

TESIS DEFENDIDA POR
JAVIER ALEJANDRO GONZÁLEZ ORTEGA
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores

Director del Comité

Dr. Oscar Edel Contreras López

Miembro del Comité

Dr. Donald Homero Galván Martínez

Miembro del Comité

Dr. Roger Cudney Bueno

Miembro del Comité

Dr. Leonel Susano Cota Araiza

*Jefe del Departamento de
Física de Materiales*

Dr. Raúl Ramón Castro Escamilla

Director de Estudios de Posgrado

Marzo de 2006

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA**



**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS
EN FÍSICA DE MATERIALES**

**CONSTRUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL DISPOSITIVO
ELECTROLUMINISCENTE DE $Y_2SiO_5:Ce,Tb$**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

JAVIER ALEJANDRO GONZÁLEZ ORTEGA

Ensenada, Baja California, México, Marzo del 2006.

RESUMEN de la tesis de **Javier Alejandro González Ortega**, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRO EN CIENCIAS** en **FÍSICA DE MATERIALES**, Ensenada, Baja California, México, a 10 de Marzo de 2006.

CONSTRUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL DISPOSITIVO ELECTROLUMINISCENTE DE $Y_2SiO_5:Ce,Tb$

Resumen aprobado por:

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores
Director de Tesis

Recientemente la investigación de óxidos electroluminiscentes como alternativa para la producción de luz con buena brillantez y duración ha tomado un gran impulso hacia la sustitución de los semiconductores clásicamente usados. La emisión de luz blanca dentro de óxidos aislantes en dispositivos electroluminiscentes ofrece un amplio rango de aplicaciones, desde lámparas de estado sólido hasta dispositivos opto-electrónicos en despliegue de información.

En este trabajo se construye un dispositivo electroluminiscente en base a una película de silicato de itrio impurificada con Ce y Tb, cuya emisión es blanca. La fabricación del dispositivo electroluminiscente consiste en depositar la película de $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ por medio de ablación láser en la estructura compuesta por una capa de ZnO:Ga (electrodo transparente), la película de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ depositada sobre una cerámica de $BaTiO_3$ y finalmente plata como electrodo para construir el dispositivo. El espectro de electroluminiscencia del $Y_2SiO_5:Ce$ muestra su emisión azul característica (banda ancha) centrada en $\lambda_{em}=440$ nm debido a la transición electrónica de los niveles $5d \rightarrow {}^7F_{5/2}$, mientras que el $Y_2SiO_5:Tb$ presenta una emisión verde bien definida y localizada en $\lambda_{em}=544$ nm por la transición electrónica del ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. Además, en el sistema combinado $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ se genera emisión blanca. La caracterización electro-óptica indica un voltaje umbral de $V_{um}\sim 50$ V para el $Y_2SiO_5:Tb$ y de $V_{um}\sim 100$ V para el $Y_2SiO_5:Ce$. Dentro de este contexto el $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ empieza a emitir en verde cuando los iones de Tb se excitan a 150 V y la componente en azul de los iones de Ce inicia a partir de 400 V, dando como resultado la emisión de luz blanca en un marco de transferencia de energía del Ce al Tb.

Palabras claves: Electroluminiscencia, emisión blanca, Y_2SiO_5 .

ABSTRACT of the thesis presented by **Javier Alejandro González Ortega** as a partial requirement to obtain the **MASTER IN SCIENCE** degree in **PHYSICS OF MATERIALS**. Ensenada, Baja California, México, Marzo 2006.

CONSTRUCTION AND CHARACTERIZATION OF THE $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ ELECTROLUMINESCENT DEVICE

Recently, the development of oxide phosphor electroluminescence with high brightness and long lifetime as an alternative way to produce light into the substitution of semiconductor devices has taken such a great impulse. Color-by-white emission in electroluminescent insulating oxide devices has technological applications such as solid state lamps and flat panel display.

In this work is presented the construction of an electroluminescent device that emits white light from Ce and Tb doped yttrium silicate film. The $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ film is produced by pulsed laser ablation, where the electroluminescent device fabrication has a heterostructure made up of a ZnO:Ga layer (as the transparent electrode), a $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ phosphor film grown on BaTiO₃ ceramic substrate and silver as the back electrode. Electroluminescence spectra from $Y_2SiO_5:Ce$ show the characteristic blue (broad band) emission centered at $\lambda_{em}=440$ nm due to $5d \rightarrow {}^7F_{5/2}$ electronic transition energy levels while a well-defined green emission located at $\lambda_{em}=544$ nm due to ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ electronic transition is observed in $Y_2SiO_5:Tb$. Moreover, in the $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ combined system a white-emission is generated. From electro-optical measurements we found threshold voltages of $V_{th}\sim 50$ V for the $Y_2SiO_5:Tb$ and $V_{th}\sim 100$ V for the $Y_2SiO_5:Ce$. In this context, green emission in $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ initiates at 150 V where Tb ions get excited and the blue component from Ce ions starts at 400 V, yielding white light emission in an energy transfer mechanism between Ce and Tb.

Keywords: Electroluminescence, white light emission, Y_2SiO_5 .

DEDICATORIA

A mis padres, Javier y Armida por ser y estar siempre.

A mis hermanos Violeta y Adrián, aunque estén lejos o cerca se encuentran en mí.

A Minerva por brindarme su amor cada segundo.

A mis amigos desde el inicio de todo: Ramsés y Pedrín.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Ciencias de la Materia Condensada CCMC y al Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada CICESE por su apoyo académico y administrativo.

A mi asesor Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores por su disposición y valiosas sugerencias, además de la amistad en todo este trayecto.

A los doctores Oscar Edel Contreras López, Donald Homero Galván Martínez y Roger Cudney Bueno por sus observaciones y recomendaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por el apoyo económico en la beca de maestría y proyecto de investigación No.40128-F.

A mis todos mis compañeros y amigos, en especial a Néstor y Marcelo.

Al apoyo técnico del personal del CCMC-UNAM: Eloisa Aparicio, Israel Gradilla, Francisco Ruiz, Pedro Casillas, Víctor García, Alejandro Tiznado, Enrique Medina, Juan Peralta, Jorge Palomares, Margot Saenz, Carlos González, Gumesindo Vilchis.

CONTENIDO

	Página
Capítulo I	
INTRODUCCIÓN.....	1
I.1 Luminiscencia.....	2
I.2 Electroluminiscencia.....	4
I.3 Teoría de luminiscencia.....	8
I.3.1 Teoría de fotoluminiscencia.....	8
I.3.2 Teoría de electroluminiscencia.....	11
I.4 Transferencia de energía.....	18
I.5 Método de síntesis por combustión.....	21
I.6 Ablación láser.....	22
I.7 Estructura cristalina del Y_2SiO_5	24
I.8 Antecedentes y objetivos.....	25
Capítulo II	
MATERIALES Y MÉTODOS.....	27
II.1 Introducción.....	27
II.2 Síntesis de $Y_2SiO_5:Ce,Tb$	27
II.3 Síntesis de $ZnO:Ga$	29
II.4 Ablación láser para $ZnO:Ga / Y_2SiO_5:Ce,Tb / BaTiO_3/Ag$	30
II.5 Técnicas de caracterización.....	33
II.5.1 Difracción de rayos X (XRD).....	33
II.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	34
II.5.3 Fotoluminiscencia (PL).....	35
II.5.4 Cromaticidad.....	36
II.6 Caracterización Electro-óptica.....	36
II.6.1 Caracterización eléctrica.....	38
II.6.2 Caracterización óptica.....	41
Capítulo III	
RESULTADOS Y DISCUSION	42
III.1 Introducción.....	42
III.2 Síntesis y caracterización de $ZnO:Ga$ y $Y_2SiO_5:Ce,Tb$	42
III.3 TFEL de $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ y caracterización.....	52
Capítulo IV	
CONCLUSIONES.....	67
ARTÍCULOS PUBLICADOS Y PRESENTACIONES EN CONGRESOS..	69
LITERATURA CITADA.....	70

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Aplicaciones de los dispositivos electroluminiscentes.....	4
2	Esquema del TFEL propuesto por Russ y Kennedy.....	6
3	Diagrama configuracional del centro luminiscente en el estado base y excitado.	8
4	Figura 4. Tipos de TFEL. (a) Estructura con doble capa aislante. (b) y (c) Estructura invertida con una o dos capas aislantes.....	12
5	Representación esquemática de los cuatro pasos necesarios para la electroluminiscencia.....	13
6	Efecto túnel de los electrones en la interfase a campo eléctrico alto. Distribución de electrones $f(\varepsilon)$ dependiendo de la magnitud del campo eléctrico.....	14
7	Distribución de energía electrónica para el ZnS:Mn dependiente del campo eléctrico. Sección transversal de impacto del Mn como función de la energía. Figura adaptada (Rack y Holloway, 1998).....	16
8	Transferencia de energía entre los centros luminiscentes A y B. Traslape del espectro de emisión y absorción.....	18
9	Niveles de energía del Ce y Tb dentro del Y_2SiO_5 . Figura adaptada (Van der Kolk <i>et al.</i> , 2005).	20
10	Esquema de la técnica de depósito por ablación láser.....	22
11	Interacción del láser con el blanco.....	23
12	Estructura cristalina del Y_2SiO_5 . (a) fase $X_1-Y_2SiO_5$, (b) fase $X_2-Y_2SiO_5$	24
13	Figura 13. (a) Estación de trabajo de depósito por ablación láser. (b) Interacción del láser con el blanco de $Y_2SiO_5:Ce,Tb$, se aprecia el plasma desprendido del material luminiscente.....	30

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
14	Representación esquemática del TFEL de $Y_2SiO_5:Ce,Tb$	33
15	Construcción de la ley de Bragg a partir del arreglo de planos cristalográficos.....	34
16	Componentes principales de un microscopio electrónico de barrido y especies producidas al interaccionar el haz de electrones incidente con la muestra.....	35
17	Sistema óptico del espectrógrafo Hitachi FL-4500.....	36
18	Diagrama de cromaticidad CIE 1931.....	37
19	Figura 19. (a) Circuito empleado para la caracterización eléctrica del ACTFEL. (b) Circuito equivalente idealizado del ACTFEL....	38
20	Curva de carga vs voltaje en un ACTFEL.....	40
21	Aparato experimental de electroluminiscencia.....	41
22	Figura 22. Difracción de rayos X para $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ a diferentes temperaturas de recocido en aire: (a) estado obtenido, (b) 1000°C y (c) 1350°C. El * denota la fase X_1 y ** la fase X_2	44
23	Figura 23. (a) Espectro de emisión del $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ a $\lambda_{exc}=358$ nm. La fase X_2 tiene mejores propiedades fotoluminiscentes. (b) Espectro de excitación a $\lambda_{em}=544$ nm.....	45
24	Difracción de rayos X para películas $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04} / Si(111)$ recocidas a 1050°C en atmósfera de Argon y en aire. El * denota la fase X_1 y ** la fase X_2	47
25	Espectro de emisión de las películas de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04} / Si(111)$ a $\lambda_{exc}=358$ nm.....	48

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
26	Espectro de emisión de las películas de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ / Si(111) a $\lambda_{exc}=358$ nm en el estado obtenido, en ausencia de oxígeno y a presiones de 50mT y 200mT de O_2	49
27	Difracción de rayos X del depósito original (sin tratamiento termico) de películas de $ZnO:Ga_{0.05}$ / vidrio.....	50
28	Micrografía de SEM de $ZnO:Ga_{0.05}$ / vidrio.....	51
29	Difracción de rayos X de los TFELs. (a) $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$. (b) $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075}$. (c) $Y_2SiO_5:Tb_{0.04}$. El * denota la fase X_1 y ** la fase X_2 . Las reflexiones mas intensas e indexadas corresponden al sustrato de $BaTiO_3$	53
30	Micrografía de SEM de la cerámica de $BaTiO_3$	54
31	Micrografía de SEM del TFEL $ZnO:Ga_{0.05}$ / $Y_2SiO_5:Tb_{0.04}$ / $BaTiO_3$ / Ag.....	55
32	Figura 28. (a) Espectro de electroluminiscencia de los ACTFELs de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075}$ y $Y_2SiO_5:Tb_{0.04}$, a 300 V 1 kHz en onda sinusoidal. (b) acercamiento para el $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075}$	56
33	Luminancia vs voltaje aplicado para los ACTFELs de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075}$, $Y_2SiO_5:Tb_{0.04}$ y $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ a 1 kHz.....	57
34	Espectro de electroluminiscencia del ACTFEL de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ a 1 kHz. Se incluye el espectro de fotoluminiscencia del blanco de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ a $\lambda_{exc}=358$ nm, (FL).....	58
35	Coordenadas de cromaticidad de los ACTFELs. Se incluyen las coordenadas de cromaticidad del blanco de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ •, utilizado en ablación láser.....	59

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
36	Familia de curvas de carga <i>vs</i> voltaje para el ACTFEL de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075}$ a distintos voltajes máximos aplicados. Acercamiento del ciclo positivo en la parte superior izquierda.....	60
37	Familia de curvas de carga externa <i>vs</i> voltaje para la cerámica de $BaTiO_3$ a distintos voltajes máximos aplicados.....	61
38	Figura 38. (a) Electroluminiscencia del ACTFEL de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ respecto a la forma de onda de entrada. (b) Forma de onda bipolar trapezoidal a 400 V 1 kHz.....	61
39	Figura 39. (a) carga <i>vs</i> voltaje para los ACTFELs a 50 V 1 kHz de voltaje aplicado. (b) acercamiento a la parte positiva del ciclo.....	63
40	Campo eléctrico <i>vs</i> tiempo para el ACTFEL de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ (línea sólida) a distintos voltajes máximos aplicados (línea punteada) a través de la onda bipolar trapezoidal.....	64
41	Luminancia y Eficiencia <i>vs</i> voltaje para todos los ACTFELs a 1 kHz onda bipolar trapezoidal.....	66

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Propiedades de los óxidos electroluminiscentes.	7
II	Parámetros de depósito de las películas de $Y_2SiO_5:Ce,Tb..$	31
III	Proceso térmico de la películas de $Y_2SiO_5:Ce,Tb.$	32
IV	Concentraciones molares utilizadas en el proceso de síntesis por combustión.	42

Capítulo I

Introducción

La luminiscencia es la emisión de radiación en la región visible del espectro electromagnético de un material generalmente constituido por una red anfitrión e impurezas, que ha sido expuesto a radiación ultravioleta, bombardeo electrónico, rayos X, o alguna otra forma de excitación. Desde los inicios de la civilización la producción de la luz ha sido de suma importancia para la humanidad; desde el uso del fuego hasta la lámpara incandescente la tecnología ha evolucionado para poder producir fuentes de luz más brillantes y eficientes (Chen y Lockwood, 2002).

Los materiales luminiscentes son por lo general sólidos inorgánicos basados en óxidos, sulfuros, selenuros, nitruros, etc., dopados con impurezas de elementos metálicos o tierras raras (TR) cuyas aplicaciones más comunes se encuentran en lámparas fluorescentes, lámparas de estado sólido (Bergh *et al.*, 2001), despliegue de información en pantallas planas (Flat Panel Displays, FPD por sus siglas en inglés) (Feldmann *et al.*, 2003).

Tradicionalmente los sulfuros dopados con metales o TR han sido ampliamente utilizados como materiales electroluminiscentes en FPDs. Sin embargo, debido a la inestabilidad química y térmica, así como la falta de emisión en colores primarios de los sulfuros en comparación con los óxidos, se propuso a principios de 1990 el uso de materiales electroluminiscentes basados en óxidos para FPDs (Minami *et al.*, 1991).

Recientemente hemos encontrado que el silicato de itrio dopado con cerio y terbio, $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075}, Tb_{0.04}$, emite luz blanca al ser excitado a una longitud de onda de 358 nm (González-Ortega *et al.*, 2005). En vista de lo anterior, la hipótesis de investigación de este trabajo consiste en producir luz blanca por medio de un dispositivo electroluminiscente basado en el óxido luminiscente de $Y_2SiO_5:Ce, Tb$.

La presentación del trabajo consiste en: Capítulo I, descripción teórica de la luminiscencia y electroluminiscencia, así como los antecedentes y objetivos que justifican la investigación; en el Capítulo II se expone el desarrollo experimental, además de las técnicas de análisis implementadas en el dispositivo electroluminiscente de $Y_2SiO_5:Ce, Tb$; el Capítulo III presenta los resultados y análisis. Finalmente, las conclusiones se encuentran en el Capítulo IV.

I.1 luminiscencia.

Básicamente, hay dos maneras de producir luz: incandescencia y luminiscencia. En la incandescencia se hace pasar corriente eléctrica a través de un filamento cuya resistencia al paso de dicha corriente produce calor y por tanto luz que es producida debido a vibraciones de la red o fonones. La luminiscencia, en contraste, es el nombre acuñado para todas las formas de energía de excitación, excepto por calor. La emisión de energía en forma de radiación electromagnética es causada por la relajación de electrones de estados excitados a estados con energía más baja produciendo fotones en la transición.

La luminiscencia se puede clasificar en: electroluminiscencia, quimioluminiscencia, fotoluminiscencia, catodoluminiscencia, entre otras. La electroluminiscencia es la producción de luz que resulta de someter a un material a un campo eléctrico. La quimioluminiscencia es causada por reacciones químicas, como cuando el fósforo se oxida y produce luz verde. La fotoluminiscencia es creada cuando ciertos materiales son irradiados por luz visible o luz ultravioleta (200nm – 400nm). La catodoluminiscencia es la luz que da un material al ser bombardeado por electrones, como en el tubo de rayos catódicos.

Hay dos tipos de mecanismos mediante los cuales hay producción de luz en los materiales luminiscentes (Vij, 1998): (a) Luminiscencia intrínseca y (b) luminiscencia extrínseca. La luminiscencia intrínseca es debido a la recombinación de pares electrón – hueco en semiconductores, como es el caso de GaAs y ZnO. Por otro lado, la luminiscencia extrínseca es producida mediante la incorporación de impurezas en compuestos semiconductores y/o aislantes, donde las impurezas llamadas activadores o centros luminiscentes son los agentes responsables de la emisión de luz.

El sistema $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ presenta luminiscencia extrínseca debido a la incorporación de los iones de tierras raras de cerio y terbio, además de un proceso de transferencia de energía entre estos dos iones que se describirá en las secciones I.4 y I.8.

I.2 Electroluminiscencia.

La electroluminiscencia (EL) es la emisión de luz como producto de un proceso de relajación electrónica de un material luminiscente sometido a un campo eléctrico (Vij, 2004). La electroluminiscencia se clasifica en dos grupos, dependiendo del tipo de material y la intensidad del campo eléctrico aplicado, como lo muestra la Figura 1.

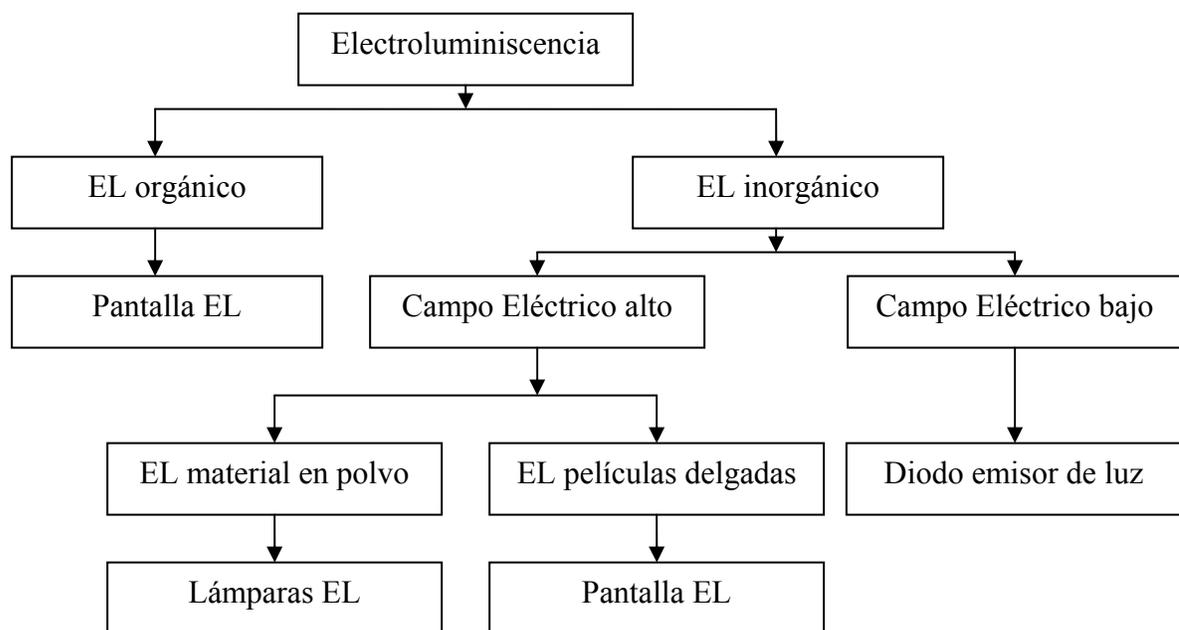


Figura 1. Aplicaciones de los dispositivos electroluminiscentes.

El primer trabajo sobre EL en polvo fue realizado en 1936 por Georges Destriau sobre el sulfuro de zinc dopado con cobre ($\text{ZnS}:\text{Cu}$) en suspensión con aceite de resino. A principios de 1950, GTE Sylvania comercializó las primeras lámparas EL, sin embargo eran muy poco eficientes y durables. En esa misma década de 1950 se fabricó el primer

dispositivo electroluminiscente basado en películas delgadas (Thin Film Electroluminescence, TFEL por sus siglas en inglés) usando ZnS:Mn y gracias al reciente desarrollo de películas conductoras transparentes de SnO₂-In₂O₃. En 1967, Russ y Kennedy proponen depositar arriba y abajo del material luminiscente capas aislantes como lo muestra la Figura 2, lo cual condujo hacia una nueva dirección en el desarrollo tecnológico de los TFELs. Toshio Inoguchi en 1974 utilizó ZnS:Mn como material luminiscente dentro del dispositivo propuesto por Russ y Kennedy usando como capas aislantes óxido de itrio (Y₂O₃) y midió la respuesta luminiscente a corriente alterna, ACTFEL. Este dispositivo electroluminiscente fue el primero en presentar buena brillantez y duración, con lo cual Sharp introdujo al mercado la primera pantalla monocromática en 1983. En 1984, William Barrow anuncia las emisiones azul-verde del material SrS:Ce. Cuatro años después, Tanaka hizo una combinación de SrS:Ce y SrS:Eu para poder desplegar luz blanca mediante filtros, en analogía a lo que se hacía en las pantallas de cristal líquido (Liquid Cristal Display, LCD por sus siglas en inglés). Para principios de la década de 1990 ya existían en el mercado pantallas ACTFEL con emisión en todos los colores (Rack y Holloway, 1998; Vij, 2004). Desde entonces su aplicación se encuentra en pantallas planas medianas de 1 – 18 pulgadas de diagonal con alto contraste, visibilidad amplia, durabilidad, bajo consumo de energía, etc., además de su implementación en lámparas EL como luz de respaldo en LCD y relojes (Rack *et al.*, 1996).

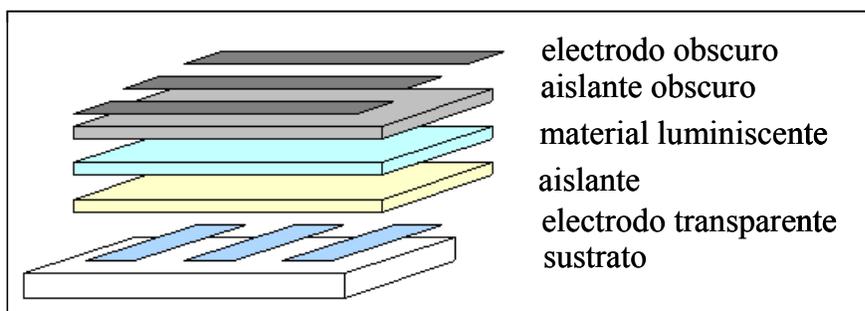


Figura 2. Esquema del TFEL propuesto por Russ y Kennedy.

De manera alterna, a principios de 1990 los TFELs basados en óxidos complejos comenzaron a investigarse como materiales electroluminiscentes ya que presentan mejor estabilidad química en condiciones de aire y humedad en comparación a los sulfuros y selenuros. Anteriormente se pensaba que los óxidos no eran buenos candidatos para TFELs debido a su amplio ancho de banda (aislantes). Sin embargo, los trabajos de Minami (Minami *et al.*, 1991; Minami *et al.*, 1994) sobre el silicato de zinc dopado con manganeso ($Zn_2SiO_4:Mn$) abrieron la posibilidad de construir TFELs con iluminación y eficiencia comparable a los sulfuros tradicionalmente utilizados. Desde entonces se han estudiado óxidos como $Ga_2O_3:Eu$, $(Y_2O_3)_{1-x} - (GeO_2)_x : Mn$, entre otros (Kitai, 2003). La Tabla I nos muestra la emisión de algunos óxidos electroluminiscentes actualmente estudiados.

La generación de luz blanca para iluminación y/o FPDs es una de los objetivos más buscados en la investigación de los materiales luminiscentes. La emisión de luz blanca se puede obtener a través de la combinación del azul, verde y rojo en distintas proporciones. Estos es, con la integración de tres materiales luminiscentes donde las emisiones sean en

los tres colores primarios o por uno solo cuya emisión sea blanca. En el último caso, a través de filtros se pueda obtener la emisión de cada uno de los colores visibles del espectro electromagnético.

Tabla I. Propiedades de los óxidos electroluminiscentes.

Oxido electroluminiscente	Emisión	Luminancia (cd/m ²)	Eficiencia (lm/W)
Zn ₂ SiO ₄ :Mn [Miyata,1994;Kitai, 2003]	Verde	5600	0.78
(Y ₂ O ₃)-(GeO ₂):Mn [Minami,2003]	Amarillo	7000	10
Ga ₂ O ₃ :Eu [Jianhua,2004;Kitai,2003]	Rojo	50	0.38
Y ₂ SiO ₅ :Ce [Minami <i>et al</i> ,1994]	Azul	8.5	0.001
YGdVO ₄ :Eu,Er,Tm [Minami <i>et al</i> , 2004]	Blanco	3.2	0.001

Los valores de eficiencia son por lo menos de uno o dos ordenes de magnitud menor, en contraste a los resultados reportados para los TFELs a base de sulfuros. Esta limitante ha impedido en parte la comercialización masiva de los óxidos electroluminiscentes.

Hasta el día de hoy se siguen buscando nuevos materiales con una red anfitrión químicamente estable, que sea posible doparlos con elementos de tierras raras con el fin de mejorar la eficiencia de la luz producida, duración y costos de implementación a nivel industrial.

I.3 Teoría de luminiscencia.

I.3.1 Fotoluminiscencia.

El modelo físico que describe el fenómeno de la luminiscencia, considera al centro luminiscente como un átomo ligado a sus primeros vecinos dentro del esquema de diagrama de coordenadas configuracional (Blasse y Grabmaier, 1994; Vij, 1998) como lo muestra la Figura 3. La fuerza de interacción obedece a la ley de Hooke, es decir, es un movimiento de oscilador armónico cuántico. Las transiciones entre parábolas son transiciones electrónicas entre el estado base y el estado excitado, la interacción entre electrones y las vibraciones de la red se pueden medir mediante ΔR conocido como corrimiento de Stokes.

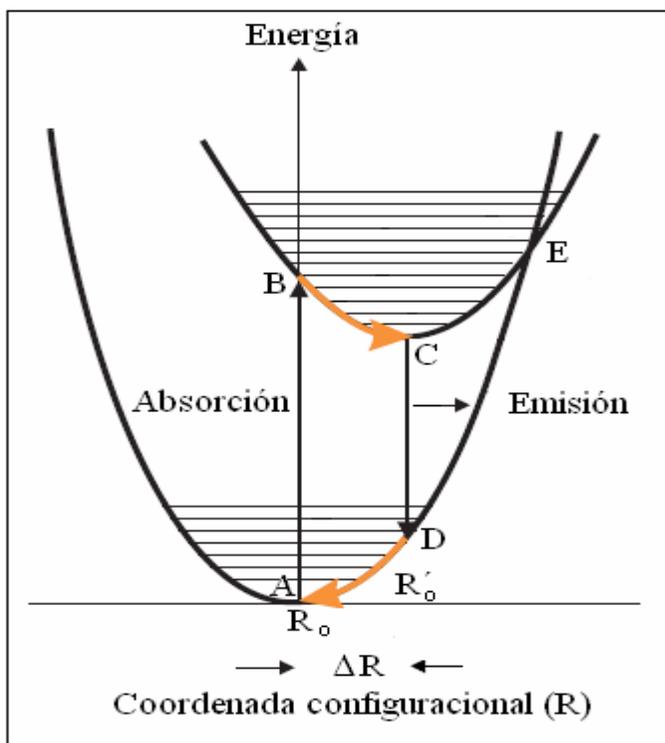


Figura 3. Diagrama configuracional del centro luminiscente en el estado base y excitado.

Al excitar el material luminiscente, los electrones son promovidos a estados excitados ($A \rightarrow B$), posteriormente el electrón se relaja transfiriendo parte de su energía en forma de fonones a la red cristalina hasta llegar a la posición de equilibrio C. Es entonces cuando puede regresar al estado base espontáneamente produciendo un fotón a cambio ($C \rightarrow D$). Finalmente, el electrón vuelve a relajarse hasta llegar otra vez al punto A y completar el ciclo. ΔR es una medida de la pérdida fonónica en el material luminiscente. En la medida que $\Delta R \rightarrow 0$, se observan líneas de emisión, característica principal de los iones de tierras raras.

Otra manera de completar el ciclo puede ocurrir cuando la transición entre parábolas sea no radiativa. Es decir, donde puedan llegar a intersectarse las parábolas en E, el electrón pasa del estado excitado al estado base sin emitir un fotón, a cambio cede toda su energía en forma de fonones hasta llegar al estado fundamental de mínima energía.

Los iones de tierras raras tienen la configuración electrónica $[\text{Xe}]^{54}6s^24f^n$. Los orbitales externos 5s, 5p y 6s se llenan antes que el orbital $4f^n$, dejándolo cubierto de la interacción con orbitales exteriores. Como resultado las transiciones electrónicas que se llevan a cabo en los orbitales $4f^n$, se manifiestan en forma de líneas de emisión tipo atómico, donde n es el número de electrones de la tierra rara.

En la medida que la capa $4f^n$ se va llenando de electrones, empieza a ver interacciones entre éstos, las cuales se pueden clasificar de la siguiente manera (Laidler y Meiser, 1997):

(1) interacción electrónica, (2) interacción de intercambio o correlación espín-orbita y (3) efecto del campo cristalino. Para la interacción electrónica se toma en cuenta el momento angular total $L = \sum_i l_i$ de los electrones y la suma total de los espines $S = \sum_i s_i$ para dar como resultado el número de funciones de onda $2S + 1$ denominada multiplicidad. Cuando $S=0$ se llama estado singulete, $S=1/2$ doblete, $S=1$ triplete, etc.

La interacción spin-orbita esta relacionada con el acoplamiento entre los momentos magnéticos del espín y el movimiento de los electrones con el orbital, mediante el momento angular total $J = L + S$ en forma vectorial. Luego entonces, la nomenclatura de los niveles energéticos de las TR se denota usando el término:

$${}^{2s+1}L_J \tag{1}$$

A esta ecuación se le conoce como esquema de acoplamiento Russell-Saunders o L-S. la cual se encuentra gobernada por las reglas de Hund (Hyperphysics), las cuales dictaminan el arreglo de los términos de los niveles energéticos del ion. Cabe mencionar que existen otros tipos de esquemas de acoplamiento como el J·J, donde la interacción espín-orbita es más fuerte, como en el caso de los elementos pesados.

Ahora bien, las transiciones electrónicas están gobernadas por reglas de selección (Blasse y Grabmaier, 1994) que establecen las transiciones permitidas entre distintos orbitales $s \leftrightarrow p$, $f \leftrightarrow d$ y no permitidas entre orbitales iguales $d \leftrightarrow d$, $f \leftrightarrow f$. Sin embargo, en las TRs las reglas

se pueden relajar debido al traslape de las funciones de onda promovido por el campo cristalino de la red anfitrión (Vij, 2004). Entonces, las transiciones $f \leftrightarrow f$ se vuelven permitidas y estas son las responsables de la emisión característica de las tierras raras.

I.3.2. Electroluminiscencia.

En esta sección se mostrarán los mecanismos físicos responsables de la emisión de luz bajo la influencia de un campo eléctrico dentro del material luminiscente y la funcionalidad de cada capa de material que conforma a una estructura ACTFEL.

Un TFEL consiste de distintas capas de material depositadas una sobre otra; electrodos, material aislante y el material luminiscente responsable de la emisión electroluminiscente, como se muestra en la Figura 4.

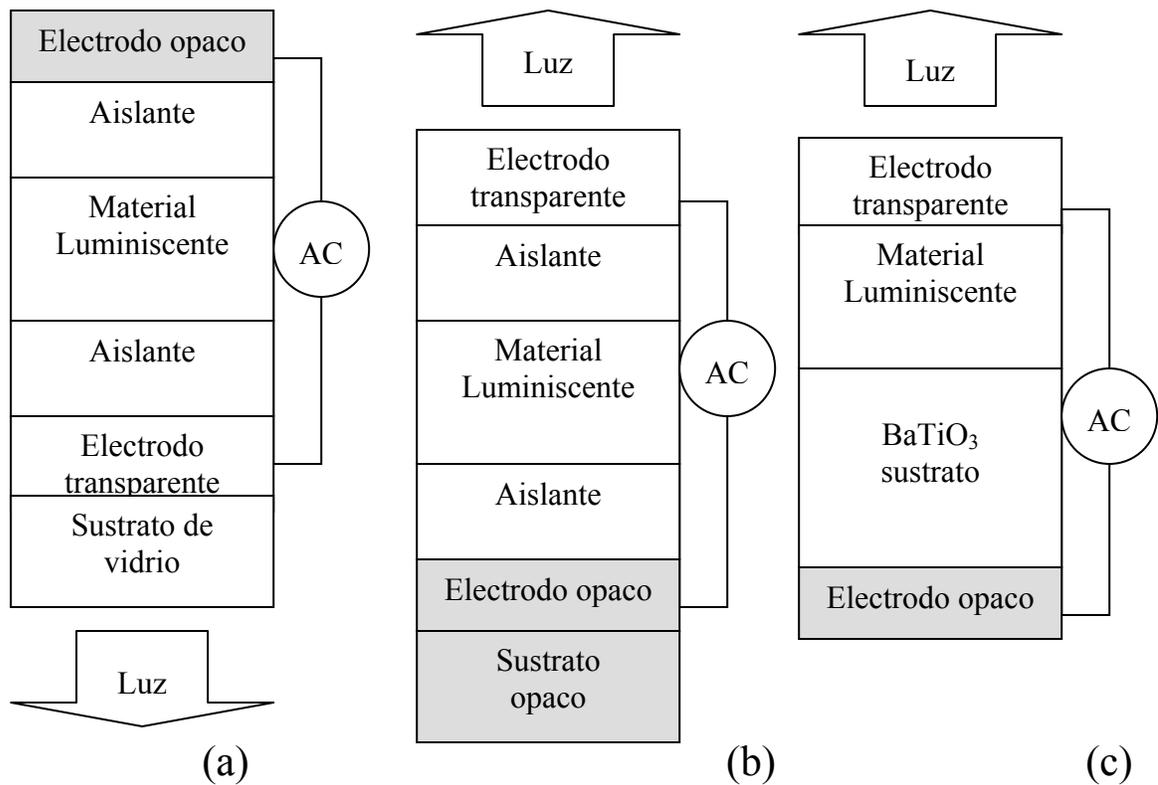


Figura 4. Tipos de ACTFEL. (a) Estructura con doble capa aislante. (b) y (c) Estructura invertida con una o dos capas aislantes.

Para el TFEL con doble capa de aislante, el sustrato puede ser vidrio, Si o Al₂O₃ para soportar mayores temperaturas de recocido. El TFEL que nosotros empleamos consiste en una sola capa de material aislante. La utilización de la cerámica de BaTiO₃ es para soportar temperaturas de recocido de hasta 1000°C necesarias para la cristalización de los óxidos luminiscentes, además de servir como sustrato y aislante a la vez.

Los cuatro procesos físicos involucrados en la emisión de luz de los TFELs consisten en (Rack y Holloway, 1998; Shionoya y Yen, 1999): (1) efecto túnel de electrones de los estados de la interfaz entre el aislante y el material luminiscente, (2) aceleración de los electrones en presencia del campo eléctrico dentro del material luminiscente, (3) impacto de los electrones con el centro luminiscente (CL), (4) emisión de luz debido a la desexcitación del centro luminiscente.

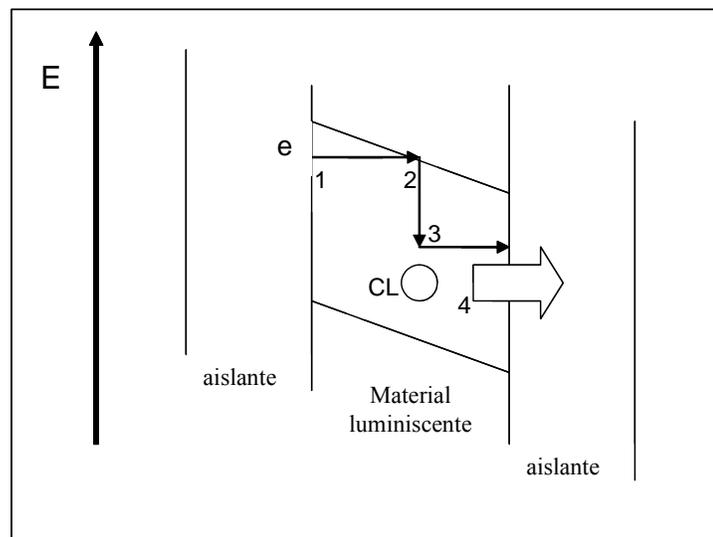


Figura 5. Representación esquemática de los cuatro pasos necesarios para la electroluminiscencia en un dispositivo ACTFEL.

Efecto túnel de electrones en la interfaz aislante/material luminiscente.

Hay dos mecanismos responsables de la inyección de electrones: (1) emisión termoiónica y (2) efecto túnel. Al aplicar un campo eléctrico la barrera de potencial en la interfaz empieza a disminuir, como en la Figura 6. Cuando el campo es $\sim 10^3$ V/cm la distribución de electrones $f(\epsilon)$ es proporcional a la velocidad de arrastre adquirida en presencia del campo

eléctrico. Los electrones “*pasan*” hacia el material luminiscente debido a la energía térmica. Cuando el campo eléctrico aumenta $\sim 10^5$ - 10^6 V/cm la distribución de electrones $f(\varepsilon)$ se modifica. Ahora los electrones pueden atravesar la barrera de potencial entre el aislante y el material luminiscente. Debido a los altos campos eléctricos utilizados en el TFEL el efecto túnel es el dominante en la inyección de electrones a la capa de material luminiscente.

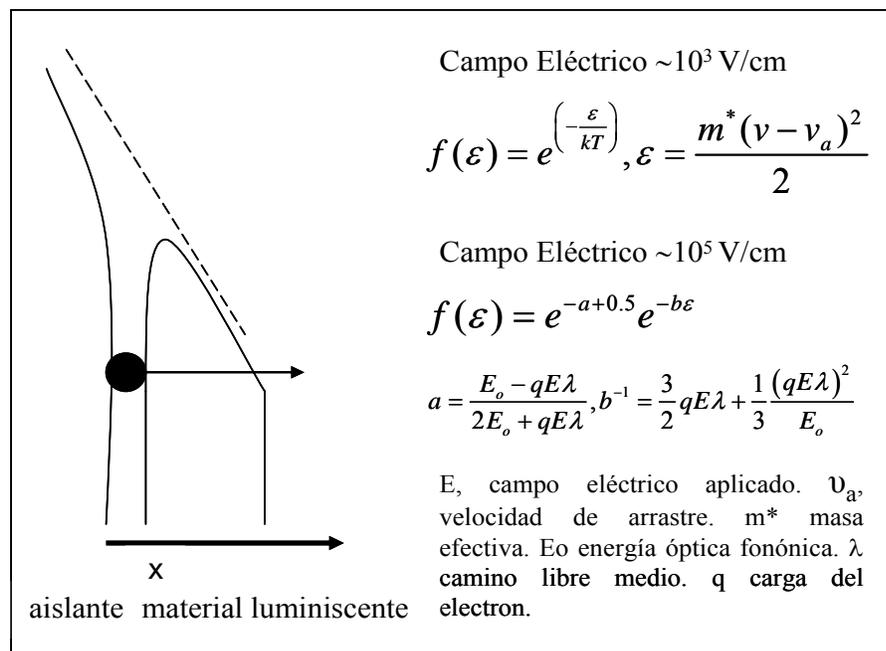


Figura 6. Efecto túnel de los electrones en la interfaz a campo eléctrico alto. Distribución de electrones $f(\varepsilon)$ dependiendo de la magnitud del campo eléctrico.

Aceleración de electrones dentro del material luminiscente.

Una vez que los electrones se encuentran en el material luminiscente, son acelerados debido a la influencia del campo eléctrico. Mientras los electrones transitan pueden

colisionar con los átomos de la red anfitrión y/o con un centro luminiscente. El campo eléctrico dentro del material luminiscente es de la forma (Hayt, 1992).

$$E = \frac{V}{d_{ml} + d_{ais} \left(\frac{\epsilon_{ml}}{\epsilon_{ais}} \right)} \quad (2)$$

Donde se modela a dos capacitores conectados en serie, siendo d_{ml} y d_{ais} el grosor de la capa de material luminiscente y aislante, respectivamente, ϵ la constante dieléctrica y V el voltaje en el TFEL. De la ecuación (2), se puede observar que el grosor y la constante dieléctrica del aislante deben de ser mayores a los del material luminiscente para que el campo eléctrico sea muy intenso. Por esta razón se utiliza $BaTiO_3$ como aislante, debido a que su constante dieléctrica es grande, $\epsilon \sim 2500$.

Estudios realizados sobre el $ZnS:Mn$ (Rack y Holloway, 1998) han mostrado que la distribución de energía de los electrones se amplía conforme el campo eléctrico aumenta, como lo muestra la Figura 7. Otro parámetro importante a considerar es la sección de impacto, la cual es una medida de probabilidad de que un electrón altamente energético pueda excitar un centro luminiscente dependiendo de la localización del centro luminiscente al sustituir un sitio en de red.

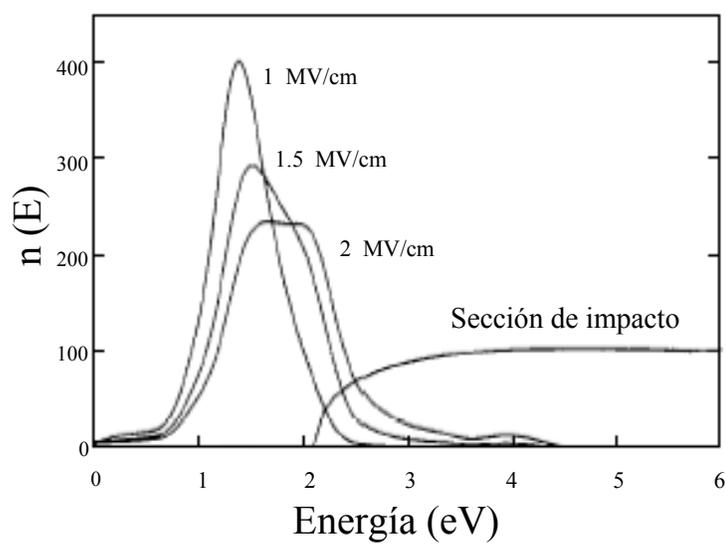


Figura 7. Distribución de energía electrónica para el ZnS:Mn dependiente del campo eléctrico. Sección transversal de impacto del Mn como función de la energía. Figura adaptada (Rack y Holloway, 1998).

Impacto de los electrones con el centro luminiscente.

Cuando el electrón interactúa con el centro luminiscente, este último absorbe parte de la energía del electrón, promoviéndose del estado base al estado excitado dentro del diagrama configuracional descrito en la sección I.3. Posteriormente el electrón incidente puede seguir colisionando hasta llegar a la interfase opuesta de donde fue inicialmente inyectado.

Cabe mencionar la existencia de otros procesos de impacto como ionización de la red creando excitones (pares electrón-hueco en semiconductores) que posteriormente se recombinan en impurezas donantes o aceptoras de electrones para dar lugar a la emisión de

luz. Sin embargo, se ha tomado con mayor aceptación que el impacto directo de electrones hacia centros luminiscentes es el mecanismo más dominante en los ACTFELs.

Emisión de luz debido a la desexcitación del centro luminiscente.

El proceso de desexcitación puede ocurrir de manera radiativa (emisión de luz) o no-radiativa por medio de fonones hacia la red disipándose en forma de calor tal como se describe en la sección I.1.

Los requerimientos necesarios del electrodo transparente son una buena conductividad y transmitancia en la región visible del espectro electromagnético. El material compuesto de $\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ es el más comúnmente utilizado. Sin embargo el ZnO:Ga también cumple con las características antes mencionadas.

Por otro lado, el material luminiscente debe tener un ancho de banda de energía lo suficientemente amplio para emitir luz visible, capaz de soportar campos eléctricos intensos y tener una sección eficaz de excitación considerable para excitar a los centros luminiscentes.

El aislante tiene la principal función de proteger al TFEL de un corto circuito a campos eléctricos intensos, además de tener una constante dieléctrica mucho mayor que la del material luminiscente, de tal manera que el campo eléctrico en este último sea lo suficientemente grande para excitar a los centros luminiscentes.

I.4 Transferencia de energía.

Al desexcitarse el centro luminiscente puede tener una transición radiativa o no radiativa, sin embargo cuando se encuentra otro ión activador distinto dentro de la red cristalina puede darse el fenómeno de transferencia de energía entre iones activadores, como se esquematiza en la Figura 8. Un centro luminiscente A absorbe la energía de excitación incidente y transfiere parte de ella a otro centro luminiscente B (Blasse y Grabmaier, 1994; Dexter, 1952). Existen dos condiciones para que la transferencia de energía ocurra: (1) el espectro de emisión de A se traslape con el espectro de excitación de B y (2) la distancia de separación entre los iones A y B sea corta para que tengan una interacción considerable de traslape de funciones de onda (interacción multipolar eléctrica y magnética).

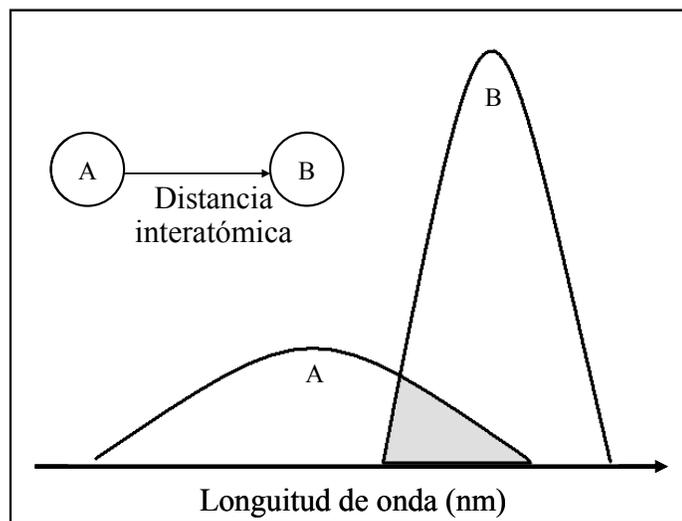


Figura 8. Transferencia de energía entre los centro luminiscentes A y B. Traslape del espectro de emisión y absorción.

Mientras mayor es el traslape la eficiencia de la transferencia de energía de A a B aumenta. En consecuencia la emisión de B se incrementa.

En particular, el fenómeno de transferencia de energía del Ce al Tb ocurre en distintos materiales luminiscentes (Blasse y Bril, 1967; Cheng et al., 2000; Jose y Lakshmanan, 2004) dando como resultado un incremento de las propiedades luminiscentes del ion activador, en este caso Tb, en presencia del sensibilizador Ce.

Dentro de este mismo contexto, recientemente Dorenbos ha implementado un modelo empírico para determinar la localización de los niveles de energía de las tierras raras divalentes y trivalentes en compuestos aislantes (Dorenbos, 2003; Dorenbos, 2005). El modelo utiliza el valor de la energía necesaria para activar al centro luminiscente con respecto a la banda de valencia y conducción de la red anfitrión. Más aún, una vez que se conoce la localización energética del estado base se puede realizar una extrapolación de los niveles de energía del estado base para todas las tierras raras. En particular para el sistema $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ los niveles de energía (Van der Kolk *et al.*, 2005) se encuentran esquematizados en la Figura 9.

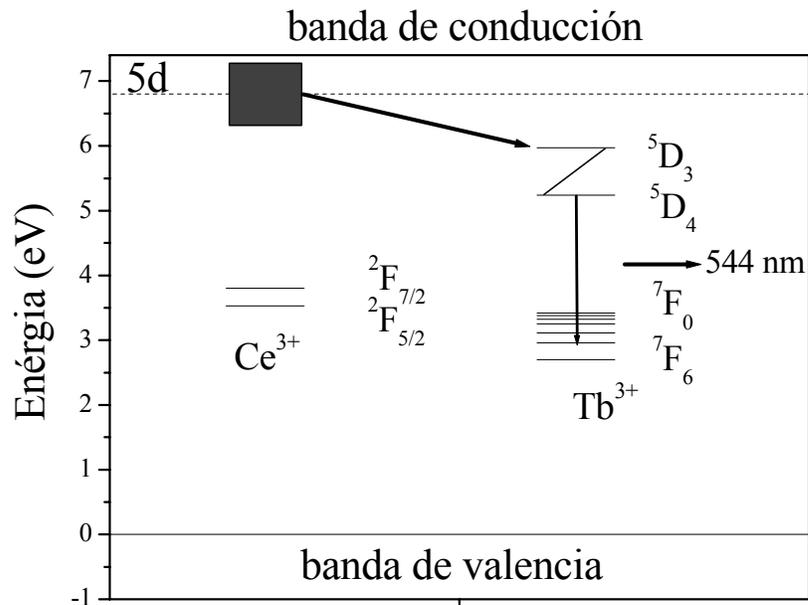


Figura 9. Niveles de energía del Ce y Tb dentro del Y_2SiO_5 . Figura adaptada (Van der Kolk *et al.*, 2005).

Los demás niveles de energía, exceptuando el estado base, se construyen usando el diagrama de G.H. Dieke (Dieke., 1968). Este diagrama contiene todas las transiciones electrónicas en la nomenclatura Russell-Saunders particulares de cada tierra rara y depende muy poco de la red anfitrión en la cual se encuentren, debido principalmente a la coraza electrónica $5s^25p^66s^2$ que envuelve al orbital $4f$ de las tierras raras.

I.5 Método de síntesis por combustión.

El método de síntesis por combustión consiste en una reacción altamente exotérmica que se lleva a cabo entre metales en forma de nitratos, agente oxidante y un catalizador (i.e. hidracina o carbohidrazida) para producir óxidos (Ekambaram y Patil, 1995). Los compuestos precursores se mezclan y se disuelven en agua destilada para posteriormente calentarlos a la temperatura de ignición del catalizador. Una vez evaporada el agua la reacción entre los nitratos, agente oxidante y el catalizador comienza de manera autopropagante y autosostenida por unos segundos hasta obtener el producto final.

Las ventajas que ofrece el método de síntesis por combustión son: una alta pureza, cristalinidad, homogeneidad y una rápida obtención del producto, al ser comparadas con reacción de estado sólido, donde se necesitan altas temperaturas y además pueden permanecer compuestos sin reaccionar que eventualmente sean perjudiciales para el desempeño del material luminiscente (combustion synthesis).

I.6 Ablación láser.

La técnica de depósito por láser pulsado consiste en evaporar material a través de la interacción de una fuente de energía intensa como un láser y depositarlo en un sustrato que se encuentra dentro de una cámara de vacío (Chrissey y Hubler, 1994) como se representa en la Figura 10. Los elementos ópticos entre la salida del láser y la entrada en la cámara sirven para enfocar el haz en un punto correspondiente al blanco o material a evaporar. A la ablación del material se le conoce como pluma y contiene especies energéticas como átomos, moléculas entre otros que llegan a depositarse en forma de película sobre el sustrato. El proceso físico de la interacción entre el láser y la materia (Cheung y Horwitz, 1992; Willmott y Huber, 2000) se puede visualizar a grandes rasgos, en la representación esquemática de la Figura 11. Cuando los fotones empiezan a golpear el blanco, la energía electromagnética del haz se convierte instantáneamente en energía térmica fundiendo capas de material. De esta manera el material removido es una mezcla de vapor y líquido que llega a la superficie del sustrato.

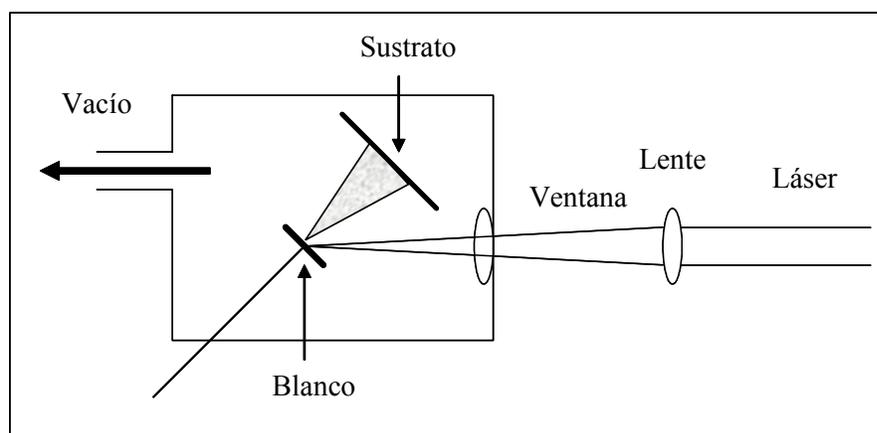


Figura 10. Esquema de la técnica de depósito por ablación láser.

Una de las mayores desventajas que presenta esta técnica respecto a erosión iónica, MBE entre otras, es el fenómeno denominado *salpicado* (del inglés *splashing*). Consiste en el depósito de partículas del orden de unas cuantas micras disminuyendo la calidad de las películas cuando se requieren recubrimientos lisos. Su origen es debido a tres fenómenos: *calentamiento de la subsuperficie*, *presión de retroceso* y *exfoliación*. El primero de ellos sucede cuando el tiempo en convertir energía electromagnética en térmica es pequeño en comparación al tiempo en evaporar la superficie. El segundo, es concerniente a una diferencia de presiones entre la fase líquida y el vapor. Finalmente, la *exfoliación* depende de la morfología del sustrato y la potencia del láser. La manera de evitar o reducir los efectos de este fenómeno es bajando la potencia del láser, utilizar un blanco suficientemente denso y superficie lisa y alta temperatura del sustrato, principalmente. La mayor ventaja que presenta la ablación láser es la de controlar de manera precisa la composición estequiométrica de las películas delgadas.

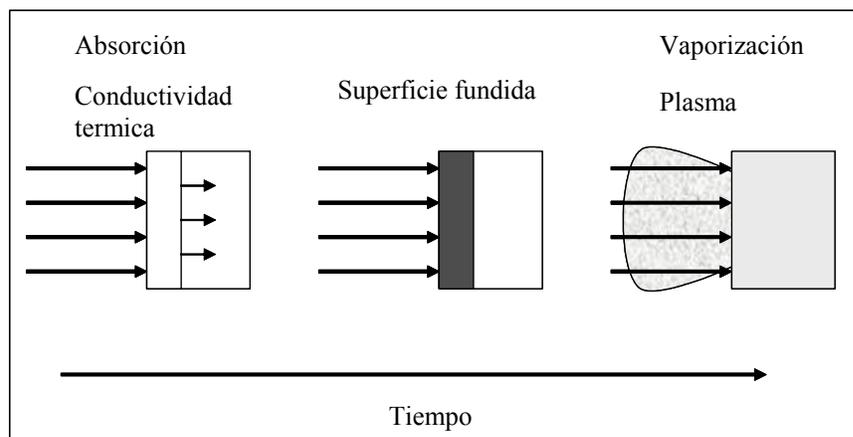


Figura 11. Interacción del láser con el blanco.

I.7 Estructura cristalina de Y_2SiO_5 .

Los silicatos de tierras raras TR_2SiO_5 ($TR =$ Tierra Rara e Y) tienen estructura monoclinica la cual presenta dos polimorfismos: del La al Gd con grupo espacial $P2_1/c$ llamada fase X_1 y del Dy al Lu con el grupo espacial $C2/c$ llamada fase X_2 (Wang *et al.*, 2001, Duan *et al.*, 1998). La transformación de fase X_1 a X_2 para el Y_2SiO_5 se lleva a cabo en $1200^\circ C$. La Figura 11 muestra la estructura cristalina del silicato de itrio para la fase X_1 y X_2 . La TR^{3+} puede ocupar dos sitios cristalográficos diferentes en cualquiera de los dos tipos de cristales. Para la fase X_1 los números de coordinación respecto al oxígeno son 7 y 9, mientras que para la fase X_2 son 6 y 7. Esta relación en cuanto a los números de coordinación hace que la fase X_2 muestre mejores características luminiscentes, respecto a la X_1 (Lin *et al.*, 1996).

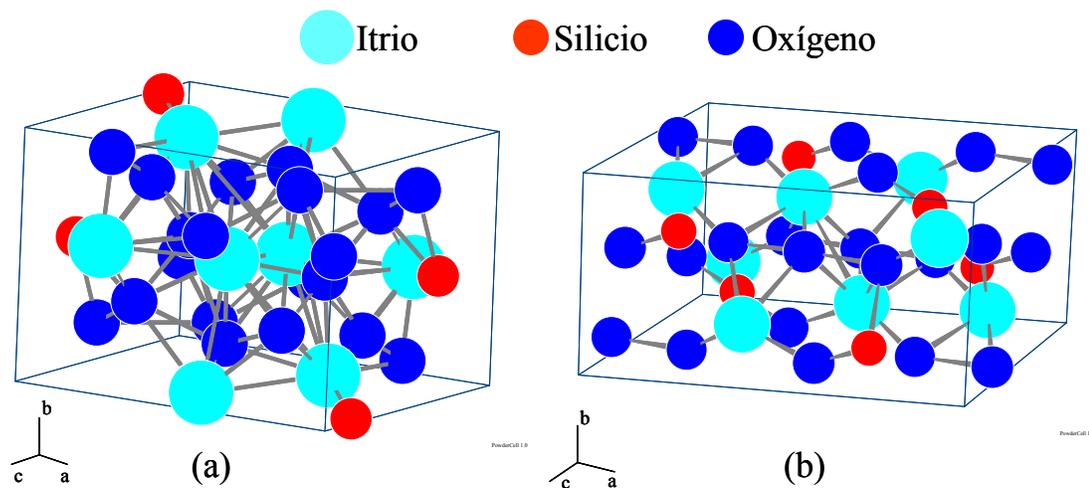


Figura 12. Estructura cristalina del Y_2SiO_5 . (a) fase X_1 - Y_2SiO_5 , (b) fase X_2 - Y_2SiO_5 .

I.8 Antecedentes y objetivos.

La producción de luz blanca se genera a partir de la combinación de tres colores primarios –rojo, verde y azul- en distintas composiciones espectrales como en el caso de los óxidos luminiscentes dopados con iones de tierras raras cuya aplicación se centra en pantallas planas, tubos de rayos catódicos, lámparas fluorescentes, etc. La investigación científica y tecnológica relacionada con la emisión de luz blanca-azul bajo ninguna composición de colores, tiene un importante auge en el desarrollo de lámparas de estado sólido y pantallas planas de televisión.

El $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{TR}$ ha sido estudiado desde hace más de una década como una fuente alternativa de luz en lámparas fluorescentes y en tubos de rayos catódicos (Shionoya y Yen, 1999; Sun y Kwok, 1999; Ouyang *et al.*, 1995; Han *et al.*, 2004). El $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ tiene una emisión azul cuando es excitado a longitud de onda larga UV a 360 nm (Bosze *et al.*, 1999). Por otro lado, el $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ emite en color verde con propiedades fotoluminiscentes similares al $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ y $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (Choi *et al.*, 2001) cuando es excitado a longitud de onda corta UV a 250 nm. Sin embargo, al introducir Ce y Tb en la red del Y_2SiO_5 , hay transferencia de energía del Ce al Tb cuando el material es excitado a longitud de onda larga UV (Lin *et al.*, 1996). Estudios de electroluminiscencia en $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ crecido por medio de Erosión Iónica (Minami *et al.*, 1994 ; Ouyang *et al.*, 1996) han mostrado una baja respuesta en intensidad lumínica respecto al $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ti}$.

Tomando en cuenta los anteriores antecedentes, el principal objetivo que persigue este trabajo de tesis de maestría es el de producir luz blanca por medio de un dispositivo electroluminiscente basado en el óxido luminiscente de $Y_2SiO_5:Ce,Tb$.

El trabajo experimental para la construcción del dispositivo electroluminiscente consiste en depositar películas delgadas por medio de ablación láser usando como blanco el material luminiscente $Y_2SiO_5:Ce,Tb$, utilizando como sustrato el material ferroeléctrico Titanato de Bario ($BaTiO_3$), y a su vez el depósito del electrodo transparente Óxido de Zinc ($ZnO:Ga$) sobre del material luminiscente, haciendo la estructura del TFEL.

Los objetivos son los siguientes:

- Preparación de películas delgadas de $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ mediante la técnica de Ablación Láser sobre silicio y $BaTiO_3$ con propiedades luminiscentes óptimas para la aplicación en un TFEL.
- Preparación del TFEL en base a $Y_2SiO_5:Ce, Tb$ mediante la técnica de Ablación Láser, incluyendo los electrodos base y transparente $ZnO:Ga$.
- Determinar las propiedades de luminiscencia, electroluminiscencia y microestructurales de las películas de $Y_2SiO_5:Ce, Tb$ producidas.

Capítulo II

MATERIALES Y METODOS

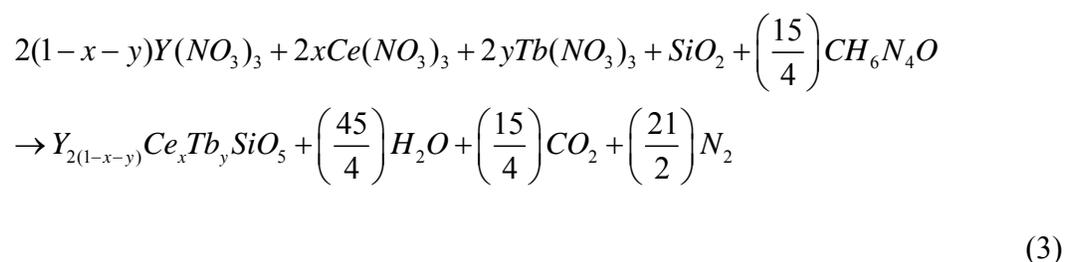
II.1 Introducción.

La meta principal de este trabajo es el de construir un dispositivo electroluminiscente (TFEL) basado en la heteroestructura de electrodo transparente / material luminiscente / dieléctrico / metal, mediante la técnica de ablación láser utilizando al material luminiscente de silicato de itrio (Y_2SiO_5) dopado con iones de cerio (Ce) y terbio (Tb) para obtener una emisión en blanco. El sustrato que da soporte mecánico y es empleado como dieléctrico para el TFEL es el titanato de bario ($BaTiO_3$) en forma de cerámica policristalina. La elaboración de los blancos de $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ y Oxido de Zinc (ZnO) dopado con Galio (Ga) (Hirata *et al.*, 1996) usados en ablación láser se fabricaron mediante el método de síntesis por combustión. Finalmente, se muestra cómo se realizaron los experimentos de ablación láser para depositar $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ / Si(111), y posteriormente la construcción de la heteroestructura $ZnO:Ga$ / $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ / $BaTiO_3$ / Ag, además de las técnicas de caracterización utilizadas en los TFELs construidos.

II.2 Síntesis de $Y_2SiO_5:Ce,Tb$.

La reacción química (3) para obtener el $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ consiste en precursores químicos de nitratos de itrio, cerio y terbio; agente oxidante SiO_2 y catalizador CH_6N_4O . Los precursores utilizados fueron $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Reacton, 99.99%, Alfa Aesar), $Ce(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Reacton, 99.99%, Alfa Aesar), $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Reacton, 99.99%, Alfa

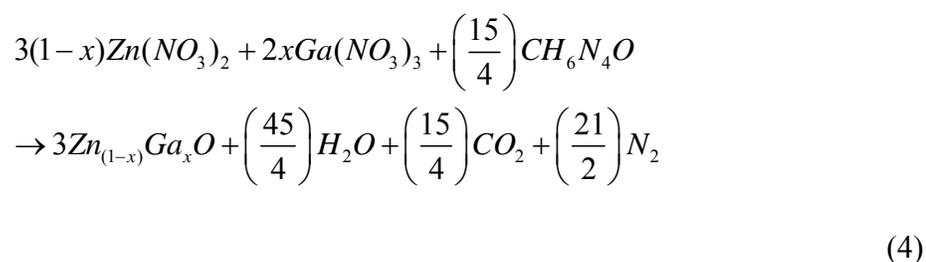
Aesar), SiO₂ nanocristalino (99.8%, Aldrich) y carbohidrazida CH₆N₄O (98%, Aldrich). Una vez conocida la cantidad molar de dopante y cantidad de gramos de producto final se pesan los precursores en una balanza analítica con precisión de 10⁻⁴ g y se colocan en un vaso de precipitado PYREX donde se mezclan en una solución acuosa con agua destilada (~5 ml). Posteriormente, la solución se agita por aproximadamente 10 minutos, proceso en el cual los compuestos precursores se disuelven hasta formar una solución homogénea. La solución es colocada en una mufla previamente calentada a 500 °C, que es la temperatura de ignición de la carbohidrazida. Al haberse evaporado la mayor cantidad de agua comienza una reacción altamente exotérmica y autopropagante, dando como resultado el producto final en unos cuantos minutos después de haber sido iniciada la reacción de síntesis por combustión (González-Ortega *et al.*, 2005).



Después de obtener el producto sintetizado se procede a molerlo en un mortero. Finalmente, el producto se somete a un tratamiento térmico de 1350°C por 2 horas para obtener una mejor cristalización y asegurar la obtención de la fase monoclinica X₂ del silicato de itrio. El proceso descrito anteriormente se realizó para los siguientes cantidades molares de iones dopantes: Y₂SiO₅:Ce_{0.0075}, Y₂SiO₅:Tb_{0.04} y Y₂SiO₅:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}.

II.3 Síntesis de ZnO:Ga.

El proceso para obtener ZnO:Ga consiste solamente en mezclar nitrato de zinc, nitrato de galio y carbohidrazida, como en la reacción química (4). Los precursores utilizados fueron $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Reacton, 99.999%, Alfa Aesar), $Ga(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Reacton, 99.999%, Alfa Aesar) y carbohidrazida CH_6N_4O (98%, Aldrich).



Para la cantidad molar de Galio de $x=0.05$, básicamente se siguió el mismo proceso descrito para la obtención del $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ por síntesis por combustión, mencionando que el tratamiento térmico empleado en el $ZnO:Ga_{0.05}$ es de $1100^\circ C$ por 2 horas.

La elaboración de las cerámicas o blancos utilizados en ablación láser, se realiza sometiendo 4 g de cada uno de los compuestos de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075}, Tb_{0.04}$, $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075}$, $Y_2SiO_5:Tb_{0.04}$ y 2 g de $ZnO:Ga_{0.05}$ a una presión de 4 Ton/cm^2 dentro de un troquel de acero inoxidable. Para finalizar, los compuestos prensados se vuelven a tratar térmicamente a $1350^\circ C$ por 2 hrs para el Y_2SiO_5 y $1100^\circ C$ por 2 hrs al $ZnO:Ga$ para asegurar una buena cristalización.

II.4 Ablación láser para ZnO:Ga / Y₂SiO₅:Ce,Tb / BaTiO₃/Ag.

Los experimentos de ablación láser se realizaron en la cámara de vacío mostrada en la Figura 13. El láser empleado es un Nd:YAG Spectra-Physics con la longitud de onda del cuarto armónico en $\lambda=266$ nm. El rayo láser pasa a través de un lente convergente de cuarzo enfocando el haz en el blanco y produciendo plasma del material para depositarlo en el sustrato.

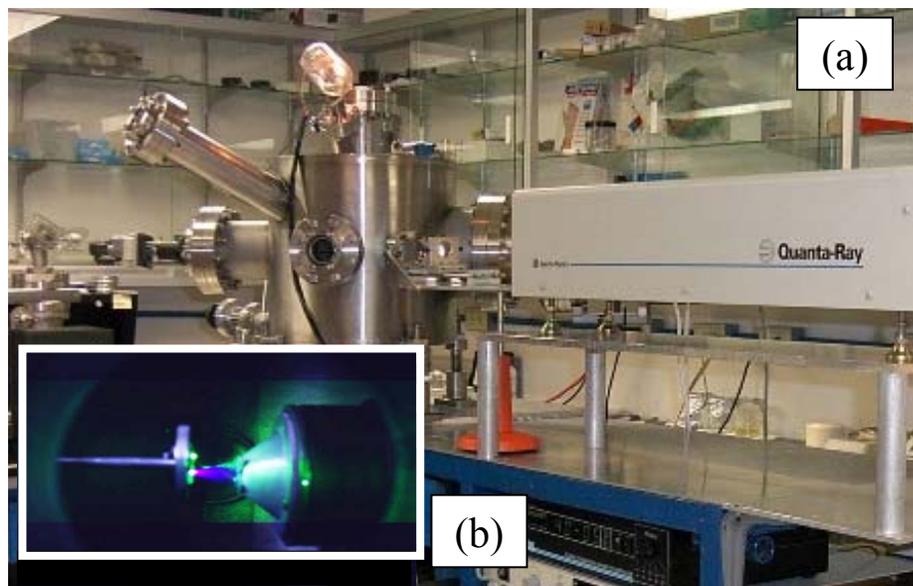


Figura 13. (a) Estación de trabajo de depósito por ablación láser. (b) Interacción del láser con el blanco de Y₂SiO₅:Ce,Tb, se aprecia el plasma desprendido del material luminiscente.

En una primera fase los depósitos de las películas de Y₂SiO₅:Ce,Tb se realizaron sobre sustratos de silicio monocristalino (Si) para fijar las condiciones de crecimiento y posteriormente sobre cerámicas de BaTiO₃ policristalinas adquiridas comercialmente con ~ 400 μm de grosor para la construcción del TFEL. Previo a los depósitos de Y₂SiO₅:Ce,Tb

sobre BaTiO₃, la cerámica de BaTiO₃ se pulió con agua destilada, lija de 15 μm de grano y finalmente con alumina de 0.2 μm de grano y un paño suave, con el objeto de dejar la superficie de la cerámica lo más liso posible. Los parámetros de depósito se muestran en la Tabla II.

Tabla II. Parámetros de depósito de las películas de Y₂SiO₅:Ce,Tb.

Sustratos	Si(111) y/o BaTiO ₃
Temperatura del sustrato	300°C
Distancia blanco – sustrato	2.1 cm
Presión base	5x10 ⁻⁵ Torr
Fluencia del láser	0.02 J/cm ²
Frecuencia de pulsos	10 Hz
Pulsos	9000

Durante el depósito de Y₂SiO₅:Ce,Tb no es necesaria la introducción de oxígeno en la cámara (como se verá en el Capítulo III), solamente la composición estequiométrica del blanco de Y₂SiO₅:Ce,Tb es importante, para que la película no contenga deficiencias de oxígeno.

Aún cuando las películas de Y₂SiO₅:Ce,Tb depositadas sobre Si(111) y BaTiO₃ presentan fotoluminiscencia en este estado, tuvieron un tratamiento térmico de 800°C y 1050°C en

aire y en flujo de argón para incrementar su cristalinidad y por lo tanto sus propiedades fotoluminiscentes. El proceso térmico está descrito en la Tabla III.

Tabla III. Parámetros usados para el proceso térmico de la películas de $Y_2SiO_5:Ce,Tb$.

Incremento de temperatura	5°C/min
Temperatura constante	800°C o 1050°C
Decremento de temperatura	5°C/min

El tratamiento térmico óptimo consiste en calentar las películas de $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ a 1050 °C por 5 horas en un flujo de argón.

El depósito del electrodo transparente ZnO:Ga se realiza también mediante ablación láser (Hirata *et al.*, 1996) con la ayuda de una mascarilla de agujeros de 1 mm y 2 mm de diámetro, utilizando los mismos parámetros de depósito de la Tabla II, siendo 3000 el número de pulsos y sin ningún tratamiento térmico posterior al depósito. Para completar la heteroestructura del dispositivo electroluminiscente, se adhiere pasta de plata en la parte inferior del TFEL, como lo muestra la Figura 14. Finalmente, para un buen contacto eléctrico de la plata, se hornea el dispositivo a 100°C por 1 hora.

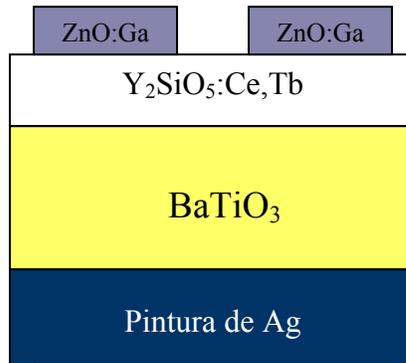


Figura 14. Representación esquemática del TFEL de $Y_2SiO_5:Ce,Tb$.

II.5 Técnicas de caracterización.

II.5.1 Difracción de rayos X. Esta técnica sirve para identificar compuestos o fases de materiales cristalinos (D. Aguilar *et al.*, 1999). El fenómeno consiste en un haz de rayos X, el cual interacciona con la muestra y es difractado de acuerdo al arreglo atómico de la estructura del espécimen, registrándose en un detector de rayos X. Los planos cristalográficos de los materiales cristalinos difractan los rayos X de acuerdo a la Ley de Bragg ($n\lambda=2d\text{sen}\theta$), donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo de incidencia donde ocurre la difracción, como se esquematiza en la Figura 15. El arreglo experimental comúnmente utilizado es el de Bragg-Brentano, donde el haz incide a un ángulo θ respecto a la normal de la muestra y el detector se localiza a un ángulo 2θ .

Los patrones de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un equipo Phillips X'Pert con radiación $CuK_{\alpha}= 1.54 \text{ nm}$.

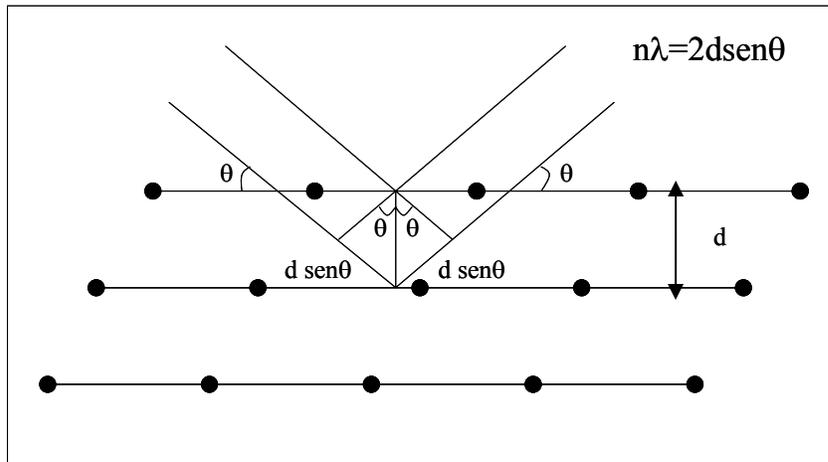


Figura 15. Construcción de la ley de Bragg a partir del arreglo de planos cristalográficos.

II.5.2 Microscopio Electrónico de Barrido (Scanning Electron Microscopy, por su acrónimo en inglés) es un instrumento que analiza y examina imágenes superficiales de la morfología de objetos sólidos (Goldstein *et al.*, 1981). Consiste en una cámara de vacío con un cañón de electrones, un sistema de lentes magnéticas para enfocar el haz de electrones hacia la muestra y un colector de electrones que interpreta la imagen a través de un tubo de rayos catódicos, como se muestra en la Figura 16. Los electrones recolectados son electrones secundarios, producto de la interacción del haz incidente con la muestra.

El análisis topográfico de la superficie de las películas y TFELs producidos se obtuvo en un SEM con el equipo JEOL JSM-5300.

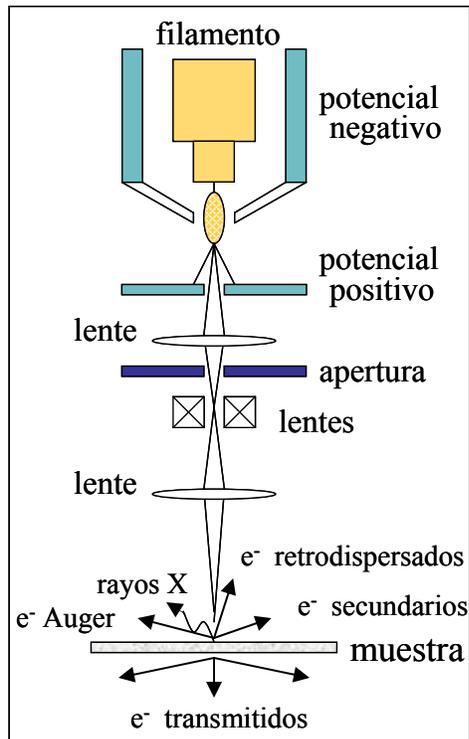


Figura 16. Componentes principales de un microscopio electrónico de barrido y especies producidas al interaccionar el haz de electrones incidente con la muestra.

II.5.3 Fotoluminiscencia. Este fenómeno surge cuando la energía de excitación dirigida en forma de luz ultravioleta (200 nm – 400 nm) hacia un material luminiscente es absorbida por los centros luminiscentes excitando sus estados electrónicos y disipada a través de radiación visible durante el proceso de desexcitación electrónica. De la Figura 17, el rayo de luz proviene de la lámpara de xenón pasa a través de rejillas y espejos a una longitud de onda definida para excitar la muestra. La emisión de luz del material luminiscente es detectada por un fotomultiplicador, el cual registra el espectro de luminiscencia del material. Los espectros de emisión y excitación de las películas se obtuvieron con un espectrógrafo Hitachi FL-4500.

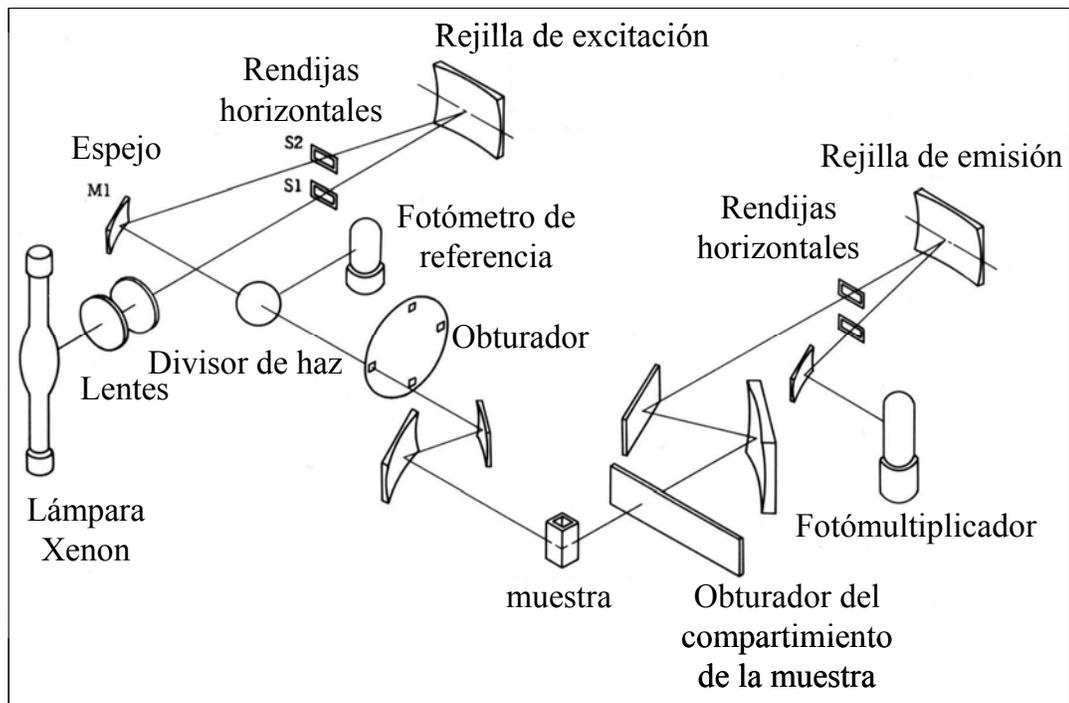


Figura 17. Sistema óptico del espectrógrafo Hitachi FL-4500.

II.5.4 Cromaticidad. El sistema CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) caracteriza la medición de color a través de la tonalidad, saturación y brillantez de un objeto de acuerdo a la respuesta óptica del ojo humano (hyperphysics). La Figura 18 muestra el diagrama de cromaticidad CIE 1931, los colores asociados a la longitud de onda de la luz están contenidos en la curva o arco. Las coordenadas de cromaticidad se obtienen mediante las funciones matemáticas llamadas valores tristimulus x_λ , y_λ , z_λ , los cuales contienen la respuesta espectral de los tres colores primarios: rojo, verde y azul. Las coordenadas de cromaticidad (x,y) y la luminancia o brillantez (Y) se calculan en términos de x_λ , y_λ , z_λ y el espectro de emisión $P(\lambda)$ del material luminiscente, mediante la ecuación 5 (Baukol *et al.*, 2002).

$$X = \sum_{\lambda=400nm}^{\lambda=700nm} x_{\lambda}(\lambda)P(\lambda); Y = \sum_{\lambda=400nm}^{\lambda=700nm} y_{\lambda}(\lambda)P(\lambda); Z = \sum_{\lambda=400nm}^{\lambda=700nm} z_{\lambda}(\lambda)P(\lambda)$$

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; y = \frac{Y}{X+Y+Z}; X = \frac{x}{y}Y$$

(5)

Las coordenadas de cromaticidad de las películas se obtuvieron con una cámara de mano Minolta Chromameter CS-100. La luminancia de los TFEL se obtuvo a través de la cámara de cromaticidad; sin embargo, las coordenadas de cromaticidad de los TFELs se calcularon numéricamente con los valores tristimulus y el espectro de emisión.

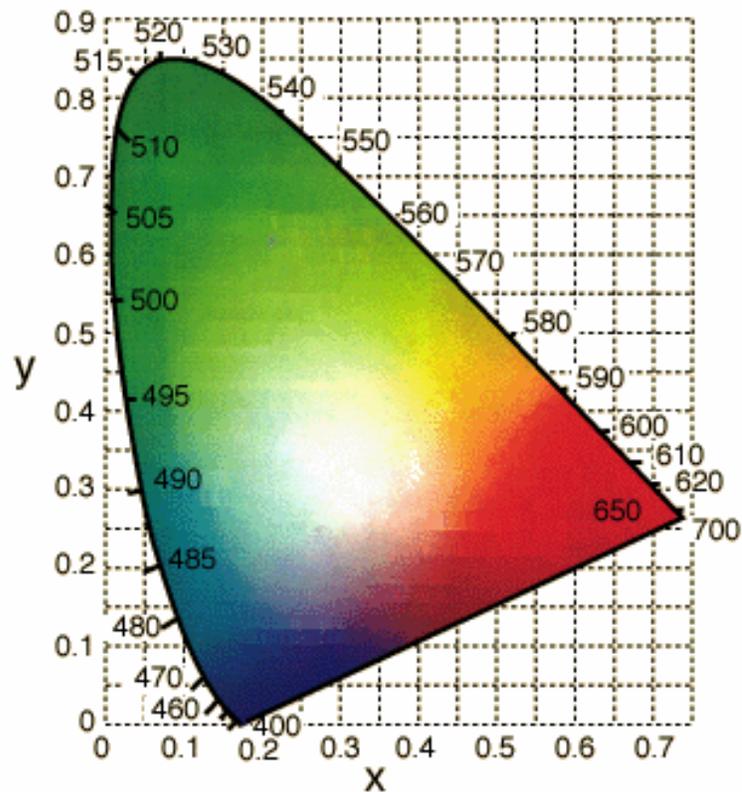


Figura 18. Diagrama de cromaticidad CIE 1931.

II.6 Caracterización Electro-óptica.

II.6.1 Caracterización Eléctrica. El circuito eléctrico comúnmente empleado en la caracterización eléctrica de los TFELs consiste en un generador de ondas arbitrarias (GOA), amplificador de voltaje (Amp.), osciloscopio digital y el dispositivo TFEL (Wager y Keir, 1997). Un diagrama esquemático se muestra en la Figura 19 (a).

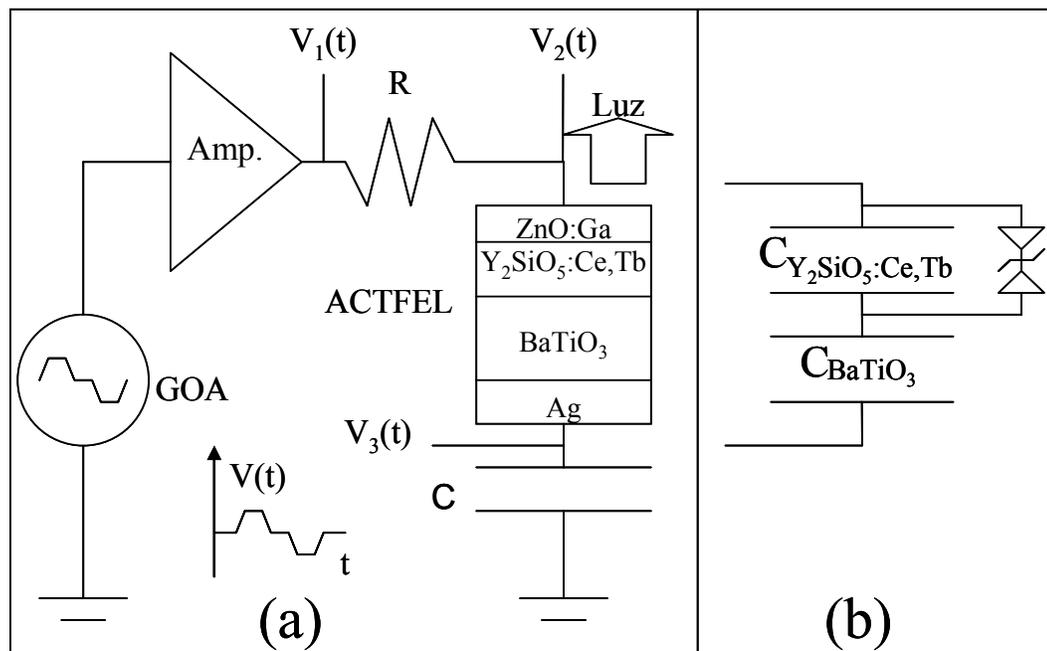


Figura 19. (a) Circuito empleado en la caracterización eléctrica del ACTFEL. (b) Circuito equivalente idealizado del ACTFEL.

La forma de onda empleada es bipolar trapezoidal, por lo cual el dispositivo es excitado por corriente alterna, ACTFEL. El tiempo de subida es de 50 ms, se mantiene a voltaje constante por 200 ms. La resistencia (1 K Ω) evita un posible corto circuito en el ACTFEL. El elemento sensor es un capacitor (100 nF), cuya capacitancia es mucho mayor a la del ACTFEL, de tal manera que la caída de voltaje sea solamente en este último.

En la Figura 19(b) se encuentra el circuito equivalente del ACTFEL. Al aumentar gradualmente el voltaje, llega a un valor en el cual el ACTFEL empieza a emitir luz. Es aquí donde se define el voltaje umbral, V_{umbral} . Antes de alcanzar el V_{umbral} el dispositivo se comporta como un circuito de dos capacitores en serie y arriba del V_{umbral} el material luminiscente empieza a conducir corriente eléctrica, es decir, hay electrones lo suficientemente energéticos como para excitar a los centros luminiscentes, donde en el proceso de desexcitación emiten luz.

Los voltajes $V_2(t)$ y $V_3(t)$ registrados por el osciloscopio digital sirven para determinar las mediciones de carga y campo eléctrico del ACTFEL, de acuerdo a la ecuación (6).

$$q_{\text{ext}}(t) = C_s V_3(t) ,$$

$$V_{\text{EL}} = V_2(t) - V_3(t)$$

(6)

donde $q_{\text{ext}}(t)$ es la carga externa sobre el ACTFEL, C_s es una capacitancia externa y V_{EL} es la caída de voltaje en el ACTFEL. En los párrafos siguientes se describe el cálculo y análisis de las curvas de carga vs voltaje y campo eléctrico vs tiempo.

El análisis de carga vs voltaje es una de las técnicas más empleadas para caracterizar a los ACTFEL. Nos ofrece información del comportamiento de la carga eléctrica en el material luminiscente. Idealmente la curva de carga vs voltaje describe un lazo de histéresis como el esquematizado en la Figura 20.

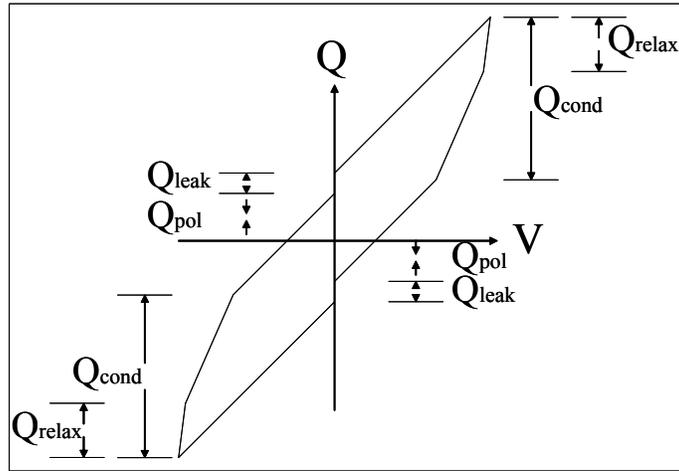


Figura 20. Curva de carga vs voltaje en un ACTFEL de doble capa aislante.

Q_{cond} es la carga de conducción responsable de excitar a los centros luminiscentes, Q_{relax} la carga de relajación cuando el voltaje es constante, Q_{pol} la carga de polarización almacenada en la interfase y Q_{leak} la carga relacionada con la salida de electrones de la interfase a voltaje cero.

La ecuación (7) describe el comportamiento del campo eléctrico dentro del material luminiscente (Bringuier, 1989).

$$E_p(t) = \frac{1}{d_{ml}} \left\{ \frac{C_s v_3(t)}{C_{BaTiO_3}} - v_{EL}(t) \right\},$$

(7)

donde d_{ml} es el grosor de la capa de material luminiscente y C_{BaTiO_3} es la capacitancia de la cerámica de $BaTiO_3$.

En todos los experimentos realizados en los ACTFELs se tomaron las mismas condiciones de operación, esto es, usando la misma onda bipolar trapezoidal y los voltajes máximos.

II.6.2 Caracterización Óptica. La electroluminiscencia de los ACTFEL producidos se analizó por medio de un espectrómetro Oriel MS-260i. La emisión es capturada por un fibra óptica acoplada al espectrómetro y registrada por un CCD InstaSpec IV integrado al sistema, como se muestra en la Figura 21. El procesamiento del espectro de emisión se lleva a cabo en un programa computacional proporcionado por el fabricante.

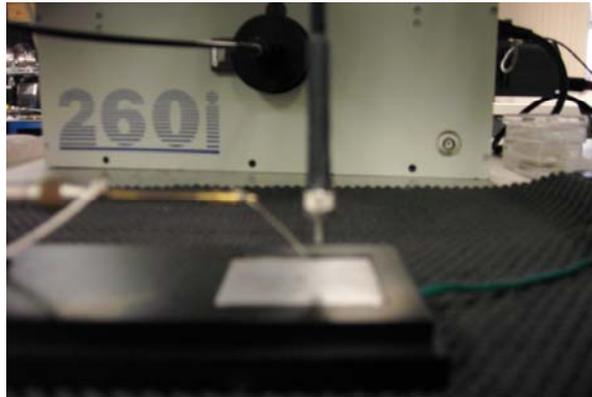


Figura 21. Aparato experimental de electroluminiscencia.

La medición de la eficiencia de los ACTFEL (Baukol *et al.*,2002), la razón de conversión de energía eléctrica en electromagnética, se calcula a partir de la relación (8), L es la brillantez de la fuente [cd/m^2] y P es la potencia aplicada calculada a través del área del lazo de histéresis de la curva Q_{ext} vs voltaje.

$$\eta = \pi \frac{L}{P} \tag{8}$$

Capítulo III

RESULTADOS Y DISCUSION

III.1 Introducción.

Las etapas en las cuales se dividió el trabajo consistieron en: a) elaboración de blancos del material luminiscente $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ y del electrodo transparente $ZnO:Ga$ para realizar depósitos de películas por ablación láser, b) construcción del dispositivo electroluminiscente (TFEL) utilizando cerámicas de $BaTiO_3$ como sustrato principal y c) caracterización de las películas y TFELs realizados.

III.2 Síntesis y caracterización de $ZnO:Ga$ y $Y_2SiO_5:Ce,Tb$.

Material luminiscente $Y_2SiO_5:Ce,Tb$.

La síntesis de los blancos para ablación láser se llevó a cabo mediante el método de síntesis por combustión para las concentraciones molares de iones dopantes mostrados en la Tabla IV.

Tabla IV. Concentraciones molares utilizadas en el proceso de síntesis por combustión.

	$Y_2SiO_5:Ce, Tb$			$ZnO:Ga$
Ion dopante	Ce	Tb	Ce, Tb	Ga
% molar	0.75	4.0	0.75, 4.0	5.0

En la Figura 22, se muestra el patrón de difracción de rayos X del $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075},\text{Tb}_{0.04}$ a diferentes temperaturas de recocido. Se puede observar, aún en el estado obtenido después de la reacción, esto es, cuando el compuesto sale de la reacción de síntesis por combustión, la cristalinidad asociada a las dos fases X_1 y X_2 de la estructura monoclinica del Y_2SiO_5 cuyas reflexiones principales se encuentran indexadas de acuerdo a las tarjetas de difracción de la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés) JCPDS # 41-0004 y JCPDS # 36-1476, respectivamente.

A temperatura de recocido de 1000°C la fase X_1 tiene mayor presencia en el material luminiscente; sin embargo a 1350°C obtenemos la transformación de fase de $X_1 \rightarrow X_2$ con picos claramente definidos sin la inclusión de otros compuestos como $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Han *et al.*, 2004). Cabe resaltar que los patrones de difracción de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075}$ y $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}_{0.04}$ no muestran ninguna diferencia con respecto a los de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075},\text{Tb}_{0.04}$.

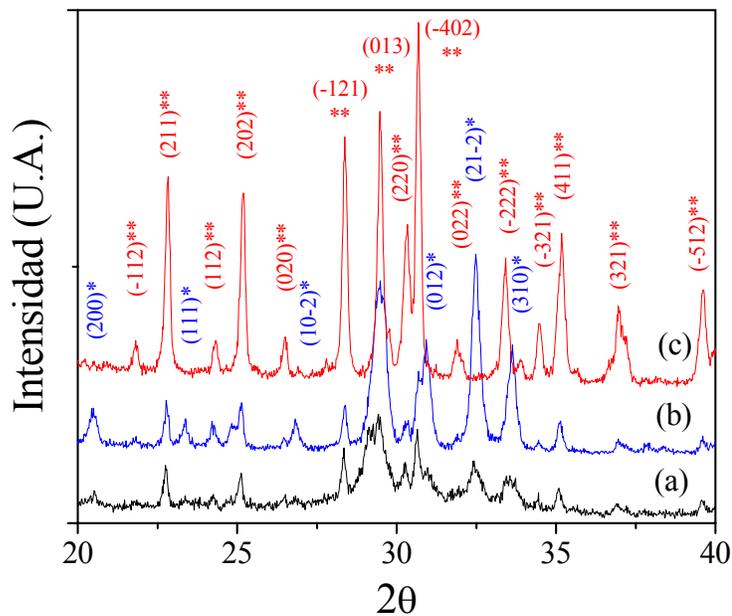


Figura 22. Difracción de rayos X para el blanco de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ a diferentes temperaturas de recocido en aire: (a) estado obtenido, (b) $1000^\circ C$ y (c) $1350^\circ C$. El * denota la fase X_1 y ** la fase X_2 .

En la Figura 23 se muestran los espectros de fotoluminiscencia del $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ dependiendo de la fase. La diferencia en la emisión en la región azul de espectro electromagnético (Ce^{3+} , $5d \rightarrow ^7F_{5/2}$) entre las fases X_1 y X_2 se debe a los sitios donde se puede localizar el Ce^{3+} al sustituir iones de Y^{3+} (Lin *et al.*, 1996).

Los resultados de los análisis de rayos X y fotoluminiscencia del $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ muestran una fuerte dependencia de la respuesta fotoluminiscente con respecto a la fase X_1 y X_2 , a sí como del proceso de transferencia de energía del Ce al Tb.

En la fase X_1 , el Ce está coordinado por 7 y 9 oxígenos, en comparación con la fase X_2 donde la coordinación es de 6 y 7. El enlace covalente Ce-O en X_1 es más fuerte por lo cual los niveles $5d \leftrightarrow {}^7F_{5/2}$ se encuentran más cercanos respecto a la fase X_2 y en consecuencia la emisión es de menor energía, es decir, se recorre hacia valores de longitud de onda mayores. Por otro lado, podemos observar del corrimiento de Stokes, esto es la diferencia de longitud de onda entre 358 nm (excitación) y ~ 400 nm (emisión en la fase X_2) o ~ 425 nm (emisión en la fase X_1), es mayor en X_1 que en X_2 . Cuando esto sucede, la celda cristalina es más flexible en cuanto mayor es el corrimiento de Stokes, como consecuencia hay más pérdida fonónica, disminuyendo en intensidad la emisión en la fase X_1 .

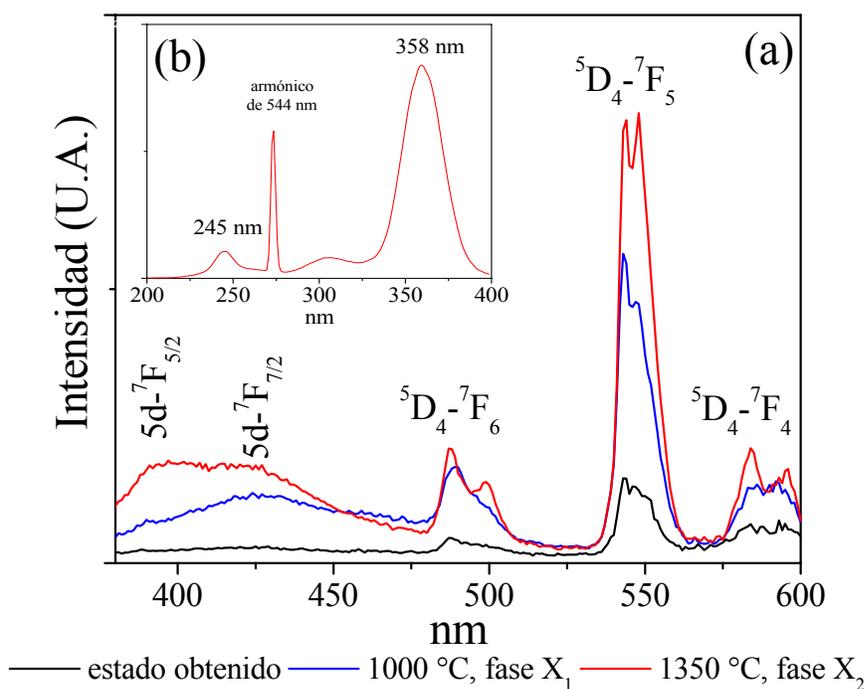


Figura 23. (a) Espectro de emisión del blanco $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ a $\lambda_{exc}=358$ nm. La fase X_2 tiene mejores propiedades fotoluminiscentes. (b) Espectro de excitación a $\lambda_{em}=544$ nm.

El espectro de excitación del $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075},\text{Tb}_{0.04}$ se muestra en la Figura 23(b). La banda de absorción del Tb está localizada en 245 nm, con la cual si excitamos al material en esta longitud de onda solamente se observan intensos picos de emisión en 480 nm, 544 nm y 580 nm, correspondientes al Tb. El proceso de transferencia de energía del Ce \rightarrow Tb ocurre cuando excitamos al material luminiscente a longitud de onda larga centrada en 358 nm correspondiente a la banda de absorción del Ce. La transferencia de energía se lleva a cabo desde el nivel 5d del Ce a los niveles energéticos $^5\text{D}_3$ del Tb, dentro del diagrama de niveles de energía del Ce y Tb en la red cristalina de Y_2SiO_5 de la Figura 9.

Las películas de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075},\text{Tb}_{0.04}/\text{Si}$ (111) son casi amorfas en depósito original y en la medida que son sometidas a un tratamiento térmico posterior se obtiene una mejor cristalización. Es importante utilizar una atmósfera de argón para promover la formación de la fase X_2 . El flujo de argón impide la formación de compuestos a base de óxidos en la película e induce una mejor cristalinidad como se observa en la Figura 24. Cabe resaltar que los blancos de ablación láser contienen solamente la fase X_2 y las películas son amorfas en el depósito original. Solamente se puede hacer un tratamiento térmico hasta 1000°C , limitado por el sustrato de silicio y para evitar una posible contaminación del sustrato de la cerámica de BaTiO_3 en el Y_2SiO_5 en los depósitos posteriores, con lo cual no se puede promover por completo la formación de la fase X_2 en el Y_2SiO_5 .

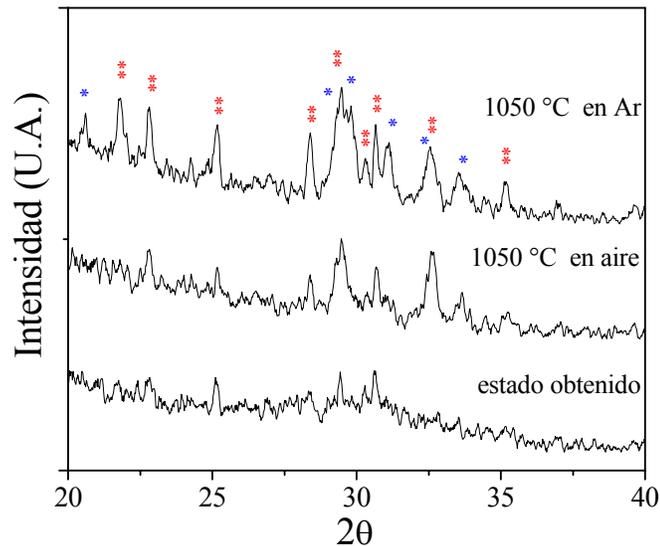


Figura 24. Difracción de rayos X para películas $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}/Si(111)$ recocidas a $1050^\circ C$ en atmósfera de argón y en aire. El * denota la fase X_1 y ** la fase X_2 .

Aun teniendo la mezcla de fases X_1 y X_2 , las propiedades fotoluminiscentes de las películas de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}/Si(111)$ son comparables con respecto al blanco utilizado para ablación láser, tal y como lo muestra la Figura 25.

Es importante señalar que durante el depósito de las películas de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}/Si(111)$ no se utiliza una atmósfera de oxígeno como fondo, tal y como sucede con el crecimiento de otro tipo de óxidos como Sr_2CeO_4 y $YBa_2Cu_3O_7$, donde la inclusión de un gas de fondo es imprescindible para conservar la estequiometría de la película (N. Perea y G.A. Hirata, 2005; Willmott y Huber, 2000).

La Figura 26 muestra el espectro de emisión a $\lambda_{exc} = 358$ nm de las películas en el depósito original en presencia de distintas presiones de oxígeno y en ausencia de este último. Las intensidades de las transiciones electrónicas $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4}$ del Tb van disminuyendo respecto a la cantidad de oxígeno en la cámara, debido principalmente al grosor de las películas. Para las mismas condiciones de depósito, aquellas películas con mayores presiones de O_2 tienden a ser más delgadas y por lo tanto menos fotoluminiscentes. Por esta razón se optó por realizar los depósitos subsecuentes en vacío, puesto que se obtiene fotoluminiscencia en el depósito original.

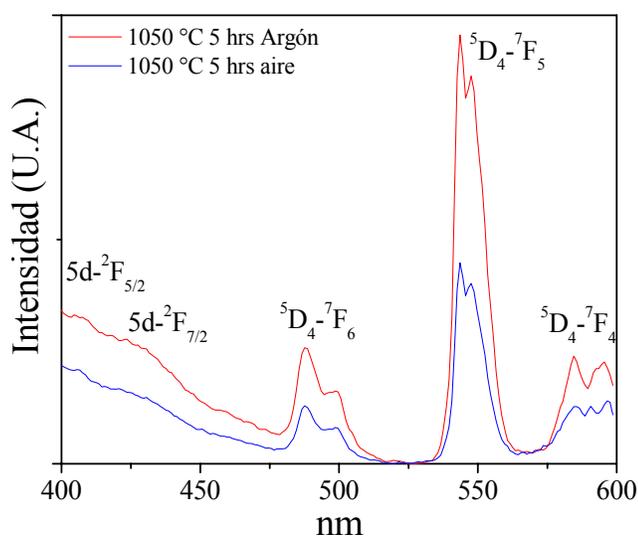


Figura 25. Espectro de emisión de las películas de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}/Si(111)$ a $\lambda_{exc}=358$ nm.

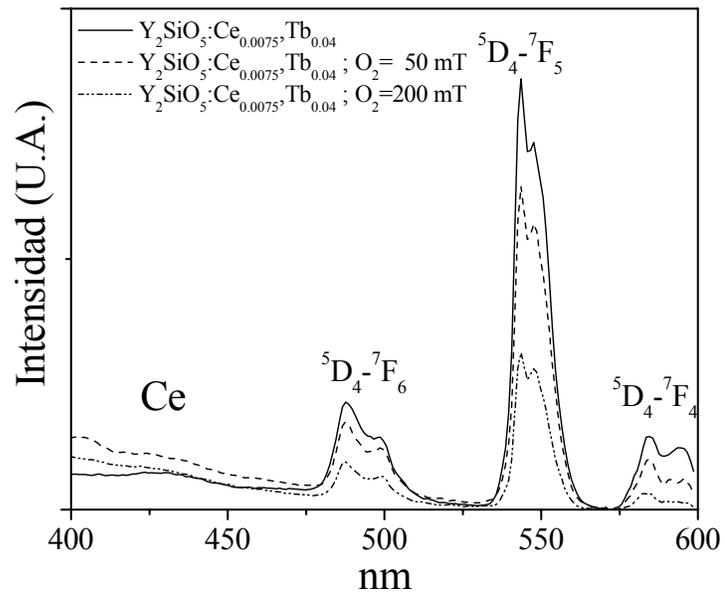


Figura 26. Espectro de emisión de las películas de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075},\text{Tb}_{0.04}/\text{Si}(111)$ a $\lambda_{\text{exc}}=358$ nm en el estado obtenido, en ausencia de oxígeno y a presiones de 50mT y 200mT de O_2 .

Electrodo transparente ZnO:Ga

Por otra parte, se depositaron películas delgadas de ZnO:Ga_{0.05} sobre sustratos de vidrio con las mismas condiciones de depósito de las películas de Y₂SiO₅:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}. Los análisis de difracción de rayos X de las películas en el estado obtenido de la Figura 27, nos muestran la naturaleza policristalina del ZnO con estructura hexagonal de acuerdo a la tarjeta de difracción JCPDS 36-1451. El hombro que se extiende desde 2θ=20°-30° se debe al sustrato de vidrio amorfo.

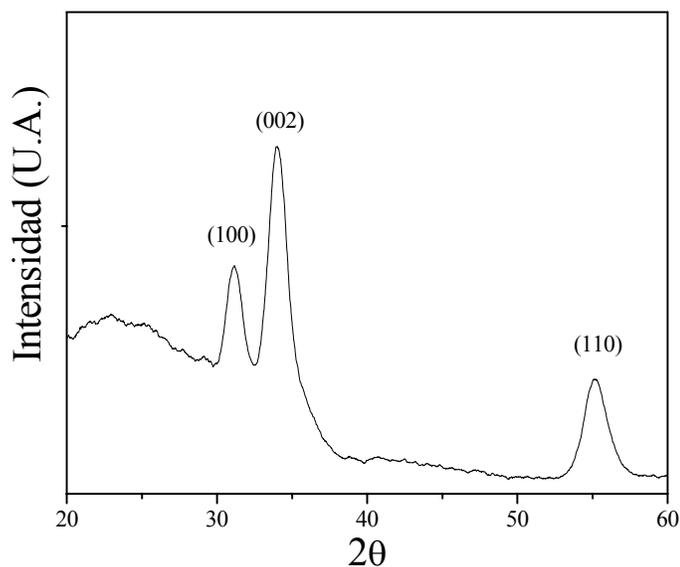


Figura 27. Difracción de rayos X del deposito original (sin tratamiento térmico) de películas de ZnO:Ga_{0.05} / vidrio.

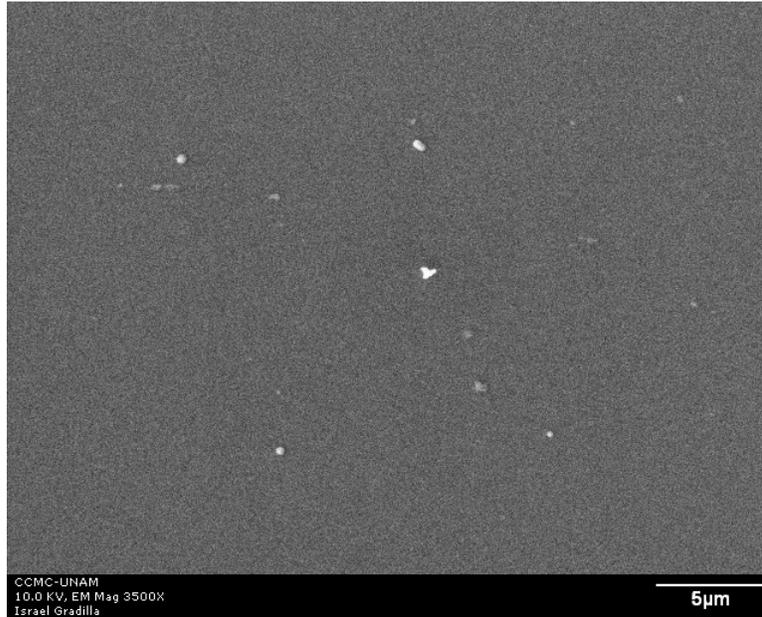


Figura 28. Micrografía de SEM de ZnO:Ga_{0.05} / vidrio.

Las películas de ZnO:Ga_{0.05} son suaves de acuerdo a las observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM), como lo muestra la Figura 28. La película de ~400 nm de grosor tiene una distribución de material homogénea y uniforme, de tal manera que su superficie es lisa. Cabe notar los pequeños granos dispersos de ZnO:Ga sobre la superficie de la película, debido al fenómeno de “salpicado” del proceso de ablación láser.

III.3 TFEL de $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ y caracterización.

Una vez optimizados los procesos de depósitos de películas descritos en la sección III.2, se procedió a la construcción de los dispositivos electroluminiscentes utilizando $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$, $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075}$, $Y_2SiO_5:Tb_{0.04}$ sobre cerámicas de $BaTiO_3$.

A las películas de Y_2SiO_5 en el estado obtenido, se les sometió a un tratamiento térmico de $1050^\circ C$ en un flujo de argón a 200 sccm por 5 hrs. Posteriormente, se deposita el electrodo transparente $ZnO:Ga$ sobre el material luminiscente, para formar la estructura compuesta por $ZnO:Ga / Y_2SiO_5:Ce,Tb / BaTiO_3$. Finalmente se hace uso de pasta de plata en la parte posterior del $BaTiO_3$ para completar el TFEL. La Figura 29 muestra los patrones de difracción de rayos X de los TFELs; Se observan las reflexiones del Y_2SiO_5 y del sustrato $BaTiO_3$, no así las correspondientes al $ZnO:Ga$ debido a que es una capa delgada de ~ 400 nm con respecto a la de Y_2SiO_5 . Todos los TFELs presentan una mezcla de fases X_1 y X_2 , con una mejor cristalinidad en la película de $Y_2SiO_5:Tb_{0.04}$ en comparación a las de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075}$, $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ aún cuando fueron sometidas al mismo tratamiento térmico de $1050^\circ C$ por 5 hrs.

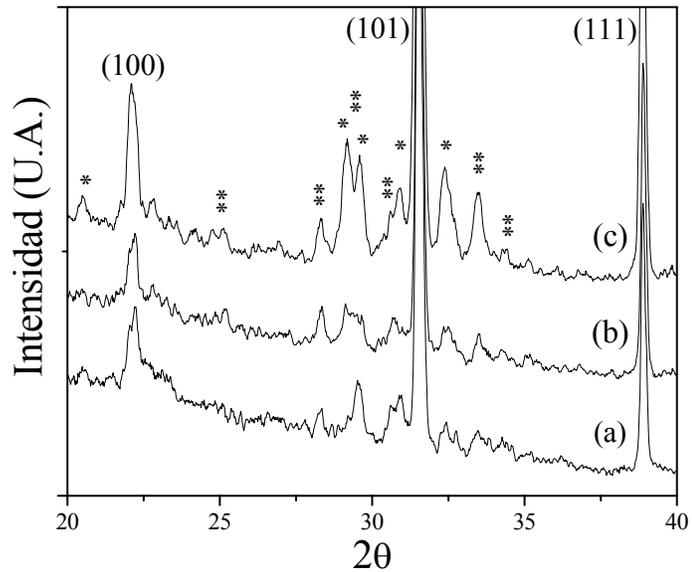


Figura 29. Difracción de rayos X de los TFELs. (a) $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075},\text{Tb}_{0.04}$. (b) $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075}$. (c) $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}_{0.04}$. El * denota la fase X_1 y ** la fase X_2 . Las reflexiones más intensas e indexadas corresponden al sustrato de BaTiO_3 .

Los planos (100), (101) y (111) corresponden a la estructura tipo perovskita del sustrato de BaTiO_3 similares a la tarjeta de difracción JCPDS 83-1875.

Las cerámicas de BaTiO_3 adquiridas comercialmente presentan demasiada rugosidad en comparación del Si(111). Aún cuando las cerámicas son pulidas con alumina se observan sumideros de varias micras de diámetro, como en la Figura 30. Además, al depositar $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce},\text{Tb} / \text{BaTiO}_3$ sucede el fenómeno de “salpicado”, característico de ablación láser: el material se deposita en forma de granos del orden de micras sobre la superficie del

BaTiO₃. Se realizó una variación de parámetros de depósito como la disminución de la energía de incidencia del láser y el aumento de temperatura en el sustrato, para poder evitar el “salpicado”, sin resultados favorables. En la Figura 31 se observa la superficie del TFEL ZnO:Ga / Y₂SiO₅:Ce,Tb / BaTiO₃ / Ag, donde el grosor de la capa de Y₂SiO₅:Ce,Tb es de ~4 μm. Por último, la rugosidad de los TFELs puede ser un factor perjudicial para su desempeño (Lee *et al.*,1999), ya que los granos pueden actuar como centro de altas concentraciones de campo eléctrico, llevando a la subsecuente ruptura eléctrica del TFEL.

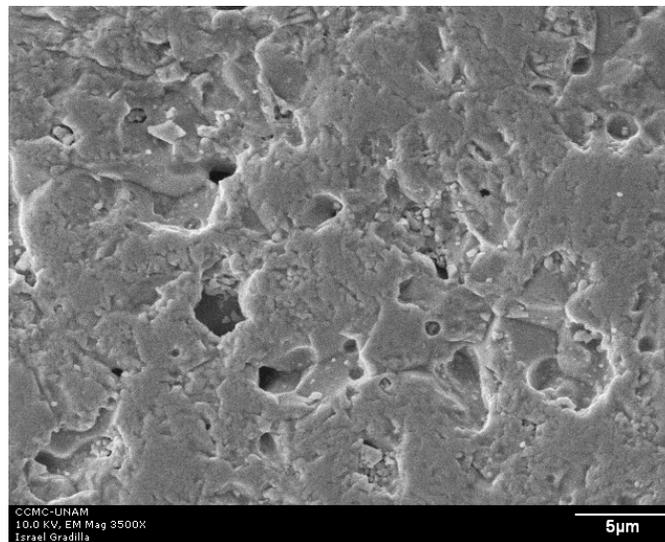


Figura 30. Micrografía de SEM de la cerámica de BaTiO₃.

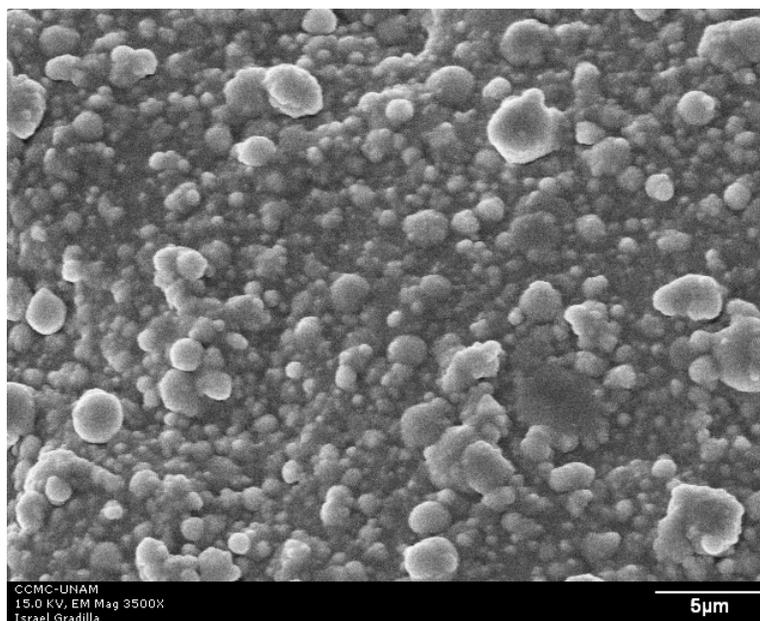


Figura 31. Micrografía de SEM del TFEL $\text{ZnO:Ga}_{0.05} / \text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}_{0.04} / \text{BaTiO}_3 / \text{Ag}$.

En los espectros de electroluminiscencia (EL) de los ACTFELs de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075}$ y $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}_{0.04}$ se muestran las características transiciones electrónicas del Ce y Tb. De la Figura 32, la intensidad del ACTFEL de Ce es mucho menor que la del Tb, debido en parte a la pequeña cantidad molar de dopante (Vij, 1998) y a la relativa poca cristalización del ACTFEL de Ce. Las transiciones electrónicas del $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075}$ corresponden a los niveles de energía del $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ centrada en 440 nm y del $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ en 490 nm. La presencia de la fase X_1 es la responsable del corrimiento de la emisión del Ce hacia longitudes de onda mayores. Por otro lado, el ACTFEL de Tb tiene una emisión verde muy intensa, proporcionada por la transición ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ localizada en 544 nm, además de las transiciones ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{5,4}$ en el azul y ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6,4,3}$ en el verde.

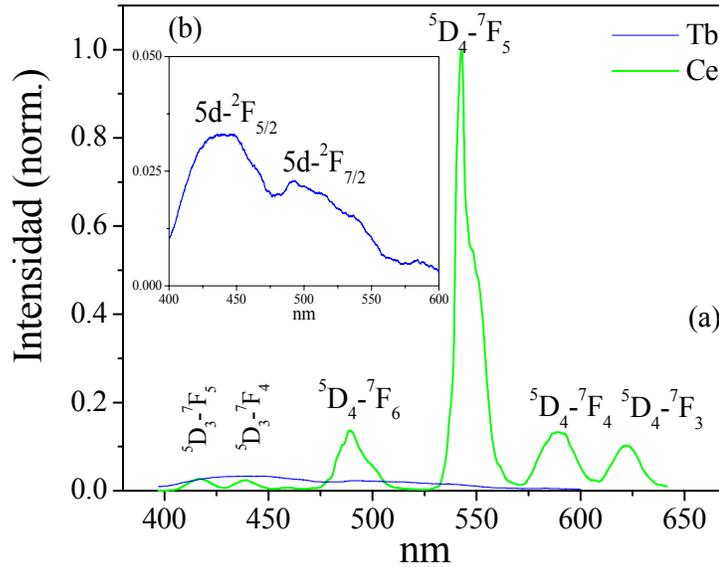


Figura 32. (a) Espectro de electroluminiscencia de los ACTFELs de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075}$ y $Y_2SiO_5:Tb_{0.04}$, a 300 V 1 kHz en onda sinusoidal. (b) acercamiento para el $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075}$.

Al ir aumentando el voltaje aplicado a los ACTFELs desde cero, podemos encontrar el voltaje crítico o umbral al cual el dispositivo empieza a emitir luz. Siguiendo este procedimiento, el voltaje umbral para el $Y_2SiO_5:Tb_{0.04}$ se encuentra a ~ 50 V y en ~ 100 V para $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075}$, como lo ilustra la Figura 33. Una mejor cristalización del material luminiscente lleva a tener valores umbrales pequeños (Liew *et al.*, 1999), por lo cual el $Y_2SiO_5:Tb_{0.04}$ tiene un voltaje umbral menor en comparación al $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075}$. Esta diferencia en los voltajes umbrales juega un papel importante en el funcionamiento del ACTFEL de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075}, Tb_{0.04}$.

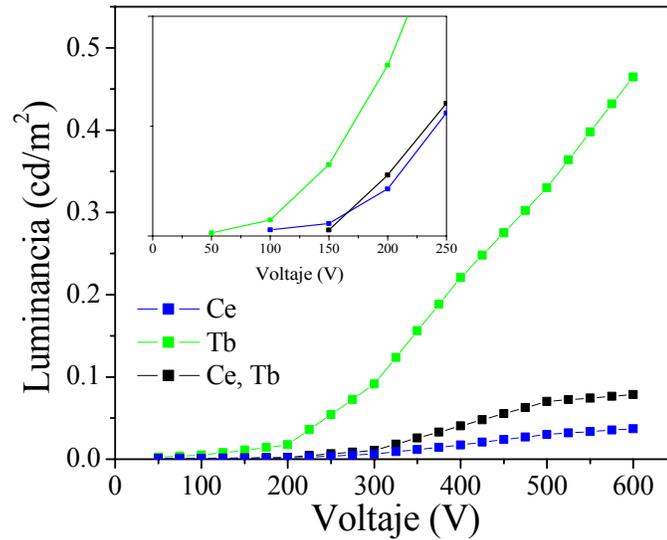


Figura 33. Luminancia vs voltaje aplicado para los ACTFELs de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075}$, $Y_2SiO_5:Tb_{0.04}$ y $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ a 1 kHz.

El ACTFEL de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ comienza a emitir luz verde proveniente del Tb para voltajes menores a 300 V, como se observa en la Figura 34. Cuando el campo eléctrico aplicado aumenta, en voltajes de 400 V y 500 V, la emisión azul, producto de la contribución de los iones de Ce, empieza a mostrarse. Además de lo anterior, existe una transferencia de energía del $Ce \rightarrow Tb$ cuando las transiciones electrónicas del Tb, $^5D_3 - ^7F_{5,4}$ localizadas en 416 nm y 438 nm, respectivamente, absorben energía proveniente del Ce de la transición electrónica $5d - ^2F_{5/2}$ centrada en 440 nm, dando como resultado la apariencia de emisión de luz blanca. Comparando el espectro fotoluminiscente (FL) del blanco utilizado para la construcción del ACTFEL y el espectro electroluminiscente del ACTFEL a 500 V, la emisión del Ce en éste último, no es tan intensa debido a la presencia

de la fase X₁, la pobre cristalización de la película de Y₂SiO₅:Ce_{0.0075},Tb_{0.04} y las bandas de absorción del Tb.

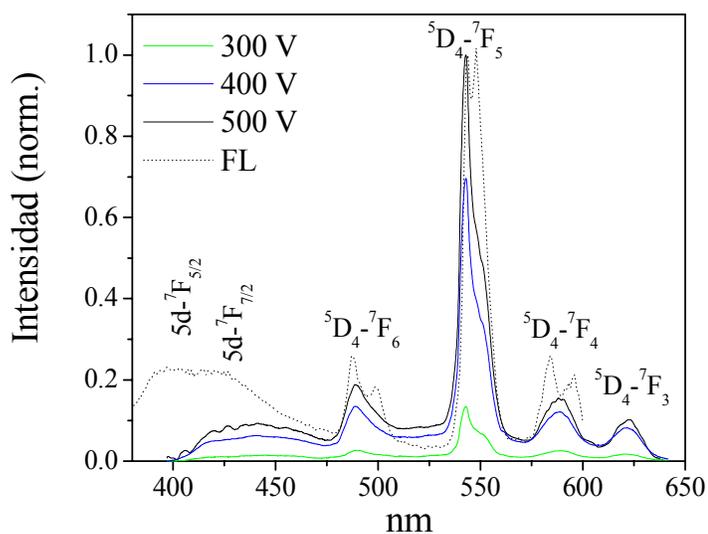


Figura 34. Espectro de electroluminiscencia del ACTFEL de Y₂SiO₅:Ce_{0.0075},Tb_{0.04} a 1 kHz. Se incluye el espectro de fotoluminiscencia del blanco de Y₂SiO₅:Ce_{0.0075},Tb_{0.04} a $\lambda_{exc}=358$ nm (FL).

La Figura 35 muestra las coordenadas de cromaticidad de los ACTFELs que se calcularon usando los valores tristimulus y los espectros de electroluminiscencia de las Figuras 32 y 34. Los valores de cromaticidad en el sistema Y₂SiO₅:Ce_{0.0075},Tb_{0.04} tienen un mayor acercamiento a las coordenadas de cromaticidad del Y₂SiO₅:Tb_{0.04} como resultado de la disminución de la emisión del Ce. Por lo cual, el ACTFEL de Y₂SiO₅:Ce_{0.0075},Tb_{0.04} emite en apariencia luz blanca, pero no tan blanca cuando es comparada con las coordenadas de cromaticidad del Y₂SiO₅:Ce_{0.0075},Tb_{0.04} en polvo y con el color blanco puro estándar D-65.

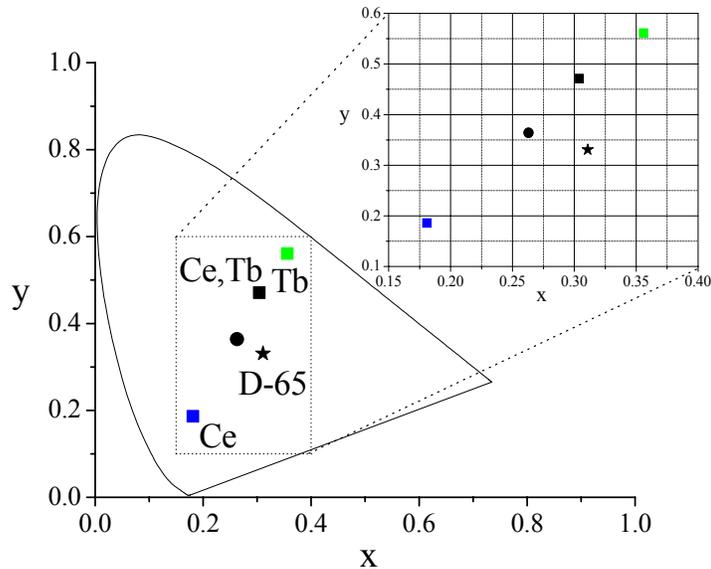


Figura 35. Coordenadas de cromaticidad de los ACTFELs. Se incluyen las coordenadas de cromaticidad del blanco de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ ●, utilizado en ablación láser.

Por otro lado, la Figura 36 muestra las curvas de carga eléctrica que pasa por todo el ACTFEL dependiendo del voltaje aplicado, usando la onda bipolar trapezoidal de entrada. Se puede apreciar la asimetría de los lazos de histéresis cuando el voltaje máximo aumenta, esto es, de 50 V a 250 V. Observando la parte positiva del ciclo, cuando el voltaje llega a su máximo y permanece constante, hay incremento de carga a través del ACTFEL además del cambio particular de la curva en comparación a la parte negativa del ciclo. Es en este punto cuando se puede dar idea en donde se encuentra el voltaje umbral del ACTFEL. Como el cambio que ocurre en el lazo de histéresis de 50 V a 100 V.

La diferencia de los lazos de histéresis en la parte positiva y negativa del ciclo de la onda bipolar, sucede por la forma asimétrica de construir el ACTFEL con una sola capa de aislante (Ouyang *et al.*, 1996). Cuando se tiene al material luminiscente entre dos aislantes la asimetría del lazo no ocurre. La Figura 37, muestra los lazos de histéresis de la cerámica del BaTiO₃ utilizando la misma forma de onda bipolar trapezoidal aplicada a los ACTFELs. Un aspecto interesante se puede observar de la simetría de la curva, el ciclo negativo de histéresis en el BaTiO₃ es similar al ciclo negativo del ACTFEL, lo cual nos condujo a utilizar solamente ondas de entrada en ciclos positivos y ciclos negativos para observar la electroluminiscencia respecto a estos dos tipos de estímulos, como se aprecia en la Figura 38.

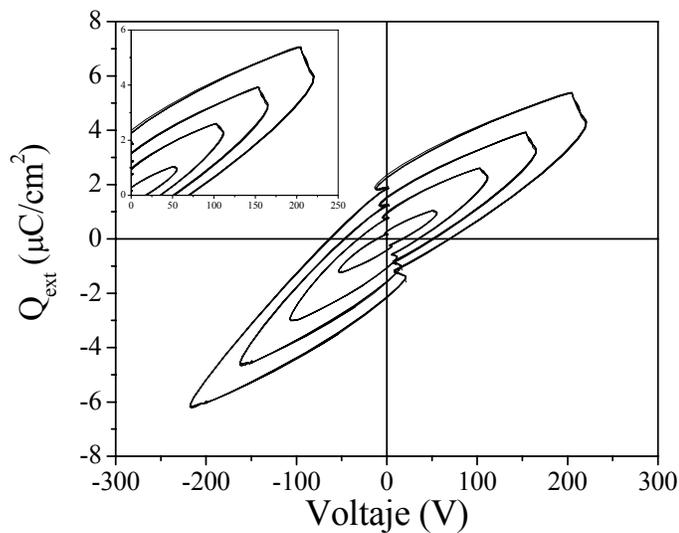


Figura 36. Familia de curvas de carga vs voltaje para el TFEL de Y₂SiO₅:Ce_{0.0075} a distintos voltajes máximos aplicados. Acercamiento del ciclo positivo en la parte superior izquierda.

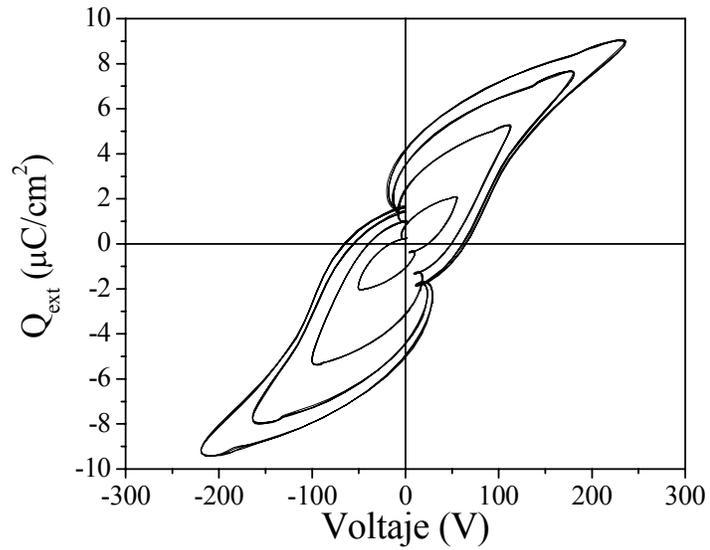


Figura 37. Familia de curvas de carga externa vs voltaje para la cerámica de BaTiO₃ a distintos voltajes máximos aplicados.

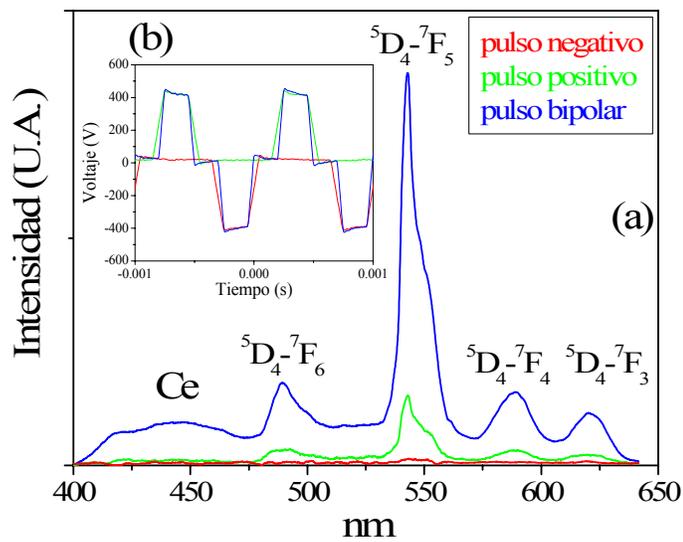


Figura 38. (a) Electroluminiscencia del ACTFEL de Y₂SiO₅:Ce_{0.0075},Tb_{0.04} respecto a la forma de onda de entrada. (b) Forma de onda bipolar trapezoidal a 400 V 1 kHz.

La electroluminiscencia se observa solamente en el pulso positivo, cuando los electrones calientes provenientes de la interfaz del $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075},\text{Tb}_{0.04} / \text{BaTiO}_3$ impactan a los centros luminiscentes de Ce y Tb. Siguiendo el ciclo bipolar, en el pulso negativo, el $\text{ZnO}:\text{Ga}$ se encuentra cargado negativamente y se recupera la carga de polarización en la interfaz de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075},\text{Tb}_{0.04} / \text{BaTiO}_3$. Cuando el pulso cambia a positivo, ocurre la inyección de electrones hacia la capa de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075},\text{Tb}_{0.04}$, esto es cuando el $\text{ZnO}:\text{Ga}$ esta cargado positivamente. Si solamente usamos ciclos positivos hay poca emisión, debido a la insuficiente recuperación de carga de polarización almacenada en la interfaz $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075},\text{Tb}_{0.04} / \text{BaTiO}_3$. En contraste, si usamos ciclos negativos se almacena carga en la interfaz, pero no hay manera de inyectarla al $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075},\text{Tb}_{0.04}$ para que se produzca emisión.

Como se mencionó anteriormente, la caracterización eléctrica de las curvas de carga vs voltaje nos puede dar una idea del valor aproximado del voltaje umbral del ACTFEL. En la Figura 39, se presentan los lazos de histéresis de los ACTFELs de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075},\text{Tb}_{0.04}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075}$ y $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}_{0.04}$ en la mismas condiciones de operación, 50 V a 1 kHz. Cuando el voltaje llega a su máximo en el ciclo positivo ocurre un cambio abrupto en la forma de la curva, claramente observable en los ACTFELs de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}_{0.04}$ y $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075},\text{Tb}_{0.04}$, indicando que el voltaje umbral se ha alcanzado en $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}_{0.04}$ y $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075},\text{Tb}_{0.04}$ a ~ 50 V, no así para el $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075}$. Es decir, hay suficientes electrones calientes para impactar a los centros luminiscentes de Tb a partir de ~ 50 V, en contraste a los centros luminiscentes de Ce, donde se necesitan voltajes más altos para la

producción de luz. Estos resultados están de acuerdo a la caracterización óptica realizada en los ACTFELs.

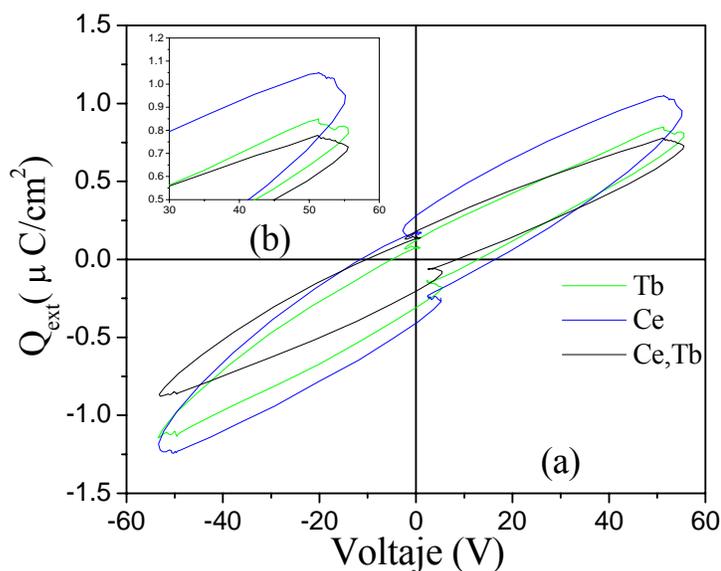


Figura 39. (a) Carga vs voltaje para los ACTFELs a 50 V 1 kHz de voltaje aplicado. (b) acercamiento a la parte positiva del ciclo.

El campo eléctrico dentro del material luminiscente aumenta en la medida del voltaje máximo aplicado de la onda bipolar trapezoidal. Los valores del campo eléctrico necesarios para la emisión de luz en todos los ACTFELs se encuentran en el orden de MV/cm como se muestra en la Figura 40, en particular para el $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075},\text{Tb}_{0.04}$. Cuando el voltaje máximo permanece aproximadamente constante hay un ligero aumento del campo eléctrico, además se puede observar la diferencia del valor del campo eléctrico en el ciclo positivo y negativo como resultado de la asimetría en diseño del ACTFEL.

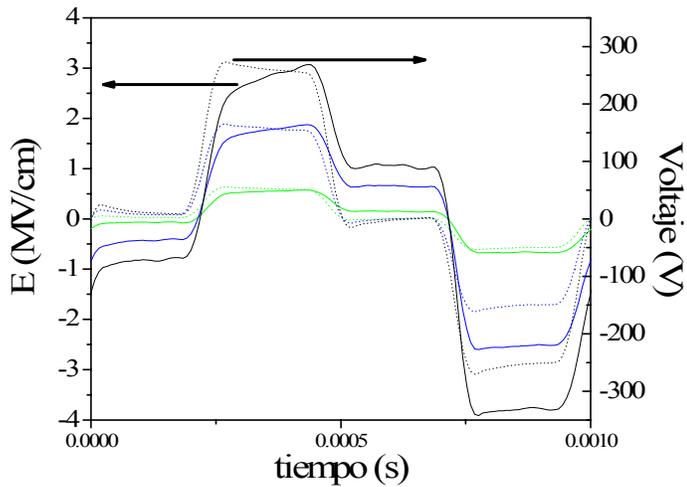


Figura 40. Campo eléctrico vs tiempo para el ACTFEL de $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ (línea sólida) a distintos voltajes máximos aplicados (línea punteada) a través de la onda bipolar trapezoidal.

La disponibilidad de electrones es producto del mal acoplamiento cristalino en la interfaz de $Y_2SiO_5:Ce,Tb / BaTiO_3$, de enlaces no realizados. Estos electrones pueden ser arrancados de las trampas electrónicas de dicha interfaz, por el campo eléctrico dentro del $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ y adquirir la energía suficiente para excitar a los centros luminiscentes responsables de la emisión. Al cambiar la polaridad de pulso, los electrones regresan a la interfaz, para en el siguiente ciclo excitar de nuevo a los centros luminiscentes. En contraste, para salir los electrones de la interfaz $ZnO:Ga / Y_2SiO_5:Ce,Tb$ no requieren demasiado trabajo realizado por el campo eléctrico, con lo cual no llegan con la suficiente energía para impactar a los centros luminiscentes Ce y Tb.

El transporte electrónico en los ACTFEL (Singh *et al.*, 2004) sigue siendo hasta hoy sujeto de estudio para entender las características físicas de las diferentes tipos de interfaz metal-aislante, aislante-material luminiscente en los dispositivos electroluminiscentes.

Finalmente, una de las mediciones más importantes para fines de comercialización de los ACTFELs es la eficiencia η de conversión de energía eléctrica en luz. Por ejemplo para la familia de los ZnS y CaS los valores de eficiencia varían desde 0.1 – 5.0 lm/W, los compuestos de SrS son los más eficientes, con valores de hasta 100 lm/W. El óxido electroluminiscente más eficiente hasta la fecha es el $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ con 10 lm/W (Rack y Holloway, 1998) y recientemente se ha producido un óxido electroluminiscente $\text{YGdVO}_4:\text{Eu,Er,Tm}$ cuya emisión compuesta de los tres colores primarios da como resultado color blanco (Minami, 2004), con una $\eta \sim 1 \times 10^{-3}$ lm/W. La Figura 41, muestra la eficiencia y la luminosidad de los ACTFELs compuestos de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075}, \text{Tb}_{0.04}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}_{0.04}$. La máxima eficiencia se obtiene a 100 V con $\eta_{\text{max}} \sim 7 \times 10^{-4}$ lm/W para el $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}_{0.04}$, por tener mejor cristalinidad. Sin embargo para $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}_{0.0075}, \text{Tb}_{0.04}$, se tiene $\eta_{\text{max}} \sim 1 \times 10^{-4}$ lm/W, la cual esta por lo menos un orden de magnitud mas baja que los valores reportados para el $\text{YGdVO}_4:\text{Eu,Er,Tm}$.

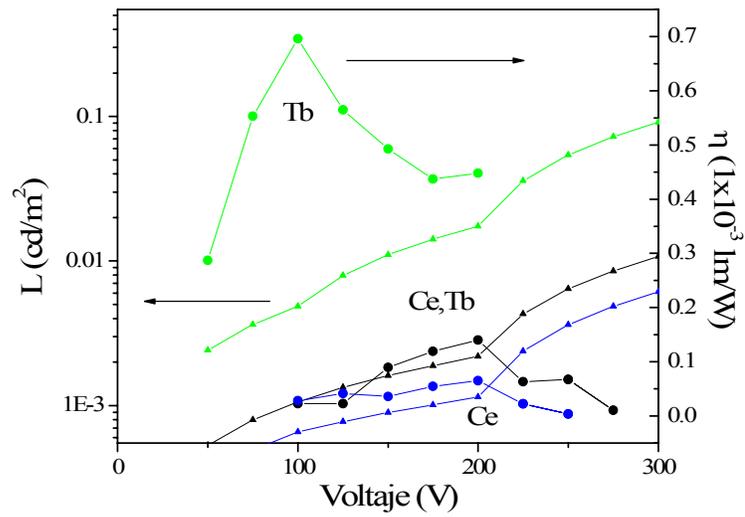


Figura 41. Luminancia y Eficiencia vs voltaje para todos los ACTFELs a 1 kHz onda bipolar trapezoidal.

Aun así, el sistema $Y_2SiO_5:Ce_{0.0075},Tb_{0.04}$ presenta ventajas sobre los demás óxidos electroluminiscentes en emisión blanca, esto es, la transferencia de energía entre los iones de Ce y Tb como un medio eficiente para la producción de luz. Entonces, puede considerarse como un posible candidato en aplicaciones siempre y cuando se puedan mejorar sus propiedades electroluminiscentes dentro del contexto de lo ACTFELs a base de óxidos.

Capítulo IV

CONCLUSIONES

Se construyó un dispositivo electroluminiscente conducido por corriente alterna (ACTFEL) del material luminiscente $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ por medio de ablación láser depositado en cerámicas de $BaTiO_3$, en base a la estructura de $ZnO:Ga / Y_2SiO_5:Ce,Tb / BaTiO_3 / Ag$. Los blancos de $ZnO:Ga$ y $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ utilizados en la construcción del ACTFEL se fabricaron a través del método de síntesis por combustión.

Las películas de $Y_2SiO_5:Ce,Tb$, $Y_2SiO_5:Ce$ y $Y_2SiO_5:Tb$ que constituyen a los ACTFELs tienen una morfología rugosa, con granos de varias micras producto del fenómeno de ablación láser, además de presentar una mezcla de la fase monoclinica X_1 y X_2 del silicato de itrio cuando los dispositivos electroluminiscentes son sometidos a $1100^\circ C$.

La respuesta electroluminiscente en $Y_2SiO_5:Tb$ localizada en $\lambda_{em}=544\text{ nm}$ ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), es más intensa a la obtenida en $Y_2SiO_5:Ce$ centrada en $\lambda_{em}=440\text{ nm}$ ($5d \rightarrow ^7F_{5/2}$), bajo las mismas condiciones, debido a que el $Y_2SiO_5:Tb$ presenta mejor cristalinidad y mayor cantidad de ion dopante que en el caso del $Y_2SiO_5:Ce$, donde el voltaje umbral para el $Y_2SiO_5:Tb$ es $V_{um}\sim 50\text{ V}$ y para el $Y_2SiO_5:Ce$ es $V_{um}\sim 100\text{ V}$.

El sistema $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce},\text{Tb}$ comienza a emitir luz verde cuando los iones de Tb son excitados por electrones calientes a 150 V, al aumentar el voltaje aplicado, empieza a aparecer la banda ancha de emisión en el azul debido a los iones de Ce en 400 V. Parte de esta energía de emisión se transfiere a los iones de Tb dando como resultado la emisión de luz blanca con coordenadas de cromaticidad $x=0.304$, $y=0.471$ y eficiencia $\eta=1.0 \times 10^{-4}$ lm/W.

ARTICULOS PUBLICADOS Y PRESENTACIONES EN CONGRESOS

Gonzalez-Ortega J.A., E.M. Tejeda, N. Perea, G.A. Hirata, E.J. Bosze, J. McKittrick.

2005. "White light emission from rare earth activated silicate nanocrystalline powders and thin films". Opt. Mater. 27: 1221-1227 p.

G. Hirata, N. Perea, M. Tejeda, **J.A. Gonzalez-Ortega**, J. McKittrick. 2005.

"Luminescence study in Eu-doped aluminium oxide phosphors". Opt. Mater. 27:1311-1315 p.

Gonzalez-Ortega J.A., N. Perea, G.A. Hirata. 2005. "White light emission from $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce},\text{Tb}$ films excited by electroluminescence". Opt. Mater., (Aceptado).

Perea-Lopez N., **J.A. Gonzalez-Ortega**, G.A. Hirata. 2005. "Electroluminescence from Eu^{3+} doped Sr_2CeO_4 nanocrystalline thin films". Opt. Mater., (Aceptado).

Presentaciones

Gonzalez A., N. Perea-Lopez, G.A. Hirata. 2005. "White light emission from $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} films excited by electroluminescence". 2005 Nanotech, Ensenada, B.C., Mexico, Sept. 19-21.

LITERATURA CITADA

A

Aguilar D., A. Fernández, P. Quintana. 1999. "Identificación de fases por difracción de rayos X en polvos". Apuntes curso taller. 2^{do} Congreso Nacional de Cristalografía. 52 pp.

B

Baukol B.A., P.D. Keir, B.A. Cleary, C.A. Nevers, C.M. Maddix, T.K. Plant J.F. Wager. 2002. "Electro-optic characterization of thin films electroluminescent devices". Handbook of luminescence and display materials on devices. American Scientific Publishers. 73 pp.

Bergh, A., G. Craford, A. Duggal y R. Haitz, 2001. "The promise and challenge of solid state lighting". Phys. Today. 54: 42- ¿?p.

Blasse G. y B.C. Grabmaier. 1994. "Luminescent materials". Springer-Verlang. Primera edicion. Berlin. 232 pp.

Blasse G. y A. Brill. 1967. "Study of energy transfer from Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ce^{3+} to Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} ". J. Chem. Phys. 47-6 : 1920-1926 p.

Bosze E.J., G.A. Hirata, J. McKittrick. 1999. "An investigation of the chromaticity of blue emitting yttrium silicate". Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 560:15-20 p.

C

Chen, R y D. Lockwood. 2002. "Developments in luminescence and displays materials over the last 100 years as reflected in electrochemical society publications". J. of The Electrochemical Society. 149: 69-78 p.

Cheng S.D., C.H. Kam, S. Buddhudu. 2001. "Enhancement of green emission from Tb³⁺:GdOBr phosphors with Ce³⁺ ion co-doping". Mater. Res. Bull. 36 : 1131-1137 p.

Cheung J. y J. Horwitz. 1992. "Pulsed laser deposition history and laser-target interactions". MRS bull. XVII(2):30-36 p.

Choi Y.Y., K.S. Sohn, H.D. Park, S.Y. Choi. 2001. "Luminescence and decay behaviors of Tb-doped yttrium silicate". J. Mater. Res. 16(3):881-889 p.

Chrisey D.B. y G.K. Hubler. 1994. "Pulsed laser deposition of thin films". Wiley-Interscience. New york. 613 pp.

Combustion synthesis. "Combustion synthesis". maeweb.ucsd.edu/~mckittrick

D

Dexter D.L. 1952. "A theory of sensitized luminescence in solids". J. Chem. Phys. 21-5 : 836-850 p.

Dieke G.H. 1968. "Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals". Interscience. Primera edicion. New york. 401 pp.

Dorenbos P. 2003. "Systematic behavior in trivalent lanthanide charge transfer energies". J. Phys. Condens. Matter. 15 : 8417-8434 p.

Dorenbos P. 2005. "The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds". J. Lum. 111 : 89-104 p.

Duan C., S. Xia, W. Zhang, M. Yin, J.C. Krupa. 1998. "Theoretical study on complex f-f transition simulation of luminescence spectra of nanocrystalline $\text{X}_1\text{-Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ ". J. Alloys Comp. 275-277 : 450-454 p.

E

Ekambaram S. y K.C. Patil. 1995. "Synthesis and properties of rare earth doped lamp phosphors". Bull. Mater. Sci. 18(7):921-930 p.

F

Feldmann C., T. Jüstel, C. Ronda, P. Schmidt. 2003. "Inorganic Luminescent Materials: 100 years of research and application". *Adv. Funct. Mater.* 13. 511-516 p.

G

Goldstein J., D.E. Newbury, P. Echlin, D. Jo, C. Fiori, E. Lifshin. 1981. "Practical scanning electron microscope:electron and ion micropobe analisis". Plenum. New york. Primera edicion. 582 pp.

Gonzalez-Ortega J.A., E.M. Tejada, N. Perea, G.A. Hirata, E.J. Bosze, J. McKittrick. 2005. "White light emission from rare earth activated silicate nanocrystalline powders and thin films". *Opt. Mater.* 27. 1221-1227 p.

H

Han X.M., J. Lin, J. Fu, R.B. Xing, M. Yu, Y. H. Zhou, M.L. Pang. 2004. "Fabrication, patterning and luminescence properties of $X_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5\text{:A}$ ($A=\text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} , Ce^{3+}) phosphor films via sol-gel soft lithography". *Sol. St. Sci.* 6:349-355 p.

Hayt W. 1992. "Teoría electromagnética". McGraw-Hill. Quinta edición. México. 525 pp.

Hirata G.A., J. McKittrick, T. Cheeks, J.M. Siqueiros, J.A. Diaz, O. Contreras, O.A. Lopez. 1996. "Synthesis and optoelectronic characterization of gallium doped zinc oxide transparent electrodes". Thin Solid Films. 288:29-31 p.

Hyperphysics. "Color perception". Hiperphysics. hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html

Hyperphysics. "Hund's rules". Hyperphysics. hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/atomic/hund.html

J

Jianhua H., Z. Lou, I. Renauld, M. Cocivera.2004. "Electroluminescence of europium-doped gallium oxide thin films".Thin Solid Films 467 : 182-185 p.

Jose M.T., A.R. Lakshmanan. 2004. "Ce³⁺ to Tb³⁺ energy transfer in alkaline earth (Ba, Sr or Ca) sulphate phosphors". Opt. Mater. 24 : 651-659 p.

K

Kitai A.H. 2003. "Oxide phosphor and dielectric thin films for electroluminescent devices". Thin Solid Films 445 : 367-376 p.

L

Laidler K.J. y J.H. Meiser. 1997. "Fisicoquímica". Continental. Segunda edición. Mexico. 987 pp.

Lin J., Q. Su, H. Zhang, S. Wang. 1996. "Crystal structure dependence of the luminescence of rare earth ions (Ce^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+}) in Y_2SiO_5 ". Mater. Res. Bull. 31(2):189-196 p.

M

Minami T., T. Miyata, S. Takata, I. Fukada. 1991. "High – luminance green $Zn_2SiO_4:Mn$ Thin – Film electroluminescent devices using and insulating $BaTiO_3$ ceramic sheet". Jap. J. Appl. Phys. 30 : L117-L119 p.

Minami T., K. Saikai, S. Takata, T. Miyata. 1994. "Blue-emitting TFEL devices using oxide phosphors". Annual Research Report. Kanazawa Institute of Technology. 10:519-522 p.

Minami T. 2003. "Oxide thin-film electroluminescent devices and materials". Solid-State Elec. 47:2237-2243 p.

Miyata T., T. Minami, K. Saikai, S. Tanaka. 1994. “Zn₂SiO₄ as host material for phosphor – emitting layers of TFEL devices”. J. Lum. 60-61: 926-929 p.

O

Ouyang X., A.H. Kitai, R. Siegele. 1995. “Rare earth doped transparent yttrium silicate thin films phosphors for colour displays”. Thin Solid Films. 254 : 268-272 p.

Ouyang X., A.H. Kitai, T. Xiao. 1996. “Electroluminescence of oxide thin film phosphors Zn₂SiO₄ and Y₂SiO₅”. J. Appl. Phys. 79(6):3229-3234 p.

R

Rack P.D., A. Naman, P.H. Holloway, S.S. Sun y R.T. Tuenge. 1996. “Materials used in electroluminescent displays”. MRS bull. 21(3): 49-58 p.

Rack P.D., P.H. Holloway. 1998. “The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays”. Mater. Sci. Eng. R21: 171-219 p.

S

Shionoya S. y W.M. Yen. 1999. "Phosphor handbook" . CRC Press. Boca raton. Primera edicion. 921 pp.

Singh V.P., P. Sivakumar, A. Aguilera, D.C. Morton,

Sun X.W. y H.S. Kwok. 1999. "Pulsed laser deposition of silicate phosphor thin films".
Appl. Phys. A 69:39-43 p.

V

Van der Kolk E., P. Dorenbos, C.W.E. Van Eijk, S.A. Basun, G.F. Imbush, W.M. Yen.
2005. "5d electron delocalization of Ce^{3+} and Pr^{3+} in Y_2SiO_5 and Lu_2SiO_5 ". Phys.
Rev. B 71:165120-1 - 165120-5 p.

Vij D.R. 1998. "Luminescence of solids". Plenum. Primera edicion. New york. 427 pp.

Vij D.R. 2004. "Handbook of electroluminescent materials". Bristol. Segunda edicion.
Gran Bretaña. 646 pp.

W

Wager J.F. y P.D. Keir. 1997. "Electrical characterization of thin-film electroluminescent devices". *Annu. Rev. Mater. Sci.* 27:223-248 p.

Wang J., S. Tian, G. Li, F. Liao, X. Jing. 2001. "Preparation and X-ray characterization of low-temperature phases of R_2SiO_5 (R=rare earth elements)". *Mater. Res. Bull.* 36:1855-1861 p.

Willmott P.R., J.R. Huber. 2000. "Pulsed laser vaporization and deposition". *Rev. Mod. Phys.* 72(1):315-328 p.