

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA  
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

---

*INFLUENCIA EN LA INCORPORACIÓN  
DE  $Li^+$  EN PELÍCULAS DELGADAS  
DE  $Y_2O_3 : Er^{3+}$*

Tesis que presenta:  
**Evelyn Fernanda Huerta Cuevas**  
Para obtener el grado de  
**Maestro en Ciencias (Física)**



**Casa abierta al tiempo**

Asesor: **Dr. Ciro Falcony Guajardo.**

Jurado Calificador:

Presidente: **Dr. Ciro Falcony Guajardo**

Secretario: **Dr. Gerardo Muños Hernandez**

Vocal: **Dr. José Luis Hernandez Pozos**

CINVESTAV

UAM-I

UAM-I

México, D. F. Diciembre de 2013



A mi familia  
*Graciela, Fernando, Armando, Dayana, Anabel y Diego.*



# Agradecimientos

- *A mi familia, les agradezco su paciencia e incondicional apoyo a lo largo de mi vida personal y profesional: Graciela, Fernando, Armando, Dayana, Anabel y Diego.*
- *A mi asesor *Ciro Falcony Guajardo*, le agradezco su amistad, paciencia y apoyo en todo momento en la dirección de este trabajo.*
- *A los Doctores *Ciro Falcony Guajardo*, *José Luis Hernández Pozos*, *Gerardo Muñoz Hernández*, por la lectura de esta tesis y sus valiosos comentarios como miembros del jurado calificador.*
- *A los Doctores *Ulises Caldiño*, *Hector Murrieta*, *Enrique Camarillo* y *Abraham Meza* por las discusiones y valiosos comentarios.*
- *A CONACyT por el apoyo económico para realizar los estudios de maestría.*
- *Al coordinador de posgrado *Abel Camacho Quintana* y a la Comisión del Posgrado en Física de la UAM-Iztapalapa, por la facilidad de integrar al profesor *Ciro Falcony* como asesor externo.*
- *A *María Iseo González Christen*, le agradezco su paciencia y apoyo en los diferentes tramites académicos.*
- *A *Marcela Guerrero*, *Ana Bertha Soto* y *Zacarias Rivera* les agradezco su amistad y ayuda técnica.*
- *A *Victor Ibarra*, *Dalia Marín*, *Juan Carlos Sandoval*, *Daniel Martínez*, *Martín Romero*, *Gaston de los Santos*, *Yoshua Chávez*, *Graciela Ruíz*, *Nahum Méndez*, les agradezco su amistad y su apoyo.*
- *A *Abraham Meza*, *Isela Padilla*, *Efrain Zaleta*, *Salvador Carmona*, *Rafael Balderas*, *Idalia Sandobal*, *José Salazar*, les agradezco su comentarios, amistad y apoyo.*



# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>v</b>
<b>Resumen</b>	<b>ix</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Preliminar . . . . .	1
1.2. Justificación . . . . .	4
1.3. Objetivos . . . . .	5
1.3.1. Objetivos específicos . . . . .	5
<b>2. Fundamentos</b>	<b>7</b>
2.1. Películas delgadas . . . . .	7
2.2. Método de rocío pirolítico ultrasónico . . . . .	8
2.2.1. Parámetros de depósito . . . . .	11
2.2.2. Parámetros de atomización . . . . .	12
2.3. Luminiscencia . . . . .	13
2.3.1. Centros luminiscentes . . . . .	14
2.3.2. Modelo de la coordenada configuracional . . . . .	14
2.3.3. Términos espectroscópicos . . . . .	16
2.3.4. Tierras raras . . . . .	18
2.3.5. Diagrama de niveles de energía de tierras raras trivalentes	20
2.4. Importancia del Óxido de Itrio impurificado con iones de Erbio . .	20
2.5. Técnicas de caracterización . . . . .	23
2.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	23
2.5.2. Espectroscopía por dispersión de energía . . . . .	25
2.5.3. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier .	26
2.5.4. Difracción de rayos X . . . . .	28
2.5.5. Espectroscopía fotoluminiscente . . . . .	30
<b>3. Depósito de películas</b>	<b>35</b>
3.1. Sustratos y reactivos precursores . . . . .	35

## ÍNDICE GENERAL

---

3.2. Limpieza de sustratos . . . . .	36
3.3. Preparación de las soluciones . . . . .	36
3.4. Procedimiento experimental . . . . .	37
3.5. Caracterización . . . . .	38
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>41</b>
4.1. Caracterización morfológica . . . . .	41
4.2. Composición química . . . . .	44
4.3. Difracción de rayos X . . . . .	46
4.3.1. Tamaño de grano . . . . .	50
4.3.2. Parametro de red . . . . .	52
4.4. Espectroscopia infrarroja . . . . .	54
4.5. Caracterización óptica . . . . .	57
4.5.1. Propiedades luminiscentes de películas de Óxido de Itrio impurificadas con Erbio . . . . .	57
4.5.2. Propiedades luminiscentes de las películas de Óxido de Itrio impurificadas con Erbio y codopadas con iones de Litio	62
<b>5. Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>67</b>
5.1. Conclusiones . . . . .	67
5.2. Perspectivas . . . . .	69
<b>6. Apendice</b>	<b>71</b>
6.1. Productividad del trabajo . . . . .	71
6.1.1. Platicas . . . . .	72
6.1.2. Publicaciones . . . . .	72
<b>Bibliografía</b>	<b>77</b>



# Resumen

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de películas delgadas de Óxido de Itrio; se impurificaron con Erblio y codoparon con iones de Litio. Las películas se depositaron mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Los depósitos se realizaron sobre obleas de silicio (111). Las características de emisión luminiscente de estas películas están relacionadas con transiciones entre niveles electrónicos de energía del  $Er^{3+}$ . Se mostró un aumento en la intensidad de emisión luminiscente de 4 a 5 veces con la adición de 2% de  $Li^+$ . Los espectros de emisión fueron obtenidos excitando con una longitud de onda de  $207nm$ . El espesor de las películas fue de  $100nm$  aproximadamente. La morfología superficial se determinó mediante microscopía electrónica de barrido, donde se observa la formación de aglomerados cúbicos con dimensiones de hasta  $33nm$ . La composición elemental se obtuvo mediante espectroscopia por dispersión de energía; se muestra un enriquecimiento de Oxígeno y una disminución del Itrio cuando las concentraciones de  $Li^+$  y las temperaturas son altas. La estructura policristalina de las películas fue determinada por difracción de rayos X, muestra una fase cúbica pura del Óxido de Itrio. Para concentraciones mayores al 1% de iones de Litio se reduce la intensidad de los picos de difracción y además se observa un desplazamiento del pico de difracción principal (222) hacia ángulos grandes. En los espectros de infrarrojo de las películas se observó la formación de compuestos de Litio.



# 1

## Introducción

En este capítulo hablaremos de la motivación, síntesis y caracterización de películas de Óxido de Itrio impurificado con tierras raras. Además se presenta la justificación y los objetivos de este trabajo.

### 1.1. Preliminar

La calidad de vida, seguridad, prosperidad y desarrollo de las sociedades esta íntimamente vinculada con la capacidad de producir y conformar los materiales que son necesarios para la producción de satisfactores. Debido a la gran diversidad de aplicaciones, los materiales luminiscentes han sido de gran importancia en el desarrollo de la sociedad desde finales del siglo *XIX*; por este motivo se han desarrollado una gran cantidad de técnicas de preparación para la generación de nuevos materiales luminsicentes y en particular, las películas delgadas son de gran importancia en la fabricación de sistemas de iluminación e interfaces de comunicación visual.

A principios del siglo *XIX*, Hurmpherey Davy introdujo los primeros sistemas de iluminación; en 1801 presentó la lámpara de arco de carbón. Joseph Swan en Inglaterra y Tomas A. Edison en Estados Unidos en el año 1879, implementaron la luz eléctrica a partir de la lampara incandescente; estos dispositivos fueron conocidos como “fuentes calientes de luz”, y consisten en el calentamiento de un filamento metálico (contenido en un ambiente de gas o vacío para evitar la oxidación y

## 1. INTRODUCCIÓN

---

su vez la degradación del material) que produce luz mediante el calentamiento por efecto Joule<sup>1</sup> hasta ponerlo al rojo-blanco, por el paso de corriente eléctrica [1, 2].

En el siglo *XIX* surgió una gran cantidad de dispositivos emisores de luz: la lámpara de vapor de mercurio en 1930, de tungsteno halogenado en 1950, de sodio de alta presión y las de halogenuros metálicos en 1960, fluorescentes compactas en 1970, lámparas sin electrodos y la introducción del LED de indio-galio-nitrito en 1990[1].

Los dispositivos emisores de luz se han estudiado con el fin de mejorar sus propiedades luminiscentes; que no solo son utilizados en sistemas de iluminación. Estos materiales luminiscentes, también llamados, luminofósforos o simplemente “fósforos luminiscentes” tienen aplicaciones en “display”, pantallas planas de televisión, tableros de control, señalización, centelladores, dispositivos electroluminiscentes, dosímetros termoluminiscentes, detectores de radiación, entre otros. Para el desarrollo de estas aplicaciones es necesaria la investigación básica, síntesis y caracterización de nuevos materiales luminiscentes, que además sean amigables con el medio ambiente.

Para comprender las propiedades de estos materiales es necesario definir la luminiscencia; esta es la emisión de radiación electromagnética en el espectro visible (390-780nm) al ojo humano, posterior a una excitación [3]. Dependiendo de la fuente de excitación, la emisión de los materiales luminiscentes se puede clasificar en:

- **Luminiscencia** es el término general que se usa para describir todos los procesos luminiscentes.
- **Fluorescencia** es el tiempo de vida media en que decae la luz emitida después de la relajación del electrón de un estado energético mayor a uno menor. Al proceso luminiscente cuya duración de luz emitida es del orden de  $10^{-8}$ s segundos o menor se le llama fluorescencia.
- **Fosforescencia** es el tiempo de vida media en que decae la luz emitida después de la relajación del electrón de un estado energético mayor a uno menor. Al proceso luminiscente cuya duración de luz emitida mayor al orden de  $10^{-8}$ s segundos se le llama fosforescencia.

---

<sup>1</sup>Se conoce como efecto Joule al fenómeno irreversible por el cual, si en un conductor circula corriente eléctrica parte de la energía cinética de los electrones se transforma en calor debido a los choques que sufren con los átomos del material conductor por el que circulan, elevando la temperatura del mismo.

El término general de luminiscencia será usado a lo largo de este trabajo; a menos que se requiera especificar algún tipo de luminiscencia en particular.

Como se mencionó anteriormente la tecnología de películas delgadas para la preparación de materiales luminiscentes es de gran importancia. Existe una gran variedad de técnicas de depósito para películas delgadas luminiscentes, estas técnicas se clasifican en dos tipos:

1. *Físicas* (deposición de vapor pulverizado), con las siguientes técnicas:

- Evaporación térmica
- Epitaxia por haces moleculares
- Erosión catódica o “Sputtering”
- Ablación láser

2. *Químicas*, estas se clasifican en dos tipos:

a) Deposición Fase vapor

- Deposición Fase vapor térmico

b) Solución

- Sol-gel: inmersión y rotación
- Baño químico
- Rocío pirolítico

En general, éstas técnicas de depósito requieren de un recocido térmico posterior para mejorar la estructura cristalina y así obtener buenas características luminiscentes; además son difícilmente escalables a nivel industrial provocando costos elevados de producción, esto representa una desventaja para las aplicaciones industriales. En ésta lista se encuentra la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (RPU), esta técnica es simple, de bajo costo y ha sido ampliamente utilizada para la obtención de una gran variedad de materiales y de óxidos metálicos de buena calidad [4]. Por estos motivos la técnica de RPU será empleada para la preparación de nuestros materiales (Óxido de Itrio impurificado con Erblio y Óxido de Itrio impurificado con Erblio y codopado con iones de Litio).

Los materiales luminiscentes podrían ser sustituidos por matrices huésped de iones activos[5]. Éstos pueden ser de óxidos metálicos, sulfuros, seleniuros, entre otros; generalmente presentan una gran estabilidad química, una banda prohibida amplia y pueden ser impurificados con metales de transición o iones de tierras

## 1. INTRODUCCIÓN

---

raras trivalentes ( $TR^{3+}$ ). Estos últimos son los más importantes activadores de la luminiscencia porque presentan bandas de emisión y absorción estrechas en el intervalo del Ultravioleta - Visible (UV-Vis) al infrarrojo cercano [6].

En este trabajo se utiliza como matriz al Óxido de Itrio ( $Y_2O_3$ ) ya que posee interesantes propiedades, tales como su estabilidad cristalográfica hasta  $2325^\circ C$  (punto de fusión de  $2450^\circ C$ ), resistencia mecánica, constante dieléctrica en el rango de 14-18, conductividad térmica de  $0.13 W cm^{-1} K^{-1}$ , índice de refracción cerca de  $n = 2$ . Además es un material importante como protector adecuado para aplicaciones en guías de onda y materiales ópticos debido a su capacidad de alojar tierras raras [7].

Presentaremos la síntesis por medio de la técnica de RPU y la caracterización de películas delgadas de Óxido de Itrio impurificadas con Erblio ( $Y_2O_3 : Er^{3+}$ ) y películas Óxido de Itrio impurificadas con Erblio y codopadas con iones de Litio ( $Y_2O_3 : Er^{3+}, Li^+$ ), para su eventual aplicación en la industria de nuevos materiales luminiscentes.

### 1.2. Justificación

El desarrollo tecnológico de ciencia de materiales luminiscentes trae consigo la necesidad de optimizar y buscar nuevos materiales luminiscentes con buena calidad óptica y bajos costos de producción, que cumplan con las propiedades específicas para las nuevas aplicaciones. Así la investigación, síntesis y caracterización de nuevos materiales luminiscentes es de gran importancia debido a su aplicaciones tales como son: pantallas planas, de plasma, tubos de rayos catódicos, dispositivos de visualización, lámparas ahorradoras de energía, LEDs, sistemas de señalización, tableros de control, centelladores, detectores de radiación UV, y en general dispositivos electrónicos que utilicen visualizadores o “display’s”. La tecnología actual esta interesada en los sistemas emisores de luz RGB (“Red-Blue-Green”), ya que nos dan la posibilidad de generar una amplia gama de colores. Siguiendo esta línea de investigación en el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron materiales luminiscentes que emiten en la región de color verde del espectro electromagnético (430-530nm), para una posible contribución en estos dispositivos electrónicos.

Algunos reportes indican que los materiales luminiscentes suministrados en forma de películas empleando como matriz el Óxido de Itrio dopado con Erblio, debido a sus características fisicoquímicas [4, 7, 8]. El  $Y_2O_3$  presenta estabilidad térmica, una brecha de  $6eV$  que permite la impurificación con metales de transición o  $TR^{3+}$ .

Constante dieléctrica de 11-18, que sirve para aplicaciones en amplificadores ópticos planares, en general como fósforos fotoluminiscentes y catodoluminiscente [9–12]. El  $Y_2O_3$  y  $Er_2O_3$  presentan parámetros de red similares (10,604, y 10,547 Å, respectivamente) y su estructura cristalina permite la incorporación de grandes cantidades de iones de Erblio en la matriz de  $Y_2O_3$  [13]. Se conoce que la adición de iones de Litio ( $Li^+$ ) en pequeñas cantidades juega un papel importante en la mejora de la luminiscencia de los fósforos [8]. Reportes indican que la síntesis de películas depositadas con la técnica de RPU, permite obtener películas con adecuada adherencia al sustrato, buena homogeneidad, así como características ópticas y estructurales aceptables [14, 15]. Además es una técnica de bajo costo (debido a que no necesita sistema de vacío), es de sencilla operación y es segura; además de que permite realizar altas tasas de depósito sobre grandes áreas (escalables a nivel industrial). Motivos por los cuales se decidió utilizar esta técnica para la síntesis de películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  y  $Y_2O_3 : Er^{3+}, Li^+$ .

### 1.3. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es la preparación, caracterización y análisis de películas delgadas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopadas con iones  $Li^+$  mediante la técnica de RPU, con el propósito de obtener y mejorar sus propiedades luminiscentes.

#### 1.3.1. Objetivos específicos

1. Desarrollar la metodología para la síntesis por RPU de películas luminiscentes de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopadas con iones  $Li^+$ .
2. Obtener películas por la técnica de RPU, con buena adherencia al sustrato, buena uniformidad en su espesor, homogeneidad, planaridad y con buenas propiedades ópticas.
3. Determinar el disolvente, concentraciones de los reactivos, y los precursores más adecuados, así como la temperatura y el tiempo de depósito.
4. Realizar una caracterización general que permita entender los fenómenos físicos y físico-químicos involucrados en la síntesis de los materiales, así como de sus propiedades luminiscentes.





# 2

## Fundamentos

En este capítulo presentaremos de forma general los conceptos básicos de luminiscencia y el funcionamiento de la síntesis de películas con la técnica de RPU, así como las diversas técnicas de caracterización tales como: microscopia electrónica de barrido, Espectroscopia por dispersión de energía, espectroscopia de infrarrojo con transformada de fourier, dispersión de rayos X, espectroscopia fotoluminiscente.

### 2.1. Películas delgadas

Las películas delgadas se utilizaron inicialmente con fines decorativos. En el siglo *XVII*, los artistas aprendieron a pintar un patrón en un objeto cerámico con una disolución de una sal de plata y posteriormente calentaban el objeto para producir la descomposición de la mezcla, dejando una película delgada de plata metálica. Las películas son estructuras sólidas, tan delgadas que en ellas se pueden despreciar muchos efectos físicos en su espesor[16]. El concepto de película delgada no está formalmente definido, la mayoría de películas delgadas interactúan con ondas, su grosor es considerado delgado cuando el espesor de la película  $d$  sea menor que la longitud de onda ( $d \ll \lambda$ ) con la que interacciona. Para el caso de la tecnología actual de materiales luminiscentes, el espesor de una película delgada es del orden de la longitud de onda de la luz visible ( $390-780nm$ ). En el ámbito científico más estricto, el espesor de éstas puede ser considerado menor a  $1000nm$  [16].

## 2. FUNDAMENTOS

---

Para que una película delgada sea útil, debe poseer la mayoría de las propiedades siguientes:

- Ser químicamente estable en el entorno en el que se usará.
- Tener buena adherencia al sustrato.
- Tener espesor uniforme.
- Ser químicamente pura o de composición química controlada.
- Tener baja densidad de imperfecciones y ser homogénea.

Las películas son inherentemente frágiles y depende de un sustrato para su apoyo estructural. Tal apoyo sólo se logra si la película está unida al sustrato por fuerzas interfaciales, es decir, una reacción química en la superficie puede conectar la película con el material subyacente.

Se han empleado diferentes métodos para depositar películas de deposición de vapor químico de metal orgánico (MOCVD por sus siglas en inglés), electro-deposición, sol-gel, ablación con láser pulsado, entre otros [9, 10]. Sin embargo, la mayoría de las técnicas de deposición requieren de un recocido térmico para mejorar su estructura cristalina y así obtener características apropiadas de luminiscencia, esto representa una desventaja para aplicaciones industriales. En contraste, RPU es una técnica de deposición de bajo costo; adecuado para el recubrimiento de áreas grandes, fácilmente escalable para aplicaciones industriales [11], y las películas no requieren de recocido térmico.

Por otro lado, las películas de fósforos luminiscentes muestran algunas ventajas con respecto a los polvos luminiscentes; tales como estabilidad térmica, buena adherencia al sustrato y en particular la uniformidad depende de la superficie del sustrato. Sin embargo, el principal problema de los polvos luminiscentes es su bajo brillo debido a problemas de difracción [8].

### 2.2. Método de rocío pirolítico ultrasónico

En la gran variedad de técnicas de depósito de materiales en películas delgadas, el RPU (mostrado en la figura 2.1) es considerado simple, económico y versátil, ha conducido a obtener una gran variedad de materiales de buena calidad, es decir buena adherencia, homogeneidad en composición y tamaño con excelentes propiedades físicas.

## 2.2 Método de rocío pirolítico ultrasónico

---

Se han realizado estudios durante cerca de tres décadas con la técnica de RPU en la transformación y preparación de películas delgadas. Los primeros estudios los realizaron Chamberlin y Skarman en 1966, utilizando sulfuro de cadmio (CdS) para celdas solares. Debido a la simplicidad de la técnica y la buena productividad ofrece una manera más atractiva para la formación de películas finas de metales nobles, óxidos metálicos, óxidos de espinela, calcogenuros y compuestos superconductores [17].

Esta técnica, ofrece un manera extremadamente fácil de dopar películas con prácticamente cualquier elemento y proporción añadiendo el dopante simplemente en la solución del rocío. A diferencia de los métodos cerrados de deposición de vapor, RPU no requiere de vacío en cualquier etapa; es una gran ventaja si la técnica se quiere ampliar a niveles industriales. La velocidad de deposición y el espesor de la películas puede ser controlado fácilmente, eliminando así las desventajas principales de métodos químicos tales como la técnica de sol-gel que producen películas de espesor limitado.

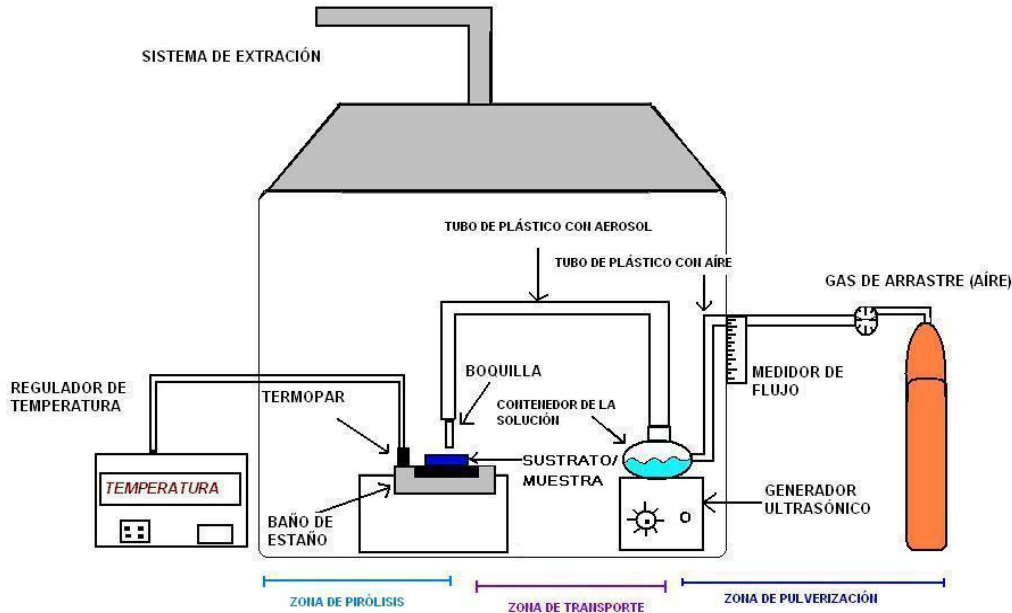
Operando a temperaturas moderadas ( $100 - 600^{\circ}C$ ), RPU puede producir películas en materiales menos resistentes, a diferencia de los métodos de alta potencia, tales como “radio frequency magnetron sputtering” (RFMS), que causa un recalentamiento local y que puede ser perjudicial para los materiales al ser depositados. Prácticamente no hay restricciones sobre el material de los substratos, dimensión o su perfil de superficie, es decir, espesor, homogeneidad, rugosidad, entre otras [17].

El proceso pirolítico esta basado en la generación, transporte y pirólisis de un aerosol o rocío. Dependiendo de la forma que se produce el rocío esta técnica se clasifica como “spray pyrolysis the radio frequency magnetron sputtering” (RFMS), en donde la solución precursora se *atomiza o nebuliza de forma neumática* empleando el gas impulsor de un tanque a presión[14] o *rocío pirolítico ultrasónico* también llamado proceso pirosol, en el cual la solución precursora se atomiza por medio de un piezoeléctrico que genera ondas ultrasónicas que entran en resonancia con la solución precursora produciendo el aerosol [18, 19]. En nuestro caso trabajaremos con el proceso de rocío pirolítico ultrasónico.

El principio del proceso pirosol consiste en dirigir una señal de alta frecuencia (en el rango de  $100kHz - 10MHz$ ) directamente sobre la solución precursora. Esta señal ultrasónica genera un géiser en la superficie del liquido, cuya altura es proporcional a la intensidad acústica. Esta formación va acompañada por la generación de un aerosol resultado de las vibraciones en la superficie del liquido y cavitaciones en la interfaz gas-liquido. La cantidad de rocío producido por este método es también una función de la intensidad acústica y de las propiedades físicas del liquido

## 2. FUNDAMENTOS

---



**Figura 2.1:** Sistema de rocío pirolítico

(presión de vapor, viscosidad y tensión superficial)[20, 21].

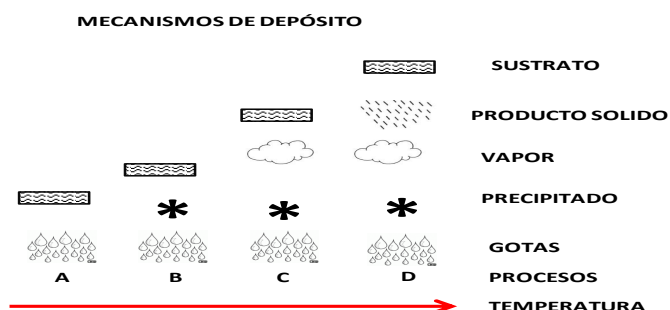
Las partes que componen el sistema de RPU (figura 2.1) son:

**Humidificador ultrasónico:** Es un transductor ultrasónico que al excitarse genera una señal de alta frecuencia. Sobre él se coloca un contenedor con la solución del material precursor a ser depositado, el disolvente debe tener baja viscosidad de manera que el aerosol se produzca con facilidad.

**Baño de estaño:** proporciona y mantiene constante la temperatura del sustrato, el cual es colocado sobre un porta sustratos con el fin de que el estaño fundido no se adhiera a éste. El sistema de calentamiento es monitoreado por un controlador de temperatura termopar chromel- alumel colocado dentro del baño de estaño.

**Gas de arrastre:** Este puede ser aire, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno, entre otros. Su función en primera instancia es arrastrar las gotas de rocío producido y transportarlo de la zona de atomización a la zona de pirólisis. Cuando se emplean gases inertes se tiene un mayor control sobre la reacción pirolítica evitando la formación de productos no deseados.

## 2.2 Método de rocío pirolítico ultrasónico



**Figura 2.2:** Esquema de los mecanismos de depósito por reacción pirolítica como función de la temperatura.

**Sistema de transporte:** Esta formado por la manguera transportadora y la boquilla la cual es un tubo de vidrio o plástico con diámetro suficiente para que el aerosol no se condense en su interior, su función es mandar el rocío a la zona de pirólisis. Por lo general las dimensiones de la manguera transportadora son de 10 a 20 cm de longitud y de 0.5 a 2.5 cm de diámetro.

**Camara de extracción:** Su objetivo es sacar los gases durante el proceso de deposición, ya que algunos pueden ser tóxicos.

### 2.2.1. Parámetros de depósito

El proceso de descomposición del aerosol, en función de la temperatura del ambiente entre la boquilla del sistema y el sustrato, puede dar como resultado uno de los cuatro mecanismos de separación que se describen en la figura 2.2.

- Mecanismo **A**, la temperatura del medio ambiente es relativamente baja por lo que las gotas del aerosol llegan al sustrato en forma líquida, el disolvente se evapora por efecto de la temperatura dejando un precipitado finamente dividido.
- Mecanismo **B**, al aumentar la temperatura del ambiente, el disolvente se evapora y el precipitado caerá en la superficie del sustrato donde ocurrirá su descomposición.

## 2. FUNDAMENTOS

---

Las películas obtenidas con los mecanismos **A** y **B** tienen mala adherencia al sustrato, sin embargo esto podrá mejorar si posteriormente se someten las películas a tratamientos térmicos.

- Mecanismo **C**, cuando la temperatura ambiente es lo suficientemente alta sucederá una serie de eventos, en primer lugar el disolvente de las gotas se evapora y enseguida el precipitado se sublima difundándose hacia la superficie del sustrato donde ocurre la reacción química dando como resultado el producto final. Con este mecanismo se tienen películas con excelente adherencia al sustrato sin necesidad de tratamientos posteriores.
- Mecanismo **D**, la temperatura del ambiente es muy alta, por lo que la fase vapor del precipitado reacciona produciendo un polvo fino que se deposita en la superficie del sustrato. Las películas obtenidas presentan mala adherencia, pero podrían someterse a tratamientos térmicos posteriores para mejorar dicha adherencia al sustrato.

Dependiendo de las propiedades de la solución y la temperatura del sustrato pueden generarse descomposiciones sucesivas de los componentes disueltos en la solución. Es posible obtener películas en cada uno de los cuatro mecanismos de depósito anteriormente descritos; sin embargo, la calidad de las propiedades físicas y mecánicas se ven afectadas según las condiciones del proceso.

La técnica de RPU está clasificada entre las técnicas de CVD (“Chemical Vapor Deposition”), este mecanismo se encuentra descrito en la fase **C** de la figura 2.2. Además esta debe cumplir con los factores químicos y físicos siguientes: químico, los componentes de la solución deben evaporarse sin descomponerse, la reacción de pirólisis debe llevarse a cabo en el sustrato en fase vapor, mientras que el factor físico más importante es la temperatura del ambiente relacionada con la temperatura del sustrato.

### 2.2.2. Parámetros de atomización

Las ondas ultrasónicas sobre el líquido viajan con velocidades diferentes venciendo la tensión superficial, esto conduce a la atomización en finas gotas que forman un aerosol. Uno de los principales fundamentos de la atomización ultrasónica es la correlación entre la longitud de onda capilar<sup>2</sup> ( $\lambda_c$ ) en la superficie del líquido y el diámetro de las gotas atomizadas ( $D$ ),

---

<sup>2</sup>Una onda capilar, es una onda que viaja a lo largo del límite de fase de un fluido, cuya dinámica está dominada por los efectos de la tensión superficial.

$$D = \alpha \lambda_c, \quad (2.1)$$

donde  $\alpha$  es una constante de proporcionalidad. Basándonos en la ecuación de Kelvin [22], la longitud de onda capilar puede escribirse como:

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

donde  $\sigma$  representa la tensión superficial del líquido,  $\rho$  su densidad y  $f$  la frecuencia de excitación del ultrasonido. Una determinación experimental de la constante  $\alpha$  [22] da como resultado:

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

El diámetro de gotas de solución atomizadas que forma el aerosol varía de 2 a 30 micras cuando la frecuencia del humidificador está entre 3 y 70 MHz. Para frecuencias de operación del orden de 800kHz, el diámetro promedio de las gotas es de 4 micras [23].

La ecuación 2.3 muestra que las dimensiones de las gotas atomizadas no dependen sólo de la frecuencia de excitación, sino también de las características de la solución atomizada (viscosidad y tensión superficial). Lo mismo puede decirse sobre la cantidad de rocío producido.

## 2.3. Luminiscencia

La emisión espontánea de radiación (390-780 nm) se denomina, en general *luminiscencia*. De acuerdo al origen de la excitación, el proceso luminiscente puede ser clasificado en varios tipos, algunos de estos son mostrados en el cuadro 2.1 [24].

La emisión de la luz depende de la estructura del material, básicamente de la interacción atómica de los centros luminiscentes y la red del material huésped [25]. Para este caso la energía de la emisión en algunas ocasiones es menor que la de excitación y podría explicarse por que el espectro de emisión es aproximadamente la imagen espectral del espectro de absorción.

En nuestro caso particular se trabajó con la **fotoluminiscencia**, esta es la luminiscencia subsiguiente a la absorción de fotones [26].

## 2. FUNDAMENTOS

---

Tipo de luminiscencia	Fuente de excitación
Bioluminiscencia	Energía de reacciones bioquímicas
Catodoluminiscencia	Electrones
Electroluminiscencia	Campo eléctrico
Luminiscencia de rayos X	Rayos X
Magnetoluminiscencia	Campo magnético
Quimioluminiscencia	Energía de reacciones químicas
Sonoluminiscencia	Ultrasonido
Triboluminiscencia	Fricción o acción mecánica
Fotoluminiscencia	Fotones

**Cuadro 2.1:** Clasificación de los tipos de luminiscencia según la fuente de excitación.

### 2.3.1. Centros luminiscentes

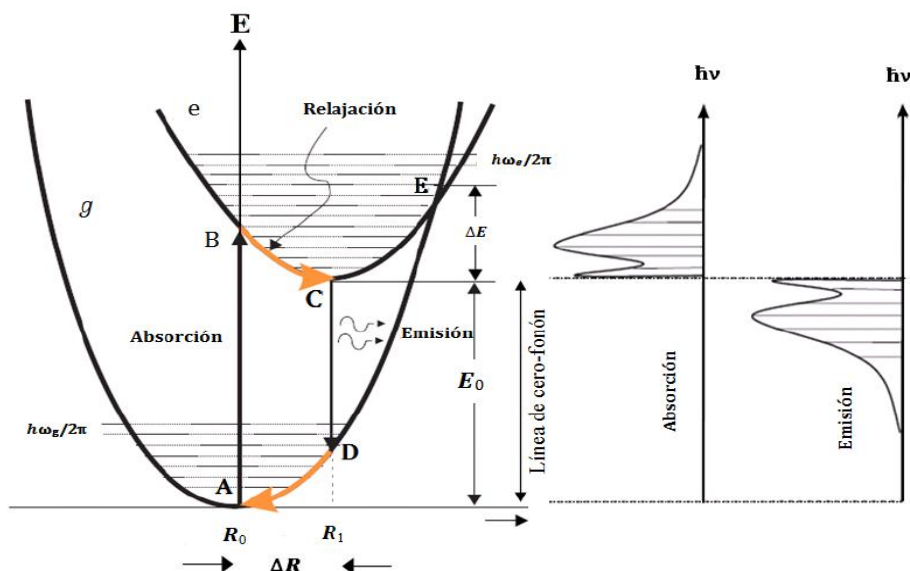
Los materiales puros son generalmente ópticamente inertes y forman materiales, sin olor y transparentes. Cuando son impurificados con pequeñas cantidades de iones activadores de metales de transición o tierras raras se vuelven brillantemente coloreados. Los electrones son los responsables de las propiedades ópticas que se hallan fuertemente localizados en los iones activadores.

Los centros de emisión de tipo defectos, son aquellos cuyos orbitales deben considerarse como un conjunto, que incluye al defecto y a los iones vecinos. Uno de los casos más interesantes de este tipo es el **centro F**. Este consiste en un sitio vacante negativo en el cual un electrón es atrapado, la neutralidad de la carga se conserva. Este electrón se mueve en un campo eléctrico atractivo de los cationes vecinos positivos y puede moverse en los orbitales tipo *s* o *p* alrededor de esos cationes [27].

### 2.3.2. Modelo de la coordenada configuracional

El modelo de la coordenada configuracional (MCC) fue propuesto por Von Hippel en 1936. Éste modelo permite describir cualitativamente los procesos de absorción y emisión que ocurren en los centros luminiscentes. El MCC (figura 2.3) representa el estado base y el primer estado excitado de un centro luminiscente; en el cual se representan las curvas de energía del sistema en función de una coordenada configuracional, la cual representa la configuración de los iones alrededor del centro luminiscente [28].





**Figura 2.3:** Modelo de la coordenada configuracional para el estado base y excitado de un centro luminiscente.

El MCC describe la posición de los iones del sólido que se encuentran a menor distancia de él, esto ocurre cuando las funciones de onda del centro luminiscente no son demasiado extendidas. La coordenada configuracional representa la posición de un número considerable de iones al rededor del centro luminiscente cuando la funciones de onda son extendidas [29].

En este tipo de diagramas (MCC) las fuerzas que unen al centro luminiscente con los iones ligados alrededor del sólido obedecen la ley de Hooke. De esta forma la energía es una función cuadrática del desplazamiento de la posición de equilibrio y de ahí la forma parabólica de las curvas mostradas en la figura 2.3.

Veamos la figura 2.3 donde **A** representa la posición de equilibrio del estado base del centro luminiscente si este absorbe energía pasará al estado excitado en la posición **B**. La transición **A**  $\rightarrow$  **B** es dibujada con una línea vertical apuntando hacia arriba, ya que una transición óptica sobre la impureza ocurre tan rápidamente que el arreglo de la red no cambia durante la transición (principio de Franck-Condon). Después de que el centro ha alcanzado el estado **B**, se relaja hacia la posición de equilibrio representada por **C** y cede su exceso de energía en

## 2. FUNDAMENTOS

---

forma vibracional a la red del sólido. Una vez que el centro ha alcanzado la posición de equilibrio **C** en el estado excitado, puede regresar al estado fundamental **D** por medio de emisión de energía electromagnética (luz). En **D**, se relaja hacia la posición de equilibrio **A** y transfiere de nuevo su energía en forma fonónica [28].

La energía emitida por el centro luminiscente (en forma de fotones) es menor que la energía absorbida, debido a la liberación de energía de éste a la red cristalina. Esta diferencia de energía se conoce como “corrimiento de Stokes” y puede proporcionar información sobre la interacción entre el ión activador y los iones vecinos. La interacción entre ellos determina las curvas configuracionales de los estados fundamental y excitado del centro luminiscente, así como su desplazamiento relativo a lo largo del eje de la coordenada configuracional.

Las transiciones vibracionales de los niveles más bajos del estado fundamental, al estado excitado se conoce como línea de fonón-cero. Las líneas de absorción y emisión ocurren a la misma frecuencia. En el espectro de absorción habrá una banda correspondiente a las transiciones electrónicas cuyas energías son más altas que las líneas de fonón-cero. En los espectros de emisión habrá una banda correspondiente a las transiciones de baja energía (ver figura 2.3).

Un MCC además de explicar porque la longitud de onda de la radiación emitida es mayor que la de absorción, también explica como la eficiencia de emisión de un material luminiscente puede decrecer radicalmente al aumentar la temperatura a la cual se realiza el proceso. Considerando que el sistema luminiscente se encuentra en la posición **C** del estado excitado (ver figura 2.3) y si la temperatura del sólido aumenta considerablemente, entonces se alcanzará la posición **E**. A partir de esta posición puede caer al estado fundamental sin emitir fotones. Este proceso es conocido como apagamiento térmico o también como destrucción térmica luminiscente por efecto de la temperatura compitiendo con la emisión de luz y provoca que la eficiencia emisora del centro luminiscente disminuya [28].

### 2.3.3. Términos espectroscópicos

Los símbolos espectroscópicos son una descripción abreviada de la energía, momento angular y multiplicidad del espín de un átomo en un estado en particular. El estado de un electrón o de un átomo se caracteriza por cuatro números cuánticos:

- n**: número cuántico principal,
- l**: número cuántico azimutal,
- m**: número cuántico magnético,
- s**: número cuántico de espín.

La interacción de los electrones principalmente por medio de acoplamientos de los campos magnéticos generados por el movimiento (angular o rotacional) de los electrones o de los orbitales se determinan según la siguiente notación:

**Momento angular orbital** tiene valor propio  $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$  y se obtiene directamente a partir de los valores de  $l$  para los electrones individuales, y posee  $(2l+1)$  orientaciones espaciales debidas a  $m$ .

El **número cuántico de espín resultante**  $S = \hbar\sqrt{s(s+1)}$ , donde  $s$  el número cuántico del espín. Permitiendo valores enteros y semienteros.

El **número cuántico de momento angular total** es  $J = \hbar\sqrt{j(j+1)}$ , donde  $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ .

Según el principio de exclusión de Pauli, en un átomo no pueden existir dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales, así que en cada orbital sólo podrán colocarse dos electrones (correspondientes a los valores de  $s = \pm 1/2$ ). Los electrones simples son descritos por un símbolo en letras minúsculas, tal como  $4f$  donde 4 representa el número cuántico  $n$ , y  $f$  corresponde al número cuántico  $l$  de acuerdo a la secuencia:

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

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

$$\begin{aligned} \text{EL estado} &= S, P, D, F, G, H, I, \dots \text{ (excepto J)} \\ \mathbf{L} &= 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots \end{aligned}$$

Si los desdoblamientos de los niveles de un átomo multielectrónico son los mismos que en el átomo de hidrógeno, la presencia de más de un electrón altera considerablemente las energías de los orbitales; ahora la energía de un orbital atómico depende de  $(n, l)$  que define la capa electrónica. Para aquellos electrones que pertenecen a una cierta capa, el estado cuántico asociado a cada uno de ellos se distinguirá por la orientación del espín.

Podemos resumir cualquier configuración electrónica escribiendo el símbolo de la subcapa ocupada y agregando un superíndice para indicar el número de electrones que hay en dicha subcapa  $^{(2S+1)}L_J$ . Bajo el efecto de una perturbación externa, la degeneración de cada configuración electrónica se ve parcialmente afectada originando de esta manera un conjunto de niveles [30].

## 2. FUNDAMENTOS

---

### 2.3.4. Tierras raras

Las tierras raras (TR) están constituidas por 17 elementos del grupo 3 de la tabla periódica: escandio, itrio, lantano y los lantánidos. La serie de los metales lantánidos (designados por  $Ln$ ) esta formada en el bloque  $f$  por 14 elementos (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) considerados conjuntamente con los actínios como metales de transición. El lantano (La) es un metal del grupo 3, pero su similitud química con los elementos del  $Ce$  hasta  $Lu$ , hace que sea clasificado normalmente con los lantánidos, figura 2.4.

El comportamiento espectral de los iones del grupo de TR es diferente al de los iones de transición. La razón básica de estas diferencias reside en que los electrones responsables de las propiedades ópticas de los iones de tierras raras son electrones que están en los orbitales  $4f^n$ . Estos electrones, por la contracción lantánida<sup>3</sup>, están más atraídos hacia el núcleo del átomo protegiéndolos del ambiente cristalino externo [31]. Las tierras raras se caracterizan por un llenado progresivo de las capas  $4f$  ó  $5f$ , tomando la siguiente configuración electrónica general:

$$1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^n,$$

debido a que la capa  $4f^n$  requiere 14 electrones para llenarse, se puede ver que tienen una configuración electrónica con capas parcialmente llenas, por lo que son electrones ópticamente activos.

El estado de oxidación mas frecuente de las TR es el trivalente ( $TR^{3+}$ ), es el estado característico de todos los lantánidos formados generalmente por óxidos del tipo  $TR_2O_3$ , aunque en algunos elementos de TR como en el Cerio (Ce), Proseodimio (Pr) y Terbio (Tb) el estado de oxidación es  $TR^{4+}$  presenta cierta estabilidad. El Europio (Eu), Iterbio (Yb) y el Samario (Sm) se han encontrado en algunos compuestos con un número de oxidación  $TR^{2+}$ . Desde el punto de vista energético, la ionización mas allá de las  $TR^{3+}$  no es posible, por lo que el estado de oxidación característico en la fila  $La - Lu$  es  $3+$  y su química fundamental es la del ion  $OLn^{3+}$ .

Las  $TR^{3+}$  poseen propiedades ópticas generales que los distinguen de los demás iones cuando son incorporados en sólidos:

---

<sup>3</sup>La contracción lantánida, es la disminución progresiva del tamaño del radio ionico de los átomos. El ejemplo más claro de esta contracción lantánida se detecta en la variación gradual del tamaño de los iones  $Ln$  (III), desde La (III) hasta Lu (III).

**TABLA PERIODICA DE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS**

Hydrogen 1 H 1.0079		Key: element name atomic number symbol atomic weight (mean relative mass)																Helium 2 He 4.0026	
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180		
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948		
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80		
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29		
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-70 * Lu 174.97	71 Hf 178.49	72 Ta 180.95	73 W 183.84	74 Re 186.21	75 Os 190.23	76 Ir 192.22	77 Pt 195.08	78 Au 196.97	79 Hg 200.59	80 Tl 204.38	81 Pb 207.2	82 Bi 208.98	83 Po [209]	84 At [210]	85 Rn [222]		
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-102 ** La [225]	103 Rf [261]	104 Db [262]	105 Sg [266]	106 Bh [264]	107 Hs [265]	108 Mt [268]	109 Uun [271]	110 Uuu [272]	111 Uub [273]	112 Uuq [289]	114 Uuq [289]	114 Uuq [289]	114 Uuq [289]	114 Uuq [289]	114 Uuq [289]		
*lanthanoids		57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.91	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04				
**actinoids		89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]				

**Figura 2.4:** Tabla periódica de los Elementos Químicos. Los elementos que se encuentran en marcados en color rojo son las llamadas tierras raras.

1. Las transiciones intraconfiguracionales ( $f \rightarrow f^*$ ) se llevan a cabo en la región del espectro visible a ultravioleta (Uv-Vis).
2. Las bandas de absorción y de emisión asociadas a dichas transiciones son muy estrechas y poco sensibles a la red que los contiene.
3. Las vidas medias son relativamente largas.
4. Las intensidades de emisión varían fuertemente debido a las reglas de selección de Pauli<sup>5</sup>. Estas intensidades se estiman en relación de la ramificación definida como la razón de una transición radiativa específica desde un nivel dado, y entre la suma de todas las transiciones radiativas específicas desde ese nivel.

La alta densidad de niveles de energía que poseen las  $TR^{3+}$  da lugar a la absorción y excitación en un amplio rango (Uv-Vis) del espectro electromagnético. El espectro de los iones trivalentes de TR es debido a transiciones  $f \rightarrow f$  compuestas por líneas estrechas. La mayoría de las  $TR^{3+}$  producen una emisión luminiscente con espectros compuestos por líneas asociadas con la transición  $4f^{n*} \rightarrow 4f^n$  en la región del visible al infrarrojo [31].

<sup>5</sup>Las reglas de selección de Pauli establecen que en un átomo no pueden existir dos electrones con cuatro números cuánticos iguales. Es decir, en una órbita determinada ( $n$ ,  $l$  y  $m$  dados) solo puede haber un máximo de dos electrones ( $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ). Además solo son posibles los saltos en los que  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0, \pm 1$ ,  $\Delta j = 0, \pm 1$

## 2. FUNDAMENTOS

---

La interacción espín-orbita, es la interacción cuántica entre el momento magnético del espín y el momento magnético del orbital, esta interacción está definida por el acoplamiento Russell-Saunders cuya notación espectroscópica corresponde a  $(2S+1)$ . El campo cristalino puede perturbar esos estados desplazando ligeramente su energía y ocasionando nuevos desdoblamientos. Sin embargo, esos desplazamientos y desdoblamientos son mucho más pequeños que los desdoblamientos del tipo espín-órbita; razón por la cual los espectros ópticos de diversas redes cristalinas impurificadas con iones de  $TR^{3+}$ , generalmente son similares a los espectros de los iones libres de las mismas.

### 2.3.5. Diagrama de niveles de energía de tierras raras trivalentes

Los espectros de absorción y emisión de los iones de  $TR^{3+}$ , pueden ser interpretados con los niveles de energía del diagrama de Dieke, mostrado en la figura 2.5. Este diagrama lo obtuvieron Dieke y colaboradores en 1968, impurificando una red cristalina del cloruro de lantano ( $LaCl_3$ ), con diferentes iones de  $TR^{3+}$ .

Este diagrama muestra la energía de los estados  $^{2s+1}L_J$  de  $TR^{+3}$  en el cloruro de lantano. La figura 2.4 (figura tomada de [24]) muestra la magnitud del desdoblamiento de los niveles de energía por el campo cristalino, mientras que el centro de gravedad de cada multiplete proporciona la ubicación aproximada del correspondiente nivel energético  $^{2s+1}L_J$  del ion libre. El desdoblamiento de los niveles de energía y el centro de gravedad de los niveles  $^{2s+1}L_J$  de  $TR^{+3}$  varían ligeramente cuando son incorporados en redes cristalinas diferentes al  $LaCl_3$ [32].

En la actualidad, el diagrama de Dike es empleado como guía para predecir de manera aproximada la longitud de onda de una determinada transición  $^{(2S+1)}L_J \rightarrow ^{(2S'+1)}L_{J'}$  para un elemento lantánido presente en una la red cristalina huésped y la asignación de transiciones particulares  $^{(2S+1)}L_J \rightarrow ^{(2J'+1)}L_{J'}$  de cualquier grupo de líneas de un espectro de absorción o emisión.

## 2.4. Importancia del Óxido de Itrio impurificado con iones de Erblio

El  $Y_2O_3$  es una sustancia sólida, blanca y estable en la atmósfera. Es utilizado comúnmente como matriz huésped en ciencia de materiales y posee interesantes propiedades tales como:

- Estabilidad cristalográfica de hasta  $2325^\circ C$  (punto de fusión de  $2450^\circ C$ ).

## 2.4 Importancia del Óxido de Itrio impurificado con iones de Erblio

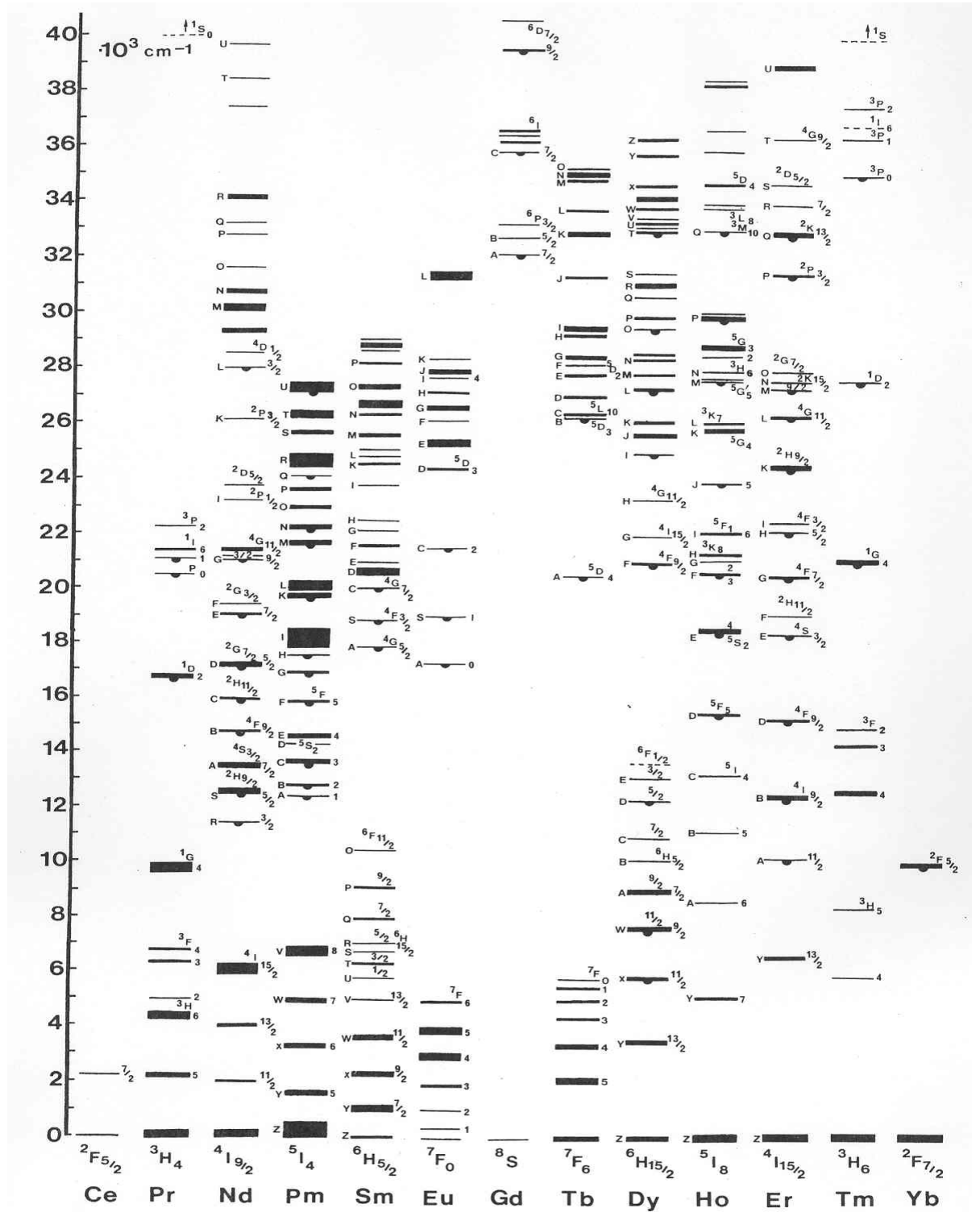


Figura 2.5: Diagrama de Dieke para los niveles de energía de las configuraciones  $4f^n$  de los iones lantánidos trivalentes.

## 2. FUNDAMENTOS

---

- Resistencia mecánica.
- Conductividad térmica  $0.13 W cm^{-1} K^{-1}$ .
- Constante dieléctrica relativamente alta en el rango de 14-18.
- Índice de refracción cerca de  $n = 2$ .
- Constante de red de  $a_{(Y_2O_3)} = 10.06 \text{ \AA}$ .
- Radio iónico del Itrio de  $1.144 \text{ \AA}$ .

En los últimos años el  $Y_2O_3$ , se ha investigado por ser un material huésped interesante [33]. Ha sido sintetizado por diversas técnicas de deposición tales como metal orgánico deposición química de vapor (MOCVD por sus siglas en ingles), electro-deposición, sol-gel, ablación con láser pulsado, entre otros. El  $Y_2O_3$  es utilizado como matriz huésped de iones de TR [34].

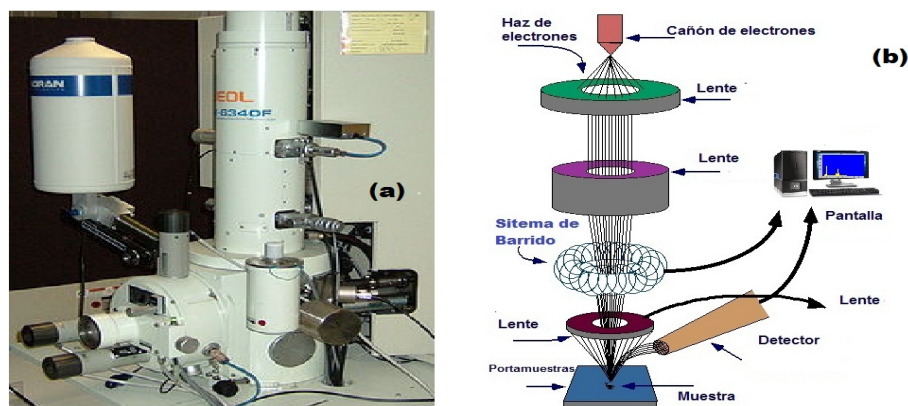
El  $Er^{3+}$  es relativamente estable en el aire y no se oxida rápidamente como otras TR. Éste elemento origina un espectro de absorción característico del  $Er^{3+}$  en el espectro visible, ultravioleta y cercano al infrarrojo. Posee interesantes propiedades, tales como:

- Punto de fusión  $1795 K (1522^\circ C)$ .
- Conductividad térmica  $14,3 W/(K m)$ .
- Radio iónico del Erblio  $1.159 \text{ \AA}$ .

El Erblio forma parte de la familia de las TR. Esto se caracteriza por el llenado progresivo de la capa interna  $4f^n$  después de las capas externas  $5s$ ,  $5p$  y  $6s$ . Debido a que los electrones  $4f^n$  son relativamente externos, el apantallamiento que produce un electrón de la capa  $f$  a otro de la misma capa es muy pequeño, por lo tanto, el aumento de la carga nuclear al pasar de una TR a otra se transforma en un aumento de la carga efectiva que afecta a estos electrones. Esto genera un fenómeno de contracción en el radio atómico al avanzar en la serie alcanzándose en su extremo final, sus radios atómicos son similares a los de los metales de transición  $4d$ . Los cationes de las  $TR^{3+}$ , suelen coordinarse con 8 átomos de Oxígeno en redes compactas como son los compuestos organometalicos, con geometría cúbica [35, 36].

El  $Y_2O_3$  es considerada como una matriz huésped adecuada para albergar iones de  $Er_2O_3$  por que tienen estructuras cristalinas similares. Los iones del  $Er^{3+}$  e  $Y^{3+}$  poseen radios iónicos similares  $1.159 \text{ \AA}$  y  $1.144 \text{ \AA}$  respectivamente, lo que permite la incorporación de grandes cantidades de iones de  $Er^{3+}$  en la matriz [37, 38].





**Figura 2.6:** (a) Microscopio electrónico de barrido, (b) componentes principales de la columna de electrones del MEB.

## 2.5. Técnicas de caracterización

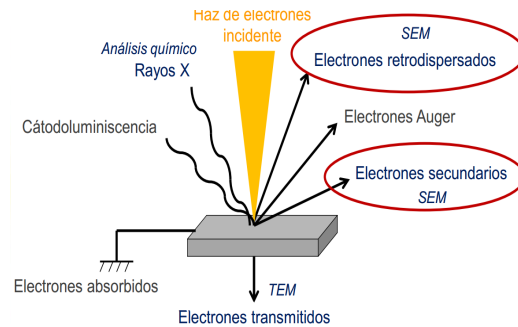
El desarrollo de nuevos materiales luminiscentes es de gran importancia tanto en el campo de la investigación fundamental como en la investigación aplicada. Las propiedades ópticas, morfológicas, de composición química y estructural, constituyen un conjunto importante de características que ayudan a comprender las propiedades de los materiales depositados. Esta información se puede obtener con las técnicas de caracterización: microscopía electrónica de barrido, espectroscopia por dispersión de energía, espectroscopia de infrarrojo con transformada de fourier, dispersión de rayos X, espectroscopia fotoluminiscente.

### 2.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés “scanning electron microscopy”) es una técnica de caracterización que se desarrolló en la época de los años 50’s con ayuda del microscopio electrónico de barrido mostrado en la figura 2.6(a). La parte fundamental del MEB es la columna de electrones, figura 2.6(b), dicha columna está constituida en su interior por los siguientes elementos: **Cañón de electrones** con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación. **Sistema de lentes electromagnéticas**, son los encargados de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento. El **sistema de barrido**, desplaza el haz de electrones (ya focalizado) por la superficie de la muestra. **Sistema de detección** permite captar el resultado de la interacción del haz de electrones y transformarlo en una señal eléctrica. Y una **bomba de vacío** [39].

## 2. FUNDAMENTOS

---



**Figura 2.7:** Interacción del haz de electrones del MEB con la muestra.

El funcionamiento del MEB es el siguiente: se hace incidir un haz fino de electrones sobre la superficie de la muestra, generando la aparición de diversas emisiones (figura 2.7), cada emisión es el resultado de alguna interacción particular y provee diferente información. Los **electrones secundarios**, son electrones arrancados de la superficie de la muestra con una energía menor a  $5eV$  y permiten generar imágenes de la morfología superficial de la misma. Los **electrones Auger**, vienen dados de la superficie de la muestra en un rango de profundidad de  $0.5-5nm$ . Proporcionan información sobre la composición química de las capas superficiales de la muestra. En los **rayos X**, los electrones incidentes interactúan con las capas internas de los átomos de la muestra los cuales son excitados, emitiendo un espectro característico de rayos X y permitiendo identificar los elementos correspondientes. “**Bremsstrahlung**”, es la radiación de frenado. Es decir, es una radiación electromagnética producida por la deceleración de una partícula cargada, y es la responsable de la parte continua de un difractograma, esto ocurre cuando el electrón pierde toda o parte de su energía en el frenado [39].

En el caso de los *electrones secundarios*, la señal detectada es amplificada y utilizada para formar la imagen de la morfología superficial de la muestra. La imagen formada es un mapa de las intensidades de emisión de los electrones en la superficie de la muestra. La resolución es una de las variables más importantes en un microscopio, en el caso ideal es igual al diámetro del haz electrónico ( $5nm$ ) cuando choca con la muestra. Sin embargo, como la resolución está en función de las características de la muestra y de la operación adecuada del instrumento, la resolución típica es de hasta  $15nm$ .

La amplificación en un microscopio puede tener valores desde  $20X$  hasta superiores a  $105X$ . El contraste de las imágenes es explicado en términos de la emisión de los electrones debido al bombardeo del haz electrónico. La dispersión del haz de electrones dentro de la muestra, es causada por las múltiples colisiones. En principio cada colisión puede resultar de la emisión de un electrón con la muestra. Cuando se analizan materiales aislantes puede presentarse una acumulación de carga que interactúa con la muestra. La carga acumulada desvía tanto al haz como a los electrones emitidos por la interacción, dando como resultado imágenes distorsionadas. Para solucionar este problema, se sugiere trabajar con valores de voltaje de aceleración bajos o cubrir la muestra con una pequeña capa delgada de material conductor[39].

### 2.5.2. Espectroscopía por dispersión de energía

La espectroscopia por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés “Energy Dispersive Spectroscopy”), se realiza habitualmente en un microscopio electrónico de barrido (figura 2.6), para identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en una muestra. Para esto se emplea un detector de estado sólido donde un conjunto de fotones incidentes producen un pulso de voltaje proporcional a su energía. Los pulsos son clasificados y contados por dispositivos electrónicos que generan el resultado de la cuantificación.

Cuando un haz de electrones interactúa con la muestra (ver figura 2.7), los electrones de las capas internas de los átomos de cada elemento pueden ser expulsados, generando huecos. En esta condición el átomo está ionizado y regresa a su estado fundamental mediante transiciones electrónicas de las capas externas en los huecos, éstas transiciones electrónicas se presentan como energía liberada en forma de fotones. Los rayos característicos corresponden a los diferentes niveles energéticos y para cada material están perfectamente identificados. Las transiciones electrónicas entre las diferentes capas son propias de cada elemento, ya que dos electrones en un átomo no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos y por tanto la misma energía. Con esto es posible identificar, de donde proviene la energía de los rayos característicos y saber el tipo de elementos que tiene una muestra en particular.

El resultado de la cuantificación es el desplegado en un espectro de dispersión de energía en forma de *histograma*, donde el eje de las ordenadas representa el *número de cuentas o la intensidad* y el eje de las abscisas, *la energía del fotón* generalmente en *keV*. Con apoyo de patrones y software, se realiza de forma automática la identificación de líneas de emisión y el análisis cuantitativo o cálculo promedio de la concentración de los distintos elementos presentes [39].

## 2. FUNDAMENTOS

---

El detector de EDS, consiste en un dispositivo semiconductor de Silicio impurificado con Litio, que se coloca frente a la superficie de la muestra para que se pueda coleccionar la mayor cantidad de fotones posibles. El detector de silicio es enfriado a temperatura de nitrógeno líquido ( $77K$ ) para evitar que los átomos de Litio puedan difundirse en el silicio al aplicarle un voltaje. El sistema EDS es controlado por una computadora que almacena en la memoria todas las energías de emisión de cada uno de los elementos, facilitando la identificación de cada elemento a partir de sus líneas de emisión en el espectro.

### 2.5.3. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR por sus siglas en ingles) es una técnica que se utiliza para obtener espectros de absorción y emisión de un sólido, líquido o gas. El término de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, se origina en el hecho de que se requiere una transformada de Fourier para convertir la señal espectral realizada por un ordenador desde un dominio del tiempo hacia un dominio de frecuencias.

La espectroscopía infrarroja es fundamentada en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales). Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinadas por: la energía potencial molecular, las masas de los átomos y el acoplamiento de vibraciones. Es decir, cuando el potencial molecular corresponde a un estado electrónico, éste puede ser aproximado a un oscilador armónico en la vecindad de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales correspondientes en la superficie de energía potencial del estado electrónico de la molécula. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar a primera aproximación relacionadas con la fuerza de enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace [40].

La región infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres; el infrarrojo cercano, medio y lejano. El *infrarrojo cercano* es ubicado aproximadamente entre  $400-10cm^{-1}$  ( $0.78 - 2.5\mu m$ ) y se encuentra adyacente a la región de microondas. Posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El *infrarrojo medio* se encuentra aproximadamente en el rango de  $4000-400cm^{-1}$  ( $2.5 - 50\mu m$ ) y puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales de la estructura rotacional y vibracional. Y el *infrarrojo lejano* esta situado en  $14000-4000cm^{-1}$  ( $50 - 1000\mu m$ ) y puede excitar las vibraciones armónicas.

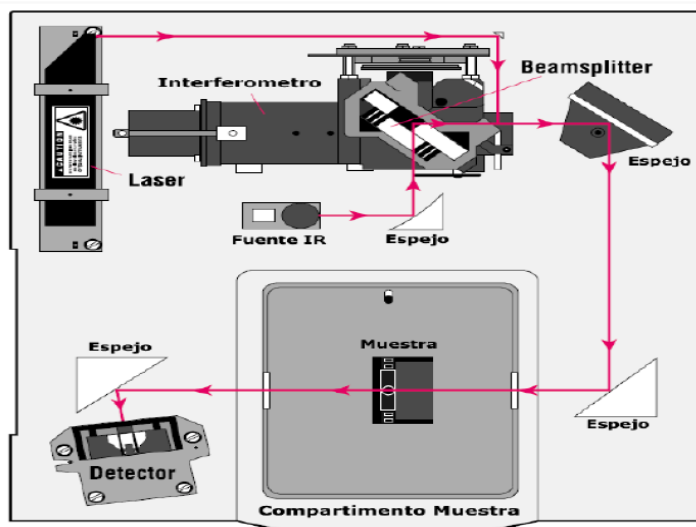


Figura 2.8: Esquema de los componentes principales del  $FT - IR$ .

Existen dos tipos de espectrómetros de infrarrojo: los dispersivos y los de transformada de Fourier. A continuación se describe un espectrómetro por transformada de Fourier. Este está formado por tres elementos básicos: una **fuentes luminosa** (láser), **interferómetro de Michelson** y **detector**, mostrados en la figura 2.8 (figura tomada de [40]).

Su funcionamiento es el siguiente: un haz colimado proviene de una fuente que emite luz en toda la región infrarroja (fuente de IR), incide sobre un divisor de haz. En este caso, el divisor de haz consiste de una película muy delgada de Germanio. Cabe señalar que el tipo de divisor utilizado depende de la región del infrarrojo que se quiera detectar, en el presente trabajo se analiza la región del infrarrojo medio. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo, esto con el objetivo de que el sistema elija la región de infrarrojo que se quiera detectar. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz ("beamsplitter"). Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y finalmente, llega al detector.

## 2. FUNDAMENTOS

---

La fuente láser también experimenta el mismo camino óptico que el haz de infrarrojo, sirve como referencia para la posición del espejo durante el barrido e inicia la colección de datos puntuales de la señal del detector de infrarrojo a intervalos uniformes de recorrido del espejo. Los datos puntuales son digitalizados por un convertidor y almacenados en una computadora. El resultado es la intensidad en función del tiempo la cual se convierte vía algoritmo matemático (transformada de Fourier) en un diagrama (o espectro) de intensidad en función de la frecuencia [40].

### 2.5.4. Difracción de rayos X

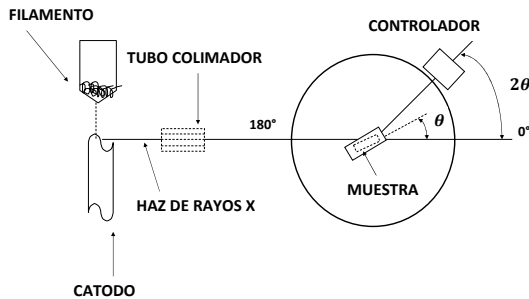
La Difracción de Rayos X (DRX), es una técnica no destructiva utilizada en el estudio de la estructura cristalina (incluyendo geometría y constantes de red), identificación de materiales desconocidos y orientaciones cristalográficas de sólidos. La producción de los rayos X ocurre cuando un haz altamente energético de electrones choca con un blanco metálico, figura 2.9. Los elementos básicos de un tubo de rayos X son: una **fente de electrones, voltaje de aceleración** y un **blanco metálico**. Todos los tubos de rayos contienen dos electrodos, un ánodo (blanco metálico) que esta normalmente aterrizado y un cátodo que mantiene un potencial negativo, del orden de 30 a 50kV. Los tubos de rayo X son de filamento, el cual es la fuente de electrones, cuando este se calienta [39].

La interacción entre la radiación de rayos X y los electrones de los átomos de la materia, dan lugar al fenómeno de la dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, dan lugar a interferencias entre los rayos X dispersados. Las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado de esto es la difracción. Para que ocurra difracción de rayos X es necesario que el espaciamiento de las capas atómicas sea aproximadamente del mismo orden que la longitud de onda de radiación (0.1-1Å) y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera regular [39].

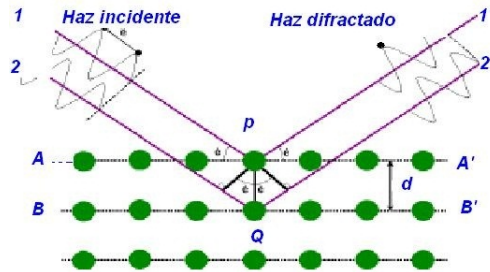
El fenómeno de difracción de los rayos X ocurre si existe un orden entre los átomos que cumplan con las condiciones dadas por la ley de Bragg. La cual relaciona la longitud de onda del haz de rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado, tal como se muestra en la figura 2.10. En este caso se dice que la interferencia es constructiva y se expresa como:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.4)$$

en donde,  $n$  es el orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X,



**Figura 2.9:** Componentes principales del difractor de rayos X



**Figura 2.10:** Fenómeno de difracción de rayos X.

$d$  distancia interplanar de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y los planos de dispersión.

Si la ley de Bragg no se cumple, la interferencia es no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad [18]. Existen diferentes métodos de difracción de rayos X:

**Modo de Laue**, en este método un haz continuo de radiación se hace incidir sobre un cristal fijo. El ángulo de Bragg es por lo tanto fijo para cada conjunto de planos en el cristal. Cada conjunto selecciona y difracta esa longitud de onda particular, satisfaciendo la ley de Bragg para los valores de  $d$  y  $\theta$  involucrados. Cada haz difractado tiene por lo tanto una longitud de onda diferente.

**El método del cristal rotante**, en este método, un cristal es colocado con uno de sus ejes normal al haz monocromático de rayos X. Una película cilíndrica es situada a su alrededor y el cristal gira en la dirección fija. Cuando esto sucede un conjunto particular de planos de la red cristalina tendrán por un instante dado, el ángulo de Bragg correcto para la reflexión del haz incidente monocromático, y en ese instante se formará el haz difractado. Los haces difractados están localizados sobre los conos imaginarios cuyos ejes coinciden con el de rotación. Como resultado los puntos sobre la película se pueden colocar sobre líneas imaginarias horizontales. Ya que el cristal es rotado alrededor de un solo eje, el ángulo de Bragg no toma todos los posibles valores entre  $0$  y  $90^0$  para cada conjunto de planos, sin embargo, es capaz de producir haces difractados.

## 2. FUNDAMENTOS

---

**El método de polvos**, el cristal a ser examinado es reducido a un polvo muy fino y colocado en un haz monocromático de rayos X. Cada partícula en el polvo es un pequeño cristal orientado de una manera aleatoria con respecto al haz incidente. Solo por accidente, algunos de los cristales están orientados correctamente en la dirección (111), de modo que sus planos pueden difractar el haz incidente. Otros cristales estarán orientados en la dirección (100), y a si sucesivamente. El resultado es que cada conjunto de planos sera capaz de producir la difracción.

En un difractograma de rayos X, se tiene *la curva de intensidad dispersada contra  $2\theta$* . Para un sólido cristalino es casi cero en todos lados excepto a ciertos ángulos donde aparecen máximos agudos y altos, estos son los haces difractados. En materiales amorfos, teniendo estructuras caracterizadas por una falta completa de periodicidad, *la curva de intensidad contra  $2\theta$*  se caracterizara por no tener más que uno o dos máximos muy anchos.

### 2.5.5. Espectroscopía fotoluminiscente

La radiación electromagnética puede interactuar con el campo eléctrico (proceso dipolar eléctrico) o a través del campo magnético (proceso dipolar magnetico). Debido a esas interacciones pueden ocurrir diferentes procesos (tales como la *absorción* y la *emisión estimuladas* o *emisión espontanea*) entre un estado base con energía  $E_i$  y un estado excitado con energía  $E_f$ .

La probabilidad de transición del estado energético  $E_i$  al estado  $E_f$ , absorbiendo un fotón con energía  $h\nu$ , esta dada por

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{2\pi}{h} |V_{i,f}|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu), \quad (2.5)$$

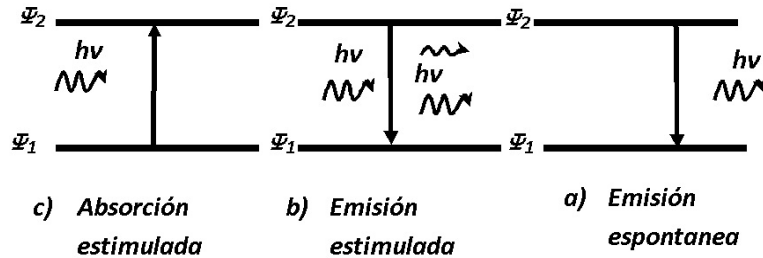
donde  $V_{i,f}$  es el elemento de matriz  $\langle \Psi_i | V | \Psi_f \rangle$  de la transición, y V es el operador que denota la energía de interacción del átomo o molécula con la radiación. Para que la ecuación 2.5 sea diferente de cero debe cumplir que,

$$E_f - E_i = h\nu. \quad (2.6)$$

Vemos, que la probabilidad de que se produzca una transición desde el estado estacionario inicial del sistema hasta el esto estacionario final, se incrementa sustancialmente cuando la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la diferencia entre los niveles de energía dividida por la constante de Planck  $h$ , es decir, cuando

$$\nu = \frac{E_f - E_i}{h}.$$





**Figura 2.11:** Mecanismos de interacción de la radiación con la materia.

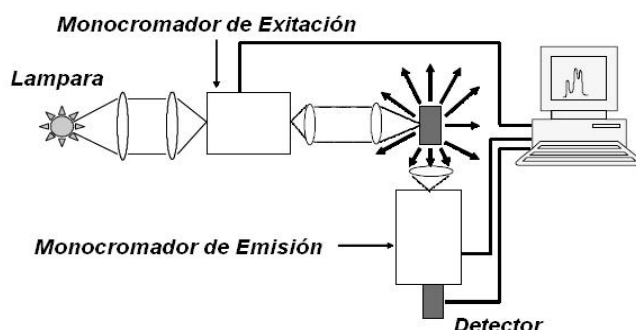
Se dice entonces que el átomo o molécula junto con la radiación entran en resonancia. A esta frecuencia  $\nu$  se denomina *frecuencia de resonancia* del sistema.

La figura 2.11 muestra los niveles de energía, del estado base  $\Psi_i$  con energía  $E_i$  y estado excitado  $\Psi_f$  con energía  $E_f$  de un átomo o molécula. Si  $E_f > E_i$  y excitamos el sistema con energía  $h\nu$ , ésta promoverá los electrones del estado base  $\Psi_i$  al estado excitado  $\Psi_f$  éste pasara a ser poblado, de modo que el sistema absorbe una cantidad de energía  $h\nu$  en dicha transición. Estamos por tan tanto en un proceso de *absorción estimulada* (figura 2.11(a)). Si ahora un fotón se encuentra en un estado excitado  $\Psi_f$  y el sistema es excitado con energía  $h\nu$ , éste puede emitir un fotón con la misma frecuencia  $\nu$ , cayendo a un estado de menor energía  $\Psi_i$ . Este fenómeno es representado en la figura 2.11(b), y se denomina *emisión estimulada*. Existe un tercer mecanismo de interacción con la materia, además de la absorción y emisión estimulada, que es denominado *emisión espontánea*; tiene lugar cuando espontáneamente un átomo o molécula decae a su estado inferior, sin fuente radiación externa, emitiendo un fotón, figura 2.11(c)[3].

La absorción y emisión de los materiales luminiscentes pueden obtenerse por medio de la espectroscopia fotoluminiscente. Ésta es una técnica no destructiva, altamente sensible y de fácil operación. Esta técnica no requiere de un ambiente de presión y temperatura controlada, además es una técnica de no contacto, ya que la muestra es fotoestimulada. La espectroscopia fotoluminiscente consiste básicamente en hacer incidir un haz de luz de determinada longitud de onda, sobre una muestra, la radiación absorbida por el material causa que los electrones cambien de posición de un estado excitado a un estado fundamental permitido (transiciones electrónicas). Cuando estos electrones regresan a sus estados base, la energía liberada puede ser emitida en forma de luz (proceso radiativo) o disiparse a través de vibraciones fonónicas (proceso no radiativo).

## 2. FUNDAMENTOS

---

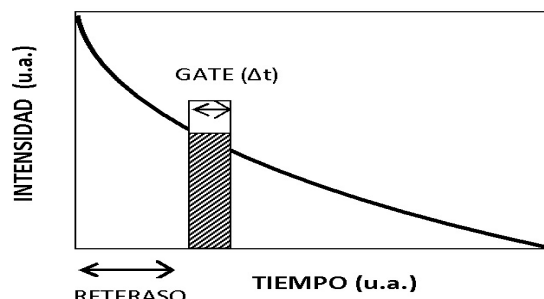


**Figura 2.12:** Esquema de los principales componentes de un espectrofluorímetro.

La energía de la luz emitida está relacionada con la diferencia entre los niveles de energía implicados en la transición electrónica, es decir  $h\nu = E_f - E_i$ , cuando  $E_f > E_i$  el sistema absorbe energía; si  $E_f < E_i$  el sistema emite energía. Entonces la cantidad de luz emitida se asocia directamente a los procesos radiativos y no radiativos que son generados cuando el átomo o molécula regresa a su estado fundamental.

Los espectros fotoluminiscentes son obtenidos en equipos comerciales llamados espectrofluorímetros, como el mostrado en la figura 2.12 (figura tomada de [32]). El espectrofluorímetro consiste en: excitar una muestra con una lámpara, ésta la lámpara es seguida por unas lentes que inciden la luz hasta el monocromador (monocromador de excitación) con el fin de seleccionar la longitud de onda de excitación adecuada que incide sobre la muestra. La luz emitida es dirigida por una lente de enfoque y es analizada por un segundo monocromador (monocromador de emisión), en seguida se encuentra un detector apropiado que está conectado a un ordenador. Con esta técnica se pueden obtener tres tipos de espectros: excitación, emisión y curvas de decaimiento, descritos continuación [32]:

- **Espectros de emisión**, la longitud de onda de excitación es fija ( $\lambda_{ex}$ ) y la intensidad de la luz emitida se mide a diferentes longitudes de onda, mediante el escaneo del monocromador de emisión.
- **Espectros de excitación**, el monocromador de emisión se fija en cualquier longitud de onda ( $\lambda_{em}$ ), mientras que se hace un barrido en todas las longitudes de onda de excitación ( $\lambda_{ex}$ ).
- **Curvas de decaimiento**, consiste en “monitorear” el espectro de emisión de la muestra como función del tiempo de retardo (“delay time”) después de la excitación.



**Figura 2.13:** Esquema del tiempo de decaimiento luminescente, que muestra un “gate”  $\Delta t$  con un tiempo de retardo  $t$ .

La evolución temporal (o tiempo de decaimiento) de la población de estados excitado sigue la siguiente regla,

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_T N(t), \quad (2.7)$$

donde  $A_T$  es la velocidad del decaimiento total, y se puede escribir como  $A_T = A + A_{nr}$ , siendo  $A$  la tasa radiativa o coeficiente de emisión espontánea y  $A_{nr}$  la tasa no radiativa. La solución de la ecuación diferencial 2.7 da como resultado la densidad de los centros excitados en cualquier momento  $t$ ,

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{A_T}{\tau} t\right), \quad (2.8)$$

donde  $N_0$  es la densidad de centros excitados al tiempo  $t = 0$ , es decir, justo después de que el pulso de luz ha sido absorbido. Si tomamos  $N(t = 0)$  la ecuación 2.8 corresponde a un decaimiento exponencial con un tiempo característico,

$$\tau = \frac{1}{A_T}. \quad (2.9)$$

Como ya se mencionó las curvas de decaimiento, se pueden obtener bajo la excitación de un haz pulsado. Este procedimiento experimental se llama luminiscencia de tiempo resuelto o tiempo de decaimiento y puede llegar a ser de gran utilidad para la comprensión del sistemas de emisión. La idea básica de esta técnica es registrar el espectro de emisión en un cierto tiempo de retardo  $t$  en relación con el pulso de excitación, y dentro de una “gate” temporal  $\Delta t$  como se muestra en la figura 2.13. Por lo tanto, para diferentes tiempos de retardo se obtienen diferentes formas espectrales.



# 3

## Depósito de películas

En el presente capítulo se describirá el procedimiento experimental llevado a cabo para el depósito de películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopadas con iones de  $Li^+$ .

### 3.1. Sustratos y reactivos precursores

La deposición de las películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopadas  $Li^+$ , se emplearon como sustratos obleas de Silicio (100) comerciales, las cuales fueron cortadas en trozos de  $1 \times 1\text{cm}$  aproximadamente.

El reactivo utilizado como matriz fue el Óxido de Itrio ( $Y_2O_3$ ) comercialmente llamado acetilacetonato de Ytrio hidratado ((acac)Y) ( $YC_{15}H_{21}O_6 \cdot xH_2O$ ) en polvo. El reactivo utilizado como impurificador fue el Óxido de Erbio(III)  $ErO_6$  comercialmente llamado acetato de Erbio hidratado((ac)E) ( $(CH_3CO_2)_3Er \cdot xH_2O$ ) marca Sigma-Aldrich en polvo. El reactivo utilizado como codopante fue la sal de Acetilacetonato de Litio ((acac)Li) ( $CH_3COCHQC(OLi)CH_3$ )( $Li(acac)$ ) marca Sigma-Aldrich.

Para la preparación de las soluciones se utilizó como disolvente N - dimetilformamida marca J.T.Baker.

### 3. DEPÓSITO DE PELÍCULAS

---

#### 3.2. Limpieza de sustratos

Los sustratos fueron limpiados con el fin de remover cualquier tipo de impureza iónica, orgánica o metálica remanente que afectara las propiedades y el depósito de las soluciones. La metodología utilizada para la limpieza de grasas fuertes en los sustratos de Silicio fue:

- En un vaso de precipitado se preparó una solución 3:1:1 de ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno y agua desionizada respectivamente. Los sustratos previamente cortados se introdujeron en el vaso con la solución.
- Se coloca el vaso de precipitado con los sustratos por un período no menor a 5 minutos en un agitador ultrasónico, éste se mantendrá a una temperatura de 80 a 100°C durante la agitación de los sustratos.
- Se realizan tres enjuagues de los sustratos, para esto los sustratos son colocados en un vaso de precipitado con agua desionizada y son agitados durante 3 minutos con ultrasonido.

La remoción de Óxidos de Silicio nativo, se llevo a cabo con la siguiente metodología:

- En un vaso de precipitado, se preparó una solución de ácido fluorídrico al 5 % en agua desionizada, donde los sustratos fueron sumergidos durante un tiempo aproximado de 30seg.
- Posteriormente los sustratos fueron enjuagados con agua desionizada.
- Finalmente los sustratos fueron secados con nitrógeno gaseoso.

#### 3.3. Preparación de las soluciones

Se prepararon soluciones de 0.03M de Óxido de Itrio ( $Y(acac)$ ), con diferentes contenidos de Erblio ( $Er(Ac)$ ) y varias concentraciones de Litio ( $Li(acac)$ ). Las cantidades de los reactivos que se utilizaron para preparar las soluciones son mostrados en las tablas 3.1 y 3.2. Las soluciones se prepararon en 100ml de dimetilformamida y se agitaron con ultrasonido durante 30 minutos aproximadamente a una temperatura de 45°C. Los reactivos fueron pesados en una balanza Adventurer Ohaus.

### 3.4 Procedimiento experimental

Solución (% de Erblio)	Acetilacetato de Itrio ( <i>gr</i> )	Acetato de Erblio ( <i>gr</i> )
1	1.16	0.007
1.5	1.16	0.010
2	1.16	0.014
2.5	1.16	0.017
3	1.16	0.021

**Cuadro 3.1:** Cantidad de los precursores para realizar soluciones de acetilacetato de Itrio impurificados con acetato de Erblio.

Solución (% de Litio)	Acetilacetato de Itrio ( <i>gr</i> )	Acetato de Erblio ( <i>gr</i> )	Acetilacetato de Litio ( <i>gr</i> )
0.5	1.16	0.010	0.020
1	1.16	0.010	0.041
2	1.16	0.010	0.082
3	1.16	0.010	0.123
4	1.16	0.010	0.164

**Cuadro 3.2:** Cantidad de los precursores para realizar soluciones de acetilacetato de Itrio impurificados con acetato de Erblio y Acetilacetato de Litio.

## 3.4. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental empleado para el depósito de las películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopadas con iones de  $Li^+$  con la técnica RPC fue el siguiente:

- Se verifica que los materiales utilizados en la técnica RPU, estén limpios y secos como, el contenedor de la solución, la manguera transportadora, boquilla, porta sustrato y demás instrumentos a utilizar.
- Se prepararon las soluciones a depositar.
- Se colocó la solución en el recipiente contenedor y se ajustó de tal forma que se pueda producir una gran cantidad de aerosol, también se ajustaron el conjunto de mangueras.

### 3. DEPÓSITO DE PELÍCULAS

---

- Se seleccionó la temperatura del baño de estaño por medio del controlador, en un intervalo de  $250-650^{\circ}C$ .
- Cuando la temperatura del baño de estaño es la esperada, la escoria es retirada con ayuda de un porta objetos normal, esta escoria aparece normalmente al aumentar la temperatura del baño de estaño. Posteriormente se colocó el porta sustrato sobre la superficie del baño de estaño y el sustrato a depositar encima de éste.
- Se encendió el humificador ultrasónico, la frecuencia de operación es alrededor de  $1.7MHz$ .
- Se abrió la válvula del gas de arrastre (en este caso aire comprimido) y se ajustó el flujo del gas al valor deseado. El aerosol se transportó por la tubería hacia el sustrato.
- El tiempo de depósito fue contabilizado, cuando el aerosol llega al sustrato.
- Se cerrará la válvula del gas de arrastre, cuando el tiempo de depósito sea el deseado.
- Se apagó el generador de frecuencia ultrasónica.
- Se encendió la campana de extracción.
- Retirar la muestra del baño de estaño.
- Finalmente, se etiquetaron y guardaron las muestras para su posterior análisis.

### 3.5. Caracterización

El análisis de las películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopadas con iones de  $Li^+$  se llevo a cabo con las siguientes técnicas de caracterización :

- El espesor de las películas se midió mediante un elipsómetro de una sola longitud de onda (Gaertner,  $L117$ ,  $\lambda = 632, 8nm$ ).
- La difracción de rayos X fue registrada utilizando patrones de radiación de Cu ( $\alpha = 1.541A$ ) con valores de  $2\theta$  que van desde  $20$  a  $90^{\circ}$  (en un SIEMENS D-500 ).



### 3.5 Caracterización

---

- El análisis de la composición química se realizó mediante espectroscopia de dispersión de energía (con el microscopio JEOL, JMS-7401F).
- El espectrómetro 6700 FT-IR NICOLET fue utilizado para mediciones de infrarrojo.
- Los espectros de fotoluminiscencia de excitación, emisión y tiempos de decaimiento se llevaron a cabo en un Horiba Jobin Yvon FluoroMax-P el espectrómetro fue operado en modo “phosphorimeter”.

Cabe señalar que todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente.



# 4

## Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización estructural y óptica de las películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$ , codopadas iones de  $Li^+$  mediante las técnicas de microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de dispersión de energía, difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y espectroscopia fotoluminiscente.

### 4.1. Caracterización morfológica

Se observó la morfología superficial de las películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$ , codopadas con iones de  $Li^+$  por medio del microscopio electrónico de barrido Jeol, JMS-7401F. Todas las imágenes fueron realizadas empleando un voltaje de  $3.0kV$ , con una amplificación de  $200,000X$ .

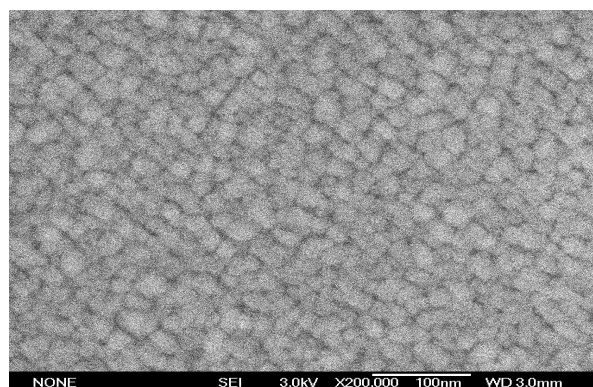
Podemos observar en la figura 4.1 la micrografía para una película de  $Y_2O_3$  impurificada con 1.5 % de  $Er^{3+}$  depositada a  $500^\circ C$ , donde se observan aglomeraciones con estructura cúbica, con poca homogeneidad y coalescencia<sup>4</sup> entre los granos. En la figura 4.2 se muestran 4 micrografías de las películas codopadas con 1, 1.5, 2 y 3 % de  $Li^+$  depositadas a una temperatura de  $500^\circ C$ . Se puede observar que las películas están integradas por aglomerados tipo cúbicos con gran homogeneidad.

---

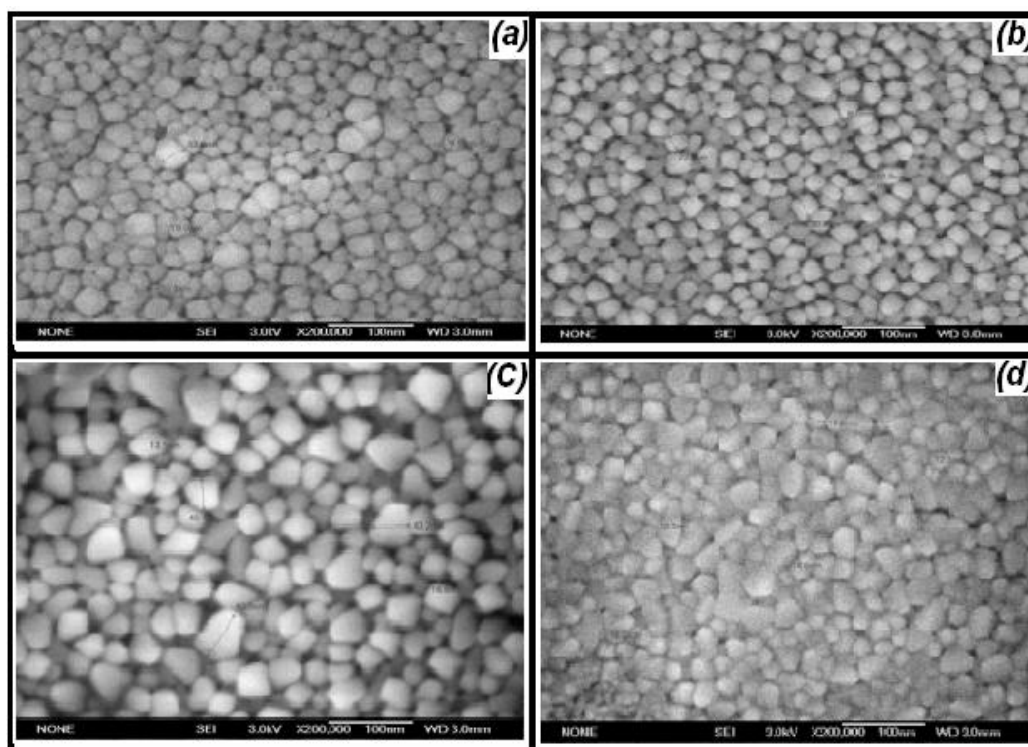
<sup>4</sup>Coalescencia. F. Propiedad o capacidad de ciertas sustancias y cosas para unirse o fundirse con otras en una sola.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

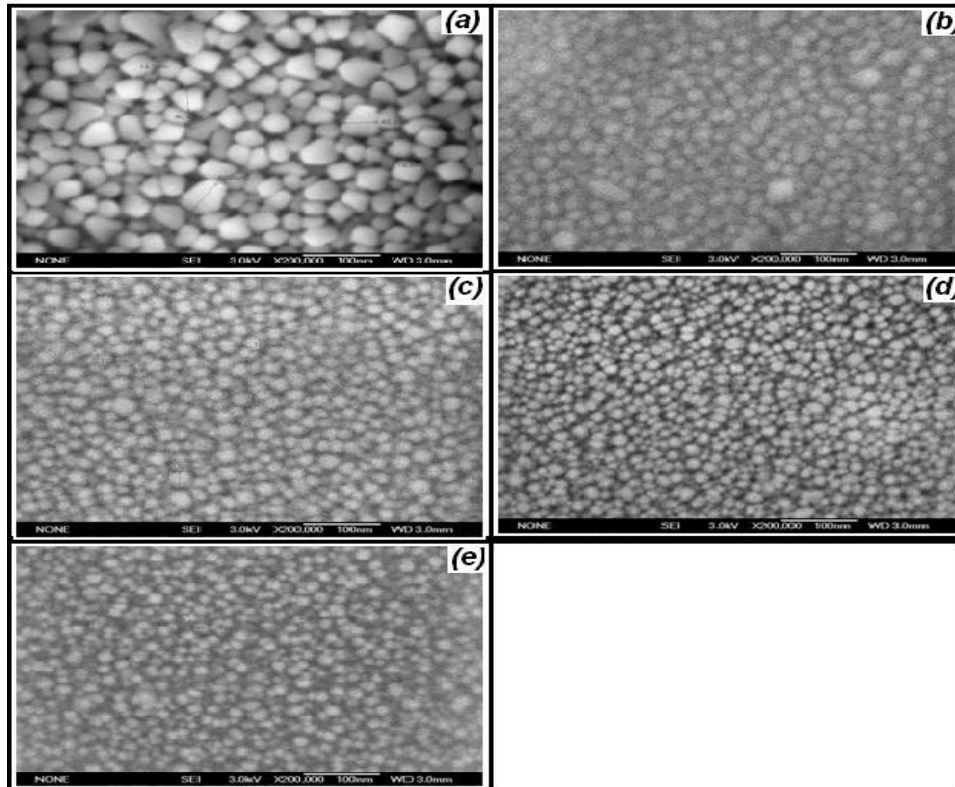


**Figura 4.1:** Micrografía de película de  $Y_2O_3$  impurificada con 1.5% de  $Er^{3+}$  depositada a  $500^\circ C$ .



**Figura 4.2:** Micrografías de películas depositadas a  $500^\circ C$  de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$ , codopadas con (a) 1% de  $Li^+$ , (b) 1.5% de  $Li^+$ , (c) 2% de  $Li^+$  y (d) 3% de  $Li^+$ .

## 4.1 Caracterización morfológica



**Figura 4.3:** Micrografías de películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$ , codopadas 2%  $Li^+$  depositadas (a)  $500^\circ C$ , (b)  $525^\circ C$ , (c)  $550^\circ C$ , (d)  $575^\circ C$  y (e)  $600^\circ C$ .

El tamaño de los aglomerados aumentó conforme se incrementó el contenido de Litio en la solución de rociado hasta un 2%. Para concentraciones mayores se observa una disminución del tamaño de dichos aglomerados a los observados inicialmente. Este comportamiento puede ser atribuido a que los iones de Litio se incorporen inicialmente en posiciones sustitucionales en lugares del  $Y^{3+}$  y en alguna forma ayuden a que el material sea más cristalino y homogéneo. Mientras que para concentraciones de Litio mayores al 2% se perjudica la formación de las estructuras cúbicas y tal vez la cristalinidad del material huésped se vea afectada.

En la figura 4.3 se presentan 5 micrografías tomadas con SEM, donde se muestra la morfología de alta resolución típica de las películas con 2% de Litio en la solución de rociado, depositadas en un rango de temperatura de 500, 525, 550, 575 y  $600^\circ C$ . Se observa que conforme se aumenta la temperatura de depósito el tamaño de las aglomeraciones disminuye.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

La topografía de las películas mostradas en la figura 4.2 es muy similar al que se presenta en la figura 4.3 al incorporar el 2% de Litio en la solución de rociado. Observando que el aumento de la temperatura resulta en un incremento de la incorporación de Litio dentro de la película una vez depositada.

### 4.2. Composición química

El análisis de la composición química de las películas fue determinado por EDS. Estas mediciones se llevaron a cabo en el Microscopio Electrónico de Barrido (Jeol, JMS-7401F). Las condiciones bajo las cuales se realizaron las mediciones son: voltaje de aceleración del haz de electrones de  $5kV$ , distancia de trabajo de  $8mm$  y tiempo de adquisición  $200s$ .

En química, la estequiometría es el cálculo de las relaciones cuantitativas entre los reactivos y productos en el transcurso de una reacción química. El primero que enunció el principio de la estequiometría fue Jeremias Benjamin Richter (1762-1807), en 1792 como: la estequiometría ideal nos indica las proporciones cuantitativas o relaciones de masa de los elementos químicos que están implicados en una reacción química. La estequiometría ideal para el caso del Óxido de Itrio debe cumplir el 60% atómico de Oxígeno y 40% atómico de Itrio.

En las tablas 4.1 a la 4.4 se muestra el porcentaje atómico (%*at.*) de los elementos: Oxígeno, Itrio y Erblio, en las películas indicadas; de acuerdo a las mediciones de EDS. Cabe mencionar que el contenido atómico de Litio no fue determinado debido a que la técnica de EDS tiene sensibilidad para medir la composición química a partir del Berilio. Pero si fueron analizados los efectos que provocan los iones de Litio al ser incorporados en las películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$ .

En la tabla 4.1 se muestra la composición química de películas depositadas a  $500^{\circ}C$  en función del contenido de Erblio en la solución de rociado; mientras que en la tabla 4.2 se presentan los resultados para películas con 1.5% de  $Er^{3+}$  en la solución de rociado en función de la temperatura de depósito.

En general se puede decir que las películas presentan aproximadamente un excedente del 6% de Oxígeno, en comparación con la estequiometría esperada, mientras que en el caso específico de Erblio incorporado dentro de la película corresponde en promedio entre el 30% y el 40% del contenido en la solución de rociado para películas sin Litio.

## 4.2 Composición química

<b>Erbio en sol. (%)</b>	<b>Oxígeno. (%)</b>	<b>Itrio. (%)</b>	<b>Erbio. (%)</b>
0	65.1 ± 0.6	34.9 ± 0.5	—
0.5	66.2 ± 0.2	33.7 ± 0.1	0.1 ± 0.1
1.5	66.3 ± 0.2	33.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1
2.0	65.6 ± 0.2	33.6 ± 0.4	0.9 ± 0.1
2.5	64.3 ± 0.1	34.7 ± 0.1	1.0 ± 0.1
3.0	64.6 ± 0.3	34.2 ± 0.1	1.2 ± 0.1

**Cuadro 4.1:** Porcentaje atómico de Oxígeno, Itrio y Erblio en función del contenido de  $Er^{3+}$  para películas depositadas a  $500^{\circ}C$ .

<b>Temperatura (<math>^{\circ}C</math>)</b>	<b>Oxígeno. (%)</b>	<b>Itrio. (%)</b>	<b>Erblio. (%)</b>
500	66.3 ± 0.2	33.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1
525	65.3 ± 0.2	33.9 ± 0.1	0.8 ± 0.2
550	65.8 ± 0.3	33.4 ± 0.4	0.8 ± 0.1
575	65.5 ± 0.1	33.8 ± 0.1	0.7 ± 0.3
600	65.6 ± 0.4	34.1 ± 0.1	0.7 ± 0.2

**Cuadro 4.2:** Porcentaje atómico de Oxígeno, Itrio y Erblio para películas con 1.5 % de  $Er^{3+}$  como función de la temperatura de depósito.

<b>Litio en sol. (%)</b>	<b>Oxígeno. (%)</b>	<b>Itrio. (%)</b>	<b>Erblio. (%)</b>
0	65.79 ± 0.2	33.71 ± 0.5	0.50 ± 0.1
0.5	67.55 ± 0.2	31.71 ± 0.1	0.74 ± 0.1
1.0	67.35 ± 0.2	32.15 ± 0.1	0.50 ± 0.1
2.0	67.91 ± 0.1	31.52 ± 0.5	0.56 ± 0.1
3.0	69.67 ± 0.3	29.98 ± 0.2	0.35 ± 0.1
3.5	70.89 ± 0.1	28.65 ± 0.1	0.46 ± 0.1
4.0	71.09 ± 0.2	28.45 ± 0.2	0.46 ± 0.1

**Cuadro 4.3:** Porcentaje atómico de Oxígeno, Itrio y Erblio para películas en función del contenido de Litio en la solución de rociado a una temperatura de  $500^{\circ}C$ .

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Temperatura (°C)	Oxígeno. (%)	Itrio. (%)	Erbio. (%)
500	67.91 ± 0.2	31.52 ± 0.1	0.56 ± 0.1
525	69.29 ± 0.1	30.33 ± 0.1	0.38 ± 0.2
550	69.29 ± 0.2	30.21 ± 0.3	0.60 ± 0.1
575	71.43 ± 0.2	28.28 ± 0.1	0.29 ± 0.4
600	70.54 ± 0.3	28.96 ± 0.1	0.49 ± 0.3

**Cuadro 4.4:** Porcentaje atómico de Oxígeno, Itrio y Erblio para películas de 2% de iones de  $Li^+$  en la solución de rociado como función de la temperatura de depósito.

En las tablas 4.3 y 4.4 se analiza la composición química de películas depositadas a  $500^{\circ}C$  en función del contenido de Litio en la solución de rociado y para películas con 2% de  $Li^+$  en la solución como función de la temperatura de depósito. En general se puede apreciar que conforme aumenta el contenido de Litio, el contenido porcentual de Oxígeno aumenta hasta aproximadamente un 11% arriba de la estequiometría esperada, en decremento del contenido parcial de Itrio. En el caso de las películas codopadas con 2% de  $Li^+$  a diferentes temperatura, se observa una ligera tendencia hacia mayor contenido de Oxígeno, mientras que el contenido de Itrio se reduce a medida que la temperatura de depósito aumenta.

Las incertidumbres mostradas en las tablas 4.1 a la 4.4 se calcularon a partir de un promedio de varias series de mediciones de los espectros de EDS.

### 4.3. Difracción de rayos X

Las películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  e impurificadas con  $Li^+$  también fueron analizadas por DRX en un SIEMENS-D500X, estos espectros fueron tomados en condición de ángulo incidente rasante con valores de  $2\theta$  que van de  $20^{\circ}$  a  $80^{\circ}$ .

Los patrones de difracción observados en la películas muestran fundamentalmente a la estructura cristalográfica del  $Y_2O_3$ , en particular los picos mas intensos corresponden a (211), (222), (400), (440) y (622); son consistentes con las características esperadas del grupo espacial  $Ia3$  (JCPDS 00-005-0574), con un parámetro de red de  $10.604 \text{ \AA}$ . Cabe mencionar que no se observaron picos relacionados con otras fase del Óxido de Itrio o con fases cristalinas vinculadas con Erblio o Litio.



### 4.3 Difracción de rayos X

---

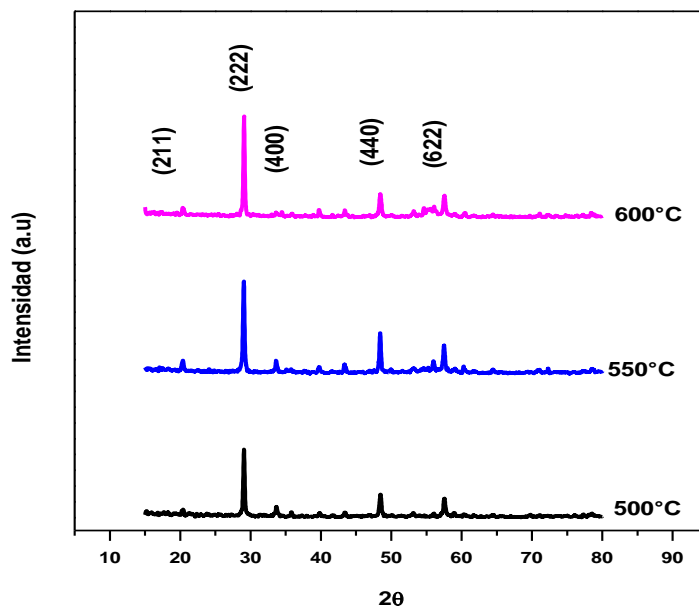
En la figura 4.4 se muestra el espectro de difracción de rayos X para películas con 1.5 % de  $Er^{3+}$  como función de la temperatura de depósito. Se puede observar que los picos característicos del Óxido de Itrio no son modificados considerablemente, es decir, todos los picos presentan aproximadamente la misma altura y base; esto nos dice que la cristalinidad de las películas es casi invariante ante el incremento de la temperatura de depósito.

En el difractograma de la figura 4.5 se observan los resultados para películas con diferente contenido de  $Li^{+}$  en la solución de rociado depositadas a una temperatura de  $500^{\circ}C$ ; estos patrones muestran los picos característicos del Óxido de Itrio. Se puede observar que estos picos aumentan conforme se incorporan iones de Litio, y a partir del 2 % en la solución de rociado se reduce la cristalinidad, esto se ve reflejado en la disminución de la intensidad de los picos de difracción, especialmente se puede observar este comportamiento en los picos (222) y (440).

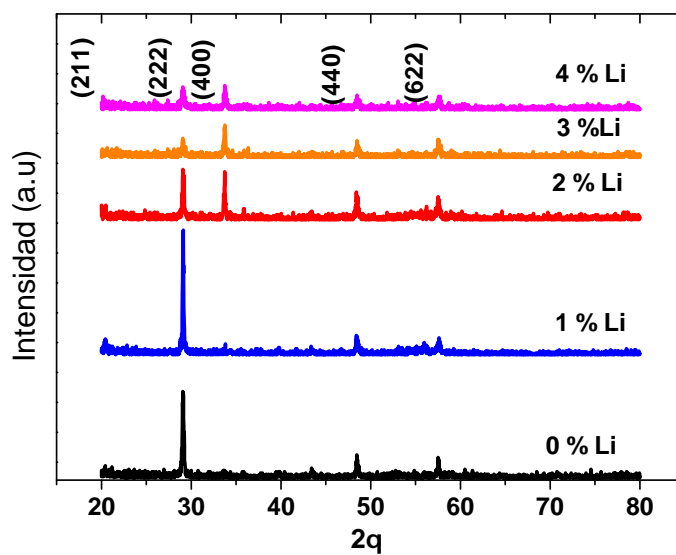
Realizando un acercamiento al pico de difracción principal (222) mostrado en forma normalizada en la figura 4.6 se puede apreciar que éste tiene un ligero desplazamiento hacia ángulos grandes, incluso presentan un pequeño ensanchamiento, en el intervalo de 0.5-3 % de  $Li^{+}$ . Para dopajes mayores a 3 %, el pico de difracción se mueve en sentido inverso y la expansión de la base es aún mas clara. Este hecho sugiere que pequeñas cantidades de iones  $Li^{+}$  (menores del 3 %) induce la contracción de la estructura cristalina al incorporarse Litio en forma sustitucional en sitios del  $Y^{3+}$ .

La figura 4.7 muestra el espectro de difracción de rayos X para películas con 1.5 % de  $Er^{3+}$  codopadas con 2 % de  $Li^{+}$  en la solución de rociado como función de la temperatura de depósito, se puede observar que los picos característicos del  $Y_2O_3$  son modificados conforme la temperatura se incrementa. Éste comportamiento se puede apreciar de una mejor forma en los picos (222) y (400) donde la intensidad de los picos es incrementada conforme la temperatura aumenta hasta  $525^{\circ}C$  y después para mayores temperaturas, la intensidad de los picos de difracción disminuyen. Es decir, el Litio se incorpora de mejor manera a temperaturas no mayores a  $525^{\circ}C$  favoreciendo la cristalinidad en el material, mientras que a temperaturas superiores a  $525^{\circ}C$  el Litio produce un desorden en el material afectando la cristalinidad de las películas.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

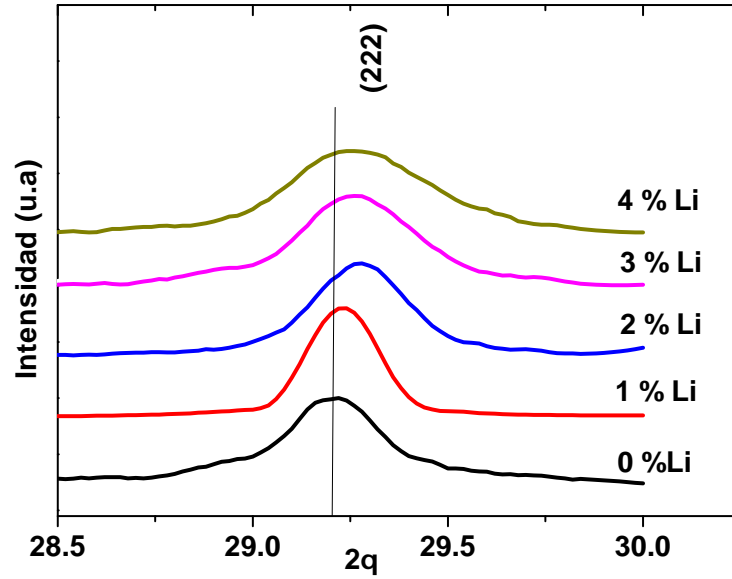


**Figura 4.4:** Difracción de rayos X para muestras de 1.5 % Erbio en función de la temperatura de depósito.

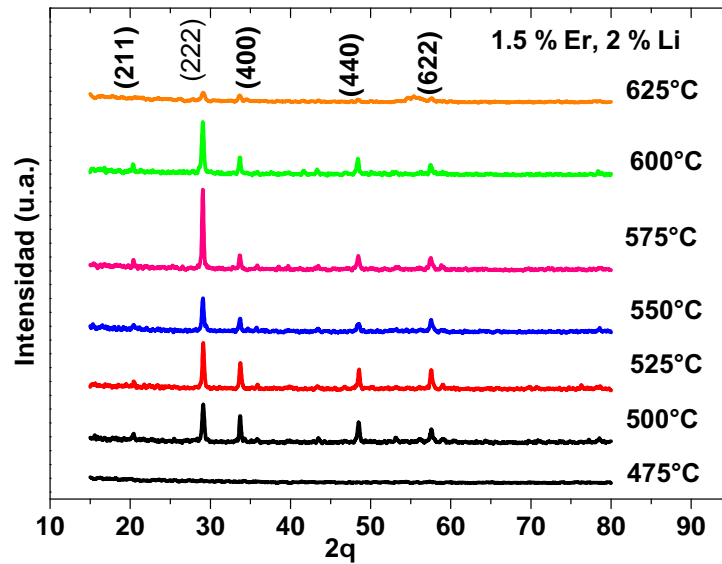


**Figura 4.5:** Difracción de rayos X para películas depositadas a 500°C, variando el contenido de Litio en la solución.

### 4.3 Difracción de rayos X



**Figura 4.6:** DRX Pico principal normalizado para películas depositadas a  $500^{\circ}\text{C}$ , variando  $\%Li^{+}$  en la solución.



**Figura 4.7:** Difracción de rayos X para películas depositadas 2% de  $Li^{+}$  variando la temperatura de depósito.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 4.3.1. Tamaño de grano

El tamaño de grano fue estimado a partir del pico principal (222) con ayuda de la formula de Scherrer [41],

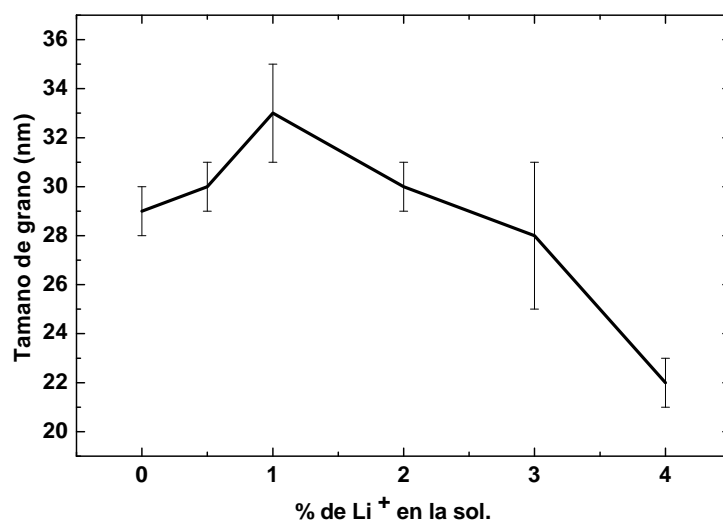
$$T = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B}, \quad (4.1)$$

donde  $T$  es el espesor de grano en la dirección perpendicular al plano que origina el pico de difracción,  $K$  es una constante ( $K = 0.9$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es el ancho del pico difracción a la mitad de la intensidad máxima medida en radianes y  $\theta_B$  es la posición angular del pico de difracción mas intenso.

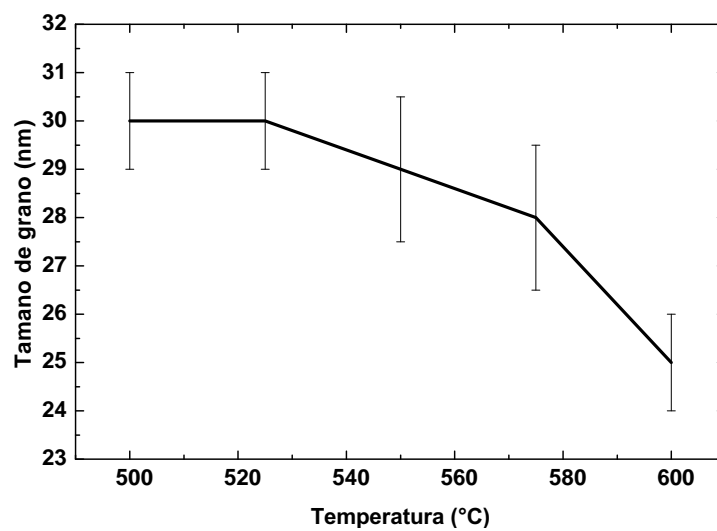
Las gráficas 4.8 y 4.9, muestran el tamaño de grano estimado a partir del pico de difracción principal (222) con ayuda de la formula de Scherrer. Donde la incertidumbre del tamaño de grano fue calculado a partir del promedio de varias series de mediciones de los difractogramas de rayos X.

En la gráfica 4.8 se muestra el tamaño de grano para películas depositadas a  $500^\circ C$  variando el contenido de  $Li^+$  en la solución de rociado; se observa que el tamaño de grano aumenta conforme se incrementa el contenido de  $Li^+$ , obteniendo un máximo de  $33 \pm 2nm$  para películas con 1 % de iones de  $Li^+$  en la solución y un mínimo de  $22 \pm 1nm$  para cuando se tiene una concentración de 4 % de  $Li^+$ . Este comportamiento puede ser atribuido a que los iones de Litio se incorporan inicialmente en posiciones substitucionales en lugares del  $Y^{3+}$  y de alguna forma ayudan a que el material sea más cristalino. Mientras que para concentraciones mayores al 1 % de  $Li^+$  aparentemente afecta la formación de las estructuras o rompe la cristalinidad del Óxido de Itrio.

El tamaño de grano para películas de 2 % de  $Li^+$  depositadas a diferentes temperaturas es mostrado en la gráfica 4.9, donde se observa un tamaño máximo de  $30 \pm 1nm$  para películas depositadas a  $500^\circ C$  y un mínimo de  $25 \pm 1nm$  para películas depositadas a una temperatura de  $600^\circ C$ . Es decir, conforme aumenta la temperatura de depósito el tamaño de los granos disminuye.



**Figura 4.8:** Tamaño de grano estimado a partir del pico de difracción (222) con ayuda de la fórmula de Scherrer para películas depositadas en función del %Li<sup>+</sup> a una temperatura de 500°C.



**Figura 4.9:** Tamaño de grano estimado a partir del pico de difracción (222) con ayuda de la fórmula de Scherrer para películas con 2% de Li<sup>+</sup> depositadas a diferentes temperaturas.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 4.3.2. Parametro de red

El parámetro de una red cristalina determina las dimensiones de una celda unitaria y describe a la distancia entre las celdas unitarias en una estructura cristalina. Se puede calcular con ayuda de la relación,

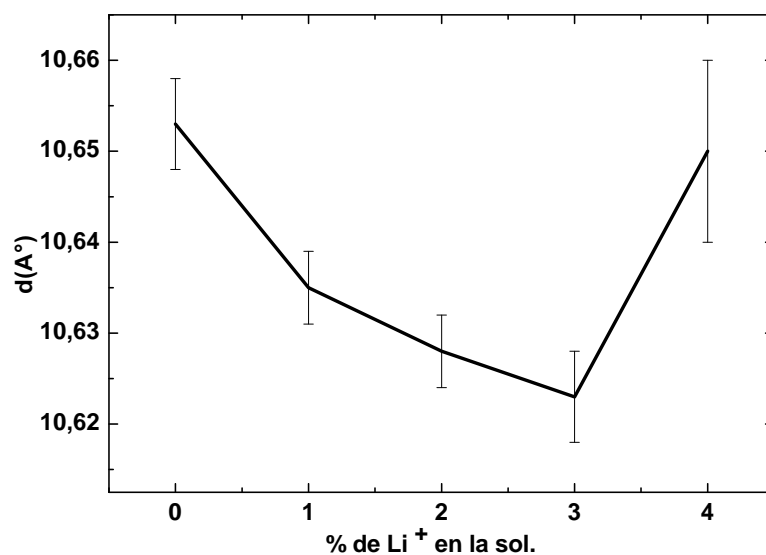
$$d = \lambda \sqrt{\frac{l^2 + h^2 + k^2}{2 \sin \theta_B}}, \quad (4.2)$$

donde  $h, l$  y  $k$  son los índices de Miller,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $\theta_B$  es la posición angular del pico de máxima intensidad [27].

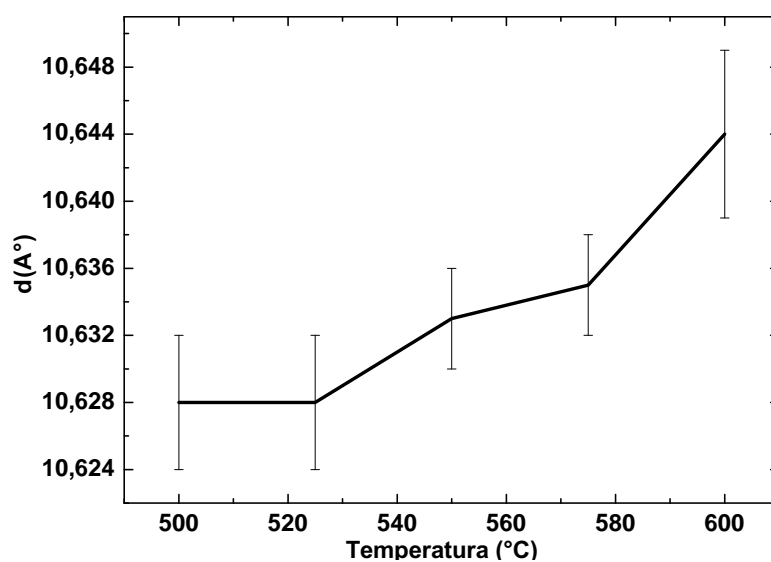
Las gráficas 4.10 y 4.11, muestran el parámetro de red estimado a partir del pico de difracción mas intenso (222). Donde la incertidumbre del parámetro de red fue calculado a partir del promedio de varias series de mediciones.

En la gráfica 4.10 se encuentran los resultados del parámetro de red, calculado en el pico principal (222) de los difractogramas de rayos X para películas depositadas a  $500^\circ C$  con diferente contenido de Litio en la solución de rociado. Observamos que este parámetro se reduce conforme el contenido de Litio aumenta hasta obtener un mínimo en 2 o 3 % y para concentraciones mayores o menores de  $Li^+$  el parámetro de red aumenta de tamaño. Pequeñas cantidades de iones  $Li^+$  (menores del 2 o 3 %) inducen una contracción en la estructura cristalina, debido a que en estas concentraciones probablemente el Litio entre de manera sustitucional en la red del Itrio y para mayores concentraciones de  $Li^+$  este entre de manera intersticial en la matriz produciendo una distorsión en la red.

La gráfica 4.11 muestra los parámetros de red para películas con 2 % de  $Li^+$  en la solución de rociado variando la temperatura de depósito. Se observa que el parámetro de red aumenta conforme se incrementa la temperatura de depósito, es decir, se produce una expansión de la estructura cristalina similar a la observada cuando se aumenta el contenido de Litio. Esto puede indicar que el aumento en la temperatura de deposito propicia una forma eficiente de incorporar iones de  $Li^+$  en la matriz de  $Y_2O_3$ .



**Figura 4.10:** Parámetro de red para películas depositadas a  $500^{\circ}C$  con diferente  $\%Li^+$  en la solución de rociado.



**Figura 4.11:** Parámetro de red para películas con 2% de  $Li^+$  depositadas a diferente temperatura.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 4.4. Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo (IR) fueron analizados en un espectrofotometro A6700FT-IRNICOLET. Todos los espectros de IR fueron estudiados en el rango de  $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ .

La gráfica 4.12 nos muestra los espectros de FT-IR para películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  depositadas a diferentes temperaturas. Los espectros de infrarrojo para películas depositadas a  $500^\circ\text{C}$  variando el contenido de  $Li^+$  en la solución se observan en la figura 4.13. En la figura 4.14 se presentan los espectros de IR para películas con 2% de  $Li^+$  en la solución de rociado depositadas a diferentes temperaturas.

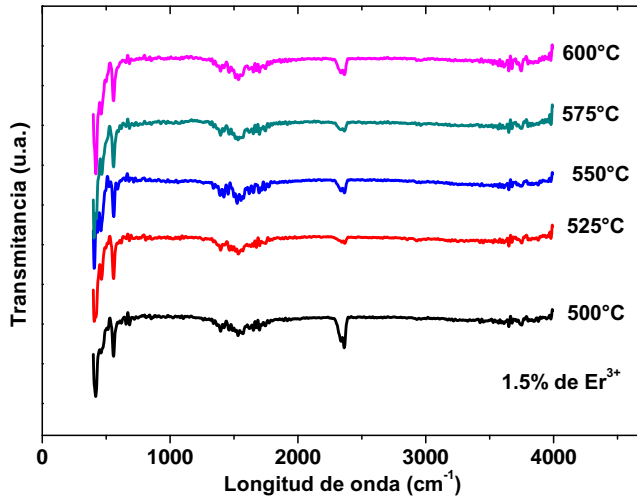
Las gráficas 4.12, 4.13 y 4.14, fueron graficadas en la misma escala, y se desplazaron un valor constante para tener una mejor visualización. En estas tres imágenes se observa que todos los espectros muestran los picos característicos asociados con los enlaces de  $Y-O$  situados aproximadamente en  $460$  y  $557\text{cm}^{-1}$  [42]. También ubicamos en  $1430$  y  $1478\text{cm}^{-1}$  las bandas de absorción que están relacionadas con los residuos orgánicos presentes debido a una incompleta descomposición de los precursores  $Y(\text{acac})$ ,  $Li(\text{acac})$  y  $Er(\text{Ac})$  [42]. Las bandas situadas en  $2350\text{cm}^{-1}$ , se deben a las variaciones de dióxido de carbono en la atmósfera durante las mediciones de IR [42], y las observadas en la región de  $3400 - 3600\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a los grupos  $O-H$  [42], la presencia de éstos grupos se asocia con la existencia de porosidad en las películas.

En la figura 4.12 se muestran los espectros de infrarrojo para películas con 1.5% de  $Er^{3+}$ , se puede ver que los residuos orgánicos no son grandemente afectados por causa de la temperatura de deposito. En la figura 4.13 se observa un aumento de las bandas en  $1430$  y  $1478\text{cm}^{-1}$  conforme se aumenta el contenido de  $Li^+$  en la solución de rociado. También en esta figura se muestra una banda ancha situada en el intervalo  $800 - 1200\text{cm}^{-1}$ . Esta banda está relacionada con especies de  $Li^+$  tales como  $Li_2CO_3$  ( $860$  y  $1090\text{cm}^{-1}$ ),  $Li_2CO_2$  ( $984\text{cm}^{-1}$ ),  $LiC_2O_4$  ( $1160\text{cm}^{-1}$ ) [43]; se observa que éstas son más pronunciadas conforme se incrementa el contenido de Litio en la solución y conforme se aumenta la temperatura de depósito (figura 4.14).

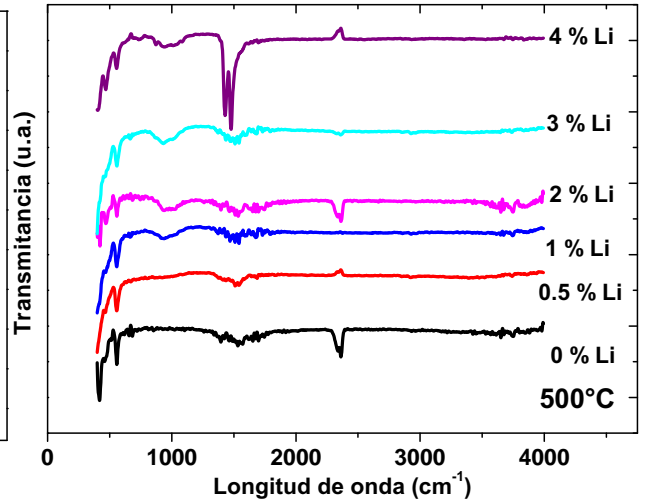
Se puede observar en la figura 4.13 que para concentraciones menores al 1% de  $Li^+$  no se distinguen las bandas relacionadas con las especies de Litio (situada en el intervalo  $800 - 1200\text{cm}^{-1}$ ), esto puede ser consecuencia de la poca cantidad de iones de Litio que son incorporados en la matriz de  $Y_2O_3$ , mientras que para concentraciones mayores al 1% de  $Li^+$  existe suficiente contenido del codopante que puede ser incorporado a la matriz huésped.



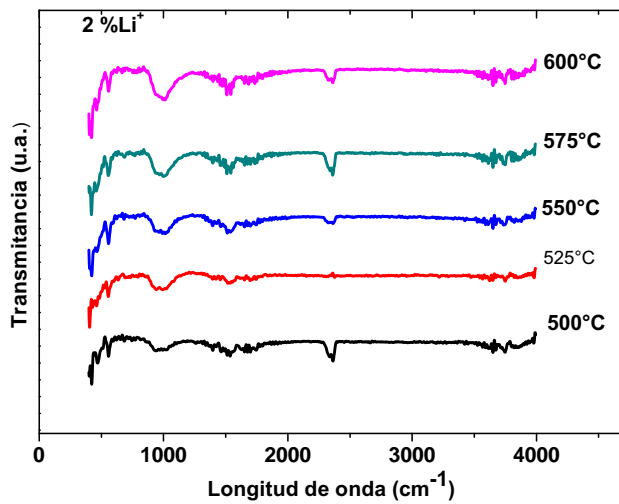
## 4.4 Espectroscopia infrarroja



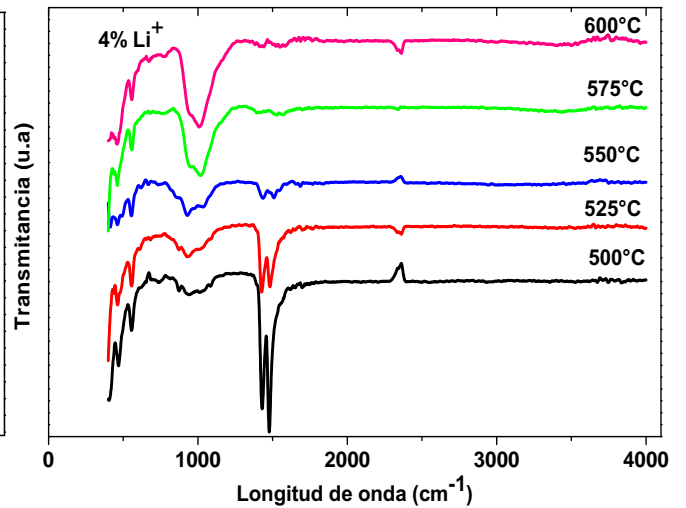
**Figura 4.12:** Espectros de FT-IR para películas con 1.5% de  $Er^{3+}$  depositadas a diferente temperatura.



**Figura 4.13:** Espectros de FT-IR para películas depositadas a 500°C variando el contenido de  $Li^+$  en la solución.

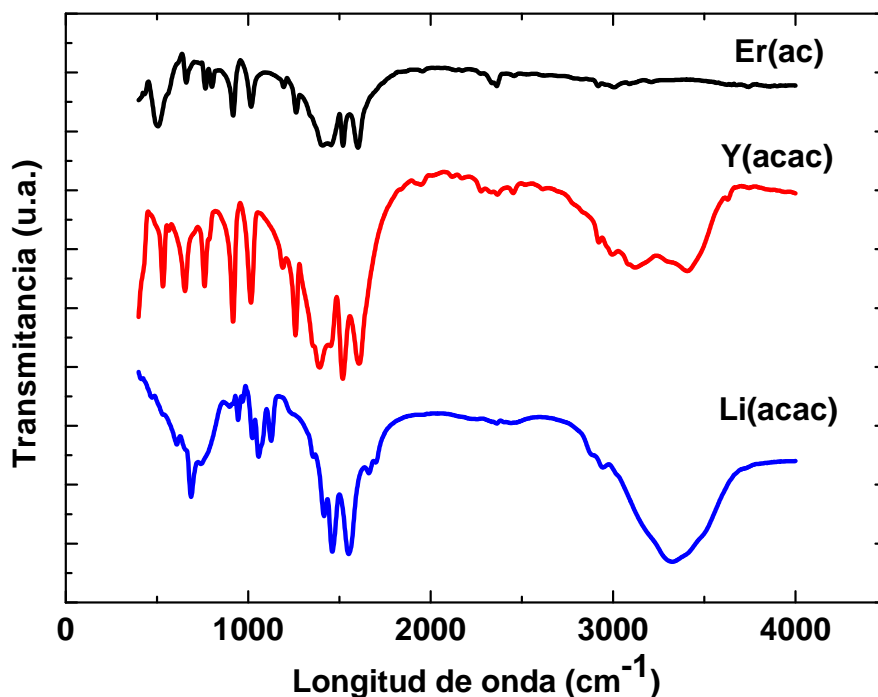


**Figura 4.14:** Espectros de IR para películas con 2% de  $Li^+$  depositadas a diferente temperatura.



**Figura 4.15:** Espectros de IR para películas con 4% de  $Li^+$  depositadas a diferente temperatura.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 4.16:** Espectros de FT-IR para los precursores de Itrio(acac), Litio(acac) y Erblio(Ac).

Para tener una mejor visualización de las bandas relacionadas con las especies de  $Li^+$ , observaremos el espectro de FT-IR para películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopadas con 4% de iones de  $Li^+$ , en un rango de temperatura de 500-600°C, mostradas en la figura 4.15. Se observa que las bandas de absorción asociadas con los residuos orgánicos, disminuyen conforme la temperatura se incrementa; se puede ver que las bandas asociadas con las vibraciones de los enlaces  $Li - C - O$ , aumentan conforme se eleva la temperatura de depósito del sustrato. En general los espectros de FT-IR muestran los enlaces químicos de los grupos funcionales del Itrio, Erblio y Litio, evidenciando la incorporación de especies de Litio tales como:  $Li_2CO_3$ ,  $Li_2CO_2$ ,  $LiC_2O_4$ .

La figura 4.16 muestra los espectros de infrarrojo para los precursores  $Y(acac)$ ,  $Li(acac)$  y  $Er(Ac)$  donde se encuentran las bandas situadas entre 1430-1478  $cm^{-1}$ . Esto comprueba que las bandas observadas en las mediciones de FT-IR anteriores (4.12, 4.13 y 4.14) están relacionadas con los residuos orgánicos, debido a una incompleta descomposición de los precursores.

## 4.5. Caracterización óptica

Se caracterizaron las películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopadas y sin codopar con iones de Litio, en un espectrofluorometro Jobin Yvon Horiba FluroMax-P. Fue operado en modo de fosforescencia usando  $0.01ms$  de tiempo de vida y  $20ms$  de ventana temporal, donde se obtuvieron los espectros de emisión, excitación y tiempos de vida media.

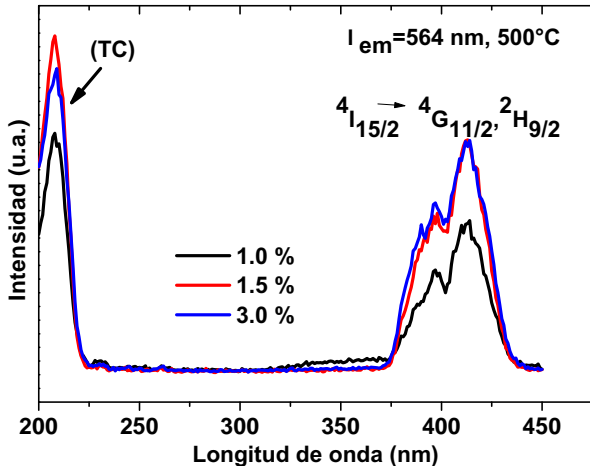
### 4.5.1. Propiedades luminiscentes de películas de Óxido de Itrio impurificadas con Erblio

En la figura 4.17 se observa el espectro de excitación para películas depositadas a  $500^\circ C$ , donde se vario el contenido de Erblio en la solución de rociado, para obtener este espectro se fijo el detector a una longitud de onda de emisión  $\lambda_{em} = 564nm$ , y se realizó un barrido entre  $200-450nm$ . Mostrando la transición electrónica  $(^2S_{\frac{11}{2}}, ^4S_{\frac{3}{2}}) \rightarrow ^4I_{\frac{15}{2}}$  que corresponde al pico más intenso observado en los espectros de emisión, formado por dos bandas de excitación situadas entre  $200-224nm$  y  $370-437nm$ . La primera banda se asigna a una transferencia de carga (TC) desde los estados definidos por enlaces  $Y - O$  [44], la segunda banda corresponde a transiciones desde el estado fundamental  $^4I_{\frac{15}{2}}$  a los estados excitados  $^4G_{\frac{11}{2}}, ^2H_{\frac{9}{2}}$  de los iones de  $Er^{3+}$  [45, 46].

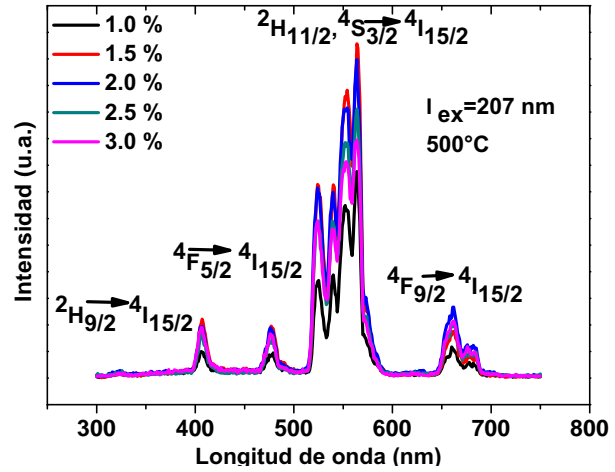
Para obtener el espectro de emisión se fija la longitud de onda de excitación en  $\lambda_{ex} = 207nm$  y se realizó un barrido en la zona espectral comprendida entre  $300-750nm$ . La emisión para películas depositadas a  $500^\circ C$ , donde se vario el contenido de Erblio en la solución de rociado, se muestra en la figura 4.18. En esta figura se observan cuatro bandas de emisión situada en  $395-420nm$ ,  $460-495nm$ ,  $508-595nm$  y  $643-691nm$ , que corresponden a las transiciones  $^2H_{\frac{9}{2}} \rightarrow ^4I_{\frac{15}{2}}, ^4F_{\frac{5}{2}} \rightarrow ^4I_{\frac{15}{2}}, (^2S_{\frac{11}{2}}, ^4S_{\frac{3}{2}}) \rightarrow ^4I_{\frac{15}{2}}$  y  $^4F_{\frac{9}{2}} \rightarrow ^4I_{\frac{15}{2}}$  del  $Er^{3+}$ , respectivamente.

Los picos más intensos mostrados en las gráficas 4.17 y 4.18, aumentan conforme se incorpora Erblio en la solución de rociado, obteniendo un máximo de emisión en películas con  $1.5\%$  de  $Er^{3+}$ . En la gráfica 4.19 se muestra el área integrada bajo el pico de máxima emisión  $^2H_{\frac{9}{2}}, ^4S_{\frac{3}{2}} \rightarrow ^4I_{\frac{15}{2}}$  para películas depositadas a una temperatura de  $500^\circ C$  en función del contenido de Erblio, observando que la máxima intensidad de emisión se encuentra en películas que contienen  $1.5\%$  de  $Er^{3+}$  en la solución de rociado.

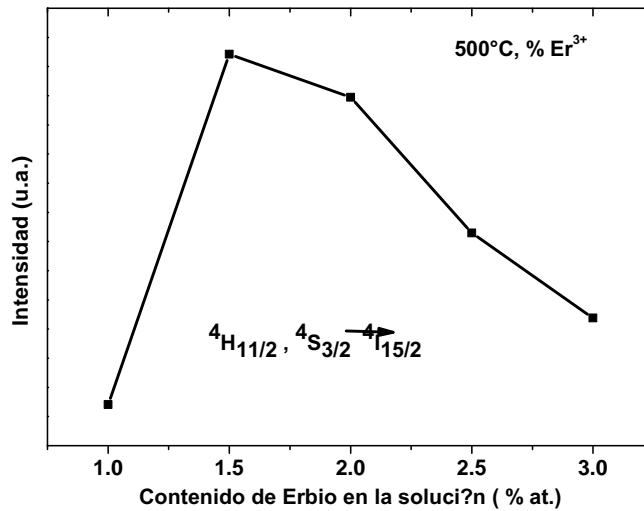
## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 4.17:** Espectros excitación para películas depositadas a  $500^{\circ}\text{C}$  variando el contenido de  $\text{Er}^{3+}$  en la solución.

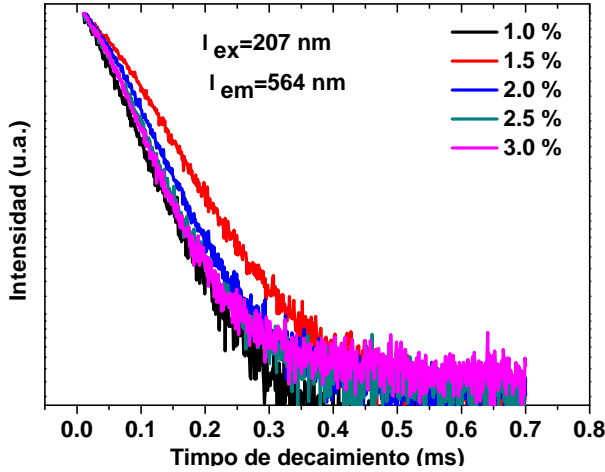


**Figura 4.18:** Espectros emisión para películas depositadas a  $500^{\circ}\text{C}$  variando el contenido de  $\text{Er}^{3+}$  en la solución.

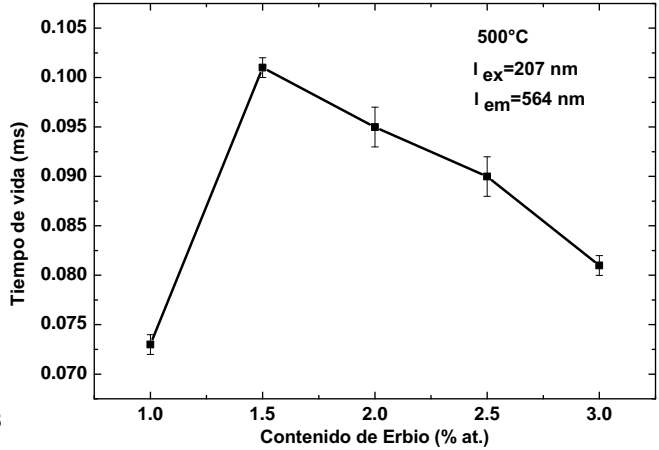


**Figura 4.19:** Intensidad integrada del pico principal  ${}^2H_{5/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  en función del contenido de  $\text{Er}^{3+}$ .

## 4.5 Caracterización óptica



**Figura 4.20:** Curvas de decaimiento para películas depositadas a  $500^{\circ}C$  variando el contenido de  $Er^{3+}$ .



**Figura 4.21:** Curvas de decaimiento promedio en función al % de  $Er^{3+}$  en la solución, depositadas a  $500^{\circ}C$ .

En las figuras 4.21 y 4.25, se gráfico el tiempo de vida promedio y sus incertidumbres, estas fueron estimadas a partir del promedio de varias series de mediciones. El promedio de los tiempos de decaimiento se calculo con ayuda de la ecuación

$$\tau_{prom} = \frac{\int t * I(t) dt}{\int I(t) dt},$$

debido a que no se ajusto el comportamiento del tiempo de decaimiento exponencial de una o dos componentes.

El decaimiento de la intensidad luminiscente con una longitud de onda de emisión de  $564nm$  y una longitud de onda de excitación de  $207nm$  en función del tiempo, es mostrado en la figura 4.20, esta proporciona información de películas depositadas a una temperatura de  $500^{\circ}C$  variando el contenido de  $Er^{3+}$  en la solución de rociado. Éstos tiempos de decaimiento fueron normalizados y graficados en escala logarítmica. En esta figura se nota que conforme aumenta el dopante en la solución, el tiempo de decaimiento se hace mas largo (con un valor de  $0.101ms$ ) para películas con  $1.5\%$  de  $Er^{3+}$  y para las demás concentraciones esté tiempo es más corto (entre  $0.073ms$  y  $0.095ms$ ). Para visualizar de mejor manera el comportamiento antes descrito, se grafico el tiempo promedio como función del contenido de Erbio, mostrado en la figura 4.21; se puede apreciar que el tiempo promedio es más largo para las películas depositadas con  $1.5\%$  de  $Er^{3+}$ .

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

La figura 4.22 muestra los espectros de emisión tomados con una longitud de onda de excitación de  $\lambda_{ex} = 207nm$  para películas de 1.5 % de  $Er^{3+}$  en función de la temperatura. En esta figura, se observan las bandas características del  $Er^{3+}$  ubicadas en 395-420, 460-495, 508-595 y 643-691nm. El tamaño de los picos de emisión de éstos espectros aumentó conforme a la temperatura de depósito de las películas, obteniendo una máxima intensidad de emisión a una temperatura de 600°C.

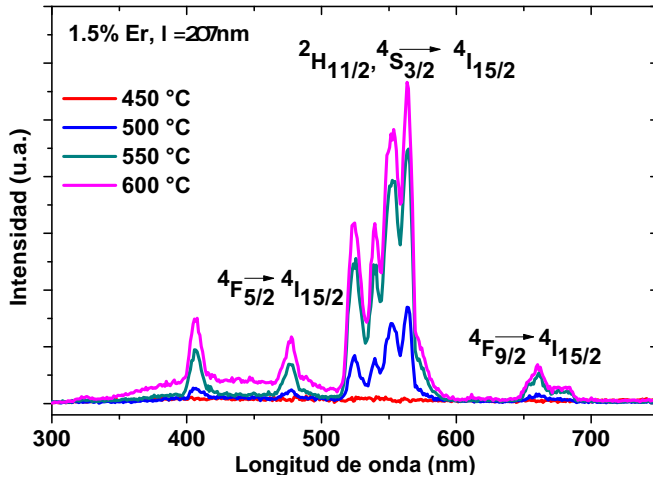
En la figura 4.23 se gráfico el área integrada bajo el pico principal  ${}^2H_{\frac{5}{2}} \rightarrow {}^4S_{\frac{3}{2}}$  en función de la temperatura de depósito para películas de 1.5 % de  $Er^{3+}$ , observando que la intensidad de emisión de estas películas se incrementa de acuerdo a la temperatura de depósito.

Para películas con 1.5 % de  $Er^{3+}$  la temperatura de depósito fue variada de 450°C hasta 600°C con intervalos de 25°C, debido a limitaciones experimentales, se opto por depositar hasta 600°C. Por otro lado, cuando la temperatura de depósito de estas películas es menor a 500°C, no se obtiene emisión radiativa (o luminiscencia); esto es porque la temperatura de depósito no es lo suficiente mente alta para que los precursores se descompongan adecuadamente y así produzcan una emisión luminiscente.

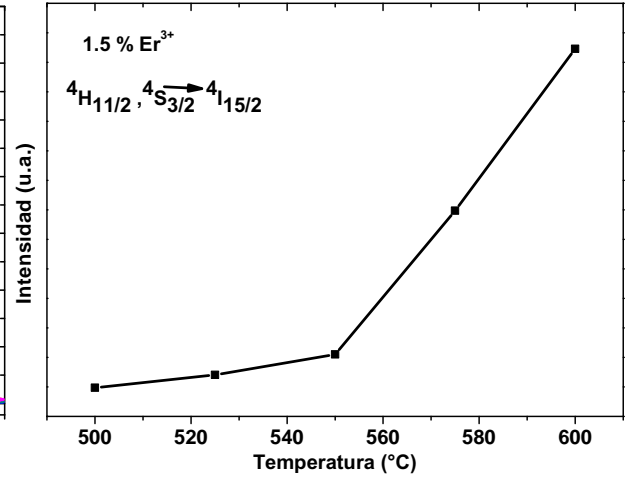
El decaimiento de la intensidad luminiscente, para películas con 1.5 % de  $Er^{3+}$  depositadas en un rango de temperatura de 500°C a 600°C es mostrado en la figura 4.24. Estos tiempos fueron normalizados y graficados en escala logarítmica. En esta figura se puede observar que conforme se aumenta la temperatura el tiempo de decaimiento se hace más largo obteniendo un máximo a una temperatura de depósito de 575°C, mientras que a mayores temperaturas superiores a ésta este tiempo es más corto.

En la figura 4.25 se gráfico el tiempo de vida promedio en función al contenido de Erbio en la solución de rociado, donde se observa un máximo en 0.119ms de tiempo de vida para películas depositadas a una temperatura de 575°C y el más corto es aproximadamente de 0.101ms para películas depositadas a una temperatura de 500°C.

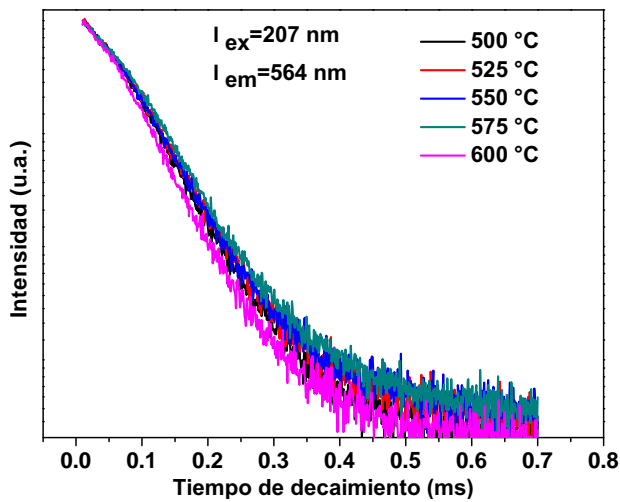
## 4.5 Caracterización óptica



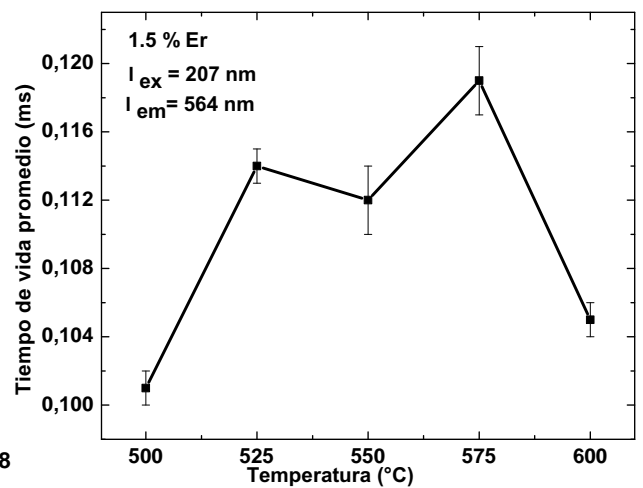
**Figura 4.22:** Espectros de emisión para películas con 1.5 % de  $Er^{3+}$  en la solución variando la temperatura.



**Figura 4.23:** Intensidad integrada del pico principal de emisión  ${}^2H_{\frac{5}{2}}, {}^4S_{\frac{3}{2}} \rightarrow {}^4I_{\frac{15}{2}}$  (figura 4.22).



**Figura 4.24:** Tiempo de decaimiento para películas con 1.5 % de  $Er^{3+}$  variando la temperatura.



**Figura 4.25:** Tiempo de decaimiento promedio en función de la temperatura para películas con 1.5 % de  $Er^{3+}$ .

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 4.5.2. Propiedades luminiscentes de las películas de Óxido de Itrio impurificadas con Erblio y codopadas con iones de Litio

Hasta el momento hemos mostrado los resultados de luminiscencia para películas de Óxido de Itrio impurificadas con Erblio, donde se encontró un máximo en la intensidad de emisión de las películas con 1.5 % de  $Er^{3+}$  en la solución de rociado. En esta sección se presentan los resultados obtenidos al investigar la luminosidad de éstas películas cuando son codopadas con iones de  $Li^+$ .

La Figura 4.26 muestra el espectro de excitación para películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopadas con 0 y 2 % de  $Li^+$  depositadas a una temperatura de  $500^\circ C$ . Estos espectros fueron tomados a una longitud de onda de emisión de  $564nm$ , correspondiente a la transición  $(^2S_{1/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$  del pico más intenso del espectro de emisión (figura 4.27). Este espectro consta de dos bandas de excitación situadas entre 200-224 y 370-437nm. La banda localizada entre 200-224nm se asigna a la transferencia de carga (TC) de transición desde los estados correspondientes a enlaces  $Y - O$  [44] y la ubicada entre 370-437nm corresponde a transiciones de los iones del Erblio desde el estado fundamental  $^4I_{15/2}$  a estados de mayor energía  $^4G_{11/2}, ^2H_{9/2}$  [45, 46].

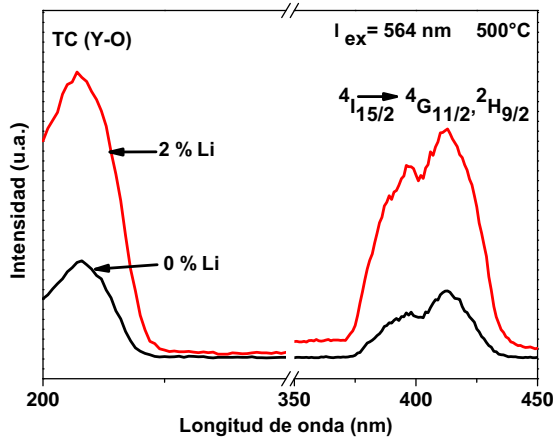
La figura 4.27 muestra los espectros de emisión en función del contenido de  $Li^+$  en la solución de rociado determinado con una longitud de onda de excitación de  $207nm$ . En esta figura se observan cuatro bandas de emisión situada en 395-420, 460-495, 508-595 y 643-691nm, que corresponden a transiciones  $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $(^2S_{1/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  de  $Er^{3+}$ , respectivamente.

Analizando éstos espectros (figuras 4.26 y 4.27) podemos observar que la intensidad de emisión aumenta considerablemente en relación a la incorporación de iones de  $Li^+$  alcanzando un máximo en 2 %, esta intensidad tuvo un incremento de 4 a 5 veces, comparándola con la emisión de películas que no contienen  $Li^+$ . Este comportamiento se puede apreciar tanto en el espectro de emisión como en el espectro de excitación. El mecanismo exacto en la mejora de fotoluminiscencia no claro, pero es posible que los iones  $Li^+$  estén colocándose en lugares del  $Y^{3+}$ , aun cuando la posibilidad de que entren en forma intersticial no esta completamente eliminada (ver DRX).

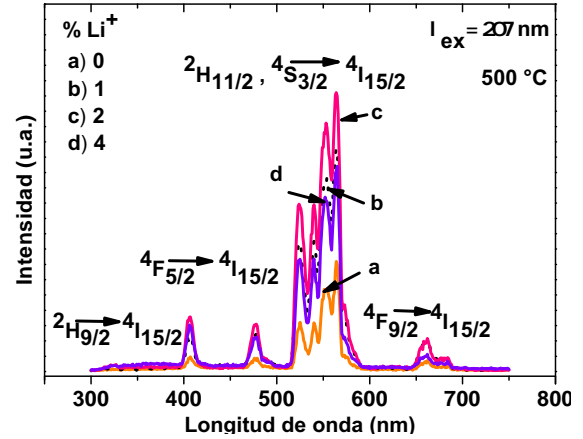
Por otra parte la distorsión local del campo cristalino (analizada en DRX) debido a la incorporación de Litio, rompe la simetría alrededor de los iones de  $Er^{3+}$ , permitiendo que las transiciones intraconfiguracionales  $4f$  prohibidas, se hagan semipermitidas, provocando una mejora en la intensidad de la emisión fotoluminis-



## 4.5 Caracterización óptica

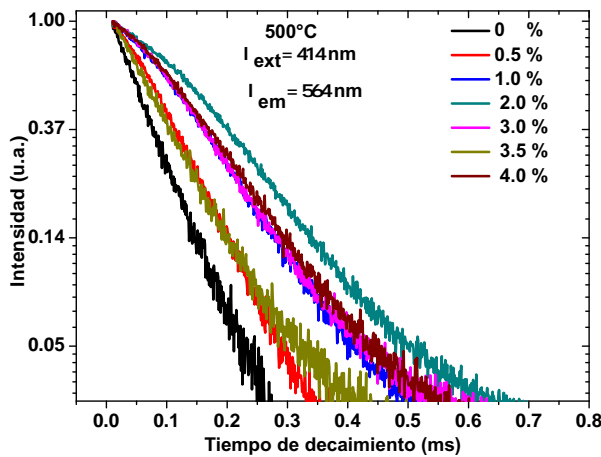


**Figura 4.26:** Espectro de excitación para películas  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopada con 0 y 2% de  $Li^+$  depositadas a  $500^\circ C$

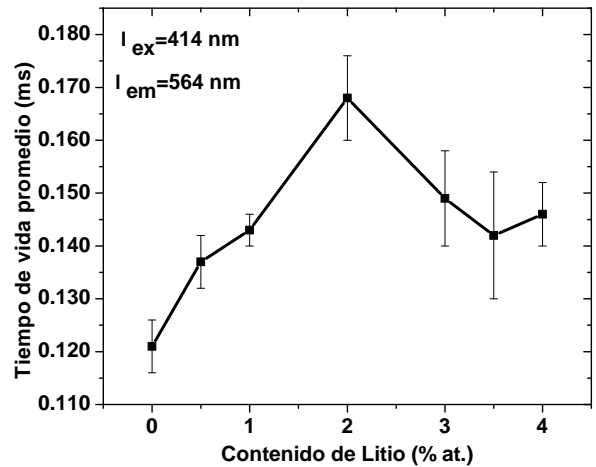


**Figura 4.27:** Espectro de emisión para películas  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopada a diferentes % de  $Li^+$  depositadas a  $500^\circ C$ .

cente asociada a los iones del  $Er^{3+}$ .



**Figura 4.28:** Tiempos de decaimiento para películas  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopada con diferentes % de  $Li^+$  depositadas a  $500^\circ C$ .



**Figura 4.29:** Tiempos de decaimiento promedios para películas  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopada con diferentes % de  $Li^+$  depositadas a  $500^\circ C$ .

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

En la figura 4.28 se muestra el tiempo de decaimiento para películas donde variamos el contenido de Litio de 0 % hasta 4 %, manteniendo fija la temperatura de depósito en  $500^{\circ}C$ . Estas curvas se caracterizaron con una longitud de onda de excitación de  $207nm$  y una emisión de  $564nm$ . Estos tiempos están normalizados y graficados en escala logarítmica para tener una mejor visualización de los mismos. En ellos se puede observar que la vida media es más lenta y se obtiene para películas con 2 % de  $Li^{+}$ , mientras que para todas las demás concentraciones el tiempo de decaimiento es más rápido. El tiempo de decaimiento de luminiscencia se ve afectado por la distorsión del campo cristalino inducido por la incorporación de iones de Litio, hasta 2 % en la solución de rociado. Este efecto produce el lento decaimiento de la luminiscencia el cual se puede asociar con la transferencia de carga de los enlaces  $Y - O$  a los iones de Erblio.

Para observar mejor el comportamiento de los tiempos de decaimiento en función del contenido de Litio se graficaron los tiempos promedio, mostrados en la figura 4.29. Donde se puede apreciar claramente que el tiempo de decaimiento más largo corresponde a las películas con 2 % de  $Li^{+}$  en la solución de rociado con valor de  $0.185ms$  y para las otras concentraciones el tiempo de vida es más corto (con valores entre  $0.08ms$  y  $0.158ms$ ). El promedio de los tiempos de decaimiento, al igual que en los casos anteriores se calculo con ayuda de la ecuación

$$\tau_{prom} = \frac{\int t * I(t)dt}{\int I(t)dt},$$

ya que no se logro ajustar de manera adecuada las curvas de decaimiento a una o dos exponenciales.

Hasta el momento se ha encontrado el optimo de luminiscencia como función de la concentración de los precursores para películas con 1.5 % de  $Er^{3+}$  codopadas con 2 % de  $Li^{+}$  en la solución, depositadas a un temperatura de  $500^{\circ}C$ . Para obtener un mejor análisis de estas películas, se determino el comportamiento de la luminiscencia como función de la temperatura de depósito.

En la figura 4.30 se muestran los espectros de emisión para películas  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopada con 2 % de  $Li^{+}$  depositadas a diferentes temperaturas, este espectro fue medido con una longitud de onda de excitación de  $207nm$ , y muestra las bandas características de emisión para el Erblio. Las películas que contienen 2 % de  $Li^{+}$  depositadas en un rango de temperatura de  $450$  a  $600^{\circ}C$ , muestran un máximo en la intensidad de emisión a una temperatura de  $500^{\circ}C$ .

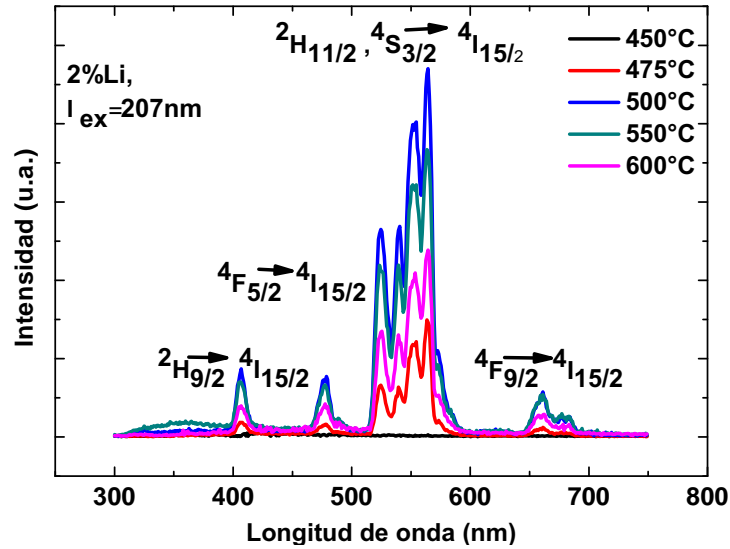


Figura 4.30: Espectro de emisión para películas  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopada con 2 % de  $Li^+$  depositadas a diferentes temperaturas.

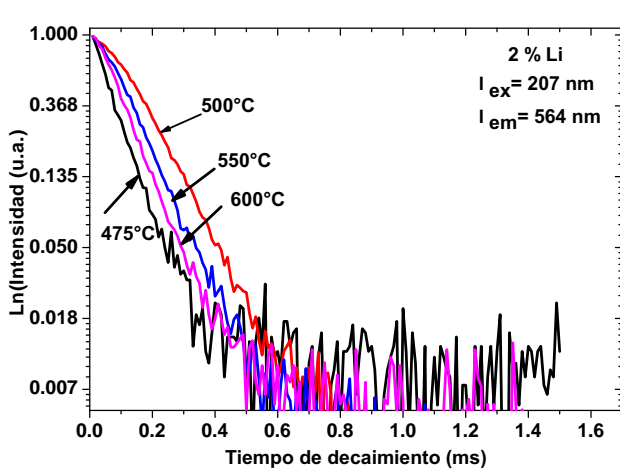


Figura 4.31: Tiempos de decaimiento para películas  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopada con 2 % de  $Li^+$  depositadas a diferentes temperaturas.

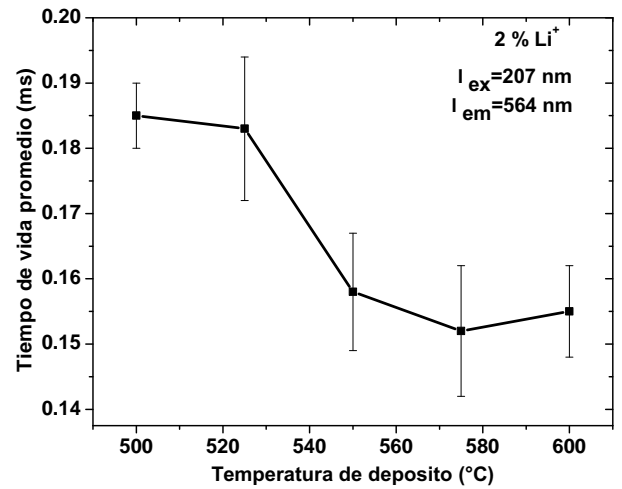


Figura 4.32: Tiempos promedio de decaimiento para películas  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopada con 2 % de  $Li^+$  depositadas a diferentes temperaturas.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Este comportamiento se puede relacionar con el tamaño de grano mostrado en la sección 4.1, donde se observó que al incrementarse la temperatura el tamaño de grano disminuye, y por efectos de frontera de grano disminuye la intensidad de emisión luminiscente en éstas películas, es decir, cuando los aglomerados de la superficie de las películas cambian a tamaños más pequeños, estos dispersan poca luz provocando menores intensidades de emisión.

Las curvas de tiempos de decaimiento para películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopada con 2% de  $Li^+$  depositadas a diferentes temperaturas son mostrados en la figura 4.31, donde se observa que el tiempo de vida más lento se encuentra para películas depositadas a  $500^\circ C$  y conforme aumenta la temperatura estos se hacen más rápidos, esto puede asociarse a la transferencia de carga de los enlaces  $Y - O$  a los iones de Erblio. En la figura 4.32 se grafico el tiempo de decaimiento promedio para éstas películas obteniendo el tiempo más “largo” con valor de  $0.185ms$  a una temperatura de  $500^\circ C$ .

# 5

## Conclusiones y Perspectivas

### 5.1. Conclusiones

Se logró la síntesis de películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopadas con iones de  $Li^+$  mediante la técnica RPU. Esta es una técnica de sencilla operación, a pesar de los parámetros que se necesitan controlar, además no requiere de unidades de vacío, por lo que es una técnica económica y lo más importante, permite producir películas con buena calidad óptica, alta tasa de depósito en gran área superficial; características que hacen candidata a esta técnica para ser empleada a nivel industrial.

La caracterización de la morfología superficial de las películas se determinó por medio del MEB; donde se obtuvieron micrografías de las películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  e impurificadas con diferentes contenidos de  $Li^+$  depositadas a una temperatura de  $500^\circ C$ , observando la formación de aglomerados cúbicos con gran homogeneidad.

El dopaje de las películas con 2% de iones de  $Li^+$  da como resultado un aumento en el tamaño de grano, provocando una mayor dispersión de luz y a su vez el aumento de la intensidad de emisión luminiscente.

También se analizaron micrografías para películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  e impurificadas con 2% de  $Li^+$  en la solución de rociado, depositadas en un rango de temperaturas de  $500^\circ C$  a  $600^\circ C$  con variaciones de  $25^\circ C$ , observando la formación de microestructuras cúbicas y homogéneas. Se examinó el tamaño de grano,

## 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

---

observando que este disminuye conforme aumenta la temperatura. Se encontró un tamaño de grano máximo de  $30 \pm 1nm$  a una temperatura de  $500^{\circ}C$  para películas con 2 % de  $Li^{+}$ .

La composición elemental fue determinada mediante EDS. Los espectros obtenidos muestran el porcentaje atómico de Oxígeno, Itrio y Erblio. En general, se puede decir que las películas presentan aproximadamente un 6 % de Oxígeno en exceso, en comparación con la estequiometría esperada. Mientras que en el caso específico del Erblio, el contenido incorporado dentro de la películas corresponde en promedio entre el 30 % y el 40 % del contenido en la solución de rociado, para un total de 0.8 % atómico de las películas cuando se incorporo 1.5 % en la solución.

La estructura cristalina fue analizada por DRX. Los difractogramas indican que las películas son policristalinas, mostrando una fase cúbica del  $Y_2O_3$  con una orientación preferencial en los planos (222), estos espectros no muestran ninguna otra fase relacionada con el Erblio o Litio. En el estudio se observa que el pico de difracción (222) se mueve hacia ángulos grandes cuando se tiene entre 0-3 % de contenido de iones de  $Li^{+}$  en la solución de rociado; esto sugiere que hay una expansión de la estructura cristalinas al incorporar iones de  $Li^{+}$  en forma sustitucional modificando el campo cristalino local alrededor de los iones de  $Er^{3+}$ .

Los espectros de FT-IR muestran los enlaces químicos de los grupos funcionales del Itrio, Erblio y Litio. Además muestran una clara evidencia de la incorporación de especies de Litio ( $LiCO_3$ ,  $Li_2CO_2$ ,  $LiC_2O_4$ ) en las películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopadas con  $Li^{+}$ .

Se analizaron los espectros de emisión y excitación fotoluminiscentes de las películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  co-dopadas con iones de  $Li^{+}$ ; donde se observo que la mayor emisión fotoluminiscente se presenta en las películas con 2 % de iones de Litio depositadas a una temperatura de  $500^{\circ}C$ . Dicha emisión se incremento de 4-5 veces comparado con películas que no contienen Litio en la solución de rociado. Esto puede estar asociado con la distorsión de la red cristalina inducida por la incorporación de Litio alrededor de los iones del  $Er^{3+}$ . La distorsión del campo cristalino incrementa la eficiencia de las transiciones intraconfiguracionales  $4f$  prohibidas para el ion  $Er^{3+}$ , permitiendo que se efectúen en forma radiativa y reduciendo los procesos no radiativos. Esto provoca una mejora en la intensidad de la emisión fotoluminiscente asociada a los iones del  $Er^{3+}$ .

En resumen, se logro la incorporación de impurezas de  $Er^{3+}$  así como de iones de  $Li^{+}$  en la matriz de  $Y_2O_3$  en forma de película. Sintetizadas por la técnica de RPU las cuales presentaron, planaridad, una deposición uniforme del material en

toda el área del sustrato, un espesor promedio de hasta  $100nm$ , y emisión fotoluminiscente. Por lo cual el  $Y_2O_3$  es un material candidato a ser utilizado como matriz huésped de  $TR^{3+}$  activadoras de la luminiscencia. El Erblio fue empleado como dopante y obtener un material luminiscente que emita en un rango de  $400-700nm$  del espectro electromagnético. Los iones de Litio fueron utilizados para aumentar la intensidad de emisión luminiscente en las películas de Óxido de Itrio impurificadas con Erblio. *Logrando una mejora en la intensidad de emisión de 4-5 veces, comparada con la emisión de las películas que no contienen Litio.* El presente trabajo es interesante e innovador ya que no se han reportado otros estudios en los que se realice el depósito de películas luminiscentes de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopadas con  $Li^+$  por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico [45].

## 5.2. Perspectivas

Los resultados presentados en este trabajo contribuyen en la investigación, aplicación y máximo aprovechamiento de las de las propiedades luminiscentes de películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopadas con iones de  $Li^+$ . El propósito principal es generar nuevos materiales luminiscentes que emitan en el rango espectral de color verde. Falta por estudiar y explicar algunos aspectos importantes en este tema,tales como:

- Analizar de manera más profunda el comportamiento de los tiempos de decaimiento.
- Estudiar las propiedades de catodoluminiscencia.
- Analizar la rugosidad de las películas con la técnica de fuerza atómica, con el fin de estudiar la influencia de la temperatura y su relación con las características luminiscentes.
- Analizar la transparencia de las películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopadas con  $Li^+$  en el rango de longitudes de onda UV-VIS (300-800nm).
- Analizar como se incorpora del Litio en las películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  así como su influencia en la cantidad de Oxígeno, con la técnica SIMS[47].
- Las películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  codopadas con  $Li^+$ , presentan en general la posibilidad de excitarlas con longitudes de onda en el infrarrojo, permitiendo su conversión de energía a emisiones en el visible, a este fenómeno se le conoce como “up-conversion” trabajo que puede ser utilizado como una aplicación para el mejor aprovechamiento de la energía solar, por ejemplo en celdas fotovoltaicas [47].





# 6

## Apendice

### 6.1. Productividad del trabajo

Asistencia y participación en congresos:

- “Internationa Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2013. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C.” Merida, Yucatan del 23 al 28 de Septiembre del 2013.
- “The Radiation Physics Division of the Mexican Physics Society.” Puebla, Puebla del 25 al 17 de Abril del 2013.
- “Internationa Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2012. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C.” Tuxtla Gutiérrez, Chiapas del 23 al 28 de Septiembre del 2012.
- “Internationa Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2011. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C.” Puerto Vallarta, Jalisco del 26 al 30 de Septiembre del 2011.

## 6. APENDICE

---

### 6.1.1. Pláticas

- “V.Leopoldo Garcia-Colin Mexican Meeting on Mathematical and Experimental Physics.” *Ponencia*: “Características estructurales y luminiscentes dependientes de la temperatura e incorporación de iones de  $Li^+$  en películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$ .” Colegio nacional, MexicoD.F. Del 9 al 23 de septiembre del 2013.
- Universidad Autónoma Metropolitana. Departamento de Física. *Ponencia*: “Influencia en la incorporación de  $Li^+$  en películas delgadas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$ .” Salón de Seminarios “Leopoldo García Colín”. 14 de Mayo del 2013.

### 6.1.2. Publicaciones

- A.N. Meza-Rocha, E.F Huerta, U. Caldiño, E. Zaleta-Alejandre, H. Murrieta, J. M. Hernández, E. Camarillo, Z. Rivera-Álvarez and C. Falcony. (2013). “Effect of  $Li^+$  co-doping on the morphological and photoluminescent lifetime properties of  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  thin films.” *En revisión*.
- A. N. Meza-Rocha, E. F. Huerta, E. Zaleta-Alejandre, Z. Rivera-Álvarez, and C. Falcony. “Enhanced photoluminescence of  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  thin films by  $Li^+$  co-doping.” *Journal of Luminescence* 141 (2013) 173–176.



## Enhanced photoluminescence of $Y_2O_3:Er^{3+}$ thin films by $Li^+$ co-doping

A.N. Meza-Rocha<sup>a,\*</sup>, E.F. Huerta<sup>b</sup>, E. Zaleta-Alejandre<sup>a</sup>, Z. Rivera-Álvarez<sup>a</sup>, C. Falcony<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Física, Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenco, CP 07360 México, DF, Mexico

<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, CP 09340 México, DF, Mexico

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 15 November 2012

Received in revised form

13 March 2013

Accepted 25 March 2013

Available online 2 April 2013

#### Keywords:

Enhanced luminescence

Ultrasonic spray pyrolysis technique

Erbium and lithium doped yttrium oxide

films

### ABSTRACT

The enhancement of the photoluminescence from  $Y_2O_3:Er^{3+}$  thin films with  $Li^+$  co-doping is reported. The characteristic  $Er^{3+}$  related emission spectra showed an intensity increase by a factor of  $\sim 4$ – $5$  times with the addition of 2% of  $Li^+$ . This behavior is attributed to the distortion of the local crystalline field induced by the incorporation of  $Li^+$ . The films were deposited at 500 °C by ultrasonic spray pyrolysis technique on (1 0 0) silicon wafers. The films were the polycrystalline with a pure  $Y_2O_3$  cubic phase. The addition of  $Li^+$  reduces the intensity of the diffraction peaks after 1%, and shifts the main diffraction peak toward large angles for  $Li^+$  doping less than 3%. FTIR spectra were used to monitor the incorporation of  $Li$ -species in the films.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Yttrium oxide ( $Y_2O_3$ ) films have received considerable attention over the years for several technological applications due to their unique properties such as high melting point ( $\sim 2439$  °C) [1], a wide gap energy (6 eV) [2], high dielectric constant (11–18) [3], high dielectric strength ( $> 3$  MV/cm) [2], which is required for microelectronic applications such as metal–insulator semiconductor (MIS) and high density dynamics random access memory (DRAM) [3]. Because of its low absorption in the range of 0.2–8  $\mu m$ , high refractive index (1.9) and low phonon energy ( $380\text{ cm}^{-1}$ ) [2–4],  $Y_2O_3$  has been considered as rare earth host matrix for applications in planar optical amplifiers, and in general as photoluminescent and cathodoluminescent phosphors [2,5]. In particular,  $Y_2O_3$  and  $Er_2O_3$  present similar lattice parameter (10.604, and 10.547 Å, respectively) for their cubic crystal structure which allows the incorporation of large amounts of erbium ions in  $Y_2O_3$  host [6]. On the other hand, regarding the issue of film versus powder phosphors, phosphor films show some advantages with respect to powder phosphors such as a better thermal stability, better adhesion, and improved uniformity over substrate surfaces. However, the main problem of the phosphor films in comparison with bulk powders is their low brightness [7]. Addition of lithium ( $Li^+$ ) in small amounts is known to play an important role in enhancing the luminescence efficiency of phosphors [7]. Rare earth doped  $Y_2O_3$  films have been deposited by different methods such as metal–organic vapor deposition (MOCVD), Electro-deposition, Sol–Gel, and Pulsed Laser Ablation, among others [6,8–10]. However, for

most of the deposition techniques mentioned above, the films require a post-deposition thermal annealing to improve their crystalline structure and to obtain proper photoluminescence characteristics, representing a drawback for industrial applications. In contrast, ultrasonic spray pyrolysis (UPS) is a low cost deposition technique suitable for large area coating, easily scalable for industrial applications [11], that require no further thermal annealing to obtain polycrystalline yttrium oxide films with good photoluminescence properties. In this work, we report the structural and photoluminescence characteristics of  $Li^+$  co-doped  $Y_2O_3:Er^{3+}$  films ( $\sim 100$  nm) deposited by the UPS technique.

### 2. Experimental procedure.

$Li^+$  co-doped  $Y_2O_3:Er^{3+}$  films were deposited using the ultrasonic spray pyrolysis technique. In this technique a mist of spraying solution is generated by means of ultrasonic vibrations in a commercial ultrasonic humidifier (operating at 1.7 Mhz), the mist is transported through a glass pipe by an appropriate carrier gas to a heated substrate where a pyrolytic reaction of the reactants contained in the aerosol drops forms a layer. The films reported in this work were deposited using 0.03 M of yttrium acetylacetonate ( $Y(acac)$ ) hydrate ( $YC_{15}H_{21}O_6 \cdot xH_2O$ ) from Gelest, dissolved in *N,N*-dymethylformamide from J.T. Baker. The doping of the films with Er was achieved by adding erbium (III) acetate ( $Er(Ac)$ ) hydrate ( $((CH_3CO_2)_3Er \cdot xH_2O)$ ) from Sigma-Aldrich in the solution at 1.5% in relation to the Y content. Similarly, the co-doping with Li was achieved adding lithium acetylacetonate ( $CH_3COCH=C(OLi)CH_3$ ) ( $Li(acac)$ ) from Sigma-Aldrich to the spraying solution, the Li contents studied were 0, 0.5, 1, 2, 3, 3.5 and 4 at% in relation to the Y content. The substrates were (1 0 0)

\* Corresponding author. Tel.: +55 45574577.

E-mail address: [ameza@fis.cinvestav.mx](mailto:ameza@fis.cinvestav.mx) (A.N. Meza-Rocha).

Si wafers. The deposition substrate temperature was 500 °C. For infrared (IR) spectra measurement the temperature was varied from 500 to 600 °C for films doped with 4% of Li. The carrier gas was compressed air at a 20 l min<sup>-1</sup> flow. The thicknesses of the films were measured with a single wavelength ellipsometer (Gaertner, L117,  $\lambda=632.8$  nm). The X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded using Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.541$  Å) radiation with  $2\theta$  values ranging from 20° to 80° in a SIEMENS D-500 X-ray diffractometer. The chemical composition analysis was performed by energy dispersion spectroscopy (EDS) in a scanning electron microscope (Jeol, JMS-7401F). A 6700 FT-IR NICOLET spectrometer was used for IR spectra measurements. The photoluminescence excitation and emission spectra were carried out with a Jobin Yvon Horiba FluoroMax-P spectrofluorometer operated in phosphorimeter mode using a 0.01 ms. delay time and time window of 20 ms. It should be pointed out that all the measurements were carried out at room temperature.

### 3. Results and discussion.

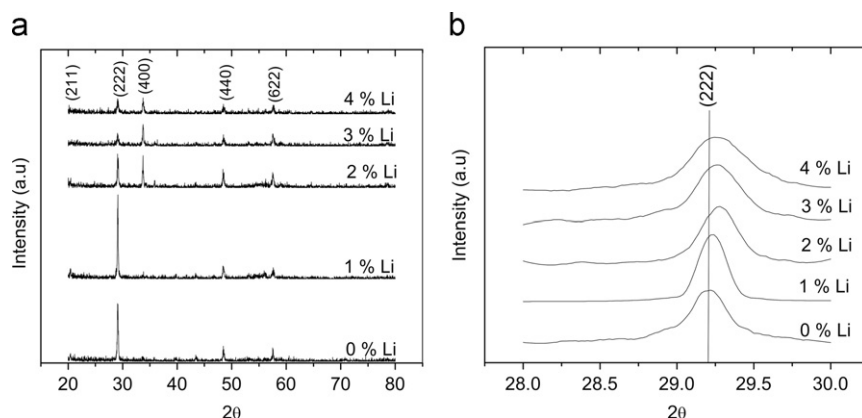
Table 1 lists the EDS measured O, Y and Er at% composition in the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> films for different Li contents in the spraying solution (in at%) used in their deposition process. The amount of Er in the films was kept constant at ~1.5 at% in the spraying solution. At 0% of Li, the film composition seems to be rich in oxygen which could be related with film porosity (ideal chemical composition 40 and 60 at% for yttrium and oxygen, respectively). As the Li content in the spraying solution is increased, the oxygen/yttrium ratio is affected as the films become richer in oxygen. Since Li content cannot be detected with the EDS technique, it is possible that the Li<sup>+</sup> ion might bond to oxygen atoms replacing the Y<sup>3+</sup> ions. Fig. 1a shows XRD patterns recorded for films deposited with different Li contents. The diffraction peaks indicate that the films are polycrystalline with a cubic structure with space group Ia3 (reference code 00-005-0574). No other peaks related with crystalline phases involving erbium and lithium species are observed. In addition, these patterns show that the incorporation of Li above

**Table 1**  
Chemical composition of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> films for different contents of lithium.

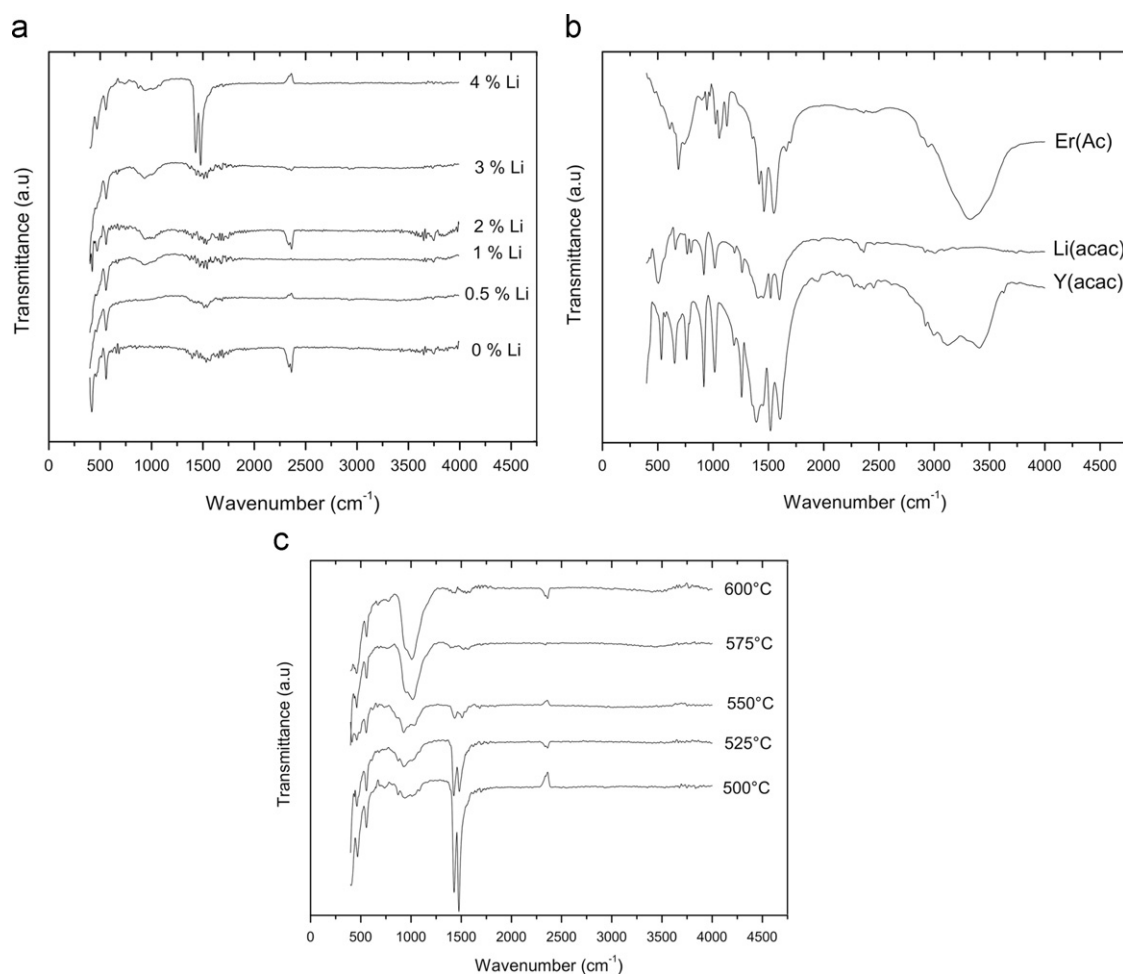
Lithium content in solution (at%)	O (at%)	Y (at%)	Er (at%)
0	65.78	33.71	0.50
0.5	67.60	31.82	0.58
1	67.35	32.14	0.51
2	67.91	31.52	0.56
3	69.67	29.98	0.35
3.5	70.89	28.65	0.46
4	71.09	28.45	0.46

1 at% reduces the crystallinity of the films as reflected by the overall diffraction peaks intensity reduction. Also, the main diffraction peak (222) shifts toward large angles as the content of Li increases up to 3%; for Li doping higher than 3%, the diffraction peak shifts back as shown in Fig. 1b. This fact suggests that Li<sup>+</sup> ions up to 3% induce a shrinking of the lattice as they replace Y<sup>3+</sup> ions or as they are introduced at interstitial sites. Hence, the incorporation of Li<sup>+</sup> ions affects the crystalline structure of the host which could in turn modify the local crystal field around Er<sup>3+</sup> ions. This phenomenon has also been observed with the incorporation of Li<sup>+</sup> ions in ZnO:Er<sup>3+</sup> nano-crystal and films producing similar type of effect [13,14]. Fig. 2a shows the IR transmittance spectra in the 400–4000 cm<sup>-1</sup> range for different contents of Li in films deposited at 500 °C; these spectra have the same scale but they are shifted by a constant value for better visualization. All these spectra show the typical Y–O bonds absorption peaks located approximately at 460 and 557 cm<sup>-1</sup> [12]. As the Li content is increased, a broad band located in the 800–1200 cm<sup>-1</sup> range is observed; this band could be originated by a superposition of absorption peaks related to vibrations of Li–C–O bonds such as those of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (860 and 1090 cm<sup>-1</sup>), Li<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> (984 cm<sup>-1</sup>), and Li<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1160 cm<sup>-1</sup>), [15,16]. Another broad band located in the 1300–1800 cm<sup>-1</sup> range is associated with Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1315 and 1660 cm<sup>-1</sup>), LiCO<sub>2</sub> (1330, 1564 and 1751 cm<sup>-1</sup>), Li<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> (1448 cm<sup>-1</sup>), LiCO<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> (1575 cm<sup>-1</sup>) [16], and residual molecules related with Y(acac), Li(acac) and Er(Ac) which are used to obtain the films (Fig. 2a). For lithium content higher than 3% the intensity of the bands located at 1430 and 1478 cm<sup>-1</sup> becomes stronger. These bands seem to be related with organic residues due to an incomplete decomposition of Y(acac), Li(acac) and Er(Ac) at 500 °C. The presence of organic residues decreases with increasing of the substrate temperature [12]. Fig. 2c shows the IR spectra for films doped with 4% in the spraying solution deposited in the 500–600 °C temperature range; the absorption bands associated with organic residues decrease with increasing substrate temperature while the band associated with vibrations of Li–C–O bonds is observed to increase with the substrate temperature. Thus, the incorporation of Li–C–O species is favored by a more efficient decomposition of Li(acac). At 500 °C, and lithium content higher than 3%, the Li(acac) is not completely decomposed and higher deposition temperature is required for this purpose. At 2350 cm<sup>-1</sup> there is a band associated to variations of carbon dioxide in the atmosphere during the IR measurements. The bands observed in the region 3400–3600 cm<sup>-1</sup> are attributed to O–H groups [12]; the presence of O–H groups in this case might be associated with film porosity.

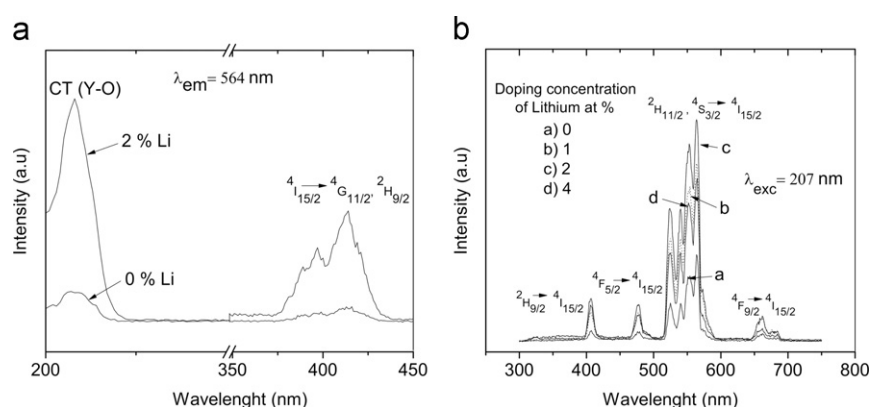
Fig. 3a shows the photoluminescence excitation spectra for films doped with 0% and 2% of Li; these excitation spectra monitored the Er<sup>3+</sup> related luminescence emission at 564 nm (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>) → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> transition) which corresponds to the most



**Fig. 1.** (a) XRD patterns of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> thin films and (b) diffraction of the main peak for different contents of lithium.



**Fig. 2.** FTIR spectra of (a)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  thin films for different contents of lithium, (b)  $\text{Y}(\text{acac})$ ,  $\text{Li}(\text{acac})$  and  $\text{Er}(\text{Ac})$ , and (c)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  thin films doped with 4% of Li deposited in the 500–600 °C range.



**Fig. 3.** (a) Excitation spectrum monitored at 564 nm for 0% and 2% of lithium and (b) emission spectra under an excitation of 207 nm for different contents of lithium.

intense peak (Fig. 3b). There are two excitation bands one in the wavelength range of 200–224 nm and the other in the 370–437 nm range. The first band is assigned to charge transfer (CT) to the  $\text{Er}^{3+}$  ion from  $\text{Y}^{3+}-\text{O}^{2-}$  bonds in the yttrium oxide host matrix [17], while the second corresponds to transitions from the  $^4\text{I}_{15/2}$  ground state to the  $^4\text{G}_{11/2}$ ,  $^2\text{H}_{9/2}$  excited states of the  $\text{Er}^{3+}$  ion. The excitation peaks at 207 and at 414 nm increase by about the same factor when 2% of Li ions is incorporated in the film. The emission spectra under a 207 nm excitation (Fig. 3b) present the characteristic emission bands for  $\text{Er}^{3+}$  ion located between 395

and 420, 460 and 495, 508 and 595 and 643 and 691 nm, which correspond to the  $\text{Er}^{3+}$  ion transitions  $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $(^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  and  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  respectively. It is observed that the emission intensity increases greatly with the incorporation of Li, reaching a maximum intensity for 2% Li; at higher Li doping content the emission is quenched. Fig. 4 shows the integrated emission under a 207 nm excitation from the  $(^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  main emission transition as a function of Li<sup>+</sup> ion content, confirming that the emission intensities are improved by Li up to its highest intensity at 2% Li content. The integrated

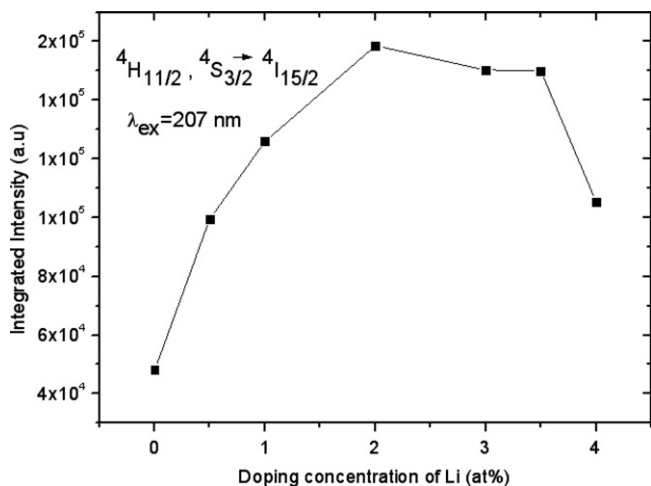


Fig. 4. Integrated emission from the ( $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}$ )  $\rightarrow$   $^4I_{15/2}$  transition as a function of Lithium content under 207 nm excitation.

intensity from the films doped with 2% of  $Li^+$  ions is a factor of  $\sim 4$ – $5$  times greater than the films without Li content. The quenching effect for Li doping higher than 2% has been reported previously for  $Li^+$  doped nano-sized  $Y_2O_3:Er^{3+}$  phosphor [18]. The exact mechanism involved in the enhancement of the photoluminescence is not clear. However, the X-ray diffraction results that associate the incorporation of Li with a reduction of the host crystallinity and to shifts of the (2 2 2) diffraction peak toward large angles suggest that  $Li^+$  is incorporated in  $Y^{3+}$  sites or at interstitial sites. The optical active center in  $Y_2O_3$  has a local structure similar to that of the  $ErO_6$  unit; hence, the incorporation of lithium in interstitial sites produces a distortion of the Er–O bond [19]. This in turn produces a modification of the local crystalline field around  $Er^{3+}$  ions. The distortion in the local crystalline field helps to break the symmetry around of  $Er^{3+}$  ions, allowing the otherwise the forbidden intra-4f transitions [20,21], and in this way enhancing the emission intensity associated with the  $Er^{3+}$  ion. Higher Li content ( $> 2\%$ ) results in a quenching effect of the emission intensity, probably because with the incorporation of a large amount of Li, it diffuses to the vicinity of  $Er^{3+}$  ion, and then a breakup of the  $Er^{3+}$  cluster is likely to happen due to the local charge balance modification. Hence, the interaction of  $Er^{3+}$  ion with the surrounding is reduced; this reduction leads to decrease of the luminescence intensity [19]. Another possibility could be associated with the behavior of the principal diffraction peaks which shift back for Li doping higher than 2%. The shift-back of principal diffraction peak reduces the distortion of the crystalline field around  $Er^{3+}$  ion which causes a reduction of the luminescence intensity.

#### 4. Conclusions

In summary,  $Y_2O_3:Er^{3+}$  and  $Li^+$ -co-doped  $Y_2O_3:Er^{3+}$  films have been deposited by the low cost ultrasonic spray pyrolysis technique at 500 °C, without any further thermal annealing. The XRD

diffraction patterns indicate that the films are polycrystalline with a cubic phase without formation of any additional phases related with Er and Li-species. The main diffraction peak (2 2 2) shifts toward large angles for  $Li^+$  content in the range of 0.5–3%. This behavior suggests that the lattice is shrinks due to incorporation of  $Li^+$  ion. It was found that the incorporation of 2%  $Li^+$  helps enhance the emission intensity  $\sim 4$ – $5$  times; this improvement is associated with the distortion in the crystalline field around  $Er^{3+}$  ion induced by the incorporation of the  $Li^+$  ion. The distortion of the crystalline field leads to an increment of the efficiency of intra-4f transitions by permitting the otherwise parity forbidding transitions and reducing alternative nonradiative processes. Finally, these results show that the low cost ultrasonic spray pyrolysis technique offers a simple way to obtain rare earth doped metallic oxide films co-doped with  $Li^+$  ions as a strategy to improve their luminescence intensity.

#### Acknowledgment

The authors would like to acknowledgement the technical assistance of M. Guerrero, and A.B. Soto. A. N. Meza-Rocha was supported by CONACyT-Mexico.

#### References

- [1] Philippe de Rouffignac, Jin-Seong Park, G. Gordon, Chem. Mater. 17 (2005) 4808.
- [2] V.H. Mudavakkat, V.V. Atuchin, V.N. Kruchinin, A. Kayani, C.V. Ramana, Opt. Mater. 34 (2012) 893.
- [3] Shaoqiang Zhang, Rongfu Xiao, J. Appl. Phys. 83 (1998) 3842.
- [4] M.-Jayasimhadri, B.V. Ratnam, Kiwan Jang, Ho Sueb Lee, Baojiu Chen, Soung-Soo Yi, Jung-Hyun Jeong, L. Rama Moorthy, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2) (2010) 494.
- [5] A. Polman, J. Appl. Phys. 82 (1997) 1.
- [6] Rached Salhi, Ramzi Maalej, Mohieddine Fourati, Yannick Guyot, Odette Chaix-Pluchery, Laetitia Rapenne, Carmen Jimenez, Jean-Luc Deschamps, J. Lumin. 131 (2011) 2311.
- [7] Jung Hyung Jeong, Jong Seong Bae, Soung Soo Yi, Jung-Chul Park, Young Soo Kim, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) 567.
- [8] L. Wang, N. Liao, H. Zheng, L. Shi, H. Jia, N. Wang, S. Gou, D. Jin, Thin Solid Films 520 (2011) 174.
- [9] Qiao Yanmin, Guo Hai, J. Rare Earths 27 (3) (2009) 406.
- [10] K.M. Nissamudeen, S. Sankar, A.H. Bahna, K.G. Gopchandran, J. Phys. Chem. Solids 70 (2009) 821.
- [11] Dainius Perednis, J. Gauckler, J. Electroceram. 14 (2005) 103.
- [12] G. Alarcón-Flores, M. Aguilar-Frutos, M. García-Hipólito, J. Guzmán-Mendoza, M.A. Canseco, C. Falcony, J. Mater. Sci. 43 (2008) 3582.
- [13] Yunfeng Bai, Yuxiao Wang, Kun Yang, Xueru Zhang, Guanya Peng, Yinglin Song, Zhiyun Pan, Chin Hsien Wang, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 12259.
- [14] X.Q. Gu, L.P. Zhu, Z.Z. Ye, H.P. He, Y.Z. Zhang, B.H. Zhao, Thin Solid Films 517 (2009) 5134.
- [15] R.S. De Figueiredo, A. Messai, A.C. Hernandez, A.B.S. Sombra, J. Mater. Sci. Lett. 17 (1998) 449.
- [16] Z.H. Kafafi, R.H. Hauge, W.E. Biilups, J.L. Margrave, J. Am. Chem. Soc. 105 (12) (1983) 3886.
- [17] Yuhua Wang, Xuan Guo, Tadashi Endo, Yukio Murakami, Mizumoto Ushirozawa, J. Solid State Chem. 177 (2004) 2242.
- [18] Lingdong Sun, Cheng Quian, Chunsheng Liao, Xiaoli Wang, Chunhua Yan, Solid State Commun. 119 (2001) 393.
- [19] Yunfeng Bai, Kun Yang, Yuxiao Wang, Xueru Zhang, Yinglin Song, Opt. Commun. 281 (2008) 2930.
- [20] Yang Mingzhu, Sui Yu, Mu Haiwei, Lü Shuchen, Wang Xianjie, Lü Tianquan, J. Rare Earths 29 (11) (2011) 1022.
- [21] Q. Du, G. Zhou, J. Zhou, H. Zhou, J. Lumin. 137 (2013) 83.

# Bibliografía

- [1] Beatriz M. O'Donel *et al.* *Fuentes Luminosas*, vol. <http://www.edutecne.utn.edu.ar/eli-iluminacion/cap04.pdf>, 2000.
- [2] R. Santamaría, *Electrotecnia*. EDITEX, S.A.. pp. 31 , 2009.
- [3] Alberto Requena R. ,Zuñiga Jose, *Espectroscopia*. Pearson, 2004.
- [4] G. Blandenet, M. Court, Y. Lagarde *Thin Solid Films*, vol. 77, pp. 81–83, 1981.
- [5] Ronda Cees, *Luminescence from Theory to Applications*. Wiley -VCH Verlag GmbH and KGaA , 2008.
- [6] A. J. Dekker, *Solid State Physics*. Macmilla and Co. LTD, 1970.
- [7] R. J. Gaboriaud, F.Pailloux *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 33, p. 2884–2889, 2000.
- [8] Jung Hyung Jeong, Jong Seong Bae *J. Phys: Condens*.
- [9] L. Wang, N. Liao, H. Zheng, L. *Thin Solid Films*.
- [10] K. M. Nissamudeen, S. Sankar *J. physics and chemistry of Solids*, vol. 70, pp. 821–826, 2009.
- [11] Dainius Perednis, Ludwig J. *Journal of Electroceramics.*, vol. 14, pp. 103–111, 2005.
- [12] J. Kong, D. Y. Tang *Appl.Phys.Lett.*, vol. 86, p. 16, 2005.
- [13] M. Tokurakawa, K. Takaichi, A. Shirakawa, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, and A .A. Kaminskii *Appl.Phys.Lett.* , vol. 90, p. 7:pp. 071101, 2007.
- [14] M.Langlet,J.C.Joubert, *Chemistry of Advanced Material* . Oxford England , 1935.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [15] T. T. Koda, M. J. Hampden - Smith , *Aerosol processing of Materials* . Wiley - VCH, New cork, 1999.
- [16] Brown LeMay Bursten, *Química la ciencia central*. Pearson Pretince Hall, 2004.
- [17] R. R. Chamberlin, J. S. Skarman *J. Electrochem.*
- [18] G. Blandenet, M. Court, Y. Lagarde *Thin solid Films*, vol. 77, pp. 81–90, 1981.
- [19] Mooney J.B., Radding S.B., *Ann Rev. Mater* .
- [20] C.S. Huang, C.S. Tao, C.H. Lee *J. Electrochem.*, vol. Soc. 144, p. 3556, 1997.
- [21] S. P. S. Arya, H. E. Hinterman *Thin Solid Films*.
- [22] J. W. S. Rayleigh, *The theory of Sound*. 2 Dover Publications, New York, 1945.
- [23] DAINIUS PEREDNIS, *Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells*. SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH, 1973.
- [24] K. V. Shalimova, *Física de los semiconductores*. Ed. Moscú, Year=.
- [25] M.M. Yoshida, E. Andrade *Thin Solid Films.*, vol. 224, p. 87, 1993.
- [26] Shionoya S, Yen W M, *Phosphor handbook*. New York: CRC Press, 1999.
- [27] A. H. Kitai , *Solid State Luminescence, Chpman and hall*. London, 1993.
- [28] M. Fox, *Optical properties of solids*. OXFORD University Press, 2001.
- [29] Gerardo Muñoz Hernandez , *Tesis de doctorado*. UAM-I, Mexico, D.F., 2010.
- [30] J. E. Huheey, E. A. Keiter, *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*. OXFORD, 1993.
- [31] G. Blasse, B. G. Grabmaier, *Luminescent Materials*. Springer-Verlang, 1994.
- [32] J. Garcia Sole, L. E. Bausa, *Introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & sons, 2005.
- [33] Ray S., Patra A. and Pramanik P. *Opt. Mater.*, vol. 30, p. 608, 2007.



- [34] Hanic F., Hartmova M., Knab G., Uruskovkaya A. and Bagdasa ov K. S. *Acta Crystallogr.*, vol. B 40, p. 76, 1984.
- [35] Auzel F. E. Jezowska-Trzebiatowska B, Lenedziewics J. Strek W. *World Scientific. Singapore.*, vol.-, pp.-, 1985.
- [36] Zhi, Cheng Li, Bill Bergman *J.Eur. Ceram.*, vol. soc.45, p. 4987, 2004.
- [37] Vetrone F., Boyer J.-C., Capobianco J. A., Speghini A. and Bettinelli *Chem. Mater.*, vol. 15, p. 2737, 2003.
- [38] H. X. Zhang, C. H. Kam *Journal of alloys and compounds.*, vol. 308, p. 134, 2000.
- [39] Goldstein, *SEM and X-ray Microanalysis*. Plenum Press, 2004.
- [40] Nicolet Analytical Instruments, *Manual de operación del espectrómetro FT-Raman*. Editado por Nicolet Analytical Instruments, 1990.
- [41] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978, p262.
- [42] G.Alarcón-Flores.M.Aguilar-Frutis.M. C.Falcony *J. mater*, vol. Sci.43, p. 3582, 2008.
- [43] Z. H. Kafafi, R. H. Hauge *J. Am. Chem.* , vol. Soc. 105 (12) , p. 3886, 1983.
- [44] Yuhua Wang, Xuan Guo, Tadashi Endo, Yukio Murakami, Mizumoto Ushirozawa *J. Solid State Chem.*
- [45] A.N Meza - Rocha, E. F. Huerta, E. Zaleta-Alejandre, Z. Rivera-Álvarez, C. Falcony *Jornal of Luminescence*.
- [46] Yuhua Wang,Xuan Guo *J. Solid State Chem.* , vol. 177, p. 2242, 2004.
- [47] Ting Fan, Qinyuan Zhang and Zhonghong Jiang *J.Opt.*, vol. 13, p. 015001(4pp), 2011.