecuaciones descritas en la sección 2.5.5. Por otra parte, la CCT se calculó a partir de las coordenadas cromáticas usando el software Excel, programando en él las ecuaciones descritas en la sección 2.5.5.1.

DRX

Con el fin de obtener información estructural de las películas depositadas, se realizaron estudios de difracción de rayos X, empleando un difractómetro D5000 de la marca Siemens que trabaja usando la longitud de onda del cobre Cu K α ($\lambda=1.5406$ nm), que se localiza en CICATA-IPN, Unidad Legaria, CDMX.

MEB-EDS

Las micrografías de las películas se obtuvieron mediante un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL modelo 6390LV, el cual tiene un modo de trabajo con bajo vacío, por lo que no es necesario realizar alguna preparación previa a las películas. Mientras que, como ya se ha mencionado anteriormente, para la obtención los espectros por dispersión de energía de rayos X, el sistema de EDS se debe acoplar a un SEM. En este caso, se utilizó el mismo SEM, al que se le acopló el equipo de EDS de la marca Inca X-Sight Oxford Instruments modelo 7582. Ambos equipos se ubican en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, CDMX.

Análisis de Resultados

4.1 Inspección visual

Después de haber realizado todo el conjunto de películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.) depositadas a 400, 500 y 600°C, se realizó una inspección visual, con una lámpara de luz UV que puede emitir en tres longitudes de onda: 254 nm, 302 nm, 365 nm. En la figura 4.1 se observan las películas bajo una longitud de onda de excitación de 365 nm. Se puede observar un apagamiento bastante notable después del 1%, asimismo se puede observar un recubrimiento muy pobre de varias películas con concentraciones entre 0% y 1%, lo cual fue producto de la poca experiencia en el manejo de la técnica.

A pesar del apagamiento general después de una concentración del 3%at., algunas de estas muestras presentan un comportamiento anormal de ser muy intensas, pero emiten en colores más amarillentos. Por las razones antes mencionadas se optó por volver a realizar los depósitos, únicamente de las películas con concentraciones entre el 0%at. y el 1%at., resultando en un mejor depósito que se puede apreciar en la figura 4.2, y fueron únicamente estas muestras las que se mandaron a caracterizar por la técnica de espectrofluorimetría. No obstante, algunas de las muestras con concentraciones de 3-7%at., se les realizaron caracterizaciones de DRX, MEB y EDS, las cuales se eligieron de manera que se pueda observar el comportamiento de las propiedades de las películas a bajas concentraciones (0.1 y 0.25%at.), concentraciones intermedias (3%at.) y altas concentraciones (7%at.) a distintas temperaturas (500 o 600°C).

Algo importante por mencionar, es que estas fotografías no representan el color real de las películas, pues la percepción se ve deformada debido a la configuración de la cámara, la cámara misma, la percepción del color de cada persona, la pantalla en la que se observan dichas fotografías, el tipo de impresora, la tinta, etc., es por eso que se requiere de una opinión imparcial, y por dicho motivo se realiza una caracterización del color mediante coordenadas cromáticas, que se discutirá en las secciones 4.5.2 y 4.5.3.

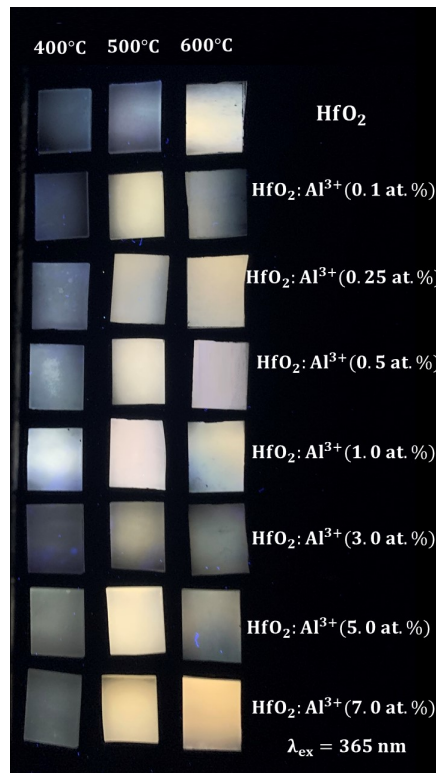


Figura 4.1 Fotografías de las películas de HfO₂:Al³⁺(x%at.) depositadas a 400, 500 y 600°C.

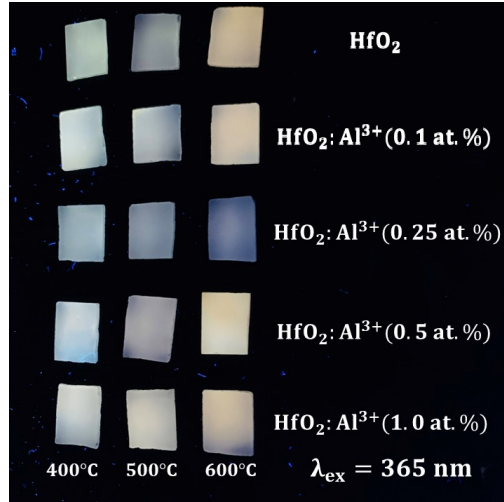


Figura 4.2 Fotografías de las películas de HfO₂:Al³⁺(x%at.) depositadas a 400, 500 y 600°C.

4.2 Difracción de rayos X (XRD)

Para determinar la estructura cristalina de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.), se realizó la caracterización de las películas intrínsecas (x=0 %at.) depositadas a 400, 500 y 600°C para observar el comportamiento de la matriz. Mientras para determinar cómo afecta la incorporación del ion Al^{3+} , se realizó la caracterización de las películas de $\text{HfO}_2 : \text{Al}^{3+}$ (x %at.) siguientes: x=0.1 %at. a 500°C, x=3 %at. a 500°C, x=0.25 %at. a 600°C, y x=7.0 %at. a 600°C.

En la figura 4.3, se presentan los difractogramas que se obtuvieron de las películas de HfO_2 (*Hafnia*) depositadas a 400, 500, 600°C y los picos de la referencia PDF 03-065-1142, que corresponde a la fase cristalina monoclinica de la hafnia policristalina. Se observa que la película depositada a 400°C, si bien se logran vislumbrar unos picos cristalográficos, se considera mayormente amorfa. Mientras que, a 500°C aumenta la cristalinidad del material. Además, de la película depositada a 600°C, el material se puede considerar completamente cristalino.

Los picos cristalográficos presentes en los difractogramas corresponden a los planos de la fase monoclinica de la hafnia, lo cual no difiere con lo reportado en trabajos anteriores donde se utilizó la misma técnica y temperaturas similares [1,20,22]. Una vez identificada la fase cristalina del material, posteriormente se indexaron los picos del difractograma de la película depositada a 600°C, con lo que se observó que las direcciones preferenciales de crecimiento del material corresponden a las direcciones (111) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ siendo esta última la que presenta el pico más intenso.

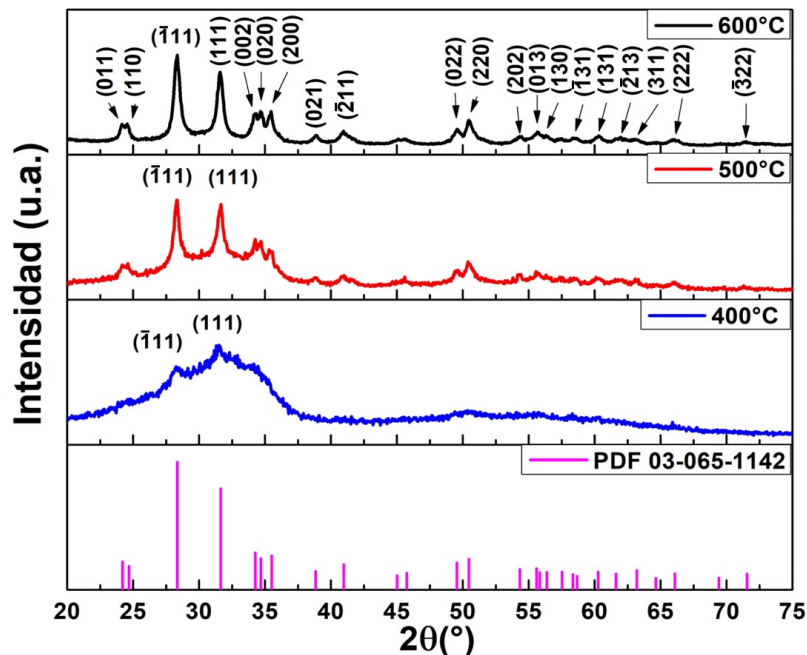


Figura 4.3 Difractogramas de las películas intrínsecas de HfO_2 depositadas a 400, 500 y 600°C.

En la figura 4.4, se presentan los difractogramas de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ ($x\%$ at.) ($x=0\%$ at., 0.1% at. y $x=3\%$ at.) depositadas a 500°C . De igual manera que las películas intrínsecas de hafnia, la fase cristalina de estas películas corresponde a la fase monoclinica de la hafnia policristalina. De dichos difractogramas se observa que al aumentar la concentración del ion Al^{3+} provoca que se vean desfavorecidas principalmente las direcciones de crecimiento correspondientes a los planos (011), (110), (002), (020) y (200).

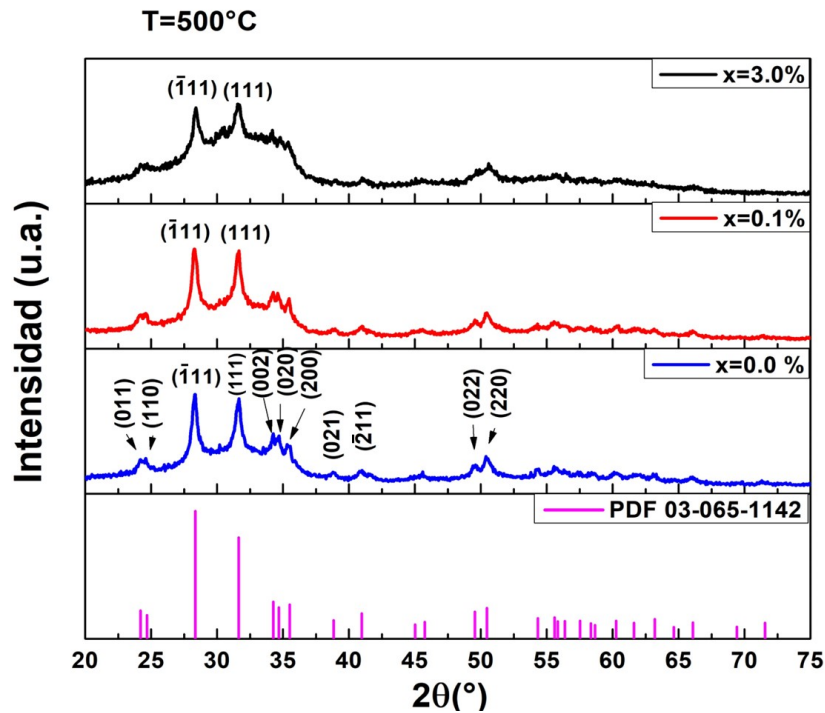


Figura 4.4 Difractogramas de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x at. %) depositadas a 500°C .

Por otra parte, en la figura 4.5 se observan los difractogramas de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ ($x\%$ at.) ($x=0\%$ at., 0.25% at. y $x=7\%$ at.) depositadas a 600°C . De la figura 4.5, difractograma correspondiente a una concentración de Al^{3+} igual a 0.25% at., de manera similar a los difractogramas presentados en la figura 4.4, un aumento en la concentración de la impureza provocó se vean desfavorecidas las direcciones de crecimiento correspondientes a los planos (002), (020), (200), (011) y (110).

Asimismo, el difractograma de la figura 4.5 muestra que bajo una concentración de iones de Al^{3+} de 7.0% at., se presentan dos fases cristalinas de la hafnia, la monoclinica y la cúbica. La referencia para la fase monoclinica es el PDF 03-065-1142, mientras que la de la fase cúbica es el PDF 01-078-5757. De este mismo difractograma, se logra vislumbrar que la fase cuya presencia es mayor, es la fase cúbica, y cuya dirección preferencial de crecimiento es la (111).

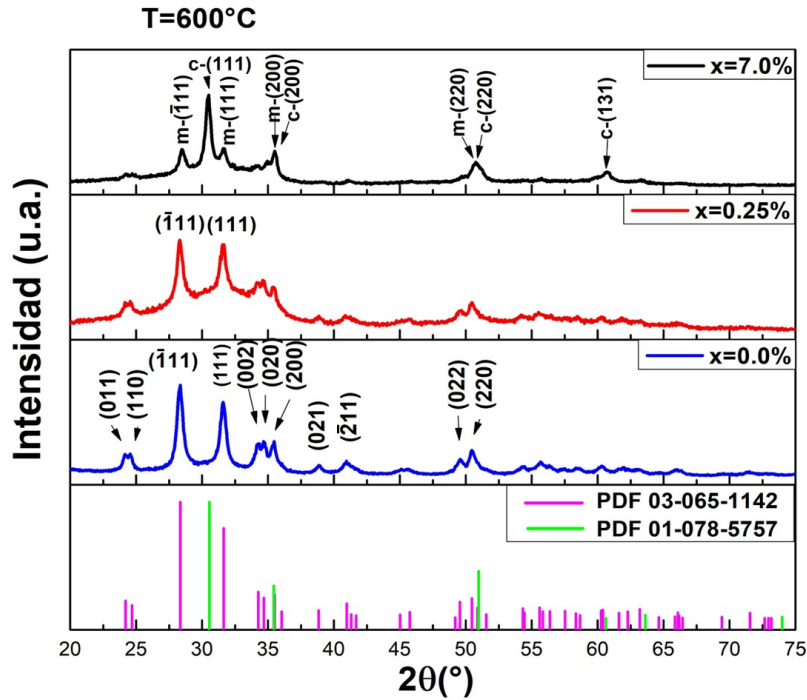


Figura 4.5 Difractogramas de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x at. %) depositadas a 600°C .

Por último, a partir de los picos principales de los difractogramas de las figuras 4.3-4.5 y mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 2.7) se calculó los tamaños de cristalito de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.), que se presentan en la tabla 4.1.

Como se indica en la tabla 4.1, se trata de cristalitos nanométricos en un intervalo de 26.0-31.1 nm. También, se observa que en promedio conforme aumenta la temperatura, aumenta el tamaño del cristalito, siendo de 28.6 nm para las películas depositadas a 500°C , mientras que, para las depositadas a 600°C , el promedio es 29.1 nm.

Tabla 4.1 Tamaños de cristalito de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.), obtenidos mediante la ecuación de Scherrer.

$C_{\text{Al}^{3+}}$ (%at.)	Temperatura de depósito ($^\circ\text{C}$)	θ ($^\circ$)	$\theta/2$ (rad)	θ_1 ($^\circ$)	θ_2 ($^\circ$)	FWHM β (rad)	Tamaño de cristalito (nm)
0	500	28.35	0.2474	28.00	28.57	0.0049	28.8
0	600	28.35	0.2474	28.02	28.65	0.0054	26.0
0.1	500	28.3	0.2469	28.02	28.63	0.0053	26.9
3.0	500	28.4	0.24783	28.18	28.72	0.0047	30.3
0.25	600	28.3	0.2469	28.06	28.6	0.0047	30.3
7.0	600	30.5	0.2661	30.2	30.73	0.0046	31.1

Los resultados mostrados en la figura 4.3 revelan un aumento de la cristalinidad del material conforme aumenta la temperatura de depósito. Una posible explicación a esto es que al incrementar la temperatura, se genera un incremento de la energía superficial térmica del sustrato provocando que exista un mejor ordenamiento atómico en la red cristalina. Esto conduce a una mejor adherencia de la película al sustrato promoviendo un mejor crecimiento de la misma [31].

De las figuras 4.4 y 4.5, se observa que la incorporación del aluminio, conforme aumenta la concentración provoca la desaparición de la mayoría de planos cristalográficos con excepción de los planos (111) y $(\bar{1}11)$.

Por otra parte, dada la aparición de la fase cúbica del óxido de hafnio al 7%at., se podría discernir que lo que propicia la aparición de dicha fase cúbica metaestable es tanto la alta temperatura (600°C) y la alta concentración de iones de aluminio Al^{3+} , puesto que en los otros difractogramas de las figuras 4.4 y 4.5 no se logra observar este comportamiento. Sin embargo, en la figura 4.2 se observa un aumento en la intensidad en ciertas películas a altas temperaturas (500°C y 600°C) y a altas concentraciones (5% y 7%at.), quizás esto se deba a que en estas películas también se pudo haber presentado una fase cristalina metaestable cúbica. No obstante, no es claro el comportamiento de la película depositada a 600°C a una concentración de 5% at.

La incorporación de los iones de aluminio Al^{3+} provocan un reacomodo atómico, pero quizás exista una concentración y temperaturas óptimas para provocar el cambio de fase. Ahora bien, para asegurar lo anteriormente descrito son necesarios más estudios. No obstante, eso se encuentra fuera de los límites de este trabajo de licenciatura, por lo que puede ser una sugerencia para trabajos futuros.

En adición, la aparición de la fase cúbica por la incorporación de impurezas se ha reportado por Vargas-García [54]. Mientras que Guzmán-Mendoza observó la coexistencia de las fases monoclinica y cúbica, en donde se utiliza al ion Mn^{2+} para la estabilización de la fase cúbica de la hafnia [55].

También, dado que no se logró observar cambios en la estructura cristalina de la hafnia debido a la incorporación de los iones de Al^{3+} , así como tampoco se observa en el caso de otros iones Eu^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{3+} , esto sugiere que dichos iones remplazan los cationes de Hf^{4+} [1, 19, 22, 54].

4.3 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X(EDS)

Para determinar la composición química de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.), se utilizó la técnica de EDS. La caracterización se realizó sobre las películas intrínsecas depositadas a 400°C, 500°C, y 600°C, así como de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.) siguientes: x=0.1 %at. depositada a 500°C, x=0.25 %at. depositada a 600°C, x=3.0 %at. depositada a 500°C, y x=7.0 %at. depositada a 600°C.

Los resultados obtenidos mediante EDS se resumen en la tabla 4.2, donde se muestran los porcentajes atómicos relativos de cada uno de los elementos encontrados en las películas (hafnio, oxígeno, cloro y aluminio).

De la tabla 4.2 se puede observar que únicamente las películas intrínsecas depositadas a 400°C contienen una mayor concentración de cloro, también es esta muestra la única que en la que se observa un exceso de átomos de oxígeno, esto se aprecia de la última columna de la tabla 4.2, donde se calcula la razón O/Hf, cuyo valor estequiométrico debiera ser igual a dos. Mientras que el resto de películas caracterizadas muestran una disminución en la cantidad de cloro incorporado, así como una razón O/Hf menor a dos, siendo las películas con un porcentaje de iones de aluminio Al^{3+} de 0.1 %, 0.25 % y 7 %at. las que presentan una razón con valor cercano a uno.

Tabla 4.2 Porcentajes atómicos de los elementos presentes en las películas, obtenidos mediante EDS.

$C_{\text{Al}^{3+}}$ (%at.)	Temperatura de depósito (°C)	Hafnio (%at.)	Oxígeno (%at.)	Cloro (%at.)	Aluminio (%at.)	Razón (O/Hf)
0	400	28.45	62.11	9.425	–	≈ 2.18
0	500	33.18	61.79	1.86	–	≈ 1.86
0	600	36.59	61.085	2.31	–	≈ 1.66
0.1	500	46.2061	51.5917	2.2020	–	≈ 1.12
0.25	600	44.6317	52.3338	3.0343	–	≈ 1.17
3.0	500	34.4608	65.5391	–	–	≈ 1.90
7.0	600	47.4949	49.5527	1.3775	1.5747	≈ 1.04

En la figura 4.6 se muestra el espectro de EDS de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (3.0 at. %) depositada a 500°C, se observan picos relacionados a elementos tales como cloro y aluminio. Sin embargo, por omisión técnica no se cuentan con los datos, y no fue posible volver a caracterizar esta muestra, debido a que al momento de la presentación de este trabajo, aún sigue bastante restringido el acceso a los laboratorios. A pesar de esto, se puede prescindir de ellos, debido a que el comportamiento general muestra una clara tendencia. En el caso del aluminio, las concentraciones son

muy bajas, por lo que sus picos son de reducida intensidad y la resolución del equipo no permite cuantificar y determinar la concentración de este elemento.

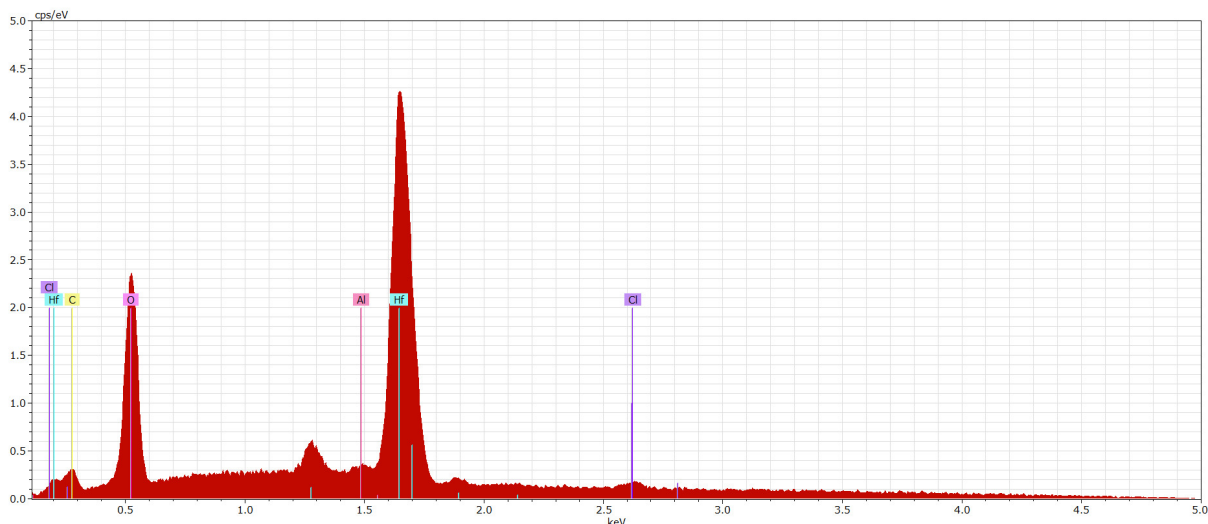


Figura 4.6 Espectro de dispersión de energía de rayos X de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (3.0 at. %) depositada a 500°C .

Ahora bien, la presencia de cloro en las muestras se explica debido a que los precursores que se utilizaron fueron cloruros (ver tabla 3.1). Mientras que la alta concentración de cloro a una temperatura de depósito (400°C), puede deberse a que la energía térmica superficial no es suficiente para disociar completamente los reactivos y lograr completamente la evaporación del solvente, así como de los gases residuales tales como Dicloro (Cl_2), entre otros, generados durante la reacción pirolítica. Por lo que es probable que un porcentaje de los precursores se encuentren en la superficie del sustrato sin reaccionar. Sin embargo, con el aumento de la temperatura esto cambia, provocando que la concentración de cloro disminuya [31].

Además, el exceso de oxígenos no es algo nuevo, pues se observó en trabajos anteriores, donde se usó la misma técnica de RPU, por lo que podría deberse a que existen varias fuentes de oxígeno: el solvente es agua desionizada (H_2O), y la cámara en donde ocurre la reacción pirolítica es a atmósfera abierta por lo que quizás los oxígenos de las películas pudieron enlazarse con algún otro átomo de oxígeno de alguna de estas fuentes [1, 19, 22].

Como se puede observar en la tabla 4.2, considerando que la resolución del equipo no permite la cuantificación de concentraciones muy bajas como en el caso del aluminio, a pesar de que en las soluciones precursoras se añadieron ciertas cantidades de impurezas, la cantidad que se incorpora a la película es reducida. A pesar de las bajas concentraciones, se observa en general, que, debido a la incorporación de los iones de aluminio, se reduce considerablemente la cantidad de oxígeno, esto en parte se debe a que al incorporarse los cationes de aluminio Al^{3+} , existe un desbalance

de cargas que el material busca restablecer, por lo que son los aniones los que se ven afectados, provocando vacancias de aniónicas. Ambas situaciones, un exceso de oxígeno, o vacancias, pueden provocar defectos en la red cristalina.

4.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Para determinar la morfología superficial de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.), se obtuvieron micrografías mediante MEB. La caracterización se realizó sobre las películas intrínsecas depositadas a $T=400^\circ\text{C}$, 500°C , y 600°C , así como de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.) siguientes: x=0.1 %at. & $T=500^\circ\text{C}$, x=0.25 %at. & $T=600^\circ\text{C}$, x=3.0 %at. & $T=500^\circ\text{C}$, y x=7.0 %at. & $T=600^\circ\text{C}$.

4.4.1 Películas Intrínsecas

En las figuras 4.7, 4.8 y 4.9 se observan micrografías de la superficie de las películas intrínsecas de hafnia depositadas a 400, 500 y 600°C respectivamente, con aumentos de (a)500X, (b)5000X y (c)10000X. Se puede observar de las figuras 4.7 (a), 4.8 (a) y 4.9 (a) que las películas son rugosas, y que sus superficies están totalmente recubiertas, mientras que de las figuras 4.7 (c), 4.8 (c) y 4.9 (c) se puede apreciar que están compuestas de partículas esféricas micrométricas.

De las figuras 4.7 (a) y 4.7 (b), que corresponden a la película depositada a 400°C , se puede observar que la superficie de película presenta una red de venas, y sin huecos (espacios del sustrato sin recubrir), de igual forma, se observa una buena adherencia al sustrato.

En el caso de la película depositada a 500°C , se puede observar de la figura 4.8 a) una superficie granulada con aglomeraciones en ciertos puntos y que la película posee una buena adherencia al sustrato al no haber huecos. Mientras que en la figura 4.8 b) se logra observar un acercamiento a una de estas aglomeraciones y donde también se distinguen partículas esféricas en la superficie.

Por otra parte, de la figura 4.9 (a), se observa que, a 600°C se observa una superficie más finamente granulada y con más aglomeraciones en comparación con la depositada a 500°C . En la figura 4.9 (b) se observan algunos pequeños espacios volumétricos, pero no de superficie pues no se logra observar el sustrato por lo que se puede asumir una buena adherencia al sustrato, a pesar de que esta temperatura de depósito tiende a ser necesaria a la formación de polvos, de acuerdo con el esquema D de la figura 2.3.

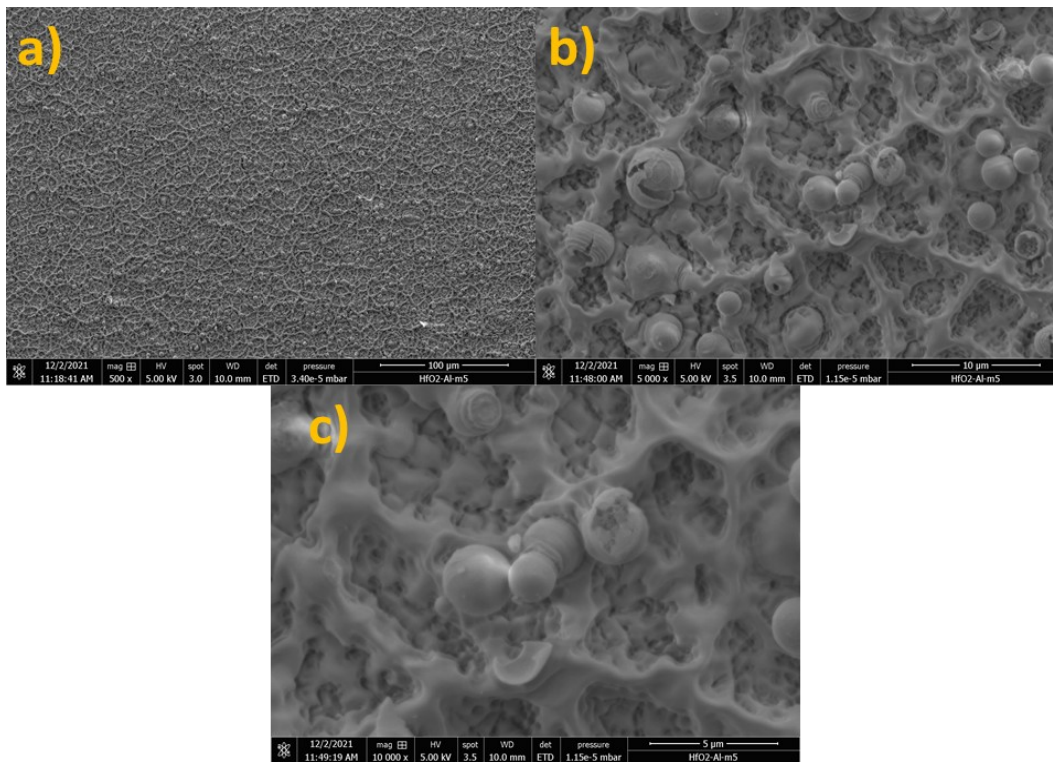


Figura 4.7 Micrografías de la película de HfO₂ depositada a 400°C con aumentos de a) 500X, b) 5000X y c) 10000X.

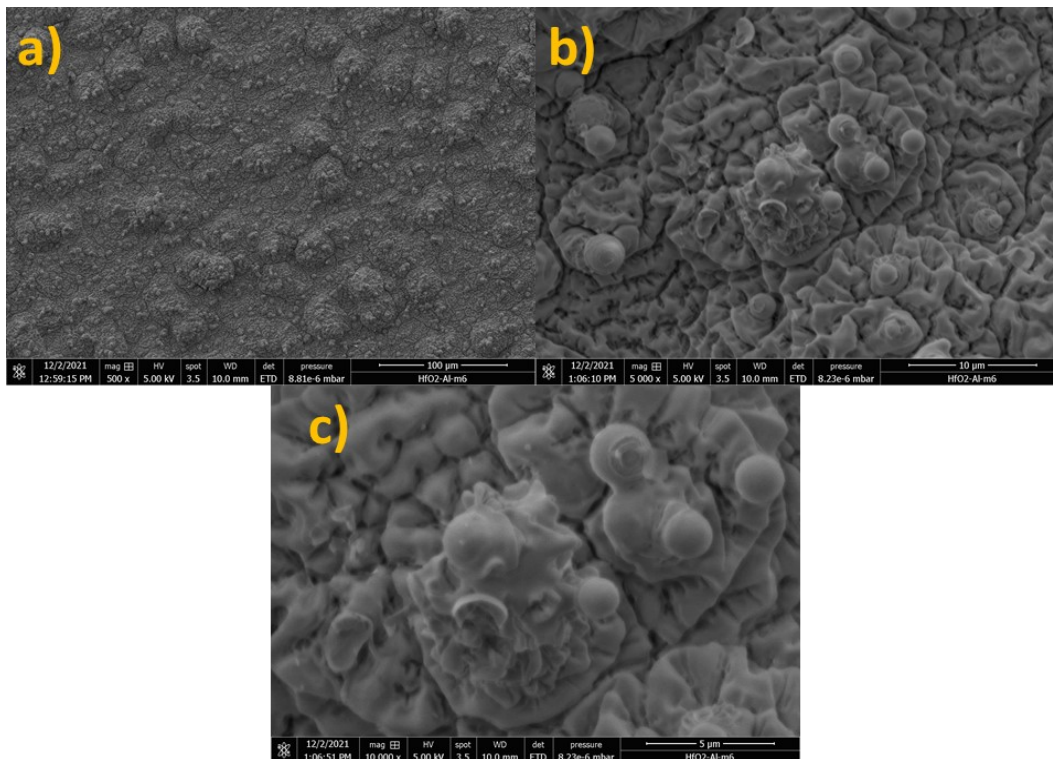


Figura 4.8 Micrografías de la película de HfO₂ depositada a 500°C con aumentos de (a) 500X, (b) 5000X y (c) 10000X.

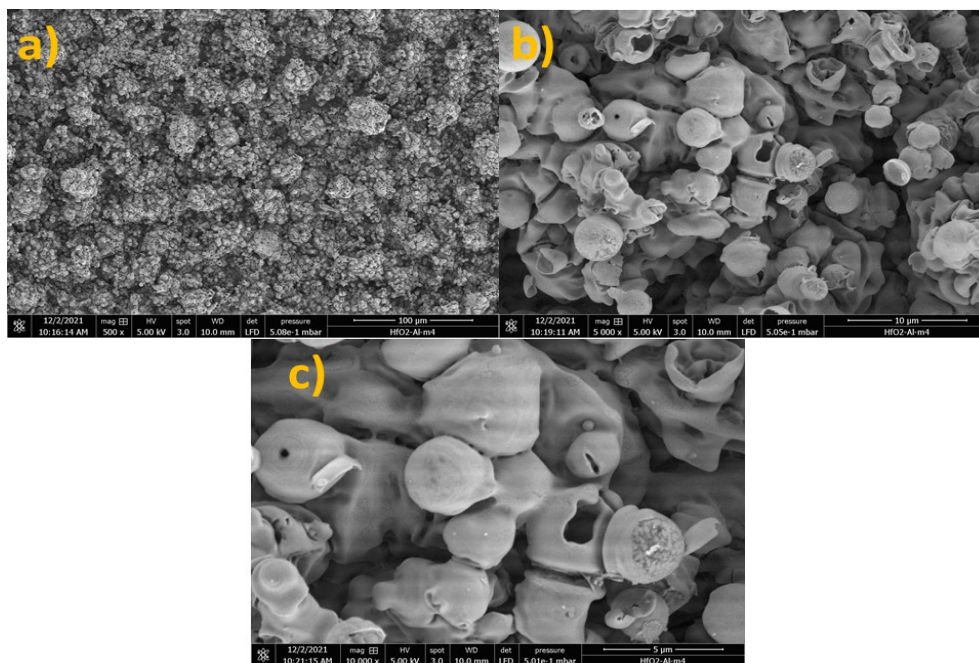


Figura 4.9 Micrografías de la película de HfO_2 depositada a 600°C con aumentos de (a) 500X, (b) 5000X y (c) 10000X.

4.4.2 Películas Impurificadas

En las figuras 4.10 y 4.11, se pueden observar las micrografías con aumentos de (a) 500X, (b) 5000X y (c) 10000X de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x at. %) con $x = 0.1$ y $x = 3.0$ respectivamente, ambas depositadas a 500°C .

De las figuras 4.10 (a) y 4.11 (a) se observa que las películas presentan una morfología bastante similar: compacta, granulada, y totalmente recubierta. Mientras que de las figuras 4.10 (c) y 4.11 (c) se pueden ver partículas esféricas micrométricas en la superficie de las películas. Ambas presentan una buena adherencia al sustrato. La diferencia más notable entre estas películas y la intrínseca, es la cantidad de puntos de aglomeraciones y el tamaño de las mismas en cada una de ellas (lo que se puede apreciar comparando las figuras 4.8 (a), 4.10 (a) y 4.11 (a)). Por otro lado, en las figuras 4.10 (b) y 4.11 (b), con un aumento de 5000X se pueden observar pequeñas grietas en las superficies, así como también se logran ver las partículas esféricas.

De la misma manera, las micrografías obtenidas de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x at. %) con $x = 0.25$ y $x = 7.0$, ambas depositadas a 600°C , se pueden observar en las figuras 4.12 y 4.13. Si comparamos las micrografías de las figuras 4.12 y 4.13 con la micrografía de la película intrínseca (figura 4.9) se logra ver que en los casos donde se impurificó, no se observan grandes aglomeraciones en la superficie. Así mismo, de las figuras 4.12 (a) 4.13 (a) se observa que en ambas películas existe una morfología rugosa y continua. Por otro lado, en las figuras 4.12 (c) y 4.13 (c) de igual manera

se observan partículas esféricas en la superficie de las películas.

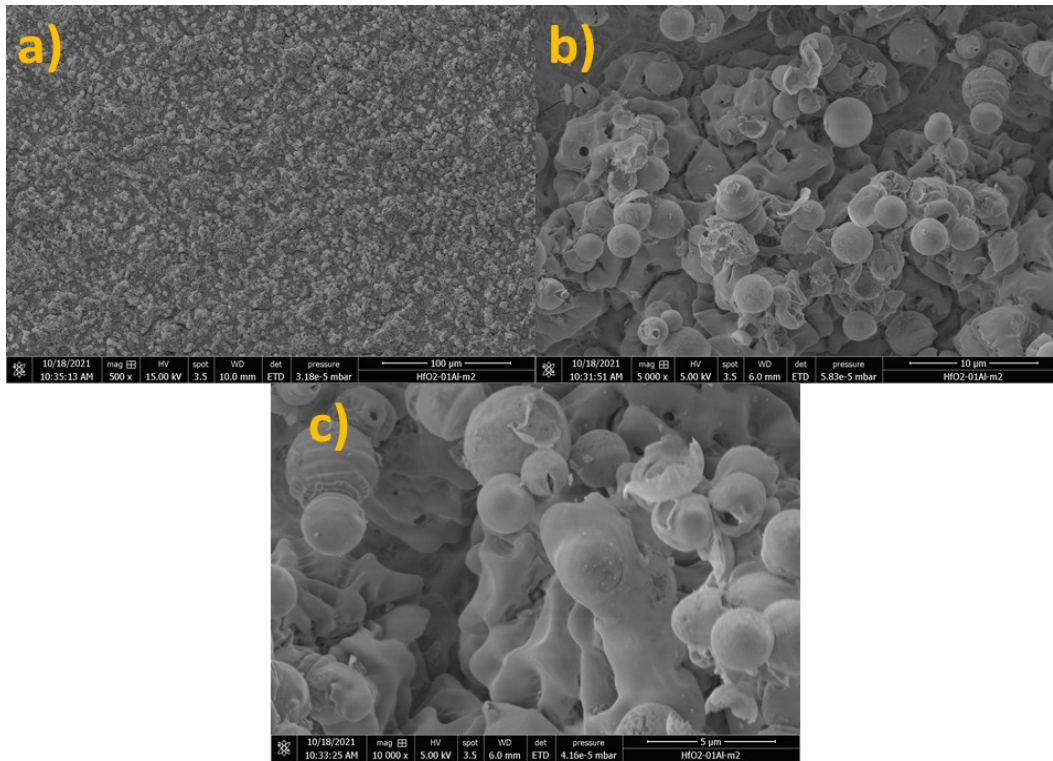


Figura 4.10 Micrografías de la película de $\text{HfO}_2 : \text{Al}^{3+}$ (0.1 at. %) depositada a 500°C con aumentos de (a) 500X, (b) 5000X y (c) 10000X.

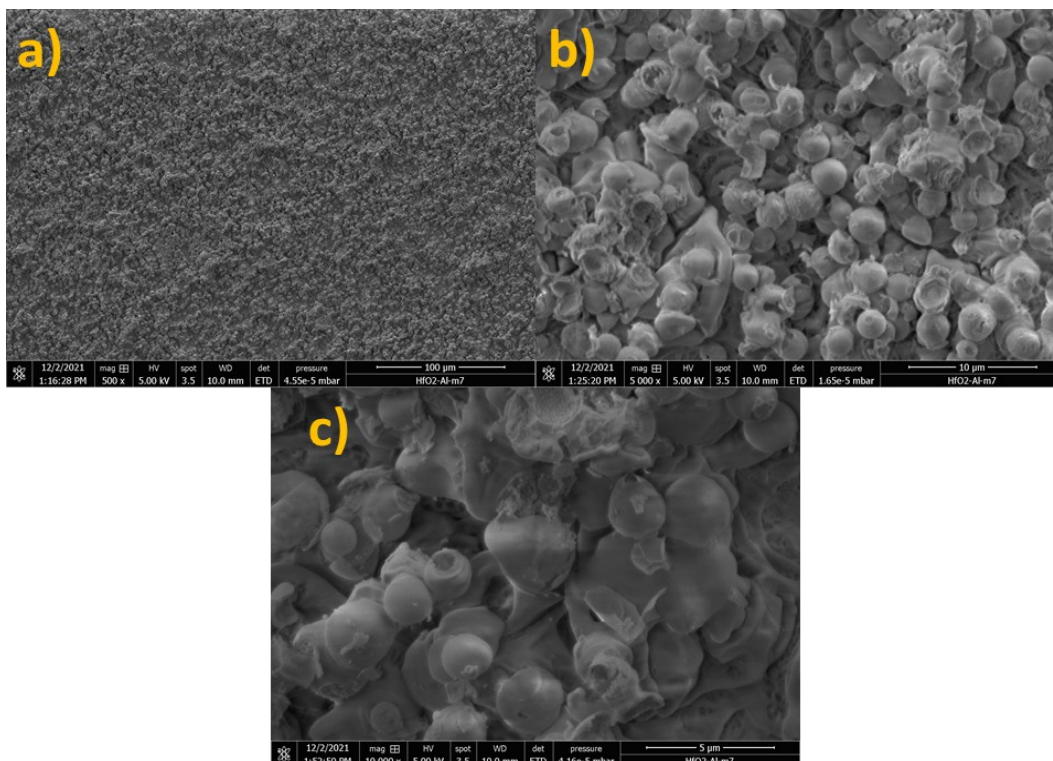


Figura 4.11 Micrografías de la película de $\text{HfO}_2 : \text{Al}^{3+}$ (3 at. %) depositada a 500°C con aumentos de (a) 500X, (b) 5000X y (c) 10000X.

En adición, en el caso de 0.25 %at., que corresponde a las figuras 4.12 (a) y 4.12 (b), en donde se observa una red de venas de longitud pequeña y compactas. Mientras que, en el caso de 7%at. (figura 4.13 (a)), se observa una superficie menos rugosa en comparación con los casos anteriores. Mientras que en la figura 4.13 (b) se observan algunos cúmulos de partículas más accidentados, lo más probable es que sea un efecto a la temperatura, el modo de depósito y el peso de estos mismos cúmulos.

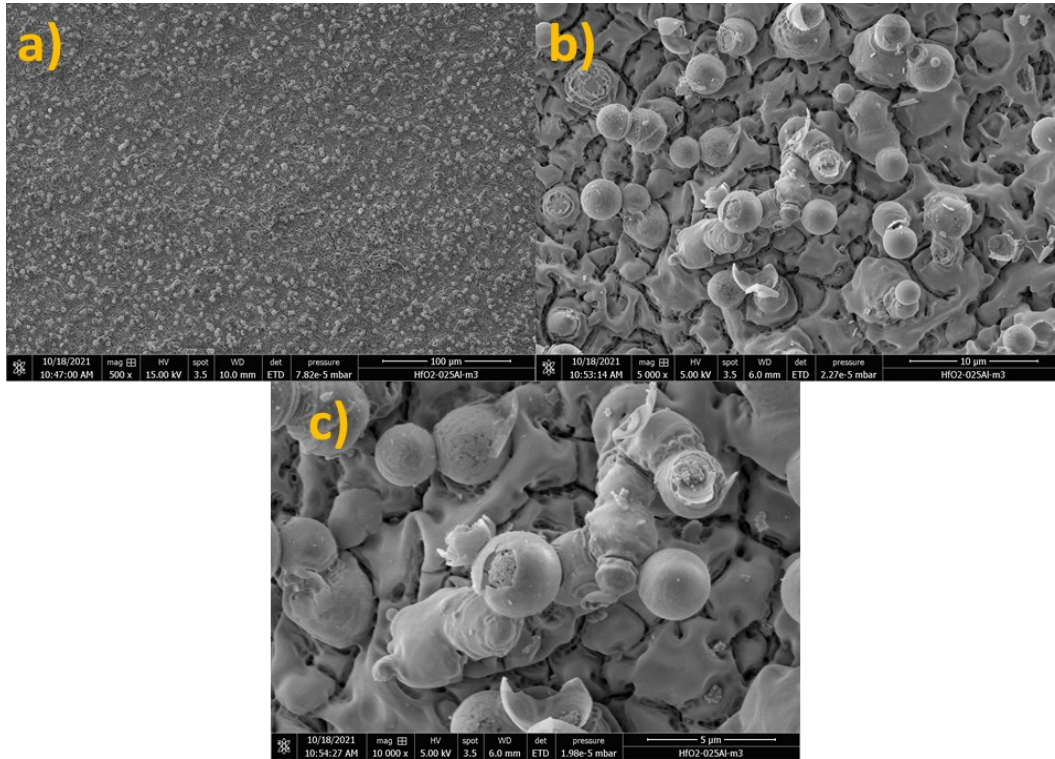


Figura 4.12 Micrografías de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.25 at. %) depositada a 600°C con aumentos de (a) 500X, (b) 5000X y (c) 10000X.

De las micrografías mostradas (figuras 4.7-4.13), se puede observar que la morfología depende de la temperatura y de la concentración de iones de aluminio. En general, se observa que aún a la misma temperatura, a distintas concentraciones de Al^{3+} , cambia la morfología.

No obstante, todos los casos presentan características similares como: una morfología compacta, totalmente recubierta, y con buena adherencia al sustrato, así como partículas esféricas micrométricas en la superficie de las películas, la mayoría de estas son huecas y con desprendimientos de casquetes, esto se debe a que durante su formación quedaron gases encerrados, que al llegar al sustrato se calentaron y al salir, reventaron la partícula. Asimismo, se observa que por efecto de la temperatura las partículas se llegan a soldar entre sí.

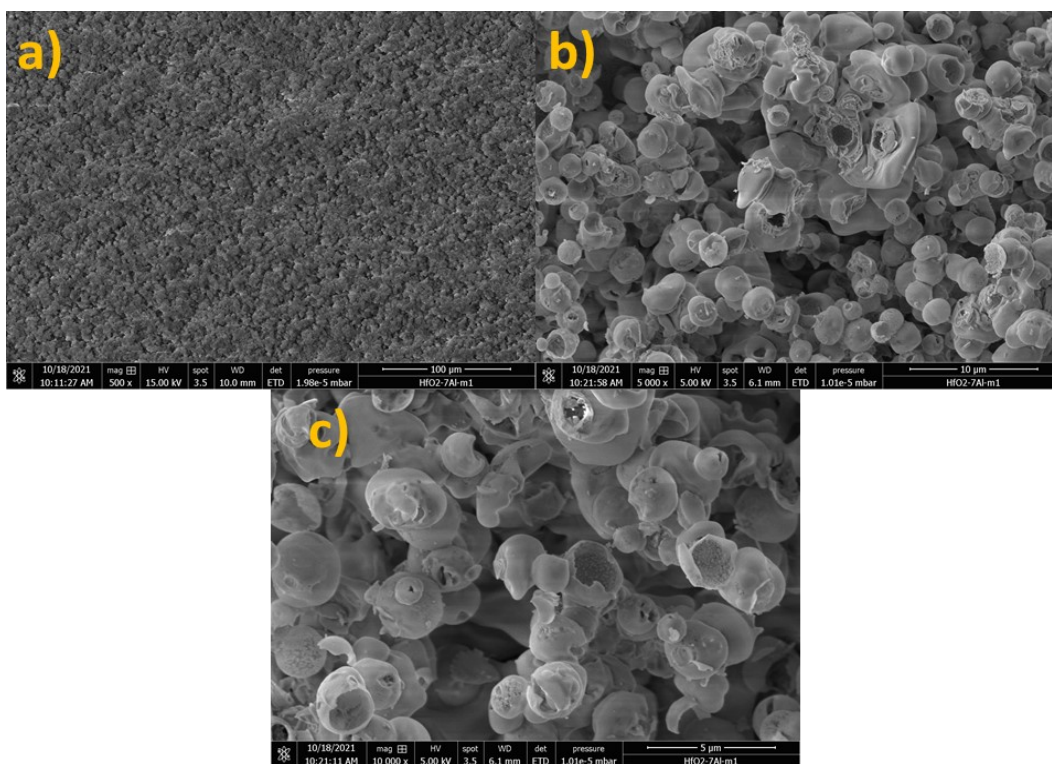


Figura 4.13 Micrografías de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (7 at. %) depositada a 600°C con aumentos de a) 500X, b) 5000X y c) 10000X.

En todos los casos se observan pequeñas fracturas por toda la superficie de la película, que pueden deberse a que el substrato, al estar a una alta temperatura y poseer un coeficiente de expansión térmica, se dilata, por lo que al ser retirado del porta-substrato y ser llevado a temperatura ambiente sufre un choque térmico y el substrato se contrae a sus dimensiones originales, causando fracturas en la película que se encuentra unida a su superficie. Por último, la morfología es consistente con lo que se ha publicado, en donde se utiliza la misma técnica RPU a temperaturas similares [1, 19, 22, 56].

4.5 Fotoluminiscencia (PL)

4.5.1 Espectros de excitación

Un espectro de excitación brinda información de cuáles son las longitudes de onda de excitación (λ_{ex}) que favorecen transiciones electrónicas que inducen al proceso de fotoluminiscencia, dichas longitudes de onda tienen una energía asociada, la cual puede proporcionar datos del tipo de transiciones que se llevan a cabo dentro del material.

Para determinar cuáles son las longitudes de onda de excitación que son óptimas para excitar las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.), se grabaron los espectros de excitación mediante un espectrofluorímetro. Se midió un espectro de excitación fijando el monocromador de emisión a una longitud

de onda de 445 nm, que es un valor muy cercano al máximo del pico usual de la hafnia de 460 nm (2.7 eV). En base a los picos que se registraron en el espectro de excitación, se determinó que las longitudes de onda óptimas corresponden a 270 nm y 370 nm.

En la figura 4.14 se muestran los espectros de excitación de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.), en dicha figura se enlistan las características de las películas a las que corresponden dichos espectros, así como la longitud de onda de emisión (λ_{em}) bajo el que se midieron los espectros de excitación respectivamente, de esta lista se puede notar que algunos de estos espectros se midieron fijando el monocromador de emisión a una longitud de onda diferente a los 455 nm, esto se hizo con el fin de examinar un posible un cambio significativo en el espectro de excitación, lo cual no ocurrió.

Se puede advertir en la figura 4.14, que la forma espectral de los espectros de excitación es bastante similar. En todos los casos existen dos picos, la posición del máximo de los picos es distinta para cada uno, no obstante, su posición se puede delimitar en pequeños intervalos, estando el primer pico en el intervalo 268-275 nm, mientras que el segundo se encuentra en el intervalo 365-372 nm, razón por la cual no se modificó el uso de 270 nm y 370 nm como longitud de onda de excitación.

También, de la figura 4.14 se puede notar una variación en la intensidad relativa de ambos picos, se observa un perfil más definido en el caso de las películas depositadas a 400°C, por lo que posiblemente la amplitud de los picos esté relacionado más con la temperatura de depósito que con la incorporación de iones de Al^{3+} .

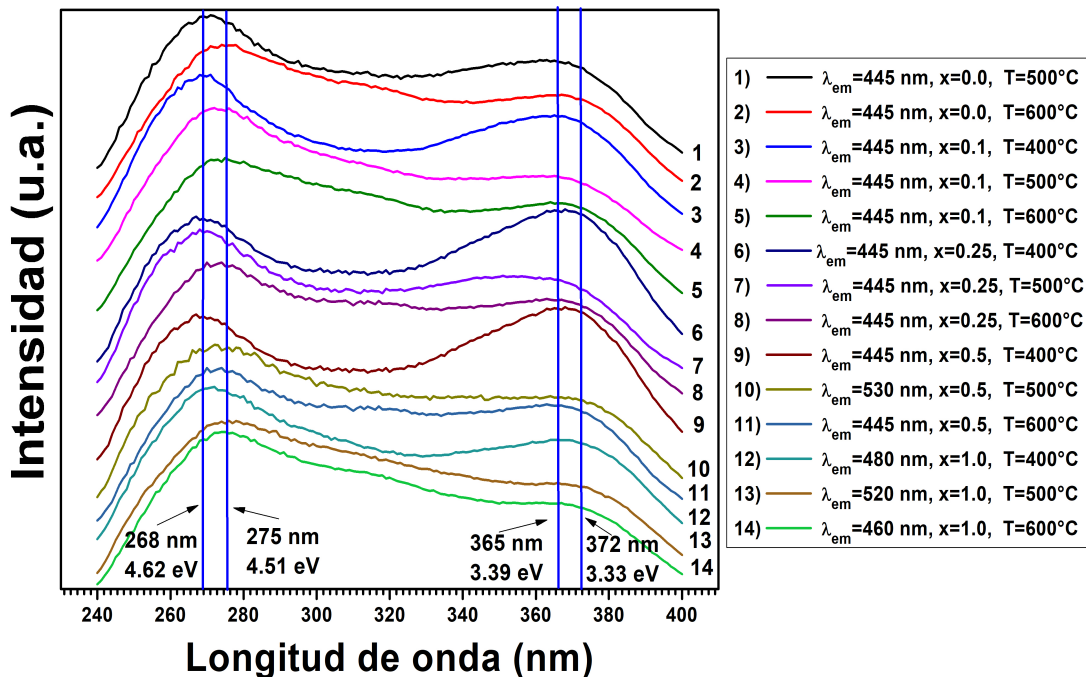


Figura 4.14 Espectros de excitación obtenidos de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.).

A simple vista, solamente se aprecian dos picos en los espectros de excitación de la figura 4.14, sin embargo, al deconvolucionar uno de los espectros de excitación de la figura 4.14 (el etiquetado con 4), que corresponde al espectro de excitación obtenido de la película de HfO_2 , depositada a 600°C , resulta en la figura 4.15. Al observar la figura 4.15 se logra advertir que al espectro lo conforman no dos, sino tres bandas. La primera banda se localiza en 267 nm (4.62 eV), la segunda en 310 nm (4.0 eV) y la tercera en 371 nm (3.34 eV). Con esta información es claro que la decisión de excitar las películas con 270 nm (4.6 eV) y 370 nm (3.35 eV) es acertada, a pesar de no haber tenido en cuenta la banda centrada en 310 nm (4 eV).

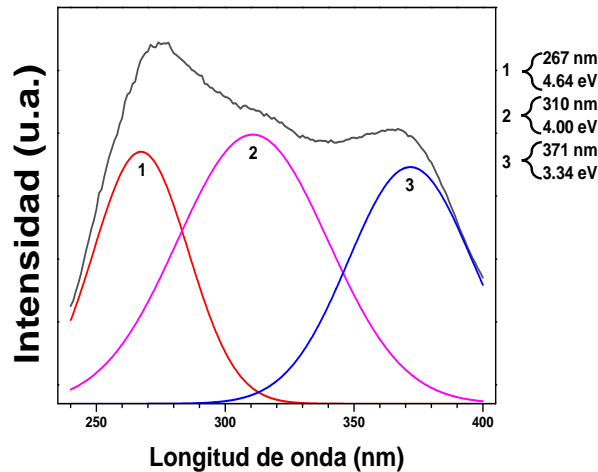


Figura 4.15 Espectro de excitación de la película de HfO_2 depositada a 600°C .

En este contexto, el proceso de deconvolución consiste en un ajuste de la curva envolvente en bandas de tipo gaussiano, lo que se hace a partir de modelos estadísticos con la distribución gaussiana, donde se tienen en cuenta varios factores como la posición del pico máximo, el FWHM, entre otros. En este caso, el software solo pide al usuario estimar el número de picos y su posición. Algo que cabe mencionar, es que esto solo es una aproximación, pues como se verá en los posteriores espectros de emisión de la sección 4.5.2, elegir el número correcto de picos es algo complicado con algunos perfiles, en donde estos parámetros no son fáciles de vislumbrar.

Algo de considerar, es que el valor del ancho de banda prohibida puede diferir de acuerdo al método de depósito, a la fase cristalina del material, así como de las condiciones mismas del depósito, por lo que puede estar en un rango de 4.2 a 6.8 eV [57].

En este caso no se realizaron estudios para determinar su valor, y no se encontró bibliografía donde se haya determinado el ancho de banda prohibida de películas de hafnia sintetizadas por la técnica de RPU para poder utilizar el valor como referencia. Sin embargo, dado que 4.6 eV se encuentra por arriba del mínimo ancho de banda prohibida de 4.2 eV, quizás esta banda de 4.6

eV esté relacionada con transiciones banda-banda o a excitones. Sin embargo, son necesarios más estudios para esclarecer el origen de esta banda.

Por otro lado, la banda situada en 3.34 eV (371 nm), probablemente esté relacionada con estados de defectos intrínsecos o estados de vacancias, ubicados cercanos al centro de la banda prohibida, de donde son excitados a la banda de conducción. Estos defectos según estudios teóricos, se deben a estados de vacancia de oxígeno ocupados V^+ o V^0 .

El estado de vacancia V^0 consiste en una vacancia neutral, estas se forman extrayendo un átomo neutro de oxígeno de su sitio y dejando dos electrones en el sitio de la vacante, mientras que V^+ corresponde a un solo electrón en el sitio de la vacancia (nótese que estas descripciones empatan con la definición de centros F y F^-) [58–60].

4.5.2 Espectros de emisión

Los espectros de emisión se obtuvieron bajo dos longitudes de onda de excitación, 270 nm y 370 nm. A continuación se presentan los espectros de emisión y sus correspondientes colores en el espacio de color CIE 1931, resultantes de la caracterización de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.).

4.5.2.1 Películas Intrínsecas

4.5.2.1.1 Depósito a 400°C

En la figura 4.16(a) se muestra el espectro de emisión de la película intrínseca de hafnia depositada a 400°C, únicamente en este caso solo se midió la emisión bajo una sola longitud de onda, que corresponde a 370 nm. Asimismo, en la misma figura 4.16(a) se puede ver unas curvas con líneas punteadas, estas líneas son una deconvolución en múltiples picos que se realizó mediante el software Origin.

Con esta deconvolución, se puede observar que el espectro de la figura 4.16(a) posee dos bandas, las cuales están enumeradas con 1 y 2, y al costado derecho de la figura se enlista cual es el pico máximo en el que están centradas dichas bandas, y a que energía corresponden esos picos máximos. En este caso, la banda etiquetada con 1 está centrada en 436 nm, mientras que la etiquetada con 2, es una banda muy amplia, que se ubica en 512 nm.

Además, en la figura 4.16(b) se muestra el color resultante del espectro de emisión de la figura 4.16(a) en el espacio de color CIE 1931. Como se puede observar, su color corresponde a un blanco azulado.

Cabe mencionar que en las siguientes figuras se sigue un código de colores. Donde los espectros de emisión bajo una excitación de 270 nm, así como las bandas en que se deconvolucionaron, los números que las señalan, así como la lista que indica el máximo de las bandas, son de color negro, mientras que para todos estos aspectos mencionados en color azul corresponden al de una excitación de 370 nm.

4.5.2.1.2 Depósito a 500°C

Por otro lado, en la figura 4.17(a) se muestran los espectros de emisión correspondientes a las longitudes de onda de excitación de 270 nm y 370 nm, que se obtuvieron de la película intrínseca de hafnia depositada a 500°C.

El espectro de emisión bajo una excitación de 270 nm posee tres bandas, la primera y menos intensa se encuentra centrada en 441 nm, mientras que la segunda, es una banda amplia centrada en 482 nm, la tercer banda, la más intensa y más amplia se sitúa en 554 nm.

Asimismo, para la emisión resultante bajo una longitud de onda de excitación de 370 nm, se observan dos bandas, la primera es poco intensa y se encuentra centrada en 441 nm. La segunda banda es una banda muy amplia centrada en 522 nm.

En la figura 4.17(b) se observa que ambas emisiones resultan en un color blanco azulado, teniendo un corrimiento más hacia el azul la emisión bajo una $\lambda_{ex}=270$ nm.

4.5.2.1.3 Depósito a 600°C

En la figura 4.18(a) se muestran los espectros de emisión de la película intrínseca de hafnia depositada a 600°C a longitudes de excitación de 270 nm y 370 nm. El espectro bajo $\lambda_{ex}=270$ nm, está conformado por cinco bandas, la primera de ellas en 433 nm, la segunda se localiza en 455 nm, la tercera y más intensa se encuentra en 594 nm, la cuarta se ubica en 649 nm, y la última se halla en 649 nm.

Mientras que para el espectro bajo $\lambda_{ex}=370$ nm, lo conforman únicamente tres bandas, la primera de ellas ubicada en 438 nm, la segunda se encuentra en 500 nm, y la última se localiza en 606 nm.

Los colores resultantes de ambas emisiones se muestran en la figura 4.18(b), es de un color cuasi-blanco para el caso de 270 nm, mientras que para el caso de 370 nm se observa un corrimiento hacia el color rojo, resultando en color blanco amarillento.

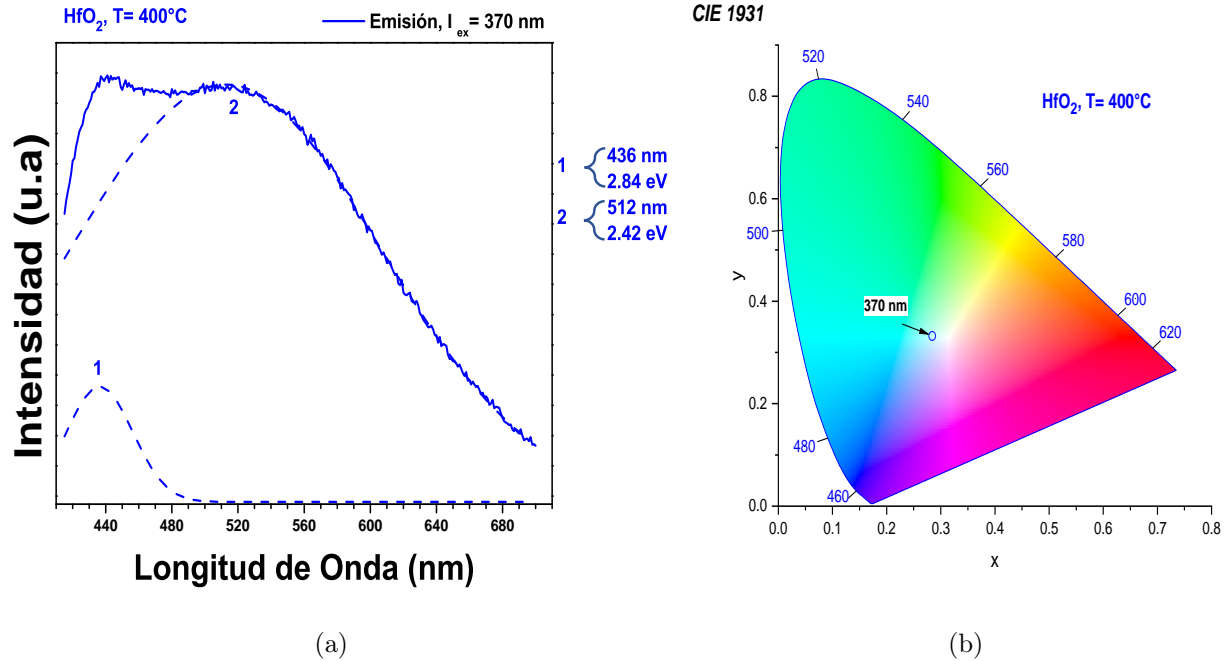


Figura 4.16 Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película intrínseca de HfO₂, depositada a 400°C. (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.

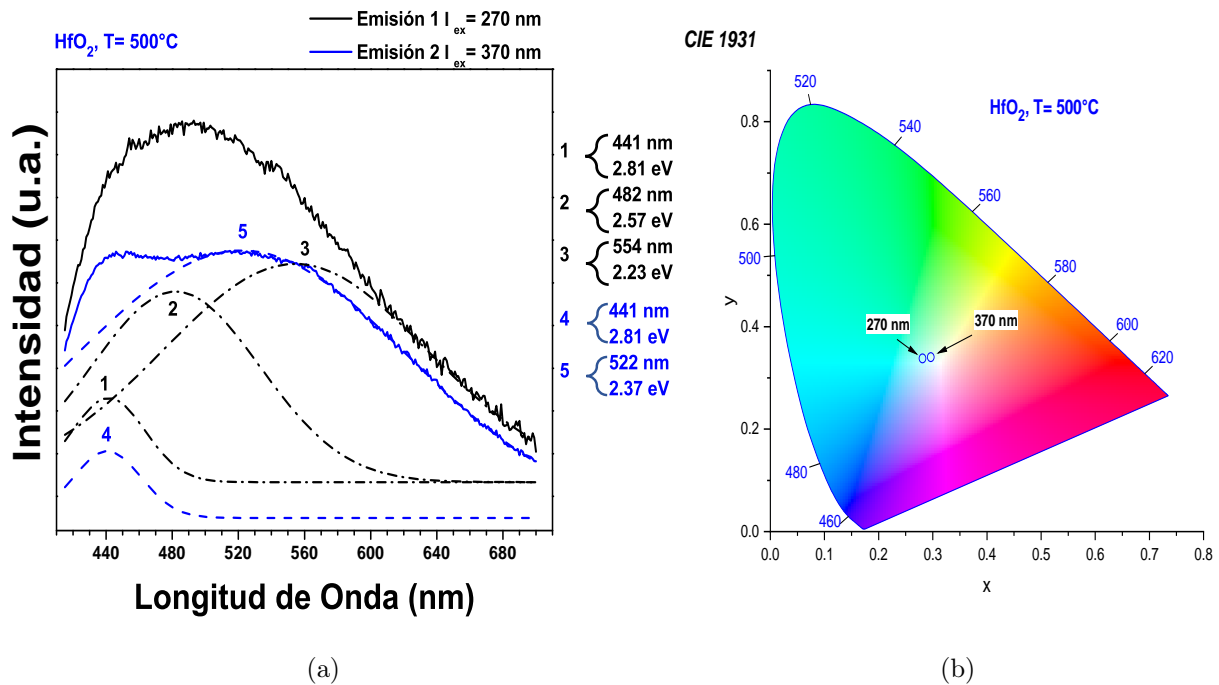


Figura 4.17 Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película intrínseca de HfO₂, depositada a 500°C. (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.

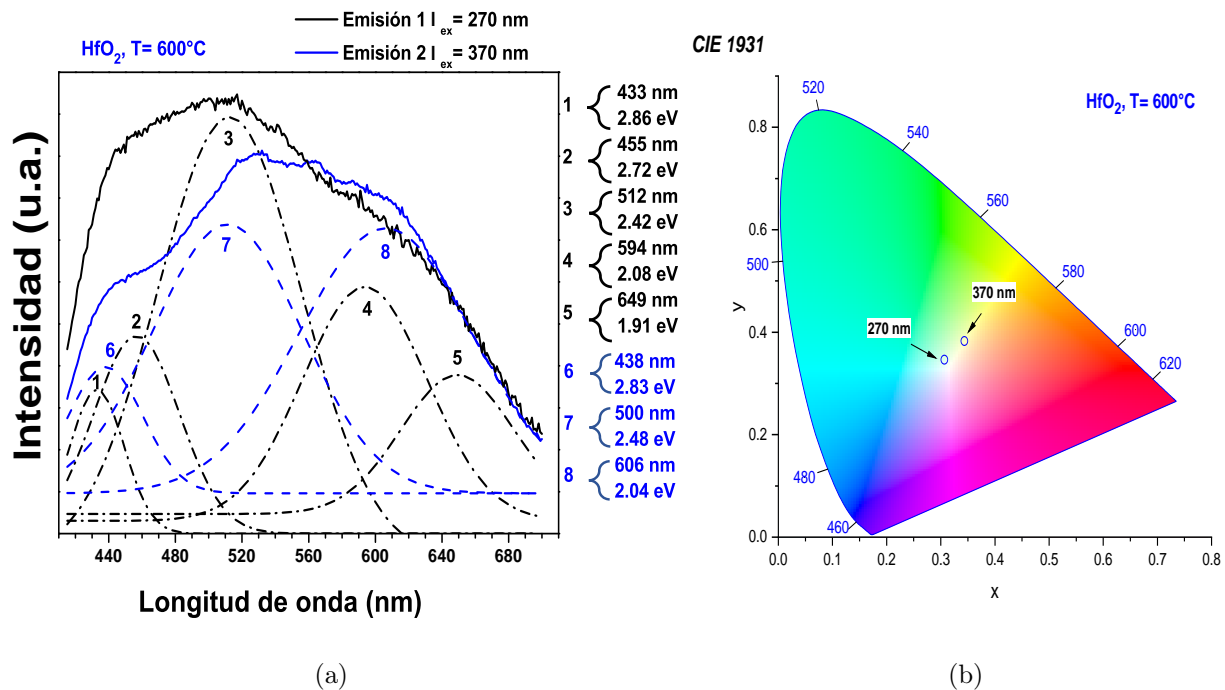


Figura 4.18 Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película intrínseca de HfO_2 , depositada a 600°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.

4.5.2.2 Películas impurificadas (0.1 %at. de Al^{3+})

4.5.2.2.1 Depósito a 400°C

Los espectros de emisión de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.1 %at.) depositada a 400°C se muestran en la figura 4.19(a), en donde figura se observa que bajo una $\lambda_{ex} = 270\text{ nm}$ el espectro de emisión lo constituyen tres bandas amplias, la primera de ellas situada 439 nm , mientras que la segunda se ubica en 471 nm , y la más intensa se encuentra en 526 nm .

Por otro lado, el espectro de emisión bajo una $\lambda_{ex} = 370\text{ nm}$, está conformado por tan solo dos bandas, la primera se halla en 441 nm , mientras que la segunda está ubicada en 499 nm .

Además, los colores resultantes de ambas emisiones son similares, son de un color blanco azulado, como se puede apreciar en la figura 4.19(b).

4.5.2.2.2 Depósito a 500°C

Por otro lado, los espectros de emisión de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.1 %at.) depositadas a 500°C se presentan en la figura 4.20(a). El espectro bajo $\lambda_{ex} = 270\text{ nm}$, lo conforman tres bandas amplias, la primera se sitúa en 442 nm , la segunda se ubica en 481 nm , y la tercera se encuentra en 552 nm . Mientras que el espectro bajo una longitud de onda de excitación $\lambda = 370\text{ nm}$, lo integran

dos bandas, la primera se localiza en 446 nm y la segunda en 515 nm.

De estas emisiones, se encuentra que sus colores resultantes, son un blanco azulado para ambos casos difiriendo en la tonalidad de azul y la intensidad del color, como se puede ver en la figura 4.20(b).

4.5.2.2.3 Depósito a 600°C

En la figura 4.21(a) se exponen los espectros de emisión de la película de $\text{HfO}_2\text{Al}^{3+}$ (0.1 %at.), depositada a 600°C. El espectro de emisión bajo una longitud de excitación $\lambda_{ex}=270$ nm, lo conforman cinco bandas amplias, la primera se ubica en 433 nm, la segunda en 463 nm, la tercera en 510 nm, la cuarta en 579 nm, y la quinta está en 632 nm.

Además, la emisión bajo $\lambda_{ex}=370$ nm, lo conforman tres bandas, la primera se encuentra en 437 nm, la segunda se ubica en 505 nm, y la tercera halla en 605 nm.

La emisión bajo $\lambda_{ex}=270$ nm resulta en color cuasi-blanco, mientras que para la emisión bajo $\lambda_{ex}=370$ nm resulta en un color blanco amarillento, como se observa en la figura 4.21(b).

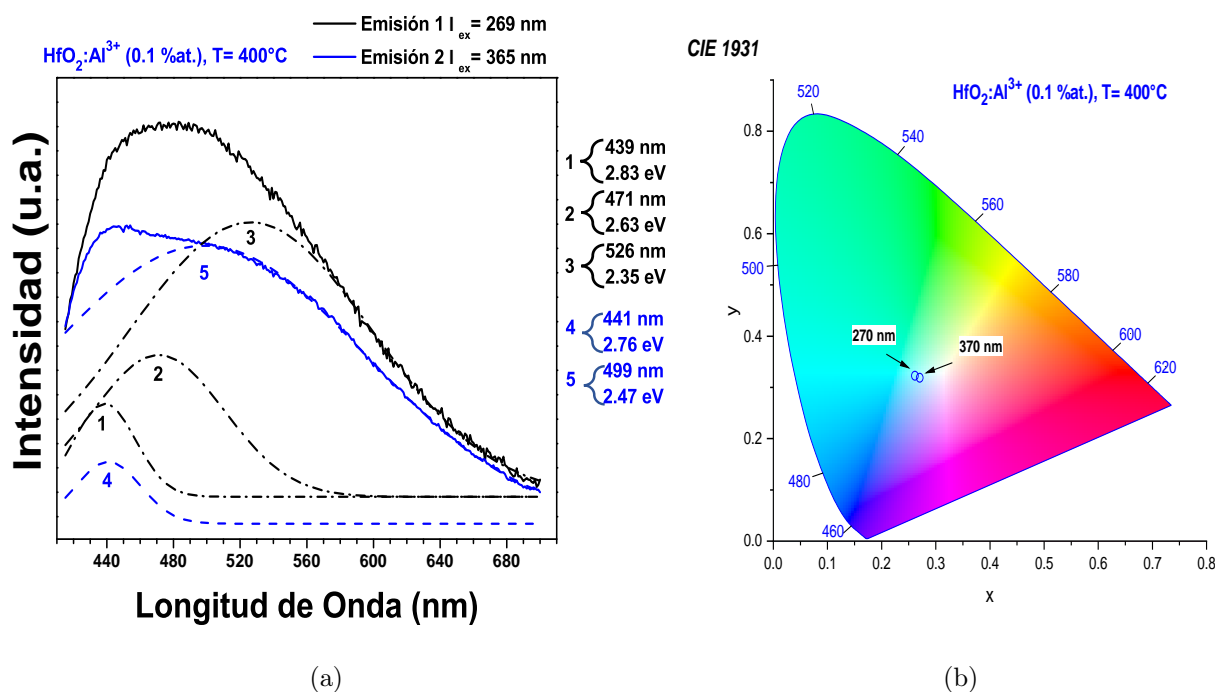


Figura 4.19 Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2\text{Al}^{3+}$ (0.1 %at.), depositada a 400°C. (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.

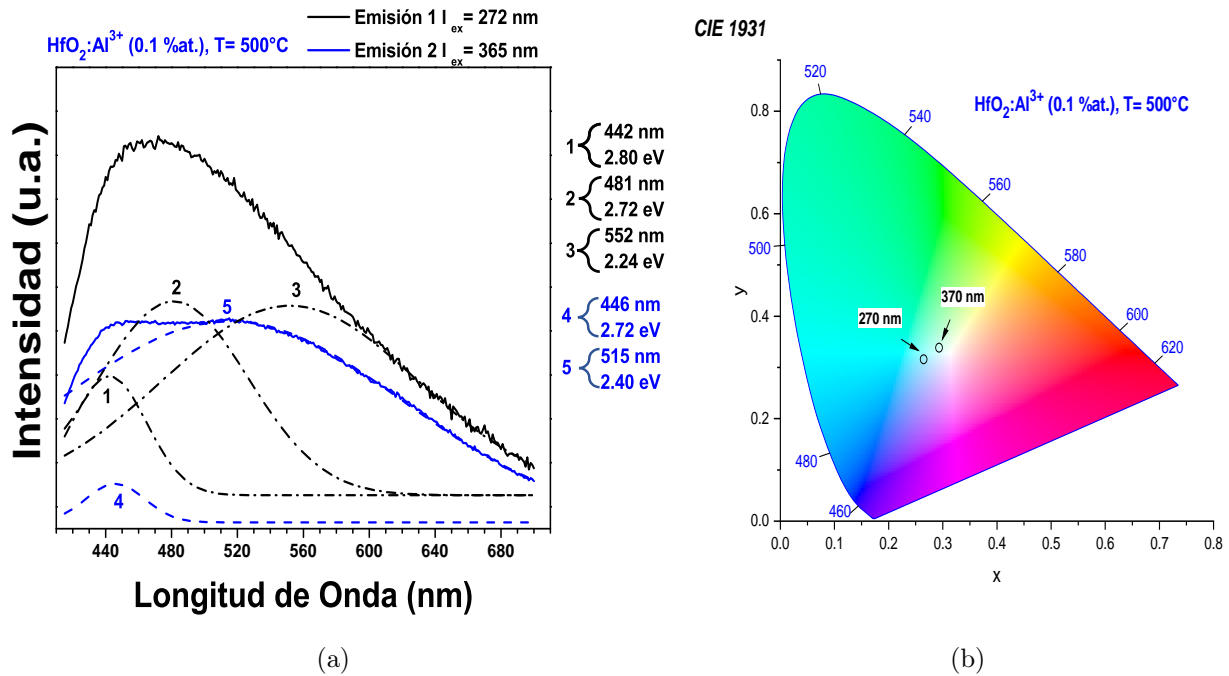


Figura 4.20 Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.1%at.), depositada a 500°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.

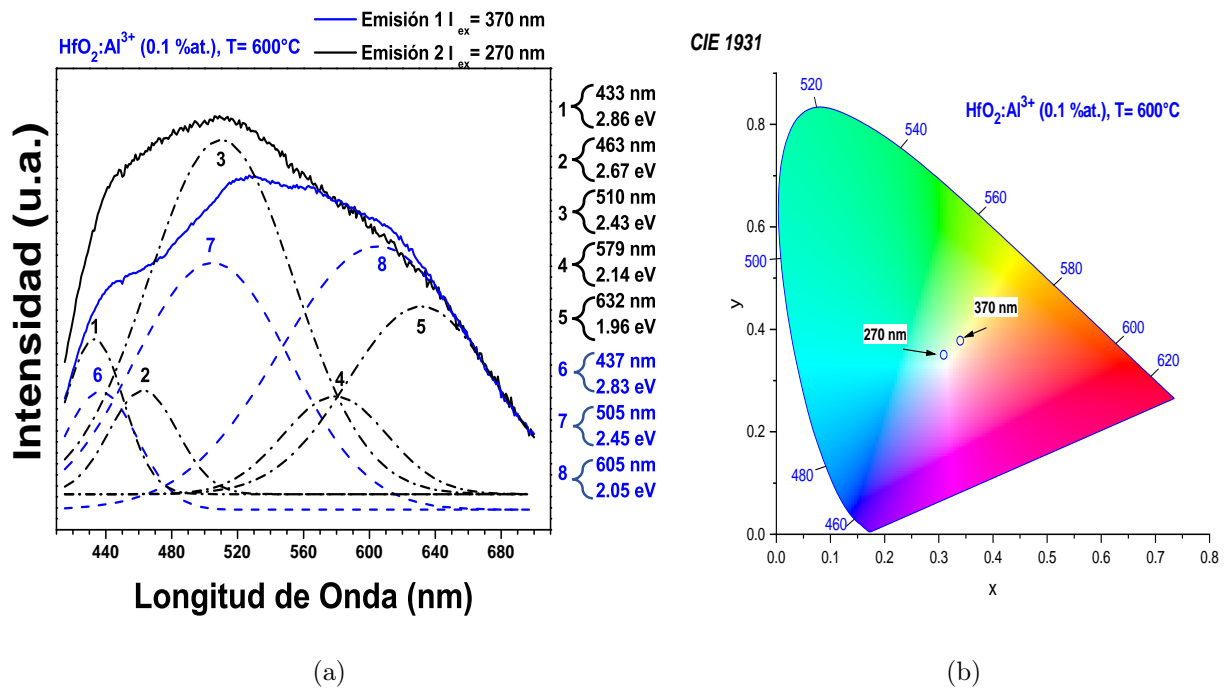


Figura 4.21 Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.1%at.), depositada a 600°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.

4.5.2.3 Películas impurificadas (0.25 %at. de Al³⁺)

4.5.2.3.1 Depósito a 400°C

Los espectros de emisión que se muestran en la figura 4.22(a) corresponden a la película de HfO₂:Al³⁺ (0.25 %at.) depositada a 400°C. El espectro de emisión que corresponde a una longitud de excitación $\lambda_{ex}=270$ nm, se constituye de tres bandas amplias y dos pequeños picos, la primera banda se presenta en 439 nm, la segunda en 469 nm, la tercera en 511 nm, por otra parte, los pequeños picos se ubican 542 nm y en 547 nm.

Mientras que bajo $\lambda_{ex}=370$ nm, el espectro de emisión está conformado por dos bandas amplias, la primera en 439 nm, y la segunda en 483 nm.

En la figura 4.22(b) se ubican los puntos que corresponden a los colores resultantes de las emisiones, que consisten en blancos azulados con un cambio en la tonalidad entre ellos.

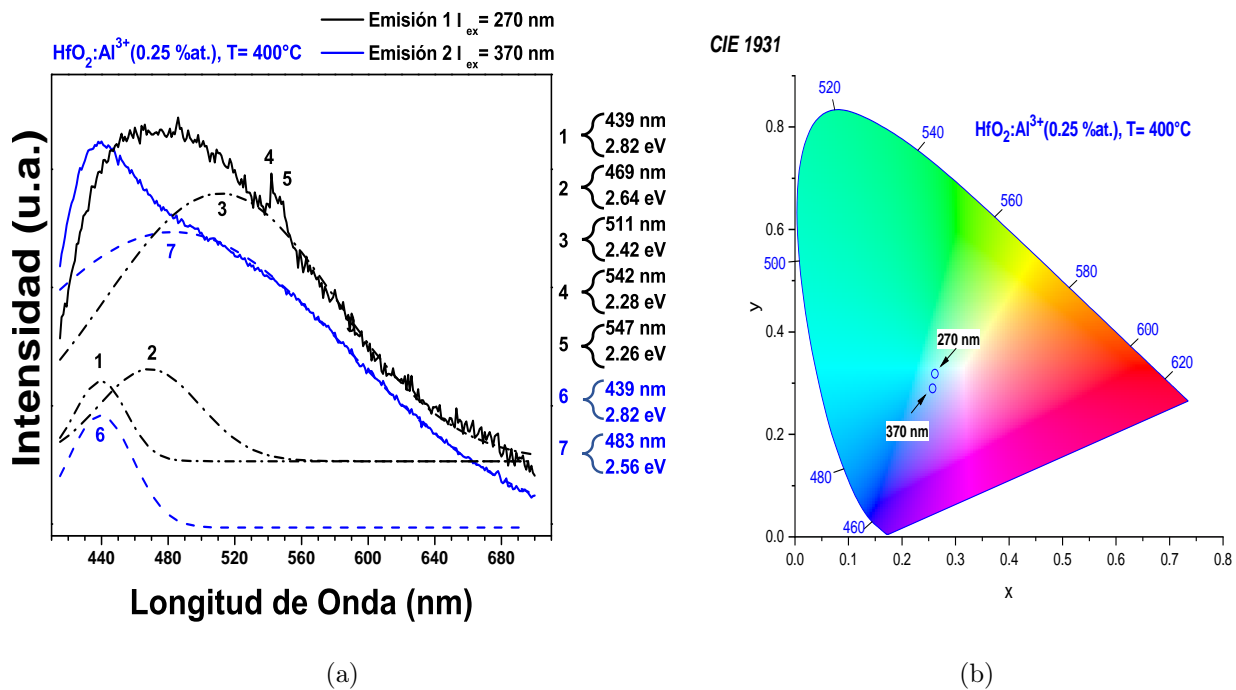


Figura 4.22 Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de HfO₂Al³⁺ (0.25 %at.), depositada a 400°C. (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.

4.5.2.3.2 Depósito a 500°C

Por otra parte, en la figura 4.23(a) se presentan los espectros de emisión obtenidos de la película de HfO₂:Al³⁺ (0.25 %at.) depositada a 500°C. Para la emisión a una $\lambda_{ex}=270$ nm, se observa que el espectro está compuesto por tres bandas amplias y 2 picos, las bandas se encuentran en 439 nm, 471 nm, 509 nm, mientras que los picos se ubican en 543 nm y en 548 nm. El espectro de

emisión a una $\lambda_{ex}=370$ nm, presenta dos bandas amplias, la primera ubicada en 443 nm, mientras que la segunda y más amplia se encuentra en 502 nm.

Los puntos en el espacio de color que se muestran en la figura 4.23(b) corresponden a los resultantes de los espectros de emisión bajo las longitudes de onda de excitación de $\lambda_{ex}= 270$ nm y 370 nm, como se puede ver ambos casos se tiene un color blanco azulado.

4.5.2.3.3 Depósito a 600°C

En la figura 4.24(a) se exponen los espectros de emisión de la película depositada a 600°C de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.25 %at.). En dicha figura se puede observar que bajo una longitud de onda de excitación $\lambda_{ex} = 270$ nm, lo integran tres amplias bandas y dos pequeños picos, la primer banda se localiza en 437 nm, la segunda en 472 nm, la tercera en 542 nm y los picos se ubican en 546 nm y el segundo en 548 nm.

Mientras que, en la figura 4.24(b) se puede ver que los colores resultantes de ambas emisiones corresponden a un blanco azulado.

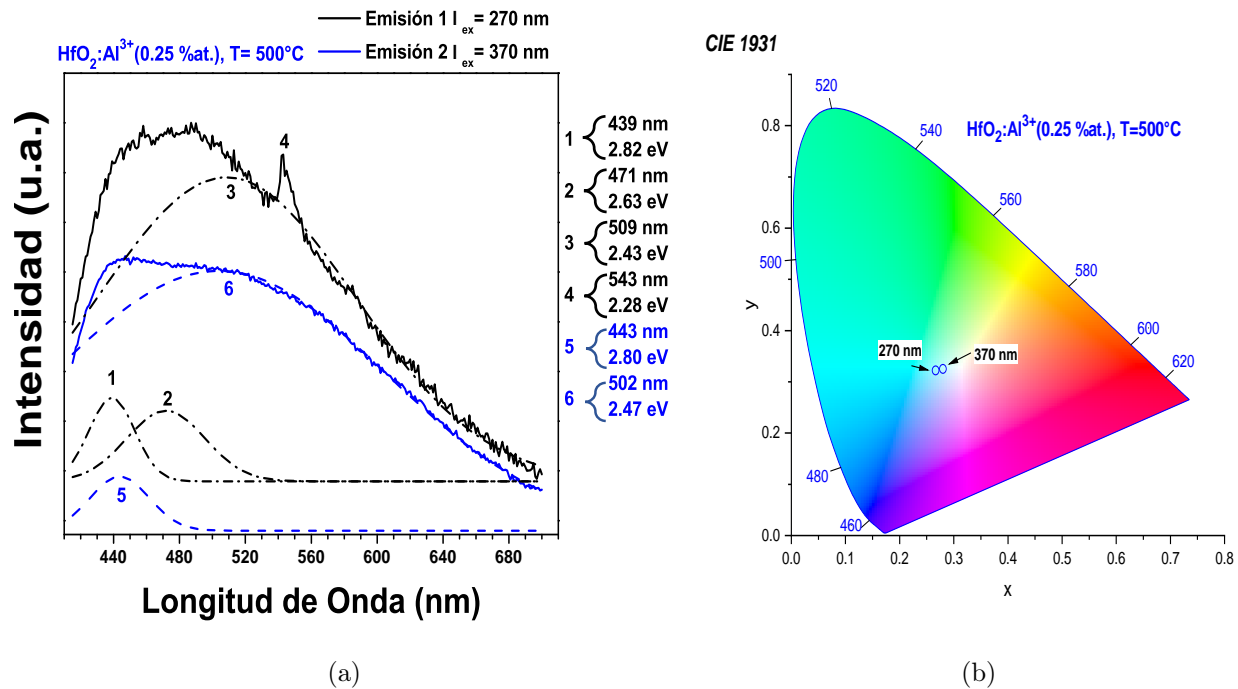


Figura 4.23 Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.25 %at.), depositada a 500°C. (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.

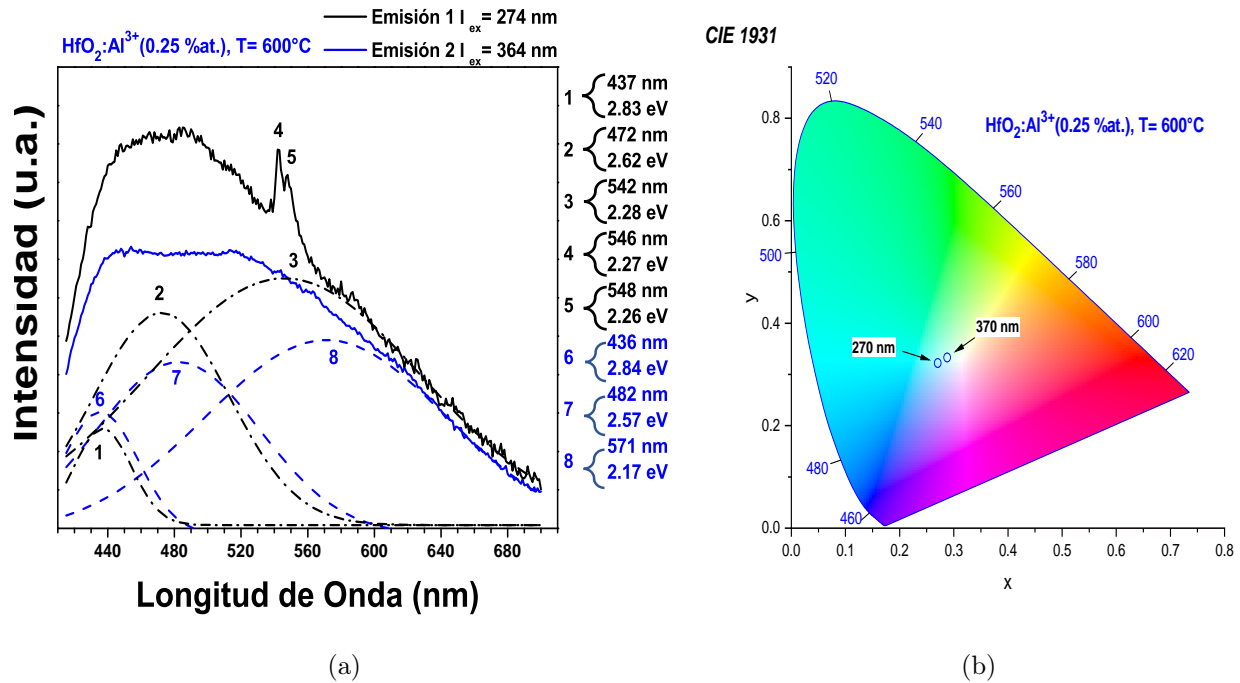


Figura 4.24 Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de HfO₂:Al³⁺ (0.25 %at.), depositada a 500°C. (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.

4.5.2.4 Películas impurificadas (0.5 %at. de Al³⁺)

4.5.2.4.1 Depósito a 400°C

A continuación, en la figura 4.25(a) se presentan los espectros obtenidos de las emisiones fotoluminiscentes que corresponden a los de la película de HfO₂:Al³⁺ (0.5 %at.) depositada a 400°C. El espectro bajo una λ_{ex}=270 nm lo conforman tres bandas amplias, ubicadas en 439 nm, 475 nm y 537 nm. Mientras que para el espectro de emisión bajo una λ_{ex}=370 nm, lo integran dos bandas, una localizada en 440 nm y la otra en 499 nm.

En la figura 4.25(b) se logra ver que los anteriores espectros de emisión tienen como resultado una emisión blanco azulado.

4.5.2.4.2 Depósito a 500°C

Los espectros de emisión que se exponen en la figura 4.26(a) atañen a la película depositada a 500°C de HfO₂:Al³⁺ (0.5 %at.). El espectro que corresponde a una λ_{ex}=270 nm, está compuesto por tres bandas amplias, ubicadas en 438 nm, 471 nm, y 538 nm.

Asimismo, el espectro de emisión bajo una excitación de 370 nm, lo componen dos bandas, la primera se localiza en 441 nm, mientras que la segunda lo hace en 428 nm.

Los colores que resultan son, un color blanco azulado para una la excitación de 270 nm, mientras que para la excitación de 370 nm se observa un color cuasi-blanco, como se puede apreciar en la figura 4.26(b).

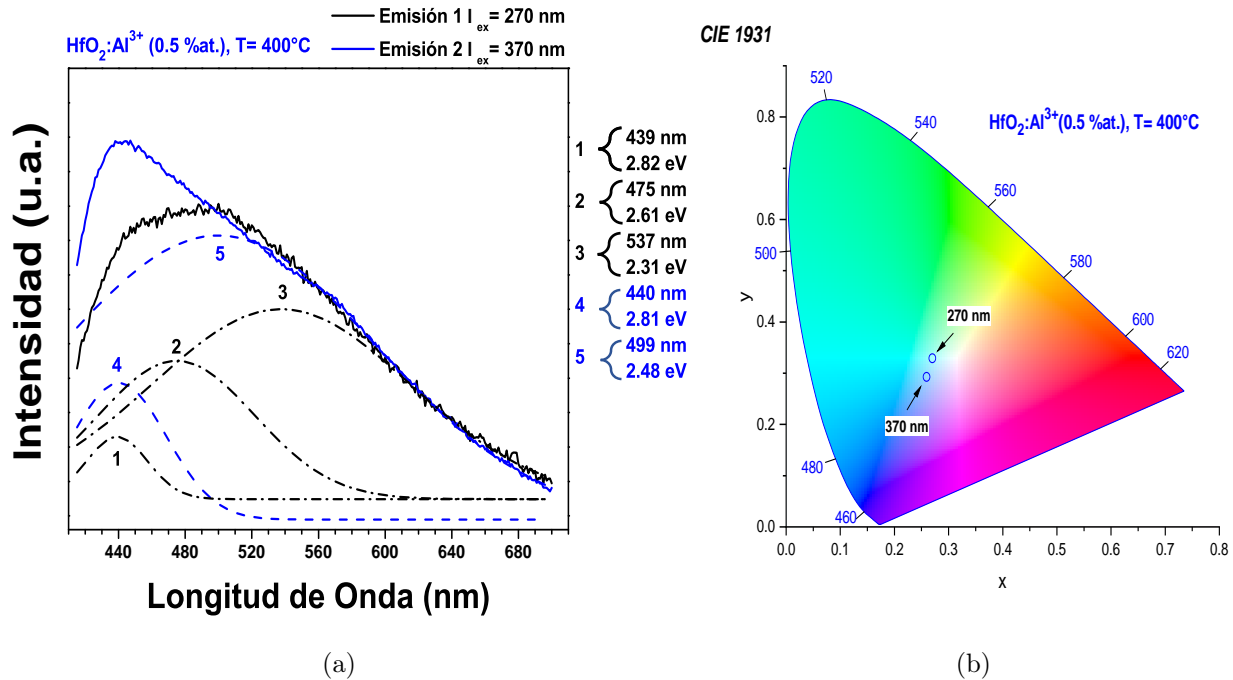


Figura 4.25 Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.5%at.), depositada a 400°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.

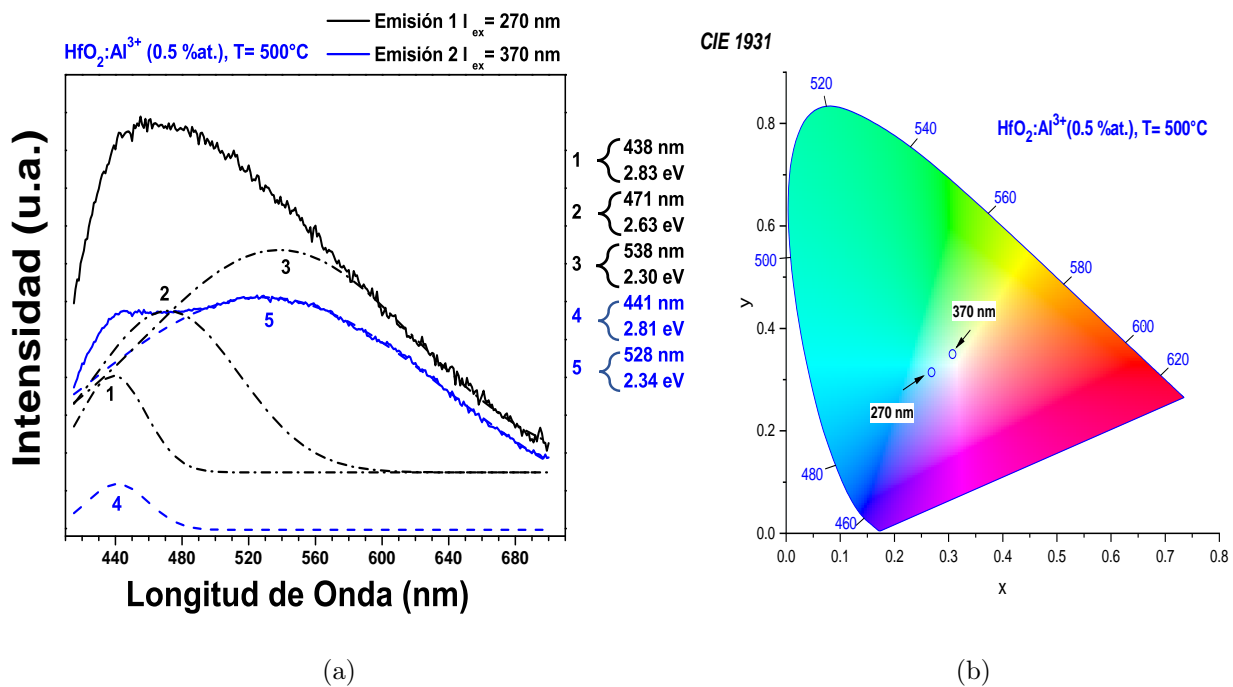


Figura 4.26 Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.5%at.), depositada a 500°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.

4.5.2.4.3 Depósito a 600°C

En la figura 4.27(a) se observan los espectros de emisión de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.5 %at.) depositada a 600°C. En el espectro que corresponde a una longitud de onda de excitación de $\lambda_{\text{ex}}=270$ nm se observa que lo constituye tres bandas amplias con diferentes intensidades cada una de ellas, la primera se encuentra en 442 nm, la segunda en 490 nm y la tercera en 572 nm.

Por otro lado, el espectro de emisión bajo una $\lambda_{\text{ex}}=370$ nm lo conforman de igual manera tres bandas cuyas posiciones son muy similares al de la excitación de 270 nm, pero con intensidades distintas, las bandas se localizan en 438 nm, 482 nm y 568 nm.

Los colores resultantes de estas emisiones son un blanco amarillento, como se puede ver en la figura 4.27(b).

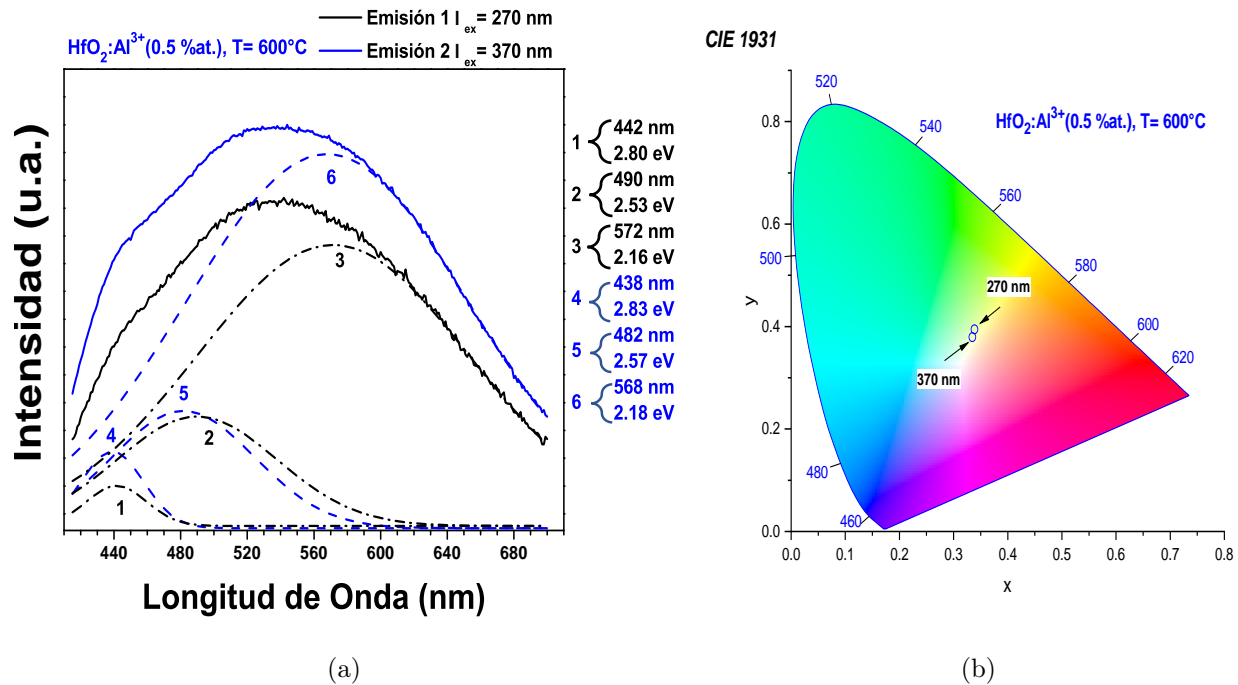


Figura 4.27 Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.5 %at.), depositada a 600°C. (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.

4.5.2.5 Películas impurificadas (1.0 %at. de Al^{3+})

4.5.2.5.1 Depósito a 400°C

De igual forma, los espectros que se muestran en la figura 4.28(a) conciernen a los espectros de emisión de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (1.0 %at.) depositada a 400°C. El espectro bajo una $\lambda_{\text{ex}}=270$ nm, lo conforman tres bandas, la primera en 438 nm, 479 nm, y la última en 545 nm. Asimismo, el espectro bajo una excitación de $\lambda_{\text{ex}}=370$ nm, se integra de tres bandas amplias que se localizan

en 428 nm, 458 nm, y en 531 nm.

En la figura 4.28(b) se puede apreciar que estas emisiones resultan en un color blanco azulado.

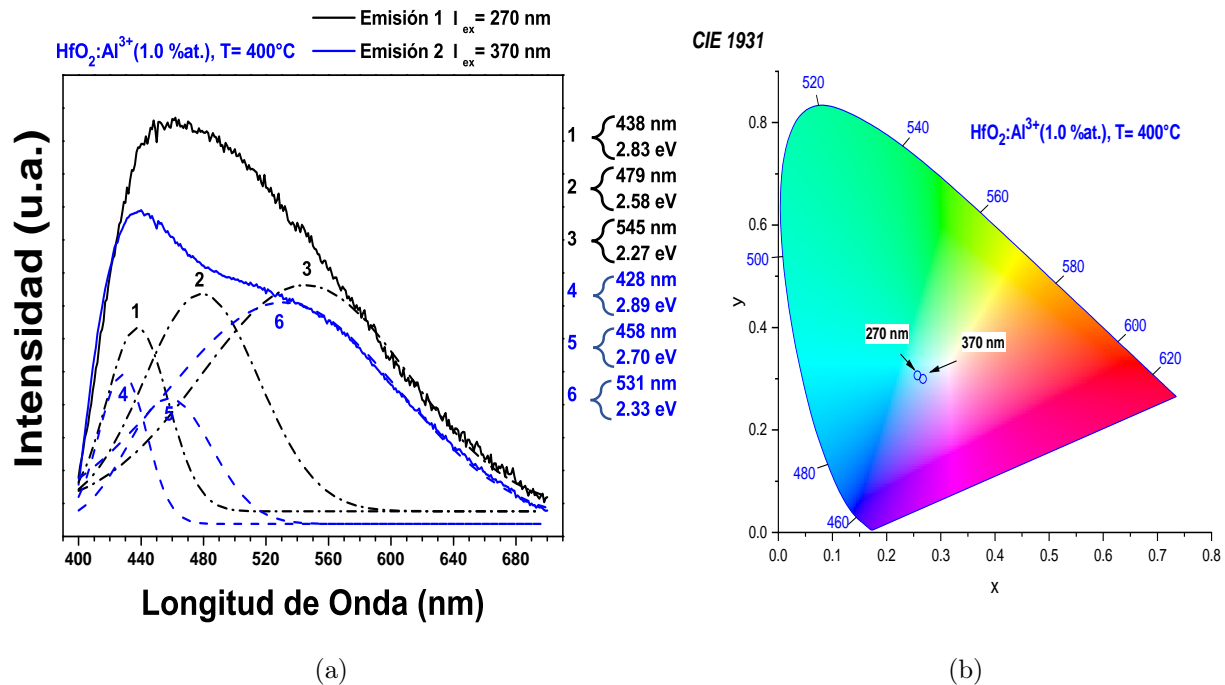


Figura 4.28 Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (1 %at.), depositada a 400°C . (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.

4.5.2.5.2 Depósito a 500°C

En la figura 4.29(a) se presentan los espectros de emisión de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (1.0 %at.) depositada a 500°C . Bajo una $\lambda_{\text{ex}}=270$ nm, se observa que el espectro de emisión está conformado por tres bandas, la primera se encuentra en 439 nm, la segunda en 483 nm, mientras que la tercera se ubica en 556 nm.

Por otra parte, bajo una excitación de $\lambda_{\text{ex}}=370$ nm, el espectro de emisión se constituye por cuatro bandas, la primera se localiza en 425 nm, la segunda en 449 nm, la tercera en 499 nm y la cuarta en 572 nm.

En la figura 4.29(b) se muestran los colores a los que corresponden ambas emisiones, bajo la excitación de 270 nm, se observa un color blanco azulado, mientras que bajo 370 nm se observa un color cuasi-blanco.

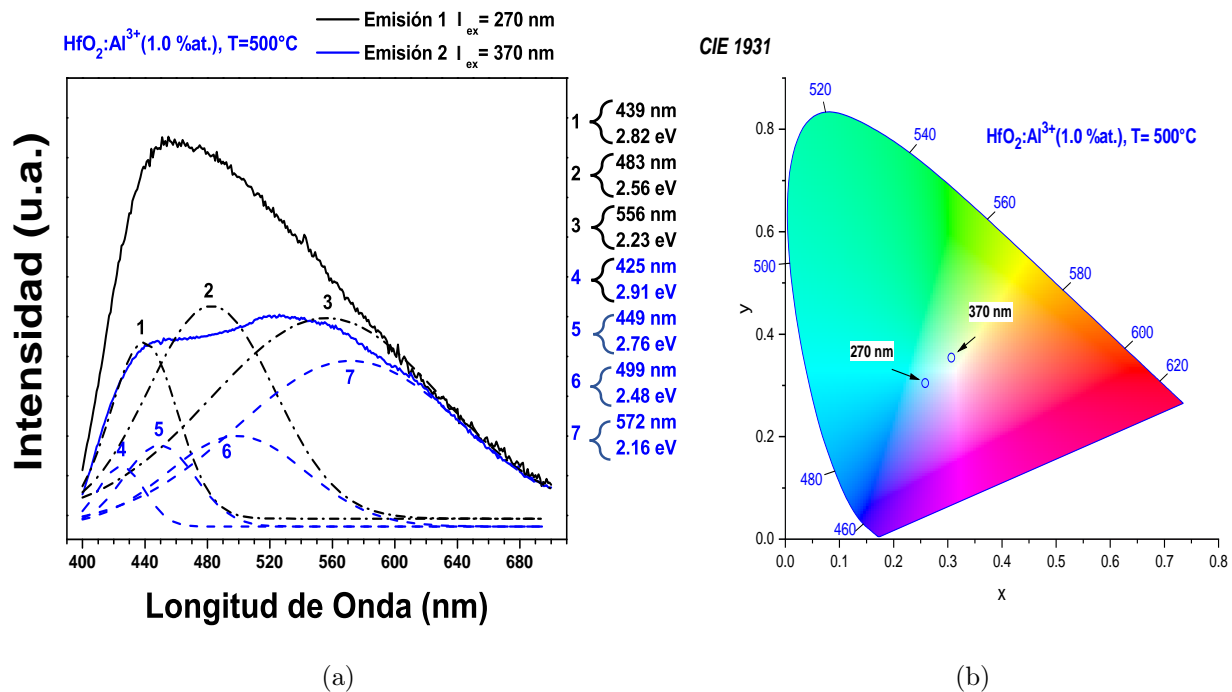


Figura 4.29 Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de HfO₂:Al³⁺ (1 %at.), depositada a 500°C. (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.

4.5.2.5.3 Depósito a 600°C

En la figura 4.30(a) se presentan los espectros concernientes a la película depositada a 600°C de HfO₂:Al³⁺ (1.0 %at.). Bajo una $\lambda_{ex}=270$ nm se puede ver que el espectro de emisión lo constituyen cuatro bandas, la primera se encuentra en 440 nm, la segunda en 482 nm, la tercera en 482 nm y la cuarta en 601 nm.

Por otro lado, el espectro de emisión obtenido bajo una excitación de 370 nm, únicamente lo componen tres bandas ubicadas en 433 nm, 490 nm y 577 nm.

De la figura 4.30(b) se vislumbra que el color resultante de la emisión bajo una excitación de 270 nm, es de color blanco azulado, mientras que bajo una excitación de 370 nm se observa un color blanco amarillento.

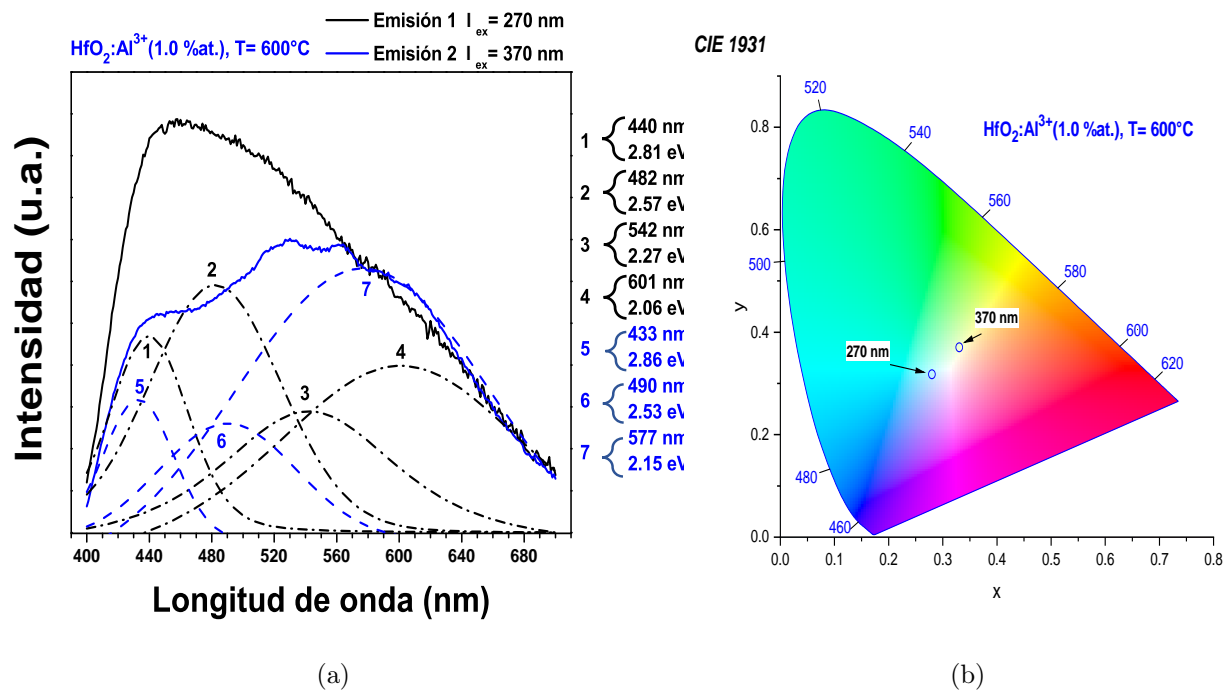


Figura 4.30 Espectro de emisión y coordenadas cromáticas de la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (1 %at.), depositada a 600°C. (a) espectro de emisión, (b) coordenadas cromáticas.

En la tabla 4.3 se encuentra el concentrado de picos presentes en cada uno de los espectros de emisión de las figuras 4.16-4.30.

Cuando los espectros de emisión, se normalizan y se integra en todo el intervalo que se midió, esto para tener en cuenta todas las contribuciones sobre todo el intervalo espectral, y se realiza una gráfica de intensidad integrada contra concentración de iones de aluminio (Al^{3+}), bajo la misma longitud de onda de excitación de 370 nm y una misma temperatura de depósito de 600°C, resulta en la figura 4.31, en la que se puede observar un incremento de la intensidad conforme incrementa la concentración de iones de aluminio Al^{3+} con un máximo a una concentración del 1 %at., lo que es consistente con el comportamiento observado en la figura 4.1 y la figura 4.2, recordando que se observa un apagamiento al 3 %at. que es visible a simple vista.

De las figuras 4.16(a)-4.30(a), se puede observar los espectros de emisión fotoluminiscente, los cuales en su mayoría solo abarcan desde los 400 a los 700 nm, esto se debe a filtros de corte. Para la longitud de onda de $\lambda_{ex}=270$ nm el filtro es de 300 nm, mientras que para $\lambda_{ex}=370$ nm se utiliza un filtro de 380 nm. Dichos filtros de corte son externos a la configuración del espectrofluorímetro y se utilizan para evitar los armónicos de las longitudes de onda de excitación mayores a 700 nm, y no afectar la medición de los espectros de emisión.

Tabla 4.3 Lista de picos en los espectros de emisión de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.) a longitudes de onda de excitación $\lambda_{\text{ex}}=270$ nm y 370 nm, a distintas temperaturas de depósito.

$C_{\text{Al}^{3+}}$ (%at.)	T (°C)	λ_{ex} (nm)	Pico 1 (nm-eV)	Pico 2 (nm-eV)	Pico 3 (nm-eV)	Pico 4 (nm-eV)	Pico 5 (nm-eV)
0	400	370	436-2.84	512-2.42	–	–	–
0	500	270	441-2.81	482-2.57	554-2.23	–	–
0	500	370	441-2.81	522-2.37	–	–	–
0	600	270	433-2.86	455-2.72	512-2.42	594-2.08	649-1.91
0	600	370	438-2.83	500-2.48	605-2.04	–	–
0.1	400	270	439-2.83	471-2.63	526-2.35	–	–
0.1	400	370	441-2.76	499-2.47	–	–	–
0.1	500	270	442-2.80	481-2.72	552-2.24	–	–
0.1	500	370	446-2.72	515-2.40	–	–	–
0.1	600	270	433-2.86	463-2.67	510-2.43	579-2.14	632-1.96
0.1	600	370	437-2.83	505-2.45	605-2.05	–	–
0.25	400	270	439-2.82	469-2.64	511-2.42	542-2.28	547-2.26
0.25	400	370	439-2.82	483-2.56	–	–	–
0.25	500	270	439-2.82	471-2.63	509-2.43	543-2.28	548-2.26
0.25	500	370	443-2.80	502-2.47	–	–	–
0.25	600	270	437-2.83	472-2.62	542-2.28	546-2.27	548-2.26
0.25	600	370	436-2.84	482-2.57	571-2.17	–	–
0.5	400	270	439-2.82	475-2.61	537-2.31	–	–
0.5	400	370	440-2.81	499-2.48	–	–	–
0.5	500	270	438-2.83	471-2.63	538-2.30	–	–
0.5	500	370	441-2.81	528-2.34	–	–	–
0.5	600	270	442-2.80	490-2.53	572-2.16	–	–
0.5	600	370	438-2.83	482-2.57	568-2.18	–	–
1.0	400	270	438-2.83	479-2.58	545-2.27	–	–
1.0	400	370	428-2.89	458-2.70	531-2.33	–	–
1.0	500	270	439-2.82	483-2.56	556-2.23	–	–
1.0	500	370	425-2.91	449-2.76	499-2.48	572-2.16	–
1.0	600	270	440-2.81	482-2.57	542-2.27	601-2.06	–
1.0	600	370	433-2.86	490-2.53	577-2.15	–	–

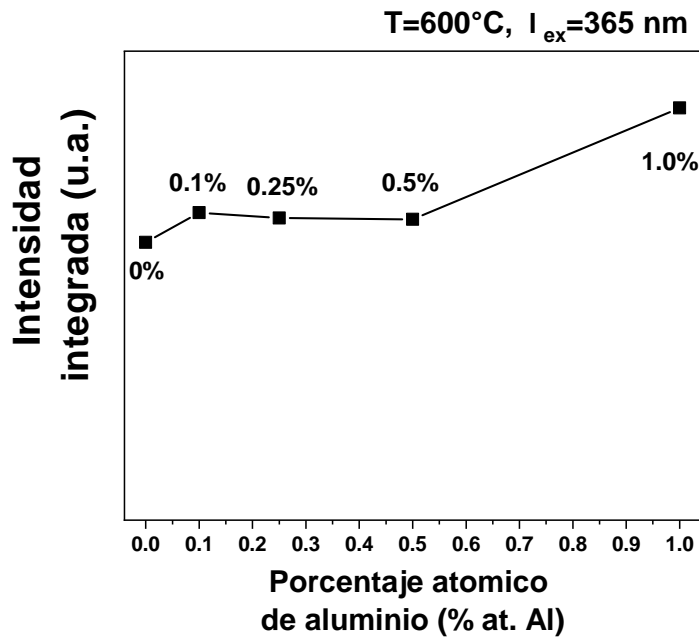


Figura 4.31 Gráfica del comportamiento de intensidad integrada de emisión las películas depositadas a 600°C bajo una excitación de 370 nm, en función de la concentración del ion Al^{3+} .

En los espectros de emisión de las películas con una concentración de 0.25 %at. (figuras 4.22(a)-4.24(a)), se observan unos picos que sobresalen en los perfiles de sus respectivos espectros, y que se encuentran cercanos a 540 nm, que pueden ser asociados a armónicos de la longitud de onda de excitación de 270 nm.

En todos los casos mostrados, los espectros de emisión fotoluminiscente son bastantes complejos, con bandas amplias que abarcan prácticamente todo el intervalo en el que se midió. Como se puede apreciar en las deconvoluciones de los espectros, estas se hicieron con perfiles Gaussianos.

A tales espectros lo conforman de dos a cinco bandas. No obstante, en todos los casos se observa que todas las bandas se superponen con alguna otra banda de las que conforman el mismo espectro; esta superposición de las bandas indica una interacción fuerte de electrón-fonón [59].

En este caso, una fuerte interacción electrón-fonón favorece bastante, ya que se busca un ensanchamiento de la banda intrínseca de la hafnia y la cobertura en las longitudes de onda pertenecientes a los colores verde y rojo, para la generación de luz blanca. Agregando a lo anterior, las emisiones amplias de la hafnia se han observado en otros estudios [56, 59, 61, 62].

La banda intrínseca de la hafnia usualmente oscila entre 490 nm y 443 nm (2.7 y 2.8 eV respectivamente), esto depende de las condiciones de depósito principalmente [25, 59, 62].

Mientras que Guzmán-Mendoza *et al.* explican que la banda ubicada en 425 nm (2.91 eV) sea

posiblemente debido a la presencia de cloro en el material. También reportan bandas en 512 nm (2.42 eV) y en 650 nm (1.90 eV), donde se sugiere que probablemente estas bandas tengan un origen extrínseco, y que son producto de la recombinación radiativa de centros de impurezas y/o defectos [56].

Por otra parte, Kong *et al.* reportan dos bandas, la primera corresponde a una de las ya citadas, mientras que la otra se ubica en 539 nm (2.3 eV), pero hace mención de que esta banda no está relacionada con vacancias de oxígeno, y que son necesarios más estudios para determinar su naturaleza [62].

Mientras que Papernov *et al.* reportan dos espectros de emisión similares entre si, los cuales al deconvolucionar se observan bandas localizadas en: (1) ≈ 410 nm (3.02 eV), (2) ≈ 430 nm (2.88 eV), (3) ≈ 505 nm (2.45 eV), (4) ≈ 555 nm (2.23 eV) para el primer espectro de emisión. Por otro lado, el segundo tiene bandas en: (1) ≈ 415 nm (2.98 eV), (2) ≈ 455 nm (2.72 eV), (3) ≈ 505 nm (2.45 eV) y (4) ≈ 610 nm (2.03 eV). Las etiquetadas con (1) y (2) de ambos espectros, se asociaron a transiciones del borde de la banda conducción a estados intrínsecos de la hafnia. Mientras que las etiquetadas con (3) se asocian a una transición del interior de la banda de conducción a algún estado de vacancia. Por último, las (4), se asocian a una transición desde una trampa muy cercana al borde de la banda de conducción a un estado debido a vacancias [59].

Examinando la tabla 4.3, que contiene la lista de picos registrados en los espectros de emisión de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.), se puede apreciar que muchos de estos picos son muy similares a los descritos en los párrafos anteriores, con ligeros corrimientos en algunos casos, pero debido a que la posición de estos picos solo es una aproximación, pues la deconvolución de los espectros reportados aquí, o de trabajos anteriores no es absoluta (ya que son modelos estadísticos y el software Origin, requiere de ciertos parámetros de entrada, como el número de picos y sus posiciones brindados por el usuario), por lo que podemos asumir que se trata de bandas de emisión muy similares. Cabe mencionar que los métodos de síntesis de hafnia de los trabajos citados anteriormente son distintos en general, con excepción del de Gúzman-Mendoza *et al.*

Sin embargo, en este caso, se observan más bandas de emisión, que en todos los trabajos antes mencionados. Por lo que siguiendo una explicación similar a la de trabajos anteriores, la emisión debiera ser debido a la luminiscencia intrínseca de la hafnia, así como debido a los estados de defectos generados debido a impurezas y a vacancias de oxígeno.

Si bien hay espectros con forma espectral muy similar sin importar la temperatura de depósito o la concentración de aluminio a una longitud de onda de 270 nm, siendo menos los casos en los que cambia radicalmente la forma espectral. Sin embargo, en los espectros bajo una longitud de

onda de 370 nm, se observan cambios un poco más notorios en la forma espectral. No obstante, se observan bandas muy similares.

De acuerdo a los resultados obtenidos por EDS, que muestran que la incorporación de aluminio, en general, redujo significativamente la cantidad de oxígeno presente en las muestras, lo que es indicador de más vacancias de oxígeno. Aunado con los resultados obtenidos en la gráfica de la figura 4.31, posiblemente la incorporación de iones de aluminio Al^{3+} no provoca la aparición de más bandas de emisión, dado que todas las bandas registradas se observaron en alguno de los espectros de las muestras intrínsecas, sino que induce a un incremento de número de estados de los estados de defectos, causando un aumento de la intensidad de algunas bandas y de la intensidad fotoluminiscente en general.

Siguiendo esta misma idea, el óxido de zirconio (ZrO_2) posee propiedades muy semejantes a las de la hafnia (HfO_2), y que se ha explicado que parte de la fotoluminiscencia es debida a centros F [23]. Aunado a que el tipo de vacancias que causan la aparición de la banda en 3.34 eV se deben a estados de vacancias que empatan con las definiciones de centros F y F^- y debido a como se observa en las figuras 4.16-4.30, las bandas que se pueden asociar a la luminiscencia intrínseca de la hafnia son bastante menos intensas en comparación con las demás registradas, y el número alto de vacancias de oxígeno registradas en EDS, es probable que la mayor parte de la luminiscencia tanto de las películas de HfO_2 y $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.) se deba a centros F , tales como F , F^- , entre otros.

4.5.3 Coordenadas cromáticas y temperatura de color correlacionada

En las figuras 4.16(b)-4.30(b) se observan los colores resultantes de los espectros de emisión fotoluminiscente en el espacio de color CIE 1931. En estas figuras no se representan numéricamente las posiciones de los puntos en dicho espacio de color, las cuales se conocen como coordenadas cromáticas. Las coordenadas cromáticas se obtuvieron a partir del software Origin. Asimismo, por medio de las coordenadas cromáticas, se puede calcular el parámetro n mediante la ecuación 2.11, que nos permite calcular la temperatura de color correlacionada de las emisiones con ayuda de la ecuación 2.12 y por medio del software Excel.

En la tabla 4.4 se presentan, las coordenadas cromáticas (x, y) , el parámetro n , y la temperatura de color, relacionados a cada uno de los espectros de emisión obtenidos. Con el objetivo de comparar cuantitativamente los colores en relación a una emisión blanca perfecta con coordenadas cromáticas $(x_c=0.33333, y_c=0.33333)$, se utilizó la ecuación 4.1:

$$d = \sqrt{(x - x_c)^2 + (y - y_c)^2}; \quad \text{con} \quad x_c = y_c = 0.33333 \quad (4.1)$$

que corresponde a la distancia entre dos puntos en un plano, resultando en la columna de *distancia al blanco*. En la tabla 4.4 las filas de color azul corresponden a las emisiones más cercanas a una emisión blanca.

Por otra parte, en la figura 4.32 se muestran las coordenadas cromáticas de las emisiones más cercanas a una emisión blanca (que corresponden a las filas marcadas de color azul en la tabla 4.4).

La más blanca se encuentra representada por un círculo azul y pertenece a la emisión de la película $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.1 %at.) a una temperatura de depósito de 600°C , bajo una $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$.

La segunda por un triángulo de color negro que corresponde a la emisión de la película intrínseca de HfO_2 a una temperatura de depósito de 600°C , bajo una $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$.

Por último, la tercera se representa por cuadrado rojo y concierne a la emisión de la película $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.5 %at.) a una temperatura de depósito de 500°C , bajo una $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$.

Aunado a esto, en la figura 4.32 se puede observar las isothermas de un diagrama planckiano, en donde los puntos que competen a las emisiones más blancas, poseen asociada una temperatura de color correlacionada que se encuentran en un rango de entre $6000\text{-}7000^\circ\text{C}$, lo cual corresponde a las calculadas y mostradas en la tabla 4.4.

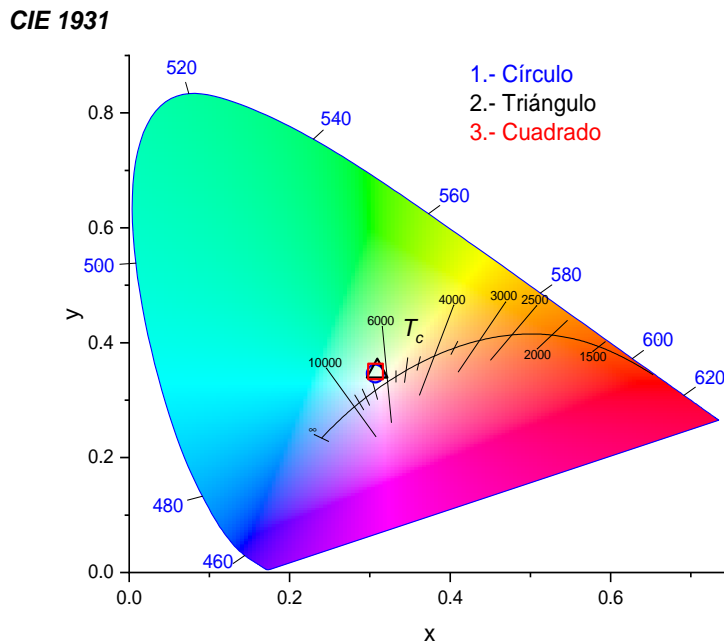


Figura 4.32 Coordenadas cromáticas y temperatura de color correlacionada de las emisiones más blancas de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.). (1) (x=0.1), $T=600^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{ex}}=270 \text{ nm}$, (2) (x=0), $T=600^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{ex}}=270 \text{ nm}$, (3) (x=0.5), $T=500^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{ex}}=370 \text{ nm}$.

Tabla 4.4 Lista de coordenadas cromáticas y temperatura de color correlacionada de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.) a las longitudes de onda de excitación $\lambda_{\text{ex}}=270$ nm y 370 nm, a las distintas temperaturas de depósito.

$C_{\text{Al}^{3+}}$ (%at.)	T (°C)	λ_{ex} (nm)	Coordenadas cromáticas (x,y)	n	Temperatura de color (°K)	Distancia al "blanco"
0	400	370	(0.28417,0.33198)	-0.32719	8146.02	0.049178533
0	500	270	(0.28107,0.33802)	-0.33458	8214.70	0.052470027
0	500	370	(0.29630,0.34010)	-0.23136	7293.27	0.037643775
0	600	270	(0.30675,0.34620)	-0.15741	6683.55	0.029531903
0	600	370	(0.34373,0.38273)	0.05956	5126.31	0.050482868
0.1	400	270	(0.26173,0.32250)	-0.51404	10020.25	0.072414425
0.1	400	370	(0.27053,0.31851)	-0.46319	9481.70	0.064524975
0.1	500	270	(0.26490,0.31585)	-0.51595	10040.90	0.070627299
0.1	500	370	(0.29321,0.33826)	-0.25442	7491.94	0.040421768
0.1	600	270	(0.30913,0.35025)	-0.13906	6538.62	0.0295284
0.1	600	370	(0.33988,0.37747)	0.04111	5245.73	0.044623336
0.25	400	270	(0.26155,0.31820)	-0.53209	10216.68	0.073357244
0.25	400	370	(0.25743,0.28954)	-0.71881	12413.14	0.087626332
0.25	500	270	(0.26663,0.32207)	-0.47970	9654.27	0.067643755
0.25	500	370	(0.27998,0.32527)	-0.37298	8578.99	0.053955408
0.25	600	270	(0.27061,0.32213)	-0.45030	9348.66	0.063712153
0.25	600	370	(0.28793,0.33284)	-0.29971	7894.10	0.045402644
0.5	400	270	(0.27022,0.32899)	-0.43145	9156.52	0.063259052
0.5	400	370	(0.25945,0.29273)	-0.67848	11912.73	0.084300738
0.5	500	270	(0.26884,0.31420)	-0.49190	9783.08	0.067267503
0.5	500	370	(0.30729,0.34977)	-0.15069	6630.17	0.030795376
0.5	600	270	(0.33857,0.39423)	0.03152	5308.73	0.061125016
0.5	600	370	(0.33480,0.37920)	0.01447	5422.28	0.045893549
1.0	400	270	(0.25710,0.30630)	-0.62157	11231.27	0.080880367
1.0	400	370	(0.26724,0.29972)	-0.56846	10620.77	0.074145264
1.0	500	270	(0.25834,0.30419)	-0.62218	11238.35	0.080452717
1.0	500	370	(0.30669,0.35417)	-0.15032	6627.21	0.033822998
1.0	600	270	(0.28010,0.31763)	-0.39368	8780.32	0.055497053
1.0	600	370	(0.33044,0.37015)	-0.00846	5578.32	0.036933244

En general, como se puede apreciar en la tabla 4.4, las películas abarcan un amplio intervalo de temperaturas de color que abarca 5126-12413 K. Mientras que, las emisiones más cercanas al blanco que se obtuvieron, están en un intervalo más reducido de 6538-6683 K, a temperaturas mayores a 6500°K esta luz es similar a luz de día, y como se observa en la figura 4.33, esta es la temperatura de color que poseen las bombillas led, y que se pueden emplear para iluminar zonas industriales o aulas escolares [63].

Por lo que este material bien podría ser empleado en la generación de este tipo de sistemas de iluminación de estado sólido de luz blanca.

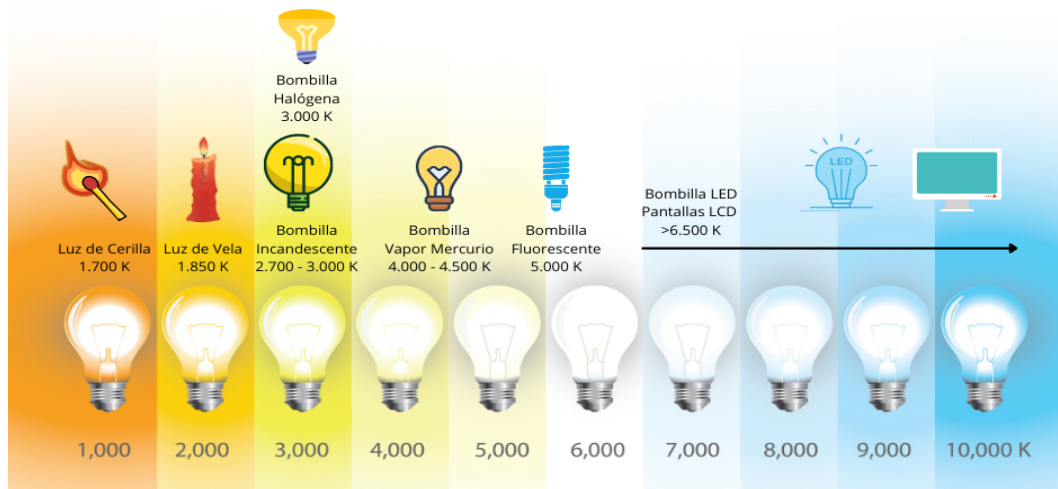


Figura 4.33 Escala de temperatura de color para los distintos tipos de bombillas, incandescentes, fluorescentes, LED [63].

Por último, en la figura 4.34 podemos observar que efectivamente los colores de las emisiones más blancas son similares como lo indica la figura 4.32. También comparando con la figura 4.33 podemos ver que se trata de luz blanca entre neutra y fría.

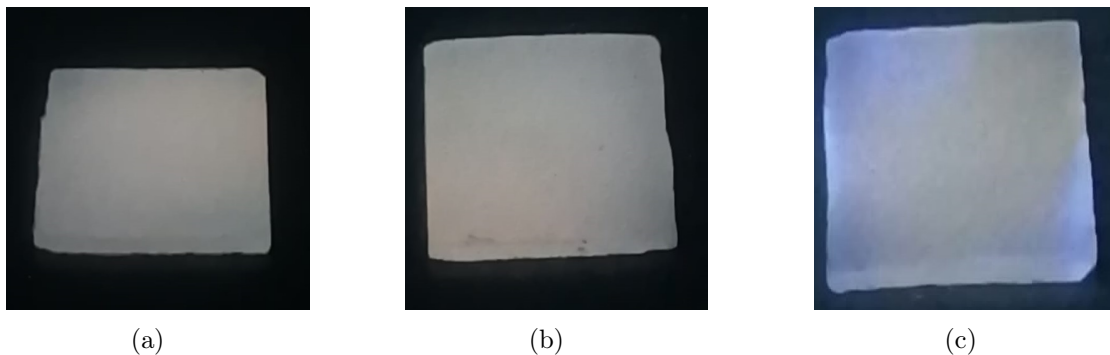


Figura 4.34 Fotografías de las emisiones más blancas de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}(x\%at.)$. (a) $(x=0.1)$, $T=600^\circ\text{C}$, $\lambda_{ex}=270\text{ nm}$, (b) $(x=0)$, $T=600^\circ\text{C}$, $\lambda_{ex}=270\text{ nm}$, (c) $(x=0.5)$, $T=500^\circ\text{C}$, $\lambda_{ex}=370\text{ nm}$.

Conclusiones

- Se logró la síntesis de películas de óxido de hafnio nanoestructurado, con un tamaño de cristalito promedio de ≈ 29 nm, así como también la incorporación de los iones de aluminio (Al^{3+}) en la matriz, mediante la técnica de RPU.
- Los resultados de XRD, mostraron que las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.), depositadas a 400, 500 y 600°C, a las distintas concentraciones consideradas pueden presentar una fase cristalina monoclinica de la hafnia o una coexistencia entre la fase antes mencionada y la fase cúbica la hafnia. Sin embargo, a 400°C las películas son mayormente amorfas; asimismo, solo a una alta temperatura (600°C) y una alta concentración de impurezas (7%at.) se observó la aparición de la fase cúbica metaestable. No obstante, no son totalmente claras las condiciones para la aparición de dicha fase cristalina.
- En adición, los resultados de XRD sugieren que los cationes de Al^{3+} se incorporan de manera sustitucional, sustituyendo a los cationes de Hf^{4+} , pues no se observan otras fases cristalinas que no sean pertenecientes al óxido de hafnio.
- Los resultados de EDS muestran que la temperatura de depósito afecta la cantidad de cloro y oxígeno en la muestra. También se observa que la incorporación de los iones de aluminio (Al^{3+}) provocan una disminución considerable de la cantidad de oxígeno, produciendo así vacancias de oxígeno. Aunado a esto se observa que la cantidad de aluminio que se incorpora a la película es menor que la agregada a la solución precursora.
- De las micrografías obtenidas mediante SEM, se observa que la morfología superficial de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (x %at.), varía según la temperatura de depósito y la concentración de impurezas. De cualquier modo, las películas presentan características similares, las películas son rugosas, compactas, continuas, con pequeñas grietas y en algunos casos con aglomeraciones en ciertos puntos, mientras que en otras se observa una red de venas, y que recubren totalmente el sustrato. Por otro lado, en todos los casos se observan partículas esféricas micrométricas en la superficie de las películas, evidencia de la técnica de RPU, empleada.

- De los resultados de fotoluminiscencia, se observa que al incrementar la concentración de iones de aluminio (Al^{3+}) existe un aumento en la intensidad fotoluminiscente, y es a una concentración del 1%, donde se observa la mayor intensidad, mientras que se observa un apagamiento a una concentración de 3%at.
- Por otra parte, bajo una excitación de $\lambda = 270\text{nm}$, es la película de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.1%at.), a una temperatura de depósito de 600°C , la que presenta el color más cercano al blanco, presentando coordenadas cromáticas (0.3091,0.3502), y posee una temperatura de color correlacionada de $T_c \approx 6500^\circ\text{K}$.
- Dada la temperatura de color de la muestra más cercana a una emisión blanca, cabe la posibilidad de utilizarse este material para la generación de luz blanca en sistemas de iluminación de estado sólido.

Trabajo futuro

- Realizar un estudio por medio de la técnica UV-VIS, para conocer el ancho de banda prohibido del material y así esclarecer la naturaleza de la banda de excitación de 4.2 eV.
- Realizar el estudio de fotoluminiscencia de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$, bajo una excitación de 4.0 eV (310 nm) para observar si hay una mejora respecto a lo encontrado en este trabajo de tesis.
- Realizar un análisis complementario de XRD de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Al}^{3+}$ para determinar las condiciones que provocan la aparición de la fase cúbica metaestable de la hafnia policristalina, así como hallar las condiciones para la estabilización de la fase cúbica.
- Realizar estudios de XPS para conocer la forma en la que se encuentran enlazados los distintos tipos de átomos presentes en las muestras tales como hafnio, oxígeno, cloro y aluminio y los orbitales involucrados en dichos enlaces.

Referencias

- [1] R. Chora-Corella, M. García-Hipólito, O. Álvarez-Fragoso, M.A. Álvarez-Pérez y C. Falcony “Caracterización de películas luminiscentes de óxido de Hafnio activadas con Eu depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico,” *Revista Mexicana de Física.*, vol. 55, no. 3, pp. 226–231, 2009.
- [2] Zhang, Z., Zhou, W., Zhang, Z. et al., “Preparation and luminescence properties of $\text{Ba}_9\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}:\text{Sm}^{3+}$ phosphors with excellent thermal stability for solid-state lightning”, *Appl. Phys. A*, 127, 310, 2021.
- [3] A. K. Bedyal, V. Kumar, O. M. Ntwaeaborwa y H. C. Swart, “A promising orange-red emitting nanocrystalline $\text{NaCaBO}_3:\text{Sm}^{3+}$ phosphor for solid state lightning”, *Materials Research Express*, vol. 1, n.º 1, p. 015006, 2014.
- [4] G. Blasse, B. C. Grabmaier , *Luminescent Materials* , Springer-Verlag Telos, (1994).
- [5] T. Minami, “Oxide thin-film electroluminescent devices and materials”. *Solid-State Electronics*, vol. 47, pp. 2237–2243, 2003.
- [6] Hui, Y., Zou, B., Liu, S., Zhao, S., Xu, J., Zhao, Y., Fan, X., Zhu, L., Wang, Y. y Cao, X. (2015). “Effects of Eu^{3+} -doping and annealing on structure and fluorescence of zirconia phosphors”. *Ceramics International*, vol 41(2), pp. 2760–2769, 2015.
- [7] J. Sundqvist, A. Harsta, J. Aarik, K. Kukli, & A. Aidla, “Atomic layer deposition of polycrystalline HfO_2 films by the $\text{HfI}_4\text{-O}_2$ precursor combination.” *Thin Solid Films*, vol. 427, pp. 147-151, 2003.
- [8] J. P. Lehan, B. G. Bovard, H. A. Macleod, I. Introduction, & S. Rosa, “Optical and microstructural properties of hafnium dioxide thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 203, pp. 227-250, 1991.
- [9] Y. M. Strzhemechny, M. Bataiev, S. P. Tumakha, S. H. Goss, C. L. Hinkle, C. C. Fulton, G. Lucovsky, L. J. Brillson, “Low energy electron-excited nanoscale luminescence spectroscopy studies of intrinsic defects in HfO_2 and $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-Si}$ stacks”, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 26, pp. 232–243, 2008.

- [10] M. Kirm, J. Aarik, and M. Ju, “Thin films of HfO₂ and ZrO₂ as potential scintillators”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, vol. 537, pp. 251–255, 2005.
- [11] B. H. Lee, L. Kang, R. Nieh, W. J. Qi, & J. C. Lee., “Thermal stability and electrical characteristics of ultrathin hafnium oxide gate dielectric reoxidized with rapid thermal annealing”, *Applied Physics Letters*, vol. 1926, pp. 1–4, 2000.
- [12] T. V Perevalov, V. S. Aliev, V. A. Gritsenko, A. A. Saraev, & V. V Kaichev, “The origin of 2.7 eV luminescence and 5.2 eV excitation band in hafnium oxide,” vol. 104, pp. 25–29, 2014.
- [13] C. Leluyer, A. Pillonnet, & C. Dujardin, “HfO₂:X (X =) Eu³⁺, Ce³⁺, Y³⁺) Sol Gel Powders for Ultradense Scintillating Materials”, *J. Phys. Chem. A*, vol. 12, pp. 10152–10155, 2008.
- [14] M. Ritala, M. Leskel, L. Niinistö, T. Prohaska, G. Friedbacher, & M. Grasserbauer, “Development of crystallinity and morphology in hafnium dioxide thin films grown by atomic layer epitaxy”, *Thin Solid Films*, vol. 250, pp. 72–80, 1994.
- [15] P. S. Lysaght, B. Foran, G. Bersuker, P. J. Chen, R. W. Murto, & H. R. Huff, “Physicochemical properties of HfO₂ in response to rapid thermal anneal Physicochemical properties of HfO₂ in response to rapid thermal anneal”, *Applied Physics Letters*, vol. 1266, pp. 22–25, 2007.
- [16] M. F. Al-Kuhaili, S. M. A. Durrani, E. E. Khawaja “Characterization of hafnium oxide thin films prepared by electron beam”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol 37, pp. 1254-1261, 2004.
- [17] M. Gilo & N. Croitoru, “Study of HfO₂ films prepared by ion-assisted deposition using a gridless end-hall ion source,” *Thin Solid Films*, vol. 350, no. 1, pp. 203–208, 1999.
- [18] P. Baumeister, “Use of hafnium dioxide in multilayer dielectric reflectors for the near uv”, *Applied Optics*, vol. 16, no. 2, pp. 439–444, 1977.
- [19] C. Chacón-Roa, J. Guzmán-Mendoza, M. Aguilar-Frutis, M. García-Hipólito, O. Álvarez-Fragoso, y C. Falcony, “Characterization of luminescent samarium doped HfO₂ coatings synthesized by spray pyrolysis technique,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 1, 2008.
- [20] R. Martínez Martínez, E. Álvarez, A. Speghini, C. Falcony, U. Caldiño, “Cold white light generation from hafnium oxide films activated,” *J. Mater. Res.*, Vol. 25, No. 3, pp. 484-490, 2010.
- [21] R. Martínez Martínez, M. García , A. Speghini, M. Bettinelli, C. Falcony y U. Caldiño, “Blue–green–red luminescence from CeCl₃ - and MnCl₂-doped hafnium oxide layers prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, *J. Mater. Res.*, vol. 25, 2008.

- [22] M. García-Hipólito, U. Caldiño, O. Álvarez-Fragoso, M. A. Álvarez-Pérez, R. Martínez-Martínez, y C. Falcony, “Violet–blue luminescence from hafnium oxide layers doped with CeCl_3 prepared by the spray pyrolysis process,” *Phys. stat. sol. (a). Matter*, vol. 204, no. 7, pp. 2355–2361, 2007.
- [23] R. Martínez-Martínez, G. Juárez-López, M. García-Hipólito, J. J. Bautista-Díaz, S. Carmona-Téllez, M. A. Aguilar-Frutos, G. Alarcón-Flores, C. Falcony “Blue and bluish-white colors from the luminescent ZrO_2 and $\text{ZrO}_2: \text{Al}^{3+}$ films prepared by the USP method”, *Mater. Res. Express*, vol. 8, no. 1, 2021.
- [24] J. Wang, H. P. Li and R. Stevens, “Review Hafnia & hafnia-toughened ceramics,” *Journal of Material Science*, vol. 27, pp. 5397–5430, 1992.
- [25] T. Ito, M. Maeda, K. Nakamura, H. Kato, Y. Ohki, “Similarities in photoluminescence in hafnia and zirconia induced by ultraviolet photons Similarities in photoluminescence in hafnia and zirconia induced by ultraviolet photons,” *Journal of Applied Physics*, vol. 97, 2005.
- [26] Shaposhnikov A, Gritsenko D, Petrenko I, Pchelyakov O, Gritsenko VÈ, SBausk N, et al. “The atomic and electron structure of ZrO_2 ”. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol 102, pp. 799-809, 2006.
- [27] M. Langlet, J. C. Joubert. *Chemistry of Advanced Materials* (edited by C.N.R. Rao: Blackwell Science, Oxford England), 1993.
- [28] Principio de funcionamiento. (s. f.). STULZ | CLIMATE.CUSTOMIZED. | STULZ MX. <https://www.stulz.com.mx/es/cybersonic/principio-de-funcionamiento/>
- [29] D. A. Pataño-Rodríguez, “Diseño y fabricación de un sistema de deposición de películas delgadas y nanopartículas por la técnica de rocío pirolítico ”, Tesis de Maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, 2013.
- [30] L. B. Monroy-Jaramillo, “Producción y caracterización de recubrimientos del sistema Y-Ba-Cu-O producidos por medio de la técnica de rocío pirolítico”, Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Col., 2018.
- [31] C. Chacón-Roa, “Fabricación y Caracterización de Películas Fotoluminiscentes de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{3+}$ ”, Tesis de Maestría, Posgrado en Tecnología Avanzada, CICATA, México, D. F., 2007.
- [32] P. S. Patil, “Versatility of chemical spray pyrolysis technique”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 59, n.º 3, pp. 185–198, 1999.

- [33] D. Perednis y L. J. Gauckler, "Thin film deposition using spray pyrolysis", *Journal of Electroceramics*, vol. 14, n.º 2, pp. 103–111, 2005.
- [34] W. F. Smith, J. Hashemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, 4ta Edición, México: McGraw-Hill, 2006.
- [35] J. G. Solé, L.E. Bausá, y D. Jaque. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley & Sons Ltd, 2005.
- [36] D. R. Vij. *Luminescence of Solids*. New York: Springer, 1998.
- [37] M. Fox. *Optical Properties of Solid*, Oxford University Press, USA, 2001.
- [38] A. H. Kitai, Ed., *Solid State Luminescence*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993.
- [39] B. Henderson, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Oxford [Oxfordshire]: Clarendon Press, 1989.
- [40] R. Cao, J. Huang, X. Ceng, Z. Luo, W. Ruan, and Q. Hu, "LiGaTiO₄:Mn⁴⁺ red phosphor: Synthesis, luminescence properties and emission enhancement by Mg²⁺ and Al³⁺ ions," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 11, pp. 13296–13300, 2016.
- [41] P. Kulis, Z. Rachko, M. Springis, I. Tale & J. Jansons, "Defect assisted intrinsic luminescence in Al₂O₃ crystals, *Radiat. Eff. Defect. S.*, 119-121:2, pp. 963-968, 1991.
- [42] C. Falcony, M. Garcia, A. Orfiz, O. Miranda, I. Gradilla, G. Soto, L. Cota-Araiza, M. H. Farias & J. C. Alonso., "Blue Photoluminescence from CeCl₂ Doped Al₂O₃ Films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 10, pp. 2860–2863, 1994.
- [43] E. Martínez, M. García-Hipólito, F. Ramos-Brito, O. Alvarez-Fregoso, S. López, S. Granados, J. Chavez-Ramírez, R. Martinez-Martínez & C. Falcony., "Characterization of Al₂O₃:Eu³⁺ luminescent coatings prepared by spray pyrolysis technique," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 220, no. 1, pp. 677–681, 2000.
- [44] B. B. He, *Two-Dimensional X-Ray Diffraction*. Wiley & Sons, Incorporated, John, 2011.
- [45] W. Zhou, Z. L. Wang. *Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications*. New York: Springer, (2006).
- [46] J. I. Goldstein, C. E. Lyman, D. E. Newbury, Eric Lifshin, Patrick Echlin, Linda Sawyer, David C. Joy and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.

- [47] “File:CIE 1931 XYZ color matching functions.svg - wikimedia commons”. Wikimedia Commons. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CIE_1931_XYZ_Color_Matching_Functions.svg.
- [48] J. Schanda, Ed., *Colorimetry*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [49] “Chromaticity Coordinates of Microcrystalline Phosphors | Technical Note”. Edinburgh Instruments. <https://www.edinst.com/chromaticity-coordinates-2/>.
- [50] C. S. McCamy, “Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates”, *Color Research & Application*, vol. 17, no. 2, pp. 142–144, 1992.
- [51] “File:CIExy1931.png - wikimedia commons”. Wikimedia Commons. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CIExy1931.png>.
- [52] “File:PlanckianLocus.png - wikimedia commons”. Wikimedia Commons. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PlanckianLocus.png>.
- [53] G. Cruz-Jiménez, “Desarrollo y automatización de un sistema de rocío pirolítico ultrasónico para la síntesis de películas delgadas”, Tesis de Licenciatura, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, IPN, México, D. F., 2019.
- [54] V. Vargas-García, “Propiedades luminiscentes de óxidos y silicatos nanoestructurados” Tesis Doctoral, Programa de doctorado en nanociencia y nanotecnología, CINVESTAV, 2020.
- [55] L. Gao et al., “Stabilization of cubic structure in Mn-doped hafnia”, *Ceramics International*, vol. 38, n.º 3, pp. 2305–2311, 2012.
- [56] J. Guzmán-Mendoza, M. A. Aguilar-Fruti, G. Alarcón-Flores, M. García-Hipólito, M. Maciel-Cerda, J. Azorín-Nieto, T. Rivera-Montalvo, C. Falcony, C., “Synthesis and characterization of hafnium oxide films for thermo and photoluminescence applications”, *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 68, n.º 4-5, pp. 696–699, 2010.
- [57] A. A. Rastorguev, V. I. Belyi, T. P. Smirnova, L. V. Yakovkina, M. V. Zamoryanskaya, V. A. Gritsenko, H. Wong, “Luminescence of intrinsic and extrinsic defects in hafnium oxide films”, *Phys. Rev. B*, vol. 76, pp. 235315, 2007.
- [58] D. Muñoz Ramo, J. L. Gavartin, A. L. Shluger y G. Bersuker, “Spectroscopic properties of oxygen vacancies in monoclinic HfO₂ calculated with periodic and embedded cluster density functional theory”, *Physical Review B*, vol. 75, no. 20, 2007.
- [59] S. Papernov et al., “Optical properties of oxygen vacancies in HfO₂ thin films studied by absorption and luminescence spectroscopy”, *Optics Express*, vol. 26, n.º 13, p. 17608, 2018.

- [60] M. Dhanunjaya, D. K. Avasthi, A. P. Pathak, S. A. Khan y S. V. S. Nageswara Rao, "Grain fragmentation and phase transformations in hafnium oxide induced by swift heavy ion irradiation", *Applied Physics A*, vol. 124, n.º 9, 2018.
- [61] A. Ciapponi, F. R. Wagner, S. Palmier, J.-Y. Natoli y L. Gallais, "Study of luminescent defects in hafnia thin films made with different deposition techniques", *Journal of Luminescence*, vol. 129, n.º 12, pp. 1786–1789, 2009.
- [62] M. Kong, B. Li, C. Guo, P. Zeng, M. Wei y W. He, "The Optical Absorption and Photoluminescence Characteristics of Evaporated and IAD HfO₂ Thin Films", *Coatings*, vol. 9, n.º 5, p. 307, 2019.
- [63] "Todo sobre la temperatura del color de la bombilla". FESILUZ. <https://fesiluz.com/todo-sobre-la-temperatura-del-color-de-la-bombilla>.