



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS
DELGADAS DE MYF₄ (M= Na, K) Y DOPADAS
CON LANTÁNIDOS PARA SU APLICACIÓN EN
DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

PRESENTA:

ING. ALEXANDRA BUSTAMANTE CAMACHO

ASESOR:

DRA. MA. ESTELA CALIXTO RODRÍGUEZ

784151

DICIEMBRE 2018

2018 – Alexandra Bustamante Camacho

Derechos Reservados

Agradecimientos

Quiero expresar mi gratitud al Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” por brindarme la oportunidad de ampliar mis conocimientos además de las facilidades prestadas para hacer posible este trabajo, especialmente a la Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez por abrirme las puertas de su laboratorio para realizar el proceso de investigación, quien con su dirección, conocimiento y colaboración permitió el desarrollo de este trabajo, al Dr. Antonio Méndez Blas por la participación y preocupación en mí por aprender, al Dr. Rutilo Silva González por permitirme acceder al laboratorio de análisis de superficies para la caracterización de las películas, también agradezco la disposición de los equipos que comprende el Laboratorio Central.

A CONACYT por el apoyo económico brindado durante mis estudios de maestría con número CVU/Becario (784151/605290), asimismo, a VIEP-BUAP con el proyecto 205-2018 por el apoyo financiero.

Externo mi agradecimiento a los miembros del comité tutorial, Dra. Mou Pal, Dr. Juan Francisco Rivas Silva y Dr. Siva Kumar Krishnan por las observaciones y comentarios realizados que permitieron mejorar este trabajo e incrementar mis conocimientos.

Mi profundo agradecimiento a mi madre por tu amor, por caminar de mi lado, por desvelarte conmigo, admiro tu gran esfuerzo y te agradezco ayudarme a llegar hasta donde estoy hoy, a mi hermanita quien alegra mis días, por hacerme sentir que soy especial en este mundo, por tus palabras sabias de aliento, a mi padre porque sin él yo no estaría aquí, por tu cariño y tu apoyo; gracias a toda mi familia por tener fe en mí, espero ser un orgullo para ustedes, son mi inspiración para seguir creciendo, este logro es por ustedes... los amo.

Gracias a todos los compañeros en el instituto que me ofrecieron apoyo, consejos y conocimientos, especialmente a mi compañero de laboratorio M. C. Jacob Barranco Cisneros por su intervención en este trabajo de tesis.

*Dedicado a mis padres y a mi
hermana, por su apoyo y amor
incondicional. Los amo*

“Propiedades ópticas de películas delgadas de MYF_4 (M= Na, K) y dopadas con lantánidos para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos”

Resumen

Los fluoruros metálicos alcalinos son materiales dieléctricos ópticamente transparentes en el rango del visible, característica favorable para su aplicación en la optoelectrónica, principalmente en los procesos de conversión ascendente (up-conversion) y conversión descendente (down-conversion) cuando son dopados con iones lantánidos trivalentes (Ln^{3+}). Es importante señalar que estos materiales no han sido reportados en la forma de películas delgadas usando la técnica de electrodeposición, excepto el NaYF_4 co-dopado con Yb/Tm y utilizado para procesos de conversión ascendente. Esta fue la motivación para realizar este trabajo de investigación. Por lo tanto, aquí se presentan los resultados del electrodeposición y caracterización de películas delgadas de NaYF_4 , $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, KYF_4 y $\text{KYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ sobre sustratos de vidrio/ $\text{SnO}_2:\text{F}$ para su aplicación en celdas solares. Debido a sus propiedades ópticas, este tipo de materiales en película delgada pueden utilizarse como capas antirreflejantes o bien cuando se les dopa con iones lantánidos trivalentes, como es el caso de los iones de Eu^{3+} pueden aumentar el rango espectral de absorción a través del proceso de conversión descendente. Éstos, al ser excitados con longitudes de onda en el rango del UV, la emisión se da lugar en el rango del visible del espectro electromagnético, de esta manera los fotones emitidos pueden ser colectados por la capa absorbidora en una estructura de celdas solares de película delgada o bien en celdas solares de silicio.

“Optical properties of MYF₄ (M= Na, K) thin films and doped with trivalent lanthanides for their as an application in optoelectronic devices”

Abstract

Alkali metal fluorides are optically transparent dielectric materials in the visible range, which is a favorable feature for their application in optoelectronics, particularly in up- and down conversion processes when doped with trivalent lanthanide ions (Ln³⁺). It is important to note that these materials have not been reported in the literature in the form of thin films by using electrodeposition, except NaYF₄ matrix co-doped with Yb and Tm for up-conversion processes. This was the motivation to carry out this research work. Therefore, we present the results of the electrodeposition and characterization of NaYF₄, NaYF₄:Eu³⁺, KYF₄ and KYF₄:Eu³⁺ thin films on glass substrates/SnO₂: F for solar cell applications. Because of their optical properties, these thin film materials can be used as antireflective coatings (ARC) or when they are doped with trivalent lanthanide ions, as in the case of Eu³⁺, they can increase the spectral range of absorption through the process of downward conversion. So that, when excited with wavelengths in the UV range, the optical emission response occurs within the visible range of the electromagnetic spectrum, thus the emitted photons can be collected by the absorber layer in a thin film solar cell or by a silicon solar cell.

Participación en eventos

- ❖ “Desarrollo de películas delgadas de MYF_4 (M=Li, Na, K) y $\text{MYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ por la técnica de electrodeposición” Ing. Alexandra Bustamante Camacho, Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez, M.C. Jacob Barranco Cisneros, Dr. Antonio Méndez Blas, Reunión anual de la división de estado sólido de la Sociedad Mexicana de Física. Zacatecas, Zac., México (2018).
- ❖ “ MYF_4 (M= Li, Na, K) & $\text{MYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ thin films by electrochemical processes for optoelectronic applications” Ing. Alexandra Bustamante Camacho, Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez, M.C. Jacob Barranco Cisneros, Dr. Antonio Méndez Blas, XXVII International Materials Research Congress, Cancún, Q. Roo., México (2018).
- ❖ “Películas delgadas de fluoruros metálicos dopados con Eu^{3+} obtenidas por electrodeposición para su uso en procesos de conversión descendente” Ing. Alexandra Bustamante Camacho, Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez, M.C. Jacob Barranco Cisneros, Dr. Antonio Méndez Blas, LXI Congreso Nacional de Física, Puebla, Pue., México (2018).

Contenido

Capítulo 1 Introducción	- 12 -
Referencias.....	- 15 -
Capítulo 2 Antecedentes y Marco teórico.....	- 12 -
2.1 Antecedentes.....	- 17 -
2.1.1 Óxidos metálicos	- 17 -
2.1.2 Fluoruros metálicos	- 19 -
2.2 Propiedades luminiscentes.....	- 20 -
2.3 Procesos de conversión de energía	- 20 -
2.3.1 Conversión ascendente	- 20 -
2.3.2 Conversión descendente	- 21 -
2.3.3 Europio	- 22 -
2.4 Fluoruros metálicos ternarios tipo MYF ₄ (M= Na, K,)	- 25 -
2.4.1 NaYF ₄	- 25 -
2.4.2 KYF ₄	- 29 -
2.5 Flúor	- 30 -
2.6 Metales Alcalinos	- 32 -
2.7 Técnica de Depósito electroquímico	- 33 -
2.7.1 Electrodepósito	- 33 -
2.7.2 Conceptos básicos	- 35 -
2.7.3 Celda electroquímica de 3 electrodos.....	- 36 -
Referencias.....	- 38 -
Capítulo 3 Materiales y métodos	- 40 -
3.1 Sustratos de óxidos conductores transparentes.....	- 41 -
3.2 Materiales y equipo de laboratorio	- 42 -
3.2.1 Sistema de electrodepósito de tres electrodos	- 42 -
3.2.2 Celda electrolítica de tres electrodos	- 43 -
3.3 Depósito de películas delgadas de MYF ₄	- 45 -
3.3.1 Solución electrolítica de NaYF ₄ -NaYF ₄ : Eu ³⁺ y condiciones de depósito.....	- 46 -
3.3.2 Solución electrolítica de KYF ₄ -KYF ₄ :Eu ³⁺ y condiciones de depósito	- 48 -
3.4 Parámetros de depósito.....	- 49 -
3.4.1 Conductividad del electrolito	- 49 -

3.4.2 Potencial	- 50 -
3.4.3 Temperatura.....	- 51 -
3.4.4 Agitación	- 51 -
3.4.5 pH	- 51 -
3.4.6 Concentración molar	- 52 -
3.5 Agente acomplejante y pH	- 52 -
3.6 Mecanismos de formación de la película de NaYF ₄	- 55 -
3.7 Técnicas de Caracterización	- 57 -
3.7.1 Voltametría Cíclica.....	- 57 -
3.7.2 Cronocoulometría	- 60 -
3.7.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	- 60 -
3.7.4 Espectroscopia de energía dispersada por rayos X (EDS)	- 62 -
3.7.5 Difracción de Rayos X	- 63 -
3.7.6 Espectroscopia óptica	- 64 -
3.7.7 Fotoluminiscencia.....	- 66 -
Referencias.....	- 68 -
Capítulo 4 Resultados y discusión	- 70 -
4.1 Caracterización de películas delgadas de NaYF ₄	- 72 -
4.1.1 Voltametría cíclica, cronocoulometría y cronoamperometría	- 72 -
4.1.2 Caracterización morfológica por SEM	- 75 -
4.1.3 Caracterización de composición química por EDS	- 78 -
4.1.4 Caracterización de las propiedades estructurales por difracción de rayos X con ángulo rasante (GIXRD).....	- 80 -
4.1.5 Caracterización de propiedades ópticas – Transmitancia	- 82 -
4.2 Caracterización de películas delgadas de NaYF ₄ :Eu ³⁺	- 83 -
4.2.1 Caracterización morfológica por SEM	- 83 -
4.2.2 Caracterización de composición química por EDS	- 86 -
4.2.3 Caracterización de las propiedades estructurales por difracción de rayos X con ángulo rasante (GIXRD).....	- 88 -
4.2.4 Caracterización de propiedades ópticas – Transmitancia	- 90 -
4.2.5 Caracterización de propiedades ópticas – Fotoluminiscencia	- 91 -
4.3 Disminución del tiempo de depósito de películas delgadas de NaYF ₄ : Eu ³⁺	- 93 -
4.3.1 Caracterización morfológica por SEM y composición química por EDS	- 93 -

4.3.2	Caracterización de propiedades ópticas – Transmitancia	- 97 -
4.3.3	Caracterización de propiedades ópticas – Fotoluminiscencia	- 98 -
4.4	Caracterización de películas delgadas de KYF ₄	- 99 -
4.4.1	Voltametría cíclica.....	- 99 -
4.4.2	Caracterización de composición química por EDS	- 101 -
4.4.3	Voltametría cíclica, cronoamperometría y cronocoulometría con la nueva especie oxidante.....	- 103 -
4.4.4	Caracterización morfológica por SEM	- 105 -
4.4.5	Caracterización composición química por EDS	- 106 -
4.4.6	Caracterización de las propiedades estructurales por difracción de rayos X con ángulo rasante (GIXRD).....	- 108 -
4.4.7	Caracterización de propiedades ópticas – Transmitancia	- 109 -
4.5	Caracterización de películas delgadas de KYF ₄ :Eu ³⁺	- 110 -
4.5.1	Caracterización morfológica por SEM	- 110 -
4.5.2	Caracterización de composición química por EDS	- 111 -
4.5.3	Caracterización de las propiedades estructurales por difracción de rayos X con ángulo rasante GIXRD	- 112 -
4.5.4	Caracterización de propiedades ópticas – Transmitancia	- 113 -
4.5.5	Caracterización de propiedades ópticas - Fotoluminiscencia.....	- 114 -
	Referencias.....	- 115 -
	Capítulo 5 Conclusiones y Trabajo a Futuro	- 116 -

Capítulo 1 Introducción

Las celdas solares han tenido un gran auge debido a sus beneficios cuando son comparados con otras energías renovables, ya que la energía solar es descentralizada y puede ser captada y utilizada en cualquier lugar; es una energía limpia que no genera residuos contaminantes. Las celdas solares comerciales más utilizadas en la actualidad son las de silicio mono- y policristalino, sin embargo, también existen celdas solares comerciales de películas delgadas basadas en a-Si:H [1], CdTe [2] y Cu(In,Ga)Se₂[3], su uso es limitado por ser tecnologías más caras y no se han alcanzado eficiencias comparables a las de silicio. A nivel laboratorio (área pequeña $\sim < 1.0 \text{ cm}^2$) las eficiencias de las celdas solares de película delgada sí son comparables a las de silicio, pero no en módulos fotovoltaicos de mayor escalamiento.

La energía de banda prohibida del silicio permite aprovechar la absorción de la luz en el rango de longitudes de onda entre 500-1100 nm, pero está limitado si se compara con todo el espectro de la radiación solar, que se extiende de los 300-2400 nm [4]. El mayor problema que limita la eficiencia de conversión de las celdas solares, es su insensibilidad a todo el espectro solar, de hecho, las celdas fotovoltaicas actuales utilizan solo una fracción relativamente pequeña de fotones provenientes del sol. Es decir, un fotón con determinada energía que coincida con la energía de banda prohibida (E_g) puede producir fácilmente un par electrón-hueco en un semiconductor de banda directa, sin embargo, un electrón debe someterse a un cambio significativo de su momento por un fotón de energía E_g para producir un par electrón-hueco, pero en el caso del silicio, éste requiere no sólo la interacción con un fotón sino también de un fonón (vibración de la red) para perder o ganar momento; es por ello que los materiales semiconductores con banda indirecta como el Si presentan menor eficiencia. Lo anterior es atribuido al hecho de que cada material fotovoltaico responde a un rango estrecho de fotones solares con energía que coincide con la brecha de banda característica del material. La luz infrarroja cercana (NIR) con longitudes de onda mayores a 1100 nm se transmite a través de la celda, en la región ultravioleta y azul del espectro solar, el exceso de energía de los fotones produce la termalización que disminuye la eficiencia al existir una pérdida por el calentamiento de la celda. Este efecto es mayor para los fotones de longitud de onda corta (300-500 nm), el cual disminuye a medida que las energías de los fotones se aproximan a la banda prohibida del material absorbente. [5]

Este exceso de energía no solo se pierde en la conversión a energía eléctrica, sino que el aumento en la temperatura de la celda también produce una disminución en su eficiencia. Estas pérdidas producen una limitación teórica que se ha cuantificado en alrededor del 30% para la eficiencia de una celda solar basada en silicio monocristalino bajo un sol de iluminación[6]. Se han propuesto diferentes mecanismos y materiales para recolectar esta energía restante mediante la conversión de fotones a longitudes de onda adecuadas para la celda de silicio, aumentando así la eficiencia de recolección, otro problema que afecta la eficiencia de las celdas solares es la dispersión de la luz, que evita que gran cantidad de los fotones provenientes del sol sean absorbidos y convertidos en electricidad, por ello, se han realizado diversas investigaciones sobre la disminución de estos efectos, algunas soluciones conllevan el uso de capas antirreflejantes de fluoruros metálicos alcalinotérreos como CaF_2 o MgF_2 para revertir estos efectos y mejorar la absorción.

Por otro lado, la investigación de la conversión espectral para energía fotovoltaica se ha centrado principalmente en el desplazamiento descendente luminiscente (LDS), la conversión ascendente y la conversión descendente, denominadas en inglés “up-conversion” (UC) y “down-conversion” (DC) [7–10], respectivamente. Estos procesos son capaces de utilizar una mayor parte del espectro electromagnético, ya sea implementando el proceso UC para absorber la energía del infrarrojo o DC para aprovechar la radiación ultravioleta, de modo que es posible convertir fotones de mayor o menor energía relativos a la energía de banda prohibida que presentan los semiconductores. [10, 11]

Tomando en cuenta estos dos conceptos, se busca sintetizar materiales dieléctricos que (1) puedan funcionar como capas antirreflejantes y (2) ampliar el rango espectral de absorción (UV) con iones lantánidos aprovechando sus propiedades luminiscentes para entregar una mayor cantidad de fotones con longitudes de onda mayores y así aumentar la eficiencia en celdas solares de silicio o de película delgada [12–14].

En el presente trabajo se mostrarán los resultados del depósito de películas delgadas de fluoruros metálicos alcalinos ternarios tipo MYF_4 ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) sobre sustratos de vidrio con un recubrimiento de un óxido conductor transparente de óxido de estaño dopado con flúor, mejor conocido como FTO por sus siglas en inglés, mediante la técnica de electrodeposición. También se presentarán los resultados de caracterización estructural, de

composición química, morfológica y óptica de las películas delgadas de NaYF₄ y KYF₄ electrodepositadas, así como de las películas delgadas de NaYF₄ y KYF₄ dopadas con Europio (Eu³⁺). Es importante aclarar que el depósito de LiYF₄ en película delgada ha sido descartado en este trabajo de tesis, debido a que no fue posible obtener resultados de la caracterización que asegurara la formación del material, por lo tanto, me referiré a lo largo de la tesis sólo a los compuestos MYF₄(M= Na, K)

El contenido de la tesis se distribuye de la siguiente manera:

El Capítulo 2 consta de los antecedentes de este trabajo de tesis que incluye el estado del arte en películas antirreflejantes, una descripción de los materiales de interés, y método de síntesis para la obtención de las películas delgadas de NaYF₄, NaYF₄:Eu³⁺, KYF₄ y KYF₄:Eu³⁺.

En el Capítulo 3 se presentan los detalles experimentales, condiciones de depósito, descripción de los sustratos a utilizar, reactivos empleados para el depósito, parámetros en la técnica de electrodeposición y finalmente las técnicas a emplear para la caracterización de las películas.

En el Capítulo 4 se reportan los resultados obtenidos de la caracterización de las películas delgadas de MYF₄ (M= Na, K) y dopadas con Eu³⁺ así como la discusión de algunos problemas surgidos durante el trabajo de tesis y de cómo se resolvieron dichos problemas.

Por último, en el Capítulo 5 se muestran las conclusiones sobre los objetivos conseguidos a lo largo de la tesis, así como el planteamiento de trabajos a futuro con estos materiales para estudiar y elaborar una celda solar incluyendo estos materiales en película delgada y analizar el efecto en la eficiencia de celdas solares.

Referencias

1. Blakers AW, Green MA (1986) 20% efficiency silicon solar cells. *Appl Phys Lett* 48:215–217
2. Baines T, Shalvey TP, Major JD (2018) CdTe Solar Cells. In: *A Compr. Guid. to Sol. Energy Syst.* Elsevier, pp 215–232
3. Heriche H, Rouabah Z, Bouarissa N (2016) High-efficiency CIGS solar cells with optimization of layers thickness and doping. *Optik (Stuttg)* 127:11751–11757
4. Marques-Hueso J, Chen D, MacDougall SKW, Wang Y, Richards BS (2011) Advances in spectral conversion for photovoltaics: up-converting Er³⁺ doped YF₃ nano-crystals in transparent glass ceramic. In: Tsakalacos L (ed). *Next Generation (Nano) Photonic and Cell Technologies for Solar Energy Conversion II*, p 811102
5. Richards BS, Shalav A (2007) Enhancing the Near-Infrared Spectral Response of Silicon Optoelectronic Devices via Up-Conversion. *IEEE Trans Electron Devices* 54:2679–2684
6. Shockley W, Queisser HJ (1961) Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *J Appl Phys* 32:510–519
7. Ojha N, Tuomisto M, Lastusaari M, Petit L (2018) Upconversion from fluorophosphate glasses prepared with NaYF₄:Er³⁺, Yb³⁺ nanocrystals. *RSC Adv* 8:19226–19236
8. Wang F, Liu X (2008) Upconversion Multicolor Fine-Tuning: Visible to Near-Infrared Emission from Lanthanide-Doped NaYF₄ Nanoparticles. *J Am Chem Soc* 130:5642–5643
9. de la Mora MB, Amelines-Sarria O, Monroy BM, Hernández-Pérez CD, Lugo JE (2017) Materials for downconversion in solar cells: Perspectives and challenges. *Sol Energy Mater Sol Cells* 165:59–71
10. Abrams ZR, Niv A, Zhang X (2011) Solar energy enhancement using down-converting particles: A rigorous approach. *J Appl Phys* 109:114905

11. van Sark WG, de Wild J, Rath JK, Meijerink A, Schropp RE (2013) Upconversion in solar cells. *Nanoscale Res Lett* 8:81
12. Swatowska B, Stapinski T, Drabczyk K, Panek P (2011) The role of antireflective coatings in silicon solar cells – the influence on their electrical parameters. *Opt Appl* XLI:487–492
13. Rehmer A, Scheurell K, Kemnitz E (2015) Formation of nanoscopic CaF_2 via a fluorolytic sol–gel process for antireflective coatings. *J Mater Chem C* 3:1716–1723
14. Noack J, Scheurell K, Kemnitz E, et al (2012) MgF_2 antireflective coatings by sol–gel processing: film preparation and thermal densification. *J Mater Chem* 22:18535

Capítulo 2 Antecedentes y Marco teórico

2.1 Antecedentes

Los compuestos estudiados en este trabajo pertenecen a la clasificación de materiales dieléctricos, los cuales tienen una energía de banda prohibida (E_g) tan grande que no favorece el transporte de los electrones entre bandas y sus valores de energía se encuentran entre 4 - 11 eV. Los materiales dieléctricos más estudiados en general, son los óxidos metálicos y los fluoruros metálicos debido a sus propiedades físicas y químicas y por su versatilidad, ya que permiten la modulación de sus propiedades ópticas mediante el dopado con otros iones metálicos. Finalmente se dará una justificación del interés que se tiene en el tipo de materiales dieléctricos estudiados en este trabajo de tesis, denominados fluoruros metálicos alcalinos, se realizará una revisión sobre las diferentes técnicas de síntesis utilizadas actualmente y las diferentes formas en las que pueden obtenerse. También se dará una justificación sobre la técnica de electrodeposición utilizada en este trabajo para la preparación de los fluoruros metálicos en películas delgadas.

2.1.1 Óxidos metálicos

Los óxidos metálicos juegan un papel muy importante en muchos campos como química de materiales, materia condensada, geología, ciencia de materiales e ingeniería mecánica y eléctrica. La importancia de estos materiales reside en propiedades como estabilidad química, piezoelectricidad, superconductividad, y desde la expansión térmica negativa hasta la conductividad iónica. Es por esto que los óxidos metálicos son ampliamente utilizados como óxidos conductores transparentes, sensores de gas, procesos de catálisis, por mencionar algunas aplicaciones [1].

Con respecto a los óxidos de metales de transición tienen numerosas propiedades como temperatura de superconductividad, magnetorresistencia colosal y multiferrocidad; dichas propiedades permiten su aplicabilidad en la espintrónica, celdas de combustible de estado sólido (SOFCs), diodos emisores de luz (LEDs), óxidos conductores transparentes (TCO) y en celdas solares empleándose como capas antirreflejantes.

Las películas antirreflejantes son utilizadas para incrementar la transmisión y reducir las pérdidas por reflexión al emplearse como recubrimientos antirreflejantes en celdas fotovoltaicas. Cuando la luz pasa entre medios ópticamente diferentes, la luz es parcialmente reflejada, si el medio incidente es aire con un índice de refracción $n_o = 1$, la reflectividad R de cualquier sustrato puede calcularse de la siguiente forma:

$$R = \left[\frac{1 - n_{sustrato}}{1 + n_{sustrato}} \right]^2$$

Con la finalidad de reducir la reflexión de una película se debe cumplir que el espesor óptico de la película ($d \cdot n_{película}$) es $\frac{1}{4}$ de la longitud de onda, entonces la diferencia de fase es π y las dos ondas reflejadas se cancelan, pero será completamente aniquilada si la amplitud de las dos radiaciones r_1 y r_2 son iguales (Fig. 2.1). Este requisito se cumplirá cuando el índice de refracción de la película sea igual a la raíz cuadrada del índice de refracción del sustrato[2].

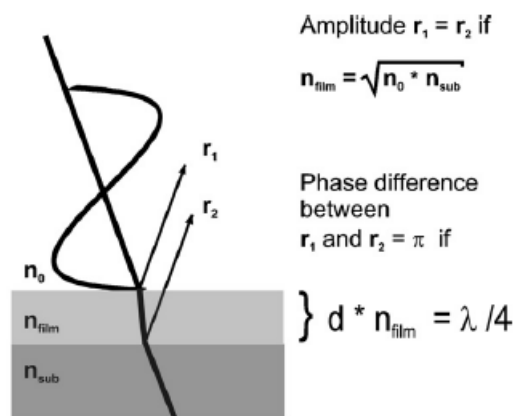


Fig. 2.1 Transmisión de la luz a través de una película delgada y condiciones para interferencia destructiva

Otro grupo de materiales con propiedades ópticas similares a los óxidos metálicos son los fluoruros metálicos, aunque es importante aclarar que éstos tienen propiedades ópticas excepcionales debido a su naturaleza iónica de enlace entre los iones metálicos e iones de flúor (M-F) comparados con los óxidos metálicos (M-O), además que poseen un alto valor de energía de banda prohibida que conlleva un aumento de la ventana óptica de transparencia, baja polarizabilidad que se traduce en bajos índices de refracción y baja energía vibracional. Todas estas propiedades físicas hacen a los fluoruros metálicos muy atractivos para ser

estudiados, sintetizados y utilizados en muchos campos de la ciencia y la tecnología, razón del desarrollo de este trabajo de tesis seleccionando este tipo de materiales dieléctricos.

2.1.2 Fluoruros metálicos

Los fluoruros metálicos son de interés en muchas aplicaciones en metalurgia y como materiales ópticos en láseres de estado sólido [3, 4], capas antirreflejantes [5], sensores [6] y en procesos de catálisis [7]. Además, se puede realizar su síntesis en variadas formas: nanopartículas, nanocristales, vidrios y recientemente en películas delgadas, como se presenta a continuación. En la literatura se ha reportado la síntesis de nanopartículas de fluoruros metálicos-alcalinotérreos de CaF_2 [8], MgF_2 [9] y SrF_2 [10] por la técnica Sol-Gel con tamaños de partícula menores a 20 nm; otros autores reportan que por medio de esta técnica se obtuvieron geles de fluoruros metálicos como AlF_3 , MgF_2 y CaF_2 , posteriormente se depositaron sobre vidrio creando capas antirreflejantes de estos materiales y se observan los más bajos índices de refracción [11]. Por otra parte, se ha reportado la obtención de nanoestructuras de fluoruros alcalinos (LiF , NaF) utilizando la técnica de molienda mecánica, los tamaños de nanocristales oscilan entre 5-17 nm [12]. Finalmente existen reportes donde se han sintetizado nanopartículas de NaYF_4 por la técnica de química suave (reacción química por precipitación) con tamaño de partículas entre 100-300 nm, sin embargo en ese mismo estudio los resultados de difracción de rayos X (XRD) muestran la presencia de las dos fases de cristalización de este material, resultado de la técnica de síntesis [13].

Estas propiedades encontradas en fluoruros metálicos pueden ser aprovechadas en la optoelectrónica, medicina, entre otras aplicaciones; es por ello que se ha reportado la síntesis de fluoruros metálicos por diversas técnicas, encontrándose respuesta luminiscente cuando son dopados con iones lantánidos, principalmente los fluoruros metálicos alcalinos.

2.2 Propiedades luminiscentes

Un material tiene respuesta luminiscente si emite luz tras haberse excitado electrónicamente mediante la absorción de radiación. Tradicionalmente, la luminiscencia de extinción rápida se denomina fluorescencia, mientras que la luminiscencia que persiste después de haberse extinguido la iluminación responsable de la excitación se denomina fosforescencia[14]. Por ello, los materiales que presentan luminiscencia se les han denominado como fósforos [15], entre esa clasificación se encuentran los materiales sintetizados en este trabajo de tesis, los cuales al doparse con iones lantánidos y ser excitados con una energía emiten fotones de menor energía, este proceso es conocido como conversión descendente. Véase Sección 2.3.1.

Se ha desarrollado una extensa investigación acerca de los tetrafluoruros de metales alcalinos cuya configuración es $MTRF_4$, donde M=Metales Alcalinos, TR= Tierras raras, F=Fluoruros, son cristales inorgánicos con estructura desordenada, esto significa que dos o más cationes ocupan estadísticamente el mismo sitio en la red; son excelentes anfitriones en el dopado con iones lantánidos debido a su baja frecuencia fonónica y alta estabilidad química [16].

2.3 Procesos de conversión de energía

Existe una prominente investigación acerca de los procesos de conversión espectral en nanomateriales para aplicaciones fotovoltaicas. La modificación del espectro requiere de procesos de conversión ascendente (UC por sus siglas en inglés) o descendente (DC por sus siglas en inglés), lo que significa que los fotones emitidos por un material con características específicas que se verán a continuación, puedan tener mayores o menores energías respecto a los fotones absorbidos. En este apartado se tratarán los diferentes procesos mencionados, la importancia de los iones lantánidos y la observación de estos fenómenos.

2.3.1 Conversión ascendente

El proceso de UC ocurre por la absorción fotones de baja energía normalmente en la región de NIR y emitir un fotón más energizado, el mecanismo que describe este proceso es un fenómeno de transferencia (ETU, Energy transfer up-conversion) en el cual dos iones diferentes participan. El primero se denomina ion sensibilizador (I), que es excitado con baja energía desde el estado fundamental a un nivel superior, posteriormente por la intervención de otro fotón de baja energía, transfiere su energía a un ion activador (II) llevando al electrón

a un nivel superior de este ion activador, finalmente emite un fotón de mayor energía como se observa en la Fig. 2.2a. Los iones lantánidos son óptimos para originar este proceso debido a que posee multiniveles, claro ejemplo es el codopado con iones de $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, la Fig. 2.2b describe la absorción de un fotón de baja energía en el primer ion (Yb^{3+}), posteriormente la transferencia de un fotón a un nivel superior del ion Er^{3+} que da como resultado la emisión de fotones de mayor energía, manteniendo la ley de la conservación de la energía [17].

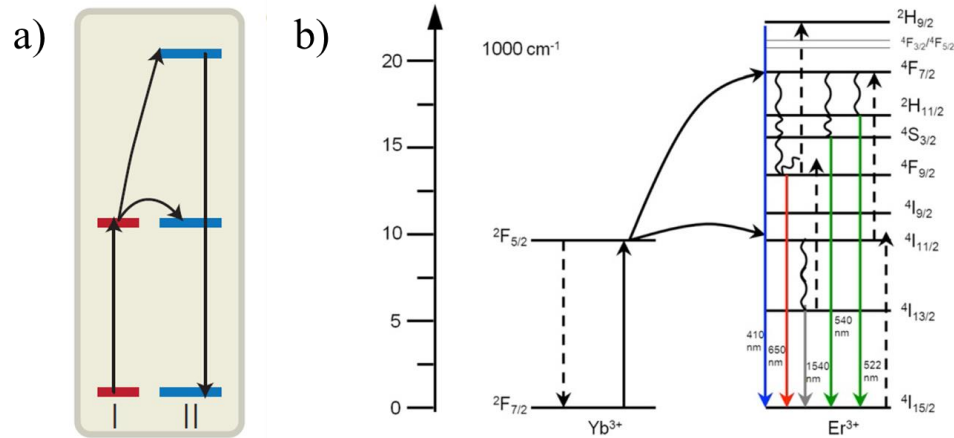


Fig. 2.2 a) Proceso de transferencia de energía en UC [18] b) Proceso de UC en codopado con $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ [17]

2.3.2 Conversión descendente

Los procesos DC están planeados con el objeto de ser utilizados en celdas solares, al absorber fotones con mayor energía que la banda prohibida del material semiconductor absorbente en una celda solar. En los procesos de DC (analizados teóricamente por Trupke et al.) un material ajeno a la celda solar es utilizado para absorber fotones muy energizados (en el intervalo del ultravioleta) y emitir dos fotones con menor energía (pertenecientes al espectro visible), cuyas longitudes de onda correspondan con la banda prohibida del material semiconductor absorbedor (tipo p) de la celda solar. Los procesos de DC pretenden incrementar la corriente en una celda solar aumentando el número de fotones absorbidos y la eficiencia del sistema, ya sea en una celda solar de película delgada o de silicio [19].

Trabajos teóricos han predicho que es posible alcanzar eficiencias de conversión de energía de 38.6% en celdas solares de silicio [20], utilizando una capa ideal convertora. De hecho, experimentalmente se ha situado una capa en la parte superior de una celda, que presente el

fenómeno de conversión descendente, ilustrado en la Fig. 2.3 , por ello se han reportados diferentes materiales como óxidos dopados con iones lantánidos (Ln^{3+}), nanopartículas de silicio y puntos cuánticos, sin embargo, en el caso de los Ln^{3+} se han presentado inconvenientes que afectan la eficiencia drásticamente, por ello se ha iniciado una investigación sobre los materiales más adecuados para albergar estos elementos como dopantes, asimismo que su banda de absorción sea grande evitando su interferencia con el proceso de DC [21].

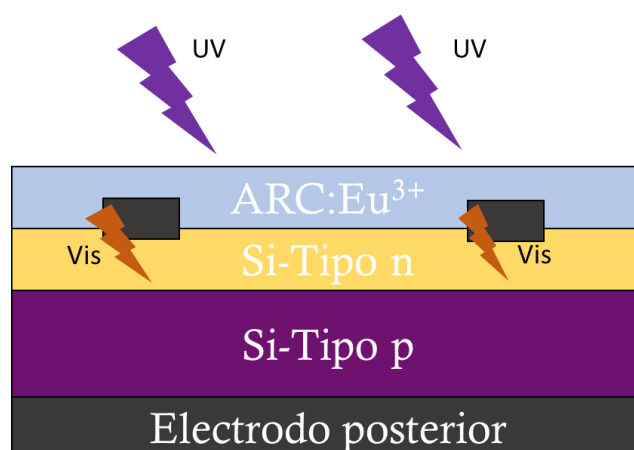


Fig. 2.3 Prototipo de ARC en celda fotovoltaica [22]

2.3.3 Europio

El ion Eu^{3+} tiene 60 electrones, 54 electrones en la misma configuración del Xenón y 6 electrones en la línea 4f. Su configuración electrónica puede escribirse como $[\text{Xe}]4f^6$ o sólo $4f^6$, los 6 electrones de la capa 4f pueden ser arreglados en 3003 formas diferentes dentro de los siete orbitales del 4f, entonces la degeneración total de la configuración electrónica del ion trivalente de Europio (Eu^{3+}) es 3003. La degeneración de una configuración $4f^n$ está dada por el coeficiente binomial:

$$\binom{14}{n} = \frac{14!}{n!(14-n)!}$$

Donde n es el número de electrones en la capa 4f, ($n=6$ para Eu^{3+}). La degeneración esta parcial o totalmente sustentada por diferentes perturbaciones actuando sobre el ion Eu^{3+} :

repulsión electrónica (interacción electrostática entre los electrones de la capa 4f), acoplamiento de spin-órbita (resultado de la interacción entre el momento magnético del spin del electrón y el campo magnético creado por el movimiento del electrón alrededor del núcleo), perturbación del campo de cristal (efecto causado por la interacción entre los electrones del 4f y los electrones de los ligandos) y el efecto Zeeman [23] (desdoblamiento de los niveles de energía por un campo magnético).

La configuración [Xe] 4f⁶ es caracterizada por 119 términos $^{2S+1}L(\tau)$, la degeneración de cada término es $(2s+1)(2L+1)$ donde S es el número cuántico de spin y L es el número cuántico del momento angular total del orbital y τ es un número cuántico adicional, denotados por letras mayúsculas S(L=0), P(L=1), D(L=2), F(L=3), G(L=4), H(L=5), I(L=6), K(L=7), L(L=8), M(L=9). El término $2S+1$ explica la multiplicidad del spin. Los términos $^{2S+1}L(\tau)$ se desdoblan por la interacción spin-órbita en 295 niveles $^{2S+1}L(\tau)_J$, J es el número cuántico angular total e indica la orientación relativa del spin y el momento orbital. Los posibles valores J son L+S, L+S-1, L+S-2, ..., |L-S|. Para el término ⁷F, L=3 y S=3, por lo tanto, los valores posibles son: 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0. La degeneración en cada nivel spin-órbita es 2J+1 debido al efecto del campo del cristal, por lo que los niveles de energía se caracterizan por la representación irreducible del grupo puntual local. Estos niveles se denominan niveles del campo de cristal o niveles Stark.

En sistemas ortorrómbicos o de baja simetría, todas las degeneraciones aumentan por el campo de cristal. En sistemas con alta simetría, todas las degeneraciones son aumentadas por un campo magnético externo, a través del llamado Efecto Zeeman [24].

El ion trivalente de Europio (Eu³⁺) presenta una fotoluminiscencia en la longitud de onda correspondiente al rojo al irradiarse con luz ultravioleta. La estructura fina y las intensidades relativas de transiciones en espectros de absorción y luminiscencia del Eu³⁺ pueden ser utilizados como sonda para conocer el ambiente cristalino que rodea al Eu³⁺, es decir, proporciona información de la simetría del grupo puntual, así como información del poliedro de coordinación.

La descripción de transiciones se observa en la Tabla 1, donde se debe enfatizar que la luminiscencia está condicionada por las reglas de selección, muchos de los compuestos con

Eu³⁺ incorporado en la matriz muestran intensa luminiscencia debido a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J=0 - 6), desde el estado excitado 5D_0 hacia todos los niveles J del estado fundamental 7F .

Tabla 1 Descripción de transiciones observadas en los espectros de absorción en el Eu³⁺

Transición	Carácter dipolar	Rango de Longitud de onda (nm)	Intensidad relativa	Observaciones
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	ED	570-585	muy débil a intenso	Solo observado en simetrías C_n , C_{nv} y C_s
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	MD	585-600	intenso	Intensidad independiente del entorno
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	ED	610-630	intenso a muy intenso	Intensidad dependiente del entorno
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	ED	640-660	muy débil a débil	Transición prohibida
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	ED	680-710	medio a intenso	Intensidad dependiente del entorno
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	ED	740-770	muy débil	Transición prohibida
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	ED	810-840	muy débil a medio	Raramente medida y observada

ED: transición de dipolo magnético inducido MD: transición de dipolo magnético

En la Fig. 2.4 se muestran las transiciones asociadas al ion Eu³⁺ donde se distingue primeramente la absorción de fotones con energía en el rango del UV, posteriormente procesos de relajación no radiativos (NR) y finalmente la emisión de fotones en el rango del visible, que cumple con la ley de la conservación de la energía.

Esta información corrobora las ventajas de utilizar una matriz anfitriona de iones lantánidos, por sus propiedades es posible el dopado de las matrices con configuración MYF₄ (M= Na, K) antes descritas, con el fin de aumentar el intervalo de absorción de fotones del espectro electromagnético solar, lo cual ayudaría a incrementar la eficiencia en celdas fotovoltaicas.

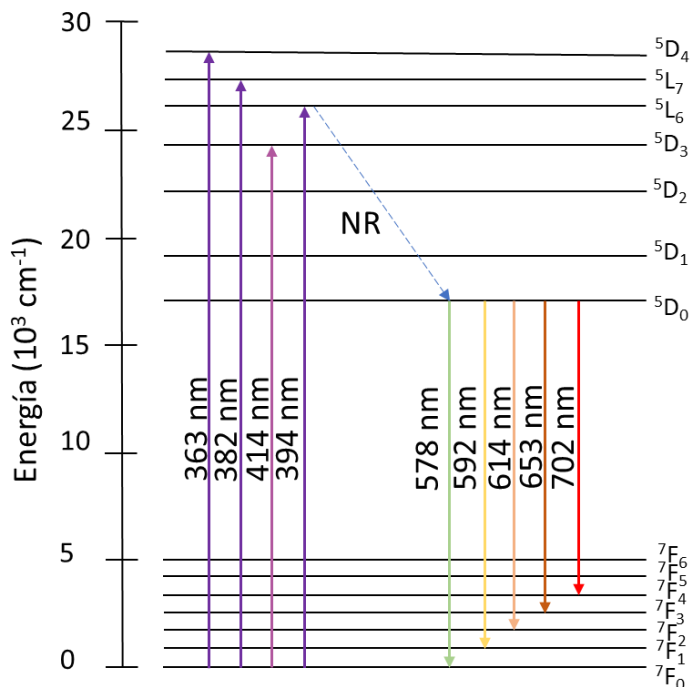


Fig. 2.4 Diagrama de niveles de energía del Eu^{3+} [25] NR=Procesos no radiativos

2.4 Fluoruros metálicos ternarios tipo MYF_4 (M= Na, K,)

2.4.1 NaYF_4

El tetrafluoruro de itrio sodio (NaYF_4) ha sido ampliamente estudiado y sintetizado en diferentes formas como monocristales [26], nanopartículas [27] o incluso en vidrios cerámicos [28]. Los materiales crecidos en películas delgadas tienen una ventaja sobre otras formas de sólidos porque pueden ser soportados sobre diferentes sustratos flexibles o rígidos, detalle muy importante sobre todo en aplicaciones específicas como celdas solares y dispositivos optoelectrónicos.

Existen dos fases de cristalización para el NaYF_4 : la estructura hexagonal (β) y la cúbica (α) ambas fases son cristales desordenados en los cuales los iones de (Sodio) Na^+ y de (Itrio) Y^{3+} están distribuidos aleatoriamente en el mismo sitio de la red. Una vez que los iones lantánidos trivalentes, como es el caso del Europio (Eu^{3+}) entran a la red y sustituyen a los iones Y^{3+} , el ambiente de coordinación alrededor del dopante cambiará debido al desajuste entre el radio iónico ($\text{Eu}^{3+} = 1.07 \text{ \AA}$, $\text{Y}^{3+} = 0.93 \text{ \AA}$).

Es decir, antes del dopado la matriz cúbica de NaYF_4 presenta una mayor simetría en comparación a la matriz dopada con Eu^{3+} , de acuerdo con lo reportado y basado en el modelo

de desorden microscópico, la simetría local se reduce de un grupo espacial O_h a uno de menor simetría como C_s , C_2 o C_1 Fig. 2.5.

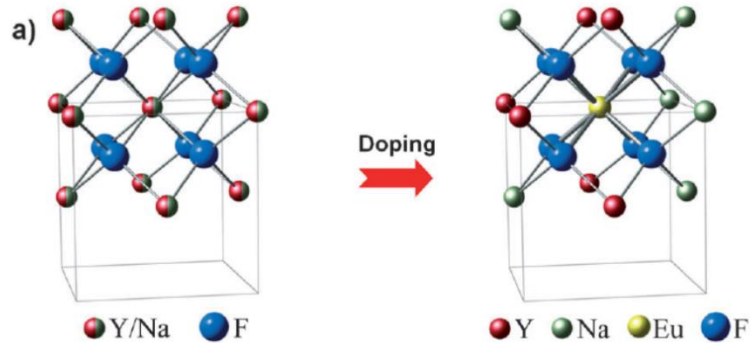


Fig. 2.5 Cambio en la simetría del α - NaYF_4 a) Estructura sin dopado b) Estructura al incorporarse el Eu^{3+} [16]

Este cambio en la simetría local está estrechamente relacionado con el espectro de emisión obtenido mediante la caracterización a temperaturas criogénicas de 10 K, donde se percibe que entre mayor es la simetría del cristal, existen más desdoblamientos de los niveles energéticos asociados al ion Ln^{3+} , cuyo espectro corresponde a la matriz cúbica de NaYF_4 . En principio las transiciones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_u$ ($u=0, 2, 4$) producidas por su naturaleza de dipolo eléctrico deben estar estrictamente prohibidas, sólo la transición debida al dipolo magnético en la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ debe ser permitida, como se observa en la parte inferior del espectro de la Fig. 2.6, sin embargo, la intensidad de la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ es comparable con ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, confirma que localmente los iones Eu^{3+} ocupan un menor sitio de simetría que el grupo puntual O_h , de igual forma se observa que el número de líneas de transición son 1, 3 y 5 para ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ respectivamente [24] y significa que la simetría local puede corresponder al grupo puntual C_s o C_2 .

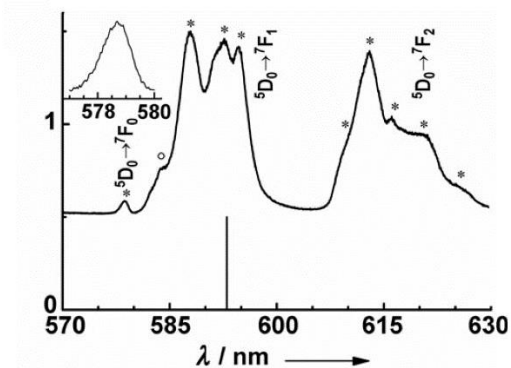


Fig. 2.6 Espectro de emisión del Er^{3+} en $\alpha\text{-NaYF}_4$ caracterizado a 10 K [16]

Li et al. reporta la síntesis de microcristales de $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ a diferentes concentraciones molares (0.5, 1, 2, 3, 5 mol%) por la ruta hidrotermal; en cuanto a las propiedades luminiscentes, independientemente de la concentración molar se observan las líneas de excitación características a la configuración del Eu^{3+} en su nivel $4f^6$ entre los 200 a 550nm. Asimismo, se muestran los espectros de emisión correspondientes al ion Eu^{3+} con una longitud de excitación de 397 nm observado en la Fig. 2.7a que corresponde al espectro de excitación situado en 614 nm, mientras que la Fig. 2.7b muestra el espectro de emisión asociado al ion Eu^{3+} , el cual corrobora el dopado exitoso de la matriz con Eu^{3+} [29].

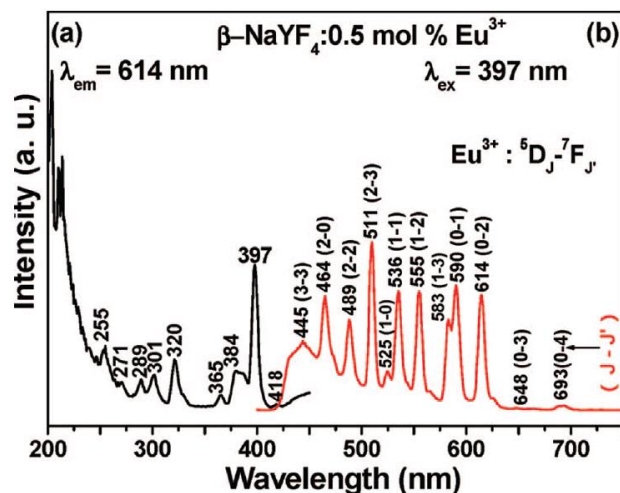


Fig. 2.7 a) Espectro de excitación situado en 614 nm b) Espectro de emisión del Eu^{3+} excitado con 397 nm en fase β [29]

La fase α - NaYF_4 posee una baja energía fonónica en 390 nm con alta transparencia. Li et al. reportan la síntesis de un monocristal por el método Bridgman a diferentes concentraciones de Eu^{3+} observándose la emisión con una longitud de onda de excitación de 394 nm la Fig. 2.8 muestra las transiciones asociadas al Eu^{3+} , asimismo, se reporta tiempos de vida media (decaimiento) de ~ 8 ms [30].

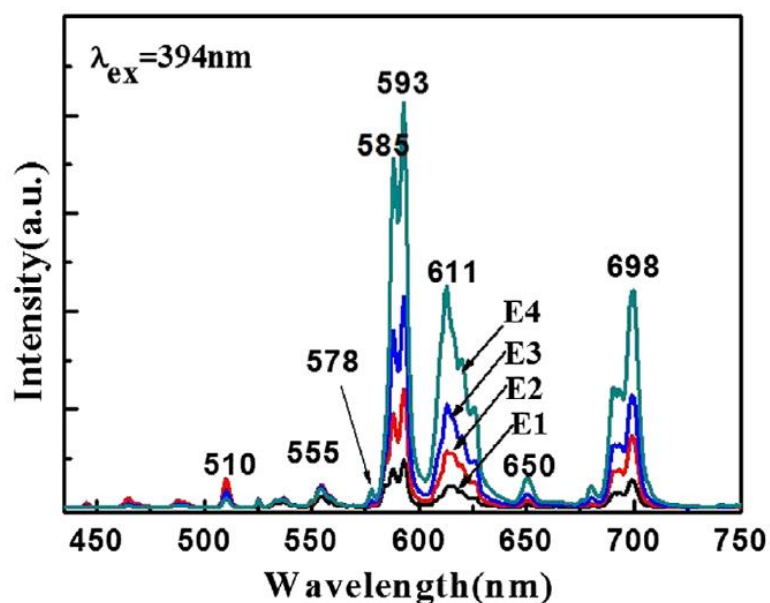


Fig. 2.8 Espectro de emisión del Eu^{3+} en $\beta\text{-NaYF}_4$ [30]

Mediante el método solvotermal, se han obtenido microcristales de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ en la fase cúbica, sin embargo controlando la relación molar de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ y NaF se logra obtener la fase hexagonal pura. De acuerdo a los resultados de propiedades luminiscentes, bajo una longitud de onda de excitación de 393 nm se observan transiciones correspondientes a los niveles ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=0,1,2,3,4$) y ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ [24], conociéndose que los niveles 4f del europio son fuertemente afectados por el campo de cristal. Es bien sabido que la razón de intensidades entre las transiciones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ está fuertemente relacionada con la simetría local del Eu^{3+} , de igual forma, en un sitio con inversión de simetría, la intensidad de la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ es dominante, mientras que en un sitio sin inversión de simetría la intensidad es mayor en la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ [24].

Se caracterizaron ópticamente las dos fases cristalinas y realizando la razón de intensidades antes mencionadas los valores encontrados fueron 0.247 en la fase cúbica y 1.02 para la fase hexagonal, indicando que la simetría alrededor del ion Eu^{3+} en la estructura hexagonal es menor que en la cúbica. [31].

2.4.2 KYF_4

La matriz de tetrafluoruro de itrio potasio (KYF_4) cristaliza en la estructura trigonal (Fig. 2.9), con un grupo espacial $\text{p}\bar{3}_1$ o $\text{p}\bar{3}_2$ con parámetros de red $a = 14 \text{ \AA}$ y $c = 10 \text{ \AA}$ [32]. De acuerdo a lo reportado por Wang et al. sintetizaron nanocristales en fase cúbica de $\text{KYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ por la técnica de descomposición térmica, se realizaron estudios de fotoluminiscencia a baja temperatura (10 K) para resolver mejor los espectros de emisión empleando una longitud de excitación de 393.5 nm, observándose la emisión característica del Eu^{3+} centrándose la emisión más intensa en 620.4 nm.[33].

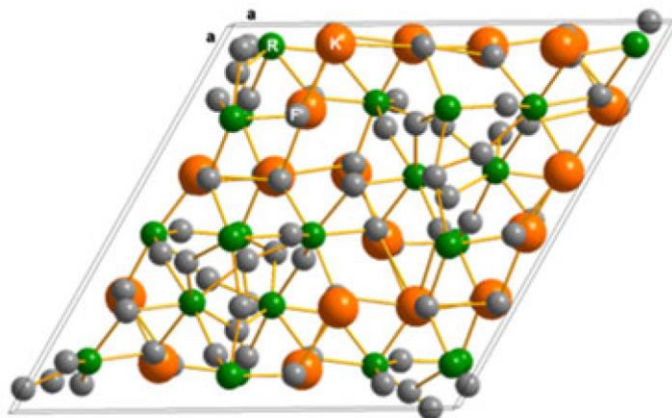


Fig. 2.9 Estructura cristalina KYF_4 [34]

Por medio de la técnica solvotermal se crecieron microcristales de KYF_4 en su fase hexagonal de acuerdo a la carta JCPDS 27-466, las micrográficas muestran formas regulares con tamaños de grano entre el intervalo de 0.2 - 1 μm . En cuanto al dopado de la matriz se encontró que la concentración molar óptima de iones de Eu^{3+} es 0.09 moles. Los espectros de emisión muestran la transición típica de los niveles d-f con mediciones a temperatura ambiente, utilizando una longitud de excitación de 393 nm y con transiciones en ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$) encontrándose el máximo de intensidad a 615 nm [35].

N. M. Khaidukov et al. realizaron un análisis espectroscópico comparativo en la luminiscencia de los iones Eu^{3+} en KYF_4 y KLuF_4 obtenidos por la técnica hidrotermal a una concentración de dopante de 0.1%, el artículo se centra en el estudio de la emisión generada por la transición de los niveles $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ inducida por un láser de argón centrado en $21\,837\text{cm}^{-1}$ cuya energía es indispensable en el llenado del nivel $^5\text{D}_2$. El espectro de emisión correspondiente al ion Eu^{3+} en la matriz de KYF_4 exhibe 4 líneas de emisión de acuerdo a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ centrados en 17287, 17283, 17320, 17318 cm^{-1} pertenecientes a los niveles Stark, cabe mencionar que las mediciones se realizaron a temperaturas de 77K [36].

En general, se ha reportado que la matriz de NaYF_4 en la fase hexagonal es la más eficiente para recibir iones Ln^{3+} , óptimo en procesos de conversión ascendente, véase 2.3.1. Por otro lado, el compuesto KYF_4 tiene una luminiscencia particular con baja energía fonónica, previendo emisiones de alta intensidad [37].

2.5 Flúor

El flúor F_2 es el no metal más reactivo y el halógeno más oxidante. La velocidad de reacción con otros elementos se debe, a la barrera cinética asociada con el enlace débil entre F-F. El flúor forma compuestos con todos los elementos excepto con los gases nobles, químicamente cuenta con un único estado de oxidación de (-1), con elementos electropositivos forman fluoruros iónicos.

Una característica del flúor, es atraer los electrones de los átomos a los que está unido en un compuesto. La capacidad del flúor para estabilizar estados de oxidación altos solamente es superada por el oxígeno, el flúor es fuertemente oxidante en los elementos con los que reacciona, algunos ejemplos son BiF_5 , IF_7 , PtF_6 , AgF_2 , KAgF_4 , TbF_4 , Na_2PrF_6 , PuF_6 y CmF_4 [38]. Las propiedades físicas del Flúor se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 Propiedades físicas del Flúor

Peso atómico	18.993
Temperatura de transición	44.55K
Punto de fusión	53.54K
Punto de ebullición	85.02K
Entalpía de disociación	37.7kcal
Electronegatividad	4.10 (Allred-Rochow) 3.98 (Pauling) 3.91 (Mulliken)
Afinidad electrónica	81 kcal
Potencial estándar de reducción	2.9 Volts
Entalpía de hidratación	121 kcal
Radio atómico e iónico	0.71 y 1.33Å

La Tabla 3 muestra una comparación de las energías de enlace de cuatro haluros de hidrógeno, carbón, boro y aluminio.

Tabla 3 Promedio de energías de enlace (kcal)

Elemento	HX	BX ₃	AlX ₃	CX ₄
F	136	154	139	109
Cl	103	106	102	78
Br	88	88	86	65
I	71	65	68	57

2.6 Metales Alcalinos

Los elementos del grupo 1 o metales alcalinos (litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio) forman un grupo que ilustra las evoluciones que la clasificación periódica predice. Algunos datos relacionados con los metales alcalinos se mencionan en la Tabla 4.

Tabla 4 Datos generales de metales alcalinos

Símbolo	Z	Estructura electrónica	A _r	Energía de ionización (kJ/mol)		Electronegatividad	r _i	r _m
				M→M ⁺	M ⁺ →M ²⁺			
Li	3	[He] 2s ¹	6.94	520.3	7298	0.97	90	152
Na	11	[Ne]3s ¹	22.989	495.8	4562	1.01	116	186
K	19	[Ar]4s ¹	39.098	419	3051	0.91	152	227

A_r: Masa atómica relativa, electronegatividad en la escala de Allred y Rochow

r_i: Radios iónicos de Sannon y Prewitt en picómetros para coordinación 6

r_m: Radios metálicos en picómetros

Cuando el número atómico incrementa, existe un aumento de los radios iónicos y metálicos, disminución de las energías de ionización y de las electronegatividades. La configuración electrónica de este grupo es del tipo [gas noble] ns¹. Observando los valores de las energías de segunda ionización, es posible notar que la química de los metales alcalinos es esencialmente iónica. Las propiedades principales de los metales alcalinos se encuentran en la Tabla 5

Tabla 5 Propiedades de metales alcalinos

Símbolo	ρ	T _f	Δ _s ¹ H ⁰	T _{ebn}	E ⁰ (vs. SHE)
Li	0.534	180.5	2.93	1347	-3.03
Na	0.968	97.8	2.64	882.9	-2.713
K	0.856	63.6	2.4	760	-2.925

ρ: densidad en gramos por centímetro cúbico a 20°C

T_f: temperatura de fusión en grados Celsius

Δ_s¹H⁰: entalpía molar patrón de fusión en kilojoules por mol

T_{ebn}: temperatura de ebullición normal en grados Celsius

E⁰: potencial de reducción en volts para M⁺_(ac)+e⁻ ↔ M_(s)

La semejanza estructural de los metales alcalinos está de acuerdo, con una evolución regular de los parámetros físicos: del litio al cesio hay un aumento de la densidad y disminución de la energía de cohesión (temperaturas de fusión, ebullición y entalpías de fusión) [39].

El litio reacciona rápidamente con el agua, el sodio lo hace enérgicamente, mientras que el potasio reacciona violentamente liberando hidrógeno y provocando su combustión. Todos los metales reaccionan con los halógenos y forman hidruros cuando se calientan en hidrógeno [40].

2.7 Técnica de Depósito electroquímico

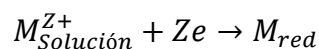
Como hemos visto en secciones anteriores, se han logrado sintetizar las diferentes matrices de MYF₄ por diversas técnicas y es notorio que se ha descrito la síntesis de nanopartículas, nanocristales (povos) y monocristales. Sin embargo, el depósito de estos materiales en película delgada sobre sustratos representa una ruta alterna, coadyuvado de una técnica amigable, económica y de fácil reproducibilidad, tal es el caso de la técnica de depósito electroquímico o electrodeposición.

2.7.1 Electrodeposición

El electrodeposición (ED) es una técnica de preparación de materiales empleada para recubrir metales, aleaciones y compuestos inorgánicos con el objetivo de evitar la corrosión, aumentar la dureza de una superficie, dar acabados a estructuras, eliminar impurezas de metales o en el estudio cuantitativo mediante la separación de metales.

Está definido como el depósito de un recubrimiento sobre un electrodo mediante un proceso llamado electrólisis, que es el cambio inducido por el paso de corriente eléctrica a través de un electrolito, el cual contiene iones metálicos que se desean depositar y se basa en reacciones electroquímicas redox (reducción y oxidación) sobre un electrodo metálico usando una fuente de poder externa.

Los recubrimientos pueden formarse de metales puros, aleaciones de varios metales, aleaciones de metales y no metales, multicapas o composites e involucra la reducción de iones metálicos M^{Z+} de electrolitos acuosos, y está representada por:



Principio de electrólisis para el depósito de películas delgadas

- ✓ Iones metálicos migran hacia el cátodo bajo la influencia de un campo E aplicado entre superficie del cátodo y iones de la doble capa.
- ✓ El catión cruza la doble capa, pierde parte de su capa de hidratación y es adsorbido sobre la superficie metálica como un adión.
- ✓ El adion se difunde sobre la superficie, pierde el resto de su capa de hidratación y finalmente es incorporado a la red del metal.
- ✓ La velocidad de depósito es proporcional al tiempo de la electrólisis y a la densidad de corriente (1 Å a varios μm por s).

En el depósito de metales en una celda de 2 electrodos (Fig. 2.10), primeramente se deben escoger los electrodos y el electrolito que serán los elementos activos durante las reacciones electroquímicas; los iones metálicos que serán depositados provienen del electrolito, por ejemplo si el depósito será de cobre es necesario un electrolito con una sal que contenga los iones de interés en este caso CuSO_4 , posteriormente se requiere de dos electrodos, el electrodo positivo o ánodo, generalmente conformado por el metal que deseamos depositar, mientras que el electrodo que contendrá el depósito generalmente está hecho de un material conductor más barato y será el electrodo negativo o cátodo. Cuando se aplica un potencial, el CuSO_4 se disocia formando iones de Cu^{2+} que serán atraídos hacia el cátodo y serán depositados en él mediante una reacción de reducción se convertirán en Cu^0 , mientras que los iones $(\text{SO}_4)^{2-}$ viajarán hacia el ánodo, evitando que los electrones provenientes de la reacción arriben hacia el otro electrodo.

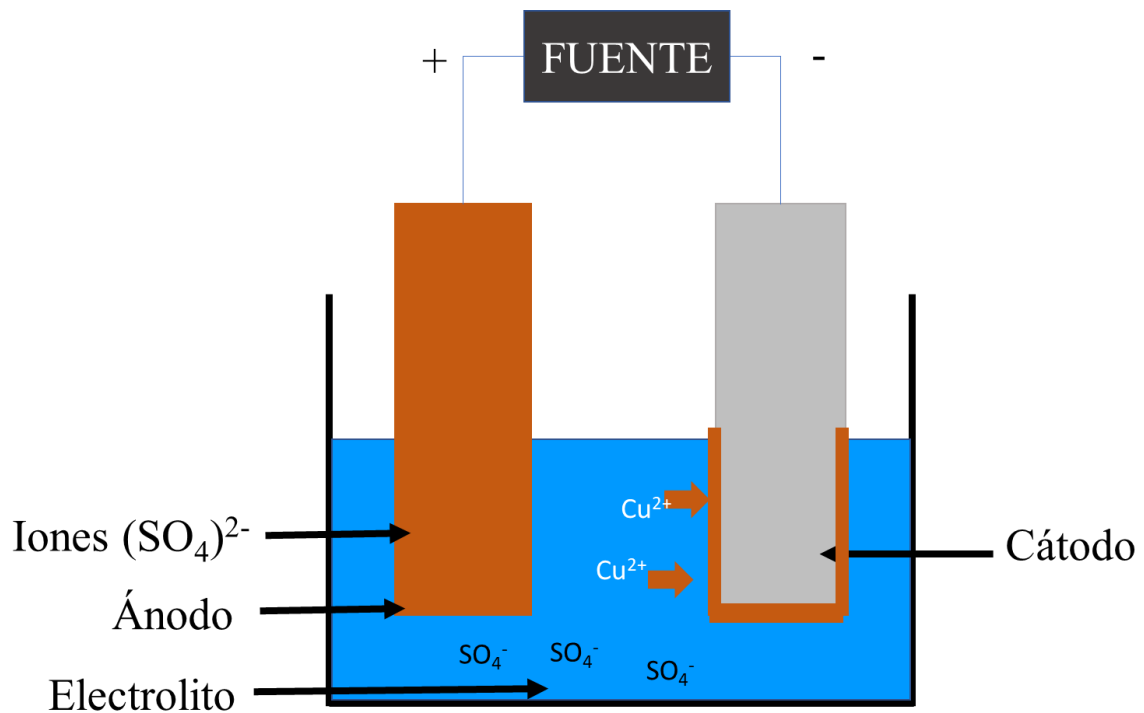


Fig. 2.10 Celda electroquímica de dos electrodos, depósito de cobre el cátodo

2.7.2 Conceptos básicos

Una reacción redox es una reacción de transferencia de electrones de una especie a otra. Se dice que una especie se oxida cuando pierde electrones y se reduce cuando gana electrones. Un agente oxidante toma electrones de otra sustancia y se reduce, mientras que un agente reductor, cede electrones a otra sustancia y se oxida en ese proceso.

Cuando los electrones procedentes de una reacción redox circulan por un circuito eléctrico, podemos obtener información sobre la reacción si se mide la corriente y voltaje en el circuito, la corriente eléctrica en una celda electroquímica es proporcional a la velocidad de reacción, el voltaje es proporcional a la variación de la energía libre de la reacción electroquímica.

El voltaje aplicado en una celda electroquímica también es conocido como potencial de reducción, el cual se determina a partir de un electrodo de hidrógeno y representa el potencial al que una especie es reducida. En el cátodo ocurren procesos de reducción, mientras que en el ánodo ocurren procesos de oxidación, por esto una celda presenta los dos mecanismos redox, útiles para el depósito del material de interés en el cátodo.

2.7.3 Celda electroquímica de 3 electrodos

Una celda electroquímica es un dispositivo que implica la presencia de corrientes farádicas como resultado de reacciones químicas de tipo redox. Las celdas electroquímicas se dividen en dos: Celda galvánica cuando la reacción es espontánea y Celda electrolítica cuando la reacción es no espontánea, es decir, convierte la energía eléctrica en energía química útil en los procesos redox. La configuración de una celda electrolítica consta de tres electrodos Fig. 2.11: **electrodo de trabajo (ET)** o cátodo donde la reacción redox de interés ocurre, **electrodo de referencia (ER)** que mantiene constante el potencial aplicado al sistema, en las condiciones experimentales el potencial ET es referenciado vs. el potencial del ER, y el **contra electrodo (CE)** o ánodo que ayuda a que fluya la corriente a través de la celda, normalmente no hay procesos de interés que ocurran en este electrodo, tal es el caso del platino (Pt) que es ampliamente utilizado como CE. También, se requiere de un medio (electrolito) que contenga las especies iónicas activas entre los electrodos y permitan el control del potencial en la celda, se necesita un medio con baja resistividad para aumentar la movilidad iónica.

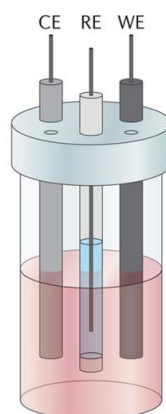


Fig. 2.11 Configuración de celda electroquímica de tres electrodos [41]

Experimentalmente, el ER debe colocarse lo más cercano posible al ET con el fin de minimizar la resistencia de la solución y éste no debe interferir con la transferencia de masa de las especies iónicas que se depositarán en el ET [42].

Finalmente, la técnica de electrodeposición es óptima para utilizarse como método de síntesis de metales, sin embargo, en este trabajo se ha modificado para depositar materiales dieléctricos mediante la aplicación de potenciales anódicos (positivos), asistidos por procesos de oxidación de uno de los componentes del electrolito al aplicar dicho potencial a sistema. De acuerdo a los resultados obtenidos, se determina que es también viable en el crecimiento de películas delgadas de Fluoruros metálicos alcalinos con la configuración MYF_4 y $\text{MYF}_4:\text{Eu}^{3+}$. En el siguiente capítulo se darán a conocer parámetros más específicos de la técnica de electrodeposición que serán empleados en el desarrollo experimental del depósito de películas delgadas de MYF_4 y $\text{MYF}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Observando el estado del arte de los fluoruros metálicos dopados con Eu^{3+} es evidente que se han reportado síntesis de nanopartículas, monocristales, microcristales, sin embargo, la síntesis de películas delgadas de estos materiales es escasa, por lo tanto, es una gran oportunidad de obtención, permitiendo tener materiales con menor dificultad y con técnicas más amigables y de fácil reproducción, como lo es la técnica de electrodeposición que se presenta más adelante.

Referencias

1. J.L.G. Fierro (2005) *Metal-Oxide chemistry and applications*, 1st ed. CRC Press, Boca Raton, FL
2. Glaubitt W, Löbmann P (2012) Antireflective coatings prepared by sol-gel processing: Principles and applications. *J Eur Ceram Soc* 32:2995–2999
3. Cockayne B, Plant JG, Clay RA (1981) The Czochralski growth and laser characteristics of Li(Y, Er, Tm, Ho) F₄ and Li(Lu, Er, Tm, Ho) F₄ scheelite single crystals. *J Cryst Growth* 54:407–413
4. Denker B, Shklovsky E (eds) (2013) *Handbook of Solid-State Laser: Materials, Systems and Applications*. Woodhead Publishing
5. Noack J, Scheurell K, Kemnitz E, et al (2012) MgF₂ antireflective coatings by sol-gel processing: film preparation and thermal densification. *J Mater Chem* 22:18535
6. Guo-Long Tan, Xi-Jun Wu, Li-Ren Wang, Yu-Quan Chen (1996) Investigation for oxygen sensor of LaF₃ thin film. *Sensors Actuators B Chem* 34:417–421
7. Parvulescu V, Kemnitz E (2016) *New Materials for Catalytic Applications*, 1st ed. doi: 10.1016/C2014-0-02886-9
8. Rehmer A, Scheurell K, Kemnitz E (2015) Formation of nanoscopic CaF₂ via a fluorolytic sol-gel process for antireflective coatings. *J Mater Chem C* 3:1716–1723
9. Krüger H, Kemnitz E, Hertwig A, Beck U (2008) Transparent MgF₂-films by sol-gel coating: Synthesis and optical properties. *Thin Solid Films* 516:4175–4177
10. Schmidt L, Emmerling F, Kirmse H, Kemnitz E (2014) Sol-gel synthesis and characterisation of nanoscopic strontium fluoride. *RSC Adv* 4:32–38
11. Scholz G, Kemnitz E (2017) Sol-Gel Synthesis of Metal Fluorides. In: *Mod. Synth. Process. React. Fluorinated Compd.* Elsevier, pp 609–649
12. Voitovich AP, Kalinov VS, Loiko PA, Martynovich EF, Mateos X, Novikov AN, Pershukevich PP, Runets LP, Serres JM, Stupak AP (2018) Luminescent properties of radiation induced defects in sodium and magnesium fluorides nanocrystals. *J Lumin* 201:57–64
13. Fedorov PP, Kuznetsov S V, Voronov V V, Yarotskaya I V, Arbenina V V (2008) Soft chemical synthesis of NaYF₄ nanopowders. *Russ J Inorg Chem* 53:1681–1685
14. William D. Callister J (1996) *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, 3rd ed. Reverté, España
15. Ronda CR (ed) (2007) *Luminescences: from theory to applications*. Wiley-vch, Germany

16. Tu D, Liu Y, Zhu H, Li R, Liu L, Chen X (2013) Breakdown of Crystallographic Site Symmetry in Lanthanide-Doped NaYF₄ Crystals. *Angew Chemie Int Ed* 52:1128–1133
17. van Sark WG, de Wild J, Rath JK, Meijerink A, Schropp RE (2013) Upconversion in solar cells. *Nanoscale Res Lett* 8:81
18. Wang F, Deng R, Wang J, Wang Q, Han Y, Zhu H, Chen X, Liu X (2011) Tuning upconversion through energy migration in core–shell nanoparticles. *Nat Mater* 10:968–973
19. Abrams ZR, Niv A, Zhang X (2011) Solar energy enhancement using down-converting particles: A rigorous approach. *J Appl Phys* 109:114905
20. Trupke T, Shalav A, Richards BS, Würfel P, Green MA (2006) Efficiency enhancement of solar cells by luminescent up-conversion of sunlight. *Sol Energy Mater Sol Cells* 90:3327–3338
21. de la Mora MB, Amelines-Sarria O, Monroy BM, Hernández-Pérez CD, Lugo JE (2017) Materials for downconversion in solar cells: Perspectives and challenges. *Sol Energy Mater Sol Cells* 165:59–71
22. Swatowska B, Stapinski T, Drabczyk K, Panek P (2011) The role of antireflective coatings in silicon solar cells – the influence on their electrical parameters. *Opt Appl XLI*:487–492
23. Martin W., Zalubas R, Hagan L (1978) *Atomic Energy Levels: The Rare-Earth Elements*, 1st ed. NSRDS, Washington, US
24. Binnemans K (2015) Interpretation of europium(III) spectra. *Coord Chem Rev* 295:1–45
25. Kumar BV, Velchuri R, Devi VR, Prasad G, Sreedhar B, Bansal C, Vithal M (2010) Preparation, characterization, emission (Eu³⁺), and electron spin resonance (Gd³⁺) studies of Y_{2-x}Ln_xTi₂O₇ (Ln=Eu and Gd, x=0.0,0.05). *J Appl Phys* 108:044906
26. Wang C, Xia H, Feng Z, et al (2016) Infrared spectral properties for α-NaYF₄ single crystal of various Er³⁺ doping concentrations. *Opt Laser Technol* 82:157–162
27. Wang F, Liu X (2008) Upconversion Multicolor Fine-Tuning: Visible to Near-Infrared Emission from Lanthanide-Doped NaYF₄ Nanoparticles. *J Am Chem Soc* 130:5642–5643
28. Liu F, Ma E, Chen D, Yu Y, Wang Y (2006) Tunable Red-Green Upconversion Luminescence in Novel Transparent Glass Ceramics Containing Er: NaYF₄ Nanocrystals. *J Phys Chem B* 110:20843–20846
29. Li C, Zhang C, Hou Z, Wang L, Quan Z, Lian H, Lin J (2009) β-NaYF₄ and β-NaYF₄:Eu³⁺ Microstructures: Morphology Control and Tunable Luminescence Properties. *J Phys Chem C* 113:2332–2339

30. Jiang D, Xia H, Zhang J, Wang C, Feng Z, He S, Tang Q, Sheng Q, Chen B, Jiang H (2016) Luminescent properties of Eu^{3+} -doped $\alpha\text{-NaYF}_4$ single crystal under NUV-excitation. *J Mod Opt* 64:164–169
31. Wang G, Qin W, Zhang J, Wang L, Wei G, Zhu P, Kim R (2009) Controlled synthesis and luminescence properties from cubic to hexagonal $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ (Ln=Eu and Yb/Tm) microcrystals. *J Alloys Compd* 475:452–455
32. Le Fur Y, Khaidukov NM, Aléonard S (1992) Structure of KYF_4 . *Acta Crystallogr Sect C Cryst Struct Commun* 48:978–982
33. Wang Y, Liu Y, Xiao Q, Zhu H, Li R, Chen X (2011) Eu^{3+} doped KYF_4 nanocrystals: synthesis, electronic structure, and optical properties. *Nanoscale* 3:3164
34. Kale V, Soukka T, Hölsä J, Lastusaari M (2013) Enhancement of blue upconversion luminescence in hexagonal $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$ by using K and Sc ions. *J Nanoparticle Res* 15:1850
35. Zhao C, Feng S, Xu R, Shi C, Ni J (1997) Hydrothermal synthesis and lanthanide doping of complex fluorides, LiYF_4 , KYF_4 and BaBeF_4 under mild conditions. *Chem Commun* 945–946
36. Khaidukov NM, Zhang X, Jouart J-P (1997) Photoluminescence of Eu^{3+} in KYF_4 and KLuF_4 . *J Lumin* 72–74:213–214
37. Méndez-Ramos J, Yanes AC, Santana-Alonso A, Del-Castillo J (2013) Highly efficient up-conversion and bright white light in RE co-doped KYF_4 nanocrystals in sol-gel silica matrix. *Chem Phys Lett* 555:196–201
38. O'donnell TA (1973) *The Chemistry of Fluorine: Comprehensive Inorganic Chemistry*, 1st ed. PERGAMON, Great Britain
39. Bernard M (1995) *Curso de Química inorgánica*, 2nd ed. Cecsca, México
40. Sharpe AG (1993) *QUÍMICA INORGÁNICA*, 2nd ed. Reverté, Barcelona
41. Lee KJ, Elgrishi N, Kandemir B, Dempsey JL (2017) Electrochemical and spectroscopic methods for evaluating molecular electrocatalysts. *Nat Rev Chem* 1:0039
42. Zoski, Cynthia G (2007) *Handbook of Electrochemistry*, 1st ed. Elsevier, UK

Capítulo 3 Materiales y métodos

Puesto que se han descrito los materiales de interés, las propiedades que presentan, las diversas aplicaciones en la optoelectrónica y la técnica de síntesis para su obtención, en este capítulo se detallará el procedimiento de preparación de las soluciones electrolíticas, sustratos a emplear, tipos de electrodos y características, además de las condiciones de depósito en cada sistema. Posteriormente se dará una breve revisión de las técnicas de caracterización que se utilizaron para evaluar y caracterizar las propiedades tanto morfológicas, estructurales, de composición química, transmitancia óptica, y con un poco más de detalle la fotoluminiscencia de las matrices $\text{MYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (M= Na, K).

3.1 Sustratos de óxidos conductores transparentes

Uno de los requerimientos principales de la técnica de electrodeposición es que el sustrato en el que ha de realizarse el depósito de las películas delgadas debe ser conductor, por lo que es posible utilizar sustratos de laminillas metálicas rígidas o flexibles, sustratos de vidrio con un recubrimiento metálico o con un recubrimiento de un óxido conductor transparente. En este trabajo se empleó un sustrato de vidrio con un recubrimiento de un óxido conductor transparente de óxido de estaño impurificado con fluor ($\text{SnO}_2:\text{F}$), más conocido como FTO por sus siglas en inglés de “fluorinated tin oxide”, con resistividad de $10 \text{ ohm}/\square$ marca Pilkington, ver Fig. 3.1. Los sustratos utilizados durante el depósito de las películas delgadas fueron cortados en rectángulos de 2 cm^2 ($1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$). Posteriormente, el sustrato es marcado por la parte no conductora para su identificación, debido a las condiciones de corte y su manipulación, generalmente se requiere realizar un lavado de los mismos sustratos que asegura la remoción de impurezas físicas y de grasa acumulada.

En el Laboratorio de Materiales Semiconductores para Aplicaciones Fotovoltaicas se ha optimizado el procedimiento de limpieza de sustratos de vidrio/FTO y se describe cada etapa a continuación:

1. Los sustratos son tallados en una sola dirección sobre el lado conductor utilizando una esponja suave con agua y jabón líquido alcalino.
2. Se colocan en un vaso de precipitado agregando una cantidad considerable de jabón y agua desionizada, posteriormente darle un baño ultrasónico por 5 minutos.
3. Se enjuagan los sustratos con agua desionizada, posteriormente se realiza un lavado en baño ultrasónico a los sustratos por 5 minutos más con agua desionizada.

4. Repetir el lavado con acetona y etanol respectivamente por 5 minutos en baño ultrasónico.

Los sustratos se secan con nitrógeno gaseoso y son guardados en pomaderas para su posterior uso como electrodo de trabajo durante el proceso de depósito electroquímico de materiales en película delgada.



Fig. 3.1 Sustrato de vidrio/FTO

3.2 Materiales y equipo de laboratorio

3.2.1 Sistema de electrodeposición de tres electrodos

Como se mencionó en el capítulo 2, en el sistema de electrodeposición de tres electrodos se requiere de un potenciostato acoplado mediante una interfaz a una computadora personal con software especializado en control de parámetros de depósito y adquisición de datos, una celda electroquímica de doble encaquetado, 3 electrodos (el de trabajo, un contraelectrodo y el electrodo de referencia), se utilizó un recirculador como sistema de control de temperatura durante el depósito y una parrilla con agitación magnética. En este caso, para el depósito de MYF₄ y MYF₄: Eu³⁺ (M= Na, K) en película delgada se empleó un potenciostato marca Gamry modelo Reference 600. Con el fin de aplicar un potencial externo a la celda electroquímica, el equipo se operó en el modo potenciostato que mantiene un voltaje constante. Mediante el programa Framework Echem Analyst se configuran las variables a operar como son el tiempo de depósito y potencial. El depósito de las películas delgadas de fluoruros metálicos alcalinos requiere de una celda electroquímica de tres electrodos, como electrodo de trabajo se utilizaron sustratos de vidrio/FTO, como contraelectrodo una malla de Pt y como electrodo de referencia, un electrodo de Plata/cloruro de plata (Ag/AgCl $E^0 = 0.210$ V vs. SHE), ver Fig. 3.2.

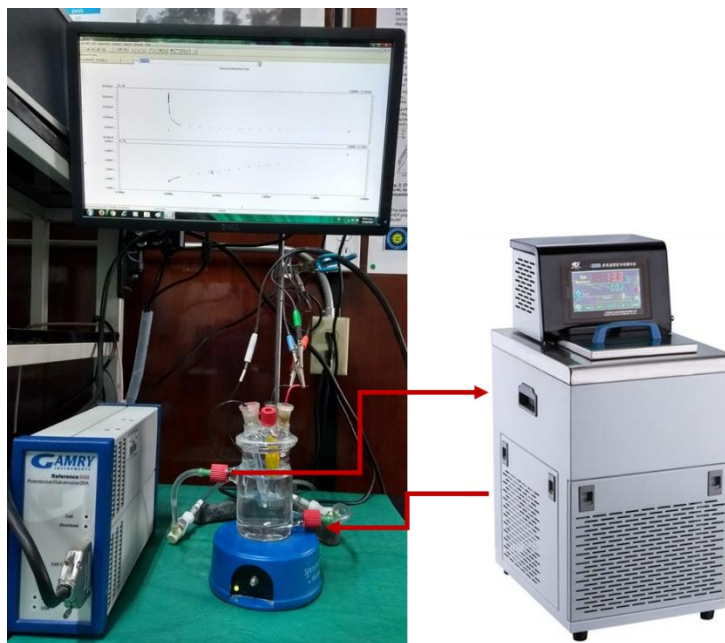


Fig. 3.2 Sistema completo para electrodeposición de películas delgadas

3.2.2 Celda electrolítica de tres electrodos

A continuación, se dará una breve descripción de la función de cada electrodo que compone a una celda electroquímica.

Electrodo de Trabajo: Electrodo con función catódica donde ocurre la reacción electroquímica redox promoviendo el crecimiento y formación de la película delgada del material, en el depósito de las películas antes mencionadas se utilizó un sustrato de vidrio/FTO con las características mencionadas anteriormente.

Electrodo de Referencia: Tiene un potencial constante y conocido durante el experimento, cuya función permite medir y regular el potencial aplicado al electrodo de trabajo. El potencial estándar de reducción del electrodo de referencia de Ag/AgCl (Fig. 3.3) es +0.21 V vs. SHE a 25 °C, que sería el potencial del electrodo si la actividad del cloruro fuera uno, sin embargo, la actividad del cloro en una disolución saturada de KCl a 25 °C no es uno, de modo que el potencial del electrodo resulta ser +0.19V vs, SHE a 25 °C [1].

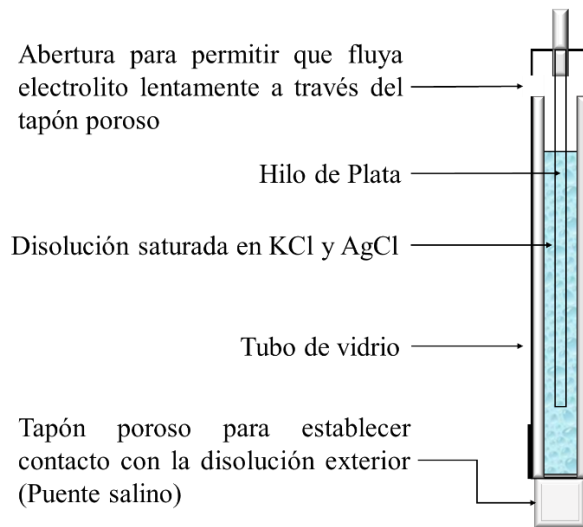


Fig. 3.3 Esquema de electrodo de referencia de Ag/AgCl

Contraelectrodo: Funciona como ánodo, generalmente es un material inerte que no participa en la reacción electroquímica, permite cerrar el circuito eléctrico junto con el electrodo de trabajo, se utiliza una malla de platino (Pt) [2].

Con esta configuración de celda electroquímica Fig. 3.4 es posible realizar el depósito de múltiples materiales, ya sean metales, semiconductores y dieléctricos como en este trabajo de investigación.



Fig. 3.4 Configuración de celda de tres electrodos

3.3 Depósito de películas delgadas de MYF₄

La síntesis de películas delgadas de MYF₄ por la técnica de electrodeposición se justifica en trabajos previos realizados en el cuerpo académico para la síntesis de películas MF₂ (M=Ca, Mg, Sr) y asimismo coadyuvado con el artículo publicado por H. Wang donde se reporta la obtención de la matriz de CaF₂ con la técnica de depósito electroquímico [3]. Se ha encontrado una metodología similar a la referenciada utilizando parámetros similares de temperatura, concentración y potencial.

Asimismo, se ha reportado la síntesis de NaYF₄ codopado con Yb-Tm en película delgada por la técnica de electrodeposición, Jia et al. mencionan en la sección experimental los precursores utilizados y las concentraciones molares empleadas para el baño electroquímico, siendo los más significativos el uso de ascorbato de sodio (C₆H₇NaO₆) y ácido etilendiaminotetraacético (C₁₀H₁₆N₂O•2H₂O) [4].

El depósito de películas delgadas requiere la preparación de una solución electrolítica, y dependiendo del material a depositar serán las especies iónicas presentes en la solución, además, como se mencionó en el capítulo 2, esta técnica involucra ciertos parámetros de control muy importantes como pH, concentración molar de cada especie iónica, potencial aplicado, temperatura y tiempo de depósito entre otros. A continuación, se detallará la preparación de las soluciones electrolíticas y las condiciones de depósito en cada sistema de fluoruros metálicos alcalinos ternarios.

3.3.1 Solución electrolítica de NaYF₄-NaYF₄: Eu³⁺ y condiciones de depósito

En la preparación de las soluciones electrolíticas se emplearon los reactivos químicos mostrados en la Tabla 3.1. Después de realizar los cálculos químicos y determinar la masa en gramos de cada reactivo correspondiente para preparar un volumen específico a una concentración molar determinada, los reactivos químicos son disueltos en agua desionizada con el fin de ser disociados a una concentración específica en cada caso. Posteriormente se miden volúmenes específicos de cada solución con las especies iónicas requeridas que compondrán el baño electrolítico que se usará durante el depósito de las películas delgadas de cada material en particular, ya sea NaYF₄ o NaYF₄:Eu³⁺. Para la preparación de todas las soluciones electrolíticas se utilizó agua desionizada con una resistividad de 18.2 MΩ (mega-ohm) obtenida de un desionizador marca Barnstead MicroPure modelo 50132379 (UV/UF).

Tabla 3.1 Reactivos empleados en la preparación de la solución electrolítica en depósito de películas delgadas de NaYF₄ y NaYF₄:Eu³⁺

Reactivo	Fórmula Química	Peso Molecular	Pureza	Marca
ascorbato de sodio	C ₆ H ₇ NaO ₆	198.11g/mol	98%	Sigma Aldrich
fluoruro de amonio	NH ₄ F	37.04 g/mol	98%	Sigma Aldrich
nitrateo de itrio	Y(NO ₃) ₃	383.01 g/mol	99.8%	Sigma Aldrich
EDTA	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O•2H ₂ O	372.24 g/mol	100%	J.T BAKER
nitrateo de europio	Eu(NO ₃) ₃ •5H ₂ O	428.06 g/mol	99.9%	Sigma Aldrich

El depósito de las películas delgadas de NaYF₄ requiere de una solución electrolítica que contenga los iones que darán lugar a la formación del compuesto ternario, para ello se preparó una solución con un volumen de 50 ml que contiene las concentraciones molares dadas a continuación:

- 0.02 M nitrato de itrio Y(NO₃)₃ como precursor del ion metálico
- 0.02 M de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como agente acomplejante
- 1 M de ascorbato de sodio (C₆H₇NaO₆) que cumple la función de agente reductor y precursor para el ion alcalino
- 0.08 M de fluoruro de amonio (NH₄F) como precursor del ión F⁻
- hidróxido de amonio (NH₄OH) al 30% como solución buffer que permite ajustar el pH=7 de la solución electrolítica

Posteriormente, la solución se coloca en la celda electroquímica de doble enchaquetado a una temperatura de 50°C, para mantener la temperatura constante en toda la solución y durante todo el tiempo de depósito, se utilizó un baño recirculador de circuito cerrado conectado a la celda.

Una vez que se ha alcanzado la temperatura deseada, se coloca la tapa de la celda electroquímica, en la cual se han montado previamente los electrodos, finalmente se enciende el potencióstato conectando los caimanes a las terminales de la celda cerrando el circuito eléctrico y se programan las condiciones de depósito en el programa Framework Echem Analyst incluido en el potencióstato.

En el depósito de la matriz NaYF₄: Eu³⁺ se realizó el mismo procedimiento anterior, agregando un volumen específico de Eu(NO₃)₃ para lograr un 16.7 % molar de iones de Eu³⁺ respecto a la concentración molar de Y(NO₃)₃ en la solución electrolítica. Este último, se añade al baño electrolítico justo antes de agregar la solución de EDTA. Se realizaron depósitos a diferentes concentraciones molares de Eu³⁺ sin embargo, la concentración molar de 16.7 % mol de Eu³⁺ utilizada en el proceso de dopado de las matrices de MYF₄, fue la que exhibió una mayor respuesta de fotoluminiscencia de acuerdo a estudios previos reportados por Calixto et al. [5].

3.3.2 Solución electrolítica de $\text{KYF}_4\text{-KYF}_4\text{:Eu}^{3+}$ y condiciones de depósito

La solución electrolítica contiene los siguientes reactivos químicos dados en la Tabla 3.2, mismos que son disueltos en agua desionizada en un matraz de un volumen y a una concentración molar específica. Igual que en el caso anterior, la solución electrolítica requiere de concentraciones particulares de cada reactivo que compone el baño electrolítico que se usará para el depósito de las películas delgadas de KYF_4 .

Tabla 3.2 Reactivos empleados en la preparación de la solución electrolítica en depósito de películas delgadas de KYF_4 y $\text{KYF}_4\text{:Eu}^{3+}$

Reactivo	Fórmula Química	Peso Molecular	Pureza	Marca
ácido ascórbico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	176.12 g/mol	99%	Sigma Aldrich
fluoruro de amonio	NH_4F	37.04 g/mol	98%	Sigma Aldrich
nitrate de itrio	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	383.01 g/mol	99.8%	Sigma Aldrich
EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	292.24 g/mol	100%	Sigma Aldrich
sulfato de potasio	$\text{K}_2(\text{SO}_4)$	174.26 g/mol	99%	Sigma Aldrich
nitrate de europio	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	428.06	99.9%	Sigma Aldrich

Las concentraciones molares de cada reactivo utilizado en el baño electrolítico para un volumen de 50 ml son las siguientes:

- 0.02 M nitrate de itrio $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ como precursor del ion metálico
- 0.02 M de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como agente acomplejante
- 1 M de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) que cumple la función de agente reductor

- 0.08 M de fluoruro de amonio (NH_4F) como precursor del ión F^-
- 0.02 M de sulfato de potasio ($\text{K}_2(\text{SO}_4)$) como precursor del catión K
- hidróxido de amonio (NH_4OH) al 10% como solución buffer que permite ajustar el $\text{pH} = 7$ en la solución electrolítica.

Posteriormente, la solución se coloca en la celda electroquímica de doble enchaquetado a una temperatura de 50°C , para mantener la temperatura constante en toda la solución y durante todo el tiempo de depósito, se utilizó un baño recirculador conectado a la celda.

Una vez alcanzada la temperatura deseada, se colocan los electrodos en la celda de la misma manera que el sistema del NaYF_4 , descrito anteriormente. Finalmente se acopla el potencióstato a la celda mediante caimanes y terminales cerrando el circuito eléctrico y se programan las condiciones de depósito (potencial y tiempo de depósito).

Para el depósito de la matriz $\text{KYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ se realizó el mismo procedimiento anterior, adicionalmente se agrega un volumen específico de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ logrando un 16.7 % molar de iones de Eu^{3+} , el cual se añade al baño electrolítico justo antes de agregar la solución de EDTA.

3.4 Parámetros de depósito

Existen diversos parámetros que condicionan el electrodeposición, los cuales determinan la cantidad de material depositado, la composición de la película delgada y la dinámica del electrolito.

3.4.1 Conductividad del electrolito

Las reacciones electroquímicas involucran un intercambio de electrones entre las especies electroactivas que se reducen u oxidan en el cátodo y ánodo respectivamente, cuando se aplica un potencial o una corriente adecuados. El electrolito por su parte contiene las especies electroactivas que formarán posteriormente el depósito de las películas sobre el sustrato al aplicar un potencial adecuado. En este sentido, la conductividad iónica del electrolito dependerá de dos principales factores: la concentración de los portadores libres de carga (iones) y de la habilidad de los iones para moverse bajo la acción de un campo eléctrico. [2]

El flujo de corriente entre los electrodos de una celda electroquímica ocurre a través del electrolito y se describe en términos de la resistencia del electrolito entre los electrodos Fig. 3.5, la magnitud de esta resistencia depende de la conductividad iónica del electrolito. La resistividad de electrodos con la configuración de placas paralelas puede darse de la siguiente manera:

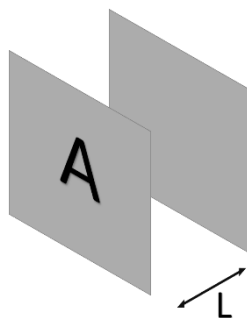


Fig. 3.5 Sistema de placas paralelas que debe simular el electrodo de trabajo y contraelectrodo durante el depósito de películas delgadas

$$R = \frac{L}{A} \left(\frac{1}{k} \right)$$

Donde k es la conductividad. Para asegurar un arreglo de placas paralelas generalmente se utiliza un electrodo de Pt con área similar al área del electrodo de trabajo (el sustrato de vidrio/FTO) que se usará en el depósito de las películas delgadas. La distancia de separación L se mantiene lo más corta posible, permitida por el sistema y el arreglo geométrico de los electrodos.

3.4.2 Potencial

El voltaje o diferencia de potencial es la presión que ejerce una fuente de suministro de energía eléctrica o fuerza electromotriz (FEM) sobre las cargas eléctricas o electrones en un circuito eléctrico cerrado que establezca el flujo de una corriente eléctrica; en otras palabras, la diferencia de potencial es el impulso que necesita una carga eléctrica para fluir por el conductor de un circuito eléctrico cerrado. En una celda electrolítica el potencial está designado por las reacciones de reducción y oxidación que representa el trabajo requerido, y poder llevar a cabo las reacciones redox en los electrodos y solución electrolítica.

En este caso el potencial es elegido de acuerdo a la información y resultados obtenidos del estudio de la voltametría cíclica como se verá en la sección 3.7.1.

3.4.3 Temperatura

La temperatura juega un papel importante ya que afecta la rapidez y grado de solubilidad de las especies iónicas en el electrolito, cuando aumenta la temperatura se favorece el movimiento de los iones en la solución, acelerando el proceso de reacción electroquímica, además de coadyuvar los procesos de difusión de los iones desde el seno de la solución hacia la interfaz electrodo/electrolito. Sin embargo, en este caso al tratarse de una solución acuosa, la temperatura no puede aumentarse más allá de 60°C, debido al punto de ebullición del agua y que desfavorece los procesos de reacción debido a la evaporación de la misma, lo cual conllevaría a un cambio en la concentración del electrolito. Debido a lo anterior, se utilizó una temperatura en el intervalo entre 25 °C hasta 60 °C.

3.4.4 Agitación

La agitación de la solución electrolítica promueve el movimiento de las especies iónicas, mejorando la difusión y el suministro continuo de iones a la región de la interfaz electrodo/electrolito, asegurando así una disponibilidad adecuada de todas las especies iónicas de interés para que ocurran los procesos electroquímicos indispensables que resultan en la formación y crecimiento de la película delgada sobre el sustrato. Durante el depósito de las películas delgadas, se utilizó agitación mecánica con ayuda de un agitador magnético y una barra magnética, con una velocidad lenta de agitación ~ 60 rpm.

3.4.5 pH

El pH de una disolución se define como el logaritmo negativo de la concentración del ion hidrógeno (en mol/L):

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

Mediante la ecuación es observable que el pH aumenta cuando la concentración de iones de H^+ disminuye [6]. De acuerdo al valor de pH las disoluciones pueden clasificarse en:

Disoluciones ácidas $[\text{H}^+] > 1 \times 10^{-7}$, $\text{pH} < 7$

Disoluciones básicas $[H^+] < 1 \times 10^{-7}$, $pH > 7$

Disoluciones neutras. $[H^+] = 1 \times 10^{-7}$, $pH = 7$

El pH durante la preparación de la solución electrolítica y en el electrodepósito es de suma importancia debido a que mientras se prepara la solución es imprescindible obtener un pH de 7 ya que favorecemos que los iones metálicos sean acomplejados por el EDTA, asimismo, durante el proceso de electrodepósito, al aplicar un potencial anódico al sistema, ocurren reacciones de oxidación del ion ascorbato, el cual genera iones de H^+ y electrones que provoca la disminución del pH en las proximidades del sustrato, proceso indispensable para que ocurra el depósito de la película sobre el sustrato, como se explicará en la sección 3.6.

3.4.6 Concentración molar

La concentración molar es uno de los parámetros de depósito más importantes; permite controlar la cantidad de especies iónicas electroactivas presentes en la solución, posibilitando la obtención de materiales en película delgada estequiométricos o con una composición cercana a la estequiometría. En el electrodepósito de películas delgadas la concentración molar influye en la morfología y en el tamaño de partícula, la conductividad del electrolito, la cantidad de material depositado en el sustrato al aplicar un determinado potencial y finalmente en la composición química, es decir el % atómico de cada elemento del compuesto deseado [7].

La concentración de iones presentes en un electrolito, queda afectada por la concentración molar de los reactivos precursores (por su grado de disociación al disolverse en agua desionizada), la temperatura, la presencia o ausencia de iones comunes o de elementos constitutivos del baño que pueden originar iones complejos [2]. La adición de iones no necesarios en la solución electrolítica produce un cambio relativamente ligero en las concentraciones de los iones, sobre todo en las soluciones concentradas debido a la formación de complejos que reducen la concentración de iones principales [8].

3.5 Agente acomplejante y pH

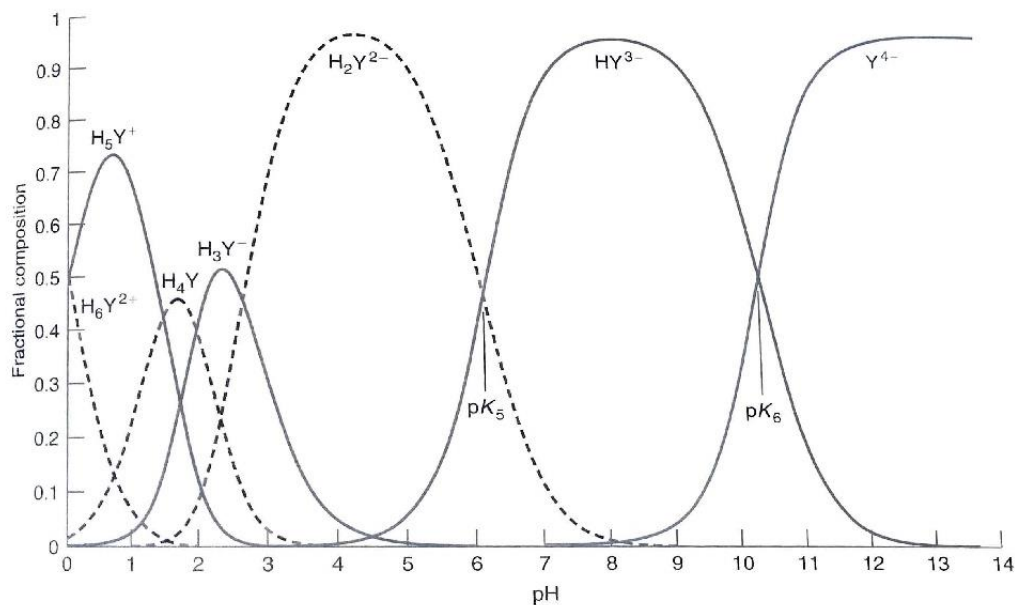


Fig. 3.7 Valores de composición molar en función del pH

Por lo tanto, el agente quelante que conviene utilizar en el depósito de películas delgadas de MYF_4 es el EDTA, por su propiedad de acomplejar a los iones metálicos de Y^{3+} y Eu^{3+} , en consecuencia, la solución electrolítica debe ajustarse a un $pH=7.00$, dado que en ese valor el complejo predominante es HY^{3-} y así los iones metálicos de Y^{3+} y Eu^{3+} son acomplejados por el EDTA como se observa en la Fig. 3.8.

Posteriormente durante el electrodepósito, los iones metálicos serán fácilmente liberados por condiciones de acidez en la solución electrolítica por la presencia de iones de H^+ adicionales cerca de la interfaz electrodo/electrolito que se generan durante el proceso de oxidación del ion ascorbato, quedando libres los iones metálicos del agente acomplejante para reaccionar químicamente con los iones de flúor y formar el compuesto ternario de MYF_4 . En el siguiente apartado será explicado en detalle el posible mecanismo de formación de los Fluoruros metálicos alcalinos (MYF_4).

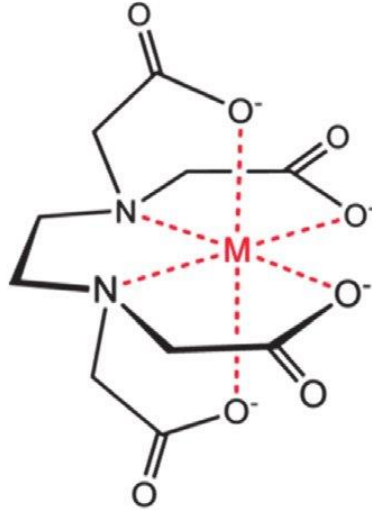


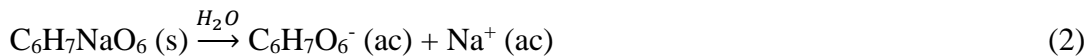
Fig. 3.8 ion metálico acomplejado por el EDTA

3.6 Mecanismos de formación de la película de NaYF₄

El nitrato de itrio es disuelto en agua desionizada, éste se disocia en cationes de itrio y aniones de nitrato que corresponde a la ecuación (1).



Por otro lado, en el caso del ascorbato de sodio, puede ser disociado en sus respectivos iones de ascorbato y sodio al disolverse en agua de acuerdo a la ecuación (2):



Volúmenes específicos de cada solución electrolítica se miden y se mezclan en un vaso de precipitado, posteriormente, se mide el valor del pH de la solución mediante un pH-metro, una vez que la solución electrolítica alcanza un pH ~7.00 por la adición de algunas gotas de NH₄OH, los iones metálicos de itrio son acomplejados por el EDTA, formando un complejo metálico como se describe en la ecuación (3).

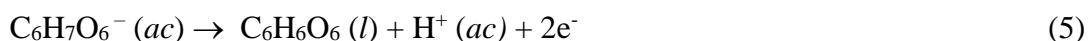


Una vez realizado este paso, el fluoruro de amonio es disociado en iones de amonio y de flúor al disolverse en agua de acuerdo a la ecuación (4), posteriormente puede agregarse al vaso de precipitado el cual contiene ahora todas las especies iónicas necesarias para formar el compuesto del material en película delgada de interés.

Esta solución será la que se utilizará en el baño electrolítico que será utilizado para el depósito de las películas delgadas de MYF₄ (M= Na, K).



El sistema electroquímico de tres electrodos se monta, se seleccionan los parámetros de depósito en el programa de control y adquisición de datos y se enciende el potencióstato. Al aplicar un potencial mayor a 1.0 V vs. Ag/AgCl, el anión ascorbato puede ser oxidado mediante la formación de ácido deshidro-L ascórbico y la transferencia de 2e⁻ y un ion de H⁺ como se muestra en la ecuación (5)



El proceso de oxidación del ascorbato ocurre de manera similar al proceso de oxidación del agua la cual genera la formación de oxígeno gaseoso y la transferencia de 2e⁻ y 2H⁺ como se muestra en la ecuación (6):



Para la reacción electroquímica, se aplica al sistema un potencial anódico > 1.1 V vs. Ag/AgCl (mayor que el potencial de oxidación del H₂O, E⁰ = 1.03 V vs Ag/AgCl) y así promover la reacción de oxidación del ion de ascorbato. De esta manera los iones de H⁺ son liberados de acuerdo a la ecuación (5); lo que se traduce de acuerdo a la definición del pH = -log [H+] en una disminución de pH en las proximidades de la superficie del sustrato de vidrio/FTO, al aumentar la concentración de H⁺ a las condiciones requeridas promoviendo que los iones metálicos M²⁺ sean liberados del agente acomplejante EDTA de acuerdo a la ecuación (7). Una vez liberados, estos iones metálicos M³⁺ reaccionarán químicamente con los iones de F⁻ como se muestra en la ecuación (8), formando y depositando finalmente la película delgada de MYF₄ (M= Na, K) en la superficie del sustrato de vidrio/FTO.



3.7 Técnicas de Caracterización

La caracterización de materiales permite determinar las propiedades físicas tanto cualitativa como cuantitativamente, con el fin de valorar si las condiciones de síntesis han sido las apropiadas. Existen diversos tipos de caracterización de materiales, algunas permiten obtener detalles de la morfología mediante imágenes con el microscopio electrónico de barrido, o si se desea analizar la interacción de luz con la materia, o conocer las propiedades estructurales, etc. A continuación, se dará una breve descripción de cada una de las diferentes técnicas de caracterización de materiales, in-situ (electroquímicas) y ex-situ (después de obtenidas las películas delgadas).

3.7.1 Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica (VC) es una técnica versátil en la investigación de procesos redox de especies químicas, cuyo experimento requiere de la presencia de una celda electroquímica de tres electrodos que contenga la solución electrolítica a estudiar, generalmente la misma solución que se utiliza para realizar el depósito de materiales en película delgada. La VC se utiliza generalmente con el fin de determinar el potencial de reducción de los elementos presentes en la solución electrolítica o bien, como en este caso, determinar los intervalos de depósito de las películas delgadas de interés. El proceso de operación involucra un experimento en un intervalo de potencial y a una velocidad de barrido previamente seleccionados, se programa un potencial inicial (E_i) y un potencial final (E_f). Se realiza el barrido de potencial directo desde E_i hasta E_f y después el barrido inverso regresando al potencial inicial E_i midiendo en cada instante el cambio en la corriente. Cuando se aplica un potencial al sistema, este cambia con el tiempo, al igual que la corriente, y se grafica el potencial contra la corriente generando un voltamperograma [9].

Primero se considera una reacción de reducción reversible con n-electrones en una solución con especies P que generarán especies Q:



Un voltamperograma se construye a partir de la ecuación de Nernst, en una reacción reversible la reacción es rápida manteniendo el equilibrio entre P y Q en la superficie del electrodo.

$$E = E^{\circ'} \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_P}{C_Q}$$

Donde $E^{\circ'}$ es el potencial de reducción formal, C_P y C_Q son las concentraciones respectivas de P y Q en la superficie del electrodo y son iguales, R es la constante de los gases ideales, T temperatura, F la constante de Faraday y n es el número de electrones transferidos. Cuando en el experimento se varía el potencial E, la razón C_P/C_Q se ajusta de acuerdo a la ecuación de Nernst.

Con potenciales positivos de $E^{\circ'}$, P es la única especie en la solución, cuando el potencial se vuelve negativo corresponde a una mayor energía para la reducción de P a Q, la corriente no incrementa indefinidamente con la disminución del potencial por la velocidad finita de difusión de P a la superficie del electrodo. La concentración de P se agota cada vez más en esta región tal que la corriente disminuye a potenciales negativos de $E_{p,c}$. La línea de agotamiento, donde P ha disminuido y Q se ha acumulado, crece a potenciales más negativos y la corriente es controlada por la velocidad de difusión de P. Cuando el potencial cambia de sentido, la dirección de medición es invertida y en potenciales positivos, Q se oxida en la superficie del electrodo. El signo de la corriente anódica es opuesta a la corriente catódica, tiene una magnitud máxima en $E_{p,a}$.

Un voltamperograma de un sistema reversible se caracteriza por su “forma de pato” Fig. 3.9 en las cuales es posible determinar que las especies están siendo reducidas (en corriente catódica) u oxidadas (en corriente anódica) y cuando un sistema no es reversible, no presenta esta forma simétrica entre la dirección de barrido y el inverso, es posible determinar el potencial redox y obtener información sobre la cinética de las reacciones electroquímicas así como determinar la presencia de reacciones intermedias [10].

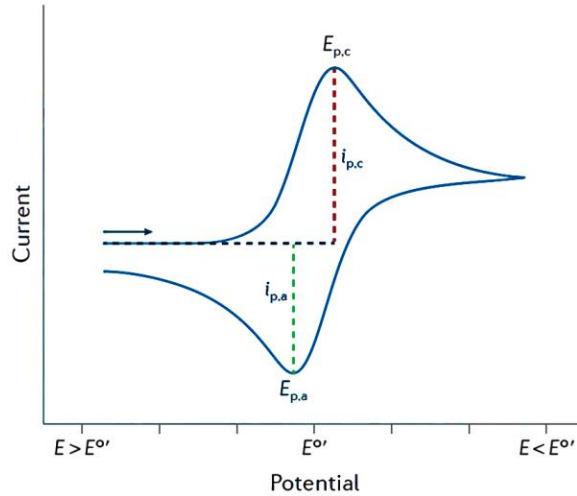


Fig. 3.9 Curva del Voltametría cíclica de un sistema reversible

Para ejemplificar esta técnica, en la Fig. 3.10 se presenta una curva de voltametría cíclica de 10 mM de Sulfato de Cobre $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ en 0.2M de Sulfato de Sodio $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$, utilizando un electrodo de trabajo de grafeno y un disco de Pt como contraelectrodo con un barrido de potencial de 20 mV/s, encontrándose una E_{pa} de 0.064 dándose un proceso de oxidación y E_{pc} de -0.087 con una reacción de reducción [11].

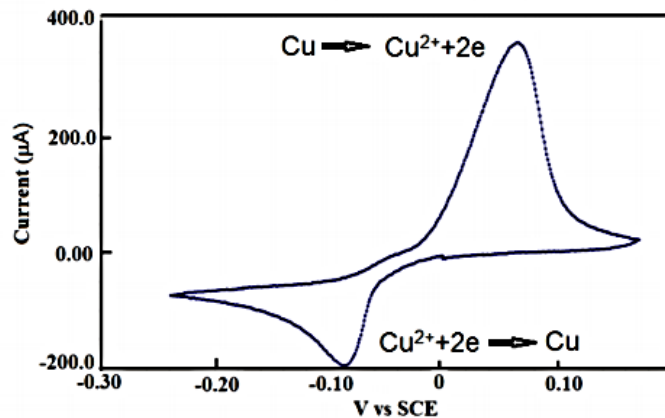


Fig. 3.10 Voltametría cíclica de $\text{Cu}(\text{SO}_4)$

Los estudios de voltametría cíclica de las soluciones electrolíticas constan del barrido del potencial desde 0 V hasta 2.0 V vs. Ag/AgCl con una velocidad de barrido de 10 mV/s, se empleó un potenciostato marca Gamry modelo Reference 600 y el programa Framework para la adquisición de datos.

3.7.2 Cronocoulometría

La cronocoulometría (CC) es una técnica que mide la carga (en coulombs) en función del tiempo en respuesta a un potencial aplicado. La forma del cronocoulograma puede interpretarse considerando los gradientes de concentración de la solución en la superficie de ET. Es posible obtener mediciones de área superficial del electrodo, coeficientes de difusión, concentración, adsorción y el tiempo de operación efectivo en una celda electroquímica [12].

El experimento de CC consiste en aplicar un potencial inicial (E_i Inicial) en el cual no existe electrólisis, el potencial después es cambiado instantáneamente al valor en el cual se dan los procesos de oxidación o reducción de las especies y que es determinado por la técnica de VC (Primer E) y el potencial se mantiene por un periodo de tiempo definido. En un experimento de un solo potencial, el experimento se finaliza en este paso. En un potencial de dos pasos, el potencial se incrementa a un tercer potencial (Segundo E) en el cual las especies formadas en el primer paso son reelectrolizadas (puede ser idéntico al Primer E). Los efectos del cambio del potencial utilizados en CC pueden ser entendidos considerando la ecuación de Nernst la cual relaciona el potencial aplicado E (volts) el potencial redox y la concentración superficial de las especies electroactivas. Para la reacción $O + ne = R$, la ecuación es:

$$E = E^{o'} - \frac{0.059}{n} \log \frac{C_O^S}{C_R^S}$$

donde n es el número de electrones transferidos. Y muestra que cambios en el potencial aplicado está acompañado de cambios en la proporción/relación de la concentración de O y R, estos cambios son cumplidos por la inter-conversión de O y R vía transferencia electrónica, la cual da lugar a un flujo de electrones en el circuito eléctrico.

3.7.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles y extensas, el principio básico de operación se centra en el bombardeo de electrones a la superficie de la muestra, los cuales interactúan con el núcleo de los átomos Fig. 3.11, presentándose diversos fenómenos; los electrones secundarios son producidos cuando los electrones primarios (incidentes) interactúan con el núcleo de los átomos de la muestra, el fenómeno de choque inelástico promueve la pérdida de energía cinética del electrón primario debido a una

transferencia de energía hacia un electrón de la capa más interna del átomo, liberando al electrón del átomo. Los electrones retrodispersados se forman por choques elásticos, donde el electrón primario interactúa con el núcleo del átomo, el electrón mantiene su energía cinética, pero cambia su momento. Asimismo, existen interacciones Fig. 3.11b que generan señales provenientes de electrones Auger y rayos X característicos [13].

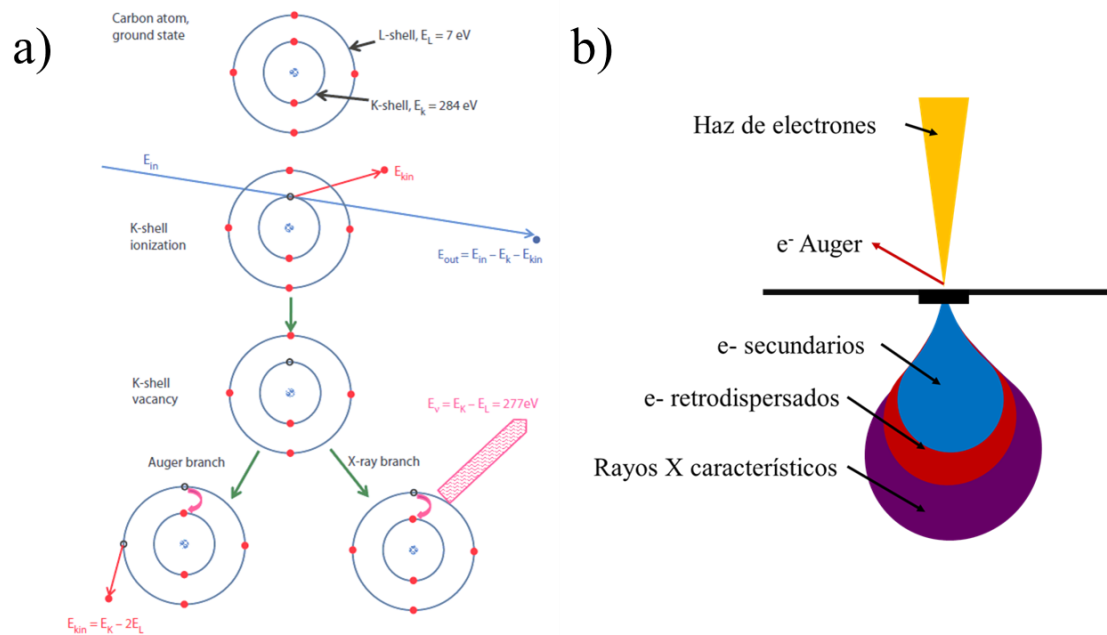


Fig. 3.11 a) Diagrama esquemático del proceso de generación de rayos X característicos [14] b) Esquema de volumen de interacción sobre una muestra y el origen de las señales detectables en SEM [15]

El sistema consiste de un cañón de electrones, que produce un haz de electrones cuya emisión es termoiónica, los termoelectrones son emitidos por el calentamiento a altas temperaturas (2800 K) de un filamento de tungsteno (cátodo), los termoelectrones son recolectados como un haz de electrones, que fluyen por un metal (ánodo) aplicando un voltaje positivo (1-20 KeV) al ánodo. El haz de electrones se concentra con un electrodo Wehnelt, el microscopio electrónico de barrido posee lentes condensadores, lentes objetivos y detectores para coleccionar las señales provenientes de la interacción de los electrones con los átomos que constituyen al material Fig. 3.12.

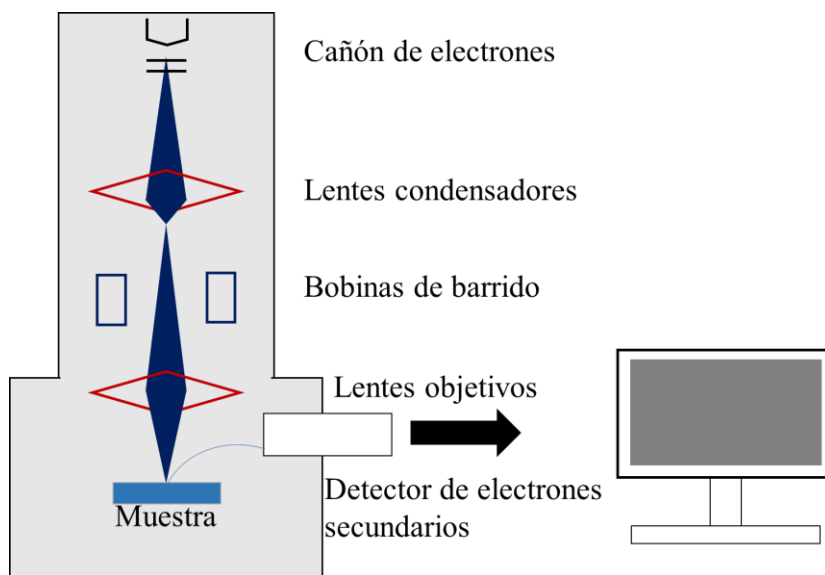


Fig. 3.12 Componentes principales de un microscopio electrónico de barrido[15]

En la caracterización morfológica de las películas obtenidas con la configuración MYF₄ y MYF₄:Eu³⁺ se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) marca JEOL modelo JSM 7800F con un voltaje de aceleración de 5 keV a ampliaciones de 1,000x, 10,000x y 15,000 para caracterizar tanto la morfología superficial como la sección transversal de las películas.

3.7.4 Espectroscopia de energía dispersada por rayos X (EDS)

Como vimos en la sección anterior, existen otras señales durante la interacción de los electrones primarios y los núcleos de los átomos de la muestra se generan vacancias de electrones en los niveles más profundos, por lo tanto, un electrón de niveles más externos ocupa esa vacancia liberando energía a través de un fotón de rayo X característico del átomo.

La energía del haz a escoger depende de aspectos particulares para el análisis de la muestra, con el fin de optimizar la medición. Una estrategia es escoger el haz incidente a 20 keV cuando la energía de excitación del átomo es hasta 12 keV, cumpliendo la condición de $E_0/E_c > 1.5$ que provee suficiente energía que excita niveles K y L. Es importante resaltar que aquellos elementos donde los picos característicos ocurren por debajo de los 4 keV, y especialmente de bajo número atómico como Berilio, Boro, Carbono, Nitrógeno, Oxígeno y Flúor, el análisis con energías menores de 10 keV debe ser necesario para optimizar resultados. [14]

Se obtuvieron los espectros de EDS mediante un detector Oxford Instruments X-Max acoplado al FESEM con un voltaje de aceleración de 10 keV

3.7.5 Difracción de Rayos X

Un haz de rayos X es una onda electromagnética caracterizada por un campo eléctrico vibrante a frecuencia constante, perpendicular a la dirección de propagación. Esta variación del campo eléctrico da a los electrones un cambio sinusoidal en el tiempo a la misma frecuencia. Como resultado de una aceleración periódica y una desaceleración del electrón se genera una nueva onda electromagnética denominada rayos X. En este sentido, los rayos X son dispersados por los electrones (dispersión Thomson).

El fenómeno de difracción de rayos X por cristales es atribuido a ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas, como las diferencias de fase producidas por las diferencias en longitud de trayectoria de las ondas y en un cambio de la amplitud relacionado con la diferencia de fase. Además, el punto más importante a conocer es que dos ondas están en fase si la diferencia de longitud de trayectoria es cero o un múltiplo entero de la longitud de onda [16].

Un rayo difractado puede interpretarse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente, los átomos del material dispersan la radiación incidente en todas direcciones, en algunas direcciones los rayos dispersados están en fase e interactúan constructivamente, el principal objetivo en difracción de rayos X en cristales es conocer la condición particular en la cual los rayos X dispersados por los átomos y los rayos X incidentes están en fase y que se refuercen entre sí para producir un haz detectable.

Es necesario considerar dos relaciones geométricas en el entendimiento de la ley de Bragg:

- 1.- El ángulo entre el haz incidente y el normal al plano de reflexión es igual al que existe entre el haz de rayos X normal y el difractado.
- 2.- El ángulo entre el haz difractado y el transmitido es siempre 2θ , y es denominado ángulo de difracción.

Si el rayo X incidente de cierta longitud de onda (λ) interactúa con un cristal donde todos los átomos están posicionados en un arreglo periódico con un espacio interplanar d' , el haz difractado es detectado solo cuando se satisface la ley de Bragg:

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

Donde n es el orden de difracción y es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de camino entre los rayos X difractados de los planos del cristal adyacentes Fig. 3.13.

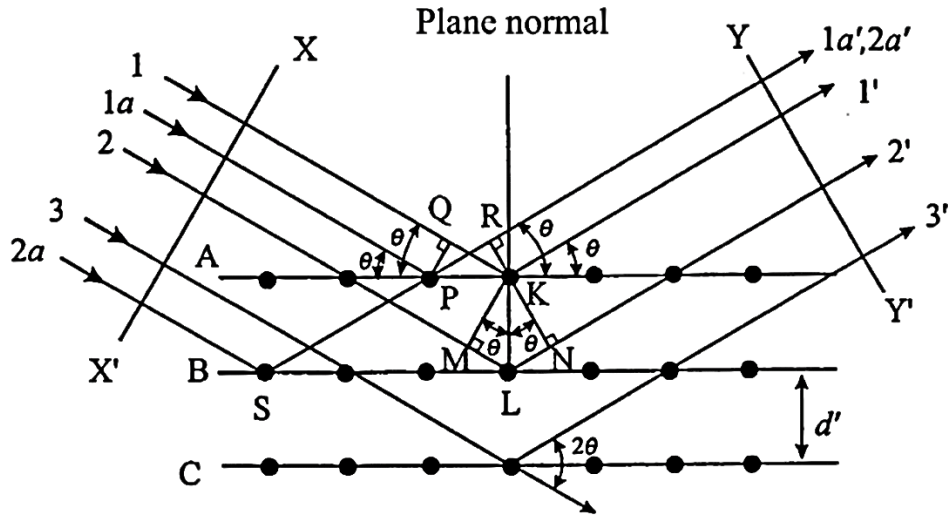


Fig. 3.13 Diagrama de difracción de rayos X de un cristal [16]

Los difractogramas se obtuvieron con un difractómetro de rayos X marca PANalytical modelo X Pert PRO MRD con un tubo de Rayos X con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ (1.5406 \AA), 45 kV y 40 mA de potencia en el modo de haz rasante (0.3°). Se realizaron los barridos de 20 a 80 grados para las películas de NaYF_4 y de 15 a 80 grados para las películas delgadas de KYF_4 .

3.7.6 Espectroscopia óptica

La luz puede interactuar con la materia de diferentes maneras, un amplio rango de propiedades ópticas se observa en materiales en estado sólido como son la reflexión, absorción y transmisión. La Fig. 3.14 muestra el fenómeno de la luz en un medio óptico, esta técnica comprende la interacción de la materia con luz en regiones del UV-Vis-IR [17].

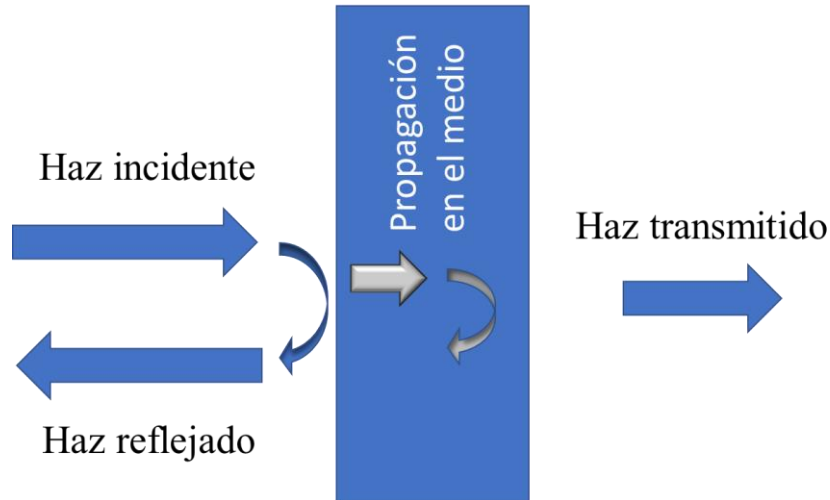


Fig. 3.14 Diagrama de las diferentes interacciones de la luz con la materia

La reflexión en superficies es descrita con el coeficiente de reflexión o reflectividad, usualmente identificado por la letra R, el coeficiente de transmisión o transmitancia T es definido como la razón de la intensidad del haz transmitida y la intensidad del haz incidente. Si no existe absorción o dispersión, por conservación de energía obtenemos:

$$R + T = 1$$

La propagación del haz a través de un medio transparente se define por el índice de refracción, definido como:

$$n = \frac{c}{v}$$

La refracción provoca que las ondas de la luz se propaguen a menor velocidad dentro del material, esta reducción de la velocidad conduce a una flexión de la luz.

La absorción ocurre durante la propagación si la frecuencia de la luz es resonante con la frecuencia de transición de los átomos del medio, en este caso, la intensidad del haz se verá atenuada, la transmisión en el medio está claramente relacionada con la absorción, porque solo la luz que no es absorbida por el material será transmitida.

Por lo tanto, la transmitancia puede ser determinada a partir de:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha l}$$

donde α es el coeficiente de absorción, y l el espesor de la película. α también puede expresarse como:

$$\alpha = \frac{2\pi\kappa}{\lambda}$$

donde κ es el coeficiente de extinción. Finalmente, para calcular el índice de refracción complejo se puede obtener a partir de la siguiente ecuación:

$$\tilde{n} = n + i\kappa$$

Es posible a partir de la espectroscopia óptica y de la Ley de Beer-Lambert calcular el coeficiente de absorción de un medio, definido como el cociente entre la energía absorbida y la energía incidente por una superficie, ya que la ley de Beer-Lambert relaciona la intensidad de luz entrante de un medio con la intensidad saliente después de que en dicho medio se produzca absorción.

Se realizaron caracterizaciones de Transmitancia de las películas utilizando el espectrofotómetro Modelo Cary 5000 UV-Vis-NIR marca Varian. Analizando entre intervalos de longitud de onda de 351-1100 nm.

3.7.7 Fotoluminiscencia

Luminiscencia es el nombre general que se le da a la emisión espontánea de luz de átomos excitados en un material en estado sólido, una de las maneras en la cual los átomos pueden promoverse a estados excitados es con la absorción de luz. La luminiscencia puede estar acompañada de propagación de luz en un medio absorbente, la luz es emitida en todas las direcciones y usualmente tiene diferente frecuencia que el haz incidente [17].

Tomando en cuenta lo antes mencionado, la fotoluminiscencia es la emisión de radiación inducida por la excitación óptica de un material utilizando una fuente externa de luz, y es medido a partir de la técnica de espectroscopía de fotoluminiscencia, basada en medir las emisiones generadas por medio de la interacción de la materia, y como su nombre lo indica analiza los fotones que se emiten tras la transición de un estado excitado al estado fundamental.

En este trabajo, esta técnica es fundamental para observar las transiciones asociadas al ion Eu^{3+} y corroborar su incorporación a la red cristalina de los materiales. Las mediciones de emisión de las películas de $\text{MYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ fueron obtenidas mediante la técnica de espectroscopia de fotoluminiscencia con el equipo modelo NanoLog FR3 de la marca Horiba Jobin Yvon, ver Fig. 3.15. Se caracterizó la emisión del ion Eu^{3+} con una longitud de onda de excitación de 394 nm analizando en el intervalo de 560 a 670 nm.



Fig. 3.15 Equipo empleado para la medición de luminiscencia de películas delgadas de $\text{MYF}_4:\text{Eu}^{3+}$

Referencias

1. Harris DC (2013) *Análisis químico cuantitativo*, 3rd ed. Reverté, Barcelona
2. Zoski, Cynthia G (2007) *Handbook of Electrochemistry*, 1st ed. Elsevier, UK
3. Sun J, Wang H, Zhang Y, Zheng Y, Xu Z, Liu R (2014) Structure and luminescent properties of electrodeposited Eu^{3+} -doped CaF_2 thin films. *Thin Solid Films* 562:478–484
4. Jia H, Xu C, Wang J, Chen P, Liu X, Qiu J (2014) Synthesis of $\text{NaYF}_4:\text{Yb-Tm}$ thin film with strong NIR photon up-conversion photoluminescence using electro-deposition method. *CrystEngComm* 16:4023–4028
5. Calixto ME, Méndez-Blas A, Mari-Soucase B (2018) CaF_2 thin films obtained by electrochemical processes and the effect of Tb^{3+} doping concentration on their structural and optical properties. *J Solid State Electrochem* 22:2465–2472
6. Chang R (2010) *Química*, 10th ed. Mc Graw Hill, México
7. Mantell CL (2003) *Ingeniería electroquímica*, 4th ed. Reverté, Barcelona
8. Bard AJ, Faulkner LR (2000) *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., U.S.A
9. Lee KJ, Elgrishi N, Kandemir B, Dempsey JL (2017) Electrochemical and spectroscopic methods for evaluating molecular electrocatalysts. *Nat Rev Chem* 1:0039
10. Elgrishi N, Rountree KJ, McCarthy BD, Rountree ES, Eisenhart TT, Dempsey JL (2018) A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J Chem Educ* 95:197–206

11. Jaikumar A, Santhanam KS V., Kandlikar SG, Raya IBP, Raghupathi P (2015) Electrochemical Deposition of Copper on Graphene with High Heat Transfer Coefficient. ECS Trans 66:55–64
12. Bott AW, Heineman WR (2004) chronocoulometry. Ohio, U.S.A
13. Michler GH (2008) Electron Microscopy of Polymers, 1st ed. doi: 10.1007/978-3-540-36352-1
14. Goldstein JI, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NWM, Scott JHJ, Joy DC (2018) Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 1st ed. doi: 10.1007/978-1-4939-6676-9
15. Goldstein JI, Yakowitz H, Newbury DE, Lifshin E, Colby JW, Coleman JR (1975) Practical Scanning Electron Microscopy, 3rd ed. doi: 10.1007/978-1-4613-4422-3
16. Waseda Y, Matsubara E, Shinoda K (2011) X-Ray Diffraction Crystallography, 1st ed. doi: 10.1007/978-3-642-16635-8
17. Fox M (2010) Optical Properties of Solids, 2nd ed. Oxford University Press, New York, NY

Capítulo 4 Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización electroquímica: VC y CC, además de la caracterización de las propiedades de composición química, morfológicas, estructurales y ópticas de las películas delgadas de MYF₄ (M= Na, K) obtenidas por la técnica de electrodeposición.

Como fue mencionado en el capítulo 3, el depósito se realizó sobre un sustrato de vidrio/FTO (SnO₂:F) y el principal objetivo es depositar los fluoruros metálicos y dopados con Eu³⁺ y estudiar sus propiedades luminiscentes para su futura aplicación en celdas solares de silicio o en película delgada aprovechando procesos de DC, como se describieron en capítulos anteriores. Las condiciones finales de depósito de las películas de MYF₄ se indican en la Tabla 4.1

Tabla 4.1 Condiciones generales de depósito de películas delgadas MYF₄ (M= Na, K)

pH del electrolito	7.00
Potencial de depósito	1.1 V vs. Ag/AgCl NaYF ₄ y KYF ₄ ,
Tiempo de depósito	300 s
Temperatura de depósito	50 °C
Volumen del electrolito	50 ml
Agitación	~ 60 rpm

Caracterización de sustratos vidrio/FTO

Los sustratos empleados como electrodo de trabajo en el depósito de películas, se caracterizaron por SEM con un voltaje de aceleración de 5 KeV. De acuerdo a los resultados de SEM se observó una película morfológicamente prismática y uniforme en todo el sustrato, con tamaño de partícula de aproximadamente 150 - 200 nm las más pequeñas y de 300 - 500 nm las más grandes, ver Fig. 4.1a. Los sustratos de vidrio/FTO también se analizaron transversalmente y se encontró que el espesor de la película de FTO es de 500 nm Fig. 4.1b

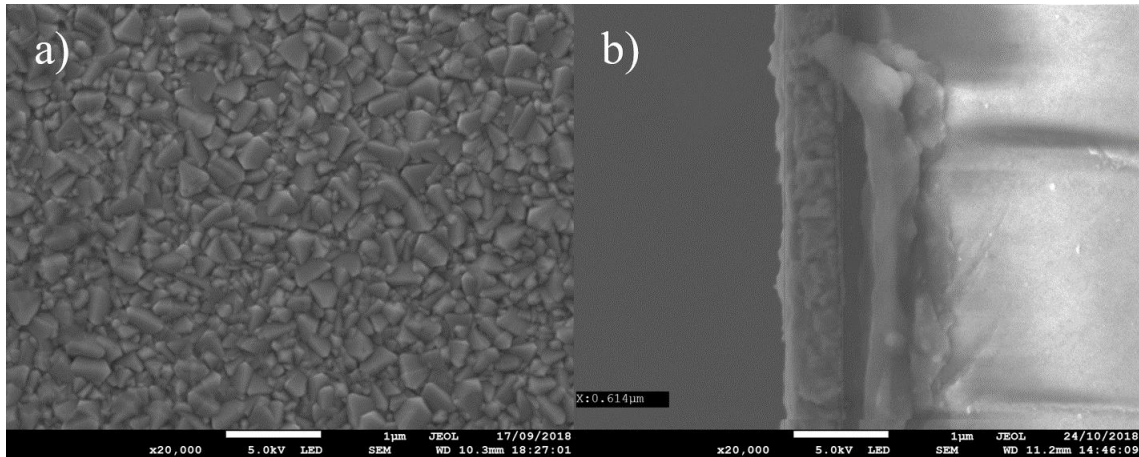


Fig. 4.1 a) Micrografía de óxido conductor transparente FTO b) sección transversal con espesor ~600 nm

Con el propósito de conocer su estructura, se realizaron estudios de caracterización por XRD de la película de FTO en el intervalo de 20 a 80 grados. De acuerdo a los resultados, el espectro de rayos X muestra 11 picos que corresponden a la película de FTO, en la fase tetragonal del SnO₂ comprobado con la carta cristalográfica PDF (00-021-1250), los picos de mayor intensidad se ubican en 26.5°, 33.7°, 37.8° y 51.6° correspondientes a los planos de crecimiento (110), (101), (200) y (211), respectivamente, ver Fig. 4.2.

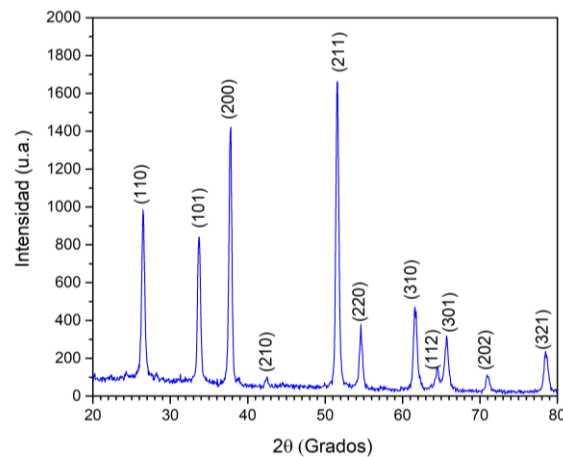


Fig. 4.2 Patrón de difracción de rayos X del FTO

El conocimiento de la estructura cristalina del sustrato y la posición de los picos de difracción permite distinguir entre los picos asociados al FTO y los picos del material depositado.

4.1 Caracterización de películas delgadas de NaYF₄

4.1.1 Voltametría cíclica, cronocoulometría y cronoamperometría

Para lograr obtener las condiciones óptimas de depósito de las películas delgadas de NaYF₄ mediante la técnica de electrodeposición, primero se preparó la solución electrolítica con las especies iónicas necesarias en el depósito con las concentraciones molares descritas en la sección 3.3.1. Posteriormente se caracterizó por la técnica de voltametría cíclica, determinando el potencial a aplicar en la celda electroquímica con el fin de lograr los procesos de oxidación y reducción que da lugar a la formación del material.

Recordemos que este proceso electroquímico ocurre mediante la asistencia de la reacción de oxidación del ion ascorbato (C₆H₇O₆)⁻, cuando el ascorbato de sodio (C₆H₇O₆Na) disuelve en agua se disocia en un anión ascorbato y un catión de sodio, posteriormente cuando se aplica el potencial anódico adquirido del estudio por voltametría cíclica, los iones de ascorbato se oxidan, dando lugar a la formación de ácido deshidrol L-ascórbico (C₆H₆O₆), 2 e⁻ y un protón de H⁺. Debido a esta reacción de oxidación del ion ascorbato y la liberación de iones de H⁺, éstos vuelven la solución más ácida llevando el pH a valores menores, con ello los iones Y³⁺ que estaban acomplejados con anterioridad por el EDTA son liberados en las proximidades de la superficie del sustrato y reaccionar libremente con los iones de Na⁺ y F⁻. Por ello la identificación del potencial de oxidación es importante, ya que sugiere electroquímicamente los potenciales a los cuales se produce este fenómeno.

Para el estudio del electrolito por la técnica de voltametría cíclica se hizo un barrido de potenciales desde 0 a 2.0 V vs. Ag/AgCl con una velocidad de barrido de 10 mV/s. Todas las mediciones de potencial se realizaron con respecto al electrodo de referencia de Ag/AgCl en este trabajo. Los resultados se muestran en la Fig. 4.3, de acuerdo a los resultados de VC, existe un aumento en la corriente, disminuyendo el comportamiento resistivo, al aproximarse a un potencial de 0.9 V se hace notorio un cambio en la pendiente, el cual está asociado al intercambio de carga (electrones) en la superficie del sustrato. Este cambio continúa hasta llegar a un valor de potencial de 1.2 V, pasando este valor de potencial se observa una disminución abrupta de corriente, es decir, se ha encontrado un intervalo de valores de potencial al cual el material de interés puede estarse formando. Siguiendo con el análisis se

observa el incremento de la resistividad, ocasionado por la naturaleza dieléctrica del material depositado en película delgada.

En el barrido en sentido inverso no se observa ningún otro cambio en la pendiente dado que el proceso no es reversible, ni la formación de otros compuestos. Para determinar el potencial óptimo de depósito, se realizaron varios experimentos en un intervalo de potenciales de 0.9 a 1.2 V, sin embargo, de acuerdo a los resultados de composición química por EDS, se determinó que en el depósito de las películas con la estequiometría adecuada era necesario aplicar un potencial de 1.1 V, como se verá más adelante. Este valor de potencial concuerda con el potencial requerido para promover la oxidación del ion ascorbato en la solución electrolítica. Pasando este intervalo de potenciales y alcanzando el potencial final seleccionado de 2.0 V, ya no se observa ninguna otra reacción de oxidación adicional, ni durante el barrido en dirección inversa hasta llegar al potencial inicial de 0 V ya que no existe ningún proceso reversible.

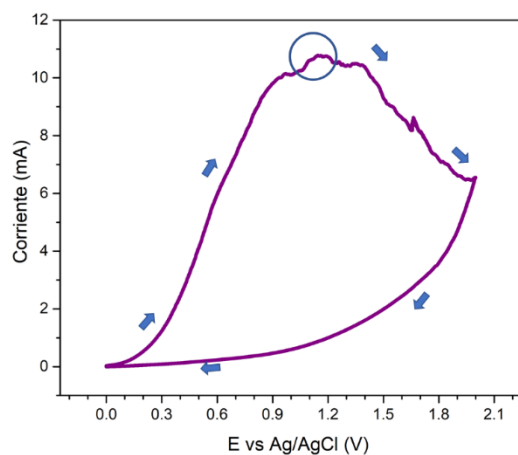


Fig. 4.3 Voltametría cíclica de la solución electrolítica del sistema NaYF₄

Teniendo identificado el valor del potencial de depósito, parámetro esencial en el control del depósito de las especies de interés, se realizó el depósito de las películas descrito en la sección 3.3.1. Durante la síntesis de películas delgadas del ternario en cuestión, NaYF₄, se capturó el valor de potencial encontrado y tiempo de depósito en el programa de Framework para adquisición de datos. Del experimento se obtuvieron valores de carga y corriente contra el tiempo, mismos que fueron traducidos en gráficas de cronocoulometría y cronoamperometría, los cuales miden carga vs. tiempo y corriente vs. tiempo, respectivamente. Estos resultados permiten determinar la estrecha relación con la cantidad

de material depositado sobre el sustrato y el tiempo de depósito necesario para lograr espesores de interés.

En la Fig. 4.4a se muestra el resultado de la cronocoulometría, de acuerdo a esta gráfica, es visible el incremento de la carga respecto al tiempo, que indica que el material se está depositando sobre el sustrato por su comportamiento cuasi-lineal y creciente, y como ya se mencionó previamente está relacionado directamente con el espesor de la película.

Mientras que en la Fig. 4.4b la gráfica de cronoamperometría muestra que conforme pasa el tiempo, la corriente va disminuyendo, resultado del efecto en el incremento de la resistividad de la película cuando aumenta su espesor. Es importante recordar que el sustrato de vidrio/FTO es conductor y que la película depositada tiene propiedades dieléctricas, por lo tanto, cuanto más material se deposite, el sustrato pierde conductividad por el apantallamiento físico del material dieléctrico. También lo que indica el comportamiento de esta gráfica es que el mayor crecimiento de la película ocurre en el primer minuto de depósito, al paso del tiempo la velocidad de crecimiento disminuye, hasta que eventualmente a tiempos muy largos de depósito la contribución en el espesor de la película se hace mínima. A espesores menores se tiene una mejor adherencia al sustrato, mientras que, a tiempos muy largos, la película se vuelve muy resistiva y pierde adherencia. Si se continúa el depósito a tiempos mayores la película se desprenderá del sustrato, en forma de precipitados sólidos, los cuales tienden a acumularse en el fondo de la celda electroquímica. Para aplicaciones tanto de capas antirreflejantes como en procesos de DC se pueden utilizar espesores ~ 100 nm hasta 300 nm respectivamente [1], por lo que no fue necesario utilizar tiempos de depósito mayores a 5 min.

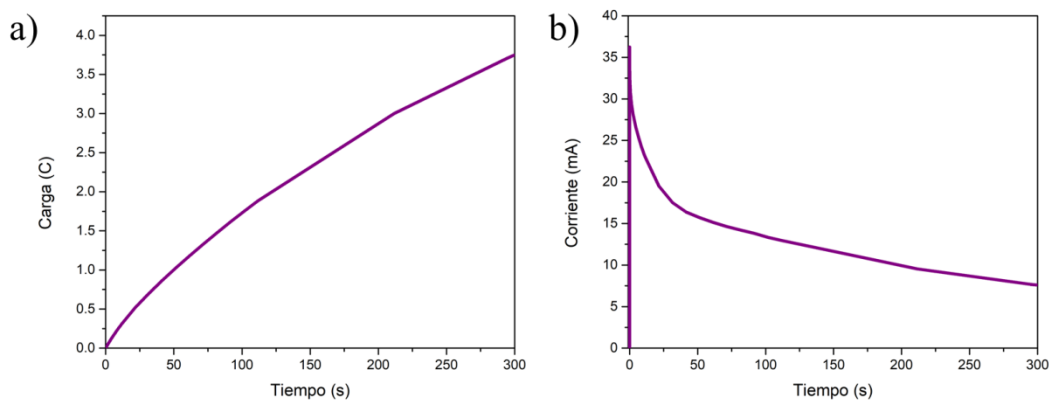


Fig. 4.4 a) Cronoamperometría y b) Cronocoulometría obtenidas durante el depósito de películas de NaYF_4

4.1.2 Caracterización morfológica por SEM

Se analizó la película delgada de NaYF_4 obtenida por electrodeposición mediante la técnica de SEM, utilizando un voltaje de aceleración de 5 keV, se obtuvieron imágenes a ampliificaciones de 1,000x y 10,000x, con el fin de observar con detalle la morfología y tamaño de partículas que conforman a las películas. La micrografía de SEM de la Fig. 4.5a muestra que las películas tienen un crecimiento homogéneo con aglomerados en la superficie. Esto se puede explicar a partir de la técnica de depósito, ya que existe un tipo de crecimiento homogéneo a nivel superficial siguiendo la topografía del sustrato de vidrio/FTO, pero también existen puntos de alta reactividad en la capa conductora del FTO generados por la técnica utilizada para su crecimiento (sputtering), ocasionando en el material dieléctrico procesos de nucleación coalescente que van a predominar y promover el crecimiento y difusión de núcleos a una velocidad mayor que en el resto de la superficie del sustrato. Dando como resultado a procesos de nucleación, formación, crecimiento y coalescencia de islas tridimensionales, y al continuar su crecimiento se identifican como cúmulos o aglomerados. Es importante señalar que el crecimiento de una película delgada sobre sustratos policristalinos y amorfos obedece al mecanismo de nucleación de Volmer-Weber [2]. En la Fig. 4.5b, se presenta una micrografía de SEM tomada a una ampliificación de 10,000x. Claramente el NaYF_4 está formado por partículas esféricas con un tamaño aproximado de 200 nm y el tamaño es consistente con todas las partículas visibles en la micrografía.

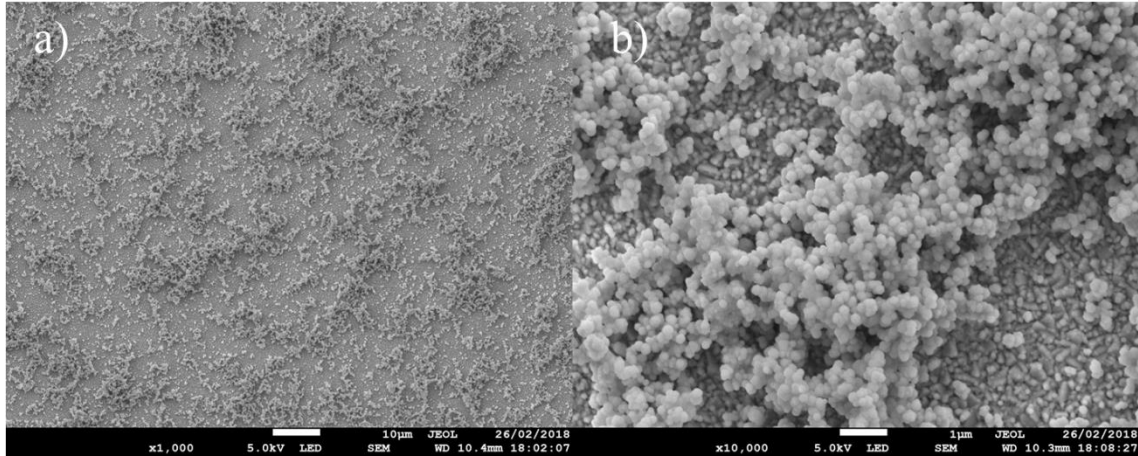


Fig. 4.5 Micrografías de películas delgadas de NaYF₄ STT amplificadas

a) 1,000x b) 10,000x

Para obtener el espesor de la película de NaYF₄ electrodepositada se tomaron imágenes de SEM en sección transversal con una amplificación de 15,000x, ver Fig. 4.6. En esta figura se observa que el espesor de la película es de ~1.4 micras (µm). En tiempos de depósito de 5 minutos, pueden observarse aglomerados con alturas incluso mayores, de acuerdo a la literatura, se ha logrado obtener una película de NaYF₄ con un espesor de 900 nm con un tiempo de depósito de 40 minutos [3], sin embargo, es importante considerar en la gráfica de cronoamperometría se comprueba que la mayor cantidad de material se deposita en los primeros minutos del depósito.

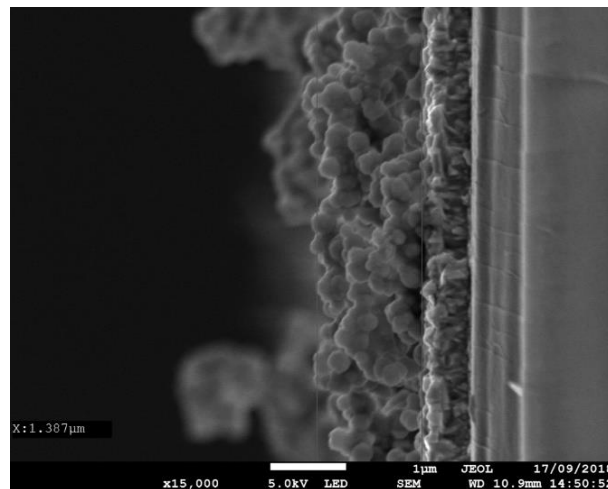


Fig. 4.6 Micrografía sección transversal de película delgada de NaYF₄ STT amplificada a 15,000x

Las películas delgadas de NaYF_4 después de obtenerse por electrodeposición, se sometieron a un proceso de tratamiento térmico (TT) en un horno tubular tradicional con una temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante un tiempo de 3 horas en un ambiente de N_2 gaseoso. Posteriormente se realizó el estudio de sus propiedades químicas y ópticas con el objetivo de compararlas con las de las películas solo electrodepositadas.

La Fig. 4.7a presenta los estudios de SEM de estas muestras analizadas bajo las mismas condiciones, al observar las imágenes de SEM a mayor amplificación mostrada en la Fig. 4.7b se corrobora el colapso de las esferas debido al proceso de sinterizado de la película. El tamaño de partícula ha aumentado debido al proceso de sinterizado, tamaños $\sim 500\text{ nm}$ o mayores en algunos casos, el cambio de contraste se debe a que en algunas secciones el sinterizado se ha realizado de mejor forma.

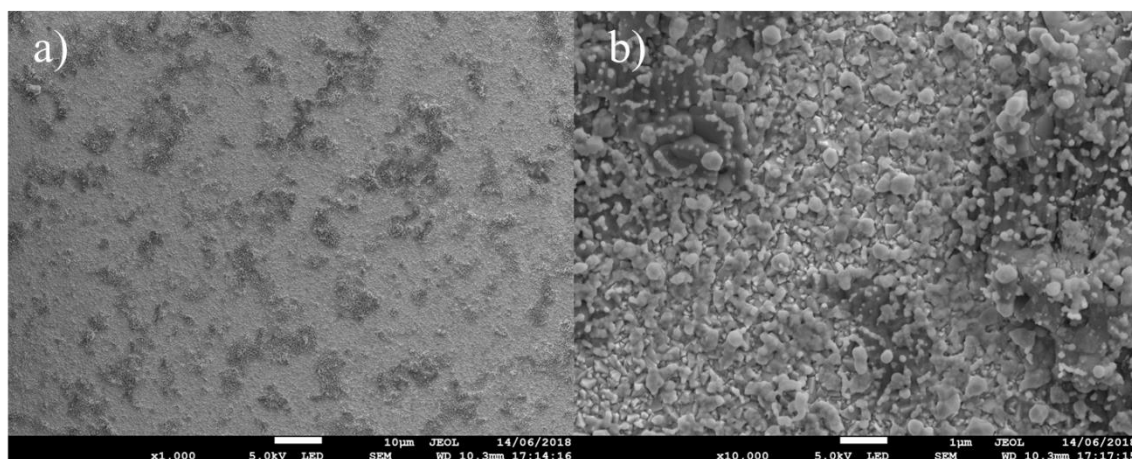


Fig. 4.7 Micrografías de películas delgadas de NaYF_4 TT y amplificadas a) $1,000\times$ b) $10,000\times$

En la Fig. 4.8 se muestra una micrografía SEM en sección transversal de una película de NaYF_4 con tratamiento térmico post-depósito, de acuerdo a la imagen se observa que el espesor promedio de la película ha disminuido de 1.4 a $0.8\text{ }\mu\text{m}$ debido al efecto de sinterizado realizado. Como se explicó anteriormente, el control del espesor de la película es fundamental en el empleo como películas antirreflejantes, por ejemplo, se puede ver afectada la transmitancia de las películas ya que es un valor estrechamente relacionado con el espesor, y presentar procesos de reflexión, al ser una película con mayor grosor hay más centros de

dispersión que impidieran el correcto funcionamiento de la capa antirreflejante. Un factor modificable es el tiempo de depósito, que permitiría un depósito de menor espesor y así poder ser aplicable como capas antirreflejantes.

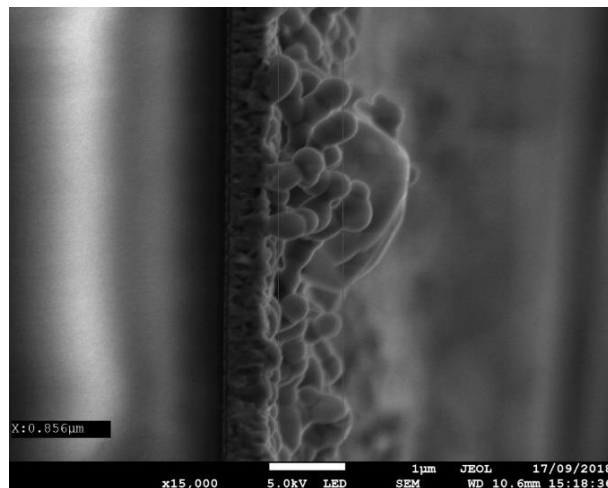


Fig. 4.8 Micrografía sección transversal de película delgada de NaYF₄ TT ampliada a 15,000x

4.1.3 Caracterización de composición química por EDS

Para el estudio de las propiedades de composición química de las películas de NaYF₄ obtenidas por electrodeposición, se utilizó la técnica de EDS acoplada al SEM, aplicando un voltaje de aceleración de 10 keV. De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede observar en la Fig. 4.9 que los espectros indican la presencia de los átomos pertenecientes al material de interés, además el análisis de la composición química de las películas delgadas de NaYF₄ indica que se obtuvieron 11.29 %at Na, 11.69 %at Y, y 77.03 %at F, éstos valores de porcentajes atómicos son muy cercanos a los valores estequiométricos de la fórmula química 16.66 %at Na, 16.66 %at Y, 66.66 %at F, claramente existe un exceso de flúor en las películas delgadas.

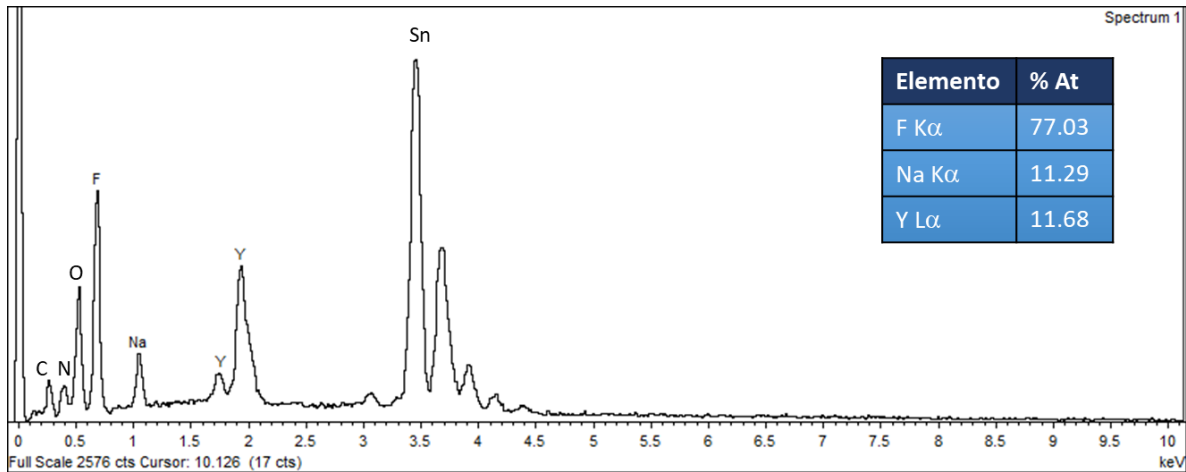


Fig. 4.9 Composición química de las películas delgadas de NaYF₄ STT

Cuando la película es tratada térmicamente los valores de composición química se ven ligeramente modificados, la concentración del F disminuye, mientras que la concentración tanto del Na como del Y aumenta, esto puede deberse a que el flúor se está perdiendo durante el tratamiento térmico y por las altas temperaturas utilizadas además de un largo tiempo de procesamiento. Los resultados de EDS muestran que ahora los valores de composición química son 18.55 %at Na, 19.29 %at Y, y 62.10 %at F, como se observa en la Fig. 4.10.

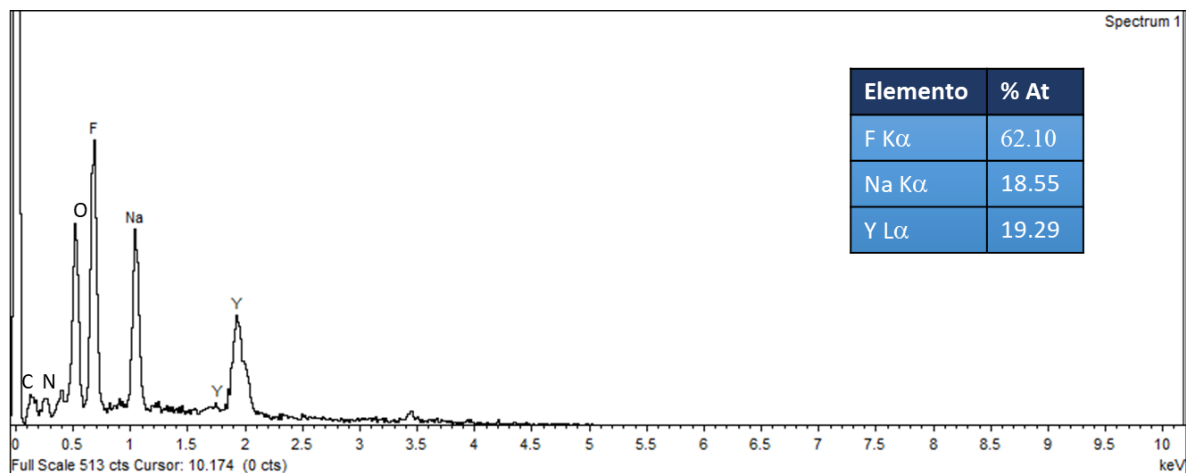


Fig. 4.10 Composición química de las películas delgadas de NaYF₄ TT

4.1.4 Caracterización de las propiedades estructurales por difracción de rayos X con ángulo rasante (GIXRD)

La Fig. 4.11 muestra el espectro de difracción de rayos X en ángulo rasante de la película delgada de NaYF_4 sin tratamiento térmico (STT), obtenido a un ángulo de 0.3° . De acuerdo a la figura, el espectro presenta los picos de difracción del sustrato de FTO a excepción de un pico muy pequeño en 28° , que corresponde a la dirección de crecimiento (111), por el resultado en el difractograma se asume que el material tiene muy baja cristalinidad, debido a la falta de picos de difracción asociados al material de acuerdo a la ficha PDF (00-006-0342).

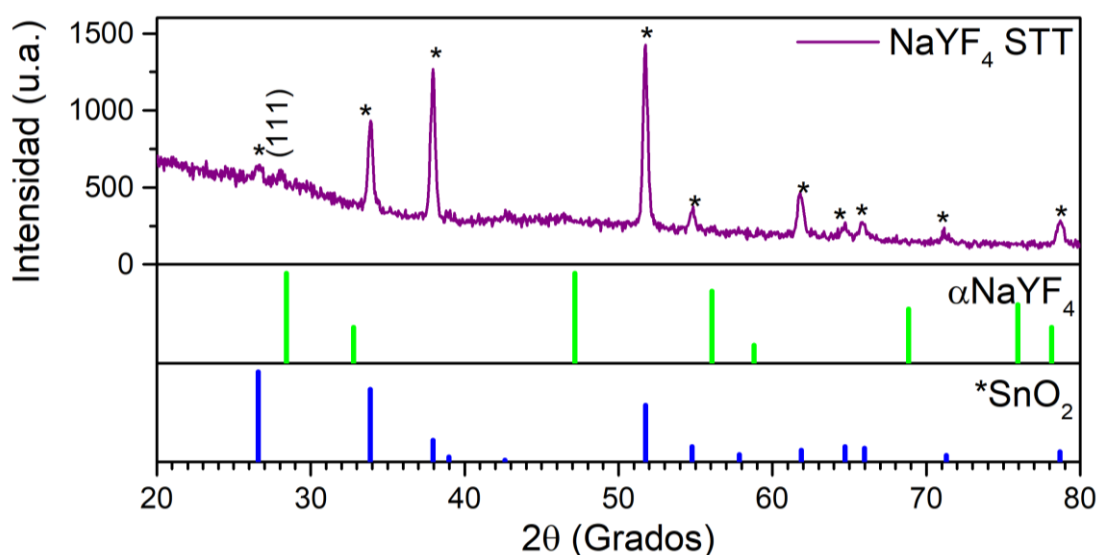


Fig. 4.11 Patrón de difracción de rayos X de las películas delgadas de NaYF_4 -STT y fichas PDF correspondientes a NaYF_4 en fase cúbica y FTO

Posterior al depósito, se realizó un tratamiento térmico de las películas de NaYF_4 (TT), el patrón de difracción se observa en la Fig. 4.12, exhibe los picos asociados al material en fase cúbica de acuerdo a la ficha PDF (00-006-0342) en las posiciones 28.7° , 33.1° , 47.7° , 56.5° , 69.65° y 78.8° correspondientes a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311), (400) y (331), respectivamente. Comparando con el patrón de difracción de las películas de NaYF_4 STT, se observa un corrimiento a ángulos mayores al someterse a tratamiento térmico, esto es posible debido a fenómenos de tensión en la red cristalina, debido al reacomodo de los átomos, que permiten la disminución del parámetro de red [4]. Analizando el pico más intenso en el plano con los índices de Miller (111) tiene una distancia interplanar de 3.109 \AA

calculado a partir de la ecuación de Bragg y parámetro de red $a=5.385 \text{ \AA}$ determinado por las ecuaciones para el cálculo de parámetro de red, comparado con los valores tomados de la ficha PDF cuya distancia interplanar es 3.14 \AA y parámetro de red $a=5.448 \text{ \AA}$.

El espectro de difracción de rayos X indica que las películas delgadas son policristalinas. Las intensidades de los picos de difracción indican un crecimiento aleatorio, ya que no hay una dirección de crecimiento preferencial en las películas de NaYF_4 . Además, en el difractograma son visibles 6 picos de difracción del material que son intensos y angostos que indica la alta cristalinidad.

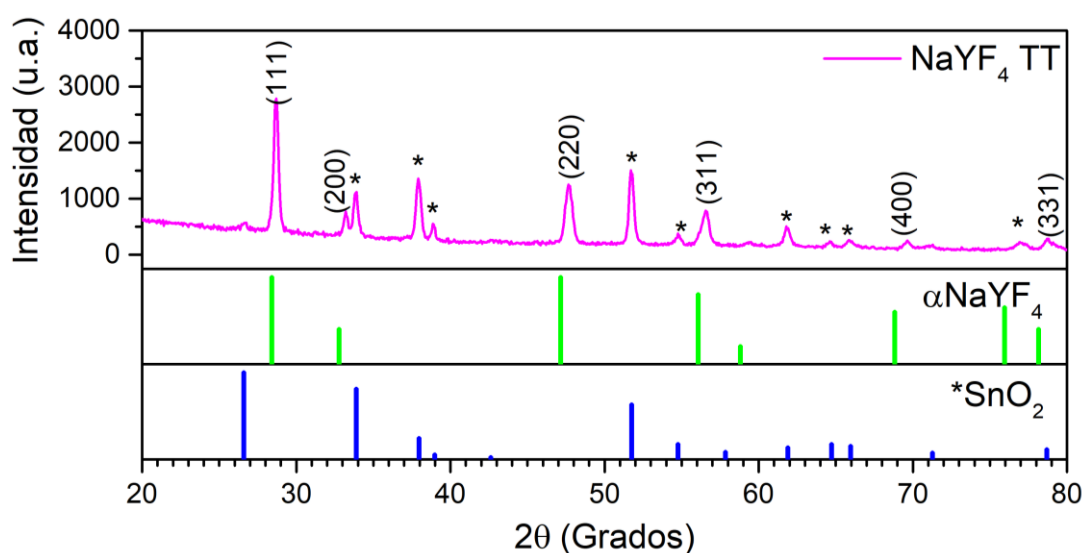


Fig. 4.12 Patrón de difracción de rayos X de las películas de NaYF_4 -TT y fichas PDF correspondientes a NaYF_4 en fase cúbica y FTO

Mediante la ecuación de Scherrer [5] es posible calcular el tamaño del cristal (grano) de las películas delgadas. De acuerdo a lo calculado, se estima que el tamaño de grano de las películas delgadas de NaYF_4 es de 45 nm. La ecuación utilizada se muestra a continuación:

$$D = \frac{k\lambda}{L \cos \theta}$$

donde L es la anchura a media altura del pico más intenso del difractograma en radianes.

K es una constante de proporcionalidad y equivale a 0.9 en la mayoría de los casos

λ es la longitud de onda proveniente de la fuente de radiación (Cu $K\alpha$)

θ la posición media del pico analizado en radianes

4.1.5 Caracterización de propiedades ópticas – Transmitancia

Se realizó la caracterización de las propiedades ópticas de las películas delgadas de NaYF₄ obtenidas por electrodeposición, es decir, sin tratamiento térmico en un intervalo de longitudes de onda de 350 a 1100 nm, usando como referencia un sustrato de vidrio/FTO similar al utilizado en el electrodeposición de las películas con la finalidad de eliminar la contribución del sustrato en la respuesta de transmitancia de la película.

Antes de realizar las mediciones de transmitancia óptica se corrió una línea base al 100%. Los valores de transmitancia de la película delgada de NaYF₄ obtenidos son de alrededor del 40 % en la Fig. 4.13a, el espectro presenta ondas a lo largo de la curva, que está asociado a mecanismos de dispersión debido a la topología de las películas, así como la morfología esférica de las partículas que promueven la dispersión y la característica translúcida de la película. El decremento de la transmitancia en bajas longitudes de onda es similar a la encontrada en el trabajo de Oihana N. et. al [6], sin embargo, no es posible determinar la energía de banda prohibida por análisis de transmitancia, teóricamente se reportan energías de banda prohibida de ~8 eV (154.9 nm) que no puede ser medido por el espectrofotómetro [2].

Estos bajos valores de transmitancia están relacionados por un lado con el espesor de la película ~ 1.4 μm. De acuerdo a la Fig. 4.13a se observa que la transmitancia va disminuyendo a longitudes de onda cortas, mientras que en el rango del visible la respuesta de transmitancia es casi constante. Un comportamiento similar se observa para la muestra de NaYF₄ tratada térmicamente, de acuerdo a los resultados, la transmitancia aumenta a un valor cercano a 45% en el intervalo del visible, el valor incrementó en comparación a la muestra sin tratamiento térmico ver Fig. 4.13b, esto debido a la disminución del espesor, que fue de 1.4 a 0.8 μm. Es importante señalar que hay ciertos parámetros a mejorar, por ejemplo, el tiempo de depósito en estas películas, que permitirá alcanzar un mayor porcentaje de transmisión óptica sobre todo si las películas delgadas se consideran aplicables como capas antirreflejantes, es decir, el reducir el espesor involucra una disminución en el tiempo de depósito.

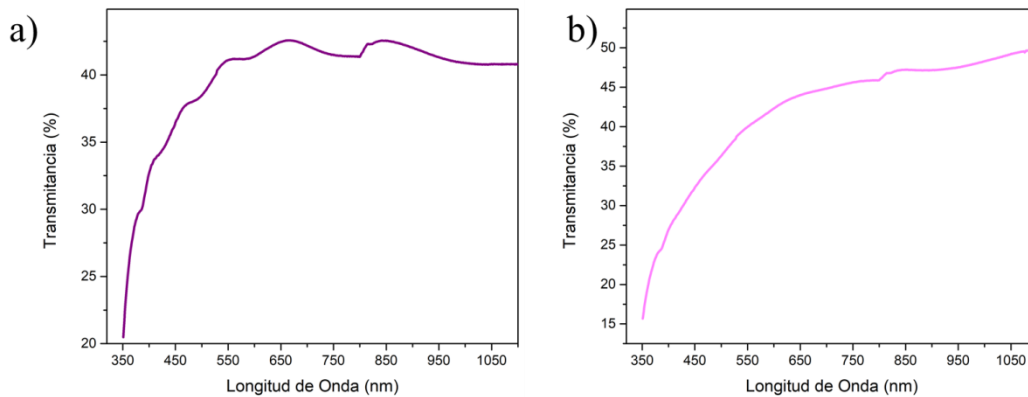


Fig. 4.13 Espectro de %Transmitancia de películas delgadas de a) NaYF₄ STT y b) NaYF₄ TT

4.2 Caracterización de películas delgadas de NaYF₄:Eu³⁺

4.2.1 Caracterización morfológica por SEM

Se realizaron análisis en SEM a diferentes ampliaciones (1,000x y 10,000x) de las películas delgadas de NaYF₄ dopadas con Eu³⁺ (sección 3.3.1), aplicando un voltaje de aceleración de 5 keV y una distancia de trabajo ~10 mm. Las micrográficas muestran que la morfología superficial de las películas está compuesta por partículas del tipo esférico, con tamaño entre 100 nm – 200 nm. Se observa un crecimiento uniforme sobre toda la superficie, aunque es importante señalar que la formación y crecimiento de aglomerados tridimensionales es evidente al igual que en el caso de las películas de NaYF₄ sin dopar, con un crecimiento coalescente producto de la técnica de depósito, ver Fig. 4.14a. De acuerdo a las imágenes de SEM, puede observarse que hay una disminución del tamaño de partícula, lo cual está directamente relacionado a la presencia del dopante y a la diferencia en el radio iónico entre el itrio y el europio, recordar que el radio iónico del Y es 0.93 Å y del Eu es 1.07 Å Fig. 4.14b.

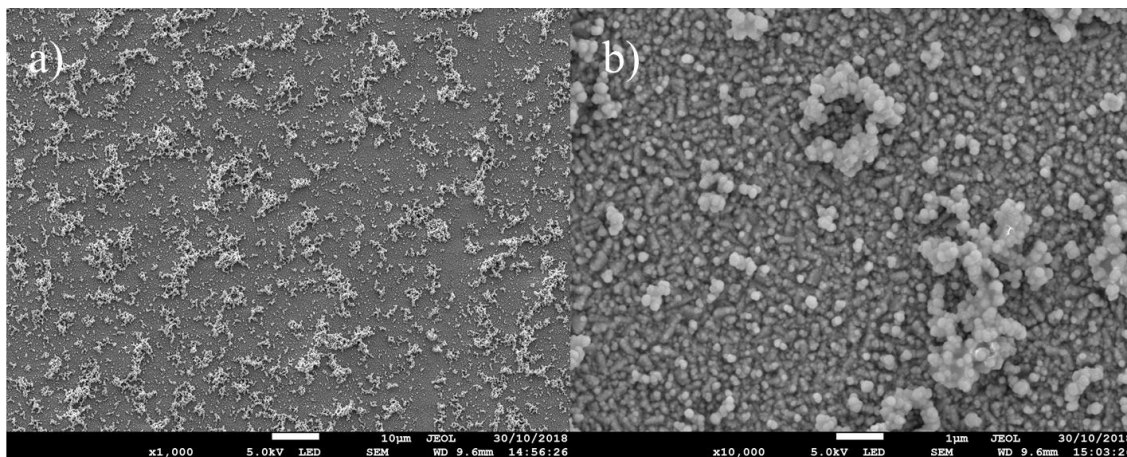


Fig. 4.14 Micrografías de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ STT amplificadas a) 1,000x b) 10,000x

También se realizaron estudios de la sección transversal en estas películas, y se encontró que tienen un espesor de $\sim 1.6 \mu\text{m}$, observando el fondo se puede decir que el crecimiento es más compacto, que la película es homogénea y no presenta aglomerados con un alto volumen Fig. 4.15.

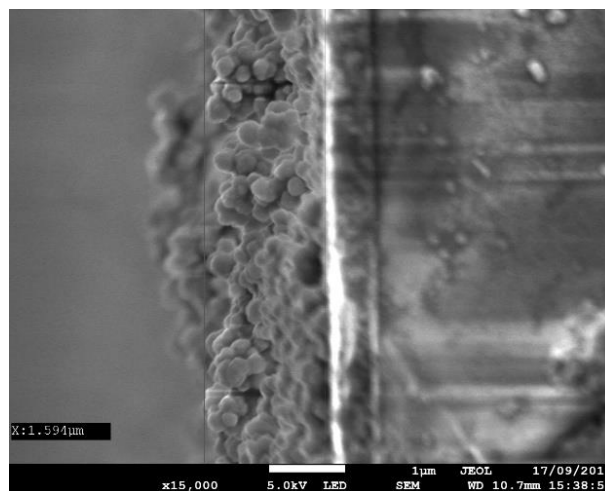


Fig. 4.15 Micrografía sección transversal de película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ STT amplificada a 15,000x

Posteriormente, estas películas se sometieron a un tratamiento térmico en un horno tubular a 550°C durante tres horas en un ambiente de N_2 , la imagen de SEM de la Fig. 4.16a muestra una morfología similar a bajas ampliaciones, sin embargo al aumentar la ampliación de la imagen de SEM Fig. 4.16b, se puede observar claramente el efecto de sinterizado del

material, una superficie más homogénea y compacta y con tamaño de partícula en el orden de los 300 nm.

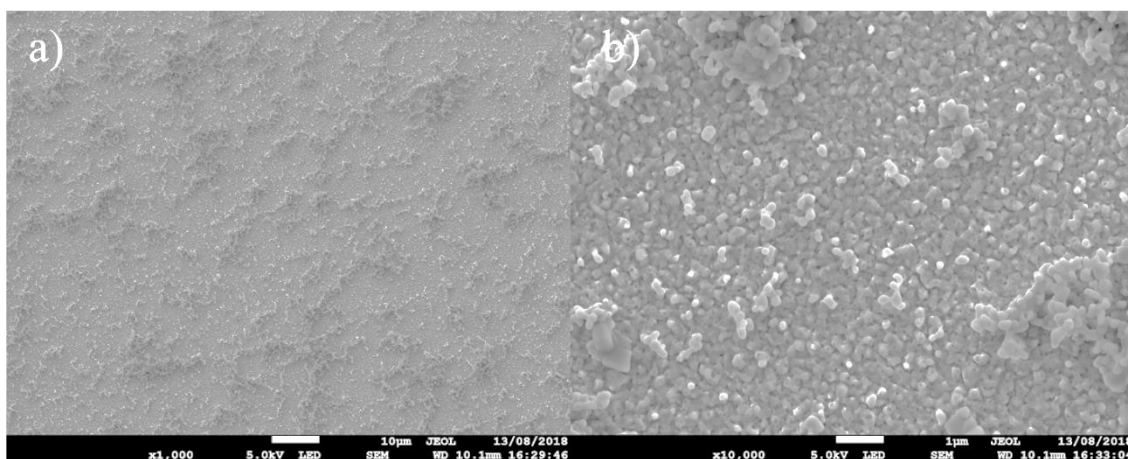


Fig. 4.16 Micrografías de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ TT amplificadas a) 1,000x b) 15,000

Para conocer el espesor promedio de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ se realizaron estudios de SEM en sección transversal. Analizando, la película depositada de la Fig. 4.17, ésta tiene una disminución considerable del espesor relacionada con la película sin tratamiento térmico, alcanzando valores de ~ 600 nm y está relacionado al efecto de sinterizado que posee la película tras las condiciones de temperatura, haciéndola más compacta y homogénea.

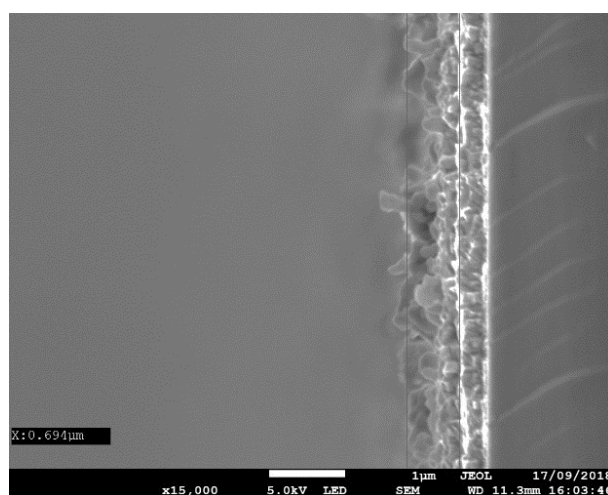


Fig. 4.17 Micrografía sección transversal de película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ TT amplificada a 15,000x

4.2.2 Caracterización de composición química por EDS

Los resultados de EDS de la película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ muestran la presencia de los átomos que corresponden al material de interés Fig. 4.18, el análisis de composición química de las películas delgadas indica que se obtuvieron 10.79 %at Na, 11.12%at Y, y 78.09 %at F, en el espectro se puede observar una señal en 1.1 eV y 5.8 eV que coinciden con la energía del Europio de los niveles $L\alpha$ y $M\alpha$ respectivamente, sin embargo al estar en una baja proporción en la matriz, no logra ser detectado y arrojar un valor en %at. Como se mencionó anteriormente, el dopado se da a través de un mecanismo de sustitución directa entre un ion de itrio por un ion de europio, es decir, $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, por lo que se esperaría observar una disminución de Y si se pudiera detectar la señal del Eu.

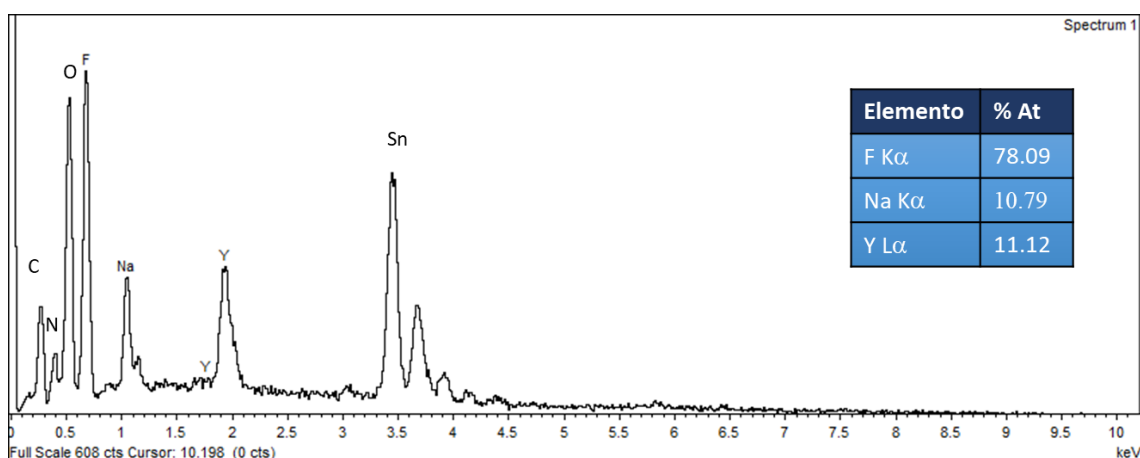


Fig. 4.18 Composición química de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ STT

Cuando se realiza el tratamiento térmico de la película, se observa un cambio en la estequiometría, al hacer una comparación con el espectro de la película de NaYF₄ sin tratamiento térmico, la concentración de flúor disminuye mientras que la concentración de Na e Y aumenta debido a la pérdida de F durante el tratamiento térmico y por el ajuste del equipo durante la medición de los elementos al 100%. La observación significativa en este estudio es la detección y cuantificación del Eu y la disminución de la concentración del Y, que al sumar estas dos cantidades el total dará un valor muy cercano a la concentración atómica del Na que mantiene la estequiometría del material, ver Fig. 4.19.

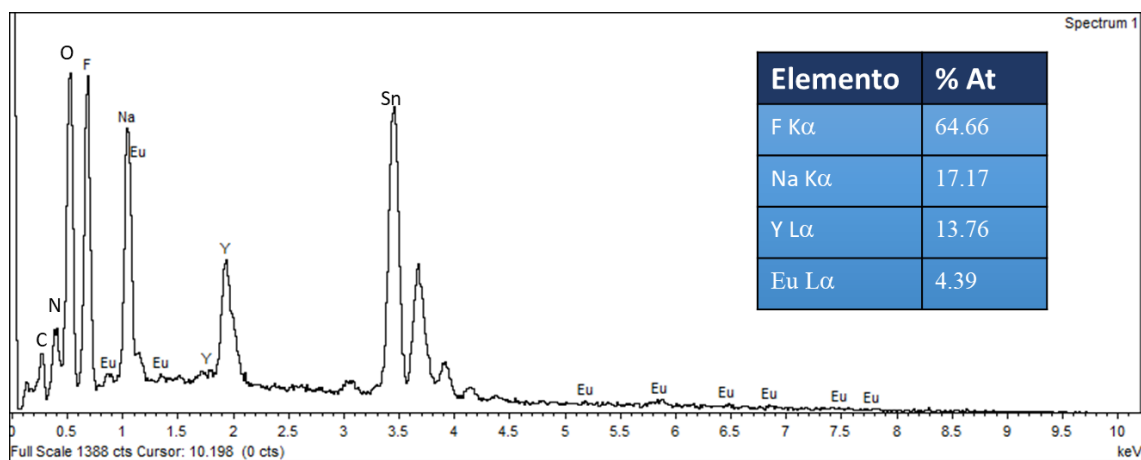


Fig. 4.19 Composición química de las películas delgadas de NaYF₄:Eu³⁺ TT

4.2.3 Caracterización de las propiedades estructurales por difracción de rayos X con ángulo rasante (GIXRD)

La Fig. 4.20 muestra el espectro de difracción de rayos X en ángulo rasante de la película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ sin tratamiento térmico, obtenido a un ángulo de 0.3° . De acuerdo a la figura, no hay presencia de ningún pico asociado al material comparando con el PDF (00-006-0342), los picos que señalados con asteriscos (*) corresponden al óxido conductor transparente (FTO). Por la falta de picos de difracción se asume que la obtención de esta película después de su electrodeposición no es altamente cristalino, caso similar a lo que se observó en el difractograma del NaYF_4 sin dopado y sin tratamiento térmico post-depósito.

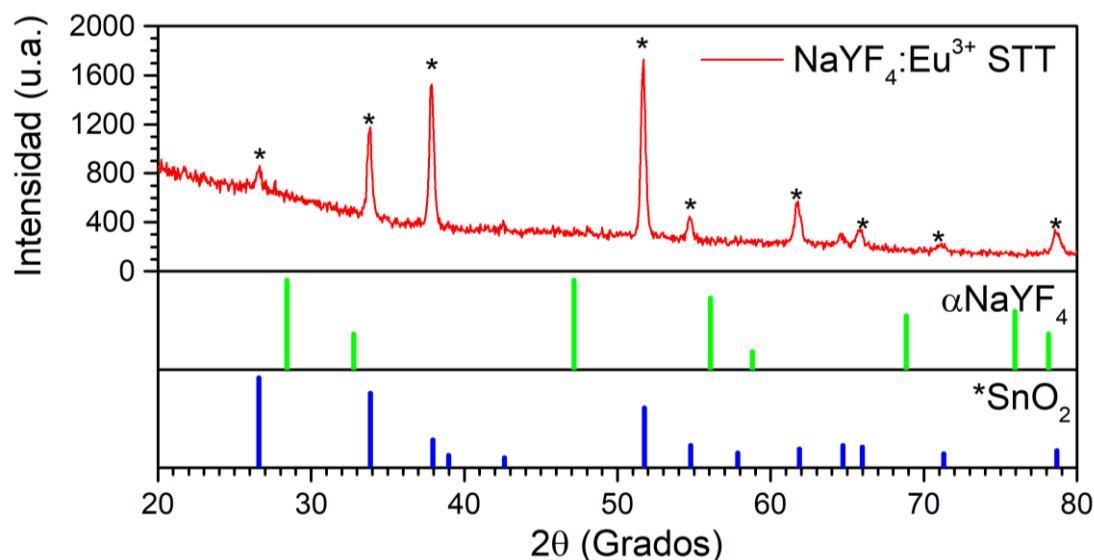


Fig. 4.20 Patrón de difracción de rayos X de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ STT y fichas PDF correspondientes a NaYF_4 en fase cúbica y FTO

Cuando la película recibe tratamiento térmico con las condiciones antes descritas, se hacen evidentes 6 picos de difracción asociados a NaYF_4 en la fase cúbica de acuerdo al PDF (00-006-0342) en las posiciones 28.5° , 33° , 47.5° , 56.25° , 69.45° y 78.55° correspondientes a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311), (400) y (331) señalados en la Fig. 4.21. Analizando el pico más intenso en el plano con los índices de Miller (111) existe un ligero corrimiento a ángulos mayores, que significa un mecanismo de tensión [4], de acuerdo a los cálculos a partir de la ley de Bragg la distancia interplanar es de 3.128 \AA y parámetro de red

$a=5.417 \text{ \AA}$, relacionando con los valores tomados de la ficha PDF cuya distancia interplanar es 3.14 \AA y parámetro de red $a=5.448 \text{ \AA}$.

El espectro de difracción de rayos X indica que no hay presencia de fases secundarias asociadas a la incorporación del ion Eu^{3+} a la red, la película delgada es policristalina, las intensidades en los picos de difracción se traducen en un crecimiento aleatorio por no haber un crecimiento en una dirección preferencial, asimismo hay una mejor cristalinidad y reacomodo de los átomos en la red cristalina.

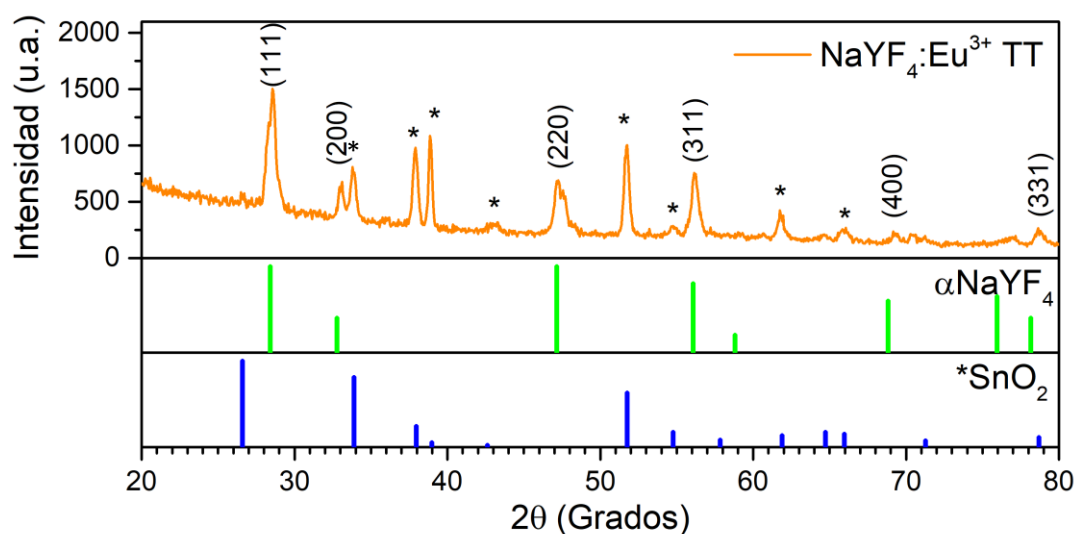


Fig. 4.21 Patrón de difracción de rayos X de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ TT y fichas PDF correspondiente a NaYF_4 en fase cúbica y FTO

Mediante la ecuación de Scherrer [5] es posible encontrar el tamaño del cristal (grano), de acuerdo a lo calculado, se estima que el tamaño es de 26 nm . De acuerdo a estos resultados, se observa que el tamaño de grano de la matriz de NaYF_4 es mayor que cuando se tiene el mismo material dopado con Eu^{3+} , este comportamiento es consistente a lo reportado en la literatura.

4.2.4 Caracterización de propiedades ópticas – Transmitancia

Al igual que en las películas delgadas de NaYF_4 sin dopar, se realizaron mediciones de transmitancia óptica a las películas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ sin tratamiento térmico, las mediciones de transmitancia óptica se realizaron también en el intervalo de longitudes de onda de 350 – 1100 nm. Se obtuvieron valores de transmitancia cercanos al 40% como puede verse en la Fig. 4.22a el espectro presenta ondas a lo largo de la curva, que está asociado a mecanismos de dispersión debido a la topología de las películas, así como la morfología esférica de las partículas que promueven la dispersión.. De acuerdo a los resultados de la medición, se observa que en el intervalo del visible la película transmite con un comportamiento constante mientras que en el intervalo de longitudes del UV comienza la disminución de respuesta de transmitancia. Un comportamiento similar se observa en la película tratada térmicamente como se presenta en la Fig. 4.22b, sin embargo, el valor máximo de transmitancia es de 55%. Lo anterior es consistente con lo observado en las imágenes obtenidas por SEM ya que la transmitancia aumenta debido a la reducción del espesor por el proceso de sinterizado y compactación de la película cuando se trata térmicamente. El decremento de la transmitancia en bajas longitudes de onda es similar a la encontrada en el trabajo de Ojha, N. et. al [6], sin embargo, no es posible determinar la energía de banda prohibida por análisis de transmitancia, teóricamente se reportan energías de banda prohibida de ~ 8 eV (154.9 nm) que no puede ser medido por el espectrofotómetro [2].

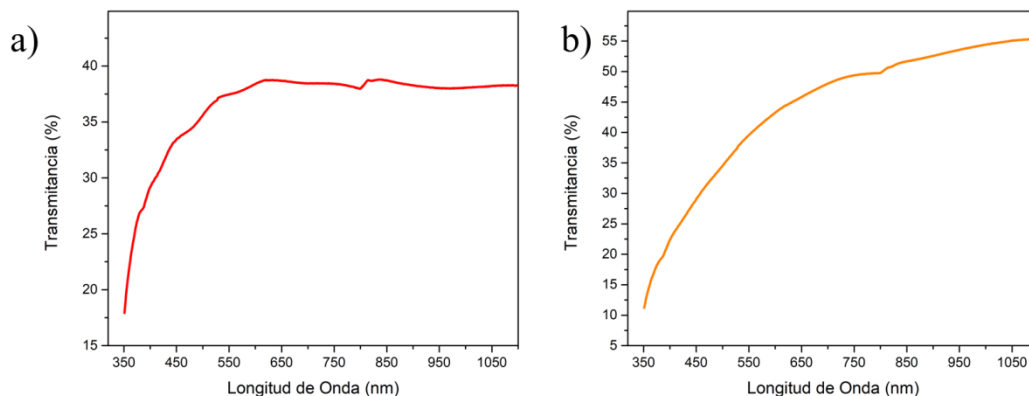


Fig. 4.22 Espectro de %Transmitancia de películas delgadas de a) $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ STT y b) $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ TT

4.2.5 Caracterización de propiedades ópticas – Fotoluminiscencia

Una de las propiedades ópticas de interés en este trabajo es la fotoluminiscencia, debido a que el dopado de los materiales dieléctricos expuestos en esta tesis presentan procesos de DC, mismos que como se mencionó anteriormente, pueden utilizarse en aplicaciones de celdas solares tanto de Si como de película delgada ampliando el rango espectral de absorción. Las mediciones de fotoluminiscencia de las películas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ se realizaron en el equipo Nanolog en el Laboratorio central del IFUAP, utilizando una longitud de onda de excitación de 394 nm. La respuesta de emisión se detectó en el rango del visible, en un intervalo de 550 – 670 nm. La Fig. 4.23a muestra la respuesta de fotoluminiscencia de la película $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ sin tratamiento térmico, de acuerdo a este espectro se observan las emisiones asociadas al ion Eu^{3+} [7] cuando es excitado con una longitud de onda de 394nm, se observan dos picos de emisión con una alta intensidad correspondientes a transiciones de energía de los niveles ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ en 591 nm y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ en 615 nm, lo cual indica que ambos picos tienen la misma probabilidad de emisión. Además de estos dos picos de emisión, también existe una tercera transición de menor intensidad entre los niveles ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ en 650 nm [8].

Por otro lado, se analizó la película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ después de ser sometida a tratamiento térmico. En la Fig. 4.23b se puede observar la respuesta de fotoluminiscencia, que al ser comparada con la respuesta de la película que no tiene tratamiento térmico, los espectros son diferentes. Es decir, se ven más picos de emisión de la película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$. La aparición de una mayor cantidad de transiciones ópticas está directamente relacionada con el hecho de que el entorno cristalino alrededor del ion europio se ha modificado con el tratamiento térmico. Las transiciones ópticas encontradas son ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ en 579 nm, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ en 592 nm, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ en 610 nm y en 629 nm [9], el desdoblamiento en este nivel de energía ocurre debido a que el campo de cristal en torno al ion Eu^{3+} en este nivel ha cambiado. Este cambio, se asocia a un entorno menos simétrico. En un entorno altamente simétrico se observan menos líneas de transición, mientras que cuando el ion de europio se encuentra en sitios con menor simetría las transiciones en otros niveles son más probables, encontrándose una mayor cantidad de líneas espectrales de emisión.

Es importante recordar que la matriz de NaYF_4 por naturaleza es una matriz desordenada (con baja simetría), la posición y distribución de los iones en la estructura de la red tiene una probabilidad de ocupación aleatoria de $\frac{1}{2}$ para iones de Na^+ y $\frac{1}{2}$ para iones de Y^{3+} , manteniéndose igual con la incorporación de los iones de Eu^{3+} [8]. Además, de acuerdo a la Fig. 4.23b puede observarse que la intensidad del pico de emisión localizado en 610 nm aumentó alrededor de 3 veces la intensidad del mismo pico si se relaciona con la intensidad de la película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ sin tratamiento térmico, mientras que el primer pico de emisión localizado en 591 nm se mantiene con una intensidad similar. Finalmente, en la misma figura se observa una transición óptica de baja intensidad entre los niveles $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ en la posición de 655 nm.

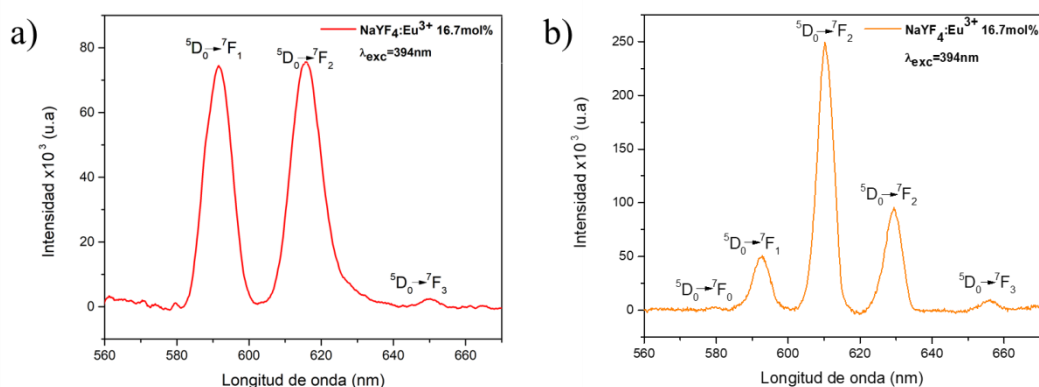


Fig. 4.23 Espectros de emisión del Eu^{3+} en la matriz a) $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ STT b) $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ TT

4.3 Disminución del tiempo de depósito de películas delgadas de NaYF₄: Eu³⁺

Con el propósito de disminuir el espesor de las películas de NaYF₄: Eu³⁺ y aumentar el porcentaje de transmitancia, se realizaron depósitos a diferentes tiempos, es importante recordar que el tiempo de depósito está relacionado con la cantidad de material depositado y por ende el espesor de la película. Los tiempos de depósito utilizados fueron 30 s y 300 s, posterior a su depósito fueron enjuagadas con agua desionizada para retirar el material no adherido al sustrato y comparar con los resultados obtenidos previamente.

Las condiciones de concentración, pH, temperatura se conservaron en estos experimentos, a excepción del tiempo de depósito. En este apartado se mostrarán simplemente los resultados obtenidos en SEM, transmitancia y Fotoluminiscencia de las películas de NaYF₄:Eu³⁺ sin tratamiento térmico, no obstante, en futuros trabajos será importante realizar tratamiento térmico de ellas, los estudios de fotoluminiscencia que aquí se presentan servirán para corroborar si el dopante sigue prevaleciendo aún en tiempos de depósito de 30 s.

4.3.1 Caracterización morfológica por SEM y composición química por EDS

Se analizó la película delgada de NaYF₄ de tiempo de depósito de 300 s, empleando la técnica de SEM con un voltaje de aceleración de 5 keV, las micrografías se obtuvieron a ampliaciones de 10,000x y 30,000x para observar la morfología y tamaño de partículas que conforman la película. La micrografía de la Fig. 4.24a correspondiente a la película sin tratamiento térmico, muestra que aún existen aglomerados en la superficie del depósito, y que el tamaño de estas partículas esféricas es de ~200 nm, en la Fig. 4.24b se puede observar que existe un depósito homogéneo que respeta la topografía del sustrato, al comparar con la caracterización morfológica del FTO se puede constatar que sí hay un depósito del material sobre el óxido conductor transparente.

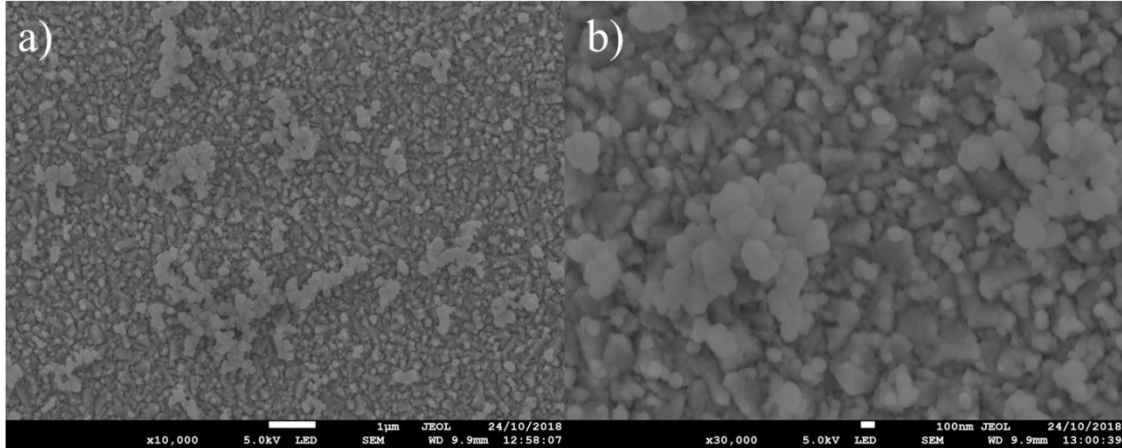


Fig. 4.24 Micrografías de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ STT con tiempo de depósito de 300 s amplificadas a) 10,000x b) 30,000x

Realizando un análisis de la película de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ a 300 s de depósito Fig. 4.25, se encontró que el espesor de la película es de alrededor de 800 nm, a pesar de haberse enjuagado con agua desionizada a presión, la película sigue presentando aglomerados de gran volumen, sin embargo se ha reducido el espesor a la mitad, por lo tanto, puede decirse que la película no presenta una buena adherencia al sustrato a espesores mayores.

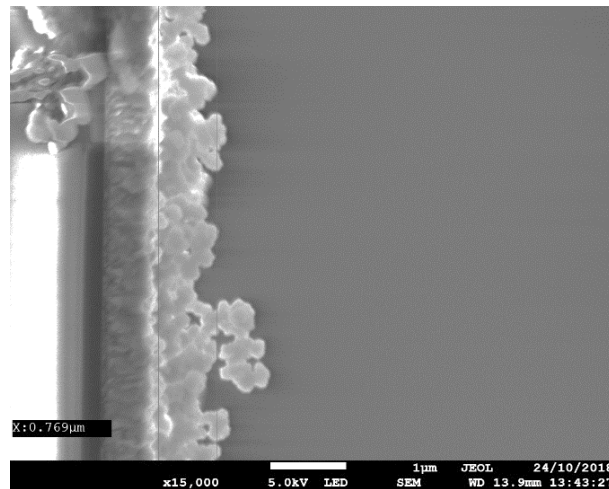


Fig. 4.25 Micrografía sección transversal de película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ STT tiempo de depósito de 300 s amplificada a 15,000x

Asimismo, se caracterizó la película depositada a 30 s sin tratamiento térmico, la micrografía de la Fig. 4.26a no presenta aglomerados en la superficie, como en los casos anteriores, significa que los aglomerados se van formando conforme la película se deposita y crece con respecto al tiempo. Para constatar que existe un depósito, se analizó la película a mayor

amplificación, como se ve en la Fig. 4.26b y se observa que el depósito es exitoso y que a estos tiempos de depósito es más notoria la evidencia que en las primeras capas se respeta la topografía del sustrato del FTO, observándose el crecimiento de la película con una morfología similar a la del FTO.

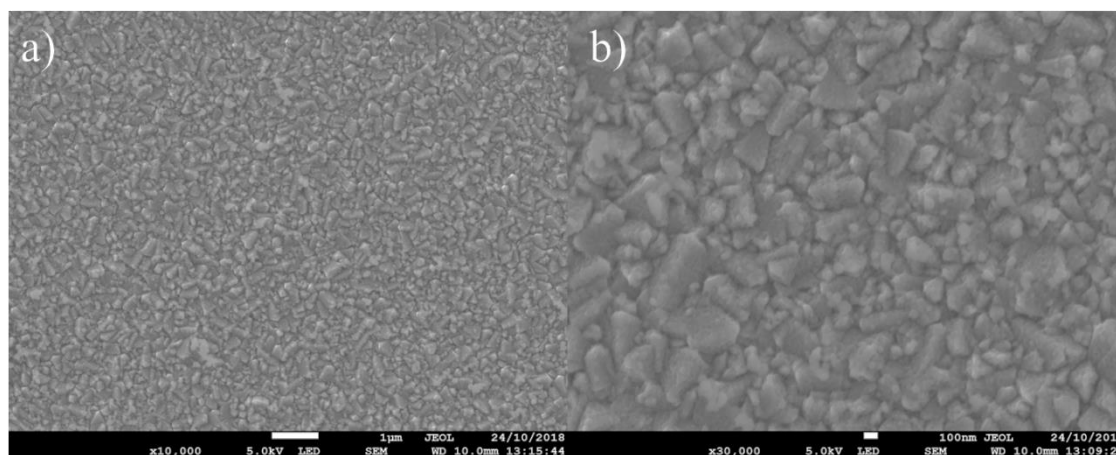


Fig. 4.26 Micrografías de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ STT con tiempo de depósito de 30 s amplificadas a) 10,000x b) 30,000x

Analizando la película transversalmente Fig. 4.27, se encuentra que el espesor ha disminuido hasta los 100 nm aproximadamente, lo cual es altamente reflejado en las micrografías mostradas anteriormente, a este espesor la película es altamente uniforme sin presentarse aglomerados.

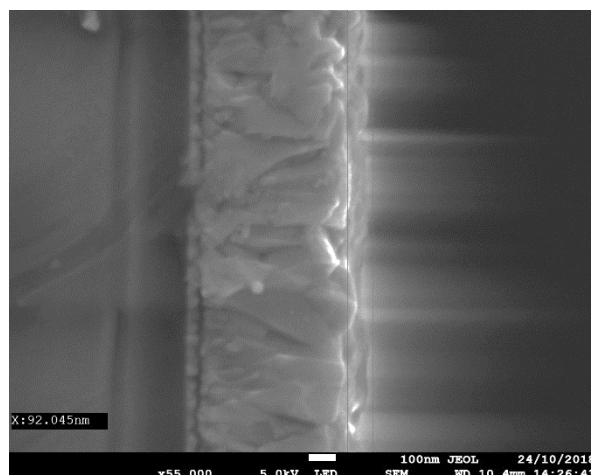


Fig. 4.27 Micrografía sección transversal de película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ tiempo de depósito de 30 s amplificada a 55,000x

La caracterización composicional de la película de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ depositadas en un tiempo de 30 s y sin tratamiento térmico se presenta a continuación en la Fig. 4.28, son notorias las señales correspondientes a los elementos que conforman el material. Lo que significa que existe un depósito sobre la superficie del sustrato, corroborando lo encontrado en las micrografías obtenidas por SEM.

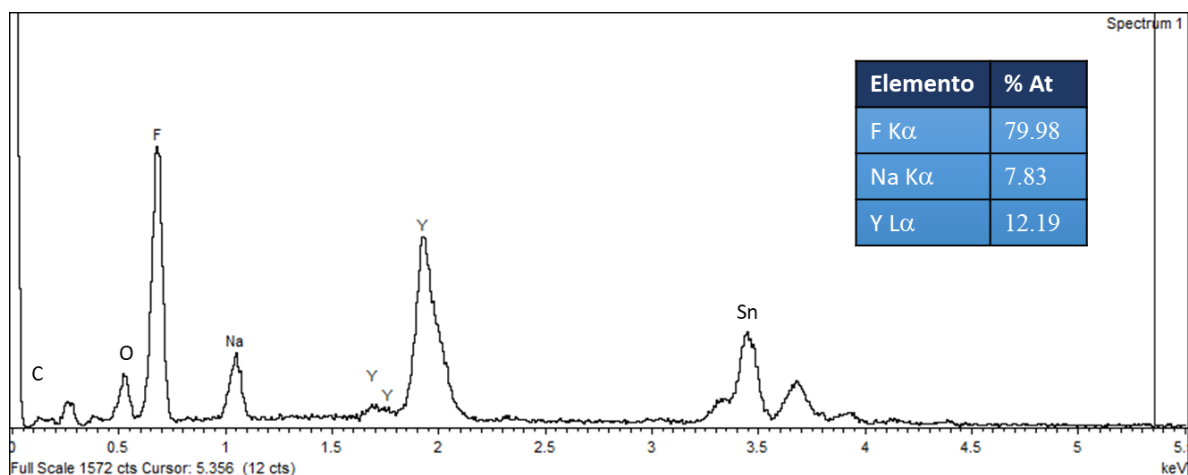


Fig. 4.28 Composición química de la película $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ depositada en 30 s STT

Se reconoce que con el fin de tener mejores resultados de estas películas es necesario realizar un tratamiento térmico de las películas, para mejorar su cristalinidad, morfología y topología y finalmente ser empleadas como capas antirreflejantes en celdas solares.

4.3.2 Caracterización de propiedades ópticas – Transmitancia

Se realizaron mediciones de transmitancia óptica a las películas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ depositadas a menores tiempos de depósito, la caracterización se obtuvo en un intervalo de longitudes de onda de 350 – 1100 nm. En la Fig. 4.29a se observa la respuesta de transmitancia óptica para la película sin tratamiento térmico con un tiempo de depósito de 300 s y enjuagada con agua desionizada (factor diferente entre las películas que se han estudiado con anterioridad). De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa una transmitancia cercana al 80% en el intervalo del visible con un comportamiento casi constante y conforme se acerca a la región del UV se puede ver la disminución de la respuesta de transmitancia óptica. Un comportamiento similar se observa en la película depositada a 30 s y enjuagada con agua desionizada en la Fig. 4.29b, en este caso, la transmitancia es mayor, ~85%. Lo anterior es consistente con lo observado en las imágenes obtenidas por SEM ya que la transmitancia aumenta debido a la reducción del espesor por un tiempo de depósito menor. Si relacionamos a las películas anteriormente analizadas por espectroscopia óptica, no se observan ondas a lo largo del espectro, debido a que estas películas presentan menos procesos de dispersión, al tener películas con menos aglomerados, no es posible determinar la energía de banda prohibida por análisis de transmitancia, teóricamente se reportan energías de banda prohibida de ~8 eV (154.9 nm) que no puede ser medido por el espectrofotómetro [2].

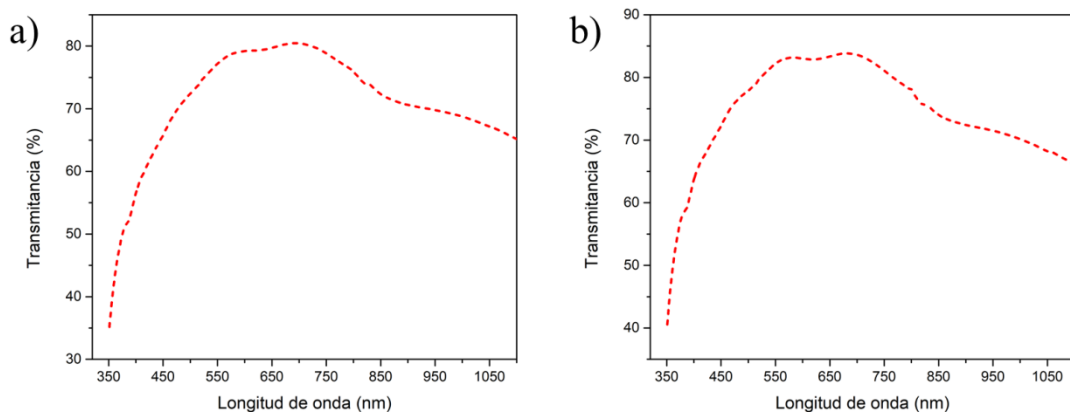


Fig. 4.29 Espectro de %Transmitancia de las películas $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ depositadas en a) 300s b) 30 s

4.3.3 Caracterización de propiedades ópticas – Fotoluminiscencia

La caracterización de fotoluminiscencia es imprescindible la obtención de las transiciones asociadas al ion lantánido de Eu^{3+} bajo estas nuevas condiciones de tiempo de depósito, se empleó para su caracterización una longitud de onda de excitación de 394 nm, la respuesta del Eu^{3+} se detecta en el intervalo de 550 – 670 nm. La Fig. 4.30a corresponde a la película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}$ depositada a 300s, en este espectro se presentan dos transiciones de emisión de los niveles $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ en 590 nm y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ en 614 nm [9], ambos tienen una intensidad similar y similar probabilidad de emisión. En la Fig. 4.30b se observa la respuesta de FL en la película depositada por 30 s, en estas graficas se observa el mismo comportamiento que el caso anterior, los picos asociados al ion Eu^{3+} se encuentran posicionados en 590 nm para los niveles $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ y 614 nm para los niveles $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. De acuerdo a esta figura, se puede observar en los dos espectros el comportamiento en la intensidad de los picos, las intensidades de la película depositada en 300 s son 4 veces mayores que las intensidades de la película depositada en 30 s, esto está relacionado directamente con la cantidad de material depositado, es decir al espesor de las películas y a la concentración de dopante en el material.

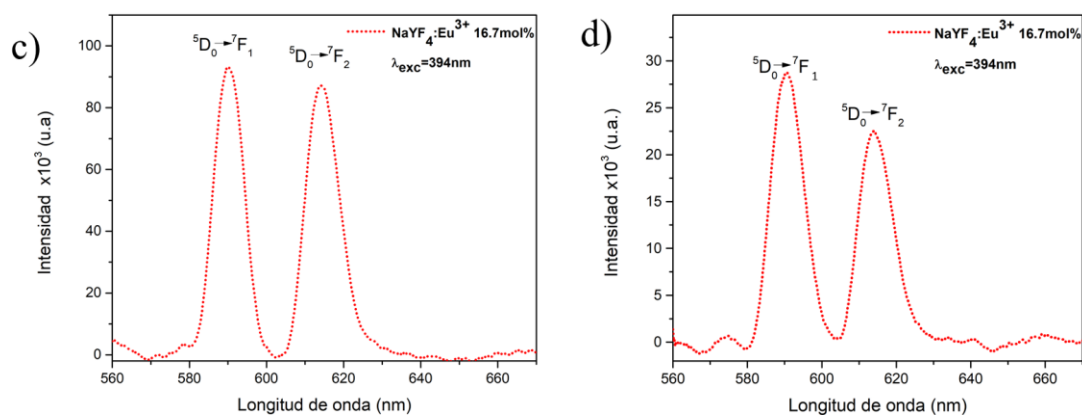


Fig. 4.30 Espectros de emisión del Eu^{3+} en $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ depositadas por a) 300s b) 30 s

4.4 Caracterización de películas delgadas de KYF₄

4.4.1 Voltametría cíclica

Con el propósito de obtener las condiciones óptimas de depósito de las películas delgadas de KYF₄ mediante la técnica de electrodeposición, primeramente, se prepararon soluciones electrolíticas con las especies iónicas necesarias para el depósito, posteriormente se realizaron análisis por voltametría cíclica, con el propósito de determinar el potencial a aplicar y promover la formación del material deseado. En los primeros experimentos se añadió a la solución electrolítica la fuente de iones de potasio (K) utilizando K₂(SO₄) a una concentración de 0.02M, se prepararon dos soluciones con orden distinto como se presenta en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Especies y concentraciones presentes en el electrolito para el depósito de KYF₄

Solución 1		Solución 2	
Especie	Concentración	Especie	Concentración
Y(NO ₃) ₃	0.02 M	Y(NO ₃) ₃	0.02 M
EDTA	0.02M	K ₂ (SO ₄)	0.02 M
Ascorbato de sodio	0.1M	Ascorbato de sodio	0.1M
K ₂ (SO ₄)	0.02 M	EDTA	0.02 M
NH ₄ F	0.08 M	NH ₄ F	0.08 M

La razón de probar dos soluciones con diferente orden de adición, se debió a que al desconocer totalmente el depósito óptimo del KYF₄, existiese la posibilidad que alguna de ellas fomentara la formación del material de interés, o predominara la presencia de fases secundarias.

Como se indicó anteriormente, el proceso electroquímico ocurre al aplicar un potencial positivo o anódico que produce la reacción de oxidación del ion ascorbato, mediante un proceso asistido, este ion se oxida dando lugar a la formación de ácido deshidro L-ascórbico,

2 e⁻ y un protón de H⁺. La liberación de estos iones de H⁺ vuelven a la solución más ácida, reduciendo el valor del pH, con ello los iones Y³⁺ que estaban acomplejados por el EDTA son liberados en las proximidades de la superficie del sustrato para reaccionar libremente con los iones de K⁺ y F⁻ en este caso.

El estudio del electrolito por voltametría cíclica se realizó un barrido de potenciales desde 0 a 2.0 V vs. Ag/AgCl, con una velocidad de barrido de 10 mV/s. Los resultados de la VC con la primera condición en la Solución 1 se muestran en la Fig. 4.31a, donde existe un aumento en la corriente, disminuyendo el comportamiento resistivo al aproximarse a un potencial de 0.8 V se hace notorio un cambio en la pendiente asociado al intercambio de carga (electrones) en la superficie del sustrato, este comportamiento continúa hasta llegar a un potencial de 1.0 V, posteriormente se observa una disminución en la corriente, por lo tanto, se ha encontrado un intervalo de valores de potencial al cual el material de interés puede estarse formando. En esta primera condición, se realizaron experimentos con los potenciales de 0.9 V y 1.0 V, valores donde la corriente llegó a su máximo.

La segunda solución electrolítica, se realizó caracterización por la técnica de VC con un barrido de 0 a 2.0 V y velocidad de barrido de 10 mV/s, los resultados se muestran en la Fig. 4.31b, existe un aumento en la corriente, alrededor de 0.9 V es notorio un cambio de pendiente, asociado al intercambio de electrones en la superficie del sustrato, este comportamiento continúa hasta un potencial de 1.1 V, posteriormente la corriente decrece, por lo tanto se concluye que entre 0.9 V y 1.1 V se encuentran los potenciales de interés en el depósito de KYF₄, con estos resultados se realizaron depósitos a potenciales de 0.97 y 1.1V valores cercanos al máximo en la corriente.

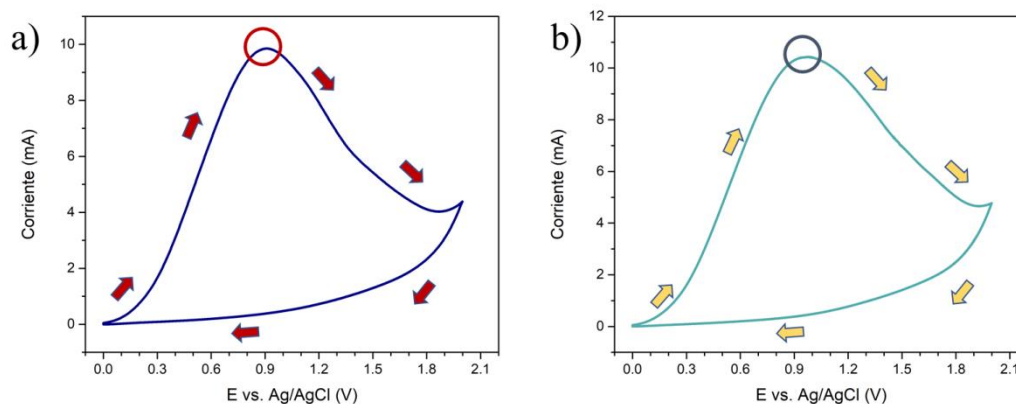


Fig. 4.31 Voltametría cíclica del sistema $KYF_4/STTA$) Solución 1 b) Solución 2

4.4.2 Caracterización de composición química por EDS

El espectro que se muestra a continuación pertenece al depósito realizado con la segunda condición de preparación de la solución electroquímica y aplicando el potencial de 0.97 V y un tiempo de depósito de 300 s, al analizar por la técnica de EDS con un voltaje de aceleración de 5 KeV, se encuentran señales de los elementos del Na, Y y F, ver Fig. 4.32, mismos que dan indicios que el material que se está formando es $NaYF_4$, a causa de la presencia del agente reductor de ascorbato de sodio. Por cuestiones repetitivas no son reportados los resultados de los otros depósitos y condiciones, ya que los resultados son similares al presentado, observándose de acuerdo a los resultados de EDS que no hay depósito aparentemente del material de interés. Los porcentajes atómicos encontrados son 9.06 %at Na, 9.70 %at Y, 81.24 %at F.

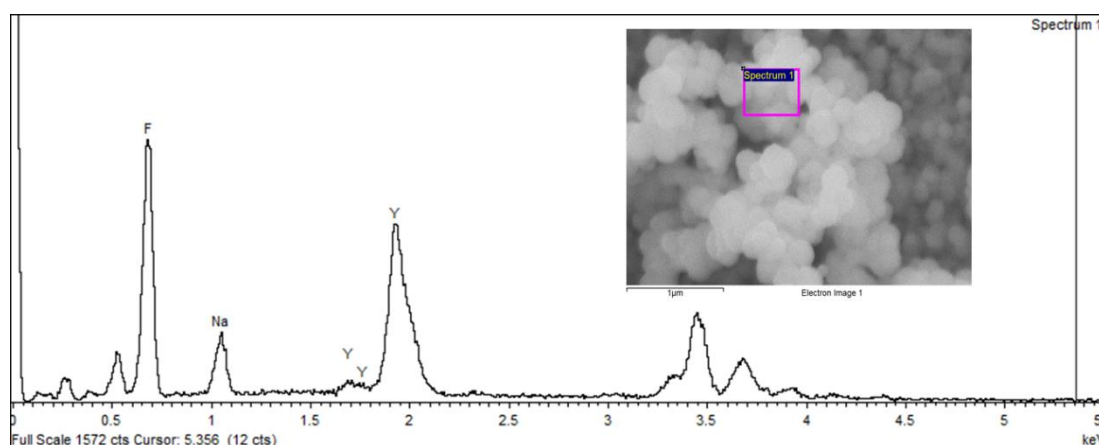


Fig. 4.32 Composición química de las películas delgadas de KYF_4

Dado a que el resultado obtenido no es el esperado, se prosigue a la discusión de los posibles procesos involucrados que permitieron obtener un material no deseado, principalmente se encuentra el factor del tamaño de radio iónico, el Na tiene un radio iónico de 0.95 Å mientras que el radio iónico del K es de 1.33 Å, dicho esto, es probable que al ser más pequeño el Na, le es más fácil incorporarse a la red del material en comparación al K, además la concentración de iones de Na es mayor que la concentración de iones de K en la solución electrolítica, por lo que existe una competencia entre los dos iones.

Otra explicación probable es la relación con la energía de enlace, la energía de enlace entre Na-F es 477.5 KJ/mol mientras que la energía entre K-F es 493.7 KJ/mol, por lo tanto, requiere de mayor energía para poder enlazarse, la presencia de estas dos fuentes de metales alcalinos provoca la competencia y mayor interacción del Na que el K, dando lugar a la formación del NaYF₄ con mayor probabilidad [10].

Por lo tanto, la solución propuesta a partir de esta explicación fue buscar un nuevo reactivo que presentara el mismo proceso de oxidación y el mismo mecanismo de obtención que con el ascorbato de sodio, pero con la condición que no contenga especies que puedan reaccionar fácilmente y pudieran dar como resultado películas con mezcla de fases o el depósito de un material no deseado.

Realizando una investigación, se encontró que el ácido ascórbico (C₆H₈O₆) podía reemplazar fácilmente al ascorbato de sodio (C₆H₇NaO₆) y el mecanismo no sería ampliamente modificado por encontrarse las mismas especies orgánicas en el electrolito y el proceso de oxidación se diera con el mismo procedimiento.

Cuando el ácido ascórbico se disuelve en agua se disocia formando iones ascorbato y dos protones de H⁺, posteriormente el ion ascorbato es oxidado y sucede el proceso que ya se ha descrito anteriormente, por lo tanto, resulta ser la mejor solución evitando la presencia de otras especies y que pueda ser utilizado en futuros depósitos de diferentes dieléctricos.

4.4.3 Voltametría cíclica, cronoamperometría y cronocoulometría con la nueva especie oxidante

Para la película delgada de KYF_4 se elaboró la solución electrolítica con las especies iónicas requeridas con las concentraciones molares descritas en la Tabla 3.2 sustituyendo el reactivo de ascorbato de sodio por ácido ascórbico y con una concentración de 0.1M en esta nueva solución, con el fin de obtener las condiciones óptimas de depósito de las películas delgadas mediante la técnica de depósito, se caracterizó la solución electrolítica por la técnica de voltametría cíclica determinando el potencial a aplicar en la celda electroquímica y logrando los procesos de oxidación que darán lugar a la formación del material.

El estudio del electrolito por la técnica de VC se realizó un barrido de potenciales desde 0 a 2 V con una velocidad de barrido de 10 mV/s, encontrándose los resultados que se muestran en la Fig. 4.33, en la cual se identifica que a primeros potenciales hay un comportamiento resistivo que va en disminución conforme aumenta el valor de la corriente, al aproximarse a un potencial de alrededor de 1.0 V, es notorio un cambio en la pendiente asociado al intercambio de carga (electrones) en la superficie del sustrato. El cambio de pendiente continúa hasta llegar a un valor de potencial de 1.2 V, a mayores potenciales se observa una disminución abrupta en la corriente, incrementando su resistividad debido a la naturaleza dieléctrica del material depositado, concluyendo que se ha encontrado el potencial al cual el material puede estarse formando. En el barrido en sentido inverso no existe ningún cambio en la pendiente dado que no son procesos reversibles.

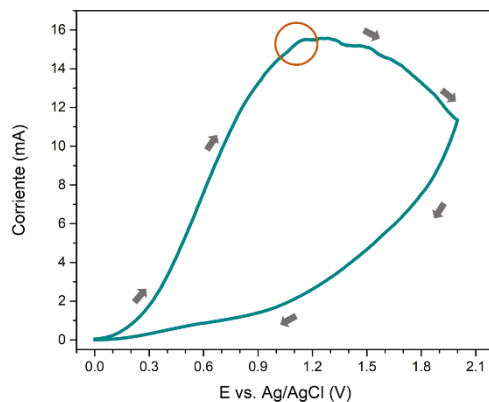


Fig. 4.33 Voltametría cíclica de la solución electrolítica del sistema KYF_4

De acuerdo a los resultados de composición química por EDS y SEM, se determinó que el potencial a aplicar durante el depósito de las películas delgadas de KYF_4 es de 1.1 V como se verá más adelante, este valor de potencial concuerda con el potencial requerido para promover la oxidación del ion ascorbato en la solución electrolítica.

Teniendo identificado el potencial a aplicar, se realizó el depósito de las películas de KYF_4 descrito en la sección 3.3.2. Con ayuda del programa Framework para adquisición de datos, se obtuvieron valores de carga y corriente contra tiempo durante del experimento, mismos que fueron traducidos en gráficas de cronocoulometría y cronoamperometría, que miden carga vs. tiempo y corriente vs. tiempo respectivamente.

En la Fig. 4.34a se muestra el resultado de la cronocoulometría, es visible el incremento de la carga respecto al tiempo, que indica que el material se está depositando sobre el sustrato por su comportamiento casi-lineal, el incremento en la carga está relacionado con la cantidad de material depositado interpretado como un mayor espesor de la película.

Mientras que en la Fig. 4.34b, la gráfica de cronoamperometría muestra que conforme pasa el tiempo de depósito, la corriente disminuye, resultado del efecto en el incremento de la resistividad de la película al aumentar su espesor. El comportamiento de esta gráfica es que el mayor crecimiento de la película ocurre en el primer minuto de depósito, al paso del tiempo la velocidad de crecimiento disminuye, a tiempos muy largos de depósito, la contribución en el espesor de la película se hace mínima perdiendo adherencia. Si se continúa el depósito a tiempos mayores la película se desprenderá del sustrato en forma de precipitados sólidos, similar al caso de las películas de NaYF_4 .

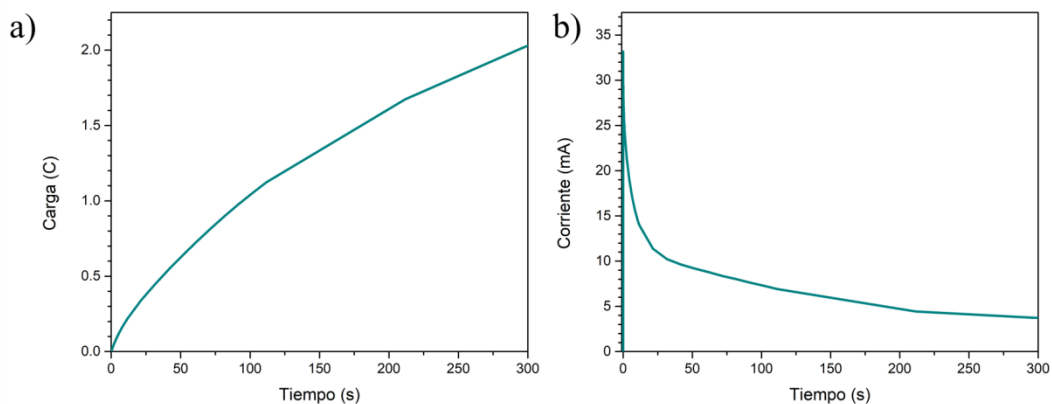


Fig. 4.34 a) *Cronoamperometría* y b) *Cronocoulometría* obtenidas durante el depósito de películas de KYF_4

4.4.4 Caracterización morfológica por SEM

Se analizó la película delgada de KYF_4 obtenida por electrodeposición (sección 3.3.2), mediante la técnica de SEM, utilizando un voltaje de aceleración de 5 keV, se obtuvieron micrografías a ampliaciones de 1,000x y 10,000x, con el fin de observar la morfología y tamaño aproximado de partícula que componen a las películas. La micrografía de la Fig. 4.35a muestra que las películas tienen un crecimiento homogéneo presentándose aglomerados en la superficie. Estos aglomerados son característicos de la técnica de depósito empleada, ya que existe un tipo de crecimiento homogéneo a nivel superficial siguiendo la topografía del sustrato, aunque como se menciona anteriormente también se tienen puntos de alta reactividad química; esto ocasiona que el crecimiento de la película de KYF_4 sea por un proceso de nucleación coalescente donde predomina el crecimiento y difusión de núcleos en esos cúmulos a una mayor velocidad a comparación del resto de la superficie.

Por lo que en la Fig. 4.35b se pueden observar la coalescencia de islas tridimensionales, que al aumentar su depósito se transforman en cúmulos o aglomerados. El crecimiento de la película delgada obedece al mecanismo de nucleación de Volmer-Weber [2], asimismo se observa que la película de $NaYF_4$ está formado por partículas esféricas con un tamaño de alrededor de 200 nm.

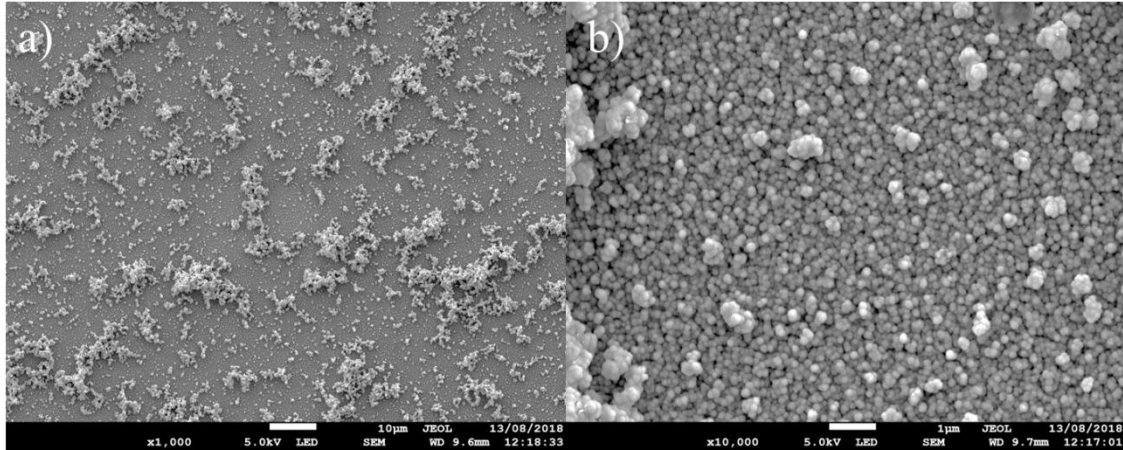


Fig. 4.35 Micrografías de películas delgadas de KYF_4 amplificadas a) 1,000x b) 10,000x

Para obtener un valor aproximado del espesor de la película de KYF_4 , se tomaron imágenes de SEM en sección transversal con una amplificación de 15,000x, se encontró que el espesor es de ~ 403 nm a tiempos de depósito de 5 minutos, como se observa en la Fig. 4.36, sin embargo, en el fondo pueden observarse aglomerados con mayor altura, concluyendo que la película es altamente rugosa.

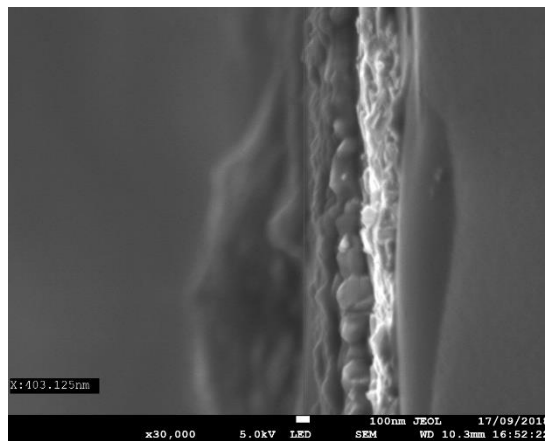


Fig. 4.36 Micrografía sección transversal de película delgada de KYF_4 amplificada a 15,000x

4.4.5 Caracterización composición química por EDS

En el estudio de la composición química de la película de KYF_4 obtenida por electrodeposición, se utilizó la técnica de EDS acoplada al SEM aplicando un voltaje de aceleración de 10 keV. Esta energía suministrada a la película es suficiente para poder observar los elementos presentes en la muestra, sin embargo, de acuerdo a la resolución del detector, imposibilita al programa discernir entre el pico de Sn y de K de la capa L, caso similar entre el K y el C de

la capa K, por lo tanto, la señal del K es opacada por estas dos señales presentes Fig. 4.37. Por el momento no es posible conocer si el material depositado pertenece al KYF_4 , por este motivo no se presenta la composición química de los elementos presentes.

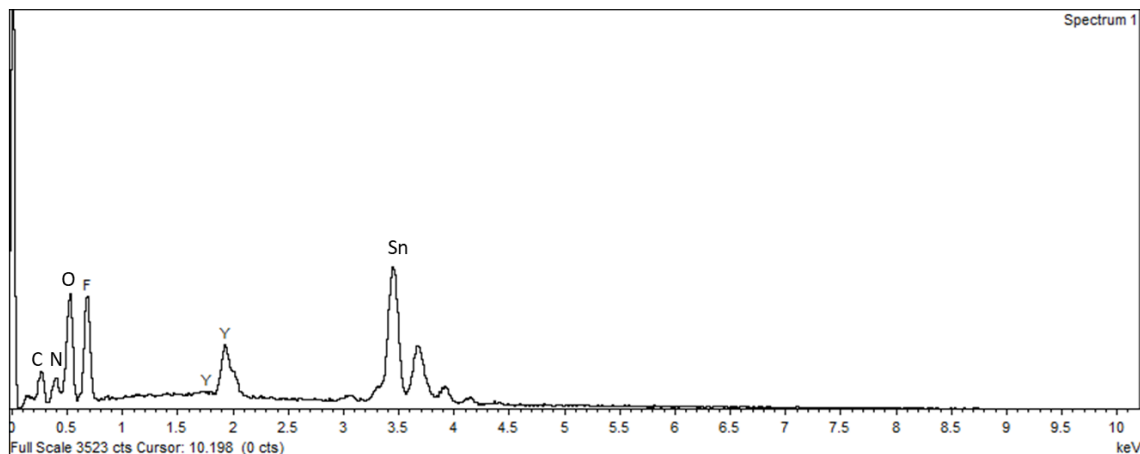


Fig. 4.37 Composición química de las películas delgadas de KYF_4

Para hacer una relación entre los elementos, se presentan en la Tabla 4.3 los niveles y sus respectivas energías de función trabajo, en la cual es evidente que entre el C $K\alpha$ y el K $L\alpha$, la diferencia de energía entre estos niveles es de 0.0174 keV, mientras que la diferencia de energía entre el Sn $L\alpha$ y el K $K\alpha$ es de 0.13171 keV, la resolución del equipo de EDS es del alrededor 0.136 keV, por lo tanto se asume que esta es la razón por la que no se puede identificar los átomos de K en la película.

Tabla 4.3 Niveles y energías de función trabajo para cada elemento (C, K y Sn)

Elemento	Nivel	Energía función trabajo
C	$K\alpha$	0.2774 keV
K	$K\alpha$	3.31229 keV
K	$L\alpha$	0.260 keV
Sn	$L\alpha$	3.4440 keV

4.4.6 Caracterización de las propiedades estructurales por difracción de rayos X con ángulo rasante (GIXRD)

Se caracterizó estructuralmente la película de KYF_4 para conocer si el material se encuentra cristalizado y en la fase cristalina hexagonal correspondiente al PDF (00-027-0466), analizando por la técnica de difracción de rayos X a ángulo rasante (0.3°). El difractograma obtenido es el mostrado en la Fig. 4.38 encontrándose 5 picos característicos del KYF_4 , en las posiciones 15.8° , 27.2° , 31.4° , 45° y 53.4° , correspondientes a los planos cristalográficos (111), (221), (222), (600) y (700), respectivamente, la distancia interplanar calculada del plano cristalográfico con índices de Miller (221) es 3.277 \AA y parámetros red $a=13.85 \text{ \AA}$ y $c=10.15 \text{ \AA}$ comparado con los valores tomados de la ficha PDF cuya distancia interplanar es 3.31 \AA y parámetro de red $a=14.022 \text{ \AA}$ y $c=10.041 \text{ \AA}$, significa que existe un fenómeno de tensión en la red al disminuir su parámetro de red al desplazarse la señal a ángulos mayores.

Por lo tanto, el material está presente en la fase cristalina hexagonal perteneciente al grupo espacial $P31$. Con estos resultados se comprueba la presencia de la película delgada de KYF_4 , ya que en los resultados de EDS no había señal de átomos de K. Mediante la ecuación de Scherrer es posible encontrar el tamaño del cristal (grano), de acuerdo a lo calculado, se estima que el tamaño es de 30 nm .

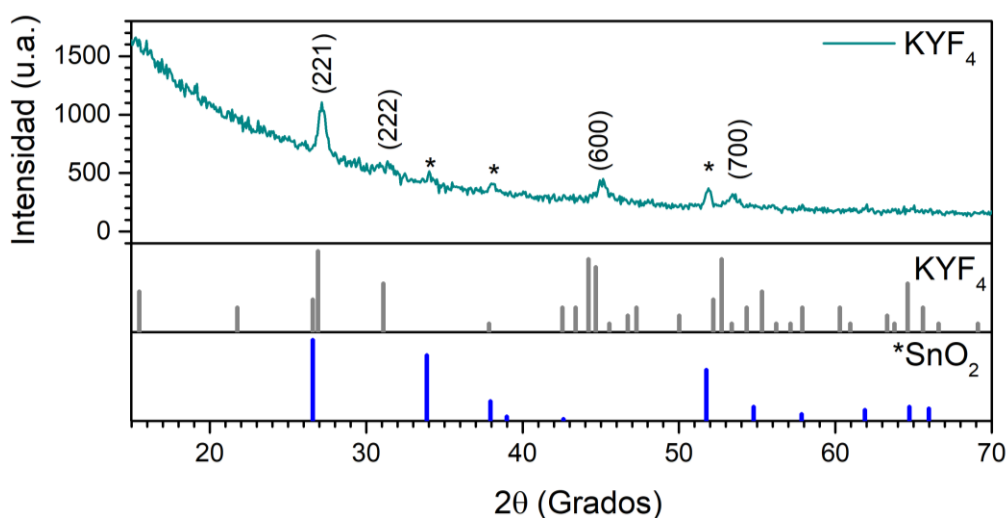


Fig. 4.38 Patrón de difracción de rayos X de las películas delgadas de KYF_4 y PDF correspondiente a KYF_4 en fase hexagonal y FTO

4.4.7 Caracterización de propiedades ópticas – Transmitancia

El espectro de Transmitancia de la película de KYF₄ se muestra en la Fig. 4.39, que presenta un valor máximo ~45% en la región del infrarrojo cercano, la transmitancia se mantiene constante en la región del visible y finalmente en el ultravioleta disminuye debido a procesos de absorción del aire y no puede asociarse a la absorción del material.

Estos valores de transmitancia están estrechamente relacionados con el espesor de la película, a pesar de que el espesor es de 400 nm, la película visualmente es translúcida por lo que este valor de transmitancia se ve disminuido. Si se requiere que la transmitancia aumente y por ende el espesor de la película, el tiempo de depósito debe ser menor.

Asimismo, es recomendable someter las películas a tratamiento térmico, con el propósito de incrementar su transparencia en el visible, mejorar cristalinidad y evitar los procesos de dispersión que claramente está presente en esta película, debido a las ondulaciones a lo largo de la curva.

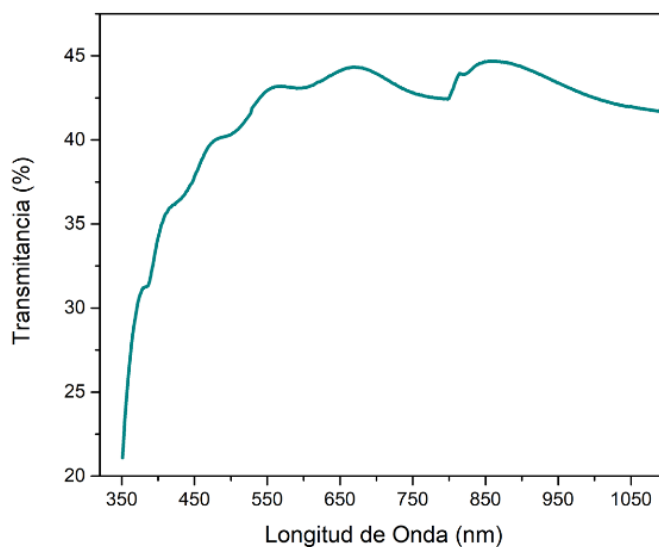
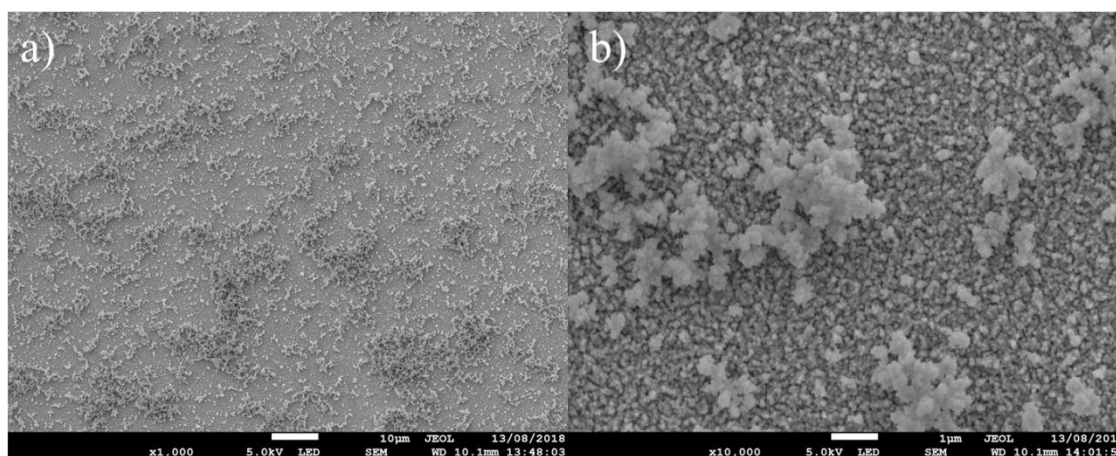


Fig. 4.39 Espectro de %Transmitancia de películas delgadas KYF₄

4.5 Caracterización de películas delgadas de $\text{KYF}_4:\text{Eu}^{3+}$

4.5.1 Caracterización morfológica por SEM

Se realizaron caracterizaciones en SEM a diferentes ampliaciones (1,000x y 10,000x) de las películas delgadas de KYF_4 dopadas con Eu^{3+} (sección 3.3.2), se aplicó un voltaje de aceleración de 5 keV y una distancia de trabajo ~ 10 mm. Las micrografías muestran que la morfología de las películas está compuesta por partículas esféricas con un tamaño entre 50 nm - 250 nm, se observa un crecimiento uniforme sobre toda la superficie, aunque es importante señalar la formación y crecimiento de aglomerados tridimensionales Fig. 4.40a. Este crecimiento es consistente con las otras películas depositadas y reportadas con anterioridad, por lo tanto, este crecimiento coalescente es generado por la técnica de depósito, ver Fig. 4.40b. Asimismo, es evidente la disminución del tamaño de partícula comparando con la película de KYF_4 , que está directamente relacionado con la presencia del dopante, debido a la diferencia de radio iónico entre el itrio y el europio.



*Fig. 4.40 Micrografías de películas delgadas de $\text{KYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ amplificadas
a) 1,000x b) 10,000x*

Analizando transversalmente estas películas, se encontró que tienen un espesor de ~ 800 nm aproximadamente, como las partículas son más pequeñas permite que el depósito sea con mayor espesor, la película es homogénea y no presenta aglomerados con un volumen mayor Fig. 4.41 .

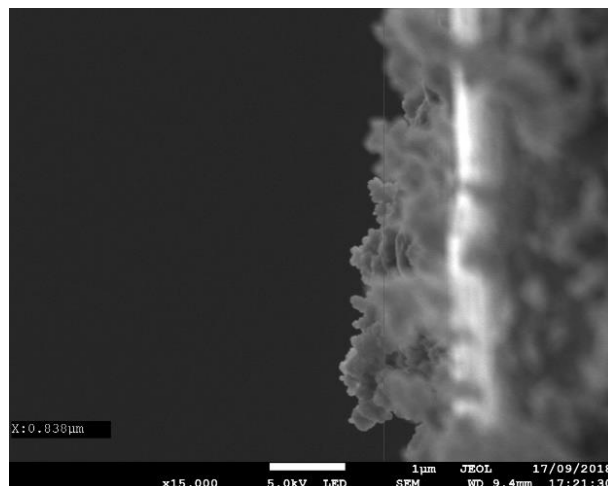


Fig. 4.41 Micrografía sección transversal de película delgada de $KYF_4:Eu^{3+}$ amplificada a 15,000x

4.5.2 Caracterización de composición química por EDS

En la caracterización de la película $KYF_4:Eu^{3+}$ sucede el mismo problema de la matriz sin dopar, en la cual la señal del Sn proveniente del óxido conductor transparente empleado para el depósito opaca la señal de K que compone a la película depositada de $KYF_4:Eu^{3+}$ Fig. 4.42 que comprueba la existencia de átomos de K en esta película, se caracterizó la película conductora de FTO así como la película depositada, obtenidos los datos, adquiriendo los espectros y traslapando las señales se identificó el pico característico del K mediante la presencia de un hombro en la señal del Sn.

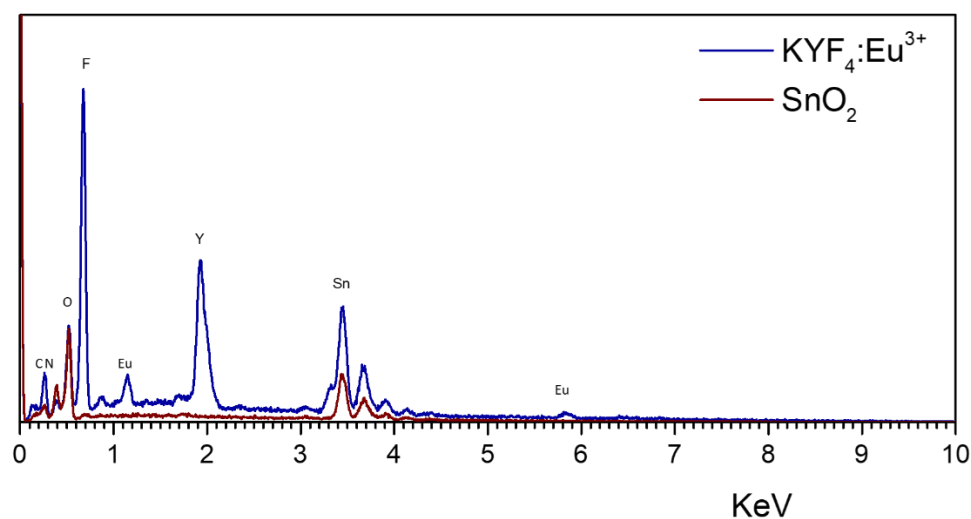


Fig. 4.42 Composición química de las películas delgadas de $KYF_4:Eu^{3+}$

4.5.3 Caracterización de las propiedades estructurales por difracción de rayos X con ángulo rasante GIXRD

La Fig. 4.43 muestra el espectro de difracción de rayos X a ángulo rasante (0.3°) de la película delgada de $\text{KYF}_4:\text{Eu}^{3+}$. De acuerdo al difractograma, se presentan 5 picos característicos de la fase hexagonal del KYF_4 con posiciones en 15.5° , 27° , 31.5° , 44.9° y 53.4° , correspondientes a las direcciones cristalográficas (111), (221), (222), (600) y (700), respectivamente. La distancia interplanar calculada del plano cristalográfico con índices de Miller (221) es 3.277 \AA , y parámetros de red determinados son $a= 13.88 \text{ \AA}$ y $c= 9.97 \text{ \AA}$, comparado con los valores tomados de la ficha PDF cuya distancia interplanar es 3.31 \AA y parámetro de red $a=14.022 \text{ \AA}$ y $c= 10.041 \text{ \AA}$, significa que existe un fenómeno de tensión en la red al disminuir su parámetro de red al desplazarse la señal a ángulos mayores. Además, no hay presencia de fases secundarias asociadas a la incorporación del ion Eu^{3+} a la red, por la cantidad de picos de difracción la película delgada es policristalina. Aún con el dopado con Eu^{3+} la película tiene un crecimiento preferencial en el plano cristalográfico (221). Mediante la ecuación de Scherrer es posible encontrar el tamaño del cristal, de acuerdo a lo calculado, se estima que el tamaño de cristal (grano) es de 15.2 nm .

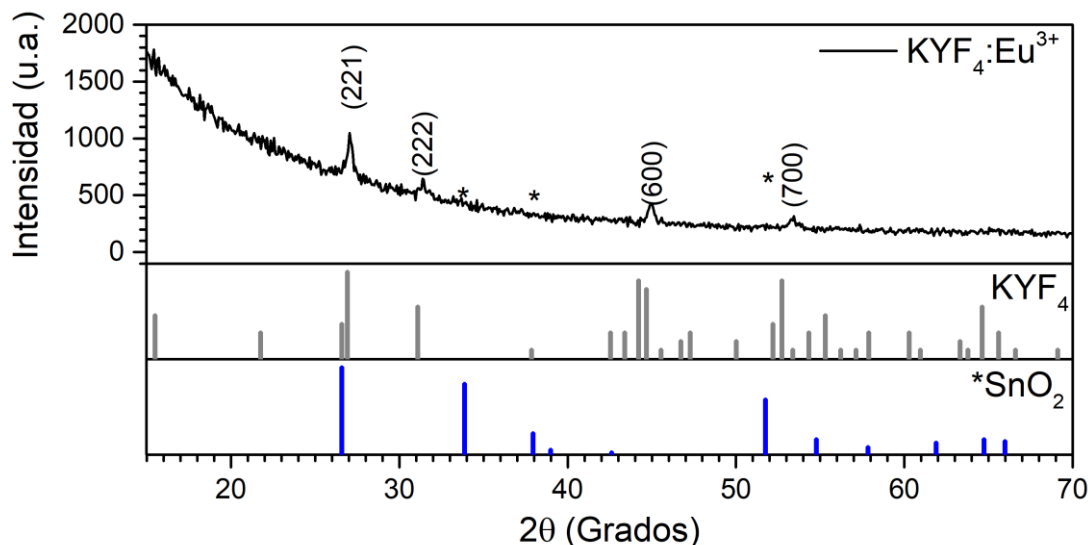


Fig. 4.43 Patrón de difracción de rayos X de las películas delgadas de $\text{KYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ y PDF correspondiente a KYF_4 en fase hexagonal y FTO

4.5.4 Caracterización de propiedades ópticas – Transmitancia

El espectro de transmitancia obtenido por estudios de espectroscopía UV-VIS-NIR se presenta en la Fig. 4.44, se muestra que la transmitancia de la película de KYF₄: Eu³⁺ tiene una transmitancia superior al 40% y se distribuye este comportamiento a lo largo del NIR y visible, sin embargo, cuando se analiza la muestra a longitudes de onda cortas la transmitancia decrece debido a procesos de absorción del aire [2].

Con el fin de aplicarse como capas antirreflejantes en celdas solares, se requiere de tratamientos térmicos y disminuir el tiempo de depósito, parámetro importante para el control de espesores. Sin embargo, este es un trabajo a futuro que no pudo ser completado en esta tesis.

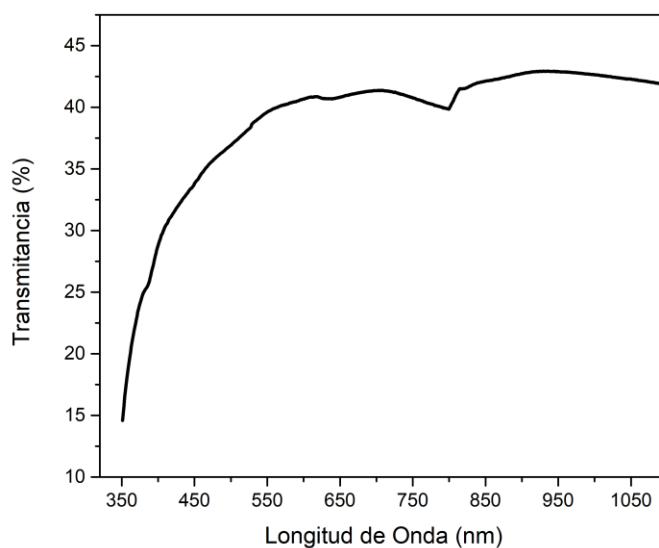


Fig. 4.44 Espectro de %Transmitancia de películas delgadas KYF₄:Eu³⁺

4.5.5 Caracterización de propiedades ópticas - Fotoluminiscencia

Las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron en el laboratorio central del IFUAP, utilizando una longitud de onda de excitación de 394 nm. La respuesta de emisión se encuentra en el rango del visible, en un intervalo de 550 – 670 nm.

En la Fig. 4.45 se muestra el espectro de emisión de la película $\text{KYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, se observan las transiciones asociadas al ion Eu^{3+} $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ en 569 nm, la transición entre los niveles $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ se posiciona en 590 nm y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ en 613 nm [11], ambas transiciones tienen muy alta probabilidad de emisión, asimismo la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ está asociada a la simetría local en el entorno del ion Eu^{3+} , al no existir desdoblamientos en este nivel se concluye que tiene una alta simetría [8], finalmente existe una cuarta transición del nivel $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ en 649 nm. La literatura reporta que los materiales con la configuración MYF_4 son estructuras desordenadas cristalográficamente y con bajas simetrías, la posición de los iones de K^+ e Y^{3+} son aleatorios dentro de la red.

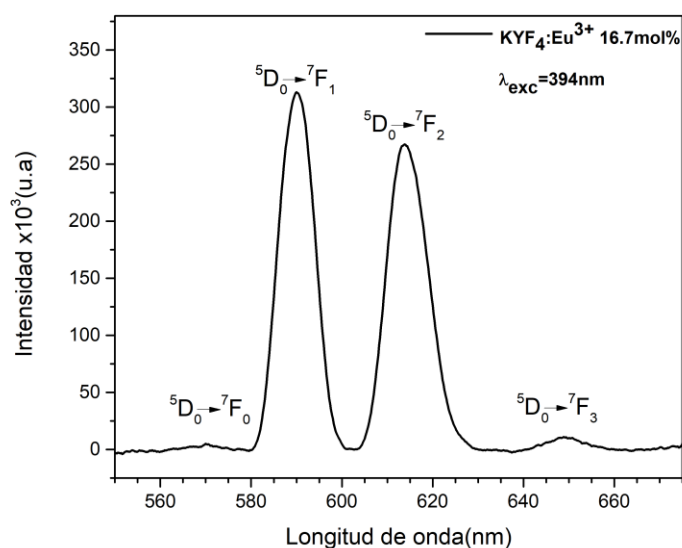


Fig. 4.45 Espectros de emisión del Eu^{3+} en la matriz $\text{KYF}_4:\text{Eu}^{3+}$

Referencias

1. Park H, Yoo GY, Kim M-S, Kim K, Lee C, Park S, Kim W (2017) Thin film fabrication of upconversion lanthanide-doped NaYF₄ by a sol-gel method and soft lithographical nanopatterning. *J Alloys Compd* 728:927–935
2. Martín JMA (2003) Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones. CSIC Press
3. Jia H, Xu C, Wang J, Chen P, Liu X, Qiu J (2014) Synthesis of NaYF₄:Yb–Tm thin film with strong NIR photon up-conversion photoluminescence using electro-deposition method. *CrystEngComm* 16:4023–4028
4. Cullity BD (1956) Elements of X-ray diffraction, Second. Addison-wesley publishing company inc
5. Koch CC, Ovid'ko IA, Seal S, Stan V (2008) Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications. doi: 10.1002/anie.200685538
6. Ojha N, Tuomisto M, Lastusaari M, Petit L (2018) Upconversion from fluorophosphate glasses prepared with NaYF₄:Er³⁺, Yb³⁺ nanocrystals. *RSC Adv* 8:19226–19236
7. Binnemans K (2015) Interpretation of europium(III) spectra. *Coord Chem Rev* 295:1–45
8. Tu D, Liu Y, Zhu H, Li R, Liu L, Chen X (2013) Breakdown of Crystallographic Site Symmetry in Lanthanide-Doped NaYF₄ Crystals. *Angew Chemie* 125:1166–1171
9. Jiang D, Xia H, Zhang J, Wang C, Feng Z, He S, Tang Q, Sheng Q, Chen B, Jiang H (2016) Luminescent properties of Eu³⁺-doped α-NaYF₄ single crystal under NUV-excitation. *J Mod Opt* 64:164–169
10. Bratsch SG (1988) Calculation of heteronuclear single bond enthalpies from pauling electronegativities. *Polyhedron* 7:1677–1685
11. Khaidukov NM, Zhang X, Jouart J-P (1997) Photoluminescence of Eu³⁺ in KYF₄ and KLuF₄. *J Lumin* 72–74:213–214

Capítulo 5 Conclusiones y Trabajo a Futuro

De acuerdo a los resultados de caracterización, se obtuvieron películas delgadas de los compuestos ternarios de fluoruros metálicos alcalinos de NaYF_4 y KYF_4 sobre sustratos de vidrio/FTO, mediante la técnica de electrodeposición aplicando potenciales positivos (anódicos) y asistido por una reacción de oxidación del ion ascorbato.

También se obtuvieron películas delgadas de los compuestos ternarios de fluoruros metálicos alcalinos de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{KYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, esto muestra la posibilidad de doparlas con cualquier otro ion lantánido (Ln^{3+}). Los resultados de fotoluminiscencia demuestran la incorporación del ion Eu^{3+} a la red de los materiales dieléctricos con una configuración del tipo MYF_4 .

Por lo tanto, se concluye que la síntesis de las películas por esta técnica fue exitosa, y da pauta para su aplicación como capas antirreflejantes en celdas solares o bien en dispositivos optoelectrónicos que se favorezcan de los procesos de DC, ya que con esta respuesta luminiscente se puede ampliar el espectro de absorción aumentando la cantidad de fotones que serán absorbidos en una celda solar.

Se optimizó el espesor en películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ para su uso como capas antirreflejantes en celdas solares (~100 nm).

En el caso del electrodeposito de películas delgadas de KYF_4 se cambió el agente reductor en la solución electrolítica, lo que permitiría la obtención de otros fluoruros metálicos en futuros trabajos.



BUAP

MEMORANDUM

Para:	Dra. Mou Pal, (Presidente). Dr. Juan Francisco Rivas Silva. Dr. Siva Kumar Krishnan. Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez, (Asesor).
De:	Dr. Felipe Pérez Rodríguez, Secretario Académico.
Asunto:	Se cita al examen de grado de Maestría en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de Materiales) de la Ing. en Energía Alexandra Bustamante Camacho.
Fecha:	10 de diciembre de 2018

Me permito informarles que el Comité Académico del IFUAP, los ha designado integrantes del Comité para el EXAMEN DE GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES) de la Ing. en Energía Alexandra Bustamante Camacho, con su tesis cuyo título es: *"Propiedades Ópticas de Películas Delgadas de MYF₄ (M = Na, K) y dopadas con Lantánidos para su Aplicación en Dispositivos Optoelectrónicos"*, que presentará el próximo día: Jueves 13 de diciembre, 2018 a las 10:00 horas en la Sala de Juntas (frente a la Biblioteca) del IFUAP.

Dr. Felipe Pérez Rodríguez
Secretario Académico

Instituto de Física
"Ing. Luis Rivera
Terrazas"

Av. San Claudio esq. 18 sur, edif 110 A, B y C.
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01(222) 2295610, Fax: ext. 5611

/LAEmhr