

Propiedades físicas y químicas del Sr_2CeO_4 y del
 $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ sintetizados por el método de
combustión y su aplicación en dispositivos
electroluminiscentes

Néstor Perea López

Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada
Centro de Ciencias de la Materia Condensada-UNAM



Junio 26, 2006

TESIS DEFENDIDA POR
NÉSTOR PEREA LÓPEZ
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores
Director del Comité

Dr. Mario Humberto Farías Sánchez
Miembro del Comité

Dra. Olivia Amalia Graeve
Miembro del Comité

Dr. Oscar Raymond Herrera
Miembro del Comité

Dr. Oscar Edel Contreras López
Miembro del Comité

Dra. Laura Cecilia Viana Castrillón
*Coordinadora del Programa
de Física de Materiales*

Dr. Raúl Ramón Castro Escamilla
Director de Estudios de Posgrado

Ensenada, Baja California, México a 23 de mayo de 2005.

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



PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS

EN FÍSICA DE MATERIALES

**PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL Sr_2CeO_4 Y DEL
 $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ SINTETIZADOS POR EL MÉTODO DE COMBUSTIÓN
Y SU APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS ELECTROLUMINISCENTES**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

Presenta:

Néstor Perea López

Ensenada, Baja California, 23 de mayo de 2006.

DEDICATORIA:

A mi hija Greta

A mis padres Irene e Ignacio.

A mis hermanos:

Elena, Laura, Aída, Omar, Ernesto[†], Esteban y Alejandro.

Y con mucho cariño a Danahé por el amor y la alegría que me brinda día con día.

AGRADECIMIENTOS:

En primer lugar, quiero agradecer a Dios por permitirme terminar esta etapa de mi vida.

Al Dr. Gustavo Hirata por la conducción de este proyecto de investigación, por su amistad y el apoyo que me brindó durante estos cuatro años.

A mi comité de tesis: Dra. Olivia Graeve, Dr. Mario Farías, Dr. Oscar Contreras y Dr. Oscar Raymond, que a través de sus comentarios, sugerencias y correcciones mejoraron este trabajo.

Al CCMC-UNAM por permitirme hacer uso de su infraestructura.

Al personal técnico del CCMC por su invaluable ayuda y disponibilidad: Eric Flores, Israel Gradilla, Francisco Ruiz, Eloisa Aparicio, Pedro Casillas, Víctor García, Juan Peralta, Margot Saenz, Jorge Palomares, Carlos González, Enrique Medina y Alejandro Tiznado.

Al CICESE y muy especialmente a Ivonne Best, Dolores Sarracino y Citlali Romero.

A mis amigos Carlos Torres, Marco Félix, Víctor Valles, Isaela Villalpando, Mauro Barraza, Cesar Castillo, Juan Francisco Sánchez, Sukey Sosa, Débora Púlido, Víctor Soto, Marcelo Tejeda y Alejandro González y todos aquellos que me acompañaron en esta aventura.

Especialmente al pueblo de México que con sus impuestos hace posible que el CONACyT brinde becas para estudios de posgrado.

Al CONACyT por el soporte económico que me otorgó a través de la beca número 157119.

RESUMEN de la tesis de **Néstor Perea López**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California. Mayo 23 de 2006.

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL Sr_2CeO_4 Y DEL $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ SINTETIZADOS POR EL MÉTODO DE COMBUSTIÓN Y SU APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS ELECTROLUMINISCENTES.

Resumen aprobado por:

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores
Director de tesis

Se estudiaron las propiedades estructurales y de luminiscencia de los óxidos luminiscentes Sr_2CeO_4 y $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$. Por medio del método de síntesis por combustión se obtuvieron polvos de ambos compuestos. Dichos polvos se caracterizaron por medio de las técnicas de difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión. Además, se analizaron sus propiedades ópticas por medio de espectrofotometría de fluorescencia y absorción óptica en el ultravioleta-visible.

A partir de los polvos se logró fabricar cerámicos que sirvieron como blancos para hacer depósitos de películas delgadas de ambos compuestos. Los depósitos se hicieron por medio de la técnica de depósito por laser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) y se logró con éxito la fabricación de películas delgadas de Sr_2CeO_4 sobre sustratos de silicio(111). Las películas delgadas obtenidas emiten eficientemente la banda característica blanca-azul del compuesto.

Una vez conocidos los parámetros de crecimiento de películas delgadas de estos compuestos por PLD, se fabricaron dispositivos electroluminiscentes en película delgada (TFEL, por sus siglas en inglés). Los dispositivos TFEL se construyeron sobre una hoja cerámica de BaTiO_3 , que a la vez sirve como capa aislante y sustrato que soporta el dispositivo. Se fabricaron dispositivos de ambos compuestos. Sin embargo, solo el dispositivo TFEL construido con capa activa de $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ emite luz (roja). Este dispositivo tiene voltaje de umbral de 150V y emite con coordenadas de cromaticidad de la CIE (*Comission Internationale de l'Eclairage*) $x = 0.639$ y $y = 0.338$. Su eficiencia máxima es de 16×10^{-3} lm/W, lo cual ocurre a 300V donde emite 28×10^{-3} cd/m². El análisis de la distribución del potencial en cada capa del TFEL revela que el campo eléctrico en la capa de $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ alcanza 1.11 MV/cm cuando el TFEL se alimenta con un voltaje de 400V. Dicho campo eléctrico es suficiente para acelerar electrones y excitar por impacto a los iones de Eu^{3+} que finalmente emiten la luz roja que sale del dispositivo. Sin embargo, dicho campo no es suficiente para estimular la luminiscencia por transferencia de carga en el Sr_2CeO_4 ; que requiere ~ 4.1 eV para que se produzca.

Palabras clave: Electroluminiscencia, Óxidos Luminiscentes, Películas delgadas.

ABSTRACT for the dissertation of **Néstor Perea López** presented as partial requirement to obtain the **DOCTOR IN SCIENCES** degree in **PHYSICS OF MATERIALS**. Ensenada, Baja California, México. May 23 2006.

**Physical and chemical properties of Sr_2CeO_4 and $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$
synthesized by the combustion method and their application in
electroluminescent devices**

The structural and luminescent properties of the luminescent oxides Sr_2CeO_4 and $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ have been studied. Fine powders of both compounds were obtained by means of the combustion synthesis method. Characterization of their structural properties was performed by means of X-Ray diffraction, Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. On the other hand, luminescent properties were studied by fluorescence spectrophotometry and optical absorption in the ultraviolet visible region.

These powders were used to fabricate ceramic pellets, which then were used as ablation targets to grow thin films of both compounds. Thin film deposition was carried out by means of the pulsed laser deposition technique. Successful deposition of Sr_2CeO_4 on silicon(111) substrates was achieved. These films emitted efficiently the characteristic white-blue emission band of this compound similar to bulk or powder.

Once we controlled all the PLD deposition parameters we proceeded to fabricate thin film electroluminescent devices (TFEL). These TFEL's were built on BaTiO_3 ceramic sheets, which serve as insulating layer and substrate to support the device. Even TFEL devices of both compounds were constructed, only that built with $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ active layer emitted light (red). These devices have threshold voltage of 150V and emit in the CIE coordinates (0.639,0.338). The maximum efficiency achieved was 16×10^{-3} lm/W at 300V where luminance is 28×10^{-3} cd/m². The calculation of the potential distribution over the TFEL layers reveals that the electric field in the phosphor layer of $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ reaches 1.11 MV/cm when the applied voltage is 400V. At this very high electric field, electrons are accelerated and "heated", acquiring in this way enough energy to impact-excite the Eu^{3+} ions. From these ions, red light is emitted, which finally comes out from the device window. Nevertheless, this electric field is not high enough to stimulate the charge transfer that is required to produce luminescence in Sr_2CeO_4 (~ 4.1 eV).

Keywords: Electroluminescence, Luminescent Oxides, Thin Films, TFEL.

Contenido

I	Introducción	1
I.1	Antecedentes del Sr_2CeO_4	4
I.1.1	$\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$	6
I.2	Objetivos	8
II	Definiciones y conceptos básicos	10
II.1	El espectro electromagnético	10
II.2	Centros de Luminiscencia	11
II.3	Fotoluminiscencia	12
II.3.1	Modelo de Coordenadas Configuracionales	14
II.3.2	Mecanismos de absorción y excitación	17
II.3.3	Mecanismos de Emisión	20
II.4	Electroluminiscencia	22
II.4.1	Electroluminiscencia por inyección	23
II.4.2	Electroluminiscencia por campo eléctrico alto en suspensión de polvos	23
II.4.3	Electroluminiscencia por campo eléctrico alto en películas delgadas Procesos físicos en la EL en películas delgadas	23 24
	Inyección de portadores de carga	25
	Aceleración de los electrones	30
	Mecanismos de Excitación	30
III	Materiales y métodos	33
III.1	Síntesis por combustión	33
III.1.1	Síntesis del Sr_2CeO_4	34
III.1.2	Síntesis del Sr_2CeO_4 impurificado con Eu	34

III.2 Técnicas utilizadas para la caracterización	35
III.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido	35
III.2.2 Difracción de rayos-X	36
III.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión	38
III.2.4 Mediciones de absorción óptica	40
III.2.5 Mediciones de fotoluminiscencia	41
III.2.6 Mediciones de electroluminiscencia	42
III.3 Crecimiento de películas delgadas sobre Si(111)	45
III.4 Fabricación de los dispositivos electroluminiscentes	45
III.4.1 La capa aislante del dispositivo electroluminiscente	46
III.4.2 Depósito del fósforo o capa activa	48
III.4.3 Depósito de los electrodos	48
III.5 Técnicas para la caracterización electro-óptica de TFEL	50
III.5.1 Distribución espectral y color	50
III.5.2 Características de luminancia contra voltaje (L-V)	54
III.5.3 Características de eficiencia contra voltaje	56
III.6 Caracterización eléctrica	57
III.6.1 Características de carga contra voltaje	59
III.6.2 Características de capacitancia contra voltaje	61
IV Resultados y discusiones	63
IV.1 Caracterización de los polvos de Sr_2CeO_4	63
IV.2 Caracterización de los polvos de $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$	67
IV.3 Caracterización de los blancos de Sr_2CeO_4	67
IV.4 Caracterización de las películas delgadas de Sr_2CeO_4 sobre Si(111) . . .	72
IV.5 Caracterización de las películas delgadas de $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ sobre BaTiO_3	78
IV.6 Caracterización electro-óptica del TFEL de $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$	80
IV.6.1 Espectro de emisión y color	80
IV.6.2 Luminancia y eficiencia	82
IV.6.3 Respuesta temporal	83
IV.6.4 Transferencia de carga	89
IV.7 Del TFEL de Sr_2CeO_4	91

V Conclusiones	92
V.1 Recomendaciones para trabajos futuros	93
Literatura Citada	95
A Datos cristalográficos del Sr_2CeO_4	102
B Crecimiento de películas por ablación láser	104
B.1 Fabricación de blancos para ablación láser	106
C Resultados del proceso de refinamiento estructural correspondiente a la película de Sr_2CeO_4 sobre Si(111).	109

Lista de Figuras

1	Espectros de FL de polvos de Sr_2CeO_4	5
2	Estructura cristalina del Sr_2CeO_4	6
3	Mecanismo de transferencia de energía en el Sr_2CeO_4 impurificado con Eu^{3+}	8
4	El espectro electromagnético.	11
5	a) Esquema de un material luminiscente intrínseco, b) Esquema de un material luminiscente extrínseco. (Imagen a color)	13
6	Vibración de estiramiento simétrico de un sistema plano y cuadrado.	14
7	Diagrama de coordenadas configuracionales de un centro luminiscente.	16
8	Funciones de onda vibracionales para el nivel más bajo ($v = 0$) y un estado alto ($v = 10$).	16
9	Diagrama de coordenadas configuracionales de una banda de absorción ancha en el que se presenta la transición óptica de absorción entre dos estados energéticos descritos por parábolas desplazadas en el eje R	18
10	Espectro de absorción del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	19
11	Diagrama CC de una transición de absorción.	21
12	Espectros de emisión y excitación del ión de Bi^{3+} en la luminiscencia del $\text{LaOCl}:\text{Bi}^{3+}$	21
13	Clasificación de la EL y algunas de sus aplicaciones más comunes.	22
14	El dispositivo de Destriau	24
15	Procesos básicos requeridos para la electroluminiscencia de películas delgadas en el sistema metal-aislante-fósforo-aislante-metal,	25
16	Inyección de electrones desde estados de la interfaz sometidos a un campo eléctrico alto.	26
17	Diagrama de bandas de energía que representa el efecto Schottky entre la superficie de un metal y el vacío	27

18	Diagrama que muestra la energía potencial de una trampa electrónica profunda sometida a un campo eléctrico alto, el electrón sale de la trampa por el efecto Poole–Frenkel.	29
19	Diagrama que muestra la energía potencial de: a) Una barrera Schottky y b) Una trampa tipo Poole–Frenkel sometidas a un campo eléctrico extremadamente alto.	29
20	Diagrama de bandas de energía del fósforo que muestra el mecanismo de excitación por impacto directo en un dispositivo TFEL	32
21	Esquema de la operación de MEB.	36
22	Esquema de una familia de planos que cumplen la ley de Bragg para la radiación incidente a un ángulo θ	38
23	Componentes básicas de un microscopio electrónico de transmisión. . .	39
24	Esquema del arreglo óptico interno del espectrofluorometro FL-4500 . .	41
25	Esquema del arreglo experimental implementado para medir la electroluminiscencia del TFEL. (Imagen a color)	43
26	Esquema del arreglo experimental implementado para medir la variación de la EL con el tiempo. (Imagen a color)	44
27	Estructura de capas del dispositivo electroluminiscente construido por medio de PLD.	47
28	Funciones de asociación de color de la CIE	51
29	El diagrama de cromaticidad de la CIE, 1931	52
30	Diagrama CIE que muestra la gama de colores contenida en el triángulo formado por los colores C_1 , C_2 y C_3	53
31	Diagrama CIE que muestra el procedimiento para calcular la pureza de un color.	54
32	Curvas L–V y η –V de un TFEL de SrS impurificado con CuCl_2	55
33	Circuito Sawyer–Tower.	58
34	Forma de onda usada para la caracterización eléctrica.	59
35	Representación idealizada de una curva Q–V.	60
36	Familia de curvas C–V de un dispositivo MISIM de ZnS.	62
37	Difractogramas de rayos-X de los polvos horneadas de 700 a 1200 °C; los picos no marcados corresponden al Sr_2CeO_4	64
38	Micrografías de MEB de las muestras de polvos de Sr_2CeO_4 horneadas a 700 °C a), 1100 °C b) y 1200 °C c).	65

39	Espectros de emisión de las muestras de polvo de Sr_2CeO_4 sintetizado por combustión y tratadas térmicamente de 700 a 1200 °C.	66
40	Espectros de excitación en FL del $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ para las concentraciones $x = 0.00$ ($\lambda_{em}=480$ nm), $x = 0.03$ ($\lambda_{em}=610$ nm) y $x = 0.10$ ($\lambda_{em}=610$ nm).	68
41	Espectros de emisión en FL del $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ para las concentraciones $x = 0.00$, $x = 0.03$ y $x = 0.10$ ($\lambda_{ex}=300$ nm).	69
42	Densidad relativa de los cerámicos en función de la presión de conformación aplicada.	70
43	Imágenes de fractura tomadas con MEB de cerámicas de Sr_2CeO_4 prensadas a a) 1 ton/cm ² , b) 4 ton/cm ² , c) 6 ton/cm ² y d) 8 ton/cm ²	70
44	Difractograma de rayos-X del blanco para ablación láser que fue prensado a 8 ton/cm ²	71
45	Espectros de absorción de las cerámicas de $\text{Sr}_{1.97}\text{Eu}_{0.03}\text{CeO}_4$ y de Sr_2CeO_4	71
46	Derivadas de los espectros absorción con respecto a la energía de los fotones incidentes, los valores máximos corresponden a la brecha energética de cada muestra.	72
47	Micrografías de MEB de la película delgada de $\text{Sr}_2\text{CeO}_4/\text{Si}(111)$, a) Sección transversal, la franja clara es la película delgada, b) Morfología de la superficie.	73
48	Micrografías de MET de la película delgada de Sr_2CeO_4	74
49	Patrón de difracción de electrones de la película delgada el cual se indexo de acuerdo con la estructura ortorrómbica del Sr_2CeO_4	75
50	Difractogramas de rayos-X obtenidos de: a) medido de la película delgada de $\text{Sr}_2\text{CeO}_4/\text{Si}(111)$, b) simulado en <i>Powdercell v2.31</i> para una orientación preferencial en la dirección (130) y c) la diferencia entre ambos.	76
51	Espectros de FL del blanco de ablación y de la película delgada de Sr_2CeO_4	77
52	Imágenes de MEB que muestran: a) La superficie del cerámico de BaTiO_3 sobre la cual se hizo el depósito y b) La superficie de la película de $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4/\text{BaTiO}_3$	78
53	Imagen de MEB de la cual se estimó el espesor de la película delgada de $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4/\text{BaTiO}_3$	79
54	Difractograma de rayos-X de la película delgada de $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4$ depositada sobre BaTiO_3	79
55	Espectros de emisión por EL y PL del $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4$ en película sobre BaTiO_3	81
56	Localización de las emisiones por FL y EL del $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4:\text{Eu}$	82

57	Gráfica de eficiencia contra voltaje del TFEL construido con capa activa de $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4$	83
58	Respuesta temporal de la emisión del TFEL cuando el dispositivo se alimenta con una señal trapezoidal con $100\ \mu\text{s}$ de tiempo de subida: a) bipolar, b) solo pulsos positivos y c) solo pulsos negativos.	85
59	a) Estructura de capas, b) Circuito equivalente simplificado del TFEL, c) Forma de onda aplicada y d) Secuencia que muestra el movimiento de la carga en cada etapa de la forma de onda aplicada.	88
60	Curvas de carga contra voltaje del dispositivo TFEL con capa activa de $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4$	90
61	Curvas de capacitancia contra voltaje del dispositivo TFEL con capa activa de $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4$	90
62	La técnica de crecimiento de películas delgadas PLD, a) Esquema del arreglo usado para el depósito de películas por PLD, b) Interacciones que suceden durante el depósito.	105
63	Perfil de temperatura usado para sinterizar los blancos de Sr_2CeO_4 . . .	108

Lista de Tablas

I	Parámetros de depósito de las películas de Sr_2CeO_4 y $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ depositadas sobre Si.	46
II	Parámetros de depósito de las películas de Sr_2CeO_4 y $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ depositadas sobre BaTiO_3	48
III	Parámetros de depósito del electrodo transparente de ITO.	49
IV	Anchos de la Brecha de energía del Sr_2CeO_4 puro e impurificado con Eu.	69
V	Datos cristalográficos del Sr_2CeO_4	102
VI	Posiciones atómicas en la celda unitaria de Sr_2CeO_4	102
VII	Algunas de las longitudes de enlace de la celda unitaria de Sr_2CeO_4 en Å.	103

Capítulo I

Introducción

La luminiscencia es la conversión de alguna forma de energía en luz visible que sucede en un material, el cual debido a dicha propiedad se denomina material luminiscente (ML). Existen distintos tipos de luminiscencia, que se denominan dependiendo de la forma de energía que dicho material transforma en luz, por ejemplo, la termoluminiscencia es la emisión de luz estimulada por el calor, la bioluminiscencia es la producción de luz por los procesos bioquímicos en seres vivos, la cátodoluminiscencia es la emisión de luz inducida por el bombardeo con electrones. En general, el prefijo que antecede a la palabra luminiscencia nos da una idea de cuál forma de energía está siendo transformada en luz. Los tipos de luminiscencia en los que se basa y que se cubrirán en este trabajo son la fotoluminiscencia (FL), que es la emisión de luz inducida por absorción de fotones y la electroluminiscencia (EL), que es el fenómeno de emisión de luz inducido por la aplicación de un campo eléctrico a un material.

Desde tiempos remotos, los Griegos conocían los materiales luminiscentes quienes los nombraron fósforos. Esta palabra, que aún se utiliza, significa “*material que porta luz*” y en el resto del texto se usará con el significado indistinto de material luminiscente y no debe ser confundida con el elemento químico homónimo (P). Dada su facilidad para producir luz, la aplicación más común para los materiales luminiscentes es la iluminación. Por esta razón, en los párrafos siguientes se hará una breve reseña de las técnicas usadas a lo largo de la historia de la humanidad para iluminar artificialmente,

describiendo como los ML se han incorporado exitosamente a esta aplicación. Cuando usamos el término “*luz artificial*” nos referimos a toda aquella luz que no proviene del sol u otros objetos celestes. Los humanos primitivos producían luz artificial quemando grasa de animales o madera colocada en conchas o rocas huecas. Tiempo después, las primeras civilizaciones, como los Griegos y Romanos desarrollaron lámparas que usaban aceite vegetal. Con el inicio de la extracción del petróleo en el siglo XIX se diseñaron lámparas para usar el nuevo combustible y algunas ciudades se iluminaron con éstas; sin embargo, el principio básico hasta ese momento era el mismo: la combustión.

No fue sino hasta que se desarrolló la tecnología apropiada para generar y distribuir la energía eléctrica a finales del siglo XIX y la invención del bulbo incandescente por Thomas A. Edison, cuando el principio básico para iluminar cambió de lámparas de combustión a bulbos incandescentes. Una lámpara incandescente basa su operación en el hecho de que los objetos calientes emiten radiación, de modo que al circular una corriente eléctrica a través de un filamento, se calienta por efecto Joule y si el filamento alcanza temperaturas suficientemente altas ($> 700^{\circ}\text{C}$) entonces emitirá luz visible. Una desventaja de las lámparas incandescentes es que ofrecen una eficiencia de conversión de energía eléctrica a luminosa muy baja, del orden del 10% , por lo cual se hicieron esfuerzos por desarrollar nuevas lámparas eléctricas que mejoraran este aspecto.

En 1938, la compañía *General Electric* introdujo las lámparas fluorescentes, que tienen un principio de operación distinto a la incandescencia y está basado en la excitación de gases de metales por medio de un campo eléctrico. Usando gases de metales como el sodio y el mercurio, se han construido varios tipos de lámparas fluorescentes. Las lámparas de vapor de mercurio a baja presión son el tipo más común; en ellas, el mercurio gaseoso emite luz ultravioleta (UV, $\lambda = 254nm$), que al ser absorbida por un material fotoluminiscente se emite como luz visible. Dependiendo de la composición del material se pueden obtener distintos colores y una mezcla adecuada de fósforos con los distintos colores produce luz blanca, tal como la de las lámparas fluorescentes que se usan en la mayoría de las oficinas y comercios. Aunque la tecnología de las lámparas

fluorescentes superó por mucho la eficiencia energética de las lámparas incandescentes, las últimas aún se usan pues son más baratas en una relación de costo de 10:1.

En las últimas décadas, el acelerado desarrollo de la ciencia del estado sólido condujo a la invención de nuevas fuentes de luz conocidas como lámparas de estado sólido, cuyo principio de operación es la electroluminiscencia. En esta área se encuentran los diodos emisores de luz (LED, por sus siglas en inglés) y los dispositivos electroluminiscentes en películas delgadas (TFEL, por sus siglas en inglés). En la actualidad, las lámparas construidas con LED compiten con las lámparas incandescentes y fluorescentes, gracias a las altas intensidades luminosas que se han obtenido en la última década [Nakamura *et al.* 1994; Stockman 2004]. Por otro lado, los TFEL se encuentran en etapas de desarrollo más básico pero ofrecen potenciales características que no se encuentran en ningún otro tipo de dispositivo, tales como: área de emisión muy amplia; se pueden construir dispositivos muy delgados y, en principio, puede lograrse eficiencia energética muy alta [Schubert y Kim 2005; Jüstel *et al.* 1998].

La recién iniciada era de las comunicaciones generó una nueva área de aplicación para los dispositivos electroluminiscentes dedicada al despliegue de información. A los aparatos opto-electrónicos que sirven para desplegar información en forma de imágenes se les llaman pantallas. Las pantallas modernas están formadas por una matriz de puntos luminosos; donde cada punto de dicha matriz se conoce como pixel. En la expresión más básica de una pantalla, una combinación de pixeles encendidos y apagados forma un carácter o una imagen y de esta manera el espectador recibe información. La historia de las pantallas inicia en 1897, cuando el físico alemán Karl Ferdinand Braun inventó el tubo de rayos catódicos (TRC). Este aparato es el antecesor de los TRC que ahora se usan en televisores y monitores de computadora. Sin embargo, la tecnología TRC tiene limitantes que la han llevado a ser prácticamente obsoleta en la actualidad; entre ellas está su limitada resolución y la más crítica está relacionada con su tamaño. Por esta razón, la tecnología para fabricar pantallas sigue en evolución y se están desarrollando otras formas de producir imágenes usando pixeles formados por distintos dispositivos emisores de luz. Una de las opciones son los TFEL. Las ventajas que ofrecen los TFEL

para su aplicación en pantallas son las siguientes: pueden fabricarse TFEL de cualquier color, son relativamente eficientes energéticamente, se pueden fabricar pantallas muy delgadas y tienen un intervalo de áreas de pixel muy grande, de $10\mu\text{m}^2$ hasta cm^2 . Dado este intervalo de tamaños, los TFEL se pueden usar tanto en pantallas pequeñas de alta resolución como en pantallas gigantes [Jüstel *et al.* 1998].

El primer prototipo exitoso de un TFEL fue fabricado por Inoguchi *et al.* [1974], quienes construyeron el primer dispositivo de alta intensidad que fue suficientemente confiable para que, en 1978, se pusiera en el mercado un monitor plano monocromático basado en sus dispositivos. Desafortunadamente, estos dispositivos presentaron dificultades para su manufactura y problemas de durabilidad debido a la inestabilidad química inherente a los sulfuros.

En la actualidad, se está realizando investigación y desarrollo de dispositivos que utilicen materiales alternativos a los sulfuros, como son los materiales orgánicos, los óxidos y los nitruros. De los mencionados, centramos nuestro interés en los óxidos luminiscentes como objeto de este estudio. Una de las razones es que térmica y químicamente son más estables que los sulfuros y los materiales orgánicos, pero son relativamente más simples de sintetizar que los nitruros. Otra razón radica en que, en la estructura TFEL el resto de las capas son óxidos, de tal modo que al usar un óxido como capa emisora estamos creando una heteroestructura muy estable formada solo por óxidos.

I.1 Antecedentes del Sr_2CeO_4

El Sr_2CeO_4 es un óxido luminiscente que fue descubierto por Danielson y sus colaboradores, en 1998, mediante técnicas de química combinatoria [Danielson *et al.* 1998a]. Desde entonces, este material se ha estudiado por las potenciales aplicaciones que tiene al emitir eficientemente una banda ancha en el visible, que le da un aspecto blanco-azul al excitarlo con luz (FL) o electrones (cátodoluminiscencia, CL) [Jiang *et al.* 1999; Lee *et al.* 2000]. En un principio, la explicación dada a la FL en este material generó cierta

controversia pues es el único material que presenta emisión por transferencia de carga (TC) desde un ion de Ce^{4+} [Park *et al.* 2000]. En la Figura 1 se muestran los espectros de excitación y emisión del Sr_2CeO_4 [Masui *et al.* 2003]. Otro aspecto atractivo de este material es que su banda de excitación es ancha y centrada en el UV cercano, lo que lo hace óptimo para ser excitado con LED ultravioleta [Hirata *et al.* 2005]. Earl Daniel-

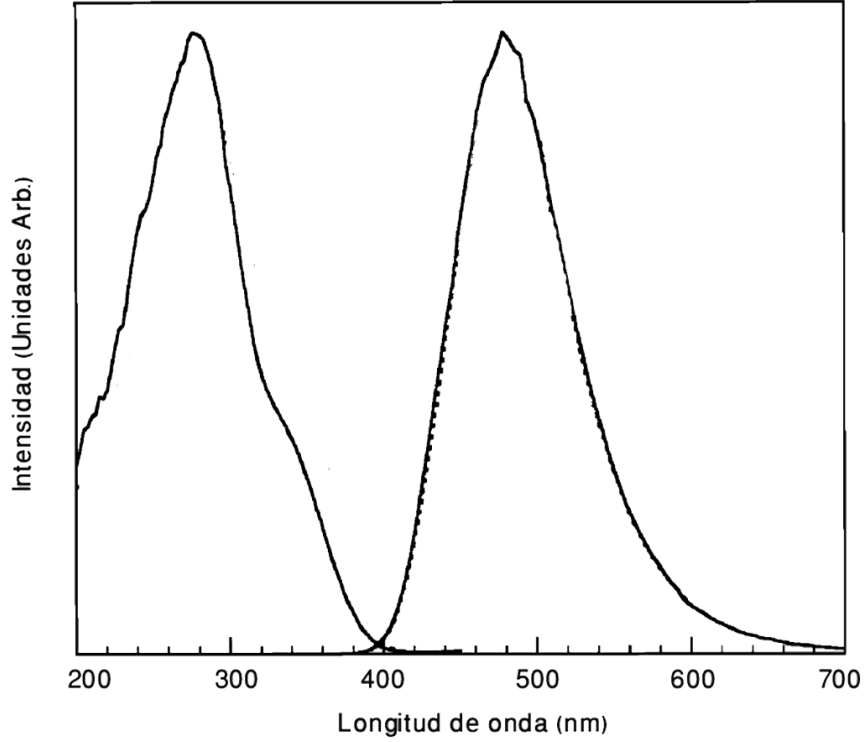


FIGURA 1: Espectros de FL de polvos de Sr_2CeO_4 . Espectro de excitación (de 200 a 400 nm), espectro de emisión (de 400 a 700 nm). Imagen tomada de Masui *et al.* 2003.

son y sus colaboradores también determinaron la estructura cristalina del Sr_2CeO_4 , la cual es ortorrómbica [Danielson *et al.* 1998b] como se muestra en la Figura 2. Las propiedades cristalográficas de dicha estructura se presentan en el apéndice A.

La luminiscencia en el Sr_2CeO_4 se debe a la TC entre un ion metálico, Ce^{4+} , y los ligandos de oxígeno, O^{2-} , que lo rodean. Este proceso sucede en las cadenas de octaedros de CeO_6 presentes en la estructura del Sr_2CeO_4 , que están ligadas entre si por iones de Sr^{2+} . Un esquema de la celda unitaria del Sr_2CeO_4 se muestra en la Figura

2, en la cual se pueden observar las cadenas de CeO_6 que producen la luminiscencia en este compuesto. El fenómeno de luminiscencia por TC explica satisfactoriamente las bandas anchas de emisión y excitación, así como la magnitud del corrimiento de Stokes que se observa en los espectros de FL de este material [van Pieterse *et al.* 2000].

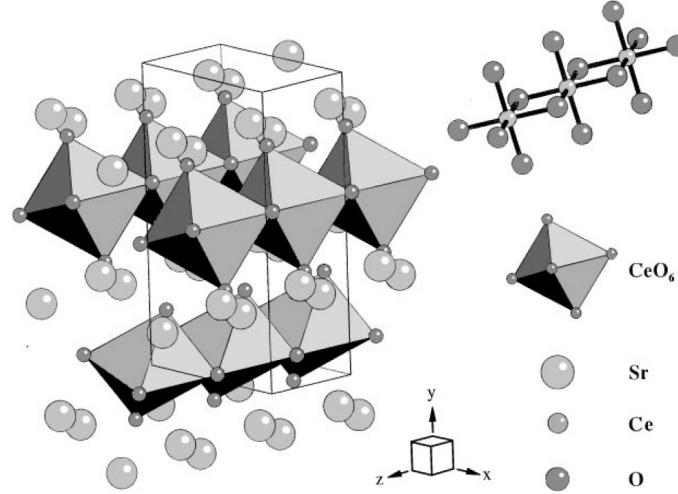


FIGURA 2: Estructura cristalina del Sr_2CeO_4 .

I.1.1 $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$

En la red cristalina del Sr_2CeO_4 el europio entra en forma de iones con estado de oxidación 3+, Eu^{3+} [Sankar y Subba Rao 2000]. Lo anterior produce cambios en el espectro de emisión del compuesto; específicamente, la banda de emisión ancha del material puro, centrada en 475 nm, se convierte en líneas de emisión angostas en la región del rojo. Este cambio se debe a que la naturaleza de la luminiscencia cambia. En el Sr_2CeO_4 puro, la FL se debe a una transferencia de carga y en el $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ es producida por transiciones electrónicas dentro de los iones de Eu^{3+} , principalmente por la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ que produce la línea de emisión más intensa ubicada en $\lambda=610$ nm.

En el trabajo de Nag y Narayanan [2003] se estudió el proceso de sustitución de

átomos al impurificar el Sr_2CeO_4 con iones de Eu^{3+} . Dicho estudio se realizó por medio del cálculo de los radios del Eu de acuerdo con la coordinación del sitio cristalográfico que hipotéticamente puede ocupar en la red de Sr_2CeO_4 . Se determinó que los iones de Eu^{3+} tienen mayor preferencia por los sitios con coordinación 7 del Sr^{2+} que por los sitios con coordinación 6 del Ce^{4+} . Lo anterior confirma que los octaedros de CeO_6 no se modifican por la adición de iones de Eu. Por lo tanto, se puede decir que la absorción de energía en el $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ sucede en los octaedros de CeO_6 , de la misma manera que ocurre en el Sr_2CeO_4 puro. Sin embargo, en el $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ la energía es transferida a los iones de Eu^{3+} desde donde ocurre la emisión de luz.

En la Figura 3 se ilustra el proceso de transferencia de energía del Sr_2CeO_4 a los iones de Eu^{3+} por medio de un diagrama de niveles de energía. Del lado izquierdo se muestran el estado base (GS) y los niveles de energía de los estados de transferencia de carga del metal al ligando (MLCT, t_{1g} -CTS y t_{1u} -CTS) del Sr_2CeO_4 . Del lado derecho están el estado base, el nivel de energía del estado de transferencia de carga (CTS) del Eu^{3+} al O^{2-} y también los niveles de energía de las transiciones electrónicas propias del ion Eu^{3+} . La manera como se calcula la posición de los CTS se presenta en los trabajos de van Pieterse *et al.* [2000] y de Nag y Narayanan [2003], en tanto que las transiciones electrónicas del Eu^{3+} y otras tierras raras se encuentran en el de Dieke [1972]. De cualquier manera más adelante, en la sección II.3.2, se presentan conceptos básicos de absorción y emisión de energía.

En cuanto a la fabricación de películas delgadas de Sr_2CeO_4 , existe solo un reporte previo y fue hecho por Tang *et al.* [2002], quienes depositaron este material sobre sustratos de zirconio y titanato de estroncio. La calidad de sus depósitos no era óptima pues la emisión por FL que reportaron presentaba una mezcla de la contribución blanca-azul del Sr_2CeO_4 y una emisión violeta del CeO_2 .

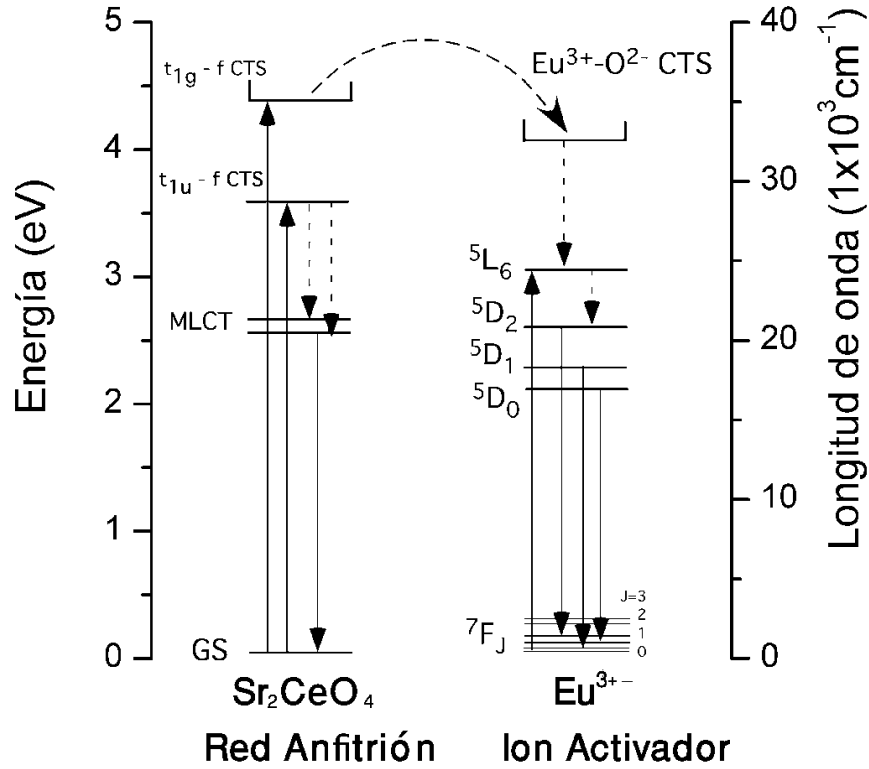


FIGURA 3: Mecanismo de transferencia de energía en el Sr_2CeO_4 impurificado con Eu^{3+} . Las transiciones ilustradas con líneas sólidas son radiativas y las de líneas a rayas son no radiativas. Figura tomada de Nag y Kutty 2003. Nota: por consistencia se agregó el eje de energía en eV ya que en la referencia se usan cm^{-1} que no son una unidad de energía.

I.2 Objetivos

El objetivo general de este trabajo es estudiar el fenómeno de electroluminiscencia en el ceriato de estroncio puro (Sr_2CeO_4) e impurificado ($\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$). Así como desarrollar la metodología para fabricar dispositivos electroluminiscentes en películas delgadas usando dichos materiales como capa activa. Para este propósito se establecen los siguientes objetivos específicos.

- Aplicar el método de síntesis por combustión para obtener polvos de Sr_2CeO_4 y $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$.
- Caracterizar estructuralmente los materiales producidos en forma de polvo em-

pleando las técnicas de Microscopía electrónica de barrido, Difracción de Rayos-X y la Microscopía electrónica de transmisión.

- Medir la emisión por fotoluminiscencia de dichos polvos.
- Producir blancos cerámicos para la fabricación de películas delgadas de ambos materiales.
- Crecer películas delgadas de estos materiales usando la técnica de depósito por ablación de láser pulsado sobre sustratos como el Silicio (111).
- Fabricar dispositivos electroluminiscentes en películas delgadas (TFEL) con los parámetros optimizados para el depósito por PLD de estos materiales.
- Caracterizar eléctrica y ópticamente los dispositivos TFEL.

De acuerdo con los objetivos a cubrir en esta tesis, en el capítulo II se hace una exposición de los conceptos básicos y generalidades relativas a la foto y electroluminiscencia de materiales. En el capítulo III se da una descripción de los materiales usados y de los métodos experimentales, incluyendo una breve explicación de las técnicas de caracterización de materiales. En el capítulo IV se discuten los resultados obtenidos en cada etapa del proceso de fabricación de estos dispositivos, iniciando con la síntesis del polvo y culminando con la caracterización electro-óptica del dispositivo electroluminiscente. Finalmente en el capítulo V se presentan las conclusiones obtenidas en esta investigación y sugerencias para trabajos futuros.

Capítulo II

Definiciones y conceptos básicos

II.1 El espectro electromagnético

La propiedad fundamental de un material luminiscente es emitir luz. La cual puede ser visualizada como radiación electromagnética. Por tal motivo, en esta sección revisaremos como se clasifica esta radiación y donde se ubica dentro del espectro de radiación electromagnética. Por otro lado, la luz visible también se puede visualizar como un flujo de partículas llamadas fotones; la energía de un fotón se determina por medio de la ecuación

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

en la cual E es la energía del fotón en eV, h es la constante de Planck (4.14×10^{-15} eVs), ν es la frecuencia en s^{-1} , c es la velocidad de la luz en el vacío (2.997925×10^{17} nm/s) y λ es la longitud de onda en nm.

La luz visible corresponde a la porción del espectro electromagnético que el ojo humano puede detectar; su sensibilidad se extiende desde el color rojo hasta el violeta (400 nm) y es más sensible al verde-amarillo (550 nm). Usando la ecuación 1 encontramos que los fotones del espectro visible tienen energías entre 1.77 y 3.10 eV, estas energías corresponden al rojo y al violeta respectivamente. Las regiones aledañas al espectro visible son el espectro infrarrojo (IR) cercano, que se ubica en longitudes de onda de 700 a 10000 nm ($0.11 \text{ eV} < E < 1.77 \text{ eV}$), y el espectro ultravioleta cercano,

localizado entre 190 y 400 nm ($6.54 \text{ eV} > E > 3.10 \text{ eV}$). En la Figura 4 se muestra espectro electromagnético completo con el resto de las regiones en que se ha dividido.

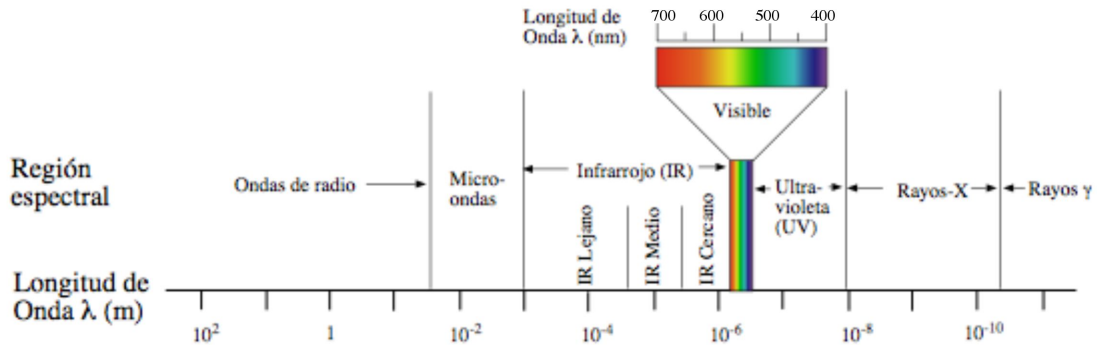


FIGURA 4: El espectro electromagnético. El rango visible se muestra en color y se extiende desde 400 a 700 nm.

II.2 Centros de Luminiscencia

Un concepto importante en el estudio de fenómenos de luminiscencias es el de centro luminiscente, que puede ser cualquier átomo, molécula o estado energético que esta presente en un ML y que es responsable de la emisión de luz. Se puede hacer una clasificación de los centros luminiscentes de acuerdo con su naturaleza localizada o no localizada. Los centros luminiscentes no localizados se encuentran en materiales semiconductores cristalinos, en los cuales existen estados no localizados conocidos como bandas de energía electrónica. En estas bandas de energía, los estados con energía más baja forman la *banda de valencia* (BV), la cual se formada con los electrones de orbitales más cercanos a los núcleos atómicos. Por otro lado, los niveles con energía mayor forman la *banda de conducción*, (BC), la cual no está ocupada por electrones. Cuando un electron alcanza la BC es libre de moverse en el sólido; facilitando así la conducción eléctrica en este. En los cristales de materiales semiconductores y aislantes no existen estados disponibles entre la BV y la BC; a la región que separa dichas bandas se le conoce como *banda prohibida o brecha energética* (E_g). La brecha energética es igual a la energía que hay que suministrar a un electrón de la banda de valencia para

que alcance la banda de conducción.

La luminiscencia desde centros no localizados ocurre en materiales semiconductores cuando un electrón en la BC regresa a la BV liberando una cantidad de energía igual a E_g . Existen dos maneras en que esto puede ocurrir: la primera es mediante la emisión de fotones, que se conoce como relajación *radiativa* y la segunda es por medio de la generación de calor o fonones, que se conoce como relajación *no radiativa*. La probabilidad de que uno u otro mecanismo de relajación ocurra depende de varios factores como la estructura cristalina del material y la configuración electrónica de los elementos que lo forman. Una revisión amplia de los conceptos básicos de la teoría de bandas de energía electrónica se puede encontrar en la obra de Kittel [1995].

Por otro lado, en los centros luminiscentes localizados la emisión de luz ocurre por transiciones electrónicas en átomos o moléculas. Los tipos más comunes son los siguientes [Vij 2001]:

- $3d^{10} \rightleftharpoons 3d^9 4s$; que suceden en iones de Ag^+ , Au^+ y Cu^+ .
- $3d^n \rightleftharpoons 3d^n, 4d^n \rightleftharpoons 4d^n$; que suceden en elementos del primer y segundo renglón de los metales de transición.
- $4f^n \rightleftharpoons 4f^n$ y $5f^n \rightleftharpoons 5f^n$; que suceden en tierras raras e iones de actínidos.
- $4f^n \rightleftharpoons 4f^{n-1} 5d$; que suceden en iones como el Ce^{4+} , Sm^{2+} , Tm^{2+} y el Eu^{2+} .
- Transiciones de transferencia de carga; estas son transiciones intramoleculares que suceden en complejos como el VO_4^{3-} , WO_4^{2-} y MoO_4^{2-} .

En la lista anterior la flecha hacia la izquierda representa absorción óptica y la flecha hacia la derecha representa emisión de luz.

II.3 Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia (FL) es el fenómeno que se observa cuando algunos materiales emiten luz visible al absorber luz con longitud de onda distinta a la absorbida. La

mayor parte de los materiales fotoluminiscentes absorben fotones con energías altas como los del UV y emiten luz o fotones en el visible. También existen materiales que absorben fotones del IR y emiten luz o fotones en el visible [Nassau 1983; Rakov *et al.* 2000]. En particular nos concentraremos en el primer tipo de fotoluminiscencia. Los materiales FL que contienen centros luminiscentes localizados pueden clasificarse en intrínsecos y extrínsecos; de acuerdo con el origen de dichos centros de emisión. En los materiales intrínsecos los centros luminiscentes son parte de la red cristalina del material. En cambio en los materiales extrínsecos los centros luminiscentes son impurezas agregadas durante la síntesis o en alguna parte del proceso de fabricación del material. Las impurezas que usualmente se agregan son iones de tierras raras (Eu, Ce, Tb, Sm, etc.) o iones de metales de transición (Mn, Cu, etc.), los cuales se conocen como iones activadores. Al resto de los átomos del material se les llama la red anfitrión. La Figura 5 presenta un diagrama esquemático con los dos tipos de ML con centros localizados.

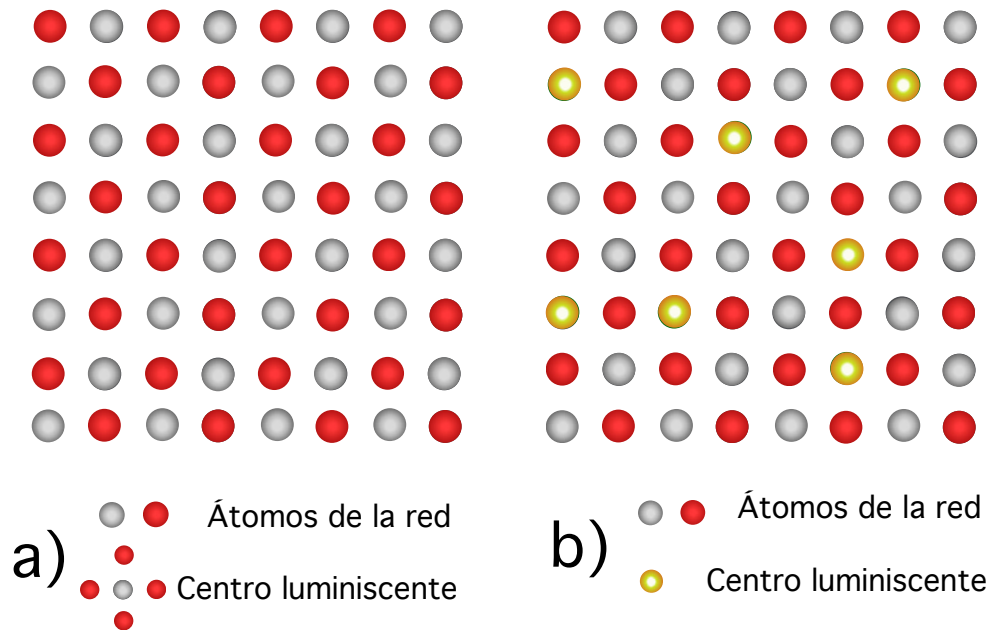


FIGURA 5: a) Esquema de un material luminiscente intrínseco, b) Esquema de un material luminiscente extrínseco. (Imagen a color)

La fotoluminiscencia en un material inicia con la absorción de radiación, luego, dentro del material sucede una transferencia de energía al centro luminiscente, después sucede la emisión desde éste y, finalmente, la radiación sale del material. La eficiencia de conversión de energía de un material fotoluminiscente depende del tipo de material luminiscente y está limitada por la eficiencia de cada proceso. En los párrafos siguientes se abundará sobre los mecanismos involucrados en cada parte del proceso. Para lo cual revisaremos primero una de las herramientas desarrolladas por la mecánica cuántica para explicar estos fenómenos.

II.3.1 Modelo de Coordenadas Configuracionales

Estos diagramas muestran las curvas de energía potencial de un centro de absorción como función de una coordenada configuracional. Las coordenadas configuracionales describen los modos de vibración de un centro luminiscente. En la presente explicación solo consideraremos un modo de vibración, en el cual un ion metálico se encuentra fijo en el centro y los ligandos alrededor de éste se alejan y acercan en fase; como se muestra en la Figura 6. Tomando en cuenta lo anterior, el diagrama de coordenadas configuracionales es simplemente una gráfica de la energía, E , en función de la distancia, R , del ion metálico al ligando.

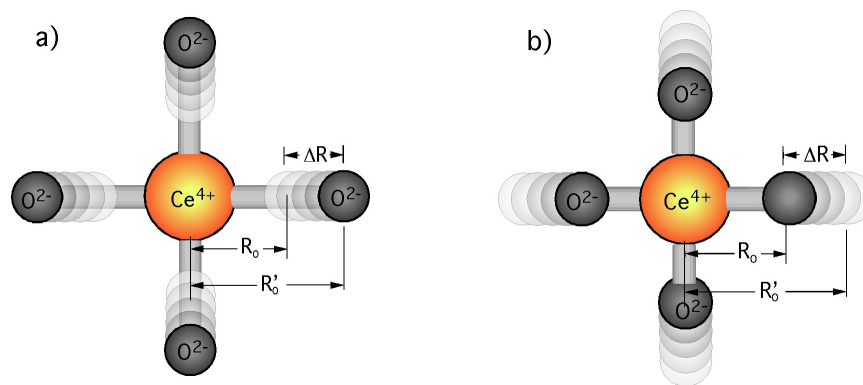


FIGURA 6: Vibración de estiramiento simétrico de un sistema plano y cuadrado. En la Figura a) los ligandos se alejan y en la Figura b) los ligandos se acercan al ion metálico con un movimiento en fase .

La Figura 7 muestra un diagrama de coordenadas configuracionales (CC) en el

que se grafica E en función de R . La curva del estado de menor energía, el estado base, tiene forma parabólica con el mínimo en R_0 . Lo cual se debe a que se asume que la vibración es armónica, es decir, que la fuerza de restauración F es proporcional al desplazamiento:

$$F = -\frac{k(R - R_0)^2}{2} \quad (2)$$

El mínimo de la parábola corresponde a la distancia de equilibrio en el estado base, R_0 . La solución cuántica a este problema, conocido como el oscilador armónico, da los niveles de energía del oscilador $E_v = (v + 1/2)h\nu$, donde $v = 1, 2, 3...$ y ν es la frecuencia del oscilador. En la Figura 7 se muestran algunos de estos niveles. Al resolver el problema del oscilador armónico, también se obtienen las funciones de onda de los modos de vibración y, para nuestro propósito particular la información más importante es que en el nivel de vibración más bajo ($v = 0$), existe una mayor probabilidad de encontrar el sistema en R_0 . En cambio, cuando v tiene valores altos, la probabilidad es mayor en el perímetro de la parábola, como lo muestra la Figura 8.

Todas las consideraciones que se hicieron para el estado base, se aplican igualmente para el estado excitado, dicho estado también es una parábola, pero puede tener diferente distancia de equilibrio R_0 y constante k . Estas diferencias se deben a que en estados excitados, el enlace químico es distinto, a menudo más débil que el del estado base. Como se aprecia en la Figura 7, en la que las parábolas están desplazadas por un valor ΔR .

Antes de analizar la absorción óptica, debemos recordar que en el diagrama de CC se ha modelado el sistema considerando la interacción del ion metálico con los átomos que vibran en su entorno al absorber luz. Debemos mantener en mente que, aunque las transiciones entre los dos estados son electrónicas, este modelo también permite considerar el efecto de la interacción entre los electrones y la vibración del centro de absorción. De hecho, la diferencia $\Delta R = R_0 - R'_0$ es una medida cuantitativa de esta interacción.

Cuando ocurre una absorción óptica, un electrón del centro luminiscente es pro-

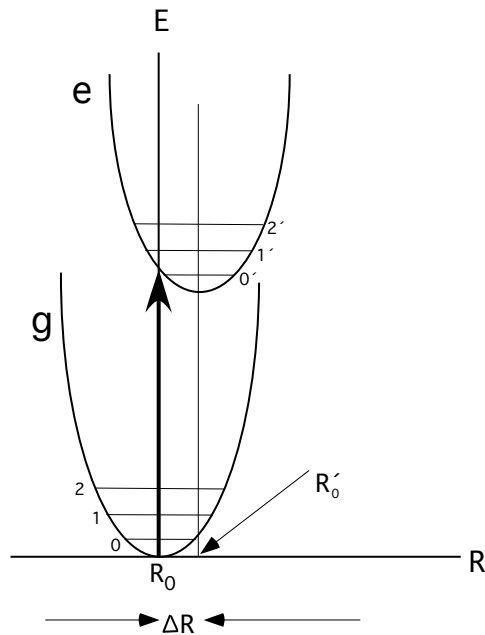


FIGURA 7: Diagrama de coordenadas configuracionales, en el cual el estado base, g , está a la distancia de equilibrio, R_0 , en el que se muestran los estados vibracionales $v = 0, 1, 2$. El estado excitado, e , está a la distancia de equilibrio, R'_0 y tiene los estados vibracionales $v' = 0', 1', 2'$. El desplazamiento de las parábolas es $\Delta R_0 = R'_0 - R_0$

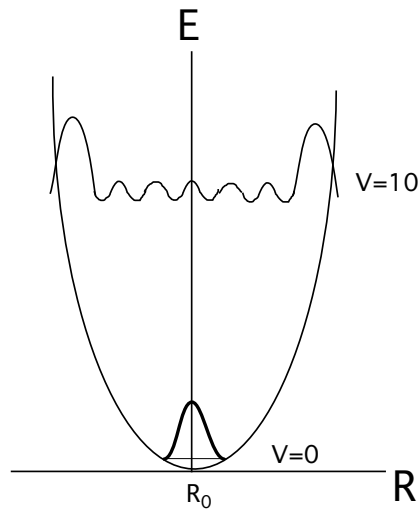


FIGURA 8: Funciones de onda vibracionales para el nivel más bajo ($v = 0$) y un estado alto ($v = 10$).

movido de su estado base a un estado excitado. En un diagrama de CC, la absorción óptica se representa como una transición vertical. En cambio, los desplazamientos horizontales en el diagrama de CC representan movimientos de los núcleos. Sin embargo, dado que los electrones se mueven más rápidamente que los núcleos, se considera que las transiciones de absorción, que son electrónicas, ocurren en un entorno estático.

Una transición por absorción óptica inicia en el estado de menor energía vibracional ($v = 0$) del estado base, por lo tanto, la transición más probable ocurrirá en R_0 donde la función de onda vibracional tiene su máximo. El final de la transición ocurre en un extremo de la parábola del estado excitado, puesto que ahí tienen su máximo las funciones de onda de los estados vibracionales altos ($v' \gg 0$) del estado excitado. Ésta es la forma de transición más probable y corresponde al máximo de la banda de absorción. También, existe la probabilidad, aunque menor, de que la transición inicie en valores R distintos de R_0 , lo cual nos da la forma de la banda de absorción que se aprecia en la Figura 9.

Si $\Delta R = 0$, las parábolas se ubican una sobre la otra y el ancho de banda de la transición óptica tiende a cero, de este modo, la banda de absorción se aproxima a una delta de Dirac (δ). En cambio, cuando $\Delta R \neq 0$, las parábolas están desplazadas en R y el ancho de banda de la transición es grande. Así para valores de ΔR grandes, la banda de absorción es ancha. Como se había comentado anteriormente, ΔR expresa el acoplamiento entre los electrones y las vibraciones de los átomos en el centro de absorción, por lo tanto se puede llamar a la situación $\Delta R = 0$ esquema de acoplamiento débil, a $\Delta R > 0$ esquema de acoplamiento intermedio y a $\Delta R \gg 0$ esquema de acoplamiento fuerte; es decir, ΔR guarda cierta proporción con la fuerza de estas interacciones.

II.3.2 Mecanismos de absorción y excitación

Se puede interpretar un espectro de absorción como la cantidad de luz que retiene la muestra en función de la longitud de onda (λ) de la radiación incidente. Para ilustrar este fenómeno consideraremos el espectro de absorción del material luminiscente

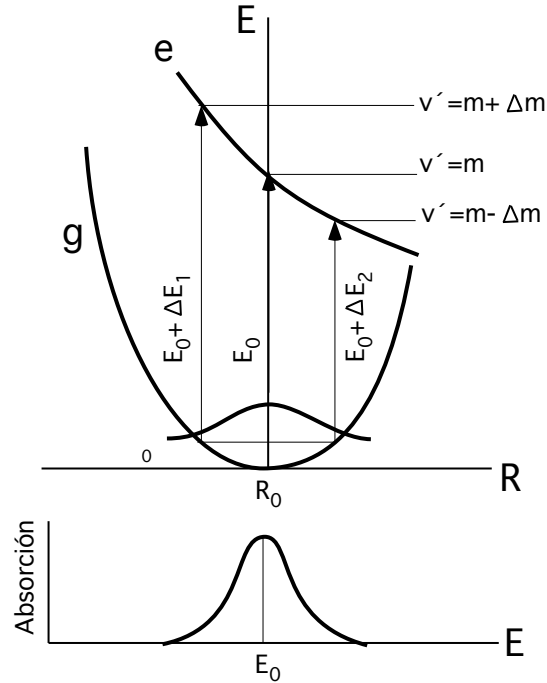


FIGURA 9: Diagrama de coordenadas configuracionales de una banda de absorción ancha en el que se presenta la transición óptica de absorción entre dos estados energéticos descritos por parábolas desplazadas en el eje R .

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, que se muestra en la Figura 10 como un caso general.

De la fórmula química $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ podemos ver que la red anfitrión es óxido de itrio y los activadores son iones trivalentes de europio, Eu^{3+} . Ahora bien, si observamos el espectro de absorción haciendo un barrido en energía de menor a mayor, es decir de longitud de onda mayor a menor, encontramos las siguientes características:

1. Varias líneas de absorción débiles y muy angostas.
2. Una banda de absorción intensa y bastante ancha centrada en 250 nm.
3. Una banda aún más intensa por debajo de los 200 nm.

La última de las bandas mencionadas corresponde al espectro de absorción del Y_2O_3 puro y las dos primeras son producidas por las impurezas de Eu^{3+} . Es importante comentar que el espectro de absorción solo proporciona la cantidad de energía que es

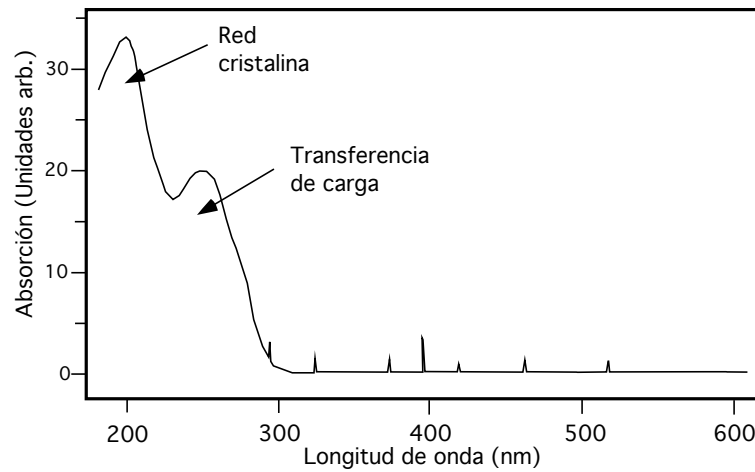


FIGURA 10: Espectro de absorción del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. El valor del eje vertical es intensidad de la absorción en unidades arbitrarias. Las bandas angostas se deben a transiciones del ion de Eu, la banda centrada en 250 nm se debe a transferencia de carga entre el Eu^{3+} y el O^{2-} y la banda < 200 nm es proporcional a la energía absorbida por la red de Y_2O_3

absorbida por un material y no la cantidad que se transforma en luz; para este propósito se mide el llamado espectro de excitación, que es el gráfico que relaciona la cantidad de luz generada por un material en función de la longitud de onda de excitación. Una explicación de las técnicas para obtener ambos espectros se hace más adelante, en las secciones III.2.4 y III.2.5. Puede existir emisión por fotoluminiscencia bajo dos circunstancias:

- La primera, porque los iones de Eu^{3+} son excitados directamente como en las líneas angostas y en la banda alrededor de 250 nm.
- La segunda, porque la red anfitrión (Y_2O_3) absorbe energía que posteriormente transmite a los iones de Eu^{3+} (activador).

De estos dos mecanismos podemos concluir que la energía para producir luz puede ser absorbida directamente en el ion activador y también en la red anfitrión, la cual, puede transferirla posteriormente al activador.

II.3.3 Mecanismos de Emisión

En la sección anterior se presentaron las maneras en las que un centro de absorción puede absorber la energía de excitación, ahora se mostrarán los procesos mediante los cuales se puede deshacer de ella para volver al estado base, considerando solo la forma en la que el retorno al estado base se logra emitiendo radiación desde el mismo centro en el que fue absorbida.

Emisión desde un centro luminiscente. En la Figura 11 se muestra un diagrama de CC en el que hay un desplazamiento entre las parábolas de los estados base y excitado del sistema. Como ya se discutió, cuando $\Delta R \neq 0$, la transición de excitación lleva al electrón desde el estado de menor energía del estado base a un nivel vibracional alto del estado excitado. Para recuperar su estado inicial, el centro vuelve primero al estado vibracional más bajo del estado excitado cediendo energía al entorno. Este proceso se conoce como relajación y es un movimiento horizontal, igual a ΔR . Durante este proceso de relajación no se emite luz; la energía es disipada en la red cristalina en forma de vibraciones llamadas fonones.

Una vez en el estado vibracional más bajo del estado excitado, el centro luminiscente puede volver al estado base de forma espontánea al emitir radiación. Existen reglas de selección para las transiciones entre los dos estados, que controlan tanto el proceso de emisión como el de excitación. Después del proceso de emisión espontánea, el electrón llega a un estado vibracional alto del estado base y, una vez más, ocurre un proceso de relajación, pero esta vez hacia el estado vibracional más bajo del estado base. El diagrama de CC de la Figura 11 muestra que en la emisión se libera menos energía que la que fue absorbida, lo cual se debe a los procesos de relajación. El efecto de esta diferencia de energía se aprecia en la Figura 12, que muestra los espectros de emisión y excitación del material luminiscente LaOCl:Bi^{3+} . A la diferencia de energía entre los picos de excitación y de emisión se le conoce como corrimiento de Stokes. Este desplazamiento es proporcional a ΔR , al igual que los semianchos de las bandas de excitación y emisión.

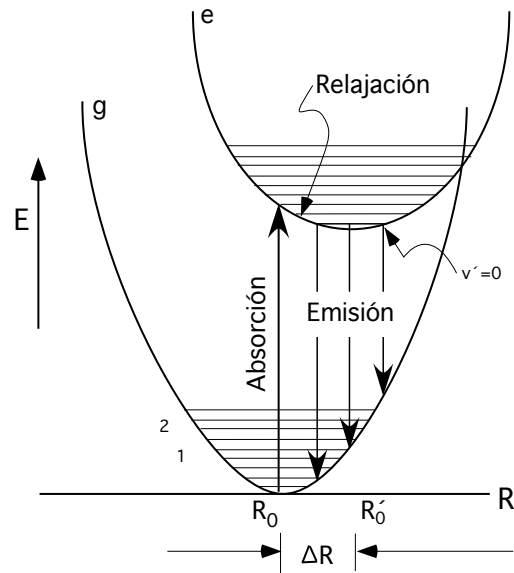


FIGURA 11: Diagrama CC en el que la transición de absorción de $g \rightarrow e$ se representa con una sola línea, por claridad. Después de la absorción, el sistema alcanza un estado vibracional alto ($v' > 0$) del estado excitado, que después se relaja al estado vibracional $v = 0$. Desde este estado sucede la transición de emisión $e \rightarrow g$.

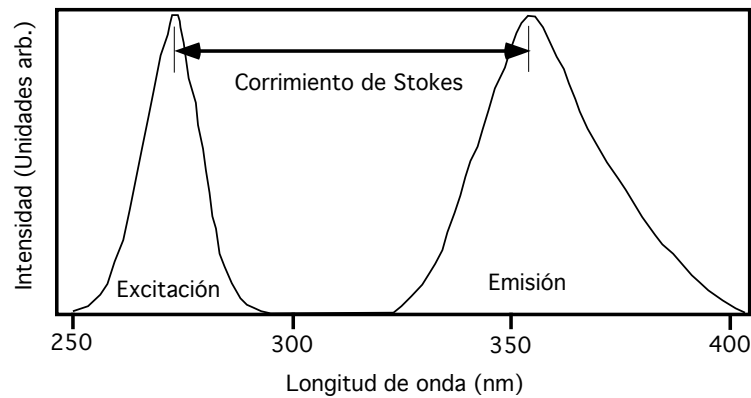


FIGURA 12: Espectros de emisión y excitación del ión de Bi^{3+} en la luminiscencia del $\text{LaOCl}:\text{Bi}^{3+}$. El desplazamiento de Stokes es de ~ 80 nm. Gáfica tomada de Blasse y Grabmaier [1994].

Si R denota la distancia interatómica entre el ion metálico central y los ligandos alrededor, entonces, el ciclo absorción-emisión se puede visualizar como sigue: la absorción sucede sin modificar R , después viene una expansión del centro luminiscente hasta alcanzar la nueva distancia de equilibrio $R_0 + \Delta R$, en el estado excitado, subsecuentemente, sucede la emisión sin variación de R , a lo cual sigue una contracción (ΔR) del centro hasta volver finalmente al estado de menor energía del estado base, o sea, el estado inicial, R_0 .

II.4 Electroluminiscencia

Como ya se mencionó, la electroluminiscencia (EL) es la producción de luz como resultado de la aplicación de un campo eléctrico a un material determinado. En la Figura 13 se muestra una clasificación de la EL de acuerdo con la magnitud del campo aplicado. Esta clasificación divide al fenómeno en dos tipos: EL por inyección y EL de campo alto.

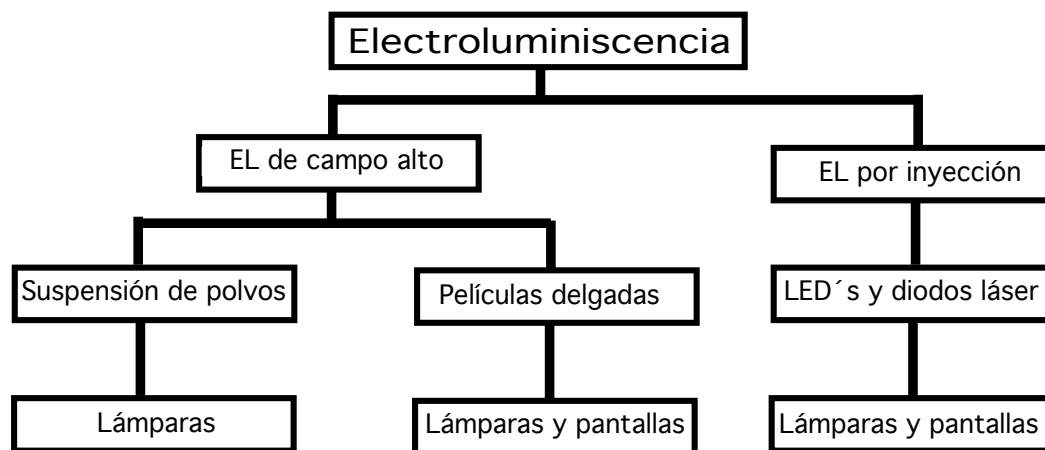


FIGURA 13: Clasificación de la EL y algunas de sus aplicaciones más comunes.

II.4.1 Electroluminiscencia por inyección

Los LED y diodos láser se encuentran entre los dispositivos que hacen uso de la EL por inyección. El fenómeno físico que ocurre en estos dispositivos es la inyección de portadores minoritarios a un material semiconductor a través de una unión p-n, con la posterior recombinación de portadores que produce luz visible, siempre y cuando la recombinación sea radiativa y la brecha de energía del material sea adecuada ($1.7\text{eV} < E_g < 3.1\text{ eV}$).

II.4.2 Electroluminiscencia por campo eléctrico alto en suspensión de polvos

Existen dos tipos de dispositivos electroluminiscentes que operan con campo alto. El primer tipo es llamado de suspensión de polvos; en los cuales la región activa se forma con polvos luminiscentes suspendidos en un medio dieléctrico como el aceite de ricino. Usualmente, dichos polvos, son sulfuros semiconductores impurificados con iones activadores, que pueden ser de tierras raras o de metales de transición. En tales sistemas, el campo eléctrico se aplica a través de un par de electrodos, similares a los de un capacitor de placas paralelas, en el cual uno de los electrodos es transparente para que permita salir la luz producida. Un esquema de este dispositivo se presenta en la Figura 14. Este fue el primer dispositivo que se construyó y fue inventado por Georges Destriau en 1936 [Destriau 1936]. En la actualidad, se usan versiones modernas de este dispositivo como iluminación de fondo en pantallas de cristal líquido de diversos aparatos electrónicos.

II.4.3 Electroluminiscencia por campo eléctrico alto en películas delgadas

En el otro tipo de dispositivos EL de campo eléctrico alto están los TFEL, que fueron desarrollados en la década de los setenta. Su principal ventaja sobre los dispositivos de suspensión de polvos se relaciona con la firmeza que poseen los dispositivos de estado sólido y la facilidad para fabricar dispositivos muy pequeños como son los pixeles de una pantalla. Un TFEL es una heteroestructura de múltiples capas delgadas. En un principio la estructura estaba formada por el arreglo metal–aislante–semiconductor–

aislante-metal (MISIM, por sus siglas en inglés)[Rack *et al.* 1996]. Las estructuras MISIM, usualmente, se construyen sobre sustratos de vidrio. Sin embargo, debido a que el vidrio se funde a temperatura relativamente baja ($\sim 600^{\circ}\text{C}$) solo es útil para fabricar dispositivos basados en sulfuros. Cuando se desea fabricar TFEL basados en materiales luminiscentes con temperaturas de cristalización más elevadas, es necesario usar otros sustratos como el titanato de bario o la alumina, que son cerámicos que soportan temperaturas mayores que 1000°C . Rack y Holloway realizaron un trabajo de revisión exhaustivo en el que explican la gran variedad de prototipos de estructuras para fabricar dispositivos TFEL [Rack y Holloway 1998].

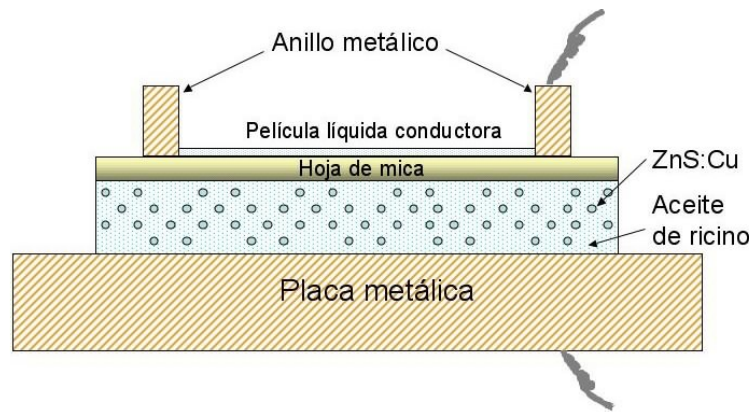


FIGURA 14: El dispositivo de Destriau

Procesos físicos en la EL en películas delgadas

La electroluminiscencia por campo eléctrico alto en películas delgadas requiere de cuatro fenómenos básicos para producirse. El primer proceso es la inyección de portadores de carga a la región del fósforo por acción del campo eléctrico, la cual ocurre en las superficies o fronteras que lo limitan. El segundo proceso es la aceleración de estos portadores, inducida por el mismo campo eléctrico. El tercer proceso es la excitación de los centros luminiscentes por impacto directo de los portadores de carga. El último proceso es la emisión de fotones desde los centros luminiscentes. En la Figura 15 se aprecia un diagrama de bandas que ilustra estos procesos. Es importante tener una mejor comprensión de cada uno de ellos, por tal motivo, en las siguientes secciones se

dará una descripción más detallada de cada uno.

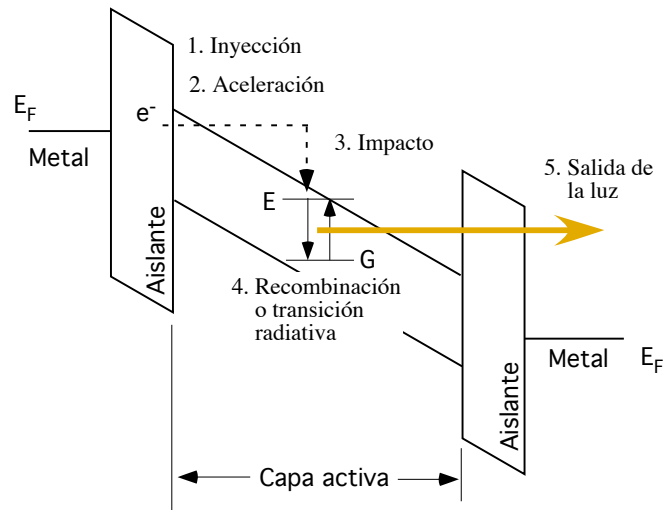


FIGURA 15: Procesos básicos requeridos para la electroluminiscencia de películas delgadas en el sistema metal-aislante-fósforo-aislante-metal,

Inyección de portadores de carga Lo primero que se debe conocer para explicar la inyección de portadores de carga es el origen de tal carga. A causa del diseño de los TFEL formado por múltiples capas delgadas, la mayor parte de la carga, que son principalmente electrones, se acumula en las interfaces del fósforo y proviene de defectos de la red cristalina que se producen durante el crecimiento de cada película delgada. A este tipo de defectos o regiones donde se puede acumular carga se les conoce como carga espacial. Durante el crecimiento del fósforo sobre el dieléctrico se crea carga espacial en la interfaz. Algunos estados energéticos de dicha carga espacial coinciden con la banda prohibida del fósforo. En la Figura 16 se presenta un esquema que muestra algunos estados energéticos de la carga espacial de la interfaz fósforo/dieléctrico. En el interior del fósforo también se acumula carga espacial, que se genera por defectos de la red cristalina como dislocaciones, maclas y fronteras de grano. Estos defectos se crean durante el crecimiento de la capa delgada del fósforo. Obviamente, las regiones de carga espacial solo pueden existir en materiales no conductores.

Existen tres mecanismos de inyección de carga; el primero que explicaremos se

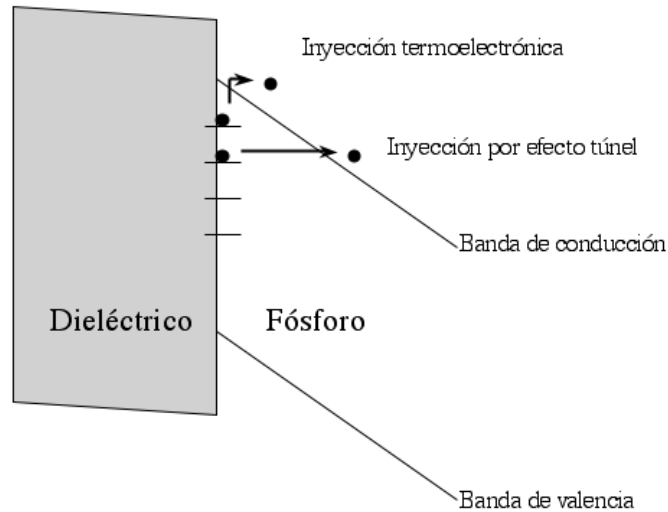


FIGURA 16: Inyección de electrones desde estados de la interfaz sometidos a un campo eléctrico alto.

conoce como inyección a través de una barrera Schottky, el segundo inyección desde trampas tipo Poole–Frenkel y el tercero es la emisión por efecto túnel. Cada uno de estos procesos está presente en distintas etapas de operación de TFEL.

Inyección a través de una barrera Schottky. Cuando un material, ya sea dieléctrico o semiconductor, se pone en contacto con un metal se crea una barrera de potencial conocida como barrera Schottky. Por el conocido efecto Schottky, se puede reducir la altura de esta barrera si se aplica un campo eléctrico, E . La función de trabajo del metal, $q\phi_m$, es la energía mínima que necesita un electrón para salir de su lugar dentro de la distribución de Fermi en el metal hacia el material adyacente. Como se aprecia en la Figura 17.

Cuando un electrón se coloca a una distancia x de la interfaz, fuera del metal, se induce una carga positiva en la superficie del metal. La fuerza de atracción entre el electrón y esa carga positiva inducida es igual a la fuerza que existiría entre el electrón y una carga positiva de la misma magnitud colocada a una distancia $-x$ de la interfaz,

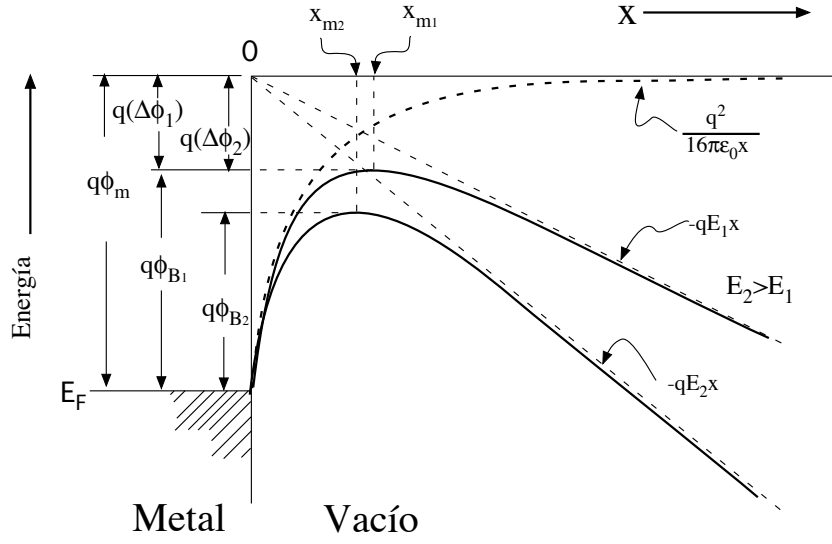


FIGURA 17: Diagrama de bandas de energía que representa el efecto Schottky entre la superficie de un metal y el vacío

llamada fuerza imagen, la cual es una fuerza de atracción y está dada por

$$F = \frac{-q^2}{16\pi\epsilon_r x^2} \quad (3)$$

donde q es la carga del electrón y ϵ_r es la constante dieléctrica relativa del material. El potencial está dado por

$$V = \frac{q^2}{16\pi\epsilon_r x}. \quad (4)$$

Finalmente, cuando se aplica un campo eléctrico externo, E , la energía potencial total, V_T , en función de la distancia se determina mediante la expresión

$$V_T(x) = \frac{q^2}{16\pi\epsilon_r x} + qEx. \quad (5)$$

Cuando el campo E es grande ($> 1 \times 10^3 \text{V/cm}$), la barrera de potencial se reduce significativamente y la función de trabajo efectiva del metal, $q\Phi_B$, también disminuye, de tal manera; los electrones excitados térmicamente podrían pasarla, produciendo

así la inyección de portadores hacia el material adyacente, que puede ser el vacío, un semiconductor o un aislante. La densidad de corriente producida por este mecanismo depende fuertemente de la temperatura y se puede calcular de la siguiente forma:

$$J = AT^2 e^{\left(\frac{-q\Phi_B - (qE/4\pi\epsilon_s)^{1/2}}{kT}\right)} \quad (6)$$

Inyección desde trampas tipo Poole–Frenkel. Este proceso de inyección ocurre dentro de los materiales aislantes, en los cuales se forman regiones de carga espacial en cualquiera de los defectos ya mencionados. Cuando se aplica un campo eléctrico grande al material ($> 1 \times 10^3 \text{V/cm}$), se liberan portadores de carga en la banda de conducción, tal como lo muestra la Figura 18. El efecto Poole–Frenkel describe como los electrones atrapados en el bulto son promovidos a la banda de conducción por una combinación del campo eléctrico grande y la energía que adquieren los electrones por efectos térmicos. La expresión que determina la densidad de corriente producida por este mecanismo es igual a la de efecto Schottky cuando el potencial de la trampa es de tipo coulombiano, $V \propto 1/r^n$, y se puede escribir como

$$J = E e^{\frac{q\Phi_B - (qE/\pi\epsilon_r)^{1/2}}{kT}} \quad (7)$$

Inyección por efecto túnel. El efecto túnel ocurre en barreras de potencial tipo Poole–Frenkel o barreras Schottky cuando se aplica un campo eléctrico extremadamente alto al material ($\sim 10^5 \text{V/cm}$). En esta situación, la barrera de potencial se hace muy estrecha, alrededor de 100Å . En estas condiciones, los electrones atraviesan la barrera directamente hacia la banda de conducción, como puede apreciarse en la Figura 19. La densidad de corriente producida por efecto túnel no depende de la temperatura; solo depende del campo eléctrico aplicado y la describe la ecuación

$$J = E^2 e^{\frac{-4(2m^*)^{1/2}(q\Phi_B)^{3/2}}{3q\hbar E}} \quad (8)$$

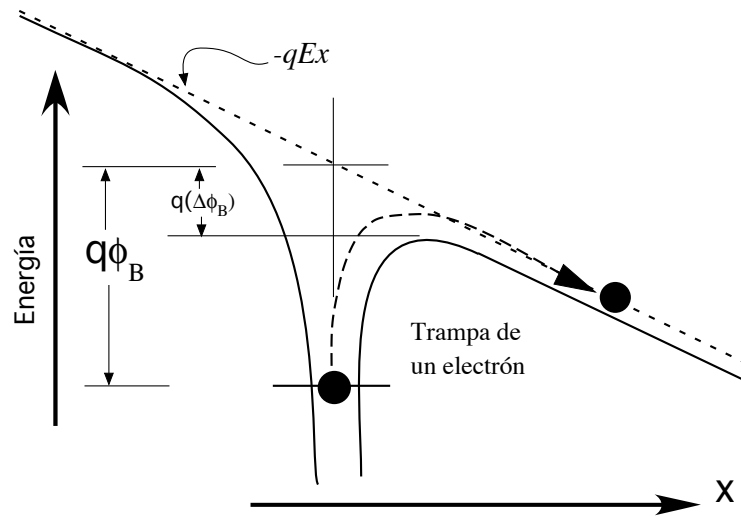


FIGURA 18: Diagrama que muestra la energía potencial de una trampa electrónica profunda sometida a un campo eléctrico alto, el electrón sale de la trampa por el efecto Poole–Frenkel.

donde m^* es la masa efectiva del electrón.

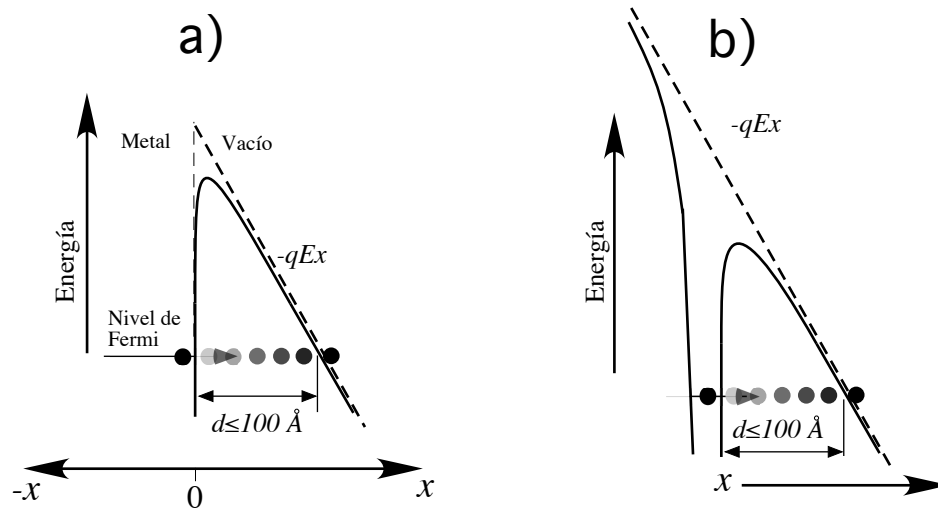


FIGURA 19: Diagrama que muestra la energía potencial de: a) Una barrera Schottky y b) Una trampa tipo Poole–Frenkel sometidas a un campo eléctrico extremadamente alto.

Como se aprecia en la Figura 19, la emisión por efecto túnel domina cuando el campo eléctrico es muy alto y, dado que en la operación de TFEL el campo eléctrico

alcanza fácilmente 1×10^5 V/cm, se puede decir que el efecto túnel es el principal mecanismo de inyección de carga, la cual es necesaria para que se produzca el fenómeno de EL en películas delgadas.

Aceleración de los electrones Una vez que los electrones han sido inyectados en la banda de conducción del material luminiscente, sucede el fenómeno de aceleración promovido por el campo eléctrico. De esta manera, se generan los llamados “*electrones calientes*”, que son los responsables de excitar por impacto directo a los centros luminiscentes.

El término “caliente” tiene como origen el incremento de la energía cinética de los electrones cuando están en presencia de un campo eléctrico alto ($> 1 \times 10^3$ V/cm). La distribución de energía de los electrones en equilibrio térmico se expresa mediante la distribución de Maxwell–Boltzman como

$$f(\varepsilon) = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad (9)$$

$$\varepsilon = \frac{m^*v^2}{2}$$

Sin embargo, en presencia de un campo eléctrico, los electrones adquieren más energía de la que pueden disipar o perder al generar fonones; además adquieren una velocidad de desplazamiento, v_d , que es proporcional y en la misma dirección del campo eléctrico. Para este caso, la función de distribución de energías de los electrones cambia a

$$f(\varepsilon) = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad (10)$$

$$\varepsilon = \frac{m^*(v - v_d)^2}{2}$$

En esta situación, la temperatura efectiva de los electrones, T_e , es mayor que la que tendrían solamente en equilibrio térmico y también es mayor que la temperatura de la red cristalina T_L . Por las razones mencionadas, los electrones acelerados por un campo eléctrico alto se llaman electrones calientes.

Mecanismos de Excitación Si consideramos el transporte electrónico sin pérdidas, la ecuación que describe la energía del electrón (E_e) como función de la distancia (x) es

$$E_e(x) = Ex \quad (11)$$

en la cual, E es el campo eléctrico aplicado. El valor típico del campo eléctrico en operación de TFEL es ~ 1 MV/cm. Con este campo eléctrico, un electrón obtiene aproximadamente 2.75 eV en ~ 28 nm, que es la energía suficiente para excitar por impacto a un centro luminiscente azul (450 nm) [Rack y Holloway 1998]. Sin embargo, en situaciones prácticas, la ecuación 11 no es válida en absoluto. Además, la función de distribución de energías de los electrones en TFEL reales es una complicada función de los mecanismos de dispersión que se dan en presencia de un campo eléctrico alto [Bhattacharyya *et al.* 1993], como la dispersión de fonones acústicos, la dispersión en impurezas ionizadas, la ionización por impacto de banda a banda y la excitación por impacto directo, entre otras. Todos estos procesos de dispersión dependen de las propiedades de las bandas de energía del material luminiscente, ya sea intrínseco o extrínseco [Mengyang y Xurong 1989].

Se pueden encontrar dos tipos de centros de luminiscencia en los materiales luminiscentes: los centros donante-aceptor y los centros localizados. Los iones de tierras raras y metales de transición se clasifican como centros luminiscentes localizados y, cuando se encuentran en dispositivos TFEL, su principal mecanismo de excitación es por impacto directo [Shionoya y Yen 1999]. La excitación por impacto directo ocurre cuando un electrón caliente tiene una colisión con un ion de una tierra rara, como lo muestra la Figura 20. El impacto provoca transiciones electrónicas en este ion, es decir alguno de sus electrones gana energía y sube a un estado excitado. Al regresar este electrón al estado base emite un fotón por el fenómeno de relajación radiativa.

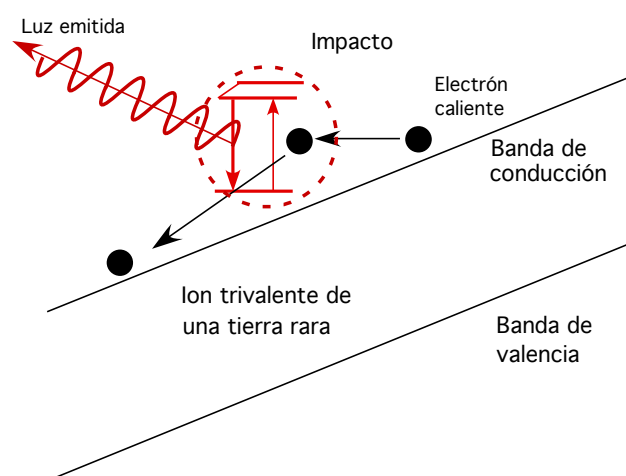


FIGURA 20: Diagrama de bandas de energía del fósforo que muestra el mecanismo de excitación por impacto directo en un dispositivo TFEL

Capítulo III

Materiales y métodos

III.1 Síntesis por combustión

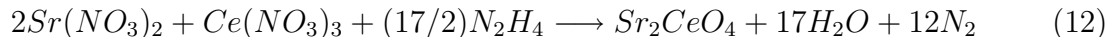
El método de síntesis a alta temperatura autosustentada, también conocido como síntesis por combustión, es un método novedoso de síntesis de alta eficiencia energética, con el cual es posible obtener materiales intermetálicos y óxidos de compuestos múltiples. El método ha llamado la atención, en gran medida, por el corto tiempo de síntesis, su simplicidad y gran versatilidad. El concepto principal de esta técnica es que una vez iniciada la combustión, se produce una reacción altamente exotérmica que puede autosustentarse y se propaga por toda la mezcla de reactantes como una onda de combustión. Desde luego que para que esto suceda, la reacción química debe tener una energía de activación alta y también debe generar gran cantidad de calor.

En este método de síntesis, la reacción se inicia suministrando un impulso de alta energía, en algunos casos, por medio de una chispa eléctrica, un pulso de láser, el calor de un resistor eléctrico o, en nuestro caso, la ignición de un combustible. Después de aplicar este impulso una onda de combustión se propaga por todo el material, haciéndolo reaccionar. Una de las maneras más comunes para llevar a cabo la síntesis por combustión es fabricando una pastilla sólida con los materiales que se quiere hacer reaccionar. Después se induce la combustión en la atmósfera más apropiada para la reacción [McKittrick *et al.* 1999].

Sin embargo, cuando se requiere sintetizar óxidos a partir de nitratos metálicos, el proceso es más sencillo y solo implica disolver los nitratos en agua, agregar el combustible a esta mezcla y calentarla en un horno a una temperatura de $\sim 300^\circ\text{C}$; a esta temperatura el agua se evapora y se produce la ignición del combustible con lo cual se lleva a cabo la reacción [Hirata *et al.* 2001; Ramos *et al.* 2001]. En ocasiones el material resultante de la combustión no es totalmente homogéneo, en cuyo caso es necesario aplicar un tratamiento térmico que promueva la reacción de residuos que no hayan reaccionado durante la combustión.

III.1.1 Síntesis del Sr_2CeO_4

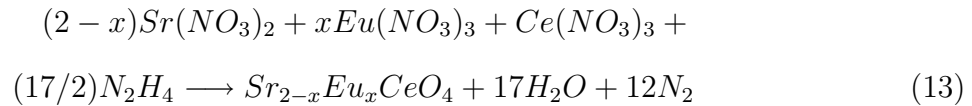
Los polvos de Sr_2CeO_4 se sintetizaron usando nitrato de estroncio [$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Pura-tronic 99.99+ %], nitrato de cerio [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, RE acton 99.99%] e hidracina [N_2H_4 Alfa 99.99%] como combustible. La cantidad requerida de cada reactante se calculó de la masa deseada del compuesto, de acuerdo con la siguiente reacción:



Los pasos para realizar esta reacción son los siguientes: el primer paso es disolver los nitratos en agua deionizada en un vaso de precipitado; segundo, se agrega la hidracina y se mezcla bien; tercero, se introduce el vaso con la solución al horno y después se eleva la temperatura de 25 a 300°C , aproximadamente 5 minutos después de que la temperatura del horno alcanza los 300°C la combustión se lleva a cabo; cuarto, se muele el material resultante para someterlo a un tratamiento térmico final. Para encontrar la temperatura óptima se hicieron tratamientos a distintas temperatura que fueron de 700 a 1200°C durante 1 hora en aire estático; quinto, después de que el material se ha enfriado, se muele otra vez para obtener polvos finos de Sr_2CeO_4 con tamaños de grano del orden de micrómetros.

III.1.2 Síntesis del Sr_2CeO_4 impurificado con Eu

Estos polvos se sintetizaron usando nitrato de estroncio $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$, Puratronic, 99.99+%, nitrato de cerio $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, REacton, 99.99%, nitrato de europio $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$, REacton, 99.99% e hidracina $[\text{N}_2\text{H}_4]$, Alfa, 99.99% como combustible. La cantidad requerida de cada reactante se calculó de acuerdo con la masa deseada del compuesto y de la concentración de iones de Eu^{3+} deseados. Dichos valores se obtuvieron de la siguiente reacción:



Los pasos que se siguieron para hacer esta reacción fueron los mismos descritos para la síntesis del Sr_2CeO_4 puro en la sección III.1.1.

Es importante aclarar que la concentración (x) de impurezas no se midió después de la síntesis, sino que se asumió que el total de los compuestos habían reaccionado; de modo que se formara un compuesto con la concentración calculada por medio de la ecuación 13 y con una distribución homogénea de los iones de Eu^{3+} .

III.2 Técnicas utilizadas para la caracterización

Se usaron distintas técnicas de caracterización durante los procesos de síntesis del material y fabricación de películas delgadas, cuya aplicación tiene como objetivo el conocimiento de la composición química, estructura y morfología de las muestras o bien, las propiedades de emisión y absorción de energía. A continuación se hará una descripción de cada una de ellas.

III.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía electrónica de barrido (MEB), permite obtener imágenes microscópicas o micrografías de la muestra, que se distinguen por tener excelente resolución y gran

profundidad de campo. La utilidad de MEB para nuestro trabajo radica en la posibilidad de observar la morfología del polvo o la superficie de la película delgada luminiscente, para así saber el tamaño y forma de los granos o, en el caso de películas delgadas, conocer la morfología y calidad de la superficie.

Las imágenes obtenidas por MEB se forman al enfocar un haz de electrones acelerados por potenciales del orden de kilovots (kV) en un punto muy pequeño de la superficie de la muestra. La interacción del haz con la superficie libera electrones secundarios, los cuales se colectan con un detector tipo Evrhart-Thornley, cuya función es convertirlos en fotones. Debido a que los electrones secundarios son poco energéticos, se desvían fácilmente en ángulos muy grandes, de manera que el detector puede captar la mayor parte de los electrones que salen de superficie, como puede apreciarse en la Figura 21.

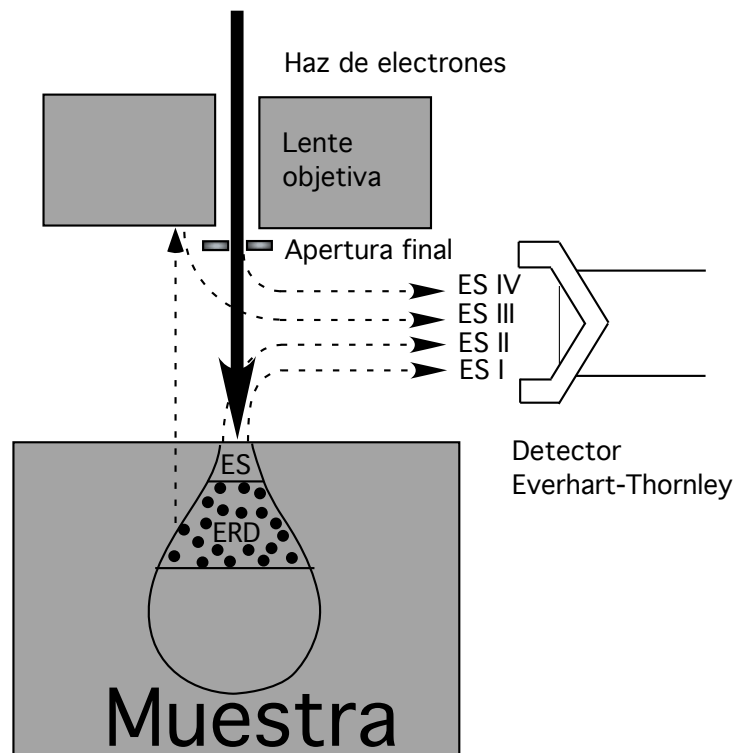


FIGURA 21: Esquema de la operación de MEB, en la cual se aprecia el origen de los distintos tipos de electrones secundarios que llegan al detector

III.2.2 Difracción de rayos-X

El fenómeno de difracción de rayos-X (DRX) se utiliza para el estudio de las propiedades estructurales de materiales mono o policristalinos. Un cristal es un arreglo tridimensional de átomos. El ordenamiento tridimensional de los átomos produce capas atómicas, es decir, planos. Dichos planos están separados por distancias interplanares, d , del orden de Angstroms ($\text{\AA}$). Para el estudio de este tipo de sistemas con dimensiones tan reducidas se necesita una radiación con longitud de onda $\lambda \approx d$. Existen varias radiaciones que cumplen esta condición y una de ellas son los rayos-X.

Las fuentes para generar rayos-X están formadas por un ánodo, un cátodo y una ventana de salida. La fuente se polariza con un potencial de decenas de kilovolts (kV) que produce un haz de electrones energéticos que salen del cátodo y se impactan en el ánodo. El impacto genera radiación-X de dos tipos: el primero es una banda muy ancha conocida como ruido blanco y el segundo son líneas monocromáticas, características del material del ánodo. La radiación-X monocromática es la que se usa en aparatos de difracción de rayos-X y se genera cuando un electrón energético del haz libera a un electrón de una capa K de un átomo del ánodo, produciendo así, un hueco en esa capa. Para llenar dicho hueco, un electrón desciende de las capas L o M a la capa K. En la transición de descenso, el electrón pierde energía, que emite como radiación-X. La radiación producida se llama K_α , si el electrón hace la transición $L \rightarrow K$; ó K_β , si el electrón hace la transición $M \rightarrow K$.

La ley de Bragg es la expresión básica de la difracción por un medio cristalino. Esta expresión establece la condición que se debe cumplir para que un cristal pueda difractar haces de rayos-X. La Figura 22 representa un cristal en la condición de Bragg. El ángulo θ que forma el haz incidente con la familia de planos considerada está relacionado con la distancia interplanar d y la longitud de onda, λ , de la radiación incidente por la fórmula:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (14)$$

conocida como la ley de Bragg. Cuando se cumple esta ley, la diferencia de camino

entre los haces dispersados por planos adyacentes es igual a $n\lambda$ ($n=1,2,3$). Esto significa que la interferencia entre los haces es completamente constructiva. Al variar el ángulo θ , los haces dejan de interferir constructivamente, hasta desaparecer por completo. En un cristal ideal, variaciones muy pequeñas de θ hacen desaparecer el haz difractado, pero, en cristales reales se necesitan desviaciones mayores del ángulo θ .

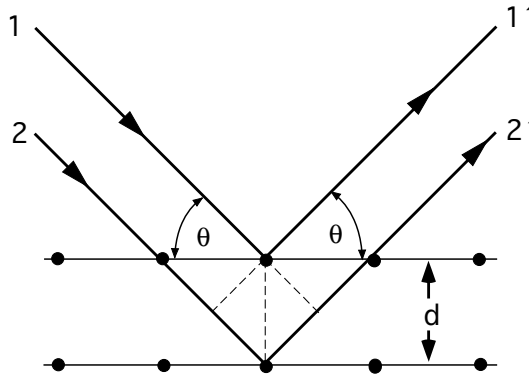


FIGURA 22: Esquema de una familia de planos que cumplen la ley de Bragg para la radiación incidente a un ángulo θ .

III.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (MET), es una técnica de caracterización para materiales con resolución espacial que se acerca a los límites atómicos. En los instrumentos para hacer MET se utiliza un haz de electrones altamente energéticos (200keV). Dada la naturaleza ondulatoria de las partículas descrita por DeBrooglie, estos electrones tienen longitud de onda del orden de Å. En actualidad MET es la mejor técnica para caracterizar materiales a muy alta resolución. Además, nos proporciona patrones de difracción de electrones con los cuales se puede determinar propiedades cristalográficas de la muestra [Moore y Spencer 2001].

El microscopio electrónico de transmisión está conformado principalmente por un cañón de electrones y lentes electromagnéticas con diferentes funciones como: las condensadoras, la objetiva, las intermedias y las proyectoras. En la Figura 23 se presenta esquemáticamente los componentes de un microscopio electrónico de transmisión

convencional.

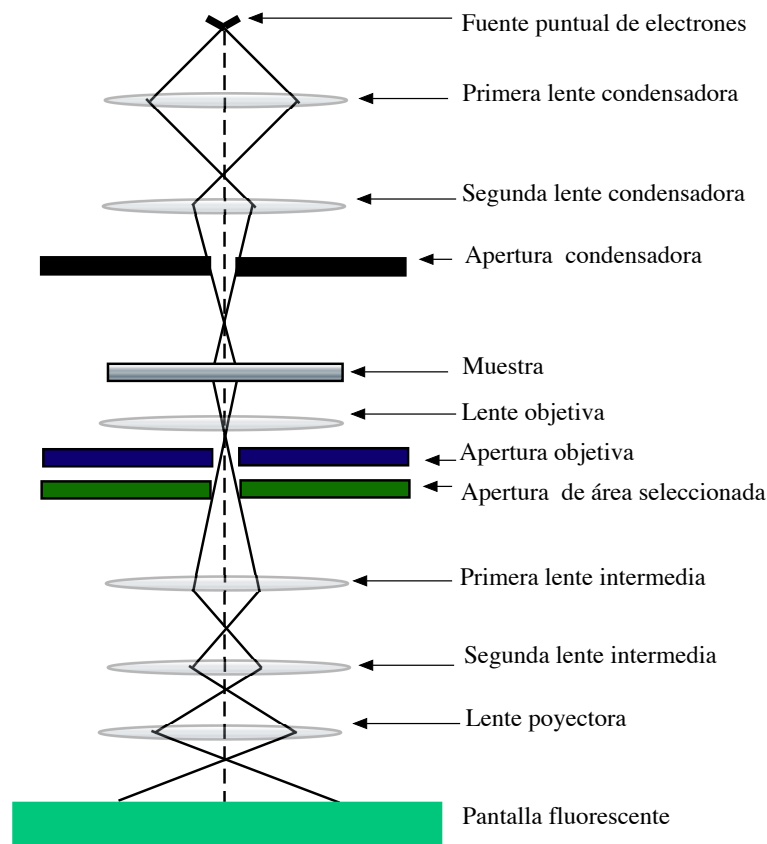


FIGURA 23: Componentes básicas de un microscopio electrónico de transmisión.

Como ya se mencionó, los electrones difractados se usan para formar patrones de difracción, de los cuales se pueden obtener las propiedades de la estructura cristalina de una forma similar a la difracción de rayos-X. Esto se logra cuando, en lugar de enfocar el plano de la imagen de la lente objetiva, se enfoca el plano focal de ésta. De dicho modo, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos provenientes de los haces difractados y transmitidos. Para que una radiación incidente con vector de onda K_I sea difractada en una dirección particular con un vector de onda K , debe satisfacer

ley de Bragg en el espacio recíproco:

$$K - K_I = g \quad (15)$$

donde g es un vector de la red recíproca del sólido que puede escribirse como:

$$g = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C} \quad (16)$$

donde $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$ y $\mathbf{C}$ son los vectores unitarios de la red recíproca. El vector g es perpendicular a la familia de planos de la red real que tiene índices de Miller (h, k, l) y su longitud es un múltiplo del recíproco de la distancia interplanar $d_{h,k,l}$.

III.2.4 Mediciones de absorción óptica

Las propiedades de absorción óptica de las muestras de Sr_2CeO_4 se midieron en un espectrofotómetro marca VARIAN modelo CARY300. Se midió la absorción en la región UV y visible del espectro electromagnético, es decir, de 6 a 1.7 eV. Por medio de esta medida se pueden distinguir las contribuciones de la red anfitrión y de los activadores a la absorción total del material. El principio básico de este método se basa en que los átomos que constituyen un material absorben radiación en el intervalo UV-Visible, de este modo realizan transiciones electrónicas. Los espectros de absorción obtenidos permitieron estimar la brecha energética, E_g , del Sr_2CeO_4 y del $\text{Sr}_{1.97}\text{Eu}_{0.3}\text{CeO}_4$. Existen varias maneras de realizar dicha estimación. Sin embargo, nosotros usamos la que se obtiene al derivar numéricamente el espectro de absorción con respecto a la energía del fotón incidente. El gráfico resultante de esta operación usualmente tiene un máximo bien pronunciado. La brecha de energía será entonces la posición del máximo correspondiente a la banda de absorción de menor energía. Dicho método es ampliamente usado en la literatura por ejemplo en Raymond *et al.* [2003].

III.2.5 Mediciones de fotoluminiscencia

Como se mencionó en la sección II.3, la fotoluminiscencia es el fenómeno físico en el que un material emite radiación en la región visible cuando se excita con otra radiación electromagnética, generalmente del UV.

Para llevar a cabo una caracterización de fotoluminiscencia se utiliza una fuente de luz blanca, un arreglo de monocromadores de luz compuesto principalmente de rejillas de difracción, aperturas, lentes, espejos y un detector de fotones. Las muestras estudiadas en esta tesis se analizaron en un espectrofotómetro Hitachi DigiLab FL-4500. Un esquema del arreglo óptico de este aparato en particular se muestra en la Figura 24.

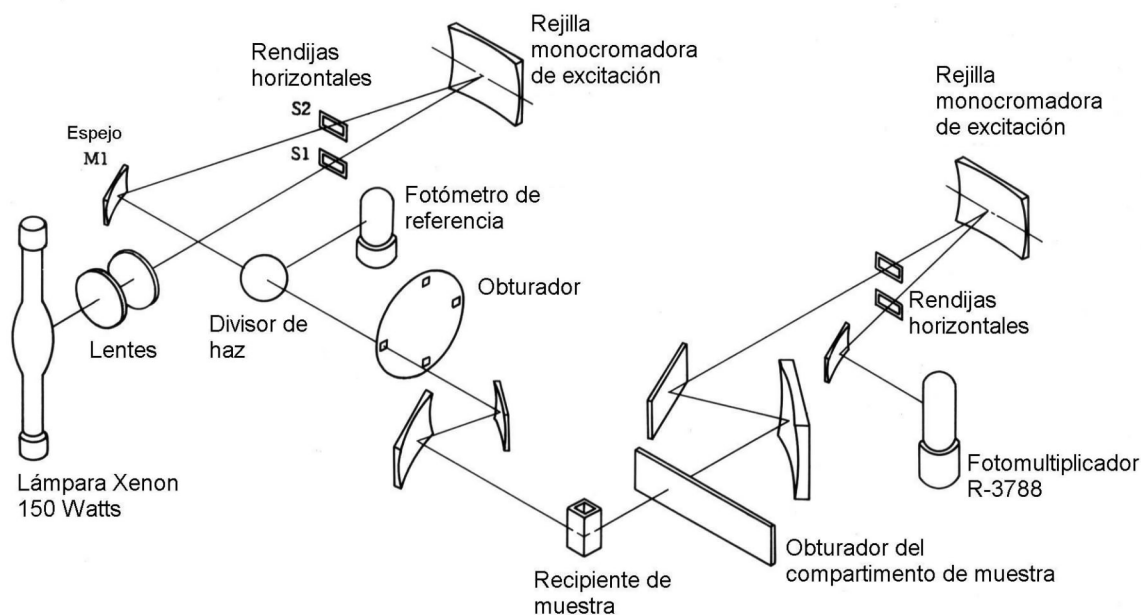


FIGURA 24: Esquema del arreglo óptico interno del espectrofluorómetro FL-4500

El sistema cuenta con una lámpara de luz blanca (Xe), la cual proporciona la radiación de excitación; esta radiación se monocroma al pasar por un difractor y una apertura. El difractor dispersa la luz y la apertura se coloca en la posición de la longitud de onda deseada para la excitación. La apertura proporciona una ventana

que deja pasar sólo la luz con la longitud de onda deseada y obstruye el resto del espectro. La muestra se ilumina con esta luz monocromática y produce su respuesta característica o emisión. La radiación emitida pasa por otro arreglo monocromador. De esta manera, se barre todo el espectro visible y se colecta la intensidad por medio de un tubo fotomultiplicador (TFM). Al final del proceso, el sistema obtiene un arreglo de los valores de intensidad en el TFM contra la longitud de onda. Este gráfico se conoce como el espectro de emisión.

Otra medida que se realiza para la caracterización de FL es la medición del espectro de excitación, el cual se obtiene al fijar una longitud de onda de emisión y hacer un barrido, con incrementos definidos (1, 2, 5 o 10 nm), a lo largo del espectro de excitación. De tal modo se obtiene un arreglo de valores de intensidad de emisión con un valor asociado de longitud onda de excitación. A este gráfico se le llama espectro de excitación.

III.2.6 Mediciones de electroluminiscencia

Distribución espectral

La captura de los espectros de electroluminiscencia se realizó por medio del arreglo que se muestra en la Figura 25. La fuente de alimentación de alto voltaje para el TFEL es la salida de un generador de señales arbitrarias (Agilent 22110) amplificada mil veces por medio de un amplificador de alto voltaje (Trek 610). El voltaje se aplicó usando un portamuestras que se conecta con los electrodos del TFEL por medio de una placa metálica, para el electrodo opaco, y un electrodo de aguja, para el electrodo transparente.

La luz emitida se colecta con una fibra óptica y se hace pasar por un monocromador de 1/4 m (Oriel 260i). En el interior del monocromador la luz se difracta, separandose así en sus componentes espectrales. La luz difractada en el monocromador ilumina el CCD (del inglés “*charge coupled device*”) que se encuentra acoplado en su salida. Un CCD es un sensor óptico formado por una matriz de 1024×128 diminutos sensores que convierten la intensidad de la luz en una señal eléctrica. La

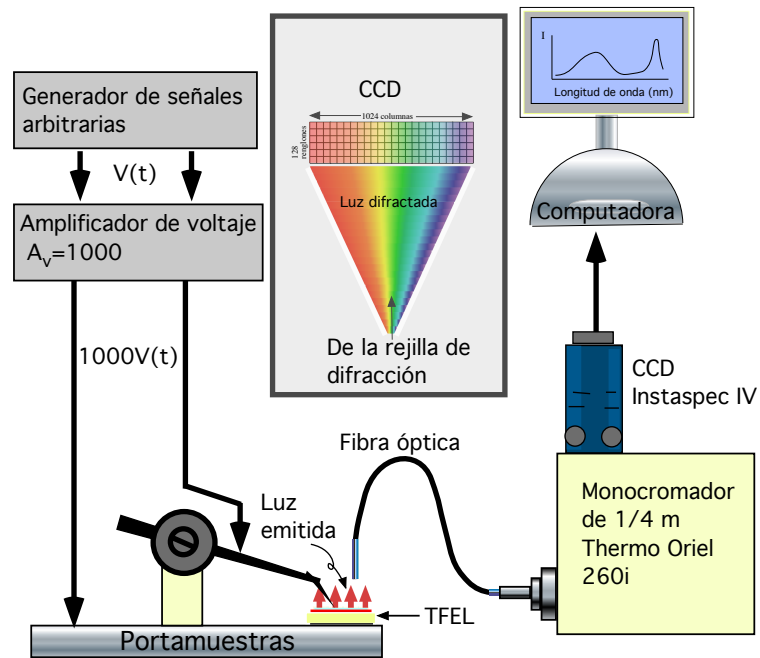


FIGURA 25: Esquema del arreglo experimental implementado para medir la electroluminiscencia del TFEL. (Imagen a color)

suma de las intensidades de los 128 sensores que forman una columna del CCD se asocia con la intensidad de la longitud de onda correspondiente a dicha columna. La señal resultante del CCD se transfiere a la computadora por medio de una tarjeta de captura (Andor524). Finalmente los espectros de EL se graban con el programa de cómputo *Instaspec* y se procesan en *Origin v 6.0*. La naturaleza discreta del sensor CCD y las dimensiones de la rejilla de difracción determinan la resolución de los espectros capturados. Con los equipos usados en este arreglo se logra una resolución cercana a 0.1 nm en longitud de onda.

EL vs. tiempo

Una gráfica de EL vs. tiempo muestra como varía la intensidad de la EL a lo largo de los distintos intervalos de la señal de alimentación aplicada. Para realizar la medición se utilizó un fotomultiplicador de estado sólido (FMES) marca hamamatsu conectado a un

osciloscopio de dos canales (Agilent Systems XXXX) capaz de capturar 1×10^9 lecturas por segundo (1Gs/seg.). El FMES se polarizó con un potencial de -850V obtenido de una fuente de alto voltaje de CD marca H-P (XXX). El otro canal del osciloscopio se usó para monitorear la señal de alimentación y de este modo sincronizarla con la forma de onda de emisión por EL. Un detalle importante para esta medida es que el osciloscopio debe de configurarse para tener un resistencia de acoplamiento de 50Ω ; usualmente está a $1M \Omega$. De este modo se puede observar la dinamica rápida de las formas de onda. En la Figura 26 se muestra esquemáticamente el arreglo experimental que se usó para capturar las gráficas de EL *vs.* tiempo.

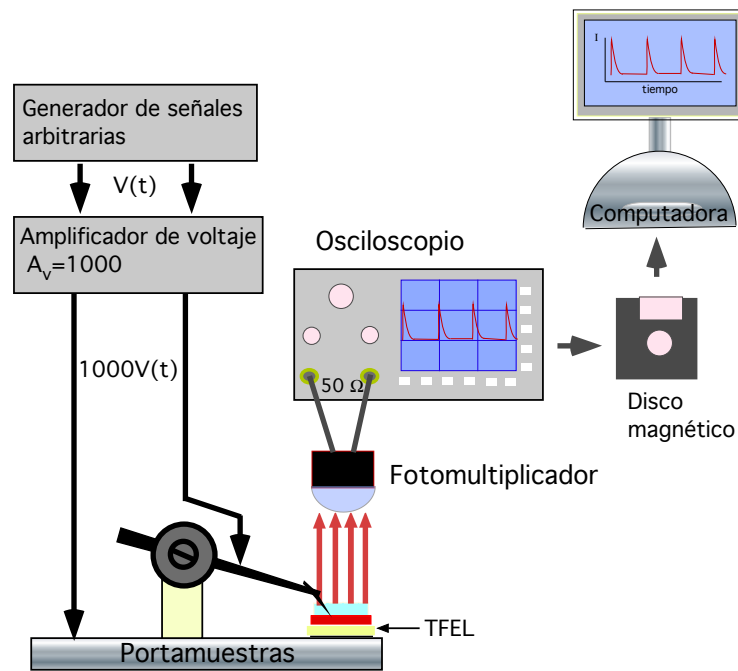


FIGURA 26: Esquema del arreglo experimental implementado para medir la variación de la EL con el tiempo. (Imagen a color)

III.3 Crecimiento de películas delgadas sobre Si(111)

Como ya se mencionó, solo existe un reporte previo de fabricación de películas delgadas de Sr_2CeO_4 , las cuales presentaron deficiencia en la calidad de su emisión por FL [Lee *et al.* 2000]. Por tal motivo uno de nuestros objetivos, antes de probar electroluminiscencia, fue fabricar películas delgadas que emitieran por FL solo la contribución del Sr_2CeO_4 . Para este, fin las primeras pruebas se hicieron sobre sustratos de silicio(111) por ser muy planos, fáciles de manejar y relativamente económicos. Una vez que logramos obtener películas delgadas de Sr_2CeO_4 que emitieran el espectro de FL característico del material, se procedió a fabricar los dispositivos TFEL. Los parámetros usados en todos los depósitos que realizamos se describen en la siguiente sección.

Las películas delgadas que se fabricaron para el desarrollo de esta tesis se crecieron por la técnica de ablación por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés). Los detalles relacionados con esta técnica y su implementación experimental se presentan en el apéndice B.

Para fabricar películas delgadas Sr_2CeO_4 se usó un blanco cerámico de Sr_2CeO_4 . Por PLD se crecieron películas delgadas sobre sustratos limpios de silicio(111), pero sin retirar la capa de SiO_2 . Los depósitos se hicieron dentro de una cámara de vacío parcialmente llena con oxígeno ultra puro (O_2 99.999%). Se usó el cuarto armónico de un láser de YAG:Nd ($\lambda = 266$ nm) como fuente de ablación. Los parámetros de depósito de estas películas se muestran en la Tabla I. De esta manera, se obtuvieron películas delgadas que, al ser tratadas térmicamente, presentaron la emisión característica de FL del material del blanco, es decir, emisión blanquiazul para el Sr_2CeO_4 y roja para el $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$. El tratamiento térmico consistió en un horneado a 900°C durante 1 hora en aire estático.

III.4 Fabricación de los dispositivos electroluminiscentes

La estructura de TFEL que se fabricó se muestra en la Figura 27 y fue implementada por Tadatsugo Minami en 1990. Con la cual obtuvo la mayor intensidad luminosa de

TABLA I: Parámetros de depósito de las películas de Sr_2CeO_4 y $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ depositadas sobre Si.

Parámetro	Valor	Unidades
Sustrato	Si(111)	–
Blanco	Sr_2CeO_4	–
Fluencia	~ 4	J/cm^2
Repeticiones	10	Hz
Duración del depósito	10	min.
$P(\text{O}_2)$	50	mT
Temperatura del sustrato	500	$^\circ\text{C}$
Espesor final	4	μm

un óxido luminiscente [Minami *et al.* 1991]. Esta estructura usa una hoja cerámica de titanato de bario (BaTiO_3) como capa aislante. Sobre la cerámica de BaTiO_3 , que tiene espesor de $\sim 300\mu\text{m}$, se deposita una capa delgada de un óxido luminiscente, con espesores que pueden ser de 100 nm a $5\mu\text{m}$. Hasta la fecha se han fabricado dispositivos con este tipo particular de estructura usando capas activas de óxidos luminiscentes como: $\text{Zn}_2\text{GaO}_4:\text{Mn}$ [Minami *et al.* 1995], $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3$ [Minami *et al.* 1997], Zn_2SiO_4 e Y_2SiO_5 [Ouyang *et al.* 1996], $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ [Hao *et al.* 2004; Minami *et al.* 2001], $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$ [Bender *et al.* 2002], $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce,Tb}$ [Gonzalez-Ortega *et al.* 2006]. Sobre la capa delgada del fósforo se deposita un electrodo transparente, usualmente se usa una aleación de óxido de indio (InO_2) con óxido de estaño (SnO_2), comúnmente conocida como ITO (del inglés *indium tin oxide*). Otro material que también se puede usar como electrodo transparente es el ZnO:Al [Gonzalez-Ortega *et al.* 2006]. Por último se deposita un película delgada en la parte posterior del cerámico de BaTiO_3 para que actúe como electrodo. En los siguientes párrafos se presentarán algunas características de cada una de las capas que forman este tipo de dispositivos TFEL.

III.4.1 La capa aislante del dispositivo electroluminiscente

La capa aislante del TFEL es de primordial importancia en la operación del dispositivo. Esta actúa como protección, pues evita la destrucción cuando la ruptura dieléctrica del

fósforo ocurre. Las propiedades del dieléctrico que son más relevantes para su aplicación en TFEL son la constante dieléctrica, ε_{rel} y el campo eléctrico de ruptura, E_R .

Para que la capacitancia del dieléctrico sea grande se necesita que ε_{rel} también lo sea. El tener una capacitancia del dieléctrico grande en comparación con la del fósforo provoca que la caída de potencia en el fósforo será grande y por lo tanto el campo eléctrico también lo será. De esta manera se asegura la generación de electrones calientes.

Por otra parte, el campo eléctrico de ruptura de un material es el campo eléctrico máximo que puede soportar sin presentar falla de sus propiedades dieléctricas. Dicho valor debe de ser alto, lo suficiente como para evitar la ruptura del dispositivo durante la operación normal del TFEL (MV/cm). Sin embargo, los materiales que tienen constante dieléctrica grande tienen campo eléctrico de ruptura pequeño, y viceversa. Existe una gran variedad de dieléctricos que se pueden usar en este tipo de dispositivos. Sus ventajas y debilidades se han revisado por distintos autores [Krasnov 1999; Kitai 2003]. En particular, las cerámicas de BaTiO_3 que usamos tienen $\varepsilon_{rel}= 2600$ y el campo eléctrico de ruptura es del orden de 3.3 MV/cm [Robertson y Chen 1999].

Dado que la hoja cerámica de titanato de bario es el sustrato sobre el que se deposita la capa activa, es necesario pulir su superficie; lo cual se realizó en dos etapas, primero con lija de 15 μm de grano y posteriormente con alúmina (200 nm de grano) y un paño pulidor. Después del pulido las cerámicas se enjuagan con agua destilada y se lavan en un baño ultrasónico con acetona.

III.4.2 Depósito del fósforo o capa activa

Para fabricar la capa activa del dispositivo se realizaron depósitos de Sr_2CeO_4 y $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ en película delgada sobre las cerámicas BaTiO_3 . Para lo cual se usó el mismo equipo descrito en la sección III.3. Los depósitos se hicieron con los parámetros de la Tabla II. El tratamiento térmico que se le dio a estas películas consistió en un horneado a 1100 °C durante 1 hora en aire estático.

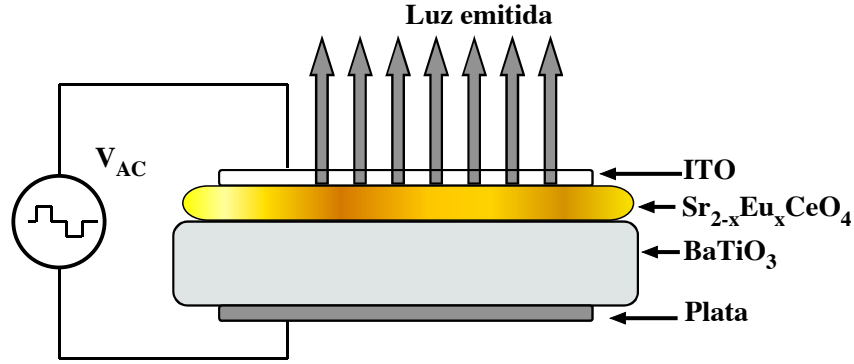


FIGURA 27: Estructura de capas del dispositivo electroluminiscente construido por medio de PLD.

TABLA II: Parámetros de depósito de las películas de Sr_2CeO_4 y $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ depositadas sobre BaTiO_3 .

Parámetro	Valor	Unidades
Sustrato	BaTiO_3	—
Blanco	Sr_2CeO_4 ó $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$	—
Fluencia	~ 4	J/cm^2
Repeticiones	10	Hz
Duración del depósito	5	min.
$P(\text{O}_2)$	50	mT
Temperatura del sustrato	300	$^\circ\text{C}$
Espesor final	2	μm

TABLA III: Parámetros de depósito del electrodo transparente de ITO.

Parámetro	Valor	Unidades
Sustrato	Sr_2CeO_4	–
	ó $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$	–
Blanco	ITO	–
Fluencia	1	J/cm^2
Repeticiones	10	Hz
Duración del depósito	5	min.
$\text{P}(\text{O}_2)$	100	mT
Temperatura del sustrato	25	$^\circ\text{C}$
Espesor	500	nm

III.4.3 Depósito de los electrodos

Una vez que se ha depositado la capa activa, el siguiente paso para completar el TFEL es depositar los electrodos. El electrodo transparente es una película delgada que se deposita sobre la película del fósforo previamente crecida. Para este propósito se usó un blanco comercial de óxido de indio estaño (ITO por sus siglas en inglés). El depósito se realizó por la técnica PLD usando la misma cámara de alto vacío y el mismo láser que se usó para el crecimiento de la capa activa. Los parámetros de depósito se presentan en la Tabla III. Se ha reportado que las películas delgadas de ITO con espesor $\sim 500\text{nm}$ presentan excelente transparencia y alta conductividad [Bashar 1998]. En nuestro caso, solo se midió la resistencia del electrodo por medio de un óhmetro con dos puntas, encontrando valores de $200\Omega/\text{cm}$.

El electrodo opaco se localiza en la parte posterior del cerámico de BaTiO_3 . Este electrodo completa la estructura de un capacitor de placas paralelas que requiere el TFEL. Para hacerlo se usó una pasta epóxica de plata, con la cual se cubrió un área del disco cerámico y se procedió de acuerdo con la receta del fabricante.

III.5 Técnicas para la caracterización electro-óptica de TFEL

Un TFEL tiene tres parámetros de operación principales: la distribución espectral de la emisión, el brillo o intensidad luminosa y la eficiencia lumínica, que es la relación entre la potencia eléctrica suministrada y la cantidad de luz generada. Por otro lado, aunque los TFEL son dispositivos ópticos, sus propiedades eléctricas controlan fuertemente la respuesta óptica de la heteroestructura, por lo tanto también es necesaria una caracterización eléctrica para poder conocer la dinámica de generación de carga, es decir, el movimiento de estas cargas dentro del fósforo, así como la densidad de carga en las superficies de contacto de la capa del fósforo. En las siguientes secciones se revisarán las técnicas de caracterización electro-óptica, así como las técnicas de caracterización puramente eléctrica.

III.5.1 Distribución espectral y color

Una de las propiedades más importantes de la luz es el color. Esta propiedad se relaciona con la sensación que produce la luz en la retina del ojo humano. Precisamente por ese motivo, la medición del color ha dado dificultades, ya que depende en gran medida de la sensibilidad de cada observador [Nassau 1983]. En un esfuerzo por establecer un método para la medición consistente del color, la comisión internacional de la iluminación (en francés *Commission Internationale de l'Eclairage*, CIE) estableció una convención en 1931 y definió un espacio de color para el observador estándar, en el cual todos los colores visibles pueden localizarse por medio de un par de coordenadas llamadas coordenadas de color de la CIE. Las coordenadas CIE se calculan usando los valores del triple estímulo ("*tristimulus*") de la CIE (X , Y , Z). Estos valores se obtienen al integrar el producto de las funciones de asociación de color (en inglés *Color Matching Functions*), $X(\lambda)$, $Y(\lambda)$ y $Z(\lambda)$, con el espectro de la luz medida, $P(\lambda)$, que se adquiere como se describe en la sección III.2.6. Un gráfico con las funciones de asociación de color se muestra en la Figura 28.

Sin embargo, las mediciones de espectros de emisión se hacen de forma discreta,

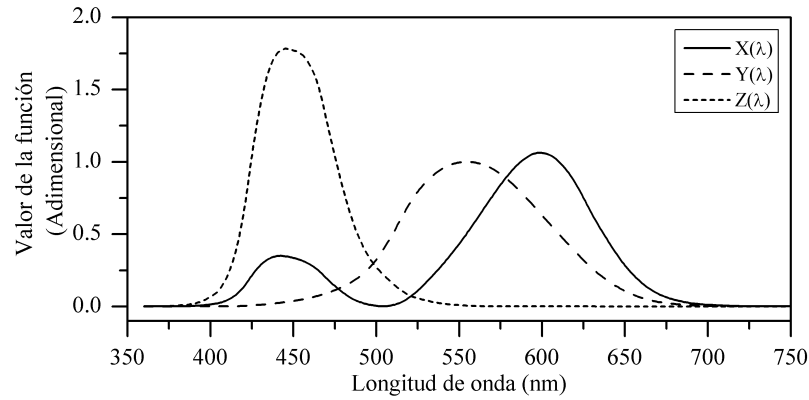


FIGURA 28: Funciones de asociación de color de la CIE

por lo cual, las integrales mencionadas se sustituyen por las sumatorias:

$$X = \Delta\lambda \sum_{\lambda=\lambda_{Violeta}}^{\lambda_{Rojo}} X(\lambda)P(\lambda) \quad (17)$$

$$Y = \Delta\lambda \sum_{\lambda=\lambda_{Violeta}}^{\lambda_{Rojo}} Y(\lambda)P(\lambda) \quad (18)$$

$$Z = \Delta\lambda \sum_{\lambda=\lambda_{Violeta}}^{\lambda_{Rojo}} Z(\lambda)P(\lambda) \quad (19)$$

En las que $\Delta\lambda$ es el intervalo entre puntos en el espectro medido. Una vez que se conocen los valores de los tres estímulos X, Y y Z, las coordenadas de cromaticidad se pueden calcular de la siguiente manera:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (20)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (21)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (22)$$

Pero, dado que $x + y + z = 1$, solamente es necesario calcular x y y , de tal forma, un diagrama de coordenadas CIE puede representar cualquier color usando solo dos

dimensiones, como lo muestra la Figura 29.

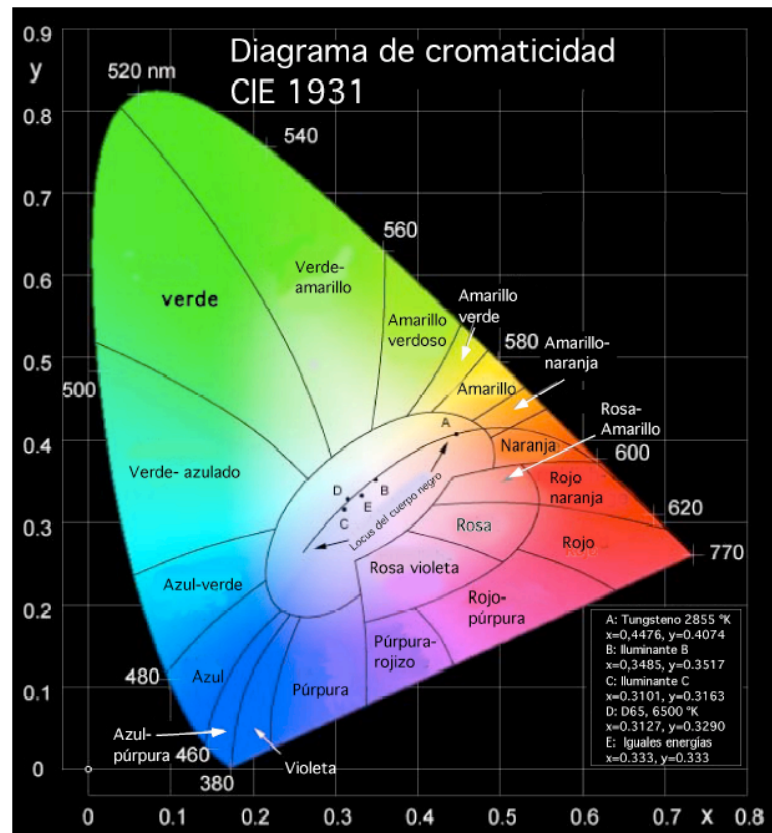


FIGURA 29: El diagrama de cromaticidad de la CIE, 1931

El perímetro del diagrama CIE asemeja una herradura invertida cuyos valores de coordenadas corresponden a los colores de luces monocromáticas en un barrido que inicia en 380 nm y termina en 770 nm. Al centro de esta herradura se encuentran varios puntos importantes, como el color blanco ideal que tiene las coordenadas $x = 0.333$, $y = 0.333$ y la luz solar conocida como D_{65} , con coordenadas $x = 0.312$, $y = 0.329$. Valores cercanos a estos son el objetivo cuando se trata de producir luz artificial.

El diagrama CIE, también ofrece la facilidad de calcular el color de una combinación de luces de distinto color y, por lo tanto, con diferentes coordenadas. Por ejemplo, para una mezcla de dos colores, la línea recta que une ambos puntos contiene todos los colores que pueden obtenerse variando la intensidad de cualquiera de

las fuentes. La misma idea se aplica para combinaciones de más fuentes de luz. En ese caso, la gama de colores que es posible generar está dentro del área formada por los segmentos que unen a las coordenadas de cada fuente. En la Figura 30, las fuentes de luz C_1 , C_2 y C_3 forman un triángulo.

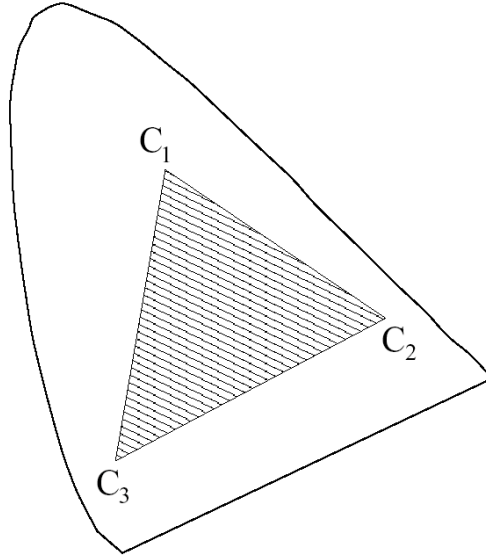


FIGURA 30: Diagrama CIE que muestra la gama de colores contenida en el triángulo formado por los colores C_1 , C_2 y C_3 .

Además del color de una combinación de luces, el diagrama CIE también nos facilita el cálculo de la pureza de una fuente luminosa. Como ya se mencionó, las coordenadas de las fuentes monocromáticas forman el perímetro del diagrama y son colores puros 100%, en cambio, al centro del diagrama se encuentra el color blanco, que, idealmente, es la combinación de todos los colores, siendo entonces el color menos puro (0%). Para evaluar la pureza del color de una fuente luminosa, primero se localizan sus coordenadas, C_1 , en el diagrama y luego se traza una línea recta que inicie en las coordenadas del color blanco, C , pase por el color medido, C_1 , y continúe hasta intersectar el perímetro en el punto C_2 , de modo similar al ejemplo en la Figura 31. Finalmente, la pureza de color se calcula a partir de las longitudes de los segmentos de

dicha recta usando la ecuación:

$$Pureza = \frac{C - C_1}{C - C_2} \times 100\%. \quad (23)$$

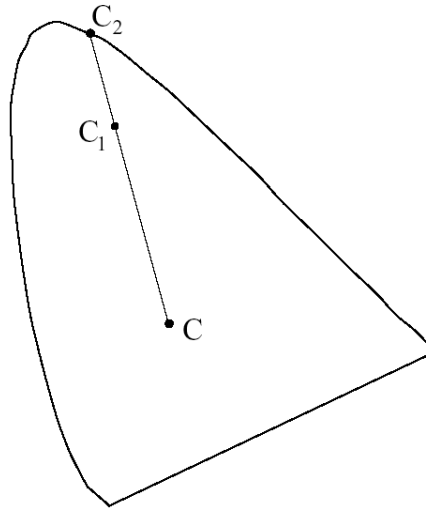


FIGURA 31: Diagrama CIE que muestra el procedimiento para calcular la pureza de un color.

III.5.2 Características de luminancia contra voltaje (L–V)

Una gráfica de luminancia contra voltaje (L–V) revela la dependencia de la intensidad de la luz emitida como función de la amplitud del voltaje aplicado. Esta medida también se conoce como característica de Brillo *vs.* Voltaje (B–V). La cual se realiza aplicando voltaje alterno con una forma de onda determinada y midiendo la intensidad de la luz producida para cada valor de V, iniciando con valores pequeños de V y aumentando la amplitud hasta un valor predefinido. Existe una gran variedad de sensores para detectar la intensidad de la luz producida, entre los más comunes se encuentran los tubos fotomultiplicadores, los detectores de estado sólido, los sensores CCD (del inglés *Charge-Coupled Device*) y los aparatos medidores de color. En una curva L–V, la intensidad de la luz se grafica en el eje *y*. Usualmente, sus unidades son candelas sobre metro cuadrado (cd/m^2) para el sistema internacional o pies Lambert

(fL) para el sistema inglés. La curva L-V se obtiene al graficar la intensidad de la luz para cada valor del voltaje, como lo muestra la Figura 32.

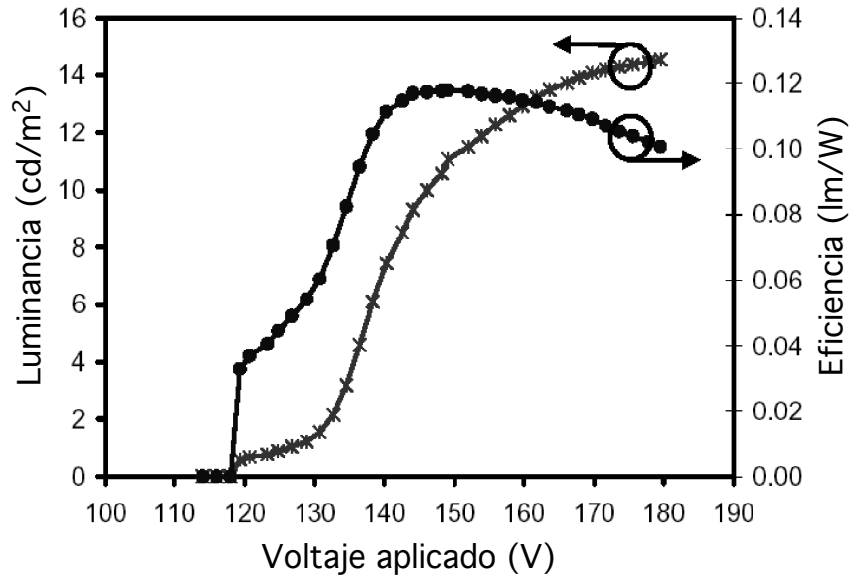


FIGURA 32: Curvas L-V y η -V de un TFEL de SrS impurificado con CuCl_2 que es alimentado por una señal trapezoidal bipolar de 60Hz . Imagen tomada de Baukol [2001].

En la curva L-V de la Figura 32, la intensidad de la luz aumenta a medida que el voltaje aplicado es mayor. Este comportamiento prevalece para cierto intervalo de voltajes, pero cuando el voltaje es demasiado grande puede ocurrir el fenómeno de saturación. Cuando el TFEL llega al estado de saturación los incrementos de la intensidad dejan de ser proporcionales al incremento del voltaje aplicado. La saturación tiene como origen principal el calentamiento del dispositivo, lo cual hace que la probabilidad de ocurrencia de las transiciones radiativas disminuya [Blasse y Grabmaier 1994].

Además de la amplitud, la intensidad de la luz emitida también depende de la forma de onda aplicada y de la frecuencia. La forma de onda más utilizada para alimentar TFEL es la trapezoidal. Cuando se usa una señal trapezoidal, parámetros como el tiempo de subida y la duración en el valor máximo tienen influencia en la intensidad de la luz producida. Por otra parte, a medida que la frecuencia de la señal aumenta, la intensidad también lo hace puesto que los centros luminiscentes son

excitados más veces por unidad de tiempo. Este comportamiento persiste hasta el límite en el cual el periodo T de la señal aplicada decrece hasta alcanzar el orden de magnitud del tiempo de relajación del centro luminiscente (τ). Paralelo a este fenómeno está la disminución de la reactancia capacitiva del TFEL (X_C), que está descrita por

$$X_C = \frac{1}{2\pi f C_T} \quad (24)$$

donde C_T es la capacitancia total del dispositivo y f es la frecuencia. Como puede verse en la expresión 24, la reactancia capacitiva decae a medida que la frecuencia aumenta, esto a su vez produce un flujo de corriente mayor a través del capacitor que provoca un mayor calentamiento y el efecto de saturación mencionado anteriormente.

III.5.3 Características de eficiencia contra voltaje

Uno de los parámetros de operación más importantes de un TFEL es la eficiencia energética (η). Además de que crear dispositivos energéticamente eficientes es una regla básica en el diseño de dispositivos electrónicos, en el caso de TFEL el consumo de electricidad es una limitante, pues la mayor parte de los aparatos que usan TFEL operan con baterías. La eficiencia de un TFEL se expresa en lúmenes por Watt (Lm/W) y se calcula por medio de la ecuación

$$\eta = \pi \frac{L}{P} \quad (25)$$

donde L es la luminancia en cd/m^2 y P es la densidad de potencia en W/m^2 [Wager y Keir 1997]. El factor π se incluye para tomar en cuenta el total de la luz emitida puesto que solo se mide la que sale en dirección normal a la superficie del dispositivo. Usualmente, la captura de datos para crear una curva η -V es la misma que se realiza para obtener la curva L-V, pero se hace una medida adicional de la corriente y el voltaje para poder evaluar la potencia suministrada. La densidad de potencia se calcula con la ecuación

$$P = \frac{1}{AT} \int_t^{t+T} v(t')i(t')dt' \quad (26)$$

donde A es el área del dispositivo, T es el periodo de la señal de alimentación, $v(t')$ es el voltaje e $i(t')$ es la corriente.

La curva η - V de un dispositivo basado en SrS se muestra en la Figura 32. Como se puede apreciar la curva solo tiene un máximo y después de éste la eficiencia decae. Aunque la información usada para esta curva sea la misma que la usada para la curva L - V , ambas difieren debido a que la cantidad de potencia requerida para producir una unidad luminosa crece más rápidamente que la intensidad de la luz emitida.

III.6 Caracterización eléctrica

La información que se puede obtener de las técnicas descritas en las anteriores secciones tiene el proposito de revelar parámetros funcionales del TFEL que son importantes desde el punto de vista de su aplicación, sin embargo no proporcionan información de los mecanismos internos de operación, por lo tanto si se requiere de un conocimiento más a fondo de los fenómenos físicos que dan lugar a la EL, se debe realizar una caracterización eléctrica del dispositivo.

La caracterización eléctrica requiere de un circuito que permita medir las corrientes y voltajes en el dispositivo de una manera sencilla. Una solución a este problema es el circuito Sawyer-Tower (S-T), que ha sido usado ampliamente en la caracterización de materiales dieléctricos y ferroeléctricos [Sawyer y Tower 1930] y más recientemente de TFEL [Neyts y De Visschere 1992]. El circuito es realmente sencillo y consta de una conexión en serie de una resistencia (R_{serie}), el dispositivo a prueba (TFEL) y un elemento sensor. Este circuito es alimentado por medio de una fuente de alto voltaje formada por un generador de señales y un amplificador de alto voltaje; un diagrama del circuito S-T se muestra en la Figura 33. La función de R_{serie} es limitar el paso de corriente a través del TFEL para protegerlo de un daño destructivo por sobrecorriente. Por otra parte, el elemento sensor, usualmente, es un capacitor (C_{sensor}) cuya caída de potencial es proporcional a la carga externa en en TFEL, q_{ext} .

Los valores de los elementos externos se determinan de acuerdo a las carac-

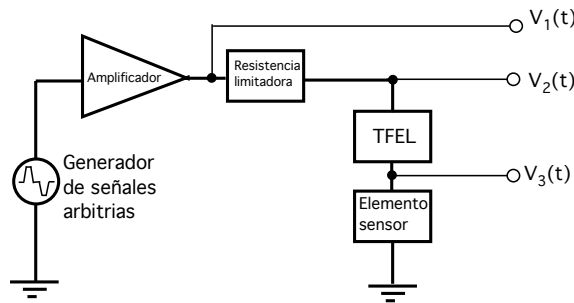


FIGURA 33: Circuito Sawyer-Tower.

terísticas de TFEL. El criterio para escoger C_{sensor} es que sea mucho mayor que la capacitancia del TFEL ($C_{sensor} \gg C_{TFEL}$), esto asegura que la mayor parte del voltaje quede en el TFEL. Para definir el valor de R_{serie} , existen dos criterios, por un lado, valores mayores aseguran una mejor protección del TFEL, pero aumentan la constante de tiempo del circuito, lo cual oculta la dinámica rápida del movimiento de carga en el dispositivo. Los valores de R_{serie} usados normalmente van de 100Ω a $1k\Omega$ [Davidson *et al.* 1992].

En la Figura 33, que muestra el circuito Sawyer-Tower, se han etiquetado tres puntos de medición: V_1 , V_2 y V_3 . Los voltajes en estos nodos se adquieren por medio de un osciloscopio (Tektronix 3032) y posteriormente se exportan a un programa de cómputo, con el cual se realizan las operaciones matemáticas entre ellos que revelan las características eléctricas del dispositivo.

Se pueden utilizar distintas formas de onda para alimentar al TFEL, sin embargo, una de las más usadas es un tren de pulsos trapezoidales de 1 kHz, en la cual los tiempos de subida y bajada se seleccionan de acuerdo con las propiedades de los centros luminiscentes presentes en el TFEL [Singh *et al.* 1991]. En el caso del $Sr_{2-x}Eu_xCeO_4$, el valor del tiempo de relajación, τ , es $\sim 50 \mu s$, de tal manera, seleccionamos el tiempo de subida de $100 \mu s$ para permitir que los centros sean excitados de forma adecuada. La duración de los máximos y tiempos en cero se distribuyó equitativamente, quedando en $150 \mu s$, como puede apreciarse en la Figura 34.

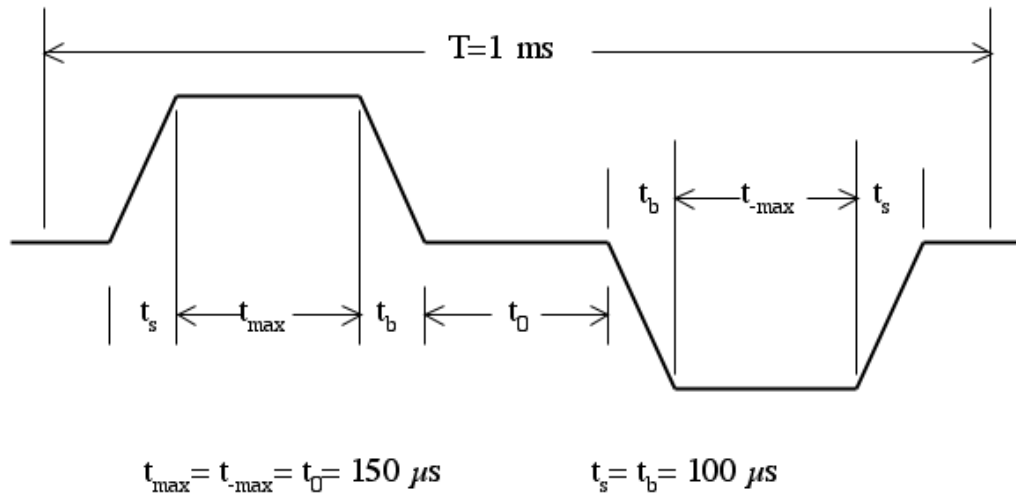


FIGURA 34: Forma de onda usada para la caracterización eléctrica.

III.6.1 Características de carga contra voltaje

La característica de carga *vs.* voltaje (Q - V) se genera al graficar la carga instantánea almacenada en el capacitor C_{sensor} , es decir, q_{ext} contra la caída de voltaje en el TFEL, V_{TFEL} . El voltaje V_{TFEL} se obtiene de la diferencia entre los potenciales en V_2 y V_3 . En tanto que la carga externa, q_{ext} , se calcula por medio de

$$q_{ext} = C_{sensor} V_3 \quad (27)$$

Una idealización de una curva Q - V se muestra en la Figura 35. Esta gráfica corresponde a un dispositivo construido con ZnS como fósforo. Los valores de la carga etiquetados en la Figura 35 nos proporcionan información de los parámetros físicos del TFEL tales como:

La carga de conducción, Q_{cond} , que es la carga transportada a través del fósforo. La cual es responsable de la corriente que produce la excitación directa de los centros luminiscentes y, por lo tanto, de la emisión de luz.

La carga de relajación, Q_{relax} , es la carga que se mueve cuando el voltaje aplicado, V_{apl} , está en su máximo valor, $V_{apl} = V_{max}$. Se le conoce como carga de relajación

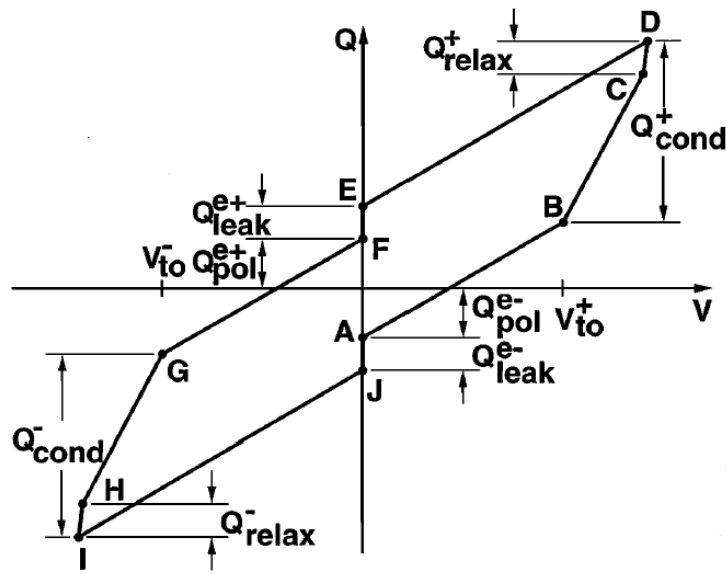


FIGURA 35: Representación idealizada de una curva Q-V.

porque, en dispositivos MISIM, el movimiento de esta carga reduce el campo eléctrico en el fósforo.

La carga máxima, Q_{max}^e , es el valor máximo de carga para un determinado voltaje (V_{max}).

La fuga de carga, Q_{leak}^e , es la medida de la fuga de carga en el dispositivo en el intervalo que el voltaje aplicado es cero, $V_{apl} = 0$. Usualmente, esta carga proviene de electrones emitidos por estados poco profundos en las fronteras del fosforo.

La carga de polarización, Q_{pol}^e , es la carga almacenada en las superficies de contacto del fósforo y cuando el dieléctrico es ferroeléctrico, también se debe a la polarización remanente.

La curva Q-V de la Figura 35 pertenece a una dispositivo MISIM, el cual es simétrico con respecto a la capa del fósforo. Por esta razón la gráfica es simétrica con respecto al origen; tomando en cuenta esto se usaron los superíndices $^+$ y $^-$ para designar las características en cada lado del lazo Q-V.

Aunque las formas de las gráficas Q-V de dispositivos que usan películas delgadas

de óxidos luminiscentes como fósforo, tal como los que se construyeron en este trabajo, difieren de las que se muestra en la Figura 35, veremos, en la sección de resultados que, las mismas características pueden hallarse por medio de esta técnica de caracterización para nuestros dispositivos.

III.6.2 Características de capacitancia contra voltaje

Una gráfica de capacitancia *vs.* voltaje se genera al graficar la capacitancia dinámica contra la caída de voltaje en el TFEL (V_{TFEL}). La capacitancia dinámica se deriva directamente de la curva Q-V como la pendiente en cada punto, sin embargo, los segmentos útiles son los intervalos de subida y de bajada, es decir, de $V_{apl} = 0$ a $V_{apl} = V_{max}$ y de $V_{apl} = 0$ a $V_{apl} = -V_{max}$. La capacitancia dinámica puede calcularse de la ecuación

$$C = \frac{i(t)}{\frac{dV_{TFEL}(t)}{dt}} \quad (28)$$

donde

$$i(t) = \frac{dq_{ext}}{dt} = C_{sensor} \frac{dV_3(t)}{dt} \quad (29)$$

sustituyendo la ecuación 29 en 28, la capacitancia dinámica, puede calcularse como

$$C = C_{sensor} \frac{dV_3(t)}{dV_{TFEL}(t)} \quad (30)$$

Finalmente la gráfica C-V se genera al graficar los valores de C para cada valor de V_{TFEL} . En la Figura 36 se presenta un conjunto de gráficas C-V obtenidas de un dispositivo MISIM de ZnS, tomadas a 20 V, 40 V y 60 V sobre el voltaje de umbral [Keir 1999]. En esta gráfica, se puede apreciar que el voltaje de encendido (V_{TO}) depende del voltaje máximo aplicado (V_{max}), V_{TO} disminuye a medida que V_{max} aumenta. Por otro lado, en el eje y se puede apreciar que el valor de C tiene dos niveles bien definidos: C_i y C_T , que corresponden a las capacitancias del aislante (C_i) y a la capacitancia total del dispositivo, $C_T = C_i \parallel C_f = C_i C_f / C_i + C_f$, siendo C_f la capacitancia de la capa del fósforo. En dispositivos MISIM, la capacitancia del TFEL aumenta cuando la capa del fósforo conduce, a causa de que la contribución de C_f desaparece, dejando

que $C_T = C_i$ [Wager y Keir 1997].

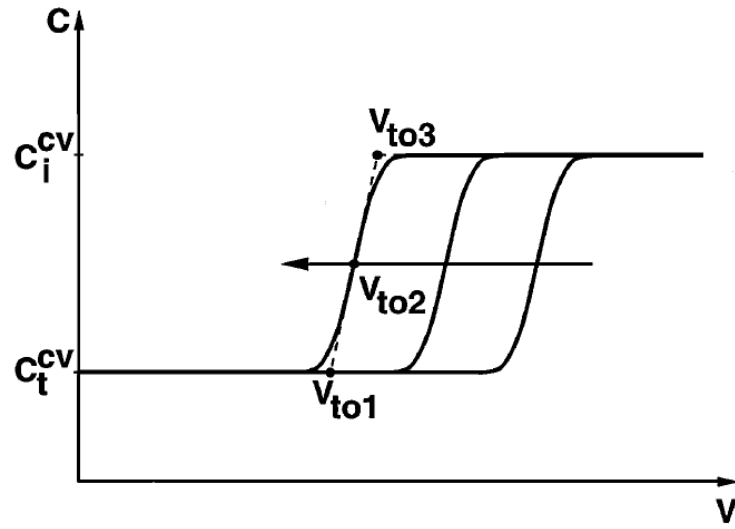


FIGURA 36: Familia de curvas C–V de un dispositivo MISIM de ZnS medidas a 20, 40 y 60 V sobre el voltaje de umbral

Capítulo IV

Resultados y discusiones

IV.1 Caracterización de los polvos de Sr_2CeO_4

La caracterización del polvo de Sr_2CeO_4 se enfocó en el efecto de la temperatura de recido sobre la presencia de compuestos contaminantes. En la Figura 37 muestra cómo la presencia de estos compuestos disminuye a medida que la temperatura de horneado aumenta hasta llegar a 1100°C . Los elementos contaminantes son los siguientes: SrCeO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, SrCO_3 , SrO_2 , y CeO_2 . El difractograma de la muestra horneada a 1100°C presenta principalmente las reflexiones correspondientes al Sr_2CeO_4 . Sin embargo, cuando esta temperatura se excede, como en el caso de la muestra horneada a 1200°C , el Sr_2CeO_4 se descompone, por esta razón aparecen reflexiones de otros compuestos como el SrCO_3 y el CeO_2 .

Por otro lado, la morfología de los polvos de Sr_2CeO_4 horneados a 700 , 1100 y 1200°C se presentan en la Figura 38, donde se aprecia cómo la muestra horneada a 1100°C está formada por microcristales alargados muy bien definidos de $\sim 1\ \mu\text{m}$ de ancho por $\sim 5\ \mu\text{m}$ de longitud (Figura 38 b). En cambio, las micrografías de la Figura 38 a) y c) se muestran los granos de las muestras horneadas a 700 y 1200°C , los cuales tienen forma y tamaño irregulares y, al menos a esta escala, no se observa la formación de cristales con aristas bien definidas. De las observaciones anteriores podemos decir que el tratamiento térmico a 1100°C promueve una mejor cristalización del Sr_2CeO_4 .

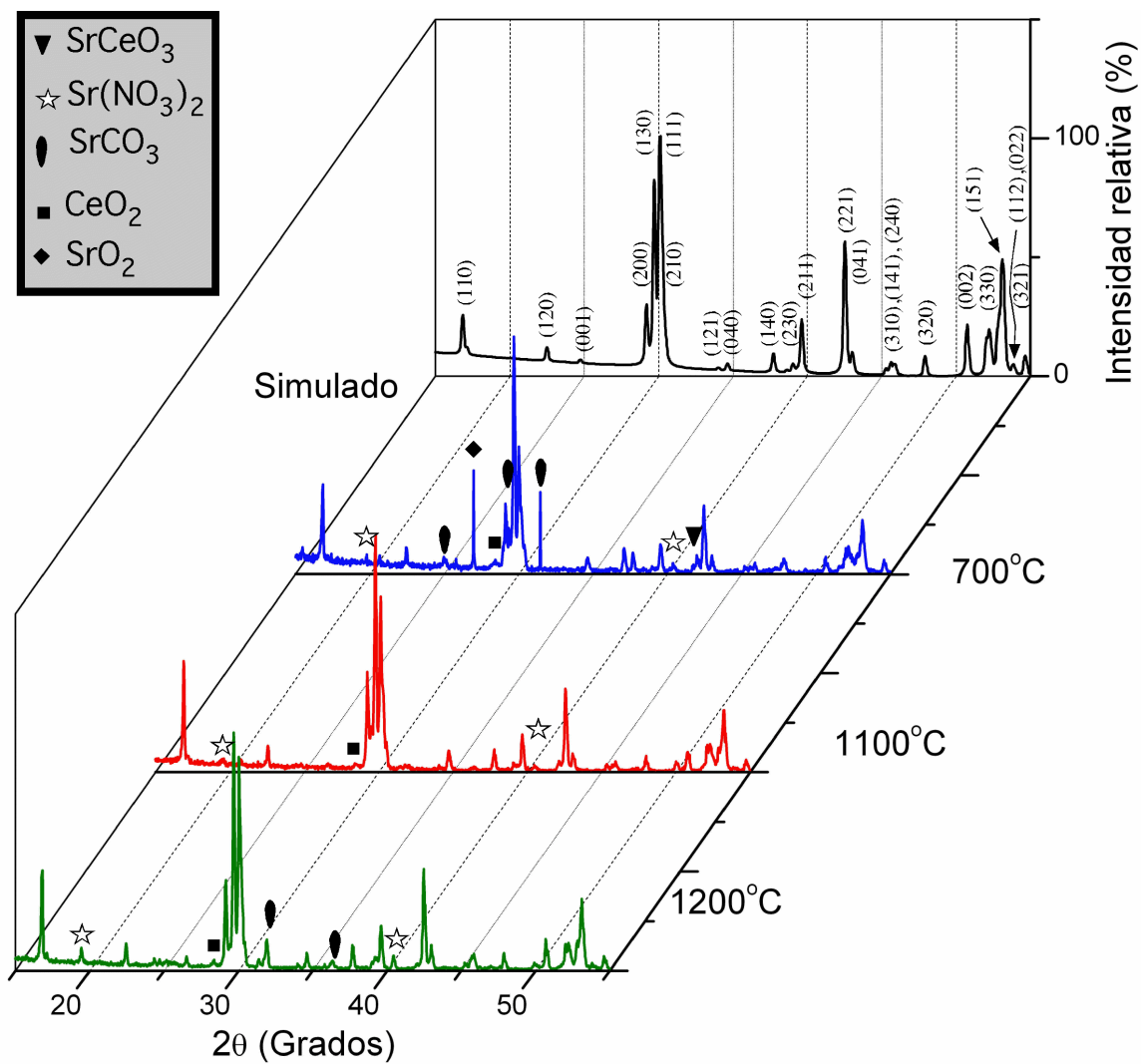


FIGURA 37: Difractogramas de rayos-X de los polvos horneadas de 700 a 1200 °C; los picos no marcados corresponden al Sr_2CeO_4 .

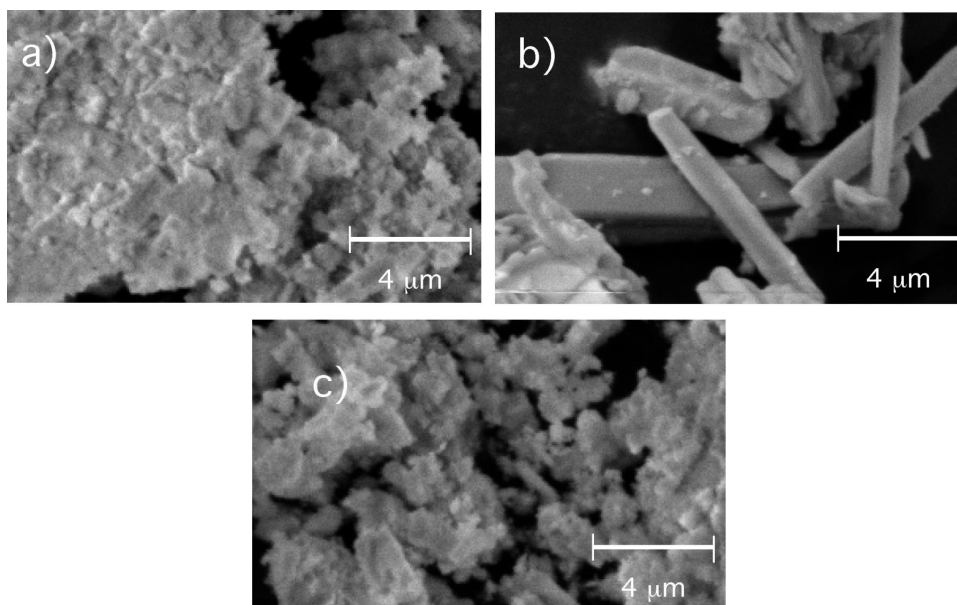


FIGURA 38: Micrografías de MEB de las muestras de polvos de Sr_2CeO_4 horneadas a 700 °C a), 1100 °C b) y 1200 °C c).

Los espectros de fotoluminiscencia de las muestra se tomaron en el intervalo visible del espectro electromagnético comprendido entre 400 y 650 nm excitando la muestra con luz UV ($\lambda = 254$ nm). Esta medición se realizó en un espectrofotómetro Hitachi FL-4500. Los resultados comparativos de este análisis se muestran en la Figura 39, donde se puede ver que el espectro de emisión de estos polvos es igual que el reportado previamente por otros autores [Danielson *et al.* 1998a; van Pieterse *et al.* 2000; Lee *et al.* 2000]. Así mismo, se aprecia el efecto de la temperatura de horneado en la intensidad de la FL, la cual se mantiene en valores similares para las muestras horneadas de 700 a 900 °C, pero se registra un aumento significativo de la emisión para las muestras procesadas a 1000 y 1100 °C, siendo la de 1100 °C la que presentó mayor intensidad de emisión. Por último, se aprecia como la emisión de la muestra procesada a 1200 °C decrece drásticamente debido a que, como lo muestra el análisis de DRX, a esta temperatura el compuesto obtenido se ha degradado [Kang y Choi 2002].

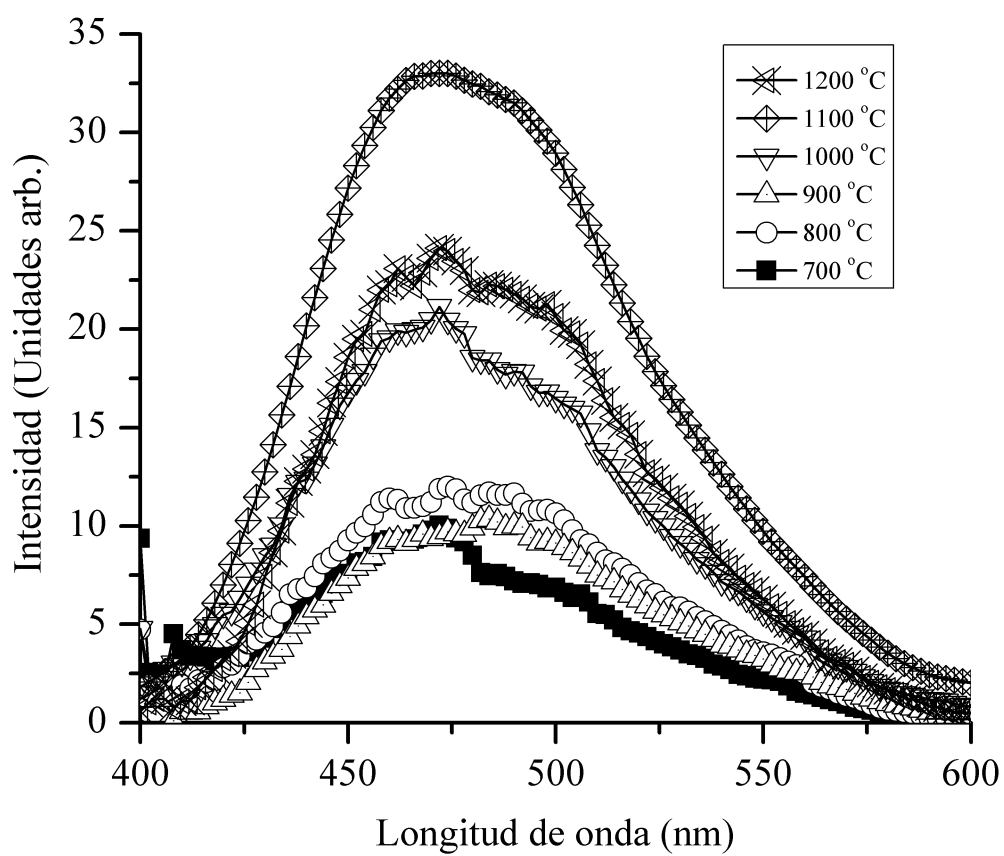


FIGURA 39: Espectros de emisión de las muestras de polvo de Sr_2CeO_4 sintetizado por combustión y tratadas térmicamente de 700 a 1200 °C.

IV.2 Caracterización de los polvos de $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$

Dada la similitud de los radios iónicos del Sr y el Eu; las propiedades estructurales del Sr_2CeO_4 no se ven afectadas significativamente por la adición de iones de europio. Por tal motivo la caracterización del polvo de $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ se concentró en las propiedades de emisión y absorción de radiación.

Existe la hipótesis de que en el $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ la radiación es absorbida en los octaedros de CeO_6 y transferida al Eu^{3+} por un mecanismo de transferencia de energía expuesto en la sección I.1.1. En nuestros resultados se confirma que dicho proceso sucede, pues el espectro de excitación del material cambia ligeramente, al hacerse más angosto a medida que la concentración de Eu aumenta. Tal diferencia puede deberse a que las longitudes de onda de emisión para la muestra pura es 480 nm y para las muestras con Eu es 610 nm. Sin embargo, a pesar de la diferencia mencionada, los espectros aún son semejantes, lo cual indica que la energía es absorbida por el mismo mecanismo cuando el material es intrínseco o impurificado. Los espectros de excitación para ambos casos se muestran en la Figura 40.

Por otro lado, el espectro de emisión cambia su distribución espectral notoriamente, indicando que el $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ es sensible a la concentración de Eu; ésto se explica porque el material tiene un espectro de emisión intrínseco, cuando $x = 0$, que, a medida que x aumenta, se atenúa, dando lugar al espectro característico de los iones de Eu^{3+} . En la Figura 41 se muestran los espectros de emisión por FL del $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ para las concentraciones de Eu de $x = 0$, $x = 0.03$ y $x = 0.1$.

IV.3 Caracterización de los blancos de Sr_2CeO_4

La caracterización realizada a los blancos para PLD se concentró en demostrar que la fase Sr_2CeO_4 no se pierde en el proceso de ceramización y que la densidad relativa del cerámico es alta. El gráfico de la Figura 42 muestra el aumento de la densidad relativa en función de la presión aplicada. En la Figura 43 se presentan micrografías de MEB obtenidas de fracturas hechas a las muestras de cerámicas prensadas a 1, 4,

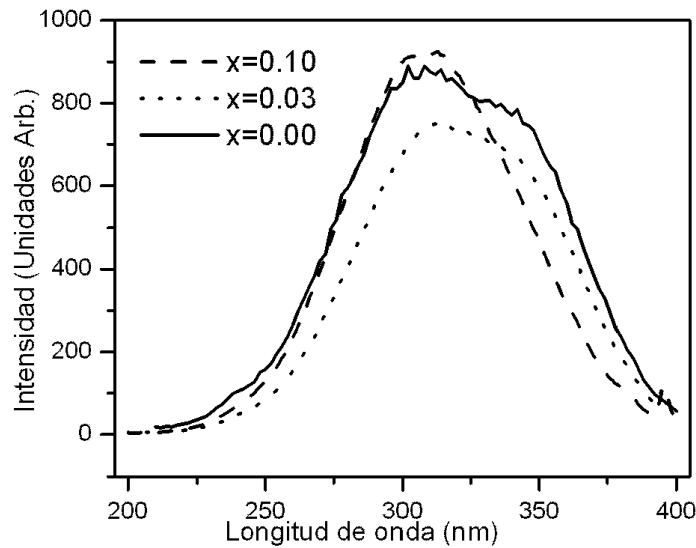


FIGURA 40: Espectros de excitación en FL del $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ para las concentraciones $x = 0.00$ ($\lambda_{em}=480$ nm), $x = 0.03$ ($\lambda_{em}=610$ nm) y $x = 0.10$ ($\lambda_{em}=610$ nm).

6 y 8 ton/cm². El aumento de la densidad del disco cerámico es evidente, puesto que en las cerámicas prensadas con más presión hay menos huecos entre granos y son de menor tamaño.

Por medio de difracción de rayos-X, se analizaron los blancos para observar el efecto del proceso de ceramización en la estructura cristalina del material. La Figura 44 es un difractograma de rayos-X de la cerámica prensada a 8 ton/cm², que se indexó de acuerdo con la estructura ortorrómbica del Sr_2CeO_4 y se observó la presencia de una sola fase.

También se realizaron medidas de FL, encontrando que el espectro de emisión y de excitación de los blancos concuerda en buena medida con los del material en polvo y en general con los reportados en la literatura para Sr_2CeO_4 . Los espectros de excitación y emisión de una cerámica de Sr_2CeO_4 se presentan en la Figura 51 c) y d).

Aprovechando la rigidez del blanco y las facilidad para manipularlo, se realizaron las medidas por medio de la técnica de absorción óptica que se muestran en la Figura

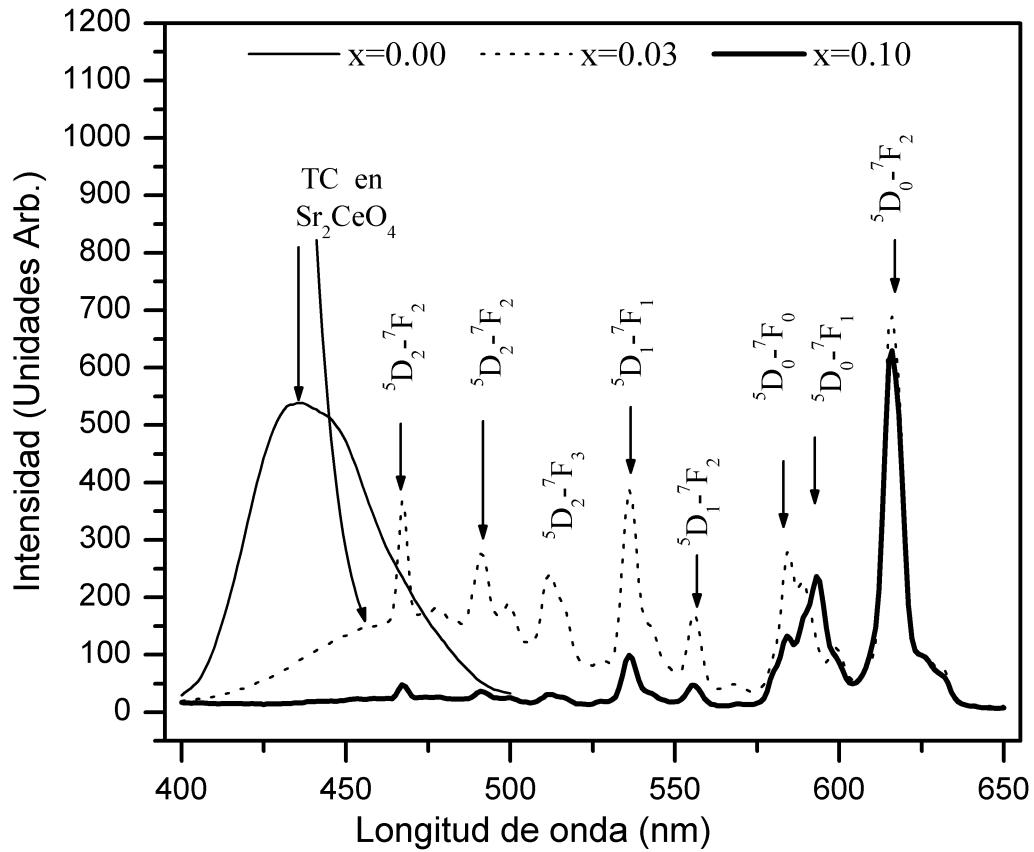


FIGURA 41: Espectros de emisión en FL del $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ para las concentraciones $x = 0.00$, $x = 0.03$ y $x = 0.10$ ($\lambda_{ex}=300$ nm).

TABLA IV: Anchos de la Brecha de energía del Sr_2CeO_4 puro e impurificado con Eu.

Compuesto	E_g
Sr_2CeO_4	3.75 eV
$\text{Sr}_{1.97}\text{Eu}_{0.03}\text{CeO}_4$	3.22 eV

45. Dichos espectros se tomaron de una cerámica de Sr_2CeO_4 (línea sólida) y de una cerámica de $\text{Sr}_{1.97}\text{Eu}_{0.03}\text{CeO}_4$ (línea punteada). A partir de estos espectros se estimaron las brechas energéticas del compuesto puro e impurificado, encontrando los valores de la Tabla IV medidos a partir de la Figura 46.

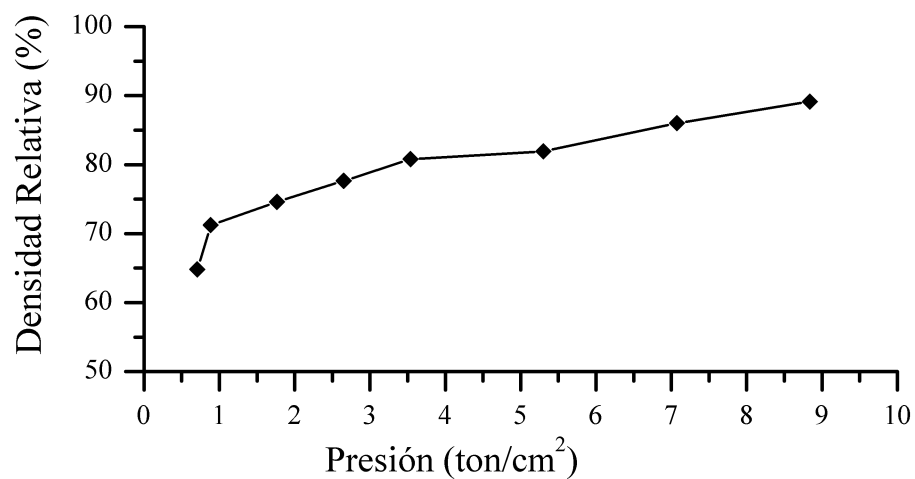


FIGURA 42: Densidad relativa de los cerámicos en función de la presión de conformación aplicada.

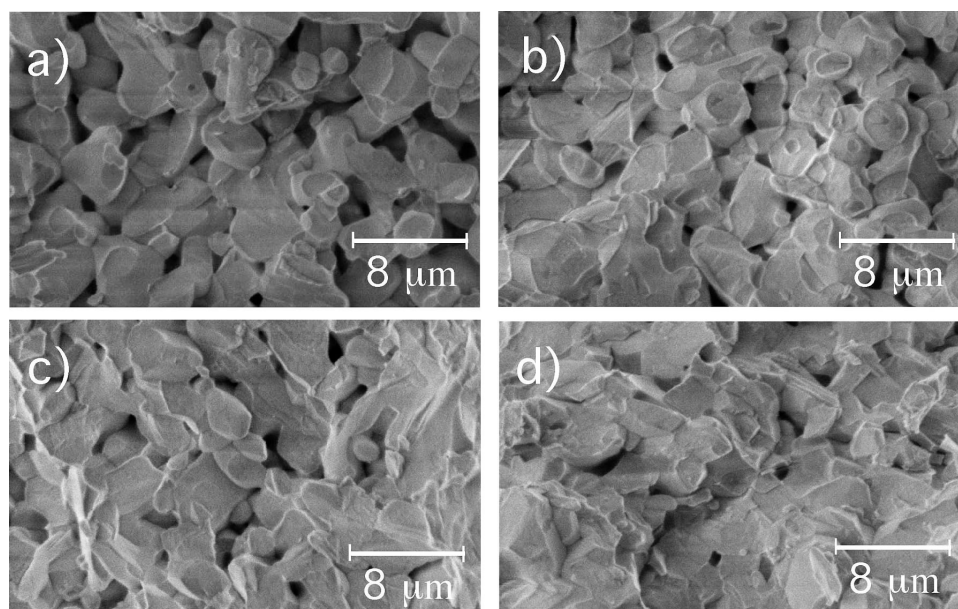


FIGURA 43: Imágenes de fractura tomadas con MEB de cerámicas de Sr_2CeO_4 prensadas a a) 1 ton/cm², b) 4 ton/cm², c) 6 ton/cm² y d) 8 ton/cm².

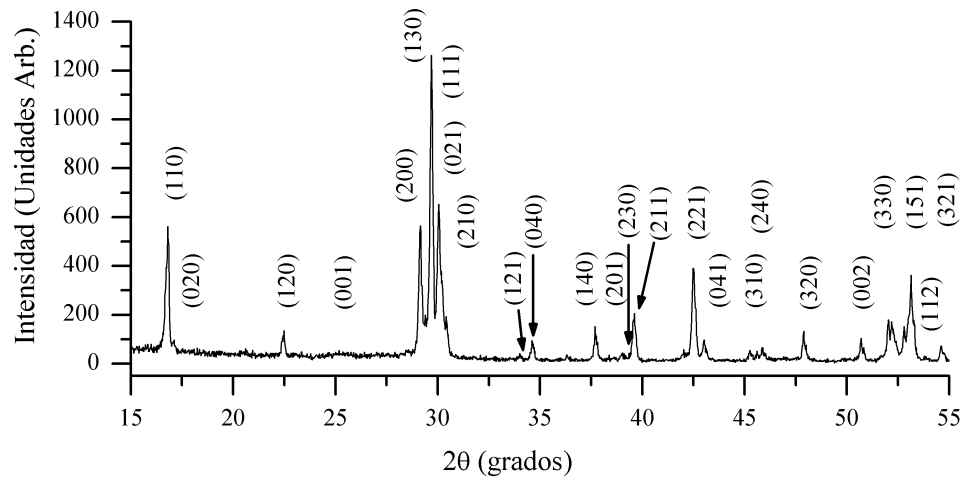


FIGURA 44: Difractograma de rayos-X del blanco para ablación láser que fue prensado a 8 ton/cm².

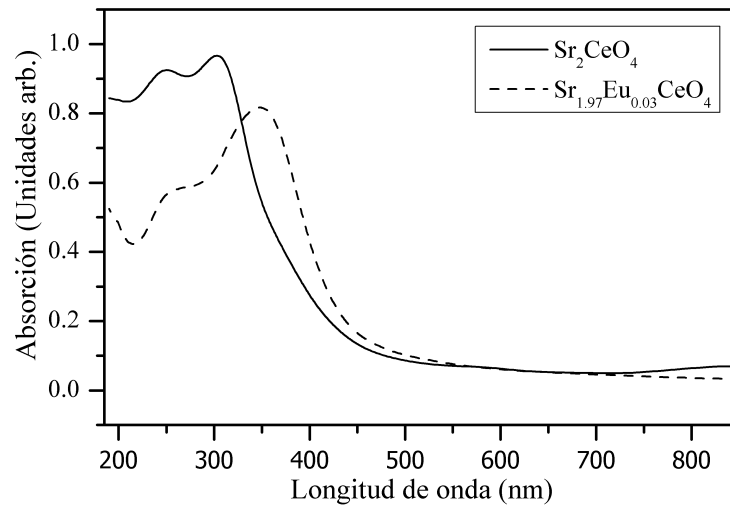


FIGURA 45: Espectros de absorción de las cerámicas de $\text{Sr}_{1.97}\text{Eu}_{0.03}\text{CeO}_4$ y de Sr_2CeO_4 .

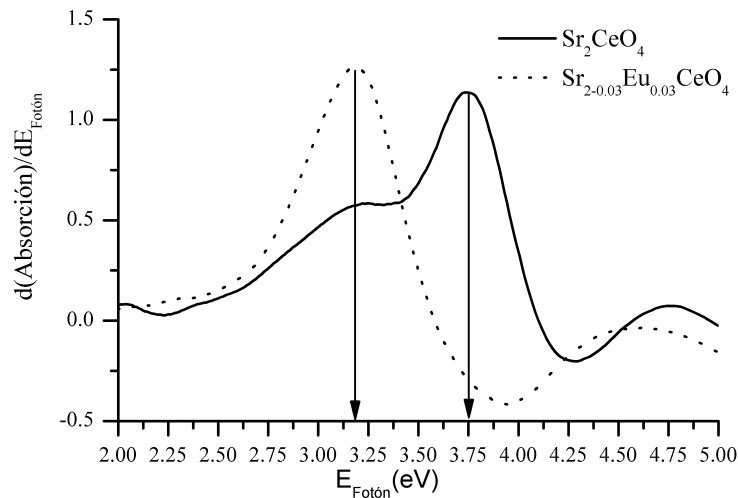


FIGURA 46: Derivadas de los espectros absorción con respecto a la energía de los fotones incidentes, los valores máximos corresponden a la brecha energética de cada muestra.

IV.4 Caracterización de las películas delgadas de Sr_2CeO_4 sobre Si(111)

Por medio de MEB se analizaron la sección transversal y la superficie de las películas delgadas de Sr_2CeO_4 crecidas sobre Si(111). El espesor de la capa de Sr_2CeO_4 es uniforme alrededor de $4 \mu\text{m}$. En la micrografía de la Figura 47 a) se puede apreciar la formación de columnas en la dirección de crecimiento de la película; en tanto que la imagen de la superficie de la película (Figura 47 b) muestra una superficie suave con salpicaduras de $\sim 1 \mu\text{m}$ distribuidas aleatoriamente, las cuales son características superficiales típicas de películas crecidas por PLD.

El análisis de MET revela que las películas están formadas por pequeños cristales, cuyo tamaño se midió en la micrografía de la Figura 48, en la que se observan granos de 20 a 30 nm de diámetro. También, en la Figura 48 b) y c) se aprecian franjas de planos cristalinos de uno de los cristales nanométricos con espaciamiento interplanar de 0.303 nm, que se asocia a los planos (130) del Sr_2CeO_4 [Danielson *et al.* 1998b].

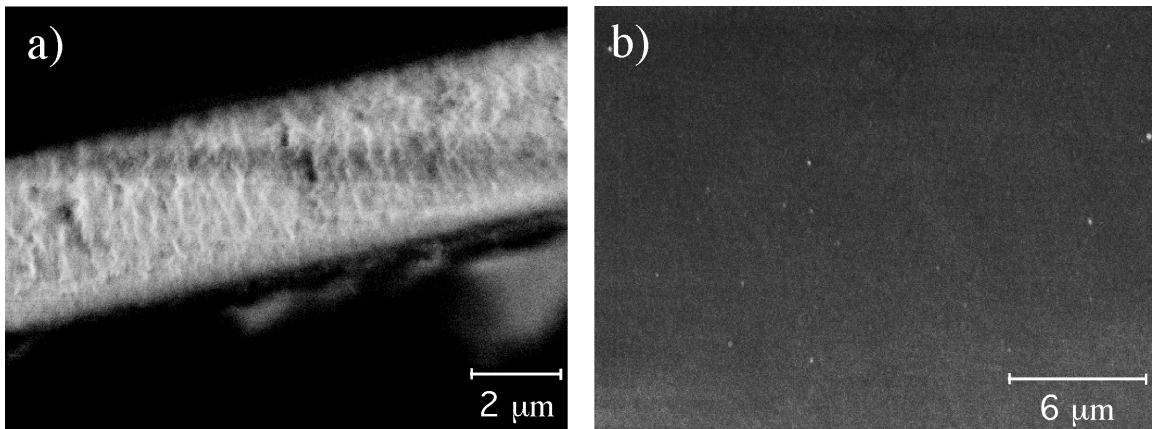


FIGURA 47: Micrografías de MEB de la película delgada de $\text{Sr}_2\text{CeO}_4/\text{Si}(111)$, a) Sección transversal, la franja clara es la película delgada, b) Morfología de la superficie.

En la Figura 49, la presencia de anillos en el patrón de difracción de electrones tomado de la película delgada nos indica que es policristalina; cuatro de estos anillos se cierran completamente, lo cual nos permitió indexarlos de acuerdo con la estructura ortorrómbica del Sr_2CeO_4 . El anillo más pequeño corresponde a los electrones difractados por los planos (100), el segundo anillo a los planos (130), el tercer anillo es muy cercano al segundo y corresponde a los planos (111), el cuarto y quinto grupo de planos indexados corresponden a los planos (221) y (002), respectivamente.

El difractograma de la Figura 50 a) se obtuvo de la película delgada depositada sobre Silicio (111). En este se puede notar que la reflexión (130) es de mayor intensidad a la del resto, lo cual puede indicar que la película delgada creció de forma preferencial en la dirección [130]. Haciendo uso de esta información y del programa de cómputo *PowderCell v2.31*, se simuló una película delgada con las características de la nuestra la cual hipotéticamente creció con una orientación preferencial en la dirección [130]. Los resultados de esta simulación se muestran en el apéndice C. De los resultados se dedujo que para que una película delgada policristalina de Sr_2CeO_4 proporcione un difractograma como el de la Figura 50 b) una gran proporción de los cristales que la forman ($\geq 50\%$) debe de estar orientado con la dirección cristalográfica [130] normal a la superficie de la muestra.

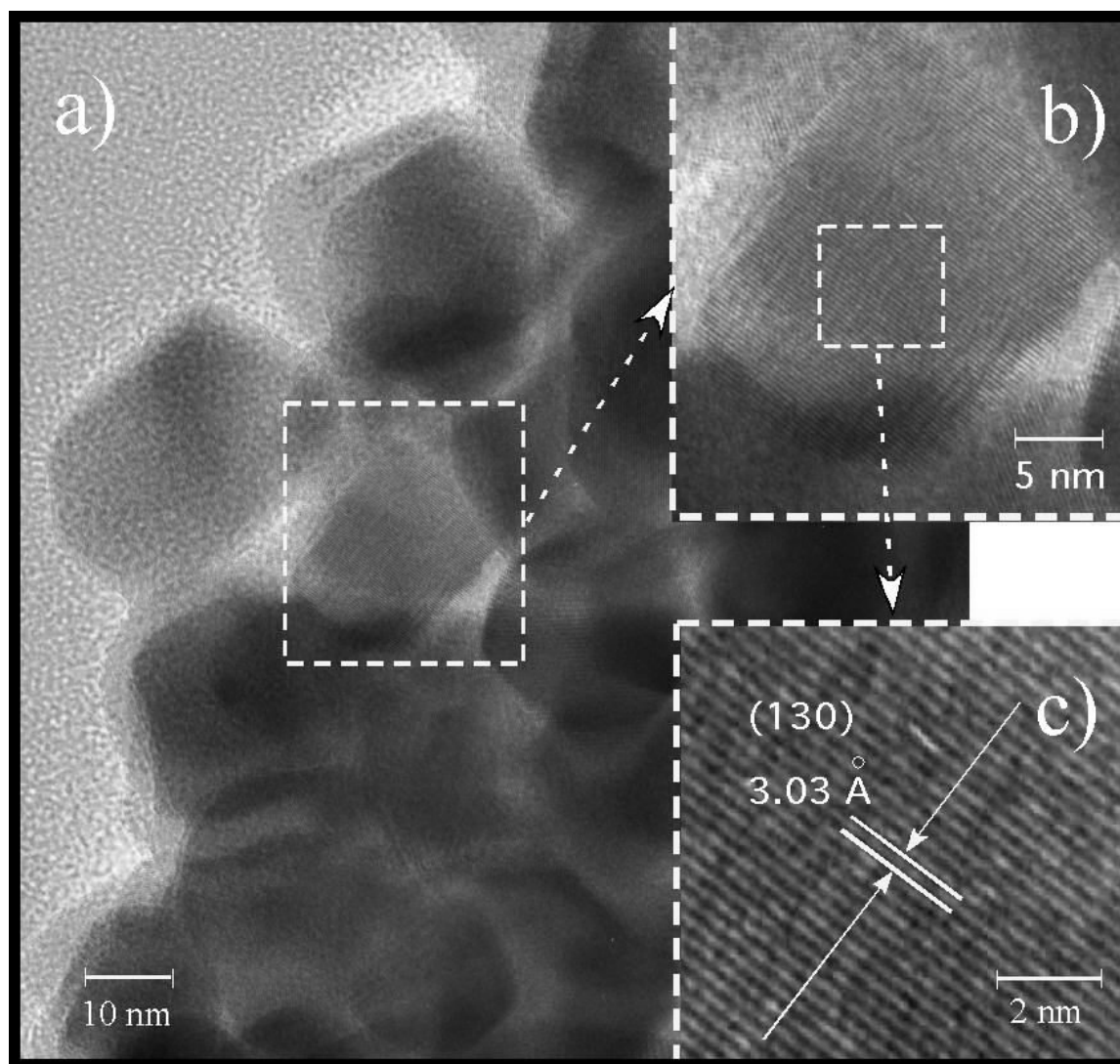


FIGURA 48: Micrografías de MET de la película delgada de Sr_2CeO_4 . En a) se pueden apreciar cristales de escala nanométrica y en la inserción c) se muestra claramente la distancia interplanar de los planos (130).

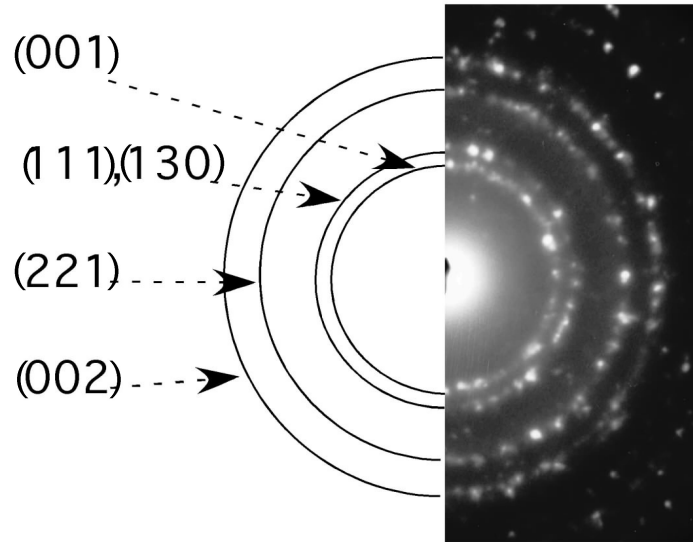


FIGURA 49: Patrón de difracción de electrones de la película delgada el cual se indexa de acuerdo con la estructura ortorrómbica del Sr_2CeO_4 .

Los espectros de fotoluminiscencia del blanco cerámico y de la capa delgada de $\text{Sr}_2\text{CeO}_4/\text{Si}(111)$ se muestran en la Figura 51. Como se mencionó anteriormente, este compuesto presenta dos bandas de excitación que aquí se han separado en ambos espectros. En las Figuras 51 a) y c), una de las bandas se localiza en ~ 295 nm y la otra en ~ 345 nm. Se ha reportado que las posiciones y las intensidades pueden variar de acuerdo con el método de síntesis, los tratamientos térmicos y el ambiente de oxígeno durante la síntesis [Serra *et al.* 2001; Chen *et al.* 2004]. En el espectro de excitación de la película delgada, la banda de 295 nm es muy intensa, en cambio, en el espectro del blanco ambas bandas son casi iguales. Esta diferencia se puede atribuir a que la capa delgada está formada por cristales nanométricos y a que ambas muestras recibieron distintos tratamientos térmicos. Con respecto a los espectros de emisión en las Figuras 51 b) y d), se percibe una diferencia en el máximo de la emisión (~ 10 nm) y una reducción del semiancho del pico (~ 13 nm) de emisión de la película con respecto al del blanco. El espectro de emisión del blanco es muy similar al reportado previamente para polvos micrométricos de Sr_2CeO_4 . El corrimiento al azul del espectro de emisión

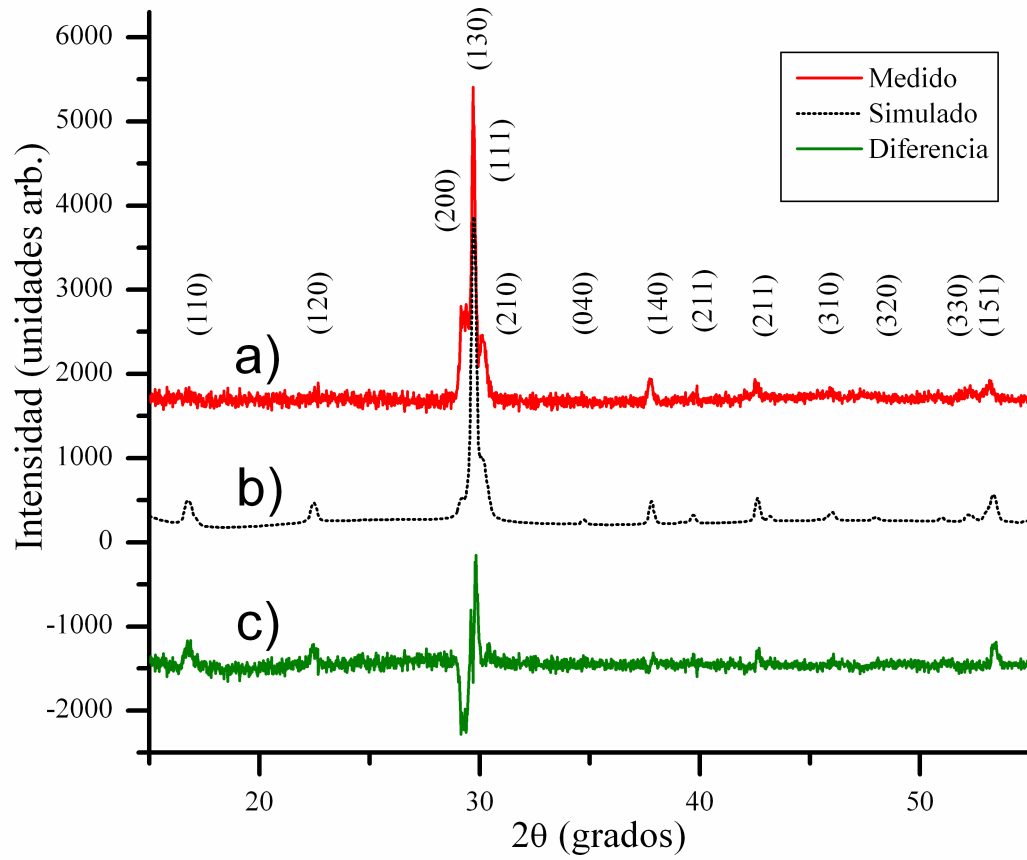


FIGURA 50: Difractogramas de rayos-X obtenidos de: a) medido de la película delgada de $\text{Sr}_2\text{CeO}_4/\text{Si}(111)$, b) simulado en *Powdercell v2.31* para una orientación preferencial en la dirección (130) y c) la diferencia entre ambos.

de la película se puede relacionar con la naturaleza nanocristalina de los granos que la forman, así como a la dirección de crecimiento preferencial que exhibe.

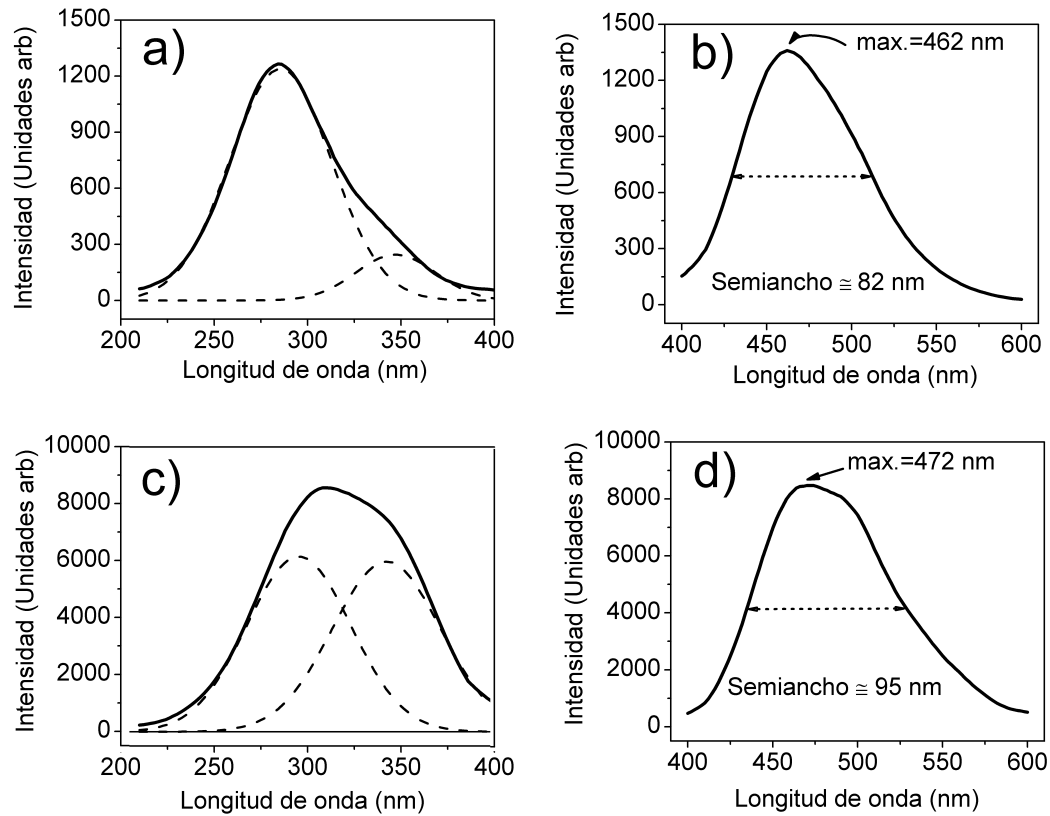


FIGURA 51: Espectros de FL del blanco de ablación y de la película delgada de Sr_2CeO_4 . (a) espectro excitación de la película, (b) espectro de emisión de la película, (c)espectro excitación del blanco y (d) espectro de emisión del blanco.

La mayor sensibilidad de la película delgada a la banda de 295 nm también se puede relacionar con la profundidad de penetración de la radiación [Moine y Bizarri 2006]. La profundidad de penetración es mayor para radiaciones más energéticas; de tal modo la radiación de 295 nm logra penetrar más en los granos que la radiación a 345 nm. Por dicha razón se logra excitar una mayor cantidad de los centros luminiscentes existentes en los granos superficiales de la película delgada.

IV.5 Caracterización de las películas delgadas de $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ sobre BaTiO_3

Las películas delgadas de $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4/\text{BaTiO}_3$ se usaron como capa activa del TFEL. Estas se caracterizaron por medio de MEB para observar su morfología y medir su espesor. En la Figura 52 a) se muestra la micrografía de la superficie limpia de BaTiO_3 y en la Figura 52 b) después del depósito de la capa del fósforo. En la Figura 52 b) aparecen regiones oscuras, que son producidas porque la película delgada sigue la morfología del sustrato, que es altamente rugoso. La Figura 53 se obtuvo al quebrar un dispositivo y observar su sección transversal en MEB, de aquí pudimos estimar un espesor promedio de la película delgada cercano a $2\mu\text{m}$.

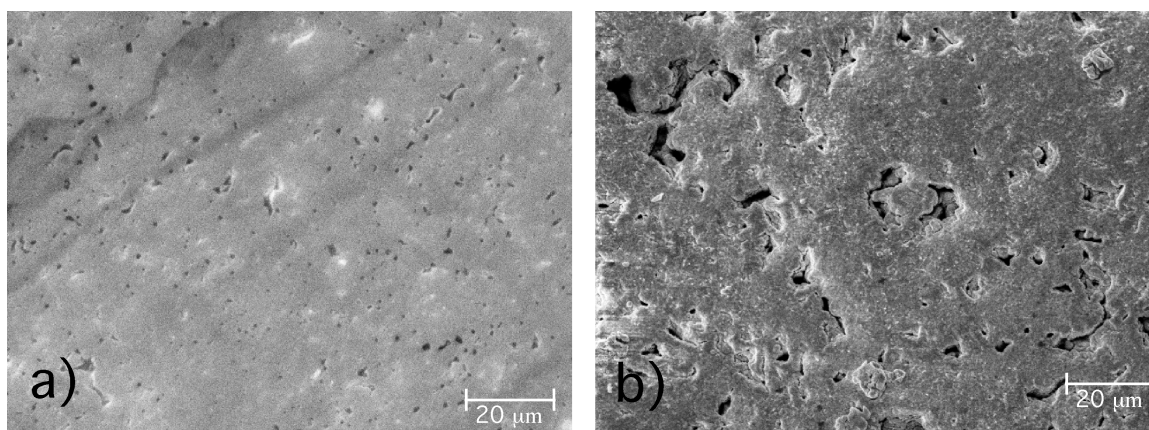


FIGURA 52: Imágenes de MEB que muestran: a) La superficie del cerámico de BaTiO_3 sobre la cual se hizo el depósito y b) La superficie de la película de $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4/\text{BaTiO}_3$.

El análisis de DRX (Figura 54) que se hizo a la película delgada muestra un crecimiento cristalino del material luminiscente y las líneas de difracción del sustrato de titanato de bario. Además, aparecen reflexiones del SrCeO_3 y del SrO_2 , probablemente generadas en el proceso de ablación, o durante el tratamiento térmico que se le dio a la película.

El espectro de emisión por FL de esta película se muestra en la línea punteada de la Figura 55; en el cual se aprecian las líneas de emisión del Eu^{3+} de manera muy

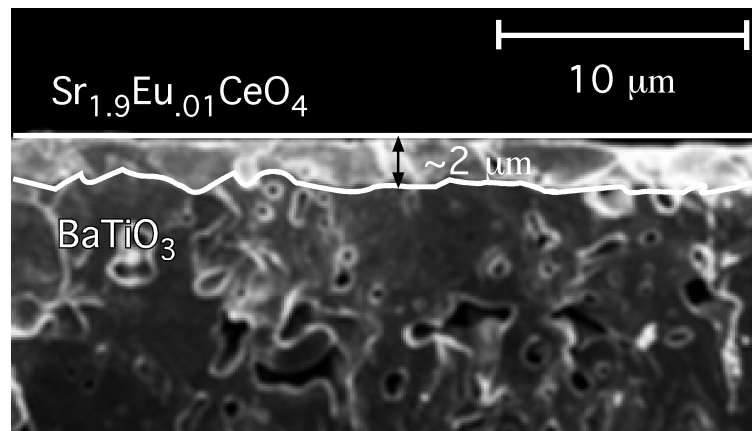


FIGURA 53: Imagen de MEB de la cual se estimó el espesor de la película delgada de $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4/\text{BaTiO}_3$.

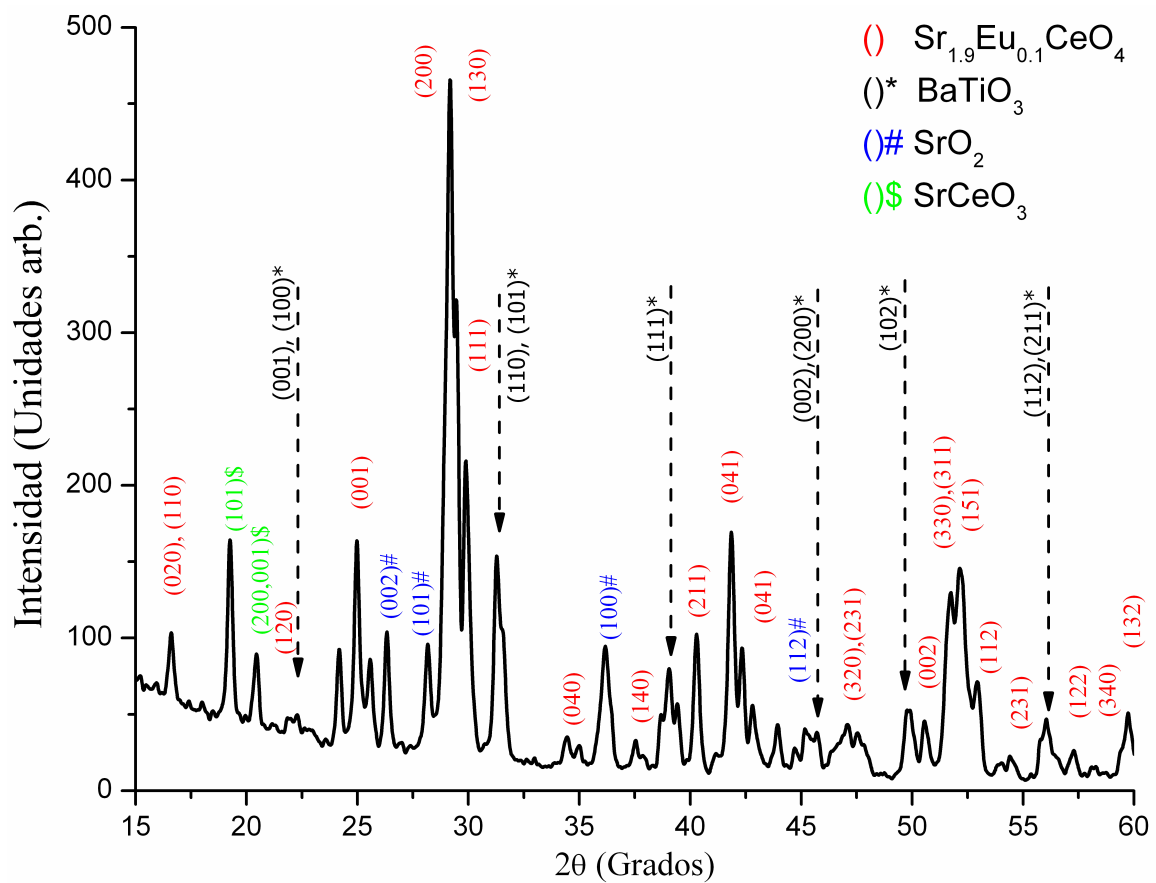


FIGURA 54: Difractograma de rayos-X de la película delgada de $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4$ depositada sobre BaTiO_3 .

similar al espectro que presenta el material en forma de cerámica o en polvo.

IV.6 Caracterización electro-óptica del TFEL de $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$

Recordando la sección III.4.2, se fabricaron dispositivos TFEL con distintas capas activas, unos de $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4$ para obtener emisión en el rojo y otros con capa activa de Sr_2CeO_4 con la intención de obtener emisión blanca-azul. Ambos se fabricaron con los parámetros semejantes. Sin embargo, no se logró obtener emisión de los dispositivos de Sr_2CeO_4 . Es importante mencionar que las pruebas eléctricas se realizaron con valores similares para ambos dispositivos. En las siguientes secciones solo se discutirán las propiedades y características de los dispositivos TFEL de $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ y al final del capítulo se hace una discusión del porqué de la ausencia de la emisión blanca-azul en el dispositivo construido con Sr_2CeO_4 .

IV.6.1 Espectro de emisión y color

El espectro de electroluminiscencia del $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4$ se muestra en la línea sólida de la Figura 55. En este espectro están presentes las transiciones atómicas características del ion Eu^{3+} , principalmente las $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, que aparecen con mayor intensidad. Para efectos de comparación, en la Figura 55, también aparece el espectro de FL de la película delgada de $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4/\text{BaTiO}_3$ (línea punteada). Se puede apreciar que el espectro de EL carece de picos de emisión por debajo de $\lambda = 575$ nm, es decir, transiciones con energías mayores que 2.15 eV. Una posible explicación para la ausencia de estos picos se relaciona con la distribución de energía de los electrones calientes, los portadores de carga no tienen suficiente energía para activar dichas transiciones. Como resultado de lo anterior, los espectros de FL y EL son distintos y, por lo tanto, sus coordenadas de cromaticidad también lo son como lo muestra la Figura 56. La alta saturación de color de la emisión por EL hace a este material un buen candidato para fósforo rojo en dispositivos electroluminiscentes [Minami *et al.* 2001].

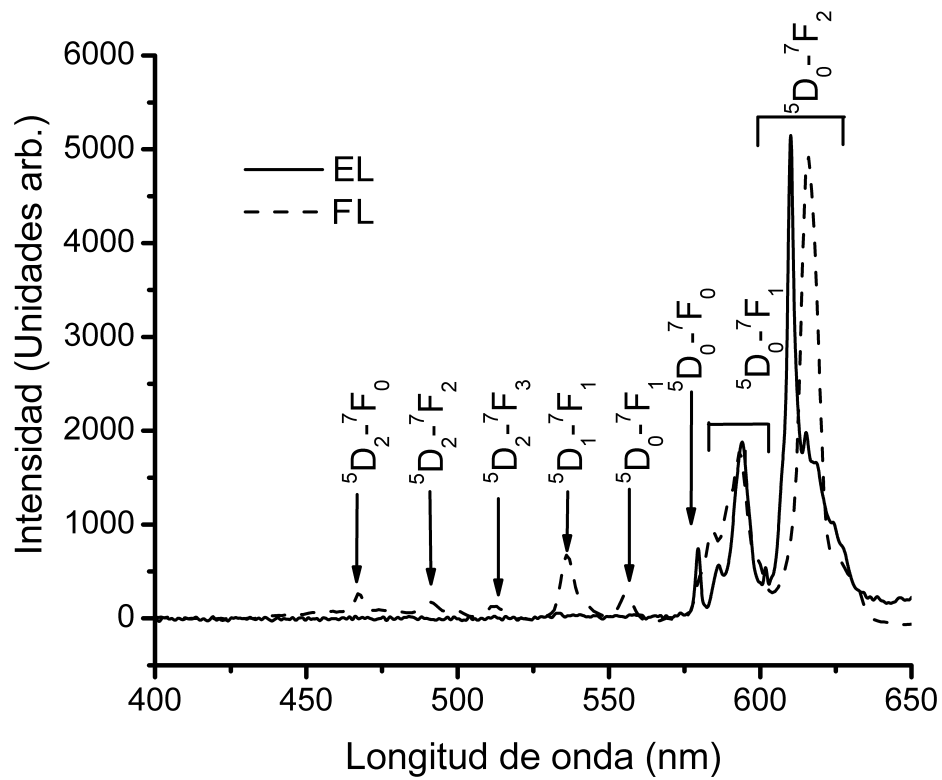


FIGURA 55: Espectros de emisión del $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4$ en película sobre BaTiO_3 ; emisión por electroluminiscencia (línea sólida), emisión por fotoluminiscencia (línea punteada). Las líneas de emisión agudas corresponden a transiciones del Eu^{3+}

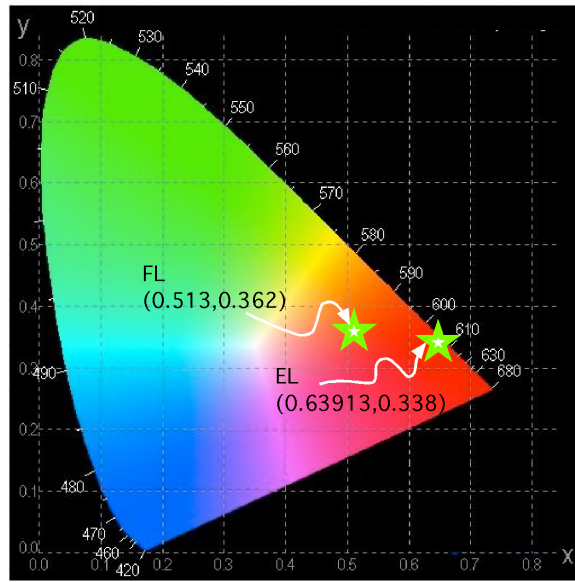


FIGURA 56: Localización de las emisiones por FL y EL del $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4:\text{Eu}$

IV.6.2 Luminancia y eficiencia

En la Figura 57 se aprecia cómo la intensidad de la emisión por EL aumenta a medida que el voltaje aplicado crece. En TFEL que usan capas activas de óxidos, el incremento de la luminancia es gradual en contraste con el incremento abrupto que exhiben los dispositivos con capas activas de sulfuros [Ouyang *et al.* 1996]. En nuestro TFEL, la emisión inicia a partir de los 150 V, que es el voltaje de umbral, y se mantiene en aumento hasta los 300 V, en dicho valor alcanza la máxima eficiencia de $16 \times 10^{-3} \text{lm/W}$ con una intensidad de $\sim 33 \times 10^{-3} \text{cd/m}^2$, como lo muestra la Figura 57. Existen varias hipótesis para mejorar la intensidad y la eficiencia de estos dispositivos, una de ellas se relaciona con la fabricación de capas activas texturadas en diferentes direcciones cristalográficas, pues, de acuerdo con estudios teóricos, la orientación de la celda cristalina tiene efectos en la sección transversal de excitación de los centros luminiscentes [Mengyang y Xurong 1989; Xiao *et al.* 1998].

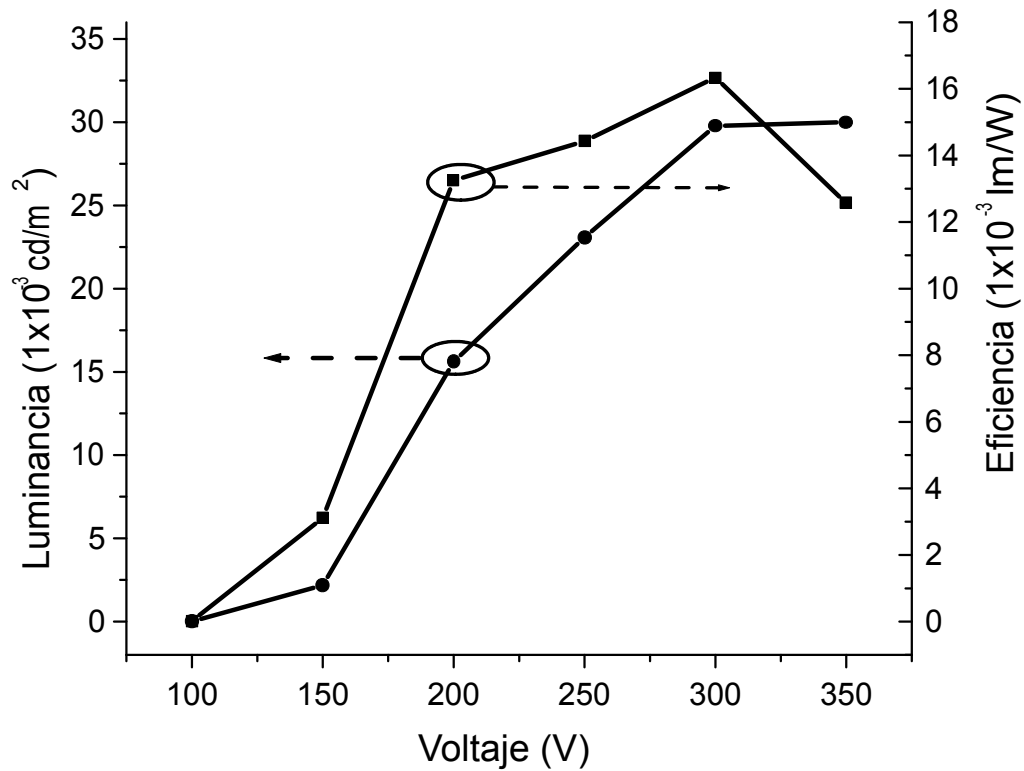


FIGURA 57: Gráfica de eficiencia contra voltaje del TFEL construido con capa activa de $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4$.

IV.6.3 Respuesta temporal

La medición de EL resuelta en el tiempo tiene el objetivo de revelar en qué parte de la forma de onda aplicada se produce la excitación de los centros luminiscentes. De esta manera se puede saber más acerca de los mecanismos de operación de estos dispositivos. Como ya se mencionó, el TFEL se alimentó con una señal trapezoidal, cuyo tiempo de subida es de $100 \mu\text{s}$ a una frecuencia de 100 Hz, como la que se muestra en la línea a rayas de Figura 58 a). Aplicando esta señal, se observó que la emisión durante las rampas de subida (de 0 a $+V_{max}$) es mucho más intensa que en las de bajada (de 0 a $-V_{max}$), que en este caso ni siquiera es posible observar. Este fenómeno se ha observado en TFEL asimétricos, es decir, aquellos con una sola capa dieléctrica como en nuestro

caso [Ouyang *et al.* 1996].

Tomando en cuenta la estructura de capas del TFEL, se puede hacer un modelo simplificado que consta de un par de capacitores en serie, C_{diel} y C_{fos} . Este circuito equivalente se muestra en la Figura 59 b). Los valores de las capacitancias se calculan por medio de la ecuación:

$$C_{fos} = \frac{\varepsilon_{fos} A \varepsilon_0}{d_{fos}} \quad (31)$$

donde A es el área del capacitor, d_{fos} es el espesor de la película delgada del fósforo ($\sim 2\mu\text{m}$) y ε_{fos} es la constante dieléctrica relativa del fósforo, que se midió para el $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ y se encontró un valor ~ 14 . De manera similar, la capacitancia del dieléctrico se calcula por medio de la expresión

$$C_{diel} = \frac{\varepsilon_{diel} A \varepsilon_0}{d_{diel}} \quad (32)$$

aquí, d_{diel} es el espesor de la hoja cerámica de BaTiO_3 ($\sim 300\mu\text{m}$) y ε_{diel} es la constante dieléctrica relativa del dieléctrico, que para la cerámica de BaTiO_3 es de 2600.

En un circuito de este tipo, el voltaje aplicado se distribuye simplemente por un divisor de voltaje.

$$V_{fos} = \frac{(V_2 - V_3)C_{diel}}{C_{diel} + C_{fos}} \quad (33)$$

Donde V_2 y V_3 son los voltajes medidos en el circuito Sawyer–Tower de la Figura 33. Así mismo, para calcular la caída de potencial en el dieléctrico la expresión es

$$V_{diel} = \frac{(V_2 - V_3)C_{fos}}{C_{diel} + C_{fos}} \quad (34)$$

A partir del voltaje en cada uno de los elementos del circuito equivalente, se puede calcular el campo eléctrico en el fósforo con la expresión:

$$E_{fos} = \frac{1}{d_{fos}} \frac{(V_2 - V_3)C_{diel}}{C_{diel} + C_{fos}} \quad (35)$$

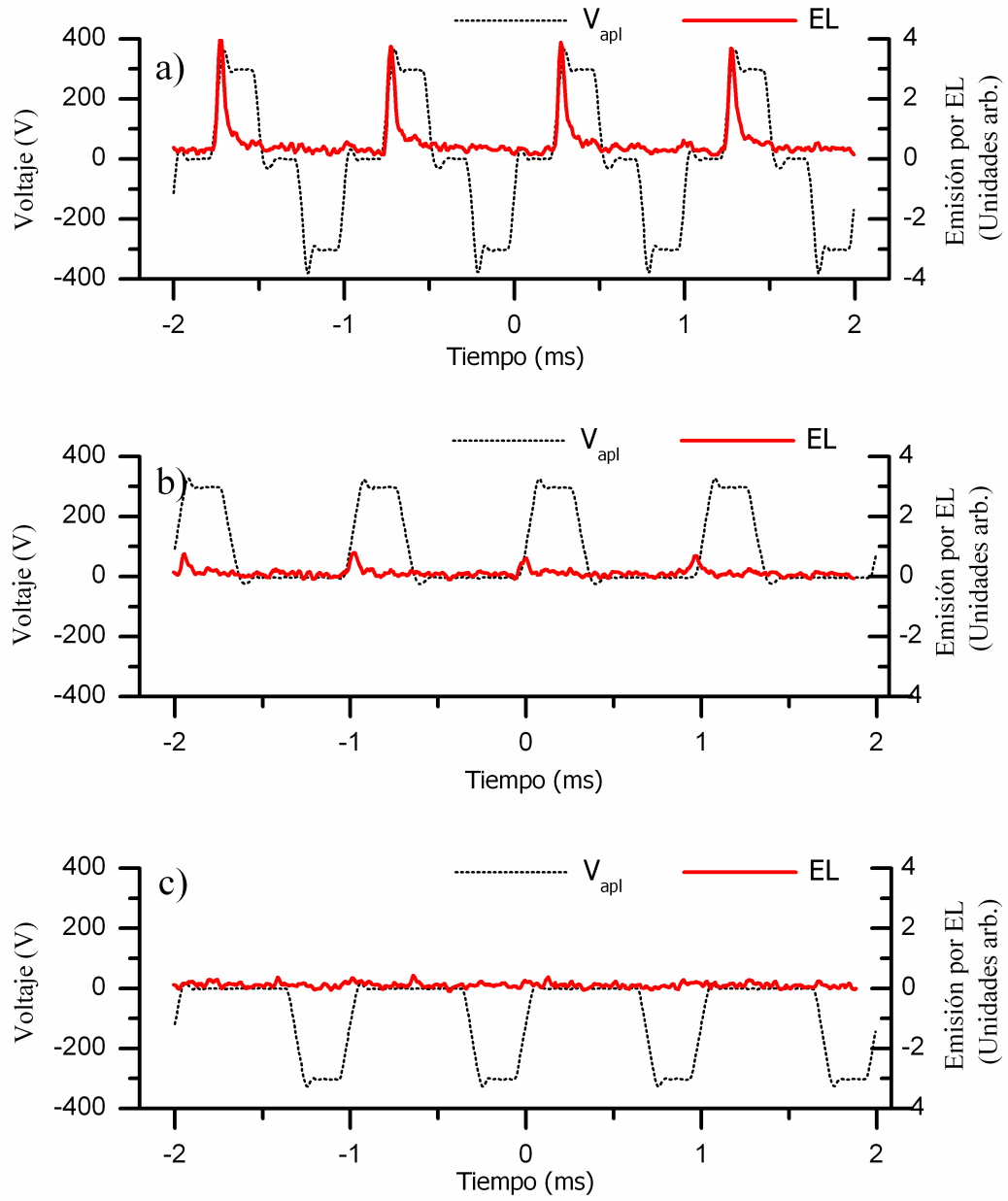


FIGURA 58: Respuesta temporal de la emisión del TFEL cuando el dispositivo se alimenta con una señal trapezoidal con $100 \mu s$ de tiempo de subida: a) bipolar, b) solo pulsos positivos y c) solo pulsos negativos.

Y en el dieléctrico mediante la expresión

$$E_{diel} = \frac{1}{d_{diel}} \frac{(V_2 - V_3)C_{fos}}{C_{diel} + C_{fos}} \quad (36)$$

Usando los valores de espesores con los que se construyeron los dispositivos y aplicando un voltaje con amplitud de 400 V, el campo eléctrico en el fósforo alcanza ~ 1.11 MV/cm; en cambio, para el dieléctrico solo llega a 5.9 kV/cm. Aún en el peor de los casos, que sucede cuando el fósforo ha sufrido una ruptura dieléctrica, el campo en el dieléctrico solo sube a 10.33 kV/cm. Dado que el campo eléctrico de ruptura de la capa dieléctrica es de 3×10^6 V/cm podemos estar seguros de que en ningún momento de la operación del TFEL sufrirá daño.

Para entender el movimiento de carga en este tipo de TFEL es necesario tomar en cuenta las siguientes consideraciones: primero, la corriente de conducción a través del dispositivo es cero. Esto es asegurado por la capa dieléctrica gruesa de BaTiO₃. Segundo, a través de la interfaz ITO/Sr_{2-x}Eu_xCeO₄ no hay flujo de electrones en ninguna dirección. Esto último es producto de la barrera de potencial Shottky que se forma, la cual tiene una altura del orden de 4.0 a 4.5 eV [Park *et al.* 1996], que solo se reduce 0.97% a causa de un campo eléctrico alto (1×10^6 V/cm) [Khelifi *et al.* 2000]. Por lo tanto, la carga que se mueve en el fósforo es producida por el campo eléctrico alto presente en dicha región, el cual promueve electrones a la banda de conducción por los mecanismos mencionados en la sección II.4.3.

En la Figura 59 d) se expone una secuencia probable en la que sucede el movimiento de carga dentro del fósforo. De esta forma se justifica que la emisión de luz es más intensa cuando el voltaje aplicado va de 0 a $+V_{max}$. Para proponer este mecanismo nos basamos en el hecho de que la densidad de carga espacial y de portadores de carga en la interfaz Sr_{2-x}Eu_xCeO₄/BaTiO₃ es mucho mayor que en la interfaz ITO/Sr_{2-x}Eu_xCeO₄. Además, en la capa del fósforo hay gran cantidad de defectos, producidos durante el crecimiento por PLD. Estos defectos funcionan como trampas electrónicas. Para hacer el modelo más simple, se considera que la cantidad de porta-

dores de carga en el interior de la capa del fósforo es despreciable. En la secuencia de la Figura 59 d), los portadores de carga se esquematizan como círculos rojos y la carga espacial como círculos blancos. La dinámica de la carga se explica en los siguientes puntos:

1. Iniciamos con el sistema en equilibrio.
2. Al aplicar un voltaje negativo, la carga en la interfaz ITO/ $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ es inyectada en la capa activa y acelerada por el campo eléctrico presente en el fósforo; en este caso la emisión es pobre dada la baja densidad de portadores. Simultáneamente, en la otra interfaz se acumula una gran cantidad de electrones a causa de la polarización del BaTiO_3 que los atrae por una interacción coulombiana.
3. Después de excitar algunos centros luminiscentes (Eu^{3+}) los electrones son atrapados en el fósforo por trampas electrónicas.
4. En este periodo el voltaje aplicado es cero, así que los electrones vuelven a la interfaz ITO/ $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ mediante un proceso de relajación.
5. Cuando se aplica un pulso positivo, la interfaz $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4/\text{BaTiO}_3$ inyecta una gran cantidad de electrones al fósforo, que al acelerarse a causa del campo eléctrico, producen una emisión fuerte comparada con la del pulso negativo. Además, la inyección de electrones es mejorada por el efecto de polarización del BaTiO_3 que empuja los electrones por una interacción de repulsión coulombiana.
6. Después de excitar los centros luminiscentes (Eu^{3+}) los electrones son atrapados en el fósforo por trampas electrónicas.
7. En este periodo el voltaje aplicado otra vez es cero, de modo que los electrones vuelven a la interfaz $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4/\text{BaTiO}_3$ mediante un proceso de relajación.

Esta secuencia se repite en cada periodo de la señal aplicada. El fenómeno de acumulación e inyección de carga por efecto de la polarización no sucede en la interfaz

del fósforo con el ITO, pues carece de polarizabilidad y es conductor eléctrico. Este modelo explica satisfactoriamente la diferencia de las intensidades de emisión para un pulso positivo y uno negativo.

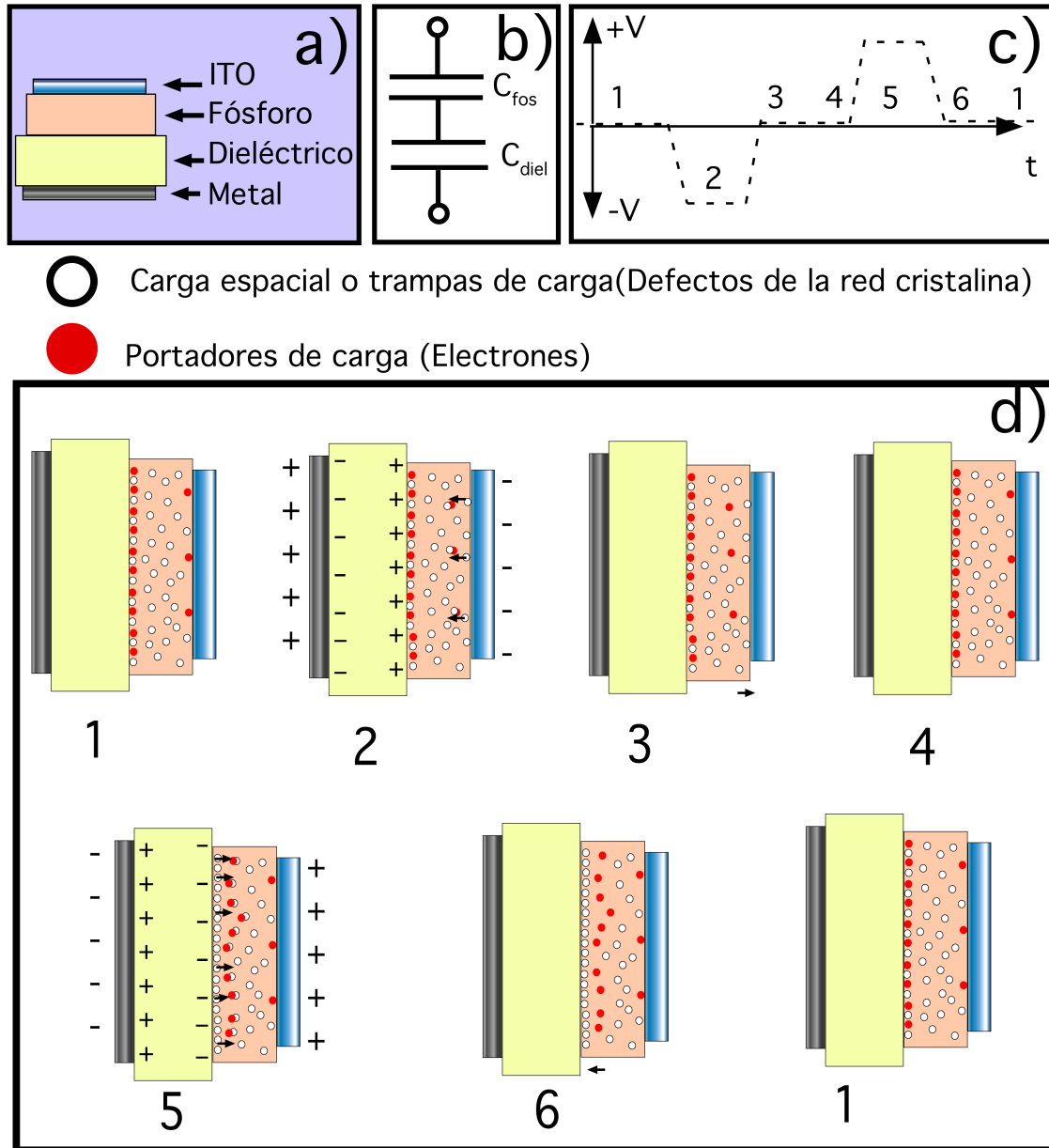


FIGURA 59: a) Estructura de capas, b) Circuito equivalente simplificado del TFEL, c) Forma de onda aplicada y d) Secuencia que muestra el movimiento de la carga en cada etapa de la forma de onda aplicada.

IV.6.4 Transferencia de carga

La dinámica del movimiento de carga en el TFEL con capa activa de $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4$ se muestra en la Figura 60 a). El ciclo de histéresis de la línea punteada se forma cuando se aplica un voltaje menor que el voltaje de umbral. En cambio, el de la línea sólida se forma cuando se aplica un voltaje mayor que el de umbral. Se puede ver que los ciclos defieren en forma para cada caso; cuando se aplica voltaje mayor, el ciclo de carga *vs.* voltaje tiene forma similar a la de un capacitor de ferroeléctrico. En cambio, cuando el voltaje es menor que el de umbral la forma del ciclo es casi cuadrada. lo que indica que la carga almacenada es prácticamente independiente del voltaje aplicado.

El ciclo de histéresis de la curva Q-V para $V_{apl} > V_{umbral}$, en la Figura 60, se ha etiquetado para marcar los sitios del ciclo que coinciden con los tiempos que el voltaje aplicado no varia, de manera similar a los usados en la Figura 59 c). Es importante notar que en la curva Q-V los sitios 1,2,3,4 y 6 son puntos, es decir, que la carga no varia en ese intervalo de tiempo ($i(t) = 0$). Sin embargo se puede apreciar como lo que debería de ser el punto 5 es una linea vertical, en la cual la densidad de carga aumenta alrededor de $0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, es decir, en el intervalo que $V_{apl} = +V$ el movimiento de carga es significativo. Lo antes dicho, coincide con la explicación dada en la etapa 5 de la Figura 59 d).

La curva de capacidad contra voltaje del TFEL cuando se le aplica voltaje superior al de umbral se muestra en la Figura 61. Se observa una disminución de la capacidad que coincide con la emisión de luz en la capa activa. Este cambio se debe a que en ese intervalo se inyecta una gran cantidad de portadores de carga en la región, que, al ser acelerados por el campo eléctrico, inducen fenómenos como la ionización de la red cristalina, lo cual modifica las propiedades eléctricas de la capa activa, que durante el proceso de electroluminiscencia cambian drásticamente.

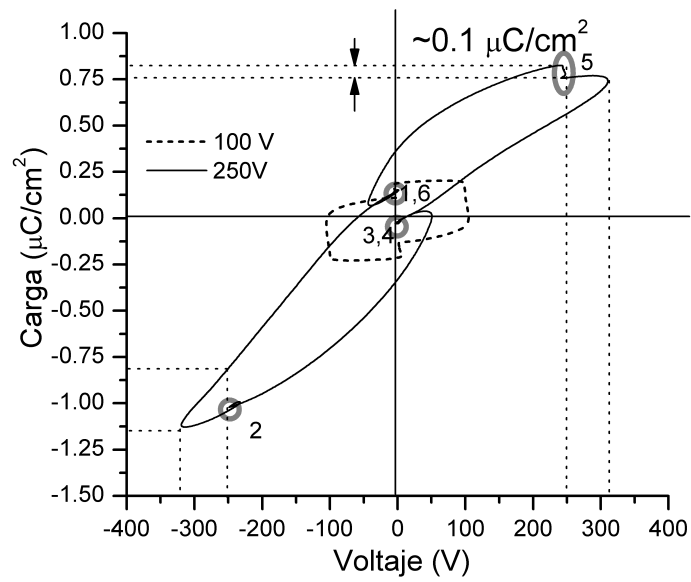


FIGURA 60: Curvas de carga contra voltaje del dispositivo TFEL con capa activa de $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4$

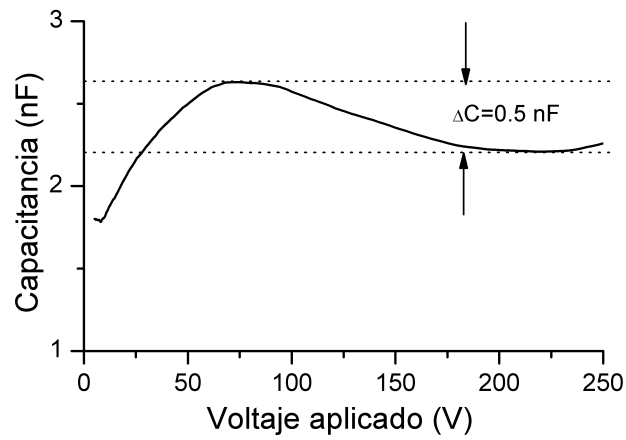


FIGURA 61: Curvas de capacitancia contra voltaje del dispositivo TFEL con capa activa de $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4$.

IV.7 Del TFEL de Sr_2CeO_4

Después de haber discutido y entendido un poco mejor el mecanismo de excitación de los centros luminiscentes en la capa activa, podemos argumentar que la falta de emisión en el TFEL de Sr_2CeO_4 se debe principalmente a la falta de energía de los electrones calientes. La energía máxima que puede alcanzar un electrón caliente en nuestros dispositivos se puede estimar a partir del espectro de emisión del TFEL de $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4$. Si se observa hay una ausencia de líneas de emisión del Eu^{3+} para transiciones con energías mayores que 2.15 eV. Dicho valor es en si, la energía maxima que puede obtener un electrón con el campo eléctrico del fósforo de 1.11 MV/cm. Ahora, si recordamos cuanta energía se requiere para inducir la luminiscencia por transferencia de carga que se da en los octaedros de CeO_6 del Sr_2CeO_4 encontraremos que es bastante mayor, 4.1 eV.

Capítulo V

Conclusiones

Se desarrolló un método sencillo para sintetizar polvos luminiscentes de Sr_2CeO_4 (azul) y $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ (rojo). De los análisis de estructura cristalina y FL realizados al material se encontró que la temperatura de horneado óptima para la síntesis del compuesto por el método de combustión es 1100°C en aire estático durante una hora. Con dicho método se obtuvieron polvos altamente puros que están formados por microcristales de forma alargada de $1\mu\text{m}$ de ancho por $\sim 5\mu\text{m}$ de longitud.

Haciendo uso de los polvos sintetizados por combustión se lograron obtener blancos cerámicos de Sr_2CeO_4 y $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ para producir películas por la técnica de ablación por láser pulsado.

Por primera vez, se obtuvieron películas delgadas de Sr_2CeO_4 sobre sustratos de silicio [Perea y Hirata 2005]. Estas películas tienen propiedades luminiscentes similares a las del material en polvo, aunque presentan ligeras diferencias con los espectros de emisión y excitación por FL. Por ejemplo, la banda de excitación de este material está formada por dos picos de la misma intensidad, uno centrado en 295 nm (UV corto) y el otro en 345 nm (UV largo). Sin embargo, en las películas delgadas la banda de excitación en 295 nm es más intensa, lo cual tiene un efecto de corrimiento de 10 nm al azul del espectro de emisión. Los análisis de microscopía electrónica de transmisión, así como el de difracción de rayos-X, revelaron que las películas están formadas por cristales nanométricos del orden de 20 a 30 nm , que se apilaron de modo que la película

creció con una orientación preferencial alrededor de la dirección cristalográfica [130]. Dada la anisotropía de la respuesta luminiscente en óxidos luminiscentes [Xiao *et al.* 1998], estas características particulares pueden ser el motivo de las diferencias entre los espectros de emisión y excitación por FL de la película delgada.

Se implementaron por primera vez dispositivos TFEL contruidos con capas activas formadas por películas delgadas de Sr_2CeO_4 y de $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$. Se tuvo éxito al obtener emisión por electroluminiscencia del TFEL de $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$. Este emite las líneas de emisión características del Eu^{3+} , que provienen de transiciones electrónicas, siendo la transición más intensa la $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, cuya emisión se observa alrededor de 610 nm. Las coordenadas de cromaticidad de la emisión por EL son: $x = 0.639$ y $y = 0.338$, lo que hace a este material un buen candidato para fósforo rojo en dispositivos TFEL, dada su alta saturación de color y pureza.

Sin embargo, la emisión por electroluminiscencia del dispositivo construido con Sr_2CeO_4 no se observó. Lo cual se adjudica a una insuficiencia de energía de los electrones calientes que se generan en los dispositivos que construimos.

De la caracterización electro-óptica del TFEL de $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$, encontramos los siguientes parámetros de operación:

- Voltaje de umbral de ~ 150 V.
- El campo eléctrico en la capa activa alcanza $\sim 1.11 \times 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ que es suficientemente alto como para producir electrones calientes que exciten por impacto los iones de Eu^{3+} e inducir en ellos transiciones de hasta 2.15 eV.
- A 300 V la eficiencia es máxima y es $\sim 16 \times 10^{-3} \text{ lm/W}$.
- A 300 V la luminancia es $\sim 28 \times 10^{-3} \text{ cdm}^{-2}$.

V.1 Recomendaciones para trabajos futuros

Es necesario incrementar la energía de los electrones calientes en el TFEL. Para conseguirlo es necesario incrementar el campo eléctrico en el fósforo. Existen dos maneras

de aumentar el campo eléctrico en el fósforo: La primera es disminuir el espesor de la hoja cerámica dieléctrica. Sin embargo es necesario poner cuidado pues se vuelve muy frágil y su manipulación se vuelve complicada. La segunda, y más recomendable, es optimizar el espesor del fósforo de modo que aumente el campo eléctrico, pero no disminuya la emisión por falta de centros luminiscentes.

Además, se debe rediseñar la heteroestructura del TFEL de modo que el fósforo quede embebido entre dos materiales dieléctricos, es decir agregar una capa muy delgada (<100 nm para que sea transparente) de BaTiO_3 entre el fósforo y el ITO. Esto incrementará la eficiencia al doble, dado que el dispositivo emitiría con pulsos de ambas polaridades. Como última recomendación, se debe evaluar la posibilidad de usar otros materiales dieléctricos como el PZT, el PMN o el PLZT que presentan mayor polarizabilidad que el titanato de bario y por lo tanto ofrecen posibilidades de mejorar la intensidad de la emisión por EL.

Literatura Citada

- Shabbir A. Bashar. 1998. *Study of indium Tin oxide (ITO) for Novel optoelectronic Devices*. PhD. Thesis, King's College London, 279 pp.
- Beau Baukol. 2001. *Alternating-Current Thin-Film Electroluminescent Device Fabrication and Characterization*. PhD Thesis, Oregon State University, 139 pp.
- J. P. Bender, J. F. Wager, J. Kissick, B. L. Clark, y D. A. Kesler. 2002. "Zn₂GeO₄:Mn alternating-current thin-film electroluminescent devices". *Journal of Luminescence*. 99:311–324.
- K Bhattacharyya, S.M. Goodnick, y J. F. Wager. 1993. "Monte Carlo simulation of electron transport in alternating-current thin-film electroluminescent devices". *Journal of Applied Physics*. 73(7):3390–3395.
- G. Blasse y B. C. Grabmaier. 1994. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, Berlin, 232 pp.
- Shu-Jian Chen, Xue-Tai Chen, Zhi Yu, Jiang-Ming Hong, Ziling Xue, y Xiao-Zeng You. 2004. "Preparation and characterization of fine Sr₂CeO₄ blue phosphor powders". *Solid State Communications*. 130:281–285.
- Earl Danielson, Martin Devenney, Daniel M. Giaquinta, Josh H. Golden, Robert C. Haushalter, Eric W. McFarland, Damodara M. Poojary, Casper M. Reaves, W. Henry Weinberg, y Xin Di Wu. 1998a. "A rare-earth phosphor containing one-dimensional chains identified through combinatorial methods". *Science*. 279(5352):837–839. URL <http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/279/5352/837>.

- Earl Danielson, Martin Devenney, Daniel M. Giaquinta, Josh H. Golden, Robert C. Haushalter, Eric W. McFarland, Damodara M. Poojary, Casper M. Reaves, W. Henry Weinberg, y Xin Di Wu. 1998b. “X-Ray powder structure of Sr_2CeO_4 : a new luminescent material discovered by combinatorial chemistry”. *Journal of Molecular Structure*. 470:229–235.
- James D. Davidson, John F. Wager, Ron I. Khormaei, Christopher N. King, y Richard Williams. 1992. “Electrical characterization and modeling of alternating-current thin-film electroluminescent devices”. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 39 (5):1122–1128.
- Georges Destriau. 1936. “Researches sur les scintillations des sulfures de zinc aux rayons”. *Journal de Chim. Physique*. 33:587–625.
- G. H. Dieke. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. In *American Institute of Physics Handbook*, pages 7–22–7–29. McGraw Hill, 1972.
- G. A. Gonzalez-Ortega, N. Perea, y G. A. Hirata. 2006. “White light emission from $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ films excited by electroluminescence”. *Optical Materials*. XX:in press.
- J. Hao, Z. Lou, I. Renaud, y M. Cocivera. 2004. “Electroluminescence of europium-doped gallium oxide thin films”. *Thin Solid Films*. 467:182–185.
- G. A. Hirata, F. Ramos, R. Garcia, E. J. Bosze, J. McKittrick, O. Contreras, y Ponce F. A. 2001. “A new combuston synthesis method for $GaN:Eu^{3+}$ and $Ga_2O_3:Eu^{3+}$ luminescent powders”. *Physics Status Solidii*. 188(1):179–182.
- G. A. Hirata, F. E. Ramos, y J. McKittrick. 2005. “Development of luminescent materials with strong UV-blue absorption”. *Optical Materials*. 27:1301–1304.
- T. Inoguchi, M. Takeda, Y. Yakahira, y M. Yoshida. 1974. “Stable high luminance thin film electroluminescent panels”. *Digest of the 1974 SID International Symposium, New York*. pages 84–85.

- Yong Dong Jiang, Fuli Zhang, Christopher J. Summers, y Zhong Lin Whang. 1999. "Synthesis and properties of Sr_2CeO_4 blue emission powder phosphor for field emission displays". *Applied Physics Letter*. 74(12):1677–1679.
- Thomas Jüstel, Hans Nikol, y Cees Ronda. 1998. "New developments in the field of luminescent materials for lighting and display". *Angew. Chem. Int. Ed.* 37:3084–3103.
- Myung-Jin Kang y Se-Young Choi. 2002. "Preparation of Sr_2CeO_4 blue phosphor by ultrasonic spray pyrolysis: effect of NH_4NO_3 addition". *Journal of Materials Science*. 37:2721–2729.
- P. D. Keir. 1999. *Fabrication and characterization of thin film ACTFEL devices*. PhD Thesis, Oregon State University, 280 pp.
- Y. Khlifi, K. Kasam, L. Roubi, y R. Maimouni. 2000. "Modeling of Fowler-Nordheim current of metal/ultra-thin oxide/semiconductor structures". *M. J. Condensed Matter*. 3(1):54–57.
- Adrian H. Kitai. 2003. "Oxide phosphor and dielectric thin films for electroluminescent devices". *Thin Solid Films*. 445:367–376.
- Charles. Kittel. 1995. *Introcuction to Solid State Physics*. Wiley and Sons., New York, 688 pp.
- Alex N. Krasnov. 1999. "Selection of dielectrics for alternatng-current thin-film electroluminescent device". *Thin Solid Films*. 347:1–13.
- Yong Eui Lee, David P. Norton, P. D. Rack, y Michael D. Potter. 2000. "Photo- and cathodoluminescence characteristics of blue-light-emitting epitaxial Sr_2CeO_4 thin film phosphors". *Applied Physics Letter*. 77(5):678–680.
- Toshiyuki Masui, Takanobu Chiga, Nobuhito Imanaka, y Gin-ya Adachi. 2003. "Synthesis and luminescence of Sr_2CeO_4 fine particles". *Materials Research Bulletin*. 38: 17–24.

- J. McKittrick, E. J. Bosze, C. F. Bacalski, y L. E. Shea. Physical properties of combustion synthesized oxide powders. In F. D. S. Marquis, editor, *Powder Materials: Current Research and Industrial Practices*, pages 139–157. The Minerals, Metals and Materials Society, 1999.
- Shen Mengyang y Xu Xurong. 1989. “Anisotropy of the cross-section of impact excitation in electroluminescence”. *Solid State Communications*. 72(8):803–806.
- Tadatsugu Minami, Yamada Hiroyuki, Yoshihiro Kubota, y Toshihiro Miyata. 1997. “Mn-Activated $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3$ phosphors for thin-film electroluminescent devices”. *Japanese Journal of Applied Physics*. 36(9A/B):L1191–L1194.
- Tadatsugu Minami, Takanori maeno, Yoshihiro Kuroi, y Shinzo Takata. 1995. “High-luminance green-emitting thin-film electroluminescent devices using $\text{Zn}_2\text{GaO}_4\text{:Mn}$ phosphor”. *Japanese Journal of Applied Physics*. 34(6A):L684–L687.
- Tadatsugu Minami, Toshihiro Miyata, Shinzo Takata, y Ichiro Fukuda. 1991. “High-luminance green $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ thin film electroluminescent devices using insulating BaTiO_3 ceramic sheets”. *Japanese Journal of Applied Physics*. 30(1B):L117–L119.
- Tadatsugu Minami, Tetsuya Shirai, y Toshihiro Miyata. 2001. “Red emitting electroluminescent devices using Ga_2O_3 phosphor thin films prepared by sol-gel process”. *Materials Research Society Symp. Proc.* 667:G5.3.1–G5.3.6.
- B. Moine y G. Bizarri. 2006. “Why the quest of new rare earth doped phosphors deserves to go on”. *Optical Materials*. 28:58–63.
- J. H. Moore y S. D. Spencer. 2001. *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry*. Institute of Physics Publishing, 2814 pp.
- Abanti Nag y Kutty T. R. Narayanan. 2003. “Photoluminescence of $\text{Sr}_{(2-x)}\text{Ln}_x\text{CeO}_{(4+x/2)}$ (Ln= Eu, Sm or Yb) prepared by a wet chemical method”. *Journal of materials Chemistry*. 13:370–376.

- Shuji Nakamura, Takashi Mukai, y Masayuki Senho. 1994. “Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-emitting diodes”. *Applied Physics Letters*. 64(13):1687–1689.
- Kurt Nassau. 1983. *The Physics and Chemistry of Color*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 454 pp.
- K. E. Neyts y P. De Visschere. 1992. “How to measure and interpret the conduction current in a.c. thin-film electroluminescent devices”. *Solid-State Electronics*. 35(7): 933–936.
- X. Ouyang, A. H. Kitai, y T. Xiao. 1996. “Electroluminescence of the oxide thin film phosphors Zn_2SiO_4 and Y_2SiO_5 ”. *Journal of Applied Physics*. 79(6):3229–3234.
- Cheol-Hee Park, Chang-Hong Kim, Chong-Hong Pyun, y Jin-Ho Choy. 2000. “Luminescence of Sr_2CeO_4 ”. *Journal of Luminescence*. 87–89:1062–1064.
- Y. Park, V. Choong, Y. Gao, y C. W. Tang. 1996. “Work function of indium thin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy”. *Applied Physics Letter*. 68(19):2699–1671.
- Néstor Perea y G. A. Hirata. 2005. “Luminescent and crystalline properties of blue-white-emitting nanocrystalline Sr_2CeO_4 thin films prepared by laser ablation”. *Optical Materials*. 27:1212–1216.
- Philip D. Rack y Paul Holloway. 1998. “The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays”. *Materials Science and Engineering Reports*. R21:171–219.
- Philip D. Rack, Paul H. Holloway, S-S Sun, y R. T. Tüenge. 1996. “Materials used in electroluminescent displays”. *MRS bulletin*. 55(10):49–58.
- M. N. Rahaman. 1995. *Ceramic processing and sintering*. Marcel Dekker, New York.

- N. Rakov, Cid B. Cid, de Araújo, C. B. da Rocha, A. M. Simas, P. A. F. Athayde-Filho, y J. Miller. 2000. "Two-photon absorption in mesoionic compounds pumped at the visible and at the infrared". *Chemical Physics Letters*. 332:13–18.
- F. E. Ramos, R. Garcia, G. A. Hirata, E. J. Bosze, y J. McKittrick. 2001. "A new combustion synthesis technique for rare Earth- doped III-nitride luminescent powders". *Modern Physics Letters B*. 15(17–19):655–658.
- O. Raymond, H. Villavicencio, V. Petranovskii, y J. M. Siqueiros. 2003. "Growth and characterization of ZnS and ZnCdS nanoclusters in mordenite zeolite host". *materials Science and Engineering A*. 360(084108):202–206.
- J. Robertson y C. W. Chen. 1999. "Schottky barrier heights of tantalum oxide, barium strontium titanate, lead titanate, and strontium bismuth tantalate". *Applied Physics Letters*. 74(8):1168–1170.
- R. Sankar y G. V. Subba Rao. 2000. " Eu^{3+} Luminescence, $Ce^{4+} \rightarrow Eu^{3+}$ energy transfer, and red–white light generation in Sr_2CeO_4 ". *Journal of the Electrochemical Society*. 147(7):2773–2779.
- C. B. Sawyer y C. H. Tower. 1930. "Rochelle salt as a dielectric". *Physical Review*. 35:269–273.
- Fred E. Schubert y Kyu Kim. 2005. "Solid State light sources getting smart". *Science*. 308:1274–1278.
- O. Serra, V. P. Severino, P. S. calefi, y S. A. Cicillini. 2001. "The blue phosphor Sr_2CeO_4 synthesized by Pechini's method". *Journal of Alloys and Compounds*. 323–324:667–669.
- Shigeo Shionoya y William M. Yen. 1999. *Phosphor Handbook*. CRC Press., New York, 897 pp.
- Rajiv K. Singh y J. Narayan. 1990. "Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model". *Physical Review B*. 41(13):8843–8859.

- Vijay P. Singh, Srinivas Krishna, y David C. Morton. 1991. “Electric field and conduction current in ac thin-film electroluminescent devices”. *Journal of Applied Physics*. 70(3):1811–1819.
- Mark Stockman. 2004. “Light emitting devices. From nano-optics to street lights”. *Nature materials*. 3(7):423–424.
- Yongxin Tang, Hengping Guo, y Quizong Qin. 2002. “Photoluminescence of Sr_2CeO_4 phosphors prepared by microwave calcination and pulsed laser deposition”. *Solid State Communications*. 121:351–356.
- L van Pieterse, S. Soverna, y A. Meijerink. 2000. “On the nature of luminescence of Sr_2CeO_4 ”. *Journal of the Electrochemical Society*. 147(12):4688–4691.
- D. R. Vij. 2001. *Luminescence of Solids*. Plenum Press., New York, 427 pp.
- J. F. Wager y P. D. Keir. 1997. “Electrical characterization of thin-film electroluminescent displays.”. *Annual Reviews on Materials Science*. 27:223–280.
- T Xiao, A. H. Kitai, G. Liu, A. Nakaua, y J. Barbier. 1998. “Thin film electroluminescence in highly anisotropic oxide materials”. *Applied Physics Letters*. 72(25):3356–3358.

Apéndice A

Datos cristalográficos del Sr_2CeO_4

TABLA V: Datos cristalográficos del Sr_2CeO_4

Dato	Valor	Unidades
Fórmula	Sr_2CeO_4	–
Peso molar	379.36	g/mol
Grupo espacial	<i>Pbam</i> (No. 55)	–
a	6.11897(9)	Å
b	10.3495(2)	Å
c	3.5970(1)	Å
Volúmen	227.79(1)	Å ³
Densidad	5.524	g cm ⁻³

TABLA VI: Posiciones atómicas en la celda unitaria de Sr_2CeO_4

Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_{iso}</i>
Ce1	0	0	0	0.4737(1)
Sr1	0.0626(1)	-0.3204(1)	0.5	0.7106(1)
O1	0.8574(7)	-0.1952(5)	0	0.3158(1)
O2	0.2248(7)	-0.0431(4)	0.5	0.3947(1)

TABLA VII: Algunas de las longitudes de enlace de la celda unitaria de Sr_2CeO_4 en Å.

Átomos	Longitud de enlace	Cantidad	Átomos	Longitud de enlace	Cantidad
Ce1-O1	2.201(5)	2	Ce1-O2	2.308(3)	4
Sr1-O1	2.547(4)	2	Sr1-O1	2.552(3)	2
Sr1-O2	3.037(5)	1	Sr1-O2	2.647(5)	1
Sr1-O2	2.504(4)	1			

Apéndice B

Crecimiento de películas por ablación láser

La técnica de depósito por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) es un método eficiente para producir películas delgadas; PLD es aplicable a casi cualquier material, en particular se usa en compuestos que presentan dificultad para ser depositados por otras técnicas de depósito como: erosión iónica, evaporación térmica y vapor químico. En PLD, se usa el haz de un láser pulsado de alta energía para arrancar material de la superficie del blanco. La interacción del haz con el blanco no modifica la estequiometría del material. Al impactarse el pulso de láser en la superficie, se genera un chorro de partículas en dirección normal a la superficie, conocido como pluma. Al final este flujo de partículas se condensa en un sustrato que se coloca paralelo al blanco, como lo muestra la ilustración en la Figura 62 a).

El principio de operación de PLD implica fenómenos muy complejos, que contrastan con la sencilla disposición experimental, ya que no solo se limita al proceso físico de la interacción del láser energético y el material sólido, sino que también implica la formación de un plasma con especies altamente energéticas y el transporte del material hasta la superficie del sustrato caliente. La formación de películas delgadas por PLD puede dividirse en cuatro etapas:

1. La interacción de la radiación láser con el blanco
2. La dinámica de los materiales ablados, formación del plasma

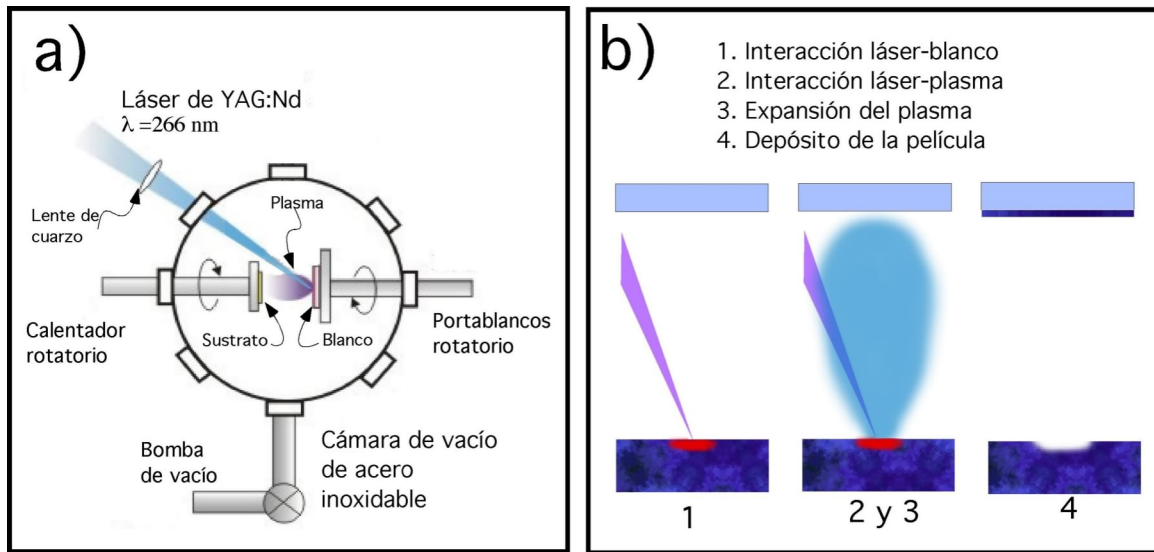


FIGURA 62: La técnica de crecimiento de películas delgadas PLD, a) Esquema del arreglo usado para el depósito de películas por PLD, b) Interacciones que suceden durante el depósito.

3. Depósito de los materiales ablados en el sustrato

4. Nucleación y crecimiento de las películas en el sustrato

Cada etapa de este proceso es crítica para la formación de películas delgadas de buena calidad, es decir: uniformes, estequiométricas y con rugosidades pequeñas. Un esquema de los procesos presentes en PLD se muestra la Figura 62 b).

En la primera etapa, los elementos presentes en la superficie del blanco son arrancados rápidamente, pues el calentamiento que produce su interacción con el haz láser produce una diferencia de presión que los expulsa. En este proceso usualmente se conserva la estequiometría del compuesto ablado.

En la segunda etapa, el material arrancado se traslada hacia el sustrato de acuerdo a la ley de dinámica de los gases. El tamaño del haz láser y la temperatura del chorro de partículas energéticas tienen un efecto determinante en la uniformidad de la película depositada. La distancia blanco sustrato es otro parámetro que controla la dispersión del material ablado.

La tercera etapa también es importante para determinar la calidad de la película. En ésta, las especies altamente energéticas que fueron abladas llegan a la superficie del sustrato. En la Figura 62 b) se ilustran las posibles interacciones entre los materiales y la pluma durante la ablación. Al llegar al sustrato, las especies energéticas logran arrancar algunos de los átomos, lo que da lugar a una región de colisión formada entre los átomos incidentes y los arrancados. Esta región sirve como frente de condensación para el flujo de átomos del plasma. De este modo se inicia la formación de la película delgada.

La cuarta etapa es la de nucleación y crecimiento, que depende de la densidad y el grado de ionización del material a depositar. Además, depende de la temperatura del sustrato y de sus propiedades fisicoquímicas.

La técnica de depósito de películas delgadas por ablación láser se lleva a cabo dentro de una cámara de vacío y es común que sea en presencia de un gas de fondo. En el caso de películas de óxidos, el gas de fondo más común es el oxígeno. Además, la temperatura del sustrato debe ser uniforme y suficientemente alta ($> 500^{\circ}\text{C}$) para obtener películas uniformes y con buena cristalinidad. Es importante mencionar que existe un umbral de la densidad de energía, el cual es distinto para cada material. Este umbral debe excederse para que el fenómeno de ablación se produzca [Singh y Narayan 1990].

B.1 Fabricación de blancos para ablación láser

Un blanco para ablación láser es un disco cerámico, que posee las propiedades físicas y químicas del material del que fue construido, como la pureza y la densidad relativa. Debido a que los blancos son fabricados a partir de polvos, el proceso de fabricación debe de ser óptimo para obtener la mayor densidad relativa posible y mantener la pureza del compuesto. La calidad del blanco determina, en buena medida, la calidad y repetitividad de los depósitos de películas delgadas. Para fabricar blancos para ablación láser de Sr_2CeO_4 y $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Eu}$ se siguieron los siguientes pasos:

Pulverización del material

El tamaño de grano tiene un rol muy importante en la fabricación de cerámicos, puesto que determina el factor de empaquetamiento y, por tanto, la densidad relativa del comprimido. En general, se desea obtener tamaños de grano tan pequeños como sea posible ya que a menor tamaño de grano mayor será la densidad [Rahaman 1995]. El molido los polvos de Sr_2CeO_4 se realizó en un molino rotatorio de bolas, modelo pulverizette 5100 usando un mortero de 120 ml, que contenía 12 bolas de 9 mm de diámetro; ambos hechos de alúmina. El tiempo de molido fue de 30 min a 250 rpm. Después de varias pruebas se logró obtener granos de $\sim 1\mu\text{m}$ a partir del polvo recién sintetizado

Prensado

Una vez obtenido un polvo con granos diminutos y uniformes, se prensa el polvo a temperatura ambiente. En nuestro caso se usó un troquel circular de 2.5 cm de diámetro hecho de acero inoxidable y una prensa de 15 toneladas.

Sinterización

Por medio de la sinterización se unen entre si los granos formando un continuo, cuya densidad guarda una proporción inversa con el tamaño de los granos. La densidad relativa del blanco debe de ser alta, a menos que de antemano se busque lo contrario. La coalescencia de los granos se induce por medio de un tratamiento térmico que eleva la temperatura de la muestra a un valor suficientemente alto como para reblandecer los granos, pero sin alcanzar la temperatura crítica que destruye al compuesto. Además de la temperatura máxima, también las tasas de calentamiento y enfriamiento pueden afectar la calidad del blanco cerámico. Generalmente se desea que los blancos estén libres de fracturas y de esfuerzos internos, por lo cual se debe poner cuidado en este aspecto. Una receta típica es hacer rampas o tasas de calentamiento y enfriamiento extremadamente lentas ($1^\circ\text{C}/\text{min}$). Sin embargo, cuando las temperaturas de sinterización exceden los 1000°C procesar un cerámico de esta manera toma demasiado tiempo y, sobre todo, energía. El perfil de temperatura usado para obtener nuestros blancos se muestra en la Figura 63. Para procesar nuestro cerámico usamos rampas

relativamente rápidas ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para temperaturas menores que 800°C y tasas de calentamiento más lentas de 800°C en adelante.

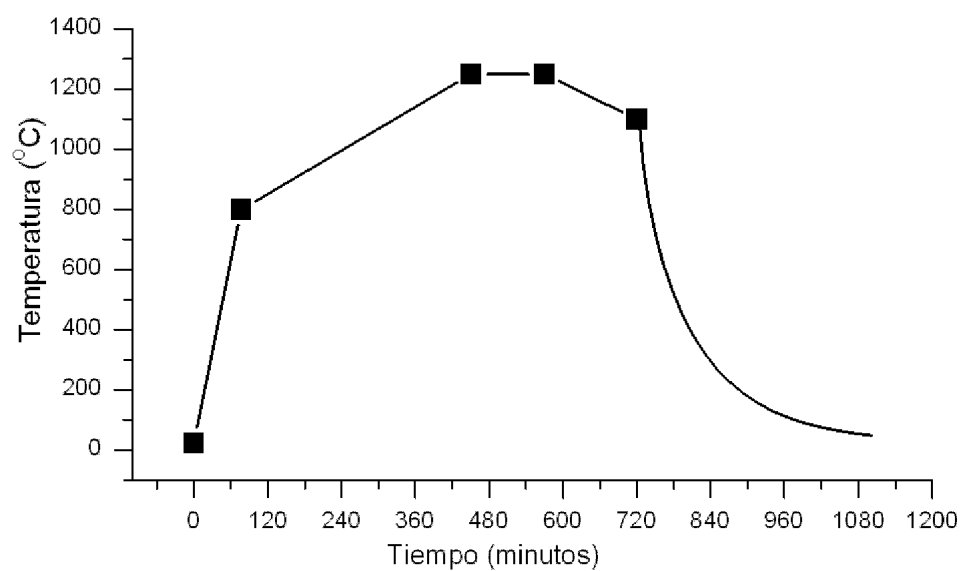


FIGURA 63: Perfil de temperatura usado para sinterizar los blancos de Sr_2CeO_4

Apéndice C

Resultados del proceso de refinamiento estructural correspondiente a la película de Sr_2CeO_4 sobre Si(111).

Refinement of film scaled.x.y 6/2/2006 6:37:1

R-values Rp=20.40 Rwp=29.27 Rexp=1.56 1 iterations of 30

Sr_2CeO_4

Parameter		old	new
Scaling	:	0.2950	0.2950
lattice	a	6.1171	6.1171
	b	10.3449	10.3449
	c	3.5881	3.5881
profile	U	0.0001	0.0002
PsVoigt2	V	0.0000	0.0000
	W	.0719	.0720
Overall B	:	0.0003	0.0006
Pref. orient.	o1	0.5050	0.5050
March-Dollase			
(130)			

global parameters

Parameter		old	new
zero shift	:	0.000	0.000
displacement	:	0.0380	0.0380
backgr. polynom	:	7	7
coeff.	a0	: 104886.0500	104886.0000
	a1	: -2.255E4	-2.255E4
	a2	: 1996	1996
	a3	: -93.91	-93.91
	a4	: 2.546	2.546
	a5	: -0.03994	-0.03994
	a6	: 0.0003369	0.0003369
	a7	: -1.182E-6	-1.182E-6