

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



Propiedades luminiscentes y estructurales de
las películas delgadas de oxinitruro de
aluminio dopado con iterbio obtenidas por
metodologías combinatorias

Tesis para optar el grado de
Magíster en Física.

Autor

Wilson Aponte Huamantínco.

Asesor

Dr. Rolf Grieseler

Jurado

Dr. Jorge Andrés Guerra Torres

Dr. Jan Amaru Palomino Töfflinger

LIMA-PERÚ
2018



Dedico este trabajo a mis hijos Thiago y Anyelo, a mí esposa Angela y a mis padres por su apoyo incondicional.

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido realizado gracias al financiamiento de CONCYTEC por medio de las becas de maestría otorgadas en el 2016. Agradezco a mi asesor Dr. Rolf Grieseler, por la confianza brindada y por guiarme en el trabajo de tesis. A los profesores Jorge Andrés Guerra y Amaru Töfflinger por su tiempo, sugerencia y apoyo a lo largo de la maestría. A Karem Tucto por su apoyo y guía a lo largo del desarrollo de este trabajo de investigación. A Álvaro Tejada, Jorge Dulanto, Carlos Torres, Paul Llontop y Luis Conde por atender mis consultas. Y a todos los integrantes del grupo de ciencia de los materiales que hicieron amenos estos dos años.



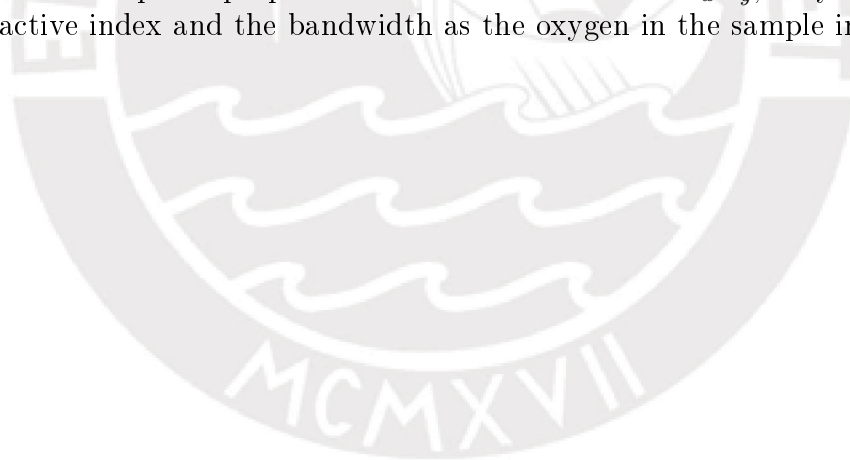
Resumen

En el presente trabajo se investiga la emisión de luz y la estructura de una librería de películas delgadas de AlO_xN_y dopadas con Yb depositada sobre Si con la técnica de pulverización catódica por radio frecuencia a través de la aplicación de las metodologías combinatorias. La librería de películas delgadas se sometió a tratamientos térmicos de 550°C , 650°C y 750°C . Posterior a cada calentamiento, se evaluó la variación en la composición atómica de la muestra y su respectiva caracterización en las propiedades luminiscentes y estructurales de la muestra. La intensidad de la emisión del Yb se incrementó con el aumento en la concentración de Yb (>3.5 at. %) en la muestra sin calentar. Con la aplicación de los tratamientos térmicos se generó una variación en el espesor y la relación O:N de la matriz, que influyó en el incremento y/o disminución de la intensidad de la emisión de luminiscencia del Yb. Los resultados muestran la activación térmica de los iones de Yb con el aumento de la temperatura de calentamiento. Del gráfico de Arrhenius se calculó la energía de activación térmica de los iones para diferentes razones de O:N. La más alta intensidad de emisión se obtuvo a 750°C , en la región con una concentración inicial de Yb de ~ 4 at. % y relación O:N ~ 1.7 . Los patrones de difracción de rayos-X verificaron el estado amorfo de las muestras antes y después del tratamiento térmico. En el análisis de las propiedades ópticas de las películas delgadas de AlO_xN_y , muestran un incremento del índice de refracción y el ancho de banda conforme aumenta el oxígeno en la muestra.



Abstract

In the present work the light emission and the structure of a library of thin films of AlO_xN_y doped with Yb deposited on Si with the sputtering technique by radio frequency at through the application of combinatorial methodologies. The library of thin films was subjected to thermal treatments of 550 °C, 650 °C and 750 °C. After each heating, the variation in the atomic composition of the sample and its respective characterization in the luminescent and structural properties of the sample was evaluated. The emission intensity of Yb increases with the increase in the concentration of Yb (>3.5 at. %) in the unheated sample. With the application of thermal treatments, a variation in the thickness and the O: N ratio of the matrix can be generated, which influenced the increase and/or decrease in the intensity of the luminescence emission of Yb. The results show the thermal activation of the levels of Yb with the increase of the heating temperature. From the Arrhenius plot, the energy of the thermal energy of the ratios is calculated for different ratios of O: N. The highest emission intensity was obtained at 750 °C, in the region with an initial concentration of Yb of ~ 4 at % and relation O: N ~ 1.7 . The X-ray diffraction patterns verify the amorphous state of the samples before and after the heat treatment. In the analysis of the optical properties of the thin films of AlO_xN_y , they show an increase in the refractive index and the bandwidth as the oxygen in the sample increases.



Índice general

Índice general	5
Índice de figuras	7
Índice de cuadros	10
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	4
2.1. Propiedades de AlN, Al ₂ O ₃ y AlO _x N _y	4
2.1.1. Nitruro de aluminio	4
2.1.2. Óxido de aluminio	6
2.1.3. Oxinitruro de aluminio	6
2.1.4. Nitruro de aluminio cristalino y amorfo	6
2.1.5. Películas delgadas de AlN	7
2.2. Tierras raras	9
2.3. Luminiscencia de las tierras raras	12
2.3.1. Luminiscencia de un centro localizado	13
2.3.2. Transiciones no radiativas	17
2.3.3. Activación de iones de tierras raras	18
2.4. Enfoque combinatorio	20
2.4.1. Sistema de co-deposición	21
2.4.2. Sistema de deposición en cuña	22
2.4.3. Deposición vía enmascaramiento	22
3. Detalles Experimentales	24
3.1. Preparación de las muestras y tratamientos térmicos	24
3.2. Técnicas analíticas	27
3.2.1. Espectroscopia de rayos-X de energía dispersada	27
3.2.2. Fotoluminiscencia	29
3.2.3. Difracción de rayos-X	30
4. Resultados y discusión	32
4.1. Análisis de composición	32
4.2. Propiedades ópticas de AlO _x N _y	36
4.3. Análisis de luminiscencia	39
4.4. Análisis estructural	50

Conclusiones	53
A. Anexo I: Valores de las concentraciones de Yb, Al, O y N en la película de AlN:Yb ³⁺	57
Bibliografía	62



Índice de figuras

2.1. (a) Estructura del AlN hexagonal tipo wurtzita, en donde las bolas negras representan átomos de aluminio y las blancas a los átomos de nitrógeno [29], (b) estructura hexagonal de Al_2O_3 y (c) estructura cubica de espinela de AlON [40].	5
2.2. Los diferentes tipos de crecimiento en una película delgada. Modificado de [50]	7
2.3. Descripción del sistema de pulverización catódica y su respectivo funcionamiento dentro de una cámara de vacío.	8
2.4. Figura	10
2.5. Figura	11
2.6. Diagrama que representa las interacciones que conducen a la división de los niveles de energía electrónica debido a las interacciones incluidas en el hamiltoniano para un ion lantánido en un campo de cristal (ecuación 2.1). Extraído y modificado de [59].	14
2.7. Niveles de energía discretos debido a la vibración de la red. Extraído y modificado de [66].	16
2.8. (a) Cambio de la intensidad de luminiscencia respecto a la temperatura de recocido para mediciones de PL y CL. (b) y (c) Cambio de la intensidad debido a la concentración atómica de Tb para diferentes películas dopadas con Tb. Modificado de [53, 59]	19
2.9. Luminiscencia de AlON:Tb:Yb a diferentes temperaturas de recocido. Adaptado de [68].	20
2.10. (a) Descripción de un sistema de co-deposición, (b) Muestra ternaria con un gradiente de composición natural [25].	21
2.11. (a) Descripción del funcionamiento en un sistema de deposición en cuña. Modificado de [25].(b) Patrón de una muestra cuaternaria mediante dicho sistema.	22
2.12. (a) Máscaras que comúnmente son utilizadas para la deposición de compuestos cuaternarios mediante el sistema de deposición por enmascaramiento y (b) Fotografía de una biblioteca combinatoria de 1024 miembros de materiales luminiscentes en un chip de Si de 1" x 1". La variación de color surge de varios materiales precursores de diferentes espesores depositados en diferentes posiciones. Fuente de [24].	23

3.1.	(a) Equipo de pulverización catódica por RF del Laboratorio de Materiales, Sección Física (PUCP): (1) Controladores de flujo de gas y potencia de los magnetrones, (2) Controlador de presión dentro de cámara de vacío, (3) Válvulas de entrada de gases, (4) Cámara de vacío, (5) Bomba mecánica, (6) Sistema de enfriamiento y (7) Relay de la bomba turbo. (b) Sistema de Co-deposición al interior de cámara de vacío.	25
3.2.	Equipo de Horno Tubular del Laboratorio de Materiales, Sección Física (PUCP): (1) Tubo de cuarzo, (2) Muestra, (3) Controladores de temperatura, (4) Bomba mecánica, (5) Bomba turbo.	26
3.3.	Diferentes fenómenos que ocurren durante las interacciones de haz de electrones en un átomo. Modificado de [51].	27
3.4.	Equipo SEM/EDX (Centro de Caracterización de Materiales - PUCP): (1) Cañón de electrones, (2) Sistema de lentes, (3) Detectores y (4) Cámara para la muestra	28
3.5.	Diagrama de bandas de energía que muestra la absorción de la luz y los procesos involucrados en la emisión de luz.	29
3.6.	(a) Equipo del espectrómetro micro Raman inVia - Renishaw (Centro de Caracterización de Materiales - PUCP). (b) Diagrama del sistema óptico dentro del Sistema Renishaw	30
3.7.	Modelo de difracción de rayos X de Bragg. Modificado de [51]	31
3.8.	Fotografía del equipo de difracción de rayos X (Centro de Caracterización de Materiales - PUCP).	31
4.1.	Se muestra a la película delgada $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$. Los círculos punteados representan la posición donde se encuentra los targets de AlN e Yb. En (a) los números indican en los puntos donde se efectuaron las medidas de EDX y PL. En (b) encontramos las medidas de espesor en tres zonas de la matriz sin dopar. Un mayor análisis del espesor se presenta en sección 4.2 del presente capítulo, también se detallan las propiedades ópticas de la matriz en cada uno de los tres espesores indicados. La línea roja indica hasta que parte de la película se efectuaron las medidas de EDX y PL.	32
4.2.	Concentración atómica de ion Yb^{3+} en la película delgada de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ a AD. Los círculos punteados representan a las fuentes de deposición.	33
4.3.	Variación de la concentración atómica del Al en la película de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ sometida diferentes tratamientos térmicos de recocido.	34
4.4.	Variación de razón O:N en la película de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ para los diferentes tratamientos térmicos de recocido.	35
4.5.	Espectro de transmitancia en la película AlO_xN_y y su respectivo ajuste para calcular las propiedades ópticas respectivas.	36
4.6.	Grafica de $(\alpha E)^2$ versus energía (E) de las muestras con O:N 2.55, 3.05 y 3.77.	37
4.7.	(a) Variación del índice de refracción en las películas delgadas de a-AlN [81], c-AlN [82, 83], a- Al_2O_3 [84] y a,c- Al_2O_3 [85]. (b) Índice de refracción para películas de AlO_xN_y a distintas razones de O:N.	38

4.8. (a) Espectro de emisión de luminiscencia de la película de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$. Este espectro corresponde a la medida del primer punto cuya posición es (1,1) y el rango de medición es de 800 a 1100 nm. (b) Pico característico emisión de luminiscencia de ion Yb^{3+} sustraído el fondo de emisión debido a la matriz cuya intensidad máxima se encuentra alrededor de 980 nm.	39
4.9. Variación en la intensidad de luminiscencia del Yb^{3+} sometidas a diferentes tratamientos térmicos de recocido.	41
4.10. Intensidad de la matriz de AlO_xN_y para diferentes tratamientos térmicos.	42
4.11. Variación de la intensidad de ion Yb^{3+} debido a la razón de O:N y la concentración atómica de la TR para diferentes tratamientos térmicos de recocido.	44
4.12. Variación de la intensidad de luminiscencia para distintas concentraciones atómicas de Yb vs la razón O:N.	45
4.13. Intensidad luminiscencia normalizada de las transiciones ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{5,4,3}$ para diferentes matrices dopadas con Tb, excepto para Y_2O_3 cuya transición es ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ versus la concentración atómica de Yb. La línea roja indica el ajuste de caída exponencial con $\exp(-x/x_0)$. Extraído y modificado de [52].	46
4.14. (a) Datos recopilado de intensidad y at. % Yb de la Figura 4.11 para un valor de razón de O:N y su respectivo ajuste lineal para encontrar la pendiente A. (b) Gráfica de Arrhenius de la pendiente A donde se muestra el cálculo de la energía de activación del Yb^{3+} en una matriz de AlO_xN_y	47
4.15. Energía de activación térmica del Yb^{3+} en la película de AlO_xN_y para diferentes razones O:N.	49
4.16. Distribución de las áreas medidas sobre la muestra de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$, donde se realizaron las medidas de XRD, así como también la posición de las fuentes de deposición AlN e Yb	50
4.17. Difractograma de la película delgada de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ a AD.	50
4.18. Difractograma de la película delgada de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ después del tratamiento térmico a 750 °C.	51
4.19. Variación de la intensidad del sustrato de silicio en el pico (0 0 2) en la película de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ (a) para AD y (b) para 750 °C.	52
4.20. Variación de la intensidad de luminiscencia del Yb. Los círculo punteados indican la posición de las fuentes de deposición	54
4.21. Energía de activación térmica del Yb^{3+} en la película de AlO_xN_y para diferentes razones O:N.	55

Índice de cuadros

2.1. Propiedades básicas de AlN, Al ₂ O ₃ hexagonal y AlO _x N _y cúbico de espinela. [18, 33, 37, 38].	5
2.2. Propiedades de las TRs conocidas como lantánidos [56]	10
3.1. Condiciones de deposición durante el proceso para la fabricación de AlO _x N _y :Yb ³⁺	25
4.1. Se observa los valores de composición atómica, el espesor, la energía del ancho de banda (E _g) y el índice de refracción de la película AlO _x N _y	37
4.2. Valor de pendiente (A) extraído del ajuste lineal de los valores de Intensidad de luminiscencia vs at. % Yb para cada razón O:N. y la energía de activación para cada razón O:N.	48
4.3. Parámetros ópticos obtenidos: el espesor, la energía del ancho de banda (E _g) y el índice de refracción de la película AlO _x N _y	53
A.1. Concentración Atómica de iterbio T = 25°C	57
A.2. Concentración Atómica de iterbio T = 550°C	57
A.3. Concentración Atómica de iterbio T = 650°C	58
A.4. Concentración Atómica de iterbio T = 750°C	58
A.5. Concentración Atómica de Aluminio T = 25°C	58
A.6. Concentración Atómica de Aluminio T = 550°C	58
A.7. Concentración Atómica de Aluminio T = 650°C	59
A.8. Concentración Atómica de Aluminio T = 750°C	59
A.9. Concentración Atómica de Oxígeno T = 25°C	59
A.10. Concentración Atómica de Oxígeno T = 550°C	59
A.11. Concentración Atómica de Oxígeno T = 650°C	60
A.12. Concentración Atómica de Oxígeno T = 750°C	60
A.13. Concentración Atómica de Nitrogeno T = 25°C	60
A.14. Concentración Atómica de Nitrogeno T = 550°C	60
A.15. Concentración Atómica de Nitrogeno T = 650°C	61
A.16. Concentración Atómica de Nitrogeno T = 750°C	61

Capítulo 1

Introducción

Los avances tecnológicos en la búsqueda de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos, fotovoltaicos y luminiscentes, han tenido un crecimiento constante durante las últimas décadas. En la parte de la luminiscencia de tierras raras (TR) el interés tecnológico alcanza aplicaciones en pantallas, materiales láser, detección de radiación y aplicaciones médicas [1–3]. Los iones de TR son elementos que presentan una estructura electrónica muy diferentes a otros elementos y uno de los aspectos importantes de las TR es que presentan luminiscencia debido a las transiciones entre las capas $4f^n$ de los orbitales internos. Esto confiere a la emisión de la TR especiales características, ya que al ocurrir las transiciones electrónicas en la capa $4f$ interna, éstas se hallan apantalladas de la influencia del campo cristalino de la matriz. Debido a esto, los iones de TR presentan picos de emisión bien definidos y con longitudes de onda características del ion y no de la matriz. Por ejemplo, la luz que emite el Terbio (Tb^{3+}) presenta una emisión de color verde ~ 545 nm, Tulio (Tm^{3+}) emite azul ~ 473 nm, Europio (Eu^{3+}) emite rojo ~ 615 nm y Disproseo (Dy^{3+}) amarillo ~ 580 nm. Mientras que el ión de Iterbio (Yb^{3+}) emite luz en rango infrarrojo con una longitud de onda de ~ 980 nm [4, 5].

Actualmente existe un gran interés en la aplicación de materiales dopados con TR para la conversión de energía solar. Los procesos de transferencia de energía entre la matriz anfitriona y la TR, entre dos o más TRs, hacen posible la conversión de energía ascendente y descendente. En el caso de conversión descendente, un fotón de alta energía se absorbe para producir dos fotones de baja energía [3]. Una potencial aplicación de los procesos de conversión energía es aumentar la eficacia espectral de celdas solares basadas en silicio, ya que el silicio es uno de los semiconductores que presenta una absorción muy alta de la luz visible [6]. Sin embargo la energía absorbida en la región UV se pierde por medio de termalización y recombinación superficial.

Para aprovechar las propiedades y aplicaciones luminiscentes de las TR, es necesario que los iones se hallen dentro de una matriz óptima que transfiera excitación a la TR y que posea propiedades ópticas que limiten la reabsorción de la luz. El nitruro de aluminio (AlN) es un semiconductor con propiedades ópticas muy satisfactorias debido a su amplio ancho de banda, que lo convierte en un material transparente a la luz visible. El AlN en fase cristalina hexagonal presenta un ancho de banda óptico de aproximadamente 6.2 eV [7]. En estado amorfo, el ancho de banda del AlN disminuye aproximadamente a 5-5.48 eV [8].

No obstante, los materiales amorfos permiten una mayor solubilidad para el dopaje con iones de TR a varias concentraciones. La alta afinidad del enlace aluminio-oxígeno hace difícil el crecimiento de AlN puro y su oxidación con los tratamientos térmicos a temperaturas mayores a 600 °C ha sido largamente reportado en la literatura [9–12]. El óxido de aluminio (Al_2O_3) es un aislante duro, químicamente estable, resistente a la corrosión y además transparente [13, 14]. El estado cristalino del Al_2O_3 presenta un ancho de banda de 8.8 eV [15]. El oxinitruro de aluminio (AlO_xN_y) ofrece un rango de propiedades intermedias entre el AlN y el Al_2O_3 , dependiendo de la concentración de sus elementos (x,y), que lo hace interesante para mejorar características con potencial aplicación. En las aplicaciones optoelectrónicas, en el extendido uso del AlO_xN_y como recubrimiento contra la corrosión, pasivador y capas en capacitores [16], se incluye recientemente el interés que genera este material como potencial matriz para el dopaje de TRs [17].

Existen muchas técnicas de deposición para la fabricación de películas delgadas tales como por ejemplo: deposición por vapor químico (CVD: chemical vapor deposition), epitaxia de haces moleculares (MBE: molecular beam epitaxy), depósito asistido por haz de iones (ion beam assisted deposition), pulverización catódica reactiva (reactive magnetron Sputtering), o deposición por láser pulsado (PLD). Siendo la técnica de pulverización catódica por radio frecuencia (RF) una de las más relevantes e ingeniosas para la fabricación de películas delgadas, debido a su simplicidad y versatilidad de uso. Además el bajo costo relativo con otras técnicas de deposición, y la gran capacidad de obtener películas delgadas de alta calidad hacen que sea una buena opción en la fabricación de películas delgadas [18–23]. La necesidad de conocer las propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y luminiscentes de las películas delgadas genera la cantidad masiva de fabricación de muestras. Cuando se posee una gran cantidad de muestras a producir, con distintas variaciones en el proceso y la composición, la fabricación de éstas en un solo bloque sería ideal para disminuir el gasto de energía, la saturación del uso de equipos de fabricación, el consumo de materiales de laboratorio y el tiempo producción. El desafío de esta optimización en la elaboración y análisis de muestras ha encontrado una solución en las metodologías combinatorias y la producción de una "biblioteca de materiales". Este nuevo enfoque ofrece: la preparación de muestras de diferentes dimensiones con un número elevado de compuestos posibles, obtenidos todos al mismo tiempo; así como una rápida y eficiente exploración de las propiedades de la muestra por medio de técnicas de caracterización avanzadas. Estos aspectos son ventajosos porque reducen el tiempo invertido en la preparación de una gran cantidad de muestras usando distintos parámetros, abaratando los costos por consumo de energía y materiales [24–28].

El presente trabajo tiene como objetivo realizar un estudio detallado de las propiedades luminiscentes y estructurales de la película delgada de oxinitruro de aluminio dopada con Yb ($\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$). Para lograr este objetivo se preparó y analizó una sola muestra con diversas concentraciones de Al, O, N e Yb en su composición, a la que se denomina como librería de películas delgadas de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$. El novedoso aporte de las metodologías combinatorias es aprovechado en la presente tesis para realizar un estudio sistemático de los efectos que tienen en la intensidad de emisión del Yb los diferentes parámetros como: la concentración de Yb, el contenido de oxígeno en la matriz (razón O:N) y la temperatura de tratamiento térmico. El presente trabajo está dividido por capítulos, el primer capítulo

corresponde a la introducción, el capítulo dos describe el marco teórico, donde se hablará del material estudio que es oxinitruro de aluminio mencionando algunas propiedades relevantes para el trabajo, después se hace mención a las TRs, centrandó especial atención en el iterbio por ser el elemento del que nos ocupamos en este estudio. También se desarrollarán los conceptos de transiciones electrónicas radiativas y no radiativas, y la activación de las TRs, con el fin de entender el fenómeno de la luminiscencia. Seguidamente, se encontrará una descripción a detalle de las técnicas y métodos del enfoque combinatorio para el desarrollo de nuevos materiales. El capítulo tres corresponde a los detalles experimentales tales como: la preparación de la muestras, los tratamientos térmicos que se realizaron así como también una descripción de las técnicas analíticas que se usaron (espectroscopia de rayos-X, fotoluminiscencia y la difracción de rayos-X). En el capítulo cuatro se presentan los gráficos y tablas con las medidas obtenidas de los experimentos de caracterización y se discuten los resultados. Y finalmente en el último capítulo, se muestra el resumen y las conclusiones del trabajo.



Capítulo 2

Marco Teórico

En este capítulo se mencionara algunas de las propiedades más relevantes de los semiconductores de AlN, Al₂O₃ y AlO_xN_y. Así mismo se mencionara las técnicas más fiables para el crecimiento de películas delgadas de AlN y también se mencionarán los diferentes modos de crecimiento de películas delgadas.

Se realizará la descripción de las TR que existen, entre ellas se enfocará en el Yb y en sus propiedades. También será revisada la teoría de la luminiscencia de las TRs como un centro localizado y los posibles mecanismos de activación del ion de TR en la matriz.

Y por último, se discutirá las ventajas que ofrece el enfoque combinatorio para la producción y el análisis de las propiedades ópticas, estructurales y luminiscentes de películas delgadas. Se describirán las diferentes técnicas de deposición disponibles en la metodología combinatoria.

2.1. Propiedades de AlN, Al₂O₃ y AlO_xN_y

2.1.1. Nitruro de aluminio

El AlN es un compuesto de la familia III-V, la cual presenta una estructura de tipo wurtzita hexagonal cuya energía asociada al ancho de banda del AlN es aproximadamente ~ 6.2 eV [29–33], también presenta una estructura tipo cúbica cuyo ancho de banda es 4.16 eV [34]. Por tanto debido a su amplio ancho de banda es un semiconductor transparente a la luz visible, para lo cual se convierte en un material promisorio para aplicaciones en dispositivos que puedan emitir luz [4,35]. El AlN es un material con una amplia gama de aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos debido a sus propiedades físicas y químicas [19]. En el Cuadro 2.1, se presentan algunas de las propiedades resaltantes del AlN.

Además el AlN es un material deseable por su estabilidad química, alta conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica que es similar al silicio, resistencia mecánica combinada con forma no cristalina, una compatibilidad razonable con el silicio y otros semiconductores III-V, que lo hace adaptable a una gran variedad de entornos y permite una gran libertad y variedad en la fabricación de dispositivos [36].

Para poder describir la estructura wurtzita se necesitan un total de 3 parámetros (a , c y la coordenada interna u para uno de los átomos) presentes en la Figura 2.1, en el caso de una estructura wurtzita ideal se espera una relación de $c/a = 1,633$ y una coordenada

Cuadro 2.1: Propiedades básicas de AlN, Al₂O₃ hexagonal y AlO_xN_y cúbico de espinela. [18,33,37,38].

	AlN	Al ₂ O ₃	AlO _x N _y
Densidad $kg.m^{-3}$	3.26×10^3	3.75×10^3	3.71×10^3
Coef. de expansión térmica k^{-1}	$4-5 \times 10^{-6}$	$4.5-5.5 \times 10^{-6}$	8.1×10^{-6}
Conductividad térmica $Wcm^{-1}k^{-1}$	2.5 a (300 K)	28	33
Índice de refracción	1.99-2.25	1.61-1.71	1.79
Módulo de young's GPa	374, 308	380-405	307-320
Radio de poisson	0.18-0.21	0.22-0.25	0.24
Dureza GPa	10-14 a (300 K)	14.7-19.6	13.8
Resistividad eléctrica Ωm	$10^9 - 10^{11}$ [20]	10^{11} y 10^{15} [16,39]	$10^{-6} - 10^{-4}$ [16]
Constante dieléctrica (1 MHz)	8.9	9.9	8.56
Punto de fusión K	3273	2313	2438
Numero de átomos	9.58×10^{22}	-	-
Energía de ancho de banda eV	6.2	8.8	6.2

interna cuyo valor es: $u = 0,375$. La desviación de estos valores en el caso de AlN indica que la coordinación de cada átomo es un tetraedro distorsionado con tres enlaces iguales que forman capas de aluminio-nitrógeno paralelos a los planos a, b y un cuarto enlace ligeramente más largo en la dirección c . La relación c/a para la matriz de AlN está entre los valores de 1.600 a 1.602 y el parámetro interno u es de 0.3821 [29,33].

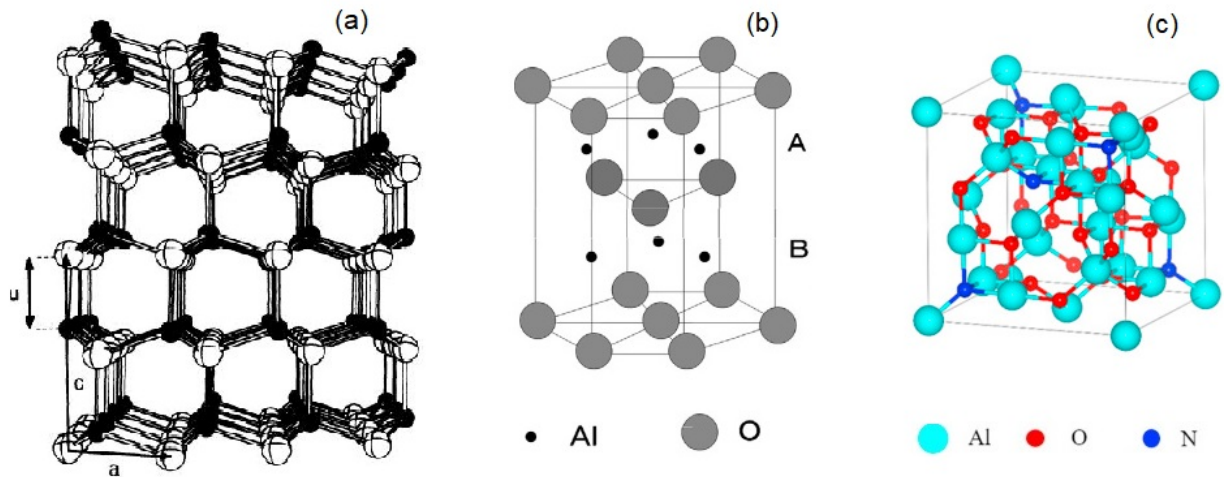


Figura 2.1: (a) Estructura del AlN hexagonal tipo wurtzita, en donde las bolas negras representan átomos de aluminio y las blancas a los átomos de nitrógeno [29], (b) estructura hexagonal de Al₂O₃ y (c) estructura cubica de espinela de AlON [40].

2.1.2. Oxido de aluminio

El óxido de aluminio (Al_2O_3) es un material versátil y tecnológicamente importante debido a su amplia ventana de transparencia desde ultravioleta hasta el infrarrojo medio, también presenta buena estabilidad térmica y química, propiedades eléctricas y mecánicas superiores a los de AlN y AlO_xN_y [41]. El Al_2O_3 posee amplio ancho de banda de (8.8 eV) y un índice de refracción de 1.7-1.8 en el rango visible [15, 42, 43].

La estructura cristalina de un Al_2O_3 se llama estructura de corindón (hexagonal), consiste idealmente en planos compactos (planos A y B) de aniones de oxígeno grandes (radio 0.14 nm) apilados en la secuencia como se muestra en la Figura 2.1 (b) [44]. Las propiedades más relevantes del Al_2O_3 se muestran en el cuadro 2.1

2.1.3. Oxinitruro de aluminio

El AlO_xN_y es una solución estable de fase única de Al_2O_3 y AlN . La cerámica de AlO_xN_y se caracteriza por sus excelentes propiedades ópticas, mecánicas y dieléctricas. También, posee una buena estabilidad química, sino que también tiene una gran transparencia y su rango de longitud de onda de transmisión se extiende desde el ultravioleta hasta el medio infrarrojo. Debido a sus propiedades prometedoras, se puede aplicar ampliamente en instrumentos ópticos y médicos de iluminación, detección de infrarrojos y otros dominios [13, 14, 45]. Las propiedades de AlO_xN_y se encuentran en el Cuadro 2.1. Además el AlO_xN_y presenta una estructura cristalina cúbica de espínela.

2.1.4. Nitruro de aluminio cristalino y amorfo

Aunque AlN fue descubierto y sintetizado a fines del siglo XIX, su importancia tecnológica solo se reconoció a partir de los años 1980. AlN generalmente tiene una estructura cristalina de tipo wurtzita (ver Figura 2.1), también se le puede encontrar en una estructura tipo cúbica, así como también existe en un estado amorfo. El AlN en estado cristalino presenta una buena estabilidad térmica y química y esto hace sea muy útil para múltiples aplicaciones. Otra de las propiedades importantes de este material es que puede albergar a otros materiales, por el ancho de banda que posee ($\sim 6,2\text{eV}$.) la cual hace que AlN cristalino sea favorable para ser dopado con materiales que puedan emitir luz, estos elementos que emiten luz son conocidos como fósforos y dentro de ellos podemos encontrar a las TR. Sin embargo, debido al orden inherente a la fase cristalina solo puede albergar una cantidad muy baja de concentración de dopaje ($< 1\text{at.}\%$) [46]. La técnica de implantación de iones se ha usado ampliamente en semiconductores cristalinos de nitruro de dopaje en situ con una variedad de iones de TRs [46, 47].

Por otro lado, el dopaje con TRs en una matriz amorfa no varía las propiedades del material en estado amorfo y hace posible alcanzar mayores concentraciones de dopaje. En el caso del AlN , el estado amorfo altera el valor del ancho de banda que se reduce a 5.84 eV comparado con su valor en el estado cristalino [48]. El amplio ancho de banda es crucial para determinar que semiconductor de nitruro es adecuado para una investigación en particular.

2.1.5. Películas delgadas de AlN

Para el crecimiento de películas delgadas de AlN existen diversas técnicas de deposición; crecimiento por vapor químico (CVD: chemical vapor deposition), epitaxia de haces moleculares (MBE: molecular beam epitaxy), depósito asistido por haz de iones (ion beam assisted deposition), pulverización catódica reactiva por magnetrón (reactive magnetron Sputtering), o deposición por láser pulsado (PLD) [18–21]. Siendo la técnica de pulverización catódica por magnetrón de radio frecuencia (RF) una de las más relevantes e ingeniosas para la fabricación de películas delgadas, debido a su simplicidad, versatilidad de uso, además del bajo costo relativo con otras técnicas de deposición, y la gran capacidad de obtener películas delgadas de alta calidad hacen que sea una buena opción en fabricación de películas delgadas [22, 23].

La película delgada comienza a crecer cuando los átomos llegan y se condensan en la superficie del sustrato. Se logra una película delgada homogénea cuando los racimos crecen y luego se fusionan. Hay tres modos de procesos para el crecimiento de la película delgada son: Frank van der Merwe (FM), Stranski Krastanov (SK) y tipo Volmer-Weber (VW) (ver Figura 2.2). La estructura de la película en crecimiento depende de la energía de nucleación inicial y su evolución como microestructura. El modo de crecimiento capa por capa, o Frank-van der Merwe, surge porque los átomos del material de depósito se atraen más fuertemente al sustrato que a sí mismos. En el caso opuesto, donde los átomos de depósito están más fuertemente ligados entre sí que lo que son para el sustrato, resulta la isla o el modo Volmer-Weber. Un caso intermedio, el modo de crecimiento capa-más-isla o Stranski-Krastanov (SK) es mucho más común de lo que uno podría pensar. En este caso, las capas se forman primero, pero luego, predomina el crecimiento a manera de islas [49].

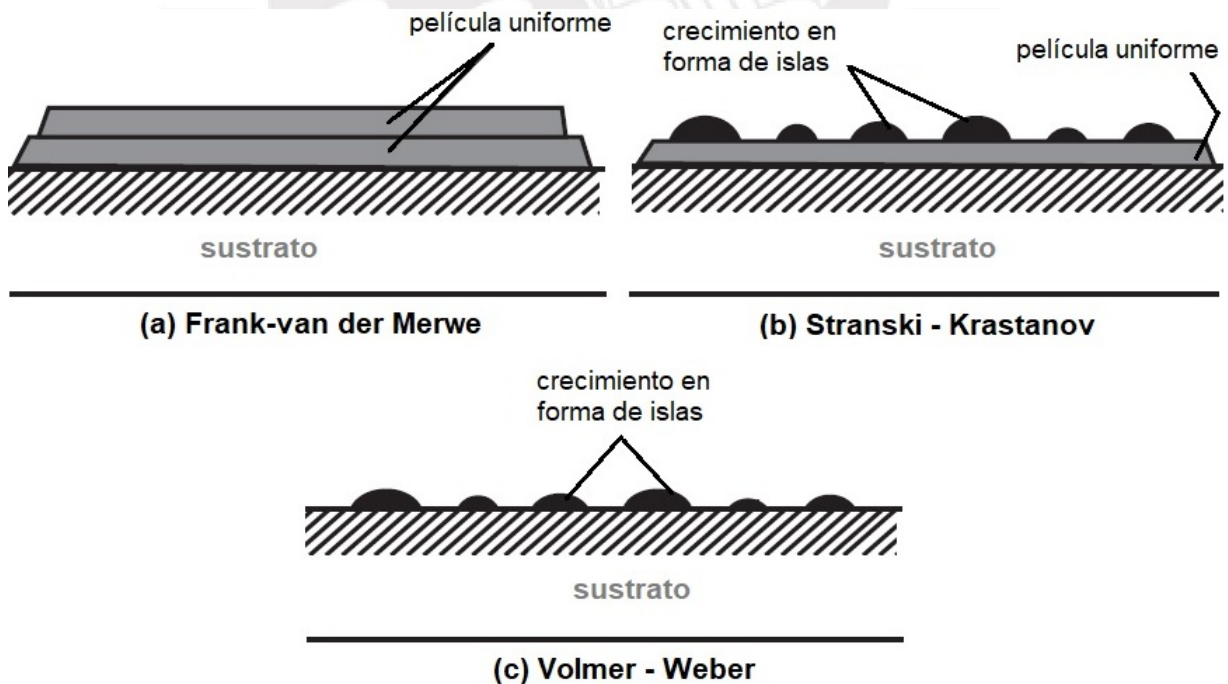


Figura 2.2: Los diferentes tipos de crecimiento en una película delgada. Modificado de [50]

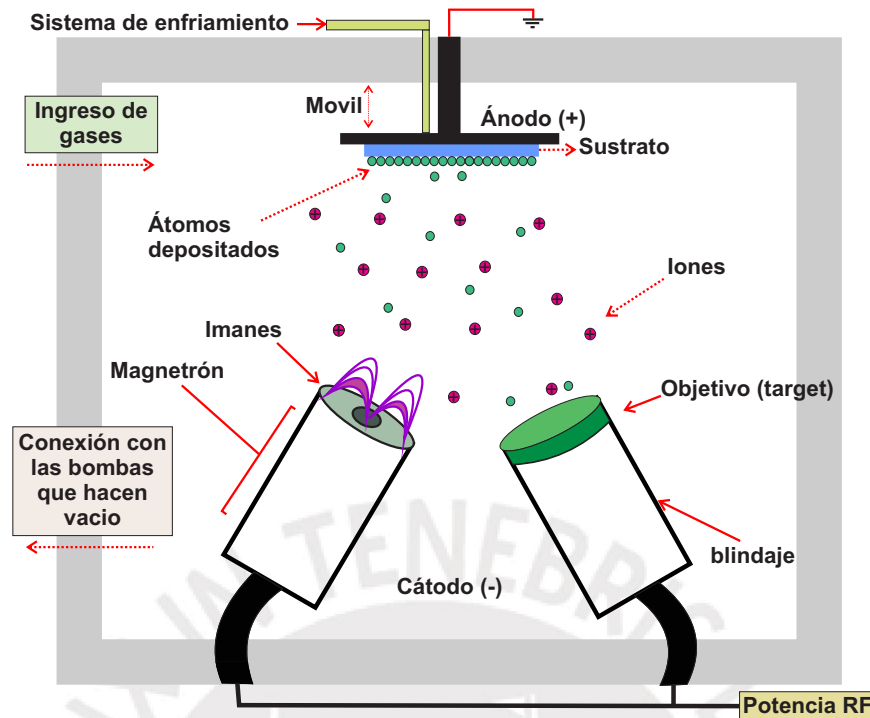


Figura 2.3: Descripción del sistema de pulverización catódica y su respectivo funcionamiento dentro de una cámara de vacío.

Pulverización catódica radio-frecuencia

La técnica de pulverización catódica por RF es un proceso físico de deposición de vapor (PVD) para la fabricación de películas delgadas. Utiliza la excitación RF para hacer que las moléculas de gas parcialmente ionizadas que colisionen con un objetivo, eliminando el material objetivo por el impacto mecánico del gas de bombardeo. La ionización de la molécula de gas se produce entre el cátodo (objetivo de pulverización catódica) y el ánodo (sustrato).

En el proceso de pulverización catódica, el objetivo ya sea un metal o aislante podría estar hecho de material sólido o polvos prensados. El gas usado a menudo es Argón (Ar) porque es un gas no reactivo (inerte). La presión del gas se ajusta de modo que el campo RF sobre el objetivo crea un plasma de iones Ar. Cuando el gas de Ar es ionizado a través de la aplicación de un alto voltaje, las partículas del plasma son ionizadas positivamente y aceleradas al objetivo. El objetivo es sometido a un potencial negativo (cátodo) en relación a los iones cargados positivamente que provienen de plasma. Cuando los iones golpean el objetivo inmediatamente se forman una serie de colisiones en la superficie del objetivo produciendo una eyección continua de átomos hacia sus alrededores con la dirección focalizada hacia el sustrato.

En la parte inferior de los objetivos se ubican los magnetrones los cuales presentan un sistema de imanes que se utiliza para confinar el campo de RF y los iones para que el objetivo se use de manera eficiente, siendo así que magnetrones crean un campo magnético que tiene por finalidad mantener el plasma cerca del objetivo para poder aumentar la tasa de deposición y previene que los objetivos que se comportan como aislantes no se carguen eléctricamente. Para la pulverización catódica de diodo de corriente directa (DC),

el plasma se crea aplicando el alto potencial de DC entre el ánodo y el cátodo para ionizar el gas de bombardeo, tiene una influencia porque mientras que se van depositando cargas positivas sobre el objetivo inmediatamente disminuye la tasa de deposición es por eso que utilizan materiales conductores para estos sistemas [51]. Sin embargo en los sistemas RF no permite que se deposite cargas positivas sobre el objetivo, siendo así la técnica más eficiente para la fabricación de películas porque permite depositar todo tipo de materiales, simples o compuestos, conductores o dieléctricos.

El AlN no es un material fácil de producir porque su crecimiento en películas delgadas de AlN con buena calidad (libre de contaminantes) requiere una fuente de alta pureza y un ambiente libre de oxígeno debido a la reactividad del aluminio [20]. Si durante el proceso de formación de la película o en el tratamiento térmico esta presente el oxígeno, es posible la aparición de fases de AlO_xN_y y de Al_2O_3 tanto superficialmente como al interior de la matriz, además son materiales que presentan una buena estabilidad térmica y química. La película de AlO_xN_y puede ser usado como revestimiento protector y película dieléctrica en circuitos electrónicos. Otro hecho importante es que el AlO_xN_y puede cristalizar en una estructura de espinela cúbica que se sabe que es un material cerámico con alta resistividad eléctrica y dureza. Puede ser cuatro veces más duro que el vidrio de SiO_2 y transparente desde las longitudes de onda UV a NIR [16, 19]. Si el óxido de aluminio formado es cristalino o amorfo está principalmente determinado por la temperatura de oxidación. En general, a bajas temperaturas, el óxido es amorfo y con el aumento de la temperatura cambia a una estructura cada vez más cristalina debido a que los átomos de matriz se están re-ordenando. Además, la estructura de óxido, ya sea amorfa o policristalina, está determinada por la calidad y composición original de AlO_xN_y . Por ejemplo, si la película delgada de AlO_xN_y es cristalina, entonces lo más probable es que la capa de óxido formada también sea cristalina.

Para el presente trabajo se requiere que la película delgada de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ sea amorfa y que este material también emita luz en el rango infrarrojo, para lo cual se le ha está dopando con Yb^{3+} .

2.2. Tierras raras

Las TR pertenecientes a la serie de lantánidos es el grupo de elementos químicos que siguen el grupo III-B de la tabla periódica, cuya distinción atómica es que ocupan el sub-nivel electrónico 4f. Los elementos de TRs poseen propiedades ópticas y electrónicas únicas debido a su estructura electrónica [52]. Las capas 4f de los elementos lantánidos no están llenos y presentan diferentes disposiciones de electrones en los niveles 4f que generan diferentes niveles de energía. Por tanto estas transiciones electrónicas generan numerosos espectros de absorción y emisión de luz. Por ejemplo en los semiconductores dopados con TR exhiben líneas de luminiscencia intrafinas nítidas que en materiales de banda ancha como GaN y SiC, o en nanocristales de Si, persisten a temperatura ambiente [46]. En el Cuadro 2.2 se muestran a los elementos de TR con algunas de sus características más relevantes.

Del Cuadro 2.2 se muestra que la configuración electrónica está dada de la siguiente manera $[\text{Xe}]4f^n6s^2$ y $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$, donde $[\text{Xe}]$ es la configuración electrónica del elemento químico Xenón cuyo número atómico es 54, además $n = 1, 2, \dots, 13, 14$. Está

Cuadro 2.2: Propiedades de las TRs conocidas como lantánidos [56]

Nombre	Símbolo	Numero Atómico (Z)	Configuración Electrónica	Peso Atómico
Lantano	La	57	$[Xe]5d^16s^2$	138.91
Cerio	Ce	58	$[Xe]5f^14d^16s^2$	140.12
Praseodimio	Pr	59	$[Xe]4f^36s^2$	140.91
Neodimio	Nd	60	$[Xe]4f^46s^2$	144.24
Samario	Sm	62	$[Xe]4f^66s^2$	150.66
Europio	Eu	63	$[Xe]4f^76s^2$	151.96
Gadolinio	Gd	64	$[Xe]4f^75d^16s^2$	157.25
Terbio	Tb	65	$[Xe]4f^96s^2$	158.93
Disprobio	Dy	66	$[Xe]4f^{10}6s^2$	162.50
Holmio	Ho	67	$[Xe]4f^{11}6s^2$	164.93
Erbio	Er	68	$[Xe]4f^{12}6s^2$	167.26
Tulio	Tm	69	$[Xe]4f^{13}6s^2$	168.93
Iterbio	Yb	70	$[Xe]4f^{14}6s^2$	173.04
Lutecio	Lu	71	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$	174.97
Escandio	Sc	21	$[Ar]3d^14s^2$	44.96
Itrio	Y	39	$[Kr]4d^15s^2$	88.91

bien establecido que las transiciones electrónicas radiativas relacionadas con TR son en gran parte independientes del material donde se alojan [53–55]. Sin embargo, las TR que presentan transiciones de 4f a 5d dependen en gran medida del entorno metálico que le rodea, debido a que los orbitales 5d son más externos e interactúan directamente con los orbitales del material donde se alojan. Estas transiciones presentan energías altas (ver Figura 2.4) y solo se observan comúnmente las de Ce^{III} , Pr^{III} y Tb^{III} [57].

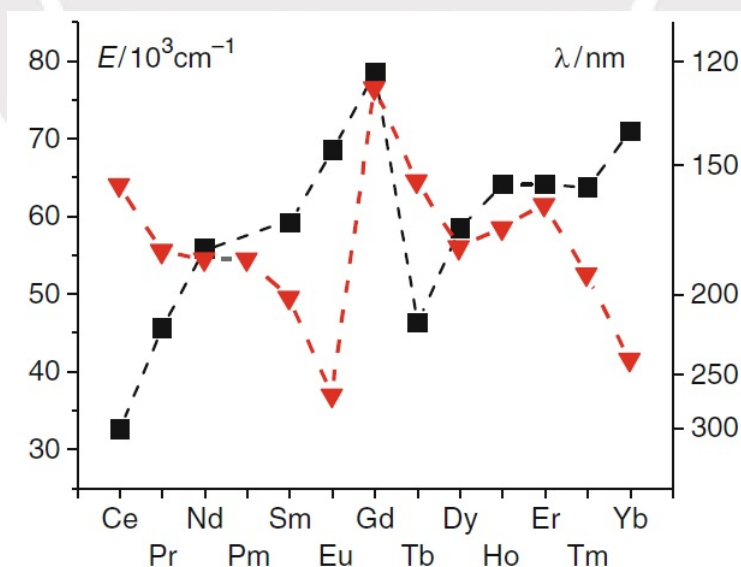


Figura 2.4: Energía de las transiciones 4f-5d en $Ln : CaF_2$ (cuadrado) y de las transiciones 2p (O) - 4f LMCT (triángulo). Adaptado de [57]

Las aplicaciones de alta tecnología y energía de TR han crecido dramáticamente en diversidad e importancia desde la década de 1960. Además, debido a que muchas de estas aplicaciones son altamente específicas y los sustitutos de las TR son inferiores o desconocidos. Las TR han adquirido un nivel de significación tecnológica que es mucho mayor de lo que se esperaba de acuerdo a sus potenciales propiedades luminiscentes eran incomprendidas [58]. Los niveles de energía que presentan las TRs son característicos para cada una de ellas.

Iterbio

El iterbio (Yterbium) cuyo símbolo químico es Yb, fue descubierto por primera vez por Jean de Marignac en 1878. La masa atómica es de 173.04, la conductividad eléctrica a temperatura ambiente es de $29 \mu\Omega \text{ cm}$, mientras que su conductividad térmica es de $34.9 \text{ W}/(\text{m K})$ [58].

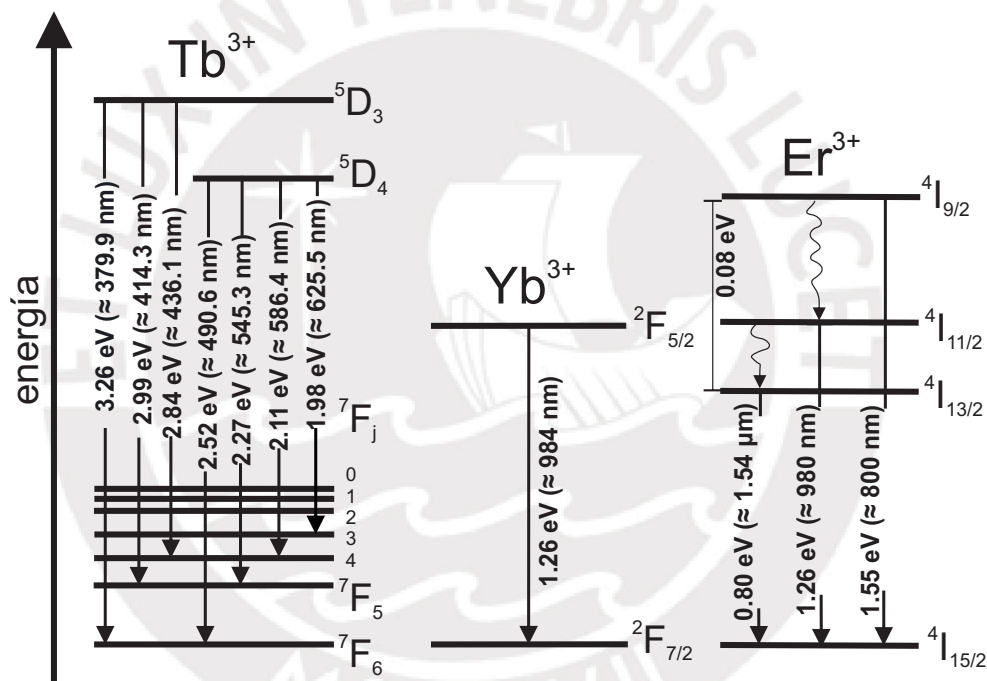


Figura 2.5: Diagrama de los niveles de energía de los iones de TR (Tb^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+}) para su comparación. Extraído y modificado de [59].

El Yb^{3+} solo posee un estado excitado (ver Figura 2.5) y es el único pico de emisión de luminiscencia que proviene de la transición electrónica de los niveles $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ en la longitud de onda 980 nm perteneciente al infrarrojo (IR) de espectro electromagnético [5]. Por tanto ofrece la posibilidad de luminiscencia de longitud de onda larga.

Algunas aplicaciones prometedoras de fósforos IR (Er^{3+} , Nd^{3+} e Yb^{3+}). Por ejemplo, se incluyen sensores, la detección de gas por absorción, equipos de visión nocturna, cámaras y gafas IR, chip-a-chip y comunicación óptica placa a placa, circuitos optoelectrónicos integrados y controles remotos de mano para el consumidor electrónica [60].

2.3. Luminiscencia de las tierras raras

La investigación de la luminiscencia de las TRs tiene un gran apogeo en la actualidad. El primero en informar fotoluminiscencia de erbio dopado con nitruro de silicio (SiN) fue Zanata y Nunes en 1998 [35] y seguido después por Steckl para demostrar la emisión visible en nitruro de galio (GaN) dopado con erbio [61]. Desde entonces, los semiconductores de banda ancha dopada de TRs como AlN se han utilizado para la emisión de luz visible a temperatura ambiente. La intensidad de luminiscencia de los iones de TR mejora cuando se comporta como un huésped de los semiconductores de amplio ancho de banda, en tanto los semiconductores III-V están surgiendo en tiempo como posibles candidatos para los diodos emisores de luz.

La implantación de iones a bajas concentraciones atómicas o dopaje in situ a bajos porcentajes de iones de TRs se utilizó para incorporar iones de TR en huéspedes cristalinos y se creía que la calidad de la red cristalina del huésped era esencial para la luminiscencia de TR. Se observó que la luminiscencia a temperatura ambiente de una película de nitruro de silicio (SiN) dopado con erbio es factible. La película de SiN era amorfa y daba una emisión de luz visible para una alta concentraciones de dopaje aproximadamente 10 at. %. A partir de entonces se descubrió la luminiscencia tanto en matrices amorfas como cristalinas en semiconductores de banda ancha dopados con TRs para lograr dispositivos electrónicos que puedan emitir luz visible [35, 62].

Para entender el origen de las transiciones electrónicas observadas, aproximaremos primero al ion de TR como si fuera un ion libre. Es decir, consideraremos el hamiltoniano del ion libre como el hamiltoniano del ion de TR que describe los niveles de energía de los electrones en el orbital incompleto 4f. Para representar los niveles de energía de las transiciones espectrales de un ion de TR se utiliza la descripción cuántica de los estados electrónicos en un átomo aplicado al caso de un ion incrustado en un cristal sometido al efecto del campo cristalino. El operador hamiltoniano utilizado en los cálculos cuánticos del diagrama de niveles de energía de un ion TR viene dado por la ecuación:

$$H = H_o + H_c + H_{so} \quad (2.1)$$

Donde H_o esta dado de la siguiente forma:

$$H_o = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad (2.2)$$

Aquí \hbar es la constante de Planck, m masa del electrón, Z es el número atómico y e es la carga de electrón. El primer término de la ecuación anterior describe la energía cinética de los electrones, mientras el segundo término describe la interacción atractiva entre el núcleo y los electrones. El desarrollo de este hamiltoniano es posible usando el método de Hartree-Fock para N electrones. Las soluciones del hamiltoniano son caracterizadas por los números cuánticos $n=4$ y $l=3$ que corresponden a los electrones de la capa 4f. Sin embargo este hamiltoniano no puede describir la estructura de los iones de TRs ya que los niveles son degenerados.

Mientras que el segundo término de la ecuación 2.1 describe la interacción repulsiva entre los electrones que se expresa de la siguiente manera:

$$H_{ee} = \sum_{i \neq j}^N \frac{Ze^2}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

Sin embargo, el término H_o describe la interacción de coulomb entre el electrón, el núcleo y los electrones que se encuentran en los orbitales más cercanos.

El término H_c de la ecuación 2.1 representa el hamiltoniano de interacción electrostática entre los electrones. La interacción electrostática se expande en polinomios de Legendre y se aplica el teorema de adición esférico-armónico, escribiendo así en forma de operador de tensor [63]:

$$H_c = - \sum_i \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{(r_j - r_i)} \quad (2.4)$$

La ecuación 2.4 puede expresarse de la siguiente manera [64]:

$$H_c = -e^2 \sum_i \sum_{i>j} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (u_i^{(k)} u_j^{(k)}) \langle f \| C^{(k)} \| f \rangle = e^2 \sum_{k=0,2,4,6} f_k F^k \quad (2.5)$$

Dónde: f_k son los operadores y F^k son las integrales de Slater expresados de la siguiente manera:

$$F^k \equiv e^2 \int_0^\infty \int \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} R^2(r_i) R^2(r_j) dr_i dr_j \quad (2.6)$$

Al desarrollar esta perturbación, la descripción de los estados cuánticos del átomo se lleva a través del vector momento angular total L , y el momento del espín total S , de tal manera que los distintos estados tienen la notación $^{(2S+1)}L$, donde L toma valores como $S=0$, $P=1$, $D=2$, $F=3$ Por lo tanto, esta perturbación al ser resuelta permite romper la degeneración de los niveles $4f$ en los niveles $4s$, $4p$, $4d$ y $4f$.

Y por último el hamiltoniano de interacción espín-órbita H_{so} que describe la interacción que experimenta el electrón con el campo magnético que viene dado por:

$$H_{so} = \sum_i \xi_i S_i \cdot l_i \quad (2.7)$$

Donde ξ es una constante que depende la posición del electrón, S es el espín del electrón y l es el momento angular del electrón. Al incluir la interacción giro-órbita, los niveles de energía libre de iones ya no pueden ser categorizados por los números cuánticos s y l . De hecho, esta interacción divide cada término espectral en diferentes niveles. Estos niveles se llaman - multipletes (o manifolds) ya que H_{so} conmuta con $J = L + S$ y no con S y L por separado. Vea la Figura 2.6 en la que el etiquetado de los estados cambia de ^{2S+1}L a $^{2S+1}L_J$ después de la interacción espín-órbita.

2.3.1. Luminiscencia de un centro localizado

La luminiscencia extrínseca (luminiscencia causada por impurezas incorporadas intencionalmente) en cristales iónicos y semiconductores se clasifica en dos tipos: no localizado (deslocalizado) y localizado. En el tipo deslocalizado, los electrones y orificios de la red

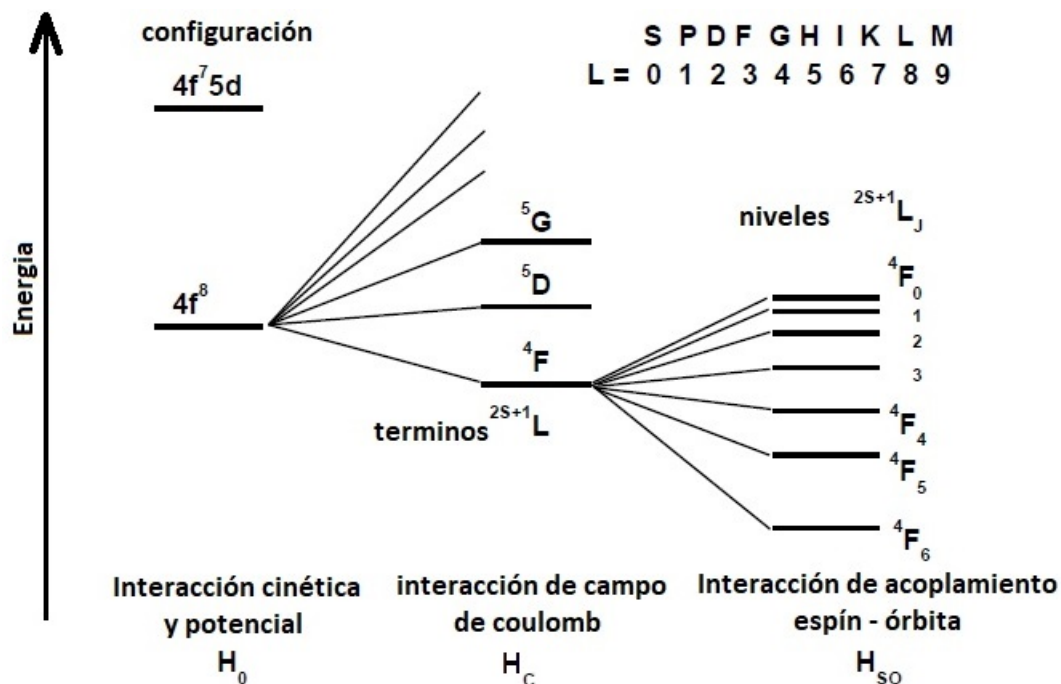


Figura 2.6: Diagrama que representa las interacciones que conducen a la división de los niveles de energía electrónica debido a las interacciones incluidas en el hamiltoniano para un ion lantánido en un campo de cristal (ecuación 2.1). Extraído y modificado de [59].

huésped, es decir, electrones libres en la banda de conducción y agujeros libres en la banda de valencia, participan en el proceso de luminiscencia, mientras que en el caso del tipo localizado los procesos de excitación y emisión de luminiscencia están confinados en un centro de luminiscencia localizado [65].

Una de las consideraciones que se debe tomar en cuenta es la absorción o emisión óptica dentro de un solo ion o un grupo de iones en un sólido, es apropiado tratar una transición óptica con un modelo localizado en lugar del modelo de banda. Dado que el modelo de coordenadas configuracionales se usa a menudo para explicar el efecto de las vibraciones reticulares (vibraciones de los átomos en una red cristalina alrededor de sus posiciones de equilibrio) sobre las propiedades ópticas de un centro localizado. Sin embargo los fósforos (materiales luminiscentes) tienen centros luminiscentes localizados y contienen una variedad mucho mayor de iones que los centros deslocalizados. Los principales centros localizados se pueden clasificar por sus transiciones electrónicas. A continuación mostraremos algunos que sean más relevantes para el presente trabajo [66]:

- $4f^n \rightleftharpoons 4f^n$, $5f^n \rightleftharpoons 5f^n$; iones de TRs y actinidos.
- $4f^n \rightleftharpoons 4f^{n-1}5d$. Los ejemplos son $Ce^{3+}, Pr^{3+}, Sm^{2+}, Eu^{2+}, Tm^{2+}$ y Yb^{2+} . Solo se observan transiciones de absorción para Tb^{3+} .
- Una transición de transferencia de carga o una transición entre un electrón anión p y un orbital de catión vacío. Los ejemplos son transiciones intramoleculares. Más específicamente, los ejemplos típicos son una transición del orbital $2p$ de O^{2-} al orbital $3d$ de V^{5+} en VO_4^{3-} y transiciones de $O^{2-}(2p)$ o $S^{2-}(3p)$ a $Yb^{3+}(4f)$. Las

transiciones de los orbitales anión p a Eu^{3+} o iones de metal de transición se observan solo como procesos de absorción.

Nota: la flecha a la derecha indica absorción óptica y a la izquierda indica emisión.

Modelo de coordenadas configuracionales

El modelo de coordenadas configuracionales se usa a menudo para explicar las propiedades ópticas, particularmente el efecto de las vibraciones reticulares, de un centro localizado. En este modelo, un ion luminiscente y los iones en sus sitios vecinos más cercanos se seleccionan por simplicidad. En la mayoría de los casos, uno puede considerar estos iones como una molécula aislada al descuidar los efectos de otros iones distantes. A continuación se hará una descripción cuántica del modelo de coordenadas configuracionales. Supongamos que el estado de energía de un centro localizado involucrado en los procesos de luminiscencia se describe mediante una función de onda ψ . Es una función de ambas coordenadas electrónicas \mathbf{r} y de las coordenadas nucleares \mathbf{R} , pero puede separarse en la parte electrónica y la parte nuclear mediante la aproximación adiabática:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})\chi_{nk}(\mathbf{R}) \quad (2.8)$$

Donde n y k son los números cuánticos que indican los estados de energía del electrón y el núcleo, respectivamente. Para la función de onda nuclear $\chi_{nk}(\mathbf{R})$, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se puede escribir de la siguiente manera:

$$\left\{ - \sum_{\alpha} \left(\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \right) \Delta \mathbf{R}_{\alpha} + U_k(\mathbf{R}) \right\} \chi_{nk}(\mathbf{R}) = E_{nk} \chi_{nk}(\mathbf{R}) \quad (2.9)$$

Donde: α es el número nuclear, M_{α} es la masa del α^{th} núcleo, $\Delta \mathbf{R}_{\alpha}$ el laplaciano de \mathbf{R}_{α} y E_{nk} la energía total del centro localizado. El término de energía $U_k(\mathbf{R})$ se compone de dos partes: la energía de los electrones y la energía de la interacción electrostática entre los núcleos alrededor del centro localizado.

Los valores que uno puede encontrar a partir de la ecuación 2.9 es $U_k(\mathbf{R})$ que es la energía potencial de la función de onda nuclear χ_{nk} .

Considere un oscilador armónico en un potencial donde la desviación de la posición de equilibrio de los iones se toma como la coordenada configuracional denotada como Q . La energía total del estado fundamental U_g , y la del estado excitado U_e , que vienen dados por las siguientes relaciones:

$$U_g = K_g \frac{Q^2}{2} \quad (2.10)$$

$$U_e = K_e \frac{(Q - Q_0)^2}{2} + U_0 \quad (2.11)$$

Donde K_g y K_e son las constantes de fuerza del enlace químico, Q_0 es la distancia interatómica en el equilibrio del estado fundamental, y U_0 es la energía total en $Q = Q_0$.

Este oscilador proporciona niveles de energía discretos dentro de las curvas de coordenadas configuracionales, como se ilustra en la Figura 2.7.

De la Figura 2.7 se puede observar que cada uno con la energía de $\hbar\omega$ y las funciones de onda ψ_0^e y ψ_m^g de osciladores armónicos que representan los dos estados. La notación

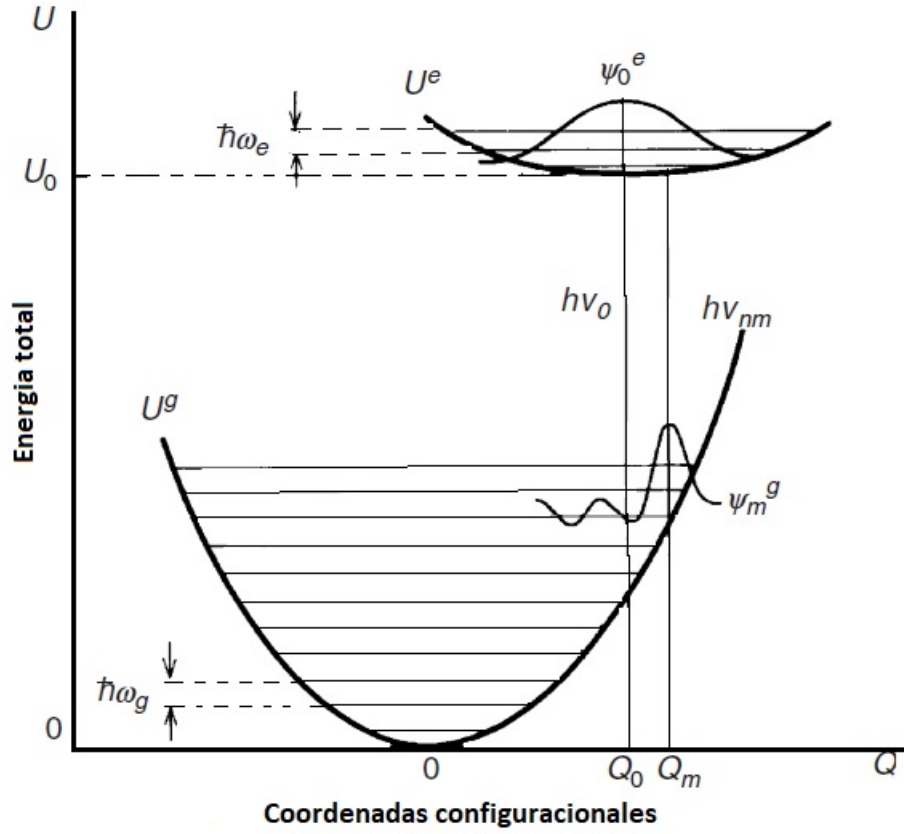


Figura 2.7: Niveles de energía discretos debido a la vibración de la red. Extraído y modificado de [66].

ν_0 significa la frecuencia en el pico de emisión. Una transición luminiscente puede ocurrir a ν_{nm} .

Estos niveles de energía discretos tienen la forma de:

$$E_m = (m + 1/2)\hbar\omega \quad (2.12)$$

Donde ω es la frecuencia angular del oscilador armónico.

La probabilidad de transición del dipolo eléctrico, W_{nm} entre los dos estados vibratorios n y m viene dada por:

$$W_{nm} = \left| \iint \psi_e \chi_{en}^* e r \psi_g \chi_{gm} dr dQ \right|^2 = \left| \int \chi_{en}^* \chi_{gm} M_{eg}(Q) dQ \right|^2 \quad (2.13)$$

$$W_{nm} = |M_{eg}(Q)|^2 \cdot \left| \int \chi_{en}^* \chi_{gm} dQ \right|^2 \quad (2.14)$$

El término M_{eg} puede colocarse fuera de la integral porque depende débilmente de Q cuando se permite la transición, y tiene la forma de:

$$M_{eg}(Q) \equiv \int \psi_e^*(r, Q) e r \psi_g(r, Q) dr \quad (2.15)$$

La función de onda de un oscilador armónico tiene la forma ilustrada en la figura 2.7. Para $m = 0$ y/o $n = 0$, tiene una forma gaussiana; sin embargo para $m = 0$ y/o $n = 0 \neq 0$, tiene amplitud máxima en ambos extremos y oscila m veces con una amplitud menor entre los máximos. Como consecuencia, la integral $|\int \chi_{en}^* \chi_{gm} dQ|^2$ toma el valor más grande a lo largo de una dirección vertical en el modelo de coordenadas configuracional. Esto explica el principio de Franck-Condon en términos de las formas de las funciones de onda. Como también se puede afirmar que esta es la condición para la cual $W_{nm} \propto |\int \chi_{en}^* \chi_{gm} dQ|^2$ se cumple. El cuadrado de la integral de superposición $|\int \chi_{en}^* \chi_{gm} dQ|^2$ es una cantidad importante que determina la fuerza de la transición óptica y a menudo se denomina factor de Franck-Condon.

Como se describió anteriormente, la forma de un espectro de absorción o de emisión óptica se decide por el factor de Franck - Condon y también por la población electrónica en los niveles de vibración en el equilibrio térmico. Para el caso especial donde ambos estados fundamental y excitado tienen el mismo ω frecuencia angular, la probabilidad de absorción se puede calcular con funciones de onda oscilador armónico en una forma relativamente simple:

$$W_{nm} = e^{-S} \left[\frac{m!}{n!} \right] S^{n-m} [L_m^{n-m}(S)]^2 \quad (2.16)$$

Dónde: $L_m^{n-m}(S)$ son las funciones polinomiales de Laguerre. La cantidad S se puede expresar como se muestra a continuación, siendo K la constante de fuerza de un oscilador armónico y Q_0 la coordenada de la posición de equilibrio del estado excitado.

$$S = \frac{1}{2} \frac{K}{\hbar\omega} (Q - Q_0)^2 \quad (2.17)$$

2.3.2. Transiciones no radiativas

La teoría clásica describe una transición no radiativa como un proceso en el que un estado excitado se relaja al estado fundamental al cruzar la intersección de la curva de coordenadas configuracional a través de la excitación térmica u otros medios [66]. Sin embargo, a menudo se observa que la energía de activación determinada experimentalmente de un proceso no radiativo depende de la temperatura.

Este problema tiene una explicación con la mecánica cuántica: es decir, una transición óptica acompañada de absorción o emisión de fonones $m - n$ puede tener lugar cuando un n -ésimo nivel vibratorio del estado excitado y un m -ésimo nivel vibratorio del estado fundamental se encuentran al mismo energía. La probabilidad de tal transición también es proporcional a un producto del coeficiente de Franck-Condon y la distribución térmica de la población en el estado fundamental, dando la probabilidad dependiente de la temperatura requerida. Cuando la energía del fonón es la misma tanto en el estado fundamental como en los estados excitados, la probabilidad de relajación no radiativa viene dada por:

$$N_p = N_{eg} \cdot \exp[-S(2\langle n \rangle + 1)] \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(S\langle n \rangle)^j S(1 + \langle n \rangle)^{p+j}}{j!(p+j)!} \quad (2.18)$$

Aquí, sea $p = m - n$ y $\langle n \rangle$ denota el número medio de los cuantos de vibración n a la temperatura T expresada por $\langle n \rangle = \{\exp(\hbar/KT) - 1\}^{-1}$. La notación N_{eg} implica la superposición integral de las funciones de onda de electrones.

La dependencia de la temperatura de N_p se incluye implícitamente en $\langle n \rangle$. Obviamente la ecuación 2.18 no tiene una forma caracterizada por una sola energía de activación. Si se escribe en un formulario como $N_p \propto \exp(-E_p/kT)$, uno obtiene:

$$E_p = (\langle n \rangle_p - \langle n \rangle) \hbar \omega \quad (2.19)$$

Donde $\langle n \rangle_p \hbar \omega$ es la energía media del estado excitado sujeto al proceso no radiativo. La energía E_p aumenta con la temperatura y uno obtiene $E_p < \Delta U$ a una temperatura suficientemente baja.

Si $S < 1/4$ o si la interacción electrón-fonón es lo suficientemente pequeña, la ecuación 2.18 se puede simplificar dejando solo el término para $j = 0$.

$$N_p = N_{eg} \cdot \exp\{-S(1 + 2\langle n \rangle)\} \{-S(1 + \langle n \rangle)\}^p / p! \quad (2.20)$$

En un material que muestra espectros de línea, como iones de TRs, el proceso de relajación no radiante dominante se debe a la emisión de múltiples niveles. Si E_{gap} es la separación de energía entre dos niveles, la probabilidad de relajación no radiativa entre estos niveles viene dada por una ecuación derivada de [67].

$$N_p = A_k \epsilon^p (1 + \langle n \rangle)^p \quad (2.21)$$

$$p \hbar \omega \equiv E_{gap} \quad (2.22)$$

Donde A_k es una constante y ϵ es una constante de acoplamiento.

De 2.21 se puede transformar a la misma forma de la ecuación 2.22 usando las condiciones de $S \approx 0$, $\exp -S(1 + 2\langle n \rangle) \approx 1$, $S^p / p! \approx \epsilon^p$ y $A_K = N_{eg}$, aunque de 2.20 se derivó independientemente del modelo de coordenadas configuracional. Si dos curvas de coordenadas configuracionales tienen la misma curvatura y la misma posición de equilibrio, las curvas nunca se cruzarán y no habrá un proceso de relajación por activación térmica entre las dos en el marco de la teoría clásica. Sin embargo, el enfriamiento térmico de la luminiscencia se puede explicar para tal caso al tener en cuenta la relajación de la emisión de fonones, como lo predice la ecuación de Kiel 2.21.

2.3.3. Activación de iones de tierras raras

Los iones TR exhiben emisiones ópticas bien definidas que presentan picos en posiciones de longitud de onda que son en gran medida independientes del entorno químico. La activación de la intensidad de emisión de luz que es una característica propia de cada iones de TR la cual va a depender de factores muy importantes como por ejemplo; la concentración de dopaje de iones de TR en la película delgada y el tratamiento térmico respectivo. Por otro lado, se sabe que los mecanismos detrás de la activación de TR son sensibles a propiedades del material huésped como su estructura atómica y el ancho de banda óptico [52, 53, 55].

En la figura 2.8(a) se muestran medidas de Catodoluminiscencia (CL) y fotoluminiscencia (PL) en muestras de SiN:Tb y SiC:H:Tb en la cual puede observarse cómo la intensidad de emisión de luz varía cuando se le aplica un tratamiento térmico sin embargo este crecimiento de la intensidad es más notoria en el rango de 200°C a 600°C. No en

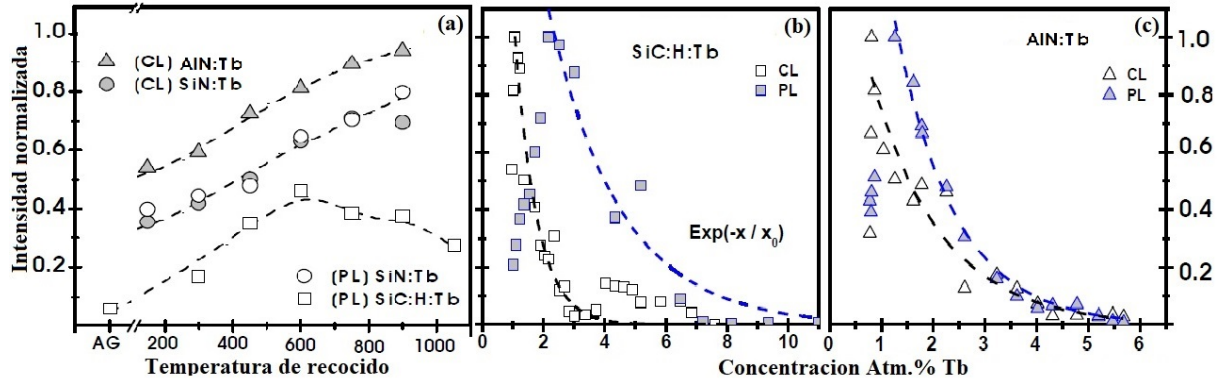


Figura 2.8: (a) Cambio de la intensidad de luminiscencia respecto a la temperatura de recocido para mediciones de PL y CL. (b) y (c) Cambio de la intensidad debido a la concentración atómica de Tb para diferentes películas dopadas con Tb. Modificado de [53,59]

tanto algunos autores muestran una temperatura crítica a partir de la cual la intensidad disminuye notoriamente. Respecto a la Figura 2.8 (b) y (c), en donde también la intensidad está influenciada por la concentración. A menor concentración de iones de Tb^{3+} se observa un pico de intensidad mucho mayor que cuando la matriz de AlN y SiC:H dopada con Tb^{3+} presenta una alta concentración.

Un aspecto muy importante es también la influencia del oxígeno en las películas delgadas de AlN, las cuales pueden contener una capa de óxido superficial de esta manera influyen en gran medida las propiedades físicas y pueden modificar la estructura electrónica y por lo tanto promover cambios en la intensidad de luminiscencia. Las propiedades de luminiscencia de AlN se determinan principalmente por la presencia de impurezas de oxígeno las cuales se alojan en la constante de red [19]. Siendo así un verdadero problema, la cual afecta a la intensidad de emisión de luz de los iones de TRs. Tal motivo está fuertemente ligado a que los iones de TRs se encuentran enlazados a átomos de oxígeno.

En la Figura 2.9 se muestra la activación térmica de iones Tb^{3+} y Yb^{3+} en una película de AlON:Tb:Yb al ser sometidas a tratamiento de recocido muestra la ocurrencia de activación térmica constante para ambos iones hasta 450°C , cuando el tratamiento de recocido es mayor a los 450°C , se observa una fuerte reducción de la emisión del ion Tb^{3+} en contraste con la emisión de Yb^{3+} , lo que sugiere una posible transferencia de energía cooperativa desde los iones Tb^{3+} y Yb^{3+} [68].

Por lo tanto los sistemas semiconductores amorfas de banda ancha dopada con elementos de TR, han atraído una atención especial porque muestran espectros de emisión de luz relacionados con la RE agudos y estables a la temperatura en la región visible, una característica que puede remontarse a la excitación efectiva de los iones TR a través de la matriz que aloja a estos elementos. [69].

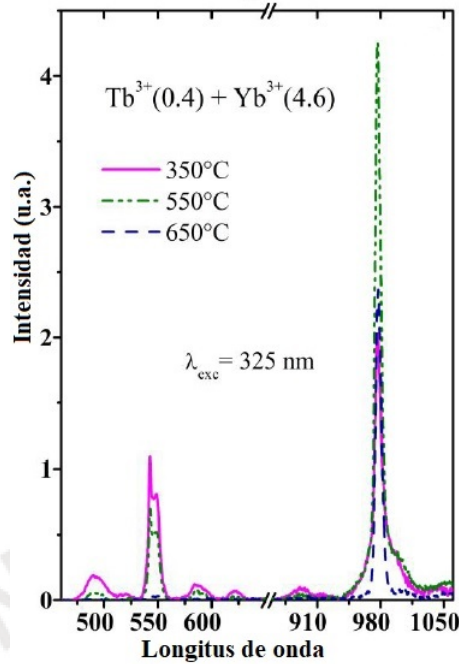


Figura 2.9: Luminiscencia de AlON:Tb:Yb a diferentes temperaturas de recocido. Adaptado de [68].

2.4. Enfoque combinatorio

A lo largo de la historia, los científicos e ingenieros se han basado en el lento y casual proceso de prueba y error para descubrir y desarrollar nuevos materiales que se puedan mejorar para el aprovechamiento tecnológico. La ciencia moderna de materiales es la noción de diseño inteligente de materiales la cual fue iniciada por la industria farmacéutica y adaptada para los propósitos de ciencia e ingeniería de materiales. El enfoque combinatorio también llamado como "biblioteca de materiales." "bibliotecas combinatorias", representa un hito en el proceso de descubrimiento acelerado, desarrollo y optimización de materiales. Para estudiar rápidamente grandes paisajes de composición, miles de muestras que varían en composición pueden sintetizarse, procesarse y seleccionarse en un solo experimento [25]. Esto hace posible un empleo más eficiente de los materiales en el experimento, reducir el consumo de energía, bajar los costos de producción, disminuir la pérdida de residuos y lo más importante reduce el tiempo invertido en la fabricación de varios tipos de muestras de películas delgadas. Esta tendencia continúa para los científicos de materiales de hoy en día, a medida que hay un esfuerzo por comprender y utilizar sistemas de materiales cada vez más complejos. En este sentido, el descubrimiento, el desarrollo y la optimización de los nuevos materiales actuales se enfrentan con tres desafíos interrelacionados [28].

- Los materiales avanzados a menudo están muy adaptados, lo que significa que la composición, estructura y propiedades están optimizadas para cumplir con una aplicación específica.
- Los materiales de hoy suelen formularse a partir de una serie de componentes, y la estructura y propiedades de estos materiales formulados pueden ser muy sensibles a los niveles de los constituyentes y las rutas de procesamiento. Aunque esta

sensibilidad los hace susceptibles de adaptación, la naturaleza multivariada de las formulaciones dificulta la optimización.

- Los materiales de hoy exhiben estructura y comportamiento intrincados. Los materiales formulados a medida a menudo se basan en la jerarquía estructural que incluye la organización atómica, molecular y mesoscópica. La estructura a menudo se debe caracterizar en escalas múltiples, y el rendimiento de estos materiales puede ser difícil de medir o predecir ya que depende de muchos factores competitivos y complementarios

Por tanto, estos métodos de alto rendimiento se han utilizado en los últimos años para acelerar la búsqueda de numerosas clases de materiales inorgánicos, superconductores, fósforos [70, 71], dieléctricos [72], materiales de sensores, etc. A continuación se describen los distintos sistemas de deposición para fabricar la biblioteca de materiales.

2.4.1. Sistema de co-deposición

El sistema de co-deposición fue la primera en generación de muestras que varían en su composición, para conseguir esto se aprovecha el gradiente de composición que se produce de forma natural a través de las obleas en el proceso de co-deposición (ver Figura 2.10 (a)). En 1965 se utilizó técnica de co-evaporación con haz de electrones utilizando este sistema de deposición con la finalidad de presentar un método rápido para determinar diagramas de fase de aleación ternaria utilizando elementos como el níquel (Ni), hierro (Fe) y cromo (Cr) [73]. La implementación de estos sistemas de "distribución de composición", requieren equipos especializados. Sin embargo, los diseños de los dispositivos son sencillos, y una vez construidos, la instrumentación puede producir bibliotecas de gradientes binarias, ternarias (ver Figura 2.10 (b)) y de orden superior de metales, cerámicas y materiales orgánicos que puedan pulverizarse, evaporarse o recubrirse mediante este sistema de co-deposición [28].

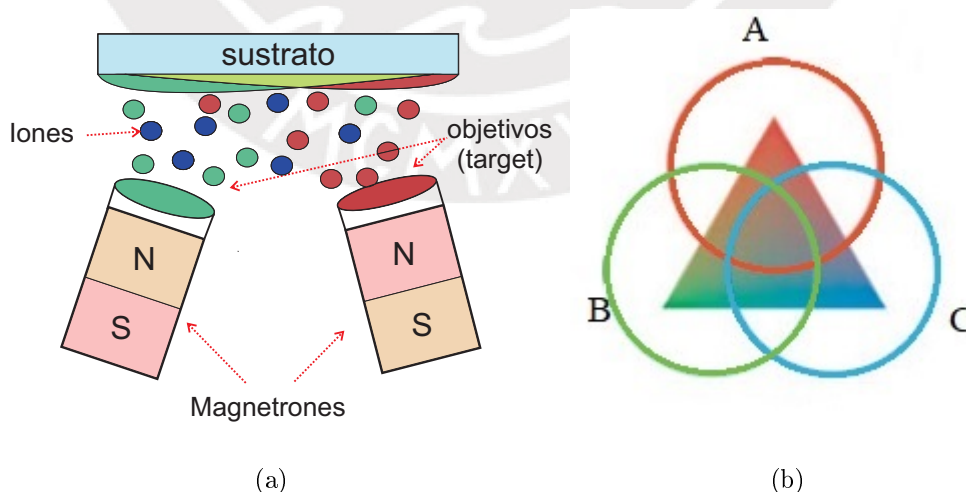


Figura 2.10: (a) Descripción de un sistema de co-deposición, (b) Muestra ternaria con un gradiente de composición natural [25].

2.4.2. Sistema de deposición en cuña

El sistema de deposición en cuña utiliza una máscara de sombra (obturador) entre la fuente de deposición y el sustrato. El modo de funcionamiento es automatizar el movimiento del obturador durante las deposiciones, por lo que se está exponiendo lentamente la fuente de deposición con el tiempo. El resultado es una mayor deposición en un borde y menor deposición en el otro lado del sustrato. Así se obtendrá un perfil de deposición tipo cuña (ver Figura 2.11 (a)). Por tanto la manera de fabricar una biblioteca de materiales con este sistema es depositar varios de los materiales necesarios en las distintas direcciones con el mismo proceso que se hizo inicialmente (ver Figura 2.11 (b)).

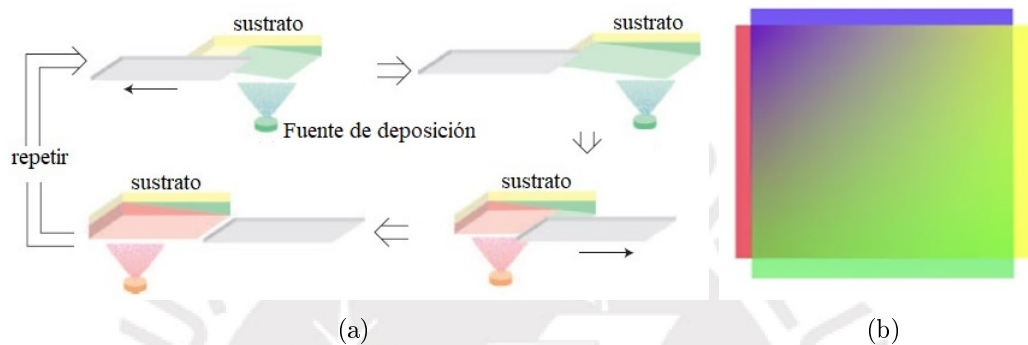


Figura 2.11: (a) Descripción del funcionamiento en un sistema de deposición en cuña. Modificado de [25].(b) Patrón de una muestra cuaternaria mediante dicho sistema.

2.4.3. Deposición vía enmascaramiento

Esta es la técnica de tercera generación, y representa una mejora considerable en la capacidad de diseñar nuevos sistemas de materiales: las bibliotecas ahora se pueden construir donde las disposiciones de los átomos se controlan esencialmente en tres dimensiones "biblioteca espacialmente direccionable" [26]. Tres características esenciales utilizadas en el sistema epitaxia de haz molecular láser (LMBE) reportados en Hideomi and Ichiro hace que convierta en una herramienta de síntesis combinatoria única: un conjunto de máscaras físicas para definir el sitio de crecimiento de la película, un sistema de difracción de electrones de alta energía (RHEED) para el diagnóstico in situ del modo de crecimiento de la película en varios sitios durante el crecimiento, y un láser Nd-YAG con fibra óptica para el calentamiento del sustrato.

La clave del arte de hacer una biblioteca de películas delgadas utilizando estos sistemas de deposición en vacío es la estrategia de enmascaramiento, que incluye la elección de formas de enmascaramiento y esquemas. Se han utilizado con éxito tres tipos de formas de enmascaramiento en la creación de bibliotecas: máscaras de sombra [74], máscaras litográficas [70] y máscaras de obturación móviles [71]. Las dos primeras formas son mejores como una pantalla amplia para componentes elementales con propiedades deseables, mientras que la máscara de obturador es más útil para optimizar la composición de los materiales.

Este sistema de enmascaramiento combinatorio cuaternario es utilizado en materiales luminiscente "bibliotecas de fotoluminiscencia" que implica una serie de n máscaras dife-

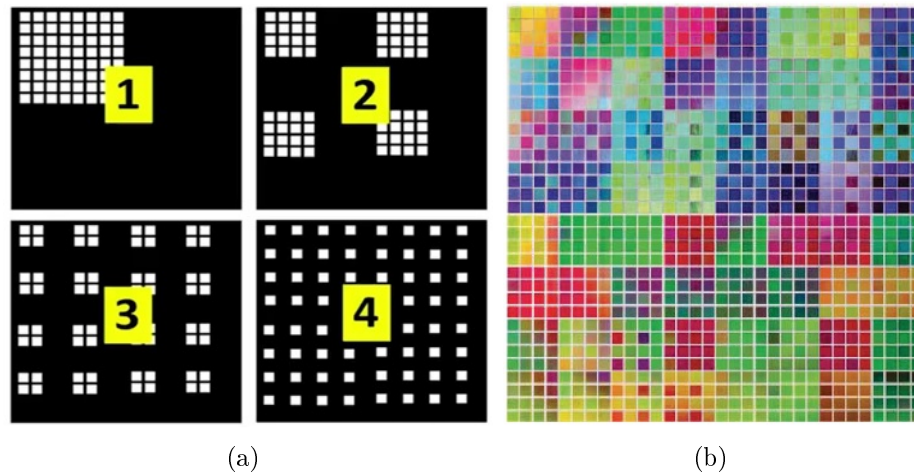


Figura 2.12: (a) Máscaras que comúnmente son utilizadas para la deposición de compuestos cuaternarios mediante el sistema de deposición por enmascaramiento y (b) Fotografía de una biblioteca combinatoria de 1024 miembros de materiales luminiscentes en un chip de Si de 1" x 1". La variación de color surge de varios materiales precursores de diferentes espesores depositados en diferentes posiciones. Fuente de [24].

rentes, que subdividen sucesivamente el sustrato en una serie de patrones de cuadrantes auto-similares. Cada máscara se usa en hasta cuatro deposiciones secuenciales, la máscara se encuentra girando en cada deposición (se gira 90°). Este proceso produce 4^n composiciones diferentes con pasos de deposición $4n$ y se puede usar para estudiar eficientemente materiales que constan de hasta componentes elementales, donde cada componente se selecciona de un grupo de (hasta cuatro) precursores. Este enfoque representa una mejora sustancial en la capacidad de seleccionar grandes paisajes con composiciones diversas en comparación con técnicas simples de enmascaramiento binario (2) o gradiente y debería ser aplicable a muchas clases de materiales.

Capítulo 3

Detalles Experimentales

En este capítulo se describen los detalles de los métodos experimentales empleados: para la preparación de la muestra ($\text{AlO}_x\text{N}_y\text{:Yb}$), el tratamiento térmico a la muestra y las técnicas de caracterización respectiva para conocer la composición, la luminiscencia y la estructura de la película delgada.

3.1. Preparación de las muestras y tratamientos térmicos

Para la preparación de las muestras se utilizó la técnica de pulverización catódica de radio frecuencia por magnetrones (ver Figura 3.1 (a)). Para producir la librería de películas delgadas se aplicó el enfoque combinatorio de co-deposición por pulverización catódica con más de un magnetrón para colocar las fuentes del material objetivo (target) que componen la película. Con la posición de los magnetrones se confiere al proceso una variación espacial de la composición de la muestra a lo largo el sustrato. En la Figura 3.1 (b), se puede apreciar la configuración del sistema empleado, éste consta de tres magnetrones donde cada una de ellos tiene el material a depositar. Para la presente trabajo los materiales como fuente de deposición a utilizar fueron AlN e Yb, por tanto solo se utilizaron dos magnetrones de los tres disponibles.

Se depositó una película de AlN:Yb^{3+} sobre un sustrato de silicio (Si) pulido con orientación (001) de dimensiones $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 1\text{ mm}$, se utilizaron obleas de AlN y Yb (de 51 mm de diámetro) con una pureza de (99,99 %) de dichos materiales. El sustrato de silicio se encontraba montado sobre un porta-sustrato el cual estaba conectado a un sistema de refrigeración de agua a una temperatura aproximada de 7°C para que el crecimiento de la película sea amorfa. La distancia entre el porta-sustrato y las fuentes de deposición fue fijada a 70 mm. La deposición por pulverización catódica se realizó en una atmósfera compuesto por una mezcla de gas de Argón (Ar) y Nitrógeno (N_2) de purzas 5N. El objetivo AlN con impureza de oxígeno por debajo de 90 ppm y la fuente de deposición Yb se pulverizaron simultáneamente a diferentes potencias de RF. Con el fin de limpiar la superficie de los materiales objetivo, se realizó primero un proceso de pre-pulverización de 15 minutos a potencias de 50 W y 15 W respectivamente. Las condiciones de deposición se encuentran listado en la Tabla 3.1.

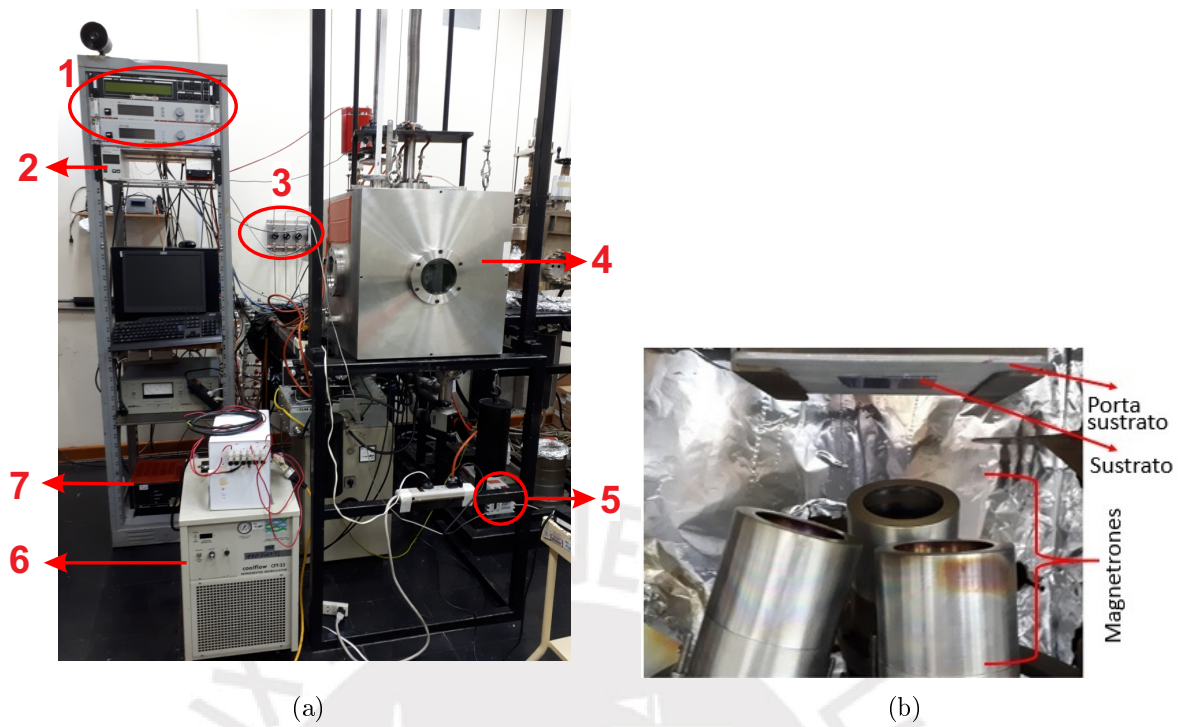


Figura 3.1: (a) Equipo de pulverización catódica por RF del Laboratorio de Materiales, Sección Física (PUCP): (1) Controladores de flujo de gas y potencia de los magnetrones, (2) Controlador de presión dentro de cámara de vacío, (3) Válvulas de entrada de gases, (4) Cámara de vacío, (5) Bomba mecánica, (6) Sistema de enfriamiento y (7) Relay de la bomba turbo. (b) Sistema de Co-deposición al interior de cámara de vacío.

Cuadro 3.1: Condiciones de deposición durante el proceso para la fabricación de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$

Muestra	Sustrato	Target	Flujo de Ar(sccm)	Flujo de N_2 (sccm)	Potencia (Watts)	Tiempo (h)	Presión mbar
$\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$	Si(001)	AlN Yb	25	5	100 15	8	1.5×10^{-2}
AlO_xN_y 1	CaF ₂	AlN	25	5	100	8	1.5×10^{-2}
AlO_xN_y 2							
AlO_xN_y 3							

Cabe recalcar que la presión en la cámara en vacío fue de 2.93×10^{-6} mbar, como la presión no es tan baja para un alto vacío, con el fin de aprovechar el oxígeno de la cámara de forma natural para prescindir de un flujo de oxígeno y de ésta manera producir películas de AlO_xN_y a partir de una fuente de oblea AlN.

Tratamientos térmicos

Se efectuó el tratamiento térmico de la película de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$, en un horno compuesto de un tubo de cuarzo (QTF, quartz tube furnace) (ver Figura 3.2) usando el procedimiento de calentamiento de un solo paso, con un flujo constante del gas de Ar de pureza 5N. El tratamiento térmico fue realizado en un rango de temperatura entre 550°C y 750°C , con pasos de 100°C , las cuales fueron registrados con control de temperatura del horno. Inicialmente la muestra se llevó directamente a una temperatura de recocido de 550°C por 30 minutos y al culminar se dejó enfriar hasta la temperatura de ambiente. Después se realizaron las caracterizaciones respectivas tales como: la medida de composición por medio de espectroscopia de rayos-X de energía dispersada, espectroscopía de la luminiscencia bajo excitación de luz UV y estructura de la muestra por difracción de rayos-X. El mismo procedimiento se realizó de manera secuencial sobre la misma muestra después de tratarla térmicamente a temperaturas más altas, 650°C y 750°C . La razón de todos estos diferentes tratamientos térmicos es estudiar su efecto en la estructura y por lo tanto en la luminiscencia asociada a las TR y la matriz de la película. A continuación se describe con más a detalle cada paso del procedimiento seguido para los tratamientos térmicos.



Figura 3.2: Equipo de Horno Tubular del Laboratorio de Materiales, Sección Física (PUCP): (1) Tubo de cuarzo, (2) Muestra, (3) Controladores de temperatura, (4) Bomba mecánica, (5) Bomba turbo.

- La muestra se colocó en un tubo de cuarzo.
- Se hizo un vacío en el interior del tubo de cuarzo con una bomba mecánica hasta llegar a una presión 4×10^{-2} mbar inmediatamente después se usa una bomba turbo molecular hasta llegar a un presión de 4×10^{-5} mbar.
- Se deja ingresar gas de Argón para prevenir a la película de la posible difusión de elementos gaseosos durante el tratamiento térmicos con algún gas no deseado (principalmente Oxígeno), en este punto la presión llega a 4×10^{-1} mbar.
- Se espera a que el horno se encuentre a la temperatura deseada y que ésta se mantenga estable en las tres secciones del horno y así pueda asegurar un calentamiento

más homogéneo en la muestra.

- La muestra ingresa al horno y es calentada durante 30 minutos.

3.2. Técnicas analíticas

En esta sección se presentan y describen los principios básicos de las técnicas de análisis utilizado, así también los detalles experimentales que se siguieron en su aplicación. Los experimentos abordados tienen por finalidad determinar la composición química, la intensidad de la luminiscencia y la microestructura de la librería de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ primero sin tratamiento térmico y luego calentadas a 550°C , 650°C y 750°C .

3.2.1. Espectroscopia de rayos-X de energía dispersada

La espectroscopia de rayos-X de energía dispersada (EDX, EDS o EDXS) es una técnica que se utiliza dentro de un microscopio electrónico de barrido (SEM), que detecta los rayos-X emitidos por la muestra durante un bombardeo de electrones que son generados por un cañón de electrones en el SEM. Los electrones del haz incidente se dispersan en la muestra para formar el volumen de interacción. El tamaño del volumen de interacción depende del voltaje de aceleración del haz de electrones incidentes y del número atómico (o densidad) de la muestra. El volumen de interacción será mayor para un voltaje de aceleración mayor, pero más pequeño para las muestras con un número atómico medio más alto. A medida que los electrones incidentes interactúan con los átomos de la muestra se generan señales de dispersión inelástica y elástica. En la dispersión inelástica el electrón incidente pierde parte de su energía, pero sin sufrir una desviación significativa de su trayectoria, por tanto el resultado es una transferencia de energía hacia el electrón en donde la expulsión de éste electrón es llamado electrón secundario (Secondary Electron SE) (ver Figura 3.3).

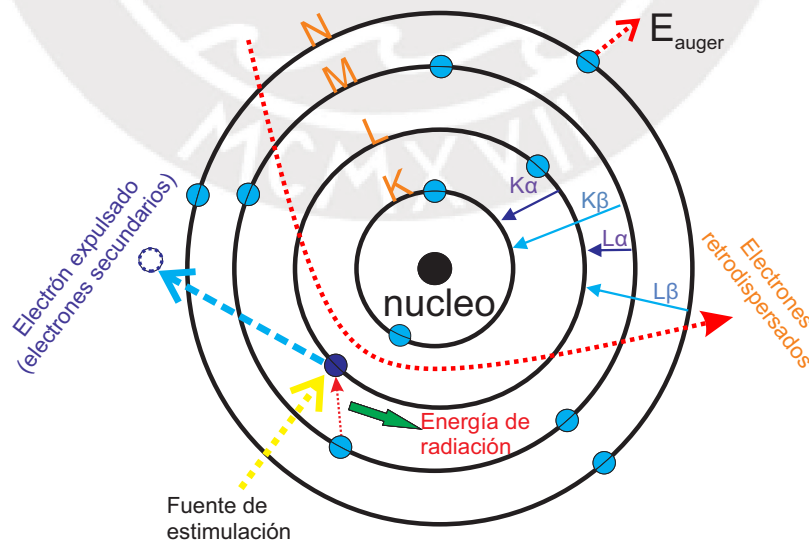


Figura 3.3: Diferentes fenómenos que ocurren durante las interacciones de haz de electrones en un átomo. Modificado de [51].

La dispersión elástica da como resultado un cambio en la dirección del haz de electrones, pero sin una alteración significativa de la energía del haz de electrones, ésta alteración de energía puede ser menor a 1 eV. De modo que, si el haz de electrones es desviado elásticamente se dispersa de modo que quede fuera de la muestra, los electrones se denominan retrodispersados (backscattered electron BSE). Los electrones Auger y los rayos-X son causados por la eyección de electrones, esta interacción permite que los electrones confinados en las capas internas del átomo sean removidos y el átomo queda ionizado. Luego este átomo ionizado e inestable, recupera su estabilidad cuando un electrón una capa más externa (mayor energía) va a ocupar el lugar dejado por el electrón removido. Entonces, el electrón del nivel de energía superior debe perder energía para llegar al nivel de energía inferior. La emisión de un fotón resulta de la liberación de energía, esta energía es considerada parte del espectro de rayos-X. Por tanto los rayos-X emitidos por la liberación de energía son propios de cada material.

Los espectros EDX se obtuvieron usando el equipo SEM Quanta 650 ver Figura 3.4, en donde se determinó la composición elemental de las muestras de película delgada y se encontró la concentración aproximada de cada elemento. Todos los espectros EDX se midieron en una misma condición, las cuales son: se usó un voltaje de aceleración del haz de electrones de 5 kV, debido a la no uniformidad del espesor en la muestra, ya que a mayor voltaje aumenta el volumen interacción, por dicha razón es importante utilizar una tensión de aceleración baja para no penetrar en el sustrato (silicio) con el haz de electrones reduciendo la señal del sustrato de silicio durante la cuantificación. La distancia de trabajo de 10 mm, tamaño de apertura 4 y el tiempo de cuantificación es de 50 s.



Figura 3.4: Equipo SEM/EDX (Centro de Caracterización de Materiales - PUCP): (1) Cañón de electrones, (2) Sistema de lentes, (3) Detectores y (4) Cámara para la muestra

3.2.2. Fotoluminiscencia

La espectroscopia de PL es una técnica muy eficiente, sin contacto y no destructiva, que es ampliamente utilizada para el análisis de las propiedades optoelectrónicas y luminiscentes de los semiconductores dopados con TR, la cual requiere muy poca manipulación de la muestra. La luz se dirige a una muestra, donde se absorbe e imparte energía excesiva al material en un proceso llamado foto-excitación. Una forma en que la muestra puede disipar este exceso de energía es mediante la emisión de luz o luminiscencia. En el caso de la foto - excitación, esta luminiscencia se llama fotoluminiscencia. Por lo tanto, la fotoluminiscencia se define como la emisión espontánea de luz de un material bajo excitación óptica y puede usarse para proporcionar información detallada sobre estados electrónicos discretos que involucran procesos ópticos intrínsecos y sobre la amplia variedad de defectos que son endémicos en materiales semiconductores prácticos y procesos ópticos extrínsecos (transiciones internas que involucran defectos y sus niveles de energía) aplicando una luz externa con energía $h\nu \geq E_G$; donde E_G denota el ancho de banda de energía y observa los fotones re-emitidos es la emisión espontánea de luz de un material bajo excitación óptica. Esta luz se puede recoger y analizar espectralmente, espacialmente y también temporalmente la intensidad. El contenido espectral de esta emisión, siendo esta medida portadora de las propiedades luminiscentes del material. La excitación de fotones hace que los electrones dentro del material se muevan a estados excitados permitidos. Cuando estos electrones regresan a sus estados de equilibrio, se libera el exceso de energía y puede incluir la emisión de luz (proceso radiativo) tal como se muestra en la Figura 3.5. Por tanto la energía de la luz emitida se le llama fotoluminiscencia.

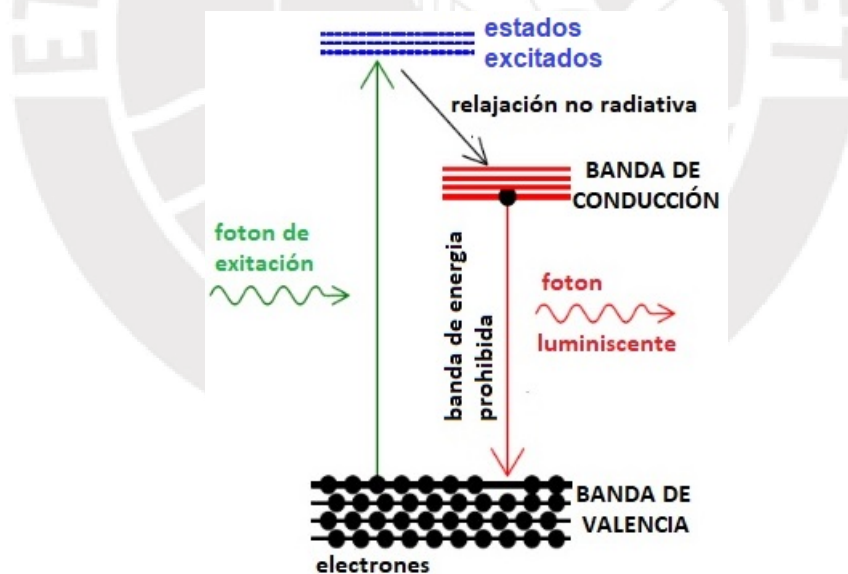


Figura 3.5: Diagrama de bandas de energía que muestra la absorción de la luz y los procesos involucrados en la emisión de luz.

El sistema micro-raman de renishaw consta de un espectrómetro integrado a un sistema de microscopio óptico que consta de lentes, filtros y rejillas. Estos elementos ópticos pueden ser cambiados según la fuente de láser que es usado. El haz de láser que ingresa al espectrómetro en la parte inferior trasera, pasa a través de un filtro de plasma que remueve la luz no deseada que proviene de la cavidad del láser, ingresando a la cámara

principal del espectrómetro. Después que el haz de láser pasa a través un expansor de haz y del arreglo óptico de espejos, la luz es direccionada hacia dentro del microscopio óptico y enfocada hacia la muestra a través de una variedad de lentes objetivos ver Figura 3.6.

Las medidas de fotoluminiscencia de la película delgada de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ fueron registradas a temperatura ambiente en una geometría de reflexión posterior usando un espectrómetro micro Raman inVia - Renishaw. Las películas fueron excitadas con una longitud de onda de 325 nm que corresponde a 3.81 eV usando un láser de He-Cd con una intensidad de 0.1 % y con tiempo de exposición de 10s. Los espectros registrados cubren el rango visible de 800 a 1100 nm. Un lente objetivo 40x fue usado para focalizar el láser en la superficie de la película delgada con un tamaño de apertura de $2\mu\text{m}^2$.

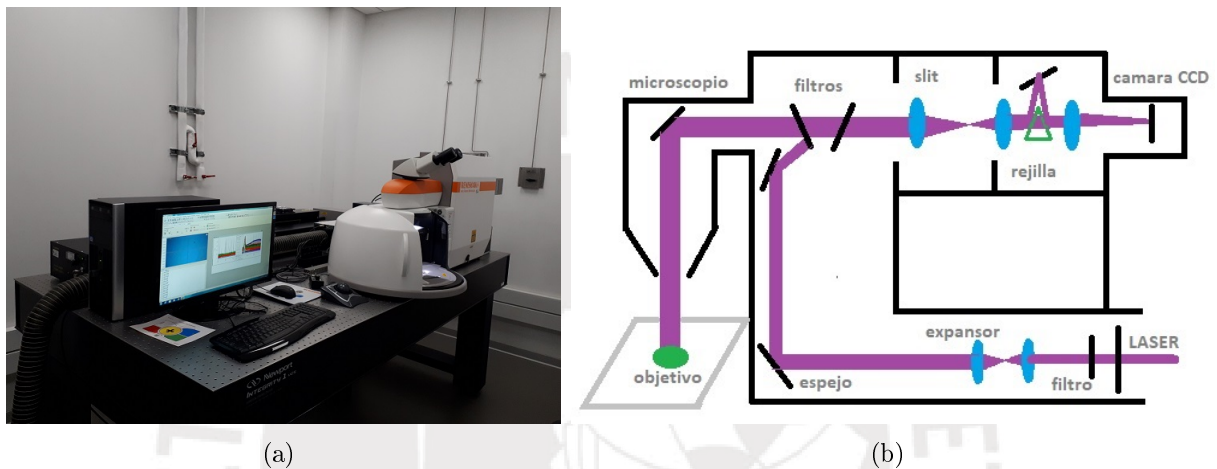


Figura 3.6: (a) Equipo del espectrómetro micro Raman inVia - Renishaw (Centro de Caracterización de Materiales - PUCP). (b) Diagrama del sistema óptico dentro del Sistema Renishaw

3.2.3. Difracción de rayos-X

La técnica de Difracción de rayos-X nos brinda información de cómo es la estructura cristalina del material. El haz de rayos-X se genera bajo el mismo principio explicado anteriormente en el EDX (bombardeo de electrones a los átomos del material ánodo). Cuando los rayos-x inciden sobre un material, y durante la interacción pueden experimentar dispersión elástica o dispersión inelástica, sin embargo en un material cristalino se dispersa inelásticamente en forma de ondas esféricas por los planos cristalográficos que presenta el material de estudio. Este comportamiento se describe mediante la ecuación de Bragg. Bragg derivó una relación entre la longitud de onda incidente y los picos de Bragg a través de cálculos geométricos a partir de la Figura 3.7.

La mayoría de las propiedades de los sólidos dependen de la estructura atómica que está relacionada con la distancia o el espacio entre los planos cristalográficos. Experimentalmente se considera un haz de rayos-X con una longitud de onda λ , con un ángulo de incidencia θ en un conjunto de planos cristalográficos con una distancia d_{hkl} entre ellos.

$$n\lambda = XY + YZ \quad (3.1)$$

Donde: $XY = XZ = MY \sin\theta$ y $MY = d_{hkl}$ obtenemos:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.2)$$

Esta última ecuación es la ecuación de Bragg, siendo n una constante y hkl los índices de Miller.

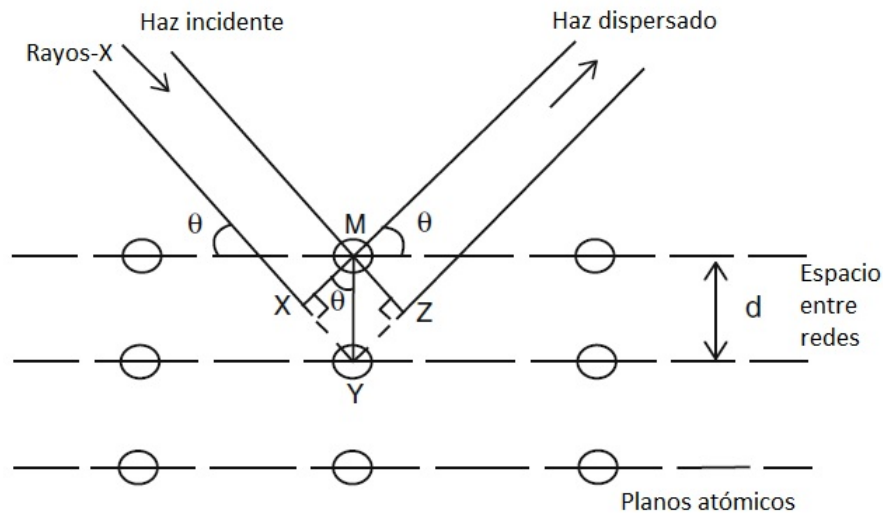


Figura 3.7: Modelo de difracción de rayos X de Bragg. Modificado de [51]

La estructura de la muestra fue investigada usando un equipo de difracción de rayos-X de la marca Bruker. Se usó la geometría de Bragg Brentano, por tanto se tiene que la salida del haz incidente es a través de una rendija motivo por el cual es limitar el área a investigar $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$. La desventaja del uso de la geometría Bragg Brentano en caso de una película delgada es que penetra más hacia el sustrato. Los parámetros utilizados son voltaje de aceleración 40 kV, la corriente del filamento es 40 mA, los ángulos de difracción (2θ) se detectaron en un rango de 25° a 60° usando pasos de 0.02° en un tiempo de 2 s.

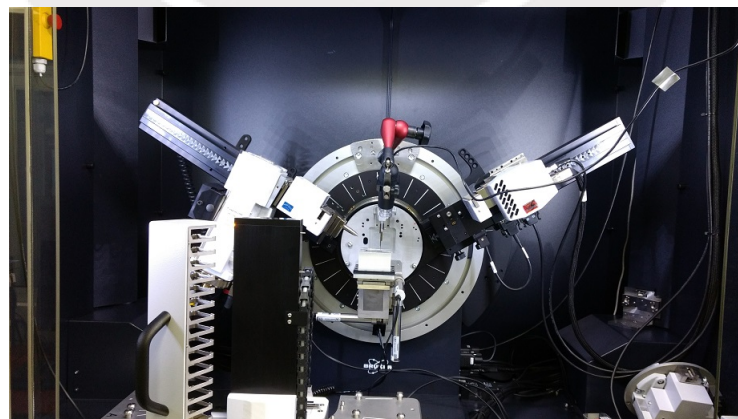


Figura 3.8: Fotografía del equipo de difracción de rayos X (Centro de Caracterización de Materiales - PUCP).

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presentaran los resultados y las discusiones respectivas obtenidos por los distintos métodos de caracterización empleados en película delgada de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$.

4.1. Análisis de composición

La composición elemental de la película delgada de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ se determinó por la técnica de EDX. Los resultados detallados se muestran en el Apéndice A, se presentan gráficas de cómo fue variando la composición elemental de Al, N, O y Yb, así como también se calculó la relación entre oxígeno-nitrógeno (O:N) para tener un factor que indique como es la distribución del oxígeno y el nitrógeno en la película delgada de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$.

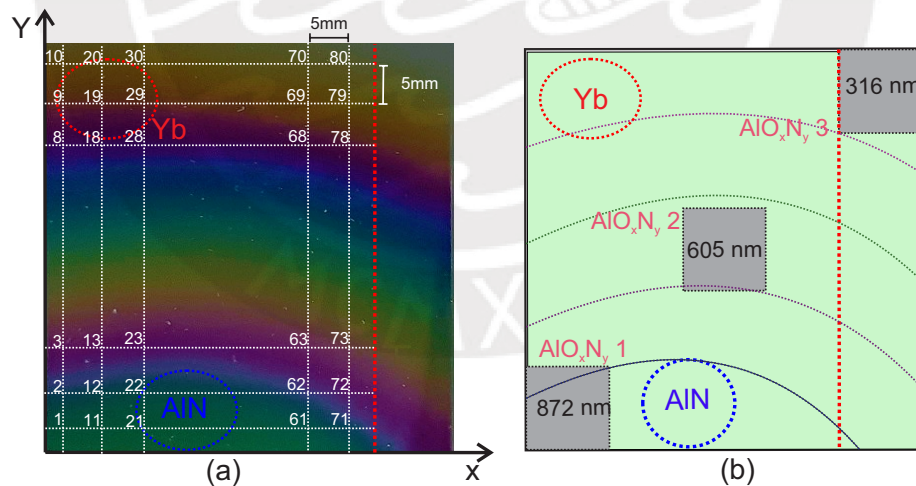


Figura 4.1: Se muestra a la película delgada $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$. Los círculos punteados representan la posición donde se encuentra los targets de AlN e Yb. En (a) los números indican en los puntos donde se efectuaron las medidas de EDX y PL. En (b) encontramos las medidas de espesor en tres zonas de la matriz sin dopar. Un mayor análisis del espesor se presenta en sección 4.2 del presente capítulo, también se detallan las propiedades ópticas de la matriz en cada uno de los tres espesores indicados. La línea roja indica hasta que parte de la película se efectuaron las medidas de EDX y PL.

En la Figura 4.1 (a), se muestra la distribución de los 80 puntos donde se midió la composición y las medidas de luminiscencia, las cuales serán mostradas en la siguiente sección 4.3. En la Figura 4.1 (b) muestra el espesor de la película, las cuales se mostraran en la siguiente sección.

La concentración atómica de ion Yb^{3+} que se encuentra entre los valores de 0.92 a 4.19 tal como se muestra en la Figura 4.2. En la parte superior de la gráfica se tiene una alta concentración en iones de Yb^{3+} (4.19 at.%) la cual corresponde a la posición más cercana de la fuente de deposición del Yb, cabe mencionar que en esta zona de la película se tiene un espesor alrededor de los 353 nm (ver Figura 4.1 (b)), a partir de esta posición la concentración de iones de Yb^{3+} va decreciendo conforme nos alejamos de esta zona. En la parte donde se encuentra la fuente de deposición del AlN se encuentran concentraciones bajas alrededor de 0.92 at. % Yb^{3+} , para un espesor aproximado de 940 nm. En la parte central de película se tiene una concentración atómica que va alrededor de 1.7 at.% perteneciente a un espesor aproximado de 624 nm.

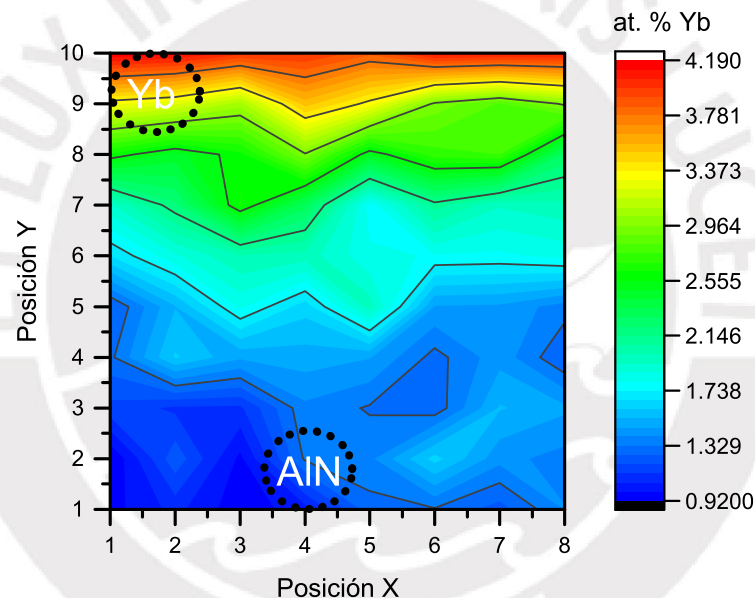


Figura 4.2: Concentración atómica de ion Yb^{3+} en la película delgada de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ a AD. Los círculos punteados representan a las fuentes de deposición.

La concentración atómica del Al se muestra en la Figura 4.3, donde se puede observar que la concentración de Al no es homogénea sobre la muestra teniendo valores iniciales alrededor de 25.10 a 33.75 at. % Al para AD, también cabe mencionar que los puntos más alejados de la fuente de deposición del AlN se tiene una baja concentración de Al dando una clara idea del crecimiento de la película en esa dirección. De manera contraria se observa cuando la muestra es sometida a tratamientos térmicos de recocido (ver Figura 4.3 (b), (c) y (d)), que es muy distinta a los valores de AD, se puede notar que hay un incremento en los valores de concentración de Al sobre todo este incremento se da muy cerca de la fuente de deposición del AlN, estos valores pueden ser influenciados por los otros componentes que se encuentran en la película tales como el O y N, ya que al ser gases presentan una inestabilidad térmica en los tratamientos térmicos. Los valores de

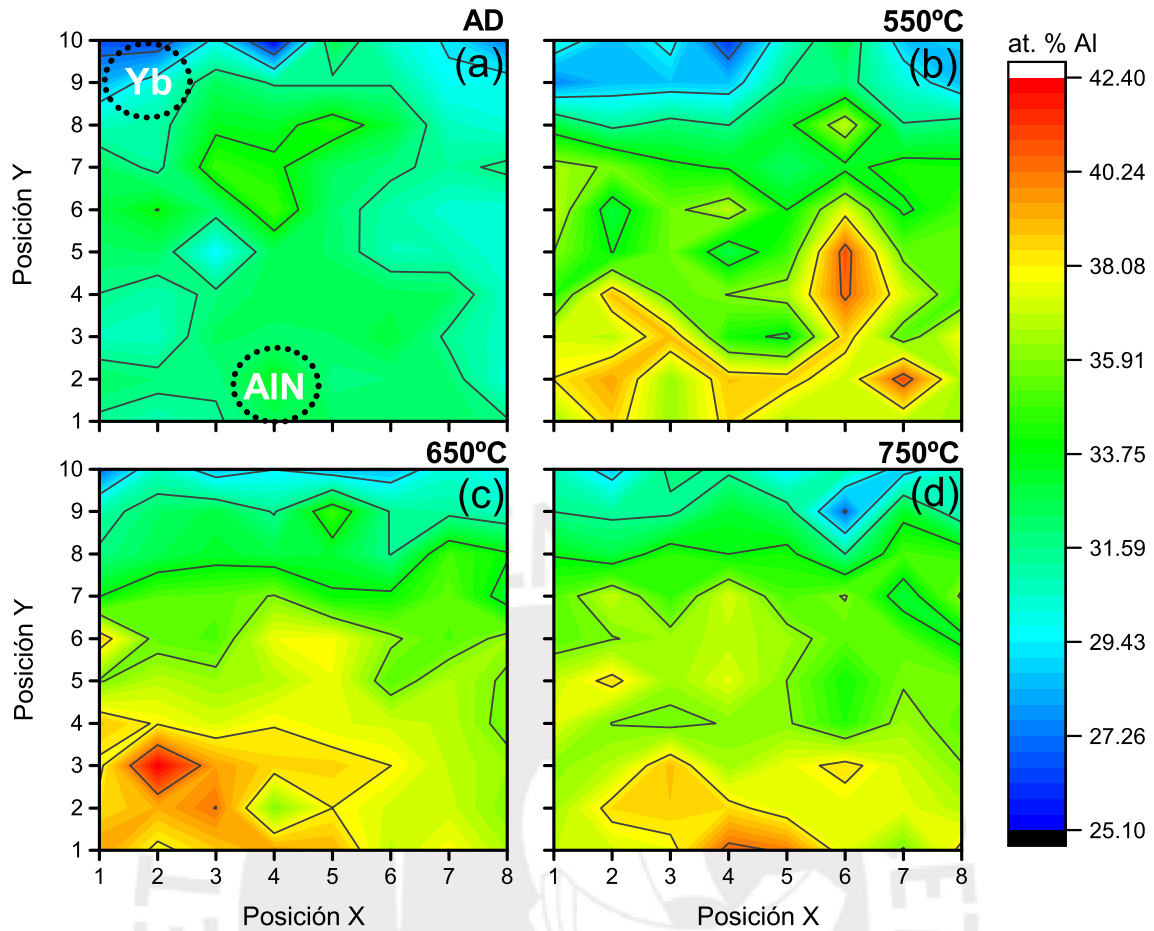


Figura 4.3: Variación de la concentración atómica del Al en la película de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ sometida diferentes tratamientos térmicos de recocido.

concentración de O y N se encuentran en el Apéndice A. A consecuencia de la inestabilidad térmica del O y N [75], en la Figura 4.3 (b, c y d) se muestra claramente como fue el patrón del crecimiento de la película mencionado anteriormente, presentando altas concentraciones de Al cerca a la fuente de deposición del AlN.

La relación de O:N es uno de los factores importantes porque nos brinda la información de zonas donde la película de AlO_xN_y presenta diferentes estequiometrias de crecimiento del AlO_xN_y sobre el sustrato, además de la influencia que tiene el O en las TR para la luminiscencia [76]. La primera observación que se puede hacer de la Figura 4.4 es la influencia de los tratamientos térmicos en la relación de O:N ya que el O y N son gases que presentan una inestabilidad térmica. De acuerdo a la Figura 4.4 (a) se observa que la razón O:N varía sobre toda la muestra en los valores de 0.56 a 2.09 para AD aproximadamente, también se observa una zona de la película donde la razón O:N es menor a uno, esta zona de la película se encuentra cerca de la fuente de deposición del Yb (donde hay alta concentración de Yb), cabe mencionar que en esta zona la concentración de Al es mucho menor (ver Figura 4.3 (a)). Mientras se va alejando de esta zona la razón de O:N va aumentando tal como muestra la Figura 4.4 (a). Esto implica que hay un aumento en la

concentración de O en dicha dirección (próximo a la fuente de deposición del AlN)

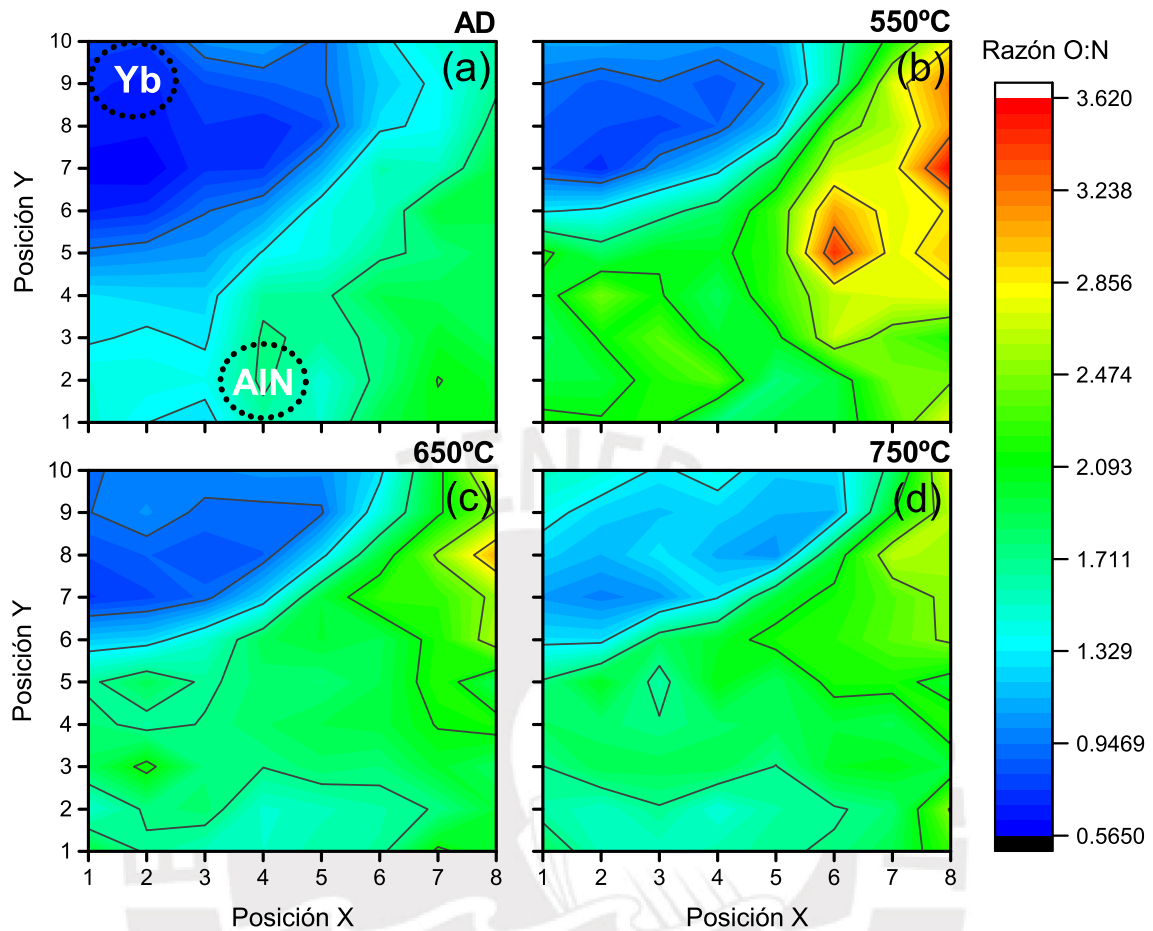


Figura 4.4: Variación de razón O:N en la película de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ para los diferentes tratamientos térmicos de recocido.

Inmediatamente después de someter a tratamientos térmicos a la temperatura de (550°C), se calculó la razón O:N. De donde la Figura 4.4 (b), presenta un incremento de la razón O:N casi en todos los puntos de la muestra. De acuerdo a la zona mencionada anteriormente para AD esta zona presentaba una baja concentración de oxígeno en donde la razón O:N es muy baja, también se observa que a este proceso de tratamiento térmico aparecen una zona donde la concentración de oxígeno aumenta de manera considerable. De manera contraria ocurre con el nitrógeno que disminuye (ver Anexo A) por dichos cambios la razón O:N aumenta y se encuentra alrededor de 3.150 a 3.620 mostrando estos valores altos a esta temperatura de recocido.

A la temperatura de 650°C la razón O:N fluctúa entre 0.80 a 2.91 aproximadamente ver Figura 4.4 (c), debido a la baja concentración de O la cual se vio afectada durante el proceso tratamiento térmico de recocido. Mientras que a la temperatura de 750°C la razón de O:N se encuentra un poco más equilibrada presentando un aumento de concentración de oxígeno cerca de la fuente de deposición del Yb tal como muestra la Figura 4.4(d). Los valores de razón O:N encontrados oscilan alrededor de 1.27 a 2.68 aproximadamente, cabe mencionar los valores de razón de O:N cercanos a las fuente de deposición del AlN

y Yb están igualadas para este temperatura de recocido (ver Figura 4.4(a y d)) . Por lo tanto el proceso de tratamientos térmicos tiene una gran influencia en la variación de concentración de oxígeno y nitrógeno ya que estos elementos son gases y son muy inestables a los cambios de temperatura tal como se mencionó anteriormente.

4.2. Propiedades ópticas de AlO_xN_y

En esta sección se muestran resultados de las propiedades ópticas de la película delgada de la matriz en AlO_xN_y sin dopar. Se midió el espectro de transmisión, mediante la técnica de espectroscopia UV-VIS, en tres zonas a lo largo de la muestra para verificar el gradiente de espesores (ver Figura 4.1 (b)). En cada zona se calcularon los parámetros ópticos de espesor, índice de refracción (n), coeficiente de absorción (α) y ancho de banda óptico.

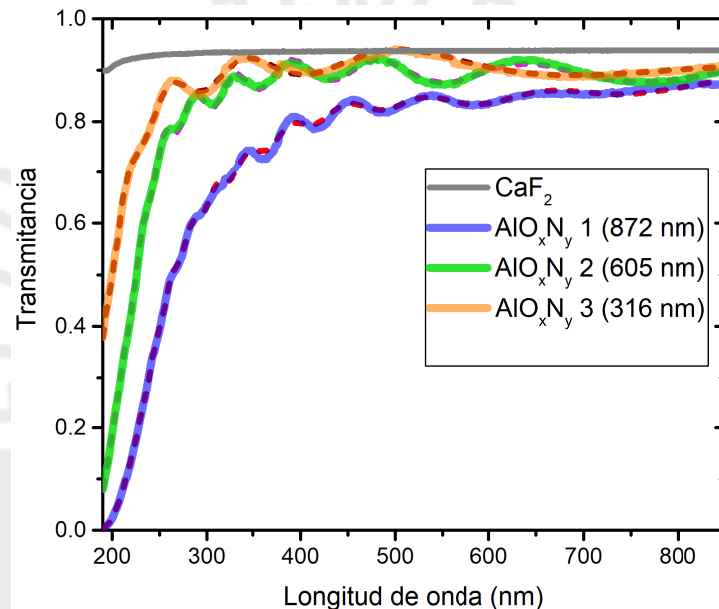


Figura 4.5: Espectro de transmittancia en la película AlO_xN_y y su respectivo ajuste para calcular las propiedades ópticas respectivas.

En la Figura 4.5, se muestra la transmittancia óptica de la película delgada de AlO_xN_y . Se observa claramente que los tres puntos medidos de la muestra poseen una alta transmittancia óptica en el rango espectral visible (400-750 nm). A partir de los espectros de transmittancia se hizo el cálculo de los parámetros ópticos con método de las envolventes [77, 78]. Los ajustes realizados se llevaron a cabo con el programa desarrollado en el grupo de materiales de la PUCP [78]. La Figura 4.5, muestra el ajuste muy similar a los espectros de transmittancia de donde se obtuvo el espesor de la película. El espesor de 872 nm corresponde la posición más próxima a la fuente de deposición del AlN y siendo que el target de AlN se encuentre a una potencia mayor, es la que determina el espesor de la película delgada. De esta manera un buen ajuste garantiza calcular con un nivel de confianza alto, las propiedades ópticas para su respectivo análisis.

Para determinar el ancho de banda se usa la representación de $(\alpha E)^2$ [79], mostrada en la Figura 4.6. En dicha gráfica se observa que las líneas rectas que interceptan con el eje de las abscisas, representa el valor de la energía del ancho de banda óptico para la película de AlO_xN_y para razón O:N 2.55, 3.05 y 3.77, estos valores se muestra en el Cuadro 4.1. El valor del ancho de banda para AlN y Al_2O_3 en una fase cristalina son 6.2 eV [29,30] y 8.8 eV [15] respectivamente, mientras que los valores de ancho de banda en estado amorfo son 5 - 5.48 eV para en AlN [8] y 7.3 eV en Al_2O_3 [80]. Los valores encontrados del ancho de banda para la película AlO_xN_y con diferentes razones de O:N se encuentran entre los valores de 5 y 7.3 eV que corresponden ancho de banda del a- AlN y a- Al_2O_3 , lo que concuerda con que la matriz de AlO_xN_y es una fase intermedia entre el AlN y el Al_2O_3 .

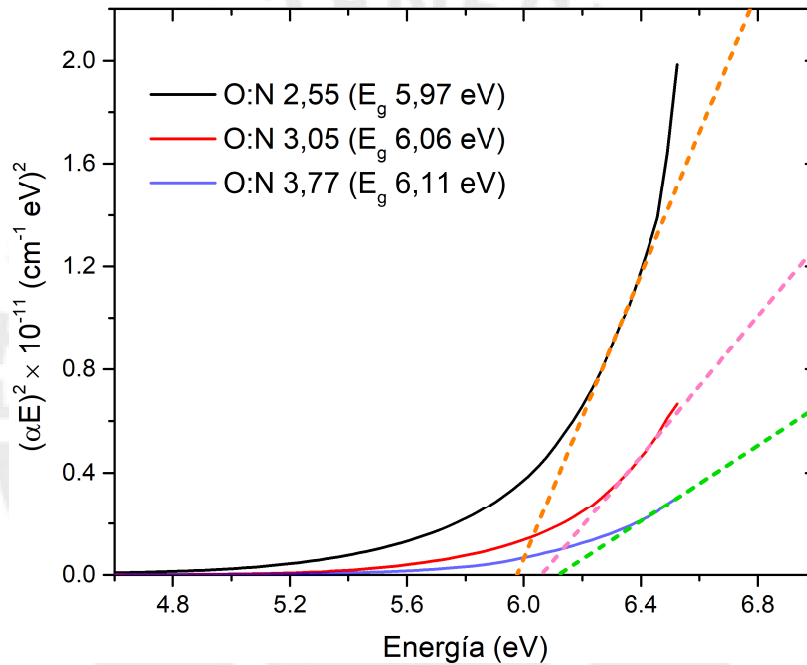


Figura 4.6: Gráfica de $(\alpha E)^2$ versus energía (E) de las muestras con O:N 2.55, 3.05 y 3.77.

Cuadro 4.1: Se observa los valores de composición atómica, el espesor, la energía del ancho de banda (E_g) y el índice de refracción de la película AlO_xN_y .

Muestras	at. %			Espesor (nm)	E_g (eV)	$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2}$	
	N	O	Al			A_n	B_n (nm ²)
AlO_xN_y 1	19.37	49.34	31.29	872	5.97	1.49	1.07×10^4
AlO_xN_y 2	17.11	52.23	30.66	605	6.06	1.57	0.75×10^4
AlO_xN_y 3	14.11	53.11	32.78	316	6.11	1.58	0.47×10^4

Otro parámetro óptico es el índice de refracción. En la Figura 4.7 (a), se muestra la variación del índice de refracción para las película delgadas AlN y Al_2O_3 amorfas y

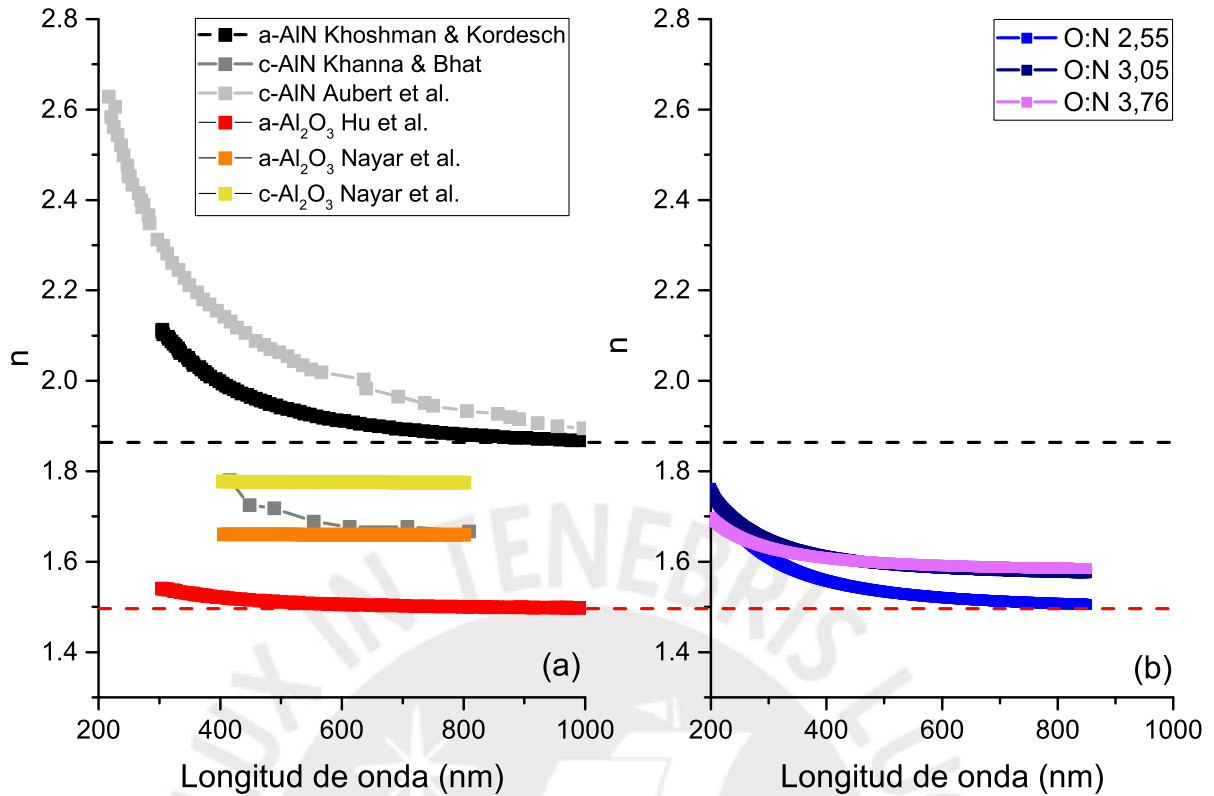


Figura 4.7: (a) Variación del índice de refracción en las películas delgadas de a-AlN [81], c-AlN [82, 83], a-Al₂O₃ [84] y a,c-Al₂O₃ [85]. (b) Índice de refracción para películas de AlO_xN_y a distintas razones de O:N.

crystalinas con respecto a la longitud de onda. Para la matriz AlN no muestra una tendencia clara y precisa del índice refracción, el valor que muestra en estado amorfo es de 1.82 a 2.12 para un espesor de 120 nm [81] y los valores del índice de refracción del AlN en estado cristalino son muy distintos que varia alrededor de 1.82 a 2.61 [82] y 1.61 a 1.8 [83]. En cambio para películas de Al₂O₃ amorfas y cristalinas, presenta una tendencia clara de aumento del índice de refracción, siendo menor es estado amorfo con 1.5 y 1.61 aproximadamente [84, 85] y 1.74 en una fase cristalina [85].

En la Figura 4.7 (b), se presenta el índice de refracción para una matriz de AlO_xN_y. La cual se cálculo a partir de las medidas de transmitancia (ver Figura 4.5). Usando el modelo de la ecuación de Cauchy se encuentran los parámetros para el índice de refracción (ver Cuadro 4.1). Siendo el primer parámetro (A_n) quien define al valor más aproximado del índice de refracción. El Cuadro 4.1, se aprecia que la muestra AlO_xN_y 1, la más cercana a la fuente de deposición AlN, tiene un espesor de 872 nm. Y conforme se alejan la muestras AlO_xN_y 2 y 3 de la posición de la fuente, el espesor disminuye con a 614 nm y a 316 nm respectivamente. Esta disminución en el espesor de la muestra va acompañado de un incremento en la relación O:N de 2.55, 3.05 y 3.76 respectivamente que varía a su vez el valor del índice de refracción y del ancho de banda óptico calculados.

Por lo tanto comparando estos valores del índice de refracción de AlO_xN_y 1,2 y 3 con los mostrados en la Figura 4.7 (a) presentan valores aproximados con el índice de refracción la películas de Al_2O_3 encontrando un mínimo para ambos alrededor 1.5. El índice de refracción de la muestra AlO_xN_y 1 con razón O:N=2.5 presenta una tendencia similar al índice de refracción de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esta tendencia no ocurre cuando la razón O:N aumenta. Sin embargo, mientras la razón O:N aumenta se aproxima a los valores de índice de refracción del $c\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los valores del índice de refracción del AlN se encuentran por encima de los calculados para AlO_xN_y . Por lo tanto como el AlO_xN_y es un compuesto de las fases Al_2O_3 y AlN, entonces se observa que el índice refracción se encuentre entre 1.5 y 1.82, siendo estos los límites inferiores del índice de refracción para el Al_2O_3 y AlN respectivamente.

4.3. Análisis de luminiscencia

En el estudio de la luminiscencia de la película delgada de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$, se analizará el efecto del tratamiento térmico de recocido en la luminiscencia de la muestra que presenta concentraciones alrededor de 0.92 a 4.19 at. % de iones de Yb^{3+} , la película delgada ha sido calentada previamente a temperaturas de 550 °C, 650 °C y 750 °C.

La luminiscencia de la película delgada se calculó con la siguiente condición de normalización:

$$\text{Intensidad} - \text{Yb}^{3+} = \frac{A_2}{A_1 + A_2} \quad (4.1)$$

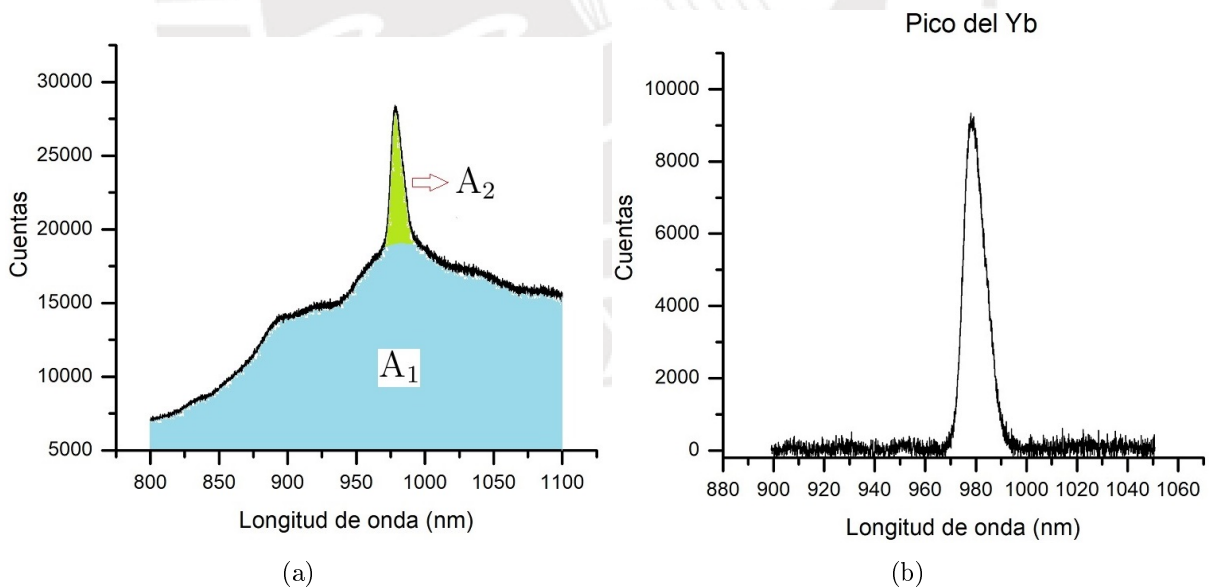


Figura 4.8: (a) Espectro de emisión de luminiscencia de la película de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$. Este espectro corresponde a la medida del primer punto cuya posición es (1,1) y el rango de medición es de 800 a 1100 nm. (b) Pico característico emisión de luminiscencia de ion Yb^{3+} sustraído el fondo de emisión debido a la matriz cuya intensidad máxima se encuentra alrededor de 980 nm.

De la ecuación 4.1, A_1 es el área de emisión de la matriz (AlO_xN_y) y A_2 que es el área que corresponde al pico de emisión del ion Yb^{3+} tal como se muestra en la Figura 4.8 (a). Esta condición de normalización permite normalizar la emisión de la TR respecto a la emisión total y así separar la contribución de la matriz con la contribución propia de la TR. Extrayendo el área A_1 de la Figura 4.8 (a), se puede observar el pico de emisión de luminiscencia del ion Yb^{3+} la cual se encuentra alrededor de los ~ 980 nm (ver Figura 4.8 (b)) y que pertenece a las niveles de transición electrónica de ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ con una energía correspondiente a ~ 1.265 eV, la cual pertenece a la primera medida de la película delgada de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ cuyo valor de intensidad normalizada de acuerdo a la ecuación 4.1 es de 0.02186 para una concentración de 0.96 at. % Yb.

Los resultados de PL serán discutidos de la siguiente manera. Primero se analizará la intensidad de emisión de luminiscencia del Yb versus la posición en la biblioteca de materiales. Segundo realizará un análisis de la razón O:N versus la concentración atómica del Yb y la intensidad de emisión del Yb en la película de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$

Análisis de intensidad de emisión de Yb versus la posición

En la Figura 4.9, se aprecia que el tratamiento térmico de recocido afecta la intensidad de emisión del Yb en cada punto medido de la película de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$. La intensidad de emisión de la TR para AD se encuentra alrededor de 0.0062 a 0.0404 presentando este valor máximo de intensidad en la zona 1 y 2 tal como se muestra en la Figura 4.9 (a), estas zonas mencionadas pertenecen a concentraciones altas y bajas del ion Yb^{3+} respectivamente. De acuerdo a la Figura 4.2 tenemos que la zona 1 presenta concentraciones que van de 2.14 a 4.19 at. % Yb^{3+} aproximadamente, la cual se encuentra cerca de la fuente de deposición de Yb. La zona 2 que se encuentra más próxima a la fuente de deposición del AlN presenta una concentración de 0.92 at. % Yb.

La intensidad del ion Yb^{3+} después de ser sometido a tratamiento térmico de recocido a la temperatura de 550°C muestra claramente la activación de átomos de ion Yb^{3+} y en consecuencia de esa activación, la intensidad de emisión del YB aumenta y justamente esto se muestra en la Figura 4.9 (b). Si se compara las dos zonas mencionadas en la Figura 4.9 (a), donde presenta intensidad altas. Ahora con la nueva medición después de calentar a 550°C , la intensidad aumentó y este cambio es mayor en la zona 1 donde la concentración de iones de Yb^{3+} son altas. Sin embargo, en la zona 2 donde presenta una baja concentración de Yb^{3+} , después del tratamiento térmico a 550°C la intensidad disminuye y además la zona 2 se ha reducido, una de las causas podría ser que en esta zona los iones de Yb^{3+} no se han activado, debido a que hubo un incremento de la razón O:N en esta zona (ver Figura 4.4 (b)). Por tanto se puede manifestar que hubo un cambio en la estequiometría de la matriz y observando la Figura 4.2, donde se tiene baja concentración de Yb en esta zona. Dichos factores pueden estar influyendo en la eficiencia de los procesos de transferencia de energía hacia el ion de Yb. Menos transferencia de energía a la TR y más se queda en la matriz.

La muestra de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ fue sometida a tratamiento térmico de recocido a la temperatura de 650°C y de acuerdo a la Figura 4.9(c) se muestra que la intensidad aumenta en todo los puntos de la película de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$, se observa que la zona 1 y zona 2 la intensidad llega a triplicar a los valores de intensidad las cuales fueron medidas a una temperatura de 550°C y el valor más alto alcanzado fue el de 0.1259 en la zona 1 tal como muestra en la gráfica, cabe recordar que en esta zona se tiene alta concentración

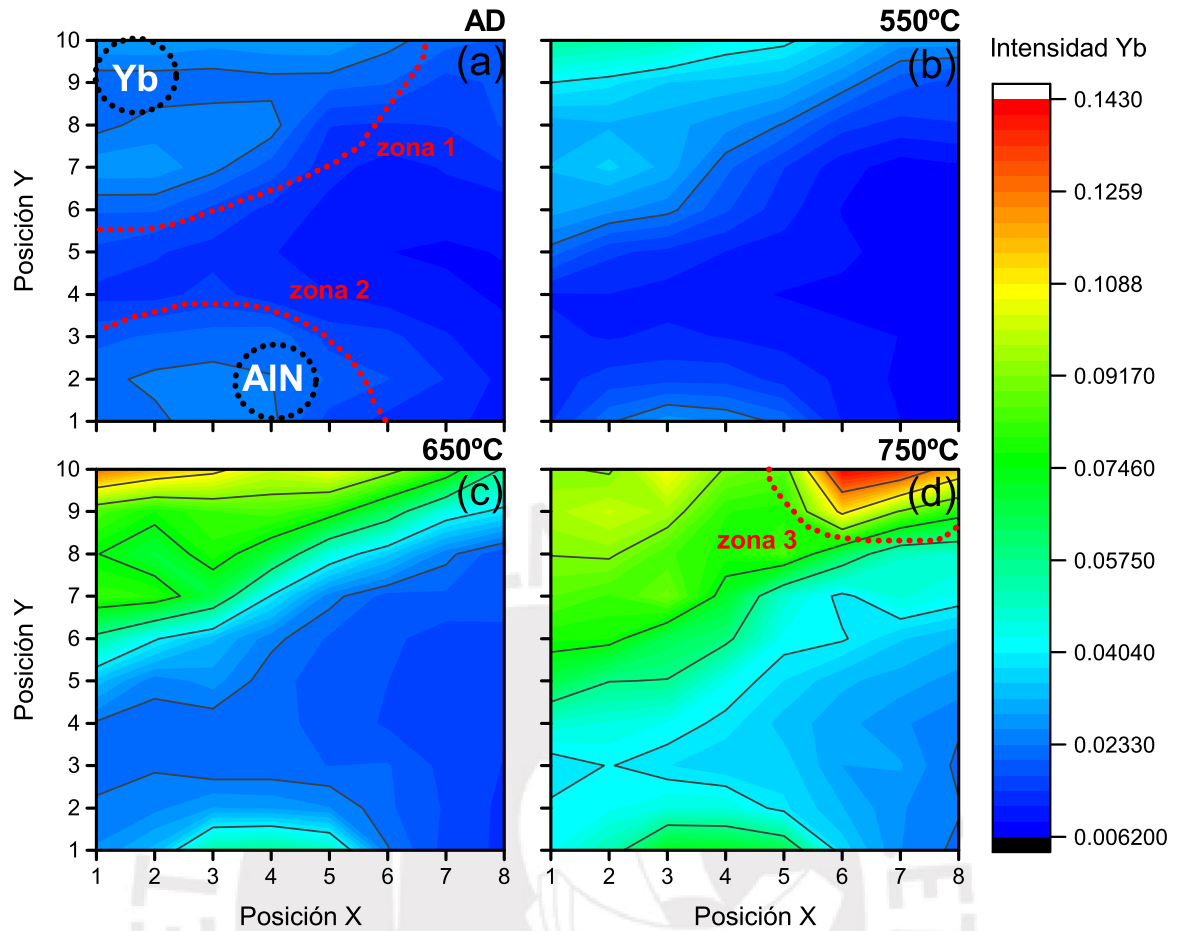


Figura 4.9: Variación en la intensidad de luminiscencia del Yb^{3+} sometidas a diferentes tratamientos térmicos de recocido.

del ion Yb^{3+} y también se puede mencionar que en esta zona hay un aumento de la razón O:N (ver Figura 4.4 (c)). Por tanto se puede afirmar que estos tres factores (tratamiento térmico de 650°C , alta concentración de Yb y el aumento de razón O:N) influenciaron en la intensidad de emisión de luminiscencia. En la zona 2 perteneciente de la Figura 4.9(c), se observa también que la razón de oxidación O:N en esta zona ha descendido para 650°C con respecto a lo observado después del calentamiento a 550°C . La película calentada a 650°C muestra que en las zonas 1 y 2 presentan partes donde la razón O:N está alrededor de 1.3 (pero la concentración de Yb son distintas en cada zona). La intensidad en ambas zonas responde de igual manera y se encuentra alrededor de 0.04. Pudiendo afirmar que la activación de iones de Yb^{3+} en la película de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ fue garantizada en un porcentaje mucho mayor que cuando fue sometida a la temperatura de 550°C .

Por último, se recoció la película a 750°C , obteniéndose un aumento notable de la intensidad de luminiscencia del Yb^{3+} en todo los puntos de la muestra tal como se observa en la Figura 4.9 (d). La dimensiones de la zona 1 aumentan temiéndose así más iones de Yb activados, esto ocurre de igual forma en la zona 2 y la intensidad de igual forma aumenta, recordando que en esta zona presenta una baja concentración de iones de Yb^{3+} .

Otra observación que se puede hacer es que para esta temperatura de recocido aparece una nueva zona (zona 3), para lo cual la intensidad de luminiscencia alcanza valores pico de 0.143, recordar que en esta zona encontramos una alta concentración de iones Yb^{3+} , además de acuerdo Figura 4.4 (d) se observa un pequeño incremento de la razón O:N.

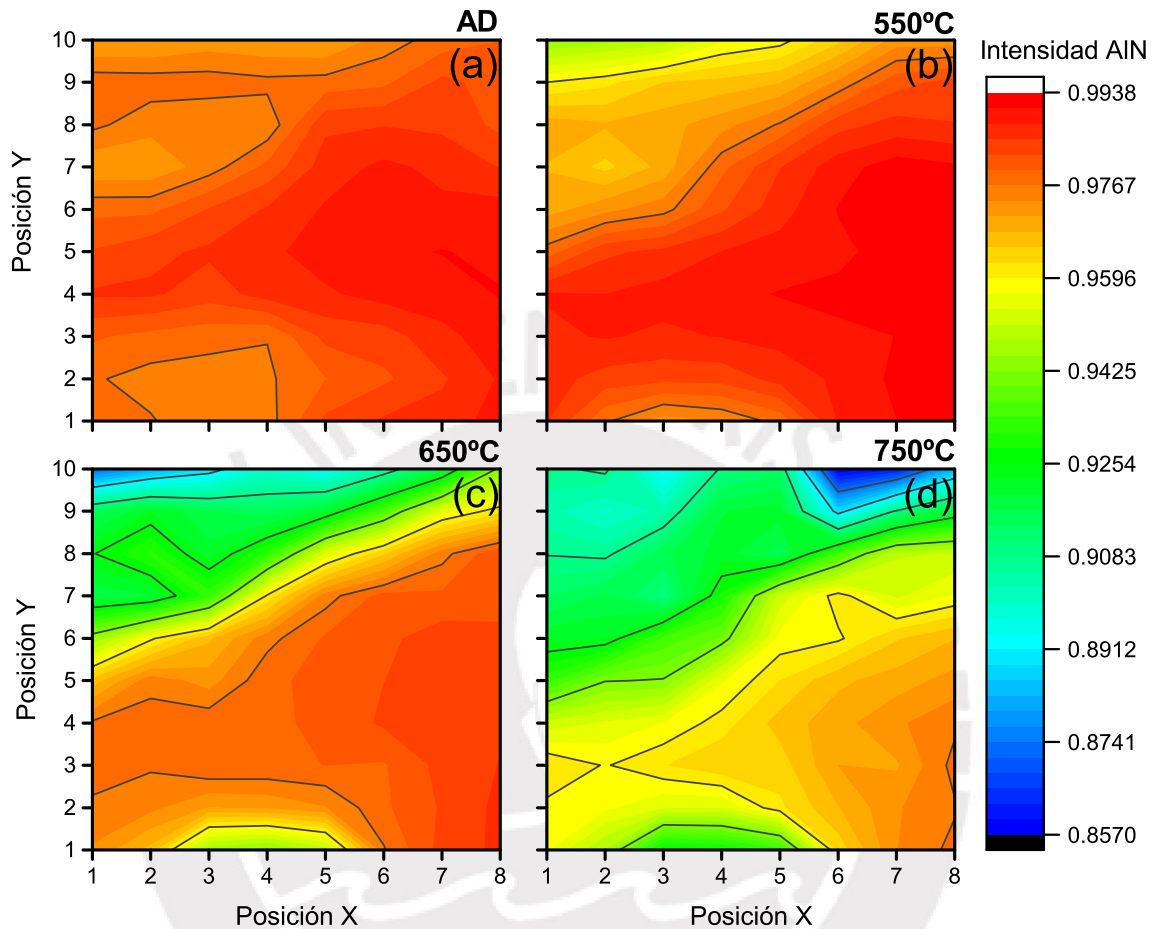


Figura 4.10: Intensidad de la matriz de AlO_xN_y para diferentes tratamientos térmicos.

Los diversos mecanismos que pueden activar a los iones de Yb^{3+} y que es independiente de la matriz donde se aloja. La matriz absorbe la energía, dicha energía puede ser liberado como calor, otra manera de liberar la energía es mediante la emisión de la matriz (ver Figura 4.10) y por último la transferencia de dicha energía a los iones Yb^{3+} (mediante los fonones) y que esta implica la activación de la TR.

De acuerdo a la publicación que se registró, donde se hace la mención de que no todos los iones de TR incrustados en una matriz son ópticamente activos para emitir luz [52]. En la muestra de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$, se observa que a AD encontramos luminiscencia con muy baja intensidad, ya que los iones de Yb^{3+} no se encuentran activos y de acuerdo a la Figura 4.10, se puede manifestar que hay transferencia de energía de la matriz AlO_xN_y a los iones de Yb^{3+} . Por tanto el tratamiento térmico de recocido es primordial para las activaciones de los iones de Yb^{3+} para la emisión de luz en el rango infrarrojo alrededor de 980 nm que pertenece a las transiciones de ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$, a partir de las temperaturas 550 °C, 650 °C y 750 °C, se observa que no hay un incremento gradual de la intensidad de la emisión

de luz conforme se aumenta la temperatura de recocido para altas concentraciones y una pequeña zona de baja concentración de iones de Yb^{3+} . Por tanto si comparamos la Figura 4.9 y 4.10, se observa el decaimiento de la intensidad de la matriz de AlO_xN_y dando paso a la transferencia de energía a la TR.

Otro de los procesos que influye la variación en la intensidad de la emisión de luz relacionado a los iones de TRs es la activación de un mayor número de iones de TRs mientras se va aumentando la temperatura en cada tratamiento térmico [59]. Sin embargo para la presente investigación se puede observar que no hay un decaimiento de la intensidad a una temperatura de 750°C . Trabajos previos muestran una óptima intensidad a la temperatura de 750 a 1100°C , en diferentes matrices tales como SiC, SiN y AlN dopada con TRs [4, 53, 86].

Análisis de la intensidad versus la razón O:N y versus la concentración atómica del Yb

Se ha reportado que hay una fuerte dependencia de la intensidad de emisión de luminiscencia del Er para concentraciones atómicas de oxígeno entre 0 a 44 at. % en una matriz de SiO_x previamente calentada a 250°C . Los espectros de luminiscencia a 77 K muestran que hay un incremento de la intensidad de luminiscencia para concentraciones menores a 1 at. %. De manera contraria ocurre cuando se incrementa la concentración de oxígeno [87]. Por tanto la presencia del oxígeno con una concentración no adecuada puede afectar a la intensidad de emisión de la TR, principalmente debido a la afinidad de la TR y el O. Hay estudios de cerámicas que presentan oxígeno en su estequiometría tales como AlO_xN_y y Al_2O_3 dopadas con TR que presentan luminiscencia [17, 68, 88].

A partir de las medidas de composición y de emisión de luz para diferentes posiciones, se correlacionan estos parámetros con el fin de medir el impacto del oxígeno y la concentración de iones de TR en la matriz con la emisión de luz. De acuerdo a la Figura 4.11 se puede observar una fuerte dependencia de la emisión de la intensidad de ion Yb^{3+} con respecto a la concentración, razón O:N y la temperatura. También se observa que los valores de razón O:N son afectados por el tratamiento térmico de recocido. En la Figura 4.11 (a), se observa la zona 1 que presenta la mayor intensidad de luminiscencia del Yb para AD la cual es relativamente baja en comparación cuando la muestra fue sometida a los diferentes tratamientos térmicos y se da para valores de razón $0.6 < \text{O:N} < 1.5$ aproximadamente, también podemos mencionar que esta baja intensidad que se manifiesta en la zona 1, se presenta en un rango de valores de concentración en iones de Yb^{3+} específicas alrededor de 1 y mayores a 2.5 at. % Yb^{3+} .

Cuando la muestra fue sometida a 550°C , se observa que intensidad de la luminiscencia se incrementa para todas las concentraciones dando a entender que los iones de Yb^{3+} se encuentran activadas, pero solo este incremento se da claramente en un rango de valores de razón O:N que están entre 0.7 a 1.8 aproximadamente (ver Figura 4.11 (b)), para valores de razón O:N mayores a 1.8 y concentración superior a 3.5 at. % Yb^{3+} se observa un pequeño incremento de la intensidad. También se observa un aumento dimensional de la luminiscencia (zona 1) en comparación con AD. Fuera la zona 1 no hay cambio significativo en la intensidad (razón O:N mayor a 1.8 aproximadamente).

En la Figura 4.11 (c) se observa como la intensidad de emisión del ion Yb^{3+} aumenta llegando a valores de 0.1259 aproximadamente para una alta concentración y para una

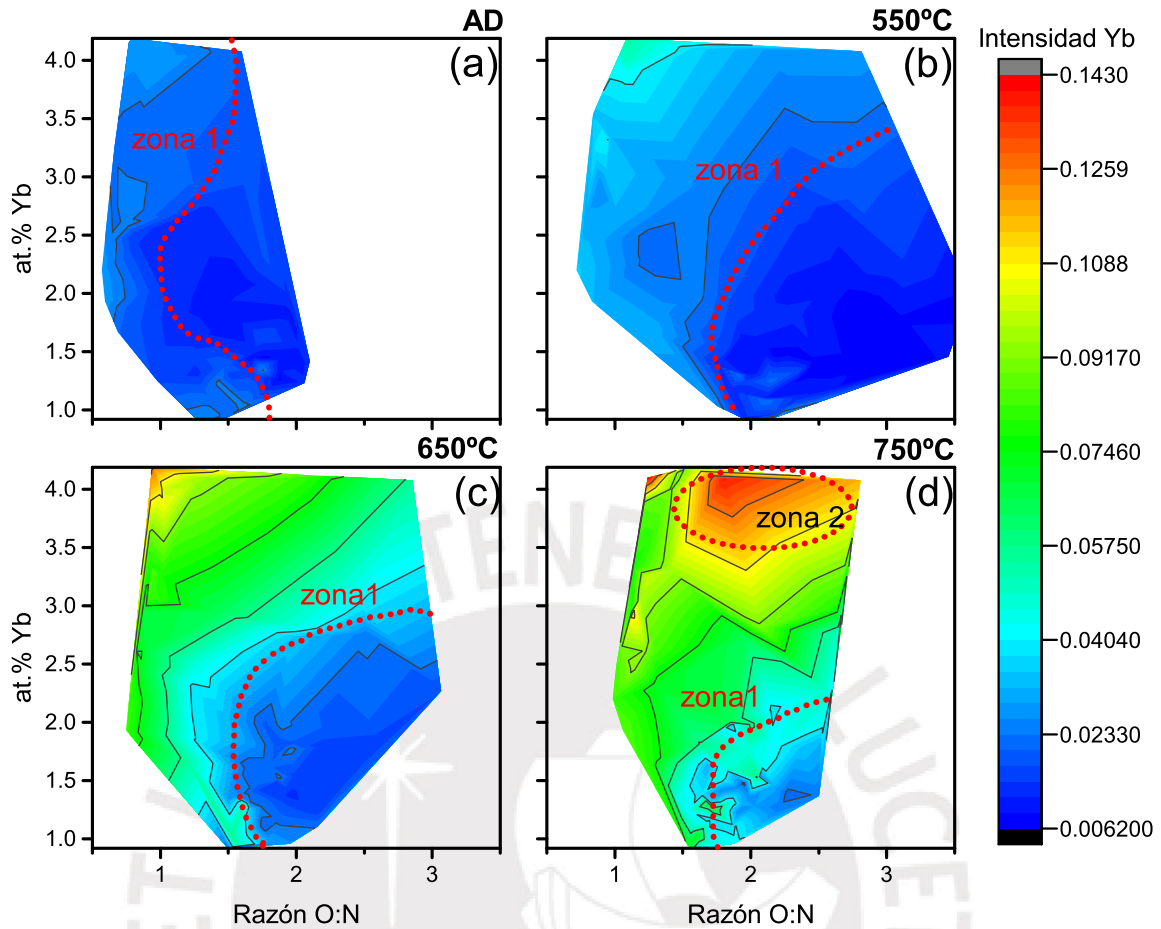


Figura 4.11: Variación de la intensidad de ion Yb^{3+} debido a la razón de O:N y la concentración atómica de la TR para diferentes tratamientos térmicos de recocido.

razón O:N=1, este cambio de la intensidad fue debido al tratamiento térmico de recocido a la temperatura de 650°C que tuvo una influencia en los iones del Yb^{3+} para su posible activación. Otra de las deducciones que se puede tomar a partir de la gráfica es la influencia del O en la intensidad de emisión. Como se mencionó anteriormente el aumento de la intensidad se da cuando la razón O:N es menor a 1.8, por encima de este valor la intensidad no tiene un cambio muy notorio. Sin embargo el aumento de la razón O:N ayuda a la emisión de luminiscencia de la TR, tal como se muestra en la Figura 4.11 (c) (ver crecimiento de zona 1) para concentraciones mayores a 2.5 de iones Yb^{3+} .

Cuando la muestra fue sometida a la temperatura de 750°C la intensidad de la película aumenta sobre toda la muestra (ver Figura 4.11 (d)). Hay un aumento significativo de la intensidad en la zona 1, también se observa que en el interior de la zona 1 hay presencia de una nueva zona (zona 2). En esta zona 2 hay un incremento de la intensidad alcanzando un valor alrededor de 0.14 para concentraciones altas (~ 4.0) y para razón O:N por encima de 1.5. Se puede manifestar que el O juega un papel muy importante para la emisión en esta zona y como también el tratamiento térmico de recocido para lo cual tenemos mayor porcentaje de iones de Yb^{3+} activados.

Para una mejor comprensión de la influencia que tiene el oxígeno en la película de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ se realizará un análisis de la intensidad de luminiscencia para distintas concentraciones atómicas de Yb 1.2, 2 y 4 at. % Yb. También se realizará un análisis para distintos valores de razón O:N 1.4, 1.7, 2, 2.3 y 2.6. De esta manera tratar de encontrar una energía de activación asociada a algún proceso que fomente la activación de los iones de Yb^{3+}

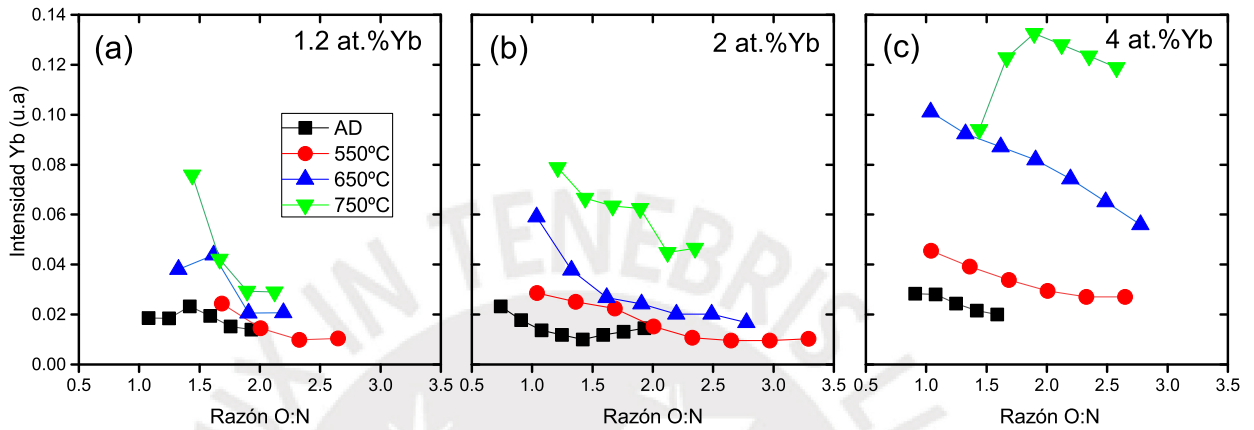


Figura 4.12: Variación de la intensidad de luminiscencia para distintas concentraciones atómicas de Yb vs la razón O:N.

A partir de la Figura 4.11 se extrajeron datos de luminiscencia para distintas concentraciones del ion Yb^{3+} . Estos son mostrados en la Figura 4.12. En esta Figura, se puede observar que para cada concentración atómica de Yb varía la intensidad de emisión de la TR, debido a la influencia de la temperatura durante el proceso de tratamiento térmico. Otra de los aspectos que se pueden tener en cuenta es la influencia de oxígeno, encontrando que a baja razón de O:N mejora la intensidad de emisión de la TR, contrario al anterior caso mencionado de Er en SiO_x . Se reportó la degradación de la emisión de luminiscencia del Eu^{3+} cuando el oxígeno es abundante, también se sugiere que hay varios canales de relajación competitivos relacionados con el oxígeno bajo excitación en las bandas de absorción que conducen a la degradación de la luminiscencia del Eu^{3+} en una matriz de NaLaF_4 [76]. No obstante esta tendencia decae para una concentración de 4 at. % Yb en específico para temperaturas de 650 °C y 750 °C (ver Figura 4.12 (c)), donde la razón de O:N es mayor a 2.5 y mostrando un pico de intensidad para el valor de O:N=2. Por tanto en este sentido la temperatura de recocido juega un papel muy importante en la emisión de luminiscencia para las TR haciendo notar que hay una mayor cantidad de iones de Yb^{3+} activos a cierta concentración y temperaturas de recocido.

Para realizar un análisis sobre los posibles mecanismos de activación térmica recurrimos a la dependencia de la intensidad de luz con la concentración de la TR. En la Figura 4.13, se observa la emisión de luz integrada de Tb en SiC:H y AlN versus la concentración de Tb para diferentes temperaturas de tratamientos térmicos [52]. También pueden diferenciar dos regiones en esta curva. La primera región denotada por la línea roja se le conoce como apagamiento por concentración (concentration quenching), el significado de

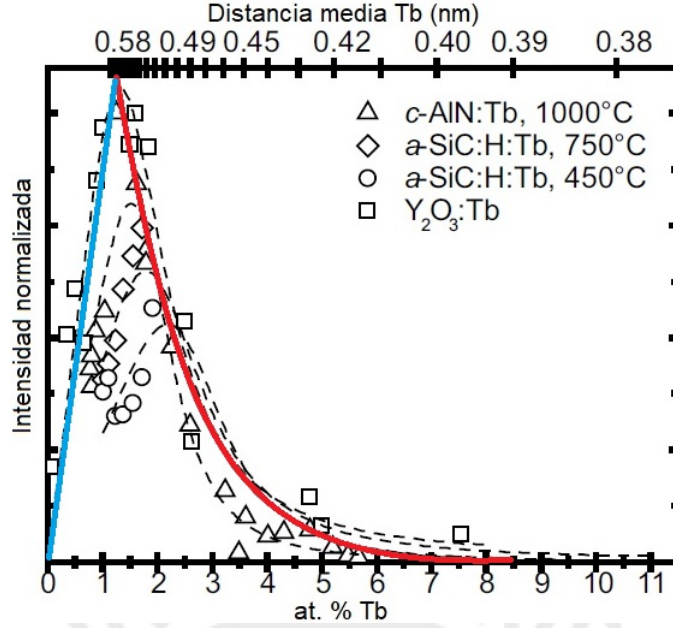


Figura 4.13: Intensidad luminiscente normalizada de las transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{5,4,3}$ para diferentes matrices dopadas con Tb, excepto para Y_2O_3 cuya transición es ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ versus la concentración atómica de Yb. La línea roja indica el ajuste de caída exponencial con $\exp(-x/x_0)$. Extraído y modificado de [52].

esta región es que la intensidad de la luminiscencia decrece por el aumento en la concentración de la TR, debido a que la distancia promedio entre los iones de TRs se reduce y provocando un aumento en la probabilidad de interacción entre las TRs. De esta manera la transferencia de energía entre las TRs puede generar una pérdida de la energía a través de un canal no radiativo como por ejemplo los defectos en la matriz.

La segunda región denotada por la línea azul en la Figura 4.13 se le conoce como región de activación, debido al incremento de la intensidad de luminiscencia por la aumento de concentración de la TR activados. Está bien establecido que no todas las TR integradas en una matriz están activas para la emisión de luz [52]. Los iones de TR pueden ser activados durante los tratamientos térmicos. En esta región de baja concentración atómica de TR se puede apreciar como la intensidad de luminiscencia varía con la temperatura. Sin embargo estas dos regiones pueden ser modeladas por la siguiente ecuación [52]:

$$I(n_{TR}) = \frac{A \times n_{TR}}{1 + B \times P_i(n_{TR})} \quad (4.2)$$

Aquí n_{TR} representa la concentración de la TR, P_i es la probabilidad de interacción entre iones de TR, A y B son constantes que dependen del grado de activación y la tasa de recombinación no radiativa respectivamente. Por lo tanto, estos dos últimos parámetros son sensibles a los tratamientos térmicos.

En este trabajo nos centramos en la región lineal a bajas concentraciones, debido a que en película delgada de $AlO_xN_y:Yb^{3+}$ encontramos concentraciones de 0.92 a 4.19 at. % Yb. Para estos valores hay un incremento en la intensidad de emisión de la luminiscencia a diferentes tratamientos térmicos de recocido.

No todas las TR presentes en una matriz participan de la emisión de luz. Sin embargo, estas pueden ser activadas a través de procesos térmicos con el fin de incrementar la intensidad de la luminiscencia (ver Figura 4.9). Estos pueden ser varios y asociados al reordenamiento de los átomos alrededor de la TR o a la variación de canales de transferencia de energía entre la matriz y la TR. Por tanto para entender los procesos de activación térmica de los iones de TR se presenta un análisis para encontrar la energía de activación térmica, debido a los procesos de recocido. En la Figura 4.14 se muestran valores de concentración atómica e intensidad de luminiscencia del Yb^{3+} , las cuales fueron extraídas para una determinada razón $\text{O:N} = 1.7$ para los diferente tratamiento térmicos de recocido. También se puede observar la intensidad de luminiscencia no presenta un decaimiento ya sea por la concentración (concentration quenching). Se espera de la región de activación una tendencia lineal. La pendiente en esta región es directamente proporcional al grado de activación de la TR [52]. Por tanto se puede considerar la ecuación 4.2 como $I(n_{TR}) \approx A \times n_{TR}$, donde A es la pendiente que contiene la información del porcentaje de activación de los iones de TR.

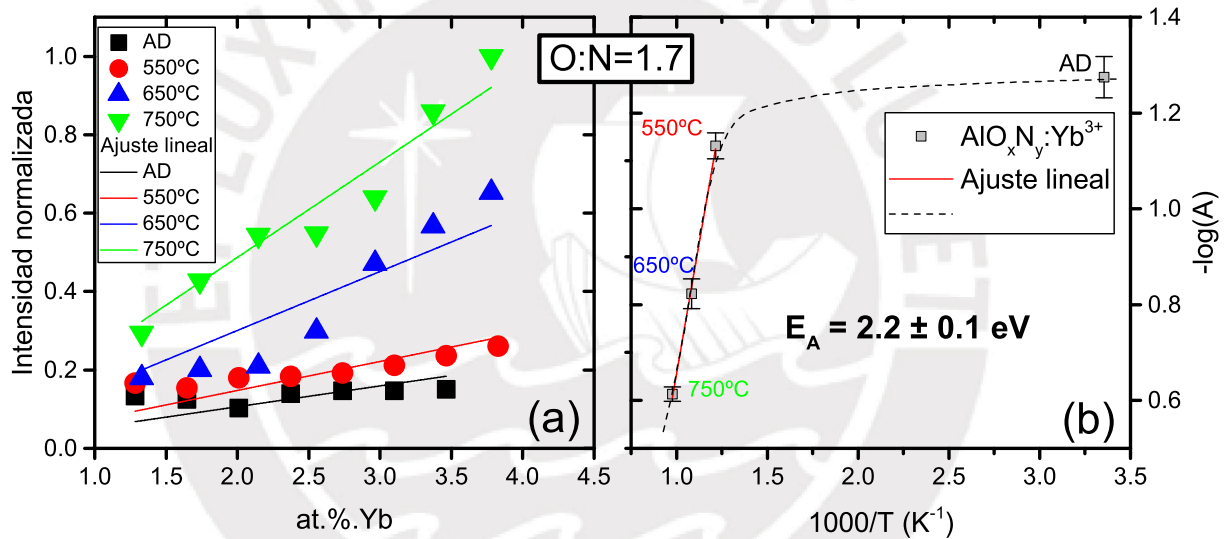


Figura 4.14: (a) Datos recopilado de intensidad y at. % Yb de la Figura 4.11 para un valor de razón de O:N y su respectivo ajuste lineal para encontrar la pendiente A. (b) Gráfica de Arrhenius de la pendiente A donde se muestra el cálculo de la energía de activación del Yb^{3+} en una matriz de AlO_xN_y .

La Figura 4.14 (a), se observa el ajuste lineal de los datos correspondiente a cada temperatura. El valor de la pendiente del ajuste lineal corresponde al valor de A las cuales son presentados en el Cuadro 4.2:

Teniendo en cuenta el valor de A y la temperatura de los tratamientos térmicos se puede realizar la gráfica tipo Arrhenius. La cual representa una dependencia lineal del logaritmo de A con la inversa de la temperatura (ver Figura 4.14 (b)). El ajuste lineal que se muestra en la Figura 4.14 (b), realizado solo en los tres puntos que corresponde a las temperaturas del tratamiento térmico de recocido. El valor de la pendiente está asociado a la energía de activación de la TR (Yb) cuyo valor es: $E_A = 2.2 \pm 0.1$ eV. Este

valor encontrado está sujeto a varios factores de error tales como: la cantidad puntos para el ajuste lineal (tres puntos). El valor obtenido para AD no se le incluye debido no está sujeto a un proceso de recocido, sino más bien está sujeto a los factores del crecimiento de la película dentro de la cámara del equipo de pulverización catódica.

Cuadro 4.2: Valor de pendiente (A) extraído del ajuste lineal de los valores de Intensidad de luminiscencia vs at. % Yb para cada razón O:N. y la energía de activación para cada razón O:N.

Temperatura	A				
	O:N=1.4	O:N=1.7	O:N=2.0	O:N=2.3	O:N=2.6
AD	0.06 ± 0.13	0.05 ± 0.04	–	–	–
550 °C	0.10 ± 0.01	0.07 ± 0.03	0.06 ± 0.01	0.06 ± 0.03	0.06 ± 0.02
650 °C	0.22 ± 0.02	0.15 ± 0.03	0.13 ± 0.03	0.12 ± 0.04	0.11 ± 0.03
750 °C	0.29 ± 0.02	0.24 ± 0.01	0.24 ± 0.02	0.24 ± 0.03	0.24 ± 0.03
E_A (eV)	2.1 ± 0.297	2.2 ± 0.105	2.5 ± 0.050	2.7 ± 0.029	2.7 ± 0.223

De acuerdo a lo presentado anteriormente sobre el cálculo de la energía de activación a partir de los datos extraídos de intensidad de luminiscencia y concentración atómica del Yb de la Figura 4.11 para un valor determinado de razón O:N. Se procedió de forma similar para distintas razones O:N 1.4, 2.0, 2.3, y 2.6, de las cuales se obtuvieron las energías de activación correspondientes. El Cuadro 4.2, muestra el valor de la pendiente A para los distintos O:N. Para AD los valores de A solo se obtuvieron para razones de O:N de 1.4 y 1.7, mientras que para los otros valores no hay datos experimentales. Observando los cálculos que se realizó anteriormente se puede calcular la energía de activación con las tres temperaturas de tratamiento térmico. En el Cuadro 4.2, se muestran los valores de la energía de activación.

En la Figura 4.15, se puede observar que la E_A muestra una dependencia con la razón O:N, mientras la razón O:N se incrementa la E_A también se incrementa. Para realizar un análisis del significado de la energía de activación entorno a la matriz $AlO_xN_y:Yb^{3+}$, se va a presentar informes sobre la energía de activación del oxígeno en una matriz de Al_2O_3 y AlN y el coeficiente de difusión del oxígeno y nitrógeno en AlN, ya que el material de AlO_xN_y presenta una fase intermedia de Al_2O_3 y AlN.

Se ha reportado que la energía de activación de oxígeno en una matriz de Al_2O_3 monocristalina es de 6.64 eV y 8.2 eV [89,90]. De igual forma para Al_2O_3 policristalino de 5.68 eV [89]. Mientras la energía de activación para la difusión de oxígeno es de aproximadamente 4.43 eV en una matriz de AlN [91]. Siendo menor la energía de activación de nitrógeno en AlN respecto al oxígeno en Al_2O_3 . Además el valor coeficiente de difusión de oxígeno y nitrógeno en una matriz de AlN es 10^{-15} y 10^{-18} m²/s para temperaturas de 1850 °C y 550 °C respectivamente, siendo el valor del nitrógeno menor. Con el valor de coeficiente de difusión del nitrógeno se calculó un valor aproximado de la energía de activación del nitrógeno en AlN de 1.7 eV.

De acuerdo a los valores encontrados de la energía de activación del oxígeno y nitrógeno en AlN y Al_2O_3 . Comparamos con los valores obtenidos en el presente trabajo (ver Cuadro

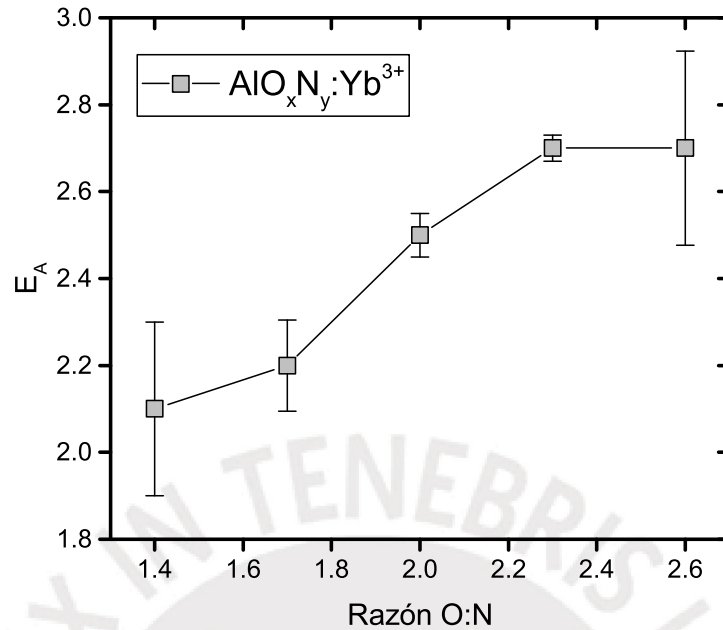


Figura 4.15: Energía de activación térmica del Yb^{3+} en la película de AlO_xN_y para diferentes razones O:N.

4.2), las cuales son menores excepto el valor de nitrógeno en AlN. También observando los valores del coeficiente de difusión del oxígeno, por lo que se descarta la difusión del oxígeno y posible difusión de N. Por lo que se cree que estas energías de activación (ver Cuadro 4.2), están relacionados al desorden de los átomos dentro de la película. En los resultados anteriores se muestra que intensidad de emisión de luminiscencia se incrementa con los tratamientos térmicos de recocido. Además la luminiscencia se puede mejorar cuando el ion de TRs se encuentre en un entorno más favorable como por ejemplo lo reportado por Janotta et al. racimo de Er_2O_3 o las regiones ricas en oxígeno. Varios estudios han demostrado que el ambiente de oxígeno correcto al entorno de Er es muy importante para la mejora de la luminiscencia debido al campo de cristal nocentrosimétrico correspondiente [92,93]. Se sabe que el recocido mejora adicionalmente esta coordinación del oxígeno alrededor de Er [87]. Por lo tanto de la Figura 4.15 podemos sugerir que la energía de activación podría ser la energía con la cual ocurre un reordenamiento de los átomos de oxígeno alrededor del Yb^{3+} para que de esta manera se incremente la intensidad de luminiscencia del ion Yb^{3+} para la razón O:N=1.4. Mientras que la razón O:N se incremente, y la luminiscencia no presente un decaimiento entonces será necesario una mayor energía de activación tal como se muestra la Figura 4.15.

4.4. Análisis estructural

El análisis estructural de la película de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ se realizó con la técnica de difracción de rayos X (XRD).

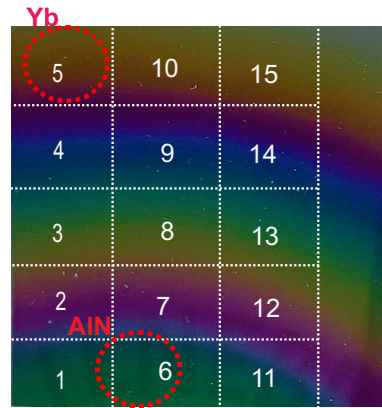


Figura 4.16: Distribución de las áreas medidas sobre la muestra de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$, donde se realizaron las medidas de XRD, así como también la posición de las fuentes de deposición AlN e Yb

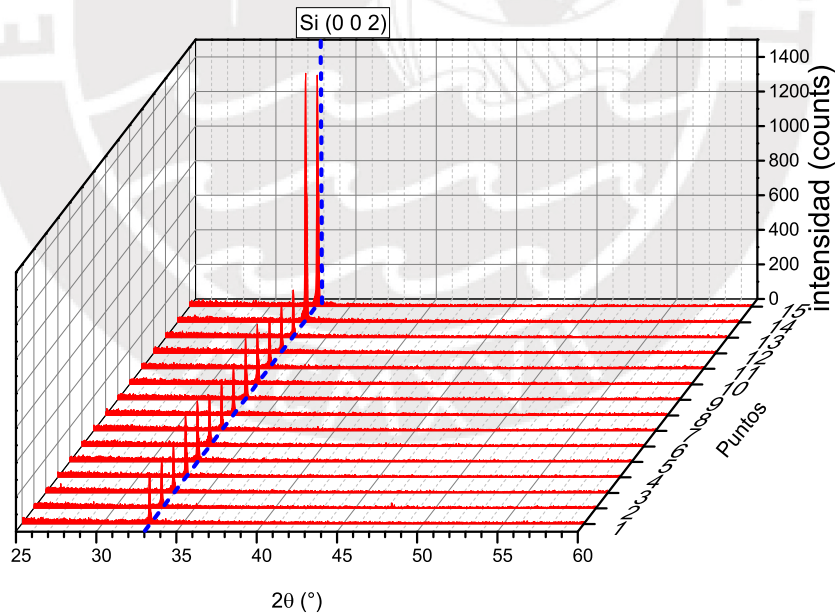


Figura 4.17: Difractograma de la película delgada de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ a AD.

En la Figura 4.17, se muestran los difractogramas para la película delgada de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ a AD, la cual está depositada sobre un sustrato de silicio cuya orientación es (1 0 0), el número de áreas medidas es 15 (ver Figura 4.16), mostrando como resultado que la película delgada es amorfa, debido a que no se encuentran picos de intensidad que muestren la

dirección de crecimiento del material AlO_xN_y o algunas de sus fases cristalinas. De acuerdo a los parámetros de deposición mostrados en el capítulo anterior uno puede obtener películas amorfas. Lo que si muestra la Figura 4.17 es la intensidad del pico de silicio cuya orientación de (0 0 2) a un ángulo de $2\theta=33^\circ$ para las áreas 14 y 15 medidos de la muestra (ver Figura 4.16), que corresponden a región donde la película delgada tiene un espesor aproximado de 353 nm, este resultado se mostrará en la siguiente sección.

La muestra se sometió a tratamiento térmico de recocido a temperaturas de 550°C , 650°C y 750°C . En cada paso del tratamiento de recocido se realizó el análisis estructural y el resultado es que no hay presencia de crecimiento de fases cristalinas de AlO_xN_y , así como también no se encontró fases de AlN y Al_2O_3 , como se menciona en el capítulo anterior la composición de la muestra es muy variado de manera similar ocurre con el espesor de la muestra. Además se sabe que los tratamientos térmicos pueden influir en la formación de fases cristalinas ayudando a un reordenamiento de los átomos en el material, esto dependerá de la temperatura de recocido, la energía de activación para la cristalización, la difusividad de los elementos en la matriz (concentraciones y tamaños de los iones) y por último la libre energía para formación de compuestos. La existencia de estas barreras energéticas interviene en la formación de las fases cristalinas. Por dichas razones también se hace la búsqueda de fases de AlN y Al_2O_3 y sin éxito alguno.

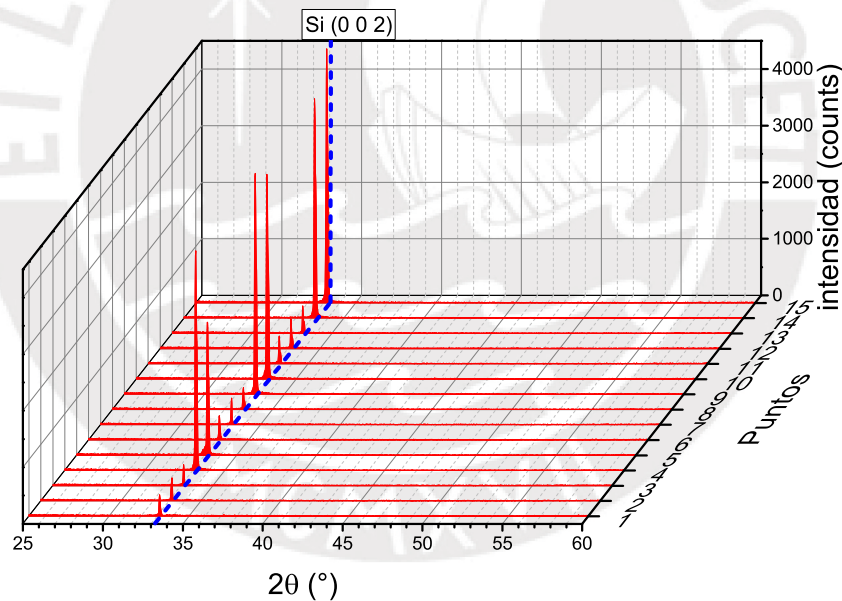


Figura 4.18: Difractograma de la película delgada de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ después del tratamiento térmico a 750°C .

La Figura 4.18 corrobora lo mencionado anteriormente, otra de las observaciones que se pueden hacer es que se encuentran picos de intensidad del silicio en distintos puntos de la muestra presentando una intensidad mucho mayor en los puntos 5,6,9,10,14 y 15, de acuerdo a la Figura 4.16. Sin embargo hay informes de películas delgadas de AlN con concentraciones de O dentro de la matriz que muestran crecimiento de fases AlN con estructura wurtzita hexagonal para AD y posteriormente calentadas a 500°C , 750°C y

900 °C y 1000 °C [94]. También podemos encontrar patrón de difracción para AlO_xN_y (radiación Cu-K_α) [95].

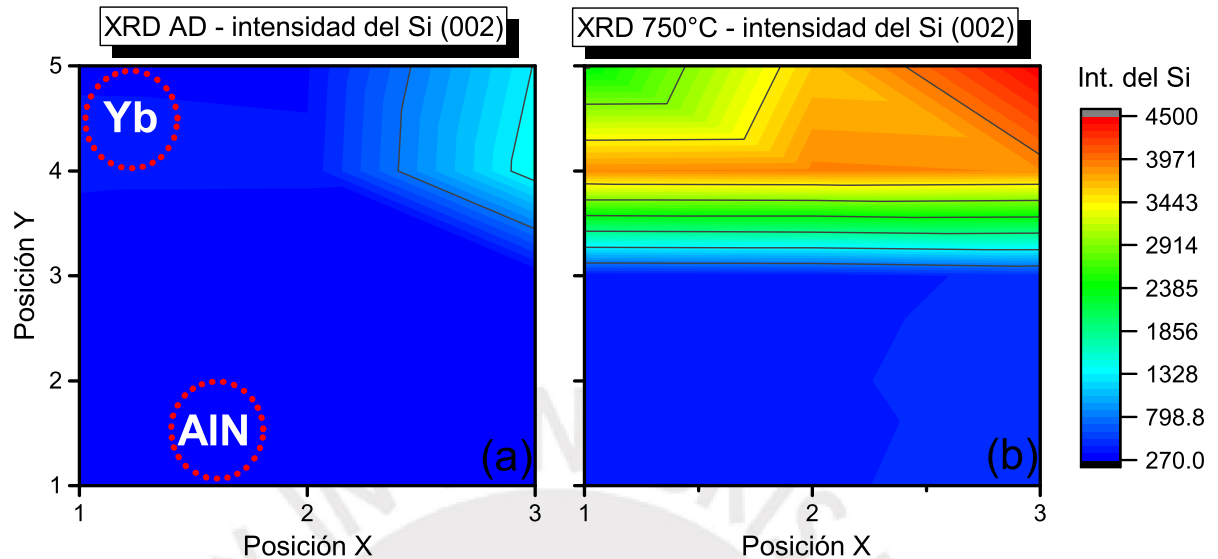


Figura 4.19: Variación de la intensidad del sustrato de silicio en el pico (0 0 2) en la película de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ (a) para AD y (b) para 750 °C.

En la Figura 4.19, se muestra la intensidad del pico de silicio en una orientación de (002) con máxima intensidad a temperatura de 750 °C. Inicialmente se puede observar que hay una pequeña región donde se muestra la intensidad de silicio (ver Figura 4.19 (a)), la cual se encuentra alejado la fuente de deposición ALN. En cada paso de tratamiento térmico de recocido esta región crece hasta llegar a la temperatura de 750 °C. Estos puntos se vieron afectados durante el tratamiento de recocido se puede afirmar que hay un decaimiento en el espesor de la película principalmente es esta región, cuyo espesor fluctuaba entre los valores de 353 a 624 nm en AD. Una de las razones que se puede afirmar es que la presencia de gases como el O y N se vieron afectados de manera radical en región de la película ya que presentan una inestabilidad térmica, otra de las afirmaciones que se puede hacer es que durante el tratamiento térmico de recocido los átomos dentro de la matriz tuvieron un reordenamiento la cual afecto al espesor de película. Se ha reportado que la película delgada de Al_2O_3 depositada sobre el sustrato de silicio presenta la disminución del espesor debido a la difusión del oxígeno en el sustrato, formando fases de SiO_2 a una temperatura de recocido de 1150 °C [96]. Otro reporte muestra que la películas delgadas AlO_x (con espesor de 10 - 40 nm) fueron depositadas a 300 °C por plasma asistida en sustratos 4H n-SiC (0001) presenta pérdida de masa a temperaturas de recocido mayores a 800 °C. Manifestando que la mayor parte de la pérdida de masa se limita a la eliminación de los grupos OH, es decir, la desorción de oxígeno e hidrógeno [97].

Conclusiones

En este trabajo se ha presentado un estudio de la composición atómica, las propiedades luminiscentes y estructurales de la película delgada de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ así como la influencia de los tratamientos térmicos de recocido a temperaturas de 550 °C, 650 °C y 750 °C sobre dichas propiedades. De acuerdo a este contexto se evaluó el efecto en la intensidad de emisión de luz del Yb y el proceso de activación térmica del Yb. Adicionalmente se evaluaron las propiedades ópticas de películas delgadas AlO_xN_y . A continuación, se presenta un resumen de los resultados obtenidos:

Propiedades ópticas de AlO_xN_y

El análisis de las propiedades ópticas mostró que el espesor de la película disminuía en forma radial a la ubicación del target de AlN que se usó para el crecimiento de la matriz. Los espesores hallados en el punto radial cercano, medio y alejado fueron 872 nm, 605 nm y 316 nm respectivamente. También en dichos puntos se encontró que la relación O:N se incrementa en 2.55, 3.05 y 3.76 respectivamente. Este incremento en el oxígeno (que puede deberse a la disminución del espesor y suponiendo que hubo oxidación superficial por ejemplo), influye en las propiedades ópticas de índice de refracción y ancho de banda de la películas. En el Cuadro 4.3, se observa un incremento del índice de refracción 1.49, 1.57 y 1.58 y del ancho de banda 5.97, 6.06 y 6.11 junto con el incremento de la concentración de oxígeno.

Cuadro 4.3: Parámetros ópticos obtenidos: el espesor, la energía del ancho de banda (E_g) y el índice de refracción de la película AlO_xN_y .

Muestras	Razón O:N	Espesor (nm)	E_g (eV)	n
AlO_xN_y 1	2.55	872	5.97	1.49
AlO_xN_y 2	3.05	605	6.06	1.57
AlO_xN_y 3	3.77	316	6.11	1.58

Luminiscencia del Yb^{3+}

El análisis de la intensidad de luminiscencia de la película delgada de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$, indica que los iones de Yb^{3+} fueron activados durante el proceso de tratamientos térmicos de recocido. El pico de intensidad de luminiscencia del Yb proviene de la transición electrónicas de los niveles $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ en la longitud de onda 980 nm. De esta manera los iones de Yb^{3+} se comportan como centros luminiscentes. La variación de la concentración atómica del Yb sobre toda la muestra es de 0.92 a 4.19 at. %. En la Figura 4.20, se observa

claramente el incremento de la intensidad de luminiscencia del Yb^{3+} a 750°C comparado con AD.

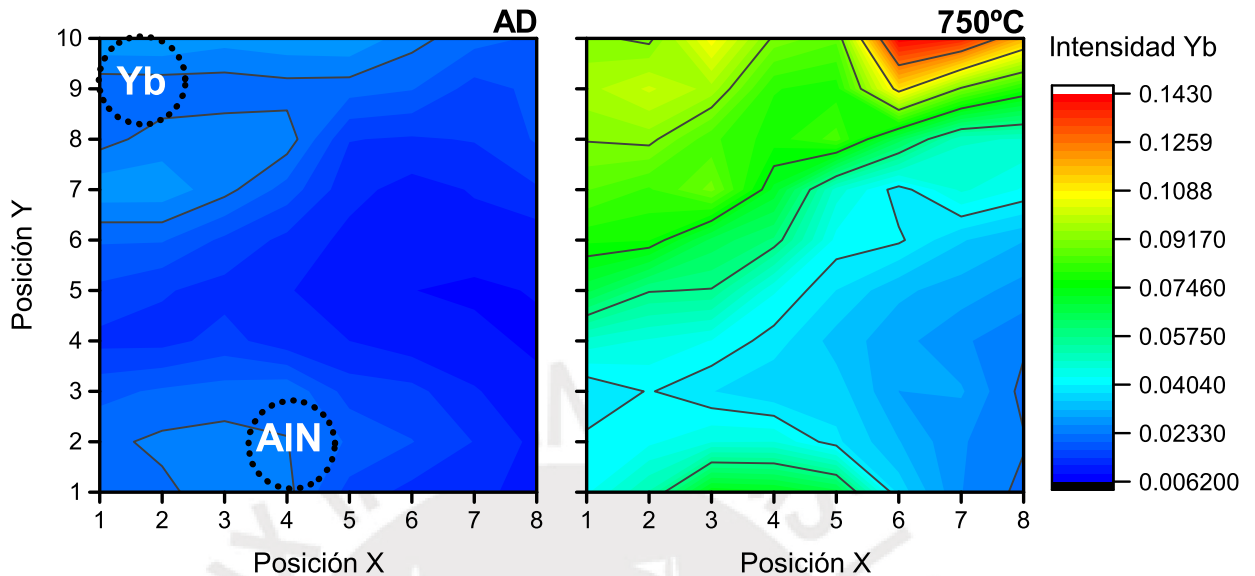


Figura 4.20: Variación de la intensidad de luminiscencia del Yb. Los círculos punteados indican la posición de las fuentes de deposición

La intensidad de emisión del Yb se incrementa con el aumento en la concentración de 0.92 hasta 4.1 de Yb. Esto ocurre tanto para la muestra sin calentar como después de los calentamientos. En el caso de la muestra llevada a 750°C , se observó un incremento en la intensidad de (0.09) a bajas concentraciones (0.92 a 1.4) que se apaga y luego vuelve a incrementarse significativamente para altas concentraciones de Yb.

El análisis de la intensidad de luminiscencia respecto a la concentración atómica de Yb y la razón O:N para diferentes temperaturas de recocido, muestra una tendencia de incremento notable de la intensidad de luminiscencia a altas concentraciones atómicas de Yb y para bajas razones O:N (menor a 2 aproximadamente) para las temperaturas de 550°C , 650°C y 750°C . Además a 750°C se muestra una zona donde la intensidad de luminiscencia llega a valores de pico alrededor de 1.43 para un rango de razón O:N de 1.5 a 2.5 aproximadamente y una alta concentración atómica de Yb^{3+} alrededor de 4 at. %. Por lo tanto la influencia de la razón O:N en la luminiscencia es muy esencial

Activación térmica del Yb^{3+}

El orden de los valores encontrados para las energías de activación del Yb con el tratamiento térmico, sugieren que esta energía está relacionada con el desorden de los átomos en la película. Además muestra una dependencia clara que cuando el valor de la razón O:N aumente, la energía de activación también se incrementa (ver Figura 4.21). Esto implica que se necesita una mayor energía de activación para el reordenamiento de los átomos de oxígeno alrededor del ion Yb^{3+} sin llegar al valor de la energía en la cual ocurre la difusión donde ya se cambian los átomos de posición y de esta manera la

intensidad de emisión de luminiscencia se incremente. Por lo tanto el tratamiento térmico de recocido mejora la intensidad de emisión de luz y la coordinación del oxígeno alrededor del Yb para razones de O:N menores a 2 aproximadamente.

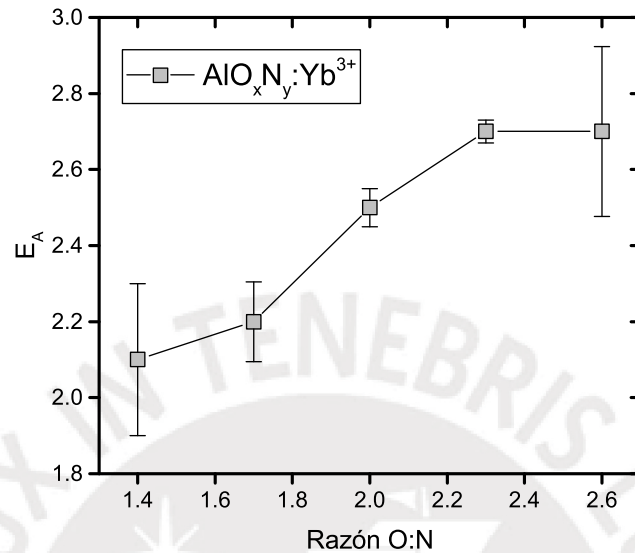


Figura 4.21: Energía de activación térmica del Yb^{3+} en la película de AlO_xN_y para diferentes razones O:N.

Estructura de la película $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$

El patrón de rayos X confirmó el estado amorfo de la biblioteca de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ tanto en el momento después de la deposición sin tratamiento térmico y luego de cada uno de los tratamiento térmicos realizados. No hay formación de fases cristalinas de AlN o Al_2O_3 .

Finalmente, podemos mencionar que la activación del Yb fue garantizada para la emisión de luz en la película delgada de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ fabricado con enfoque combinatorio. Por tanto este trabajo concluye reconociendo la eficacia de la metodología combinatoria para generar una gran cantidad de datos a partir de un único proceso de deposición y en reducir el tiempo de caracterización que tomarían varias muestras según el método convencional. La información obtenida en esta investigación reporta que la biblioteca de $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ producida muestra la más alta intensidad de emisión de Yb^{3+} a 4 at. % de Yb, razón O:N aproximadamente de 2, cuando se calentó la muestra a 750°C . Además que el tratamiento térmico de recocido ayuda a la activación del Yb del reordenamiento de los átomos de oxígeno alrededor del ion Yb^{3+} con la finalidad de mejorar la intensidad de emisión de luminiscencia para lo cual se tuvo éxito en una matriz amorfa $\text{AlO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$.

Trabajo futuro

El trabajo a futuro de estar centrado en un análisis del comportamiento de la luminiscencia a bajas concentración atómicas de Yb (<1 at.%) para tener un estudio más detallado de la energía de activación térmica del Yb^{3+} . Similarmente un análisis para altas concentraciones atómicas de Yb (>4 at.%) y ver el comportamiento del apagamiento de la emisión de luminiscencia. Además comprender la influencia de la razón O:N en la intensidad de emisión de la luminiscencia. Mostrar si hay un crecimiento de fases cristalinas cuando la película es sometida a tratamientos térmicos mayores a la temperatura de $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ y de esta manera tener un estudio mucho más sistemático de la película $\text{AlO}_x\text{N}_y\text{:Yb}^{3+}$. Por último, realizar un estudio sistemático de la luminiscencia de otras TRs en un matriz de AlO_xN_y , con la finalidad de fabricar dispositivos luminiscentes o comprender los procesos de conversión de la luz para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos.



Apéndice A

Anexo I: Valores de las concentraciones de Yb, Al, O y N en la película de AlN:Yb^{3+}

Cuadro A.1: Concentración Atómica de iterbio $T = 25^\circ\text{C}$

$X \setminus Y$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0.96	0.92	1.17	1.31	1.25	1.67	1.93	2.61	3.32	4.19
2	1.08	1.24	1.11	1.61	1.53	1.86	2.2	2.46	3.25	4.15
3	0.94	0.97	1.11	1.48	1.82	2.01	2.63	2.6	3.07	4.01
4	1.03	1.34	1.38	1.5	1.63	1.98	2.31	2.95	3.54	4
5	1.3	1.38	1.32	1.47	1.98	1.82	1.77	2.49	3.34	3.87
6	1.32	1.63	1.28	1.3	1.46	1.8	2.11	2.73	2.94	4.1
7	1.23	1.42	1.54	1.44	1.45	1.79	1.95	2.76	2.82	4.09
8	1.4	1.37	1.48	1.26	1.36	1.83	1.99	2.27	2.98	4.08

Cuadro A.2: Concentración Atómica de iterbio $T = 550^\circ\text{C}$

$X \setminus Y$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	2.81	2.75	2.89	3.23	2.88	2.56	3.21	4.28	5.2	5.11
2	2.81	2.54	2.4	3.49	3.08	3.36	3.74	4.18	4.73	4.84
3	2.47	2.47	3.04	3.82	2.81	3.13	3.33	4.69	4.1	6.01
4	3.34	2.93	3.02	2.9	3.39	3.56	3.11	3.99	4.88	5.81
5	2.88	2.41	3.82	2.79	3.37	3.12	3.4	4.16	5.74	6.54
6	2.62	3.2	2.76	3.81	3.28	3.5	4.29	4.37	5.93	5.88
7	2.92	2.6	3.47	3.26	3.29	3.24	3.37	3.93	5.01	5.67
8	2.87	3.46	2.53	3.47	2.87	3.66	4.16	4.09	5.21	5.96

Cuadro A.3: Concentración Atómica de iterbio $T = 650^{\circ}\text{C}$

$X\backslash Y$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1.97	2.48	2.65	3.1	2.81	2.11	2.82	2.98	4.07	4.88
2	2.65	1.67	3.31	3.15	2.19	2.37	2.73	2.93	3.68	4.1
3	2.21	2.02	2.38	2.65	1.96	2.43	2.85	3.45	3.89	4.64
4	1.59	2.24	2.25	2.27	2.89	2.32	2.83	3.17	3.78	4.82
5	1.72	2.55	2.78	3.41	2.94	2.56	2.7	3.34	3.76	5.33
6	2.07	2.45	2.48	2.61	3.09	2.62	3.1	3.97	3.98	4.95
7	2.12	2.2	2.74	2.86	2.7	3.03	3.41	3.25	4.04	5.4
8	2.3	3.01	3.01	3.16	3.02	2.88	3.8	3.69	4.38	5.07

Cuadro A.4: Concentración Atómica de iterbio $T = 750^{\circ}\text{C}$

$X\backslash Y$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	2.42	2.84	2.34	2.72	2.45	2.99	3.03	3.32	4.13	4.66
2	1.92	2.39	2.76	2.65	2.35	2.66	2.9	3.16	4.17	5.54
3	1.73	2.11	2.68	2.94	2.88	2.64	3.19	3.6	3.74	4.13
4	1.64	1.99	2.77	3.48	2.56	3.03	2.82	3.31	4.17	5.09
5	2.49	2.94	2.45	3.39	3.05	2.76	2.81	3.38	4.72	5.41
6	2.61	2.53	2.45	3.24	3.81	3.65	3.3	4.02	5.3	5.39
7	2.95	2.67	2.64	3.21	3.05	3.55	3.78	3.27	4.17	6.04
8	2.4	3.1	2.98	3.2	3.32	3.63	3.61	4.18	5.19	7.33

Cuadro A.5: Concentración Atómica de Aluminio $T = 25^{\circ}\text{C}$

$X\backslash Y$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	31.38	32.32	30.74	31.57	32.19	32.78	32.41	30.74	28.3	26.65
2	30.96	31.92	30.68	30.95	32.36	33.79	31.25	31.08	30.14	26.24
3	31.44	31.75	32.44	31.89	29.52	32.08	34.74	33.44	32.4	29.81
4	32.49	33.58	32.15	32.6	32.55	34.94	34.05	33.22	31.46	20.42
5	32.32	31.76	32.29	32.5	32.26	32.07	32.38	34.54	31.36	32.63
6	32	31.95	32.97	32.5	30.81	31.05	31.83	33.07	31.48	30.42
7	32.22	32.05	31.37	32.35	30.87	30.3	31.25	30.67	29.69	29.24
8	31.7	30.22	30.61	30.57	30.16	30.23	31.87	30.17	30.01	27.4

Cuadro A.6: Concentración Atómica de Aluminio $T = 550^{\circ}\text{C}$

$X\backslash Y$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	36.46	38.11	37.26	34.45	35.92	37.06	36.48	33.03	27.53	30.31
2	38.64	39.46	36.8	38.94	33.71	32.89	35.71	31.26	28.58	28.51
3	36.31	36.31	39.02	35.24	35.61	35.6	34.05	32.11	28.7	29.81
4	38.46	38.84	34.21	35.95	32.7	36.79	33.61	31.58	28.62	26.18
5	36.69	38.64	33.49	36.55	34.73	33.75	32.27	33.32	31.77	30.6
6	37.26	37.15	38.63	40.51	40.83	37.57	33.35	36.99	31.96	32.7
7	36.89	40.94	35.18	37.31	35.5	33.48	34.35	31.66	30.29	28.66
8	36.48	36.58	37.8	34.93	35.56	35	34.13	32.17	28.43	28.79

Cuadro A.7: Concentración Atómica de Aluminio $T = 650^{\circ}\text{C}$

$X\backslash Y$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	39.63	38.41	37.81	38.91	35.81	38.8	33.72	31.74	31.08	27.02
2	37.77	39.22	42.38	37.95	36.88	35.38	35.19	32.62	32.25	30.65
3	38.73	40.27	39.49	37.29	36.32	35.1	35.3	33.2	32.82	28.6
4	39.46	35.98	38.56	38.02	36.69	37.71	35.99	32.76	31.49	29.41
5	39.16	38.07	38.59	37.41	37.69	37.84	33.92	33.06	34.86	28.53
6	36.9	37.24	38.08	37.25	35.23	36.12	34.04	31.54	31.49	28.48
7	37.92	37.16	36.94	36.86	36.76	35.09	35.43	34.93	31.19	30.31
8	36.62	35.99	36.29	35.51	35.69	36.32	33.07	33.89	30.63	29.74

Cuadro A.8: Concentración Atómica de Aluminio $T = 750^{\circ}\text{C}$

$X\backslash Y$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	36.98	36.45	36.1	37.46	37.03	35.27	35.15	33.66	31.58	30.72
2	37.27	38.47	36.75	35.87	38.46	35.84	37.01	32.75	31.31	28.78
3	37.66	38.78	38.98	35.57	36.36	36.39	34.66	34.54	31.28	31.93
4	40.62	38.43	36.42	36.01	37.46	36.82	37.4	33.75	33.23	31.33
5	40.07	37.44	37.6	36.06	35.9	36.42	34.97	34.2	32.18	29.43
6	37.47	37.54	38.45	34.44	34.16	35.25	36	31.59	27.09	31.06
7	35.81	37.52	37.21	36.37	35.8	35.31	32.89	34.94	33.34	28.85
8	38.37	36.78	35.96	35.31	35.71	33.34	36.1	34.61	30.57	30.53

Cuadro A.9: Concentración Atómica de Oxígeno $T = 25^{\circ}\text{C}$

$X\backslash Y$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	40.47	39.6	38.54	37.58	32.94	26.73	24.43	26.7	28.44	30.46
2	38.8	39.31	39.3	37.41	33.43	27.06	24.11	26.15	26.55	30.19
3	37.55	39.21	37.58	36.81	35.34	31.9	26.67	27.5	29.04	33.53
4	41.17	41.48	42.23	41.17	37.75	32.35	27.37	26.4	30.25	36.7
5	39.95	39.81	41.43	41.27	38.66	39.02	34.58	28.12	31.4	30.37
6	43.82	42.37	41.75	43.41	42.37	40.57	40.62	36.18	35.86	36.81
7	44.8	45.07	44.82	43.24	43.17	45.07	40.53	38.56	38.97	39.76
8	44.87	45.68	44.19	44.44	44.77	44.57	43.6	43.4	41.9	42.15

Cuadro A.10: Concentración Atómica de Oxígeno $T = 550^{\circ}\text{C}$

$X\backslash Y$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	41.48	39.14	38.82	41.36	41.79	34.24	27.42	29.18	32.71	33.64
2	39.75	38.44	41.27	40.79	40.91	36.83	25.33	29.21	30.8	34.97
3	42.01	42.01	40.71	41.36	41.54	37.83	31.71	27.65	32.54	33.16
4	37.09	40.89	41.7	39.77	42.9	38.65	35.29	30.26	30.34	34.51
5	39.75	37.59	41.99	42.13	42.81	43.96	42.18	33.98	30.85	32.78
6	39.66	39.3	42.66	40.33	43.35	44.57	45.42	41.21	38.5	37.95
7	42.04	40.12	43.03	43.57	44.97	46.45	45.71	46.56	47.39	45.04
8	44.54	42.6	40.91	45.32	46.14	45.5	48.33	48.3	50.63	48.14

Cuadro A.11: Concentración Atómica de Oxígeno $T = 650^{\circ}\text{C}$

$X\backslash Y$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	38.62	35.43	38.72	37.15	38.39	32.21	27.13	29.5	31.47	32.97
2	37.36	37.54	37.11	36.56	39.73	34.42	27.66	30.29	32.38	32.11
3	35.98	37.15	37.04	38.02	38.64	37.45	29.34	28.93	30.27	33.43
4	35.56	37.07	37.39	38.61	38.88	39.17	33.73	29.99	30.99	33.36
5	36.58	36.22	37.8	38.8	37.93	39.54	42	35.59	29.59	33.46
6	38.04	37.43	37.99	39.64	40.41	40.02	43.5	42.68	38.09	37.39
7	40.83	38.41	40.12	40.86	41.65	42.39	42.25	44.23	43.57	43.04
8	40.45	40.44	39.4	41.99	40.02	43.94	45.27	47.07	46.37	48.27

Cuadro A.12: Concentración Atómica de Oxígeno $T = 750^{\circ}\text{C}$

$X\backslash Y$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	39.52	37.65	38.81	38.81	38.39	34.61	31.81	34.73	37.56	39.24
2	37.1	35.79	39.54	39.5	39.75	34.43	29.81	34.08	35.6	39.07
3	36.74	37.17	38.05	38.98	37.63	39.56	31.8	34.92	35.29	36.12
4	35.61	35.37	39.76	39.05	40.56	40.14	34	33.24	34.61	37.25
5	36.04	37.05	37.78	39.43	39.66	41.59	41.29	31.4	33.67	35.71
6	38.02	37.63	39.57	41.21	42.47	42.1	41.48	42.64	35.89	35.2
7	40.15	38.36	40.58	39.46	41.86	42.94	44.33	44.83	42.12	41.82
8	41.11	42.95	40.36	42.4	40.55	45.09	43.23	43.93	46.56	45.81

Cuadro A.13: Concentración Atómica de Nitrogeno $T = 25^{\circ}\text{C}$

$X\backslash Y$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	27.19	27.15	29.55	29.54	33.63	38.82	41.23	39.94	39.94	38.7
2	29.15	27.53	28.91	30.03	32.67	37.29	42.45	40.31	40.07	39.43
3	30.07	28.07	28.88	29.82	33.32	34.01	35.96	36.46	35.5	32.65
4	25.3	23.6	24.24	24.73	28.07	30.72	36.26	37.42	34.75	34.2
5	26.43	27.04	24.96	24.76	27.1	27.09	31.26	34.86	33.9	33.13
6	22.86	24.05	24	22.79	25.37	26.58	25.45	28.02	29.72	28.67
7	21.76	21.47	22.27	22.97	24.51	22.85	26.27	28	28.52	26.91
8	22.03	22.73	23.73	23.74	23.71	23.37	22.54	24.16	25.1	26.37

Cuadro A.14: Concentración Atómica de Nitrogeno $T = 550^{\circ}\text{C}$

$X\backslash Y$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	19.26	20	21.03	20.96	19.4	26.15	32.89	33.51	34.55	30.94
2	18.8	19.56	19.54	16.78	22.3	26.93	35.22	35.35	35.89	31.68
3	19.21	19.21	17.23	19.58	20.04	23.43	30.91	35.56	34.66	31.03
4	21.11	17.34	21.07	21.37	21.01	21.01	27.99	34.18	36.15	33.49
5	20.68	21.36	20.7	18.53	19.09	19.17	22.14	28.54	31.63	30.08
6	20.45	20.36	15.96	15.34	12.55	14.36	16.94	17.43	23.62	23.48
7	18.15	16.34	18.31	15.85	16.25	16.84	16.57	17.86	17.3	20.63
8	16.11	17.36	18.76	16.27	15.42	15.84	13.38	15.44	15.72	17.1

Cuadro A.15: Concentración Atómica de Nitrogeno $T = 650^{\circ}\text{C}$

$X\backslash Y$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	19.78	23.67	20.83	20.84	22.99	26.89	36.33	35.77	33.39	35.13
2	22.22	21.57	17.2	22.35	21.2	27.84	34.42	34.16	31.69	33.14
3	23.07	20.56	21.09	22.03	23.08	25.01	32.52	34.41	33.02	33.33
4	23.39	24.71	21.8	21.1	21.54	20.8	27.45	34.08	33.74	32.41
5	22.54	23.16	20.83	20.38	21.44	20.05	21.38	28.01	31.78	32.69
6	22.99	22.88	21.46	20.5	21.27	21.24	19.35	21.82	26.44	29.18
7	19.13	22.24	20.2	19.41	18.88	19.5	18.91	17.59	21.2	21.25
8	20.64	20.56	21.3	19.35	21.27	16.86	17.86	15.35	18.62	16.91

Cuadro A.16: Concentración Atómica de Nitrogeno $T = 750^{\circ}\text{C}$

$X\backslash Y$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	21.08	23.07	22.76	21.01	22.14	27.14	30	28.3	26.72	25.38
2	23.7	23.36	20.95	21.98	19.44	27.07	30.29	30.02	28.91	26.6
3	23.87	21.95	20.29	22.51	23.14	21.4	30.35	26.93	29.69	27.82
4	22.12	24.21	21.05	21.47	19.42	20	25.78	29.71	28	26.34
5	21.4	22.57	22.17	21.12	21.39	19.22	20.93	31.03	29.43	29.44
6	21.9	22.3	19.53	21.11	19.56	19.01	19.21	21.75	31.72	28.35
7	21.09	21.46	19.58	20.96	19.29	18.2	19.01	16.95	20.36	23.29
8	18.11	17.17	20.7	19.09	20.41	17.94	17.07	17.27	17.68	16.32

Bibliografia

- [1] A. WAKAHARA, K. TAKEMOTO, F. OIKAWA, H. OKADA, T. OHSHIMA, AND H. ITOH. *Investigation of Tb-related green emission in group-III nitrides by time-resolved photoluminescence measurement*. phys. stat. sol. (a) 205, No. 1, 56–59, 2008.
- [2] YU-CHUN LI, YEN-HWEI CHANGA, YU-FENG LIN, YEE-SHIN CHANG, YI-JING LIN. *Synthesis and luminescent properties of Ln³⁺ (Eu³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺)-doped lanthanum aluminum germanate LaAlGe₂O₇ phosphors*. Journal of Alloys and Compounds, 439, 367–375, 2007.
- [3] FENG WANG AND XIAOGANG LIU. *Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals*. Chem.Soc.Rev., 38, 976-989, 2009.
- [4] R. WEINGÄRTNER, O. ERLNBACH, F. DE ZELA, A. WINNACKER, I. BRAUER, H. P. STRUNK. *Cathodoluminescence Measurements and Thermal Activation of Rare Earth Doped (Tb³⁺, Dy³⁺ and Eu³⁺) α-SiC Thin Films Prepared by rf Magnetron Sputtering*. Materials Science Forum, Vols. 527-529, pp 663-666, 2006.
- [5] ANDREW BEEBY, RACHEL S. DICKINS, STEPHEN FAULKNER, DAVID PARKER AND J. A. GARETH WILLIAMS. *Luminescence from ytterbium(III) and its complexes in solution*. Chem. Commun, 1401-1402, 1997.
- [6] ANDREW BLAKERS, NGWE ZIN, KEITH R. MCINTOSH, KEAN FONGA *High Efficiency Silicon Solar Cells*. Elsevier, 1-10, 1997.
- [7] A. ABABNEH, H. KREHER, H. SEIDEL, U. SCHMID *The Influence of Varying Sputter Deposition Conditions on the Wet Chemical Etch Rate of AlN Thin Films*. SPIE, Vol. 6589, 2007.
- [8] R. K. CHOUDHARY, P. MISHRA, A. BISWAS, AND A. C. BIDAYE. *Structural and Optical Properties of Aluminum Nitride Thin Films Deposited by Pulsed DC Magnetron Sputtering*. ISRN Materials Science Volume 2013, 2013.
- [9] MASASHI YAMASHITA, YUKICHI SASAKI, HIROKI ITO, HITOSHI OHSATO AND NORIYOSHI SHIBATA *Fabrication of Aluminum Nitride Thin Film and Its Oxidation Behavior*. Journal of the Society of Materials Science, Vol. 55, No. 8,785-789, 2006.
- [10] J. W. LEE, I. RADU AND M. ALEXE *Oxidation behavior of AlN substrate at low temperature*. Journal of Materials Science, Materials in electronics 13, 131-137, 2002.

- [11] A. BELLOSI, E. LANDI, AND A. TAMPIERI *Oxidation behavior of aluminum nitride*. J. Mater. Res., Vol. 8, No. 3, 1993.
- [12] N. AZEMA, J. DURAND, R. BERJOAN, C. DUPUY AND L. COT *Oxidation Stages of Aluminium Nitride Thin Films Obtained by Plasma-enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)*. Journal the European Ceramic Society 8, 291-298, 1991.
- [13] PRAVURAM PANDA, S. K. SINGH, AND S. P. SINHA. *Synthesis of γ -aluminium oxynitride spinel using thermal plasma technique*. AIP Conference Proceedings 1461, 316-319, 2012.
- [14] WENZHOU SUN, YUHONG CHEN, LANER WU, AND YONG JIANG. *Preparation of γ -AlON Transparent Ceramics by One-step Method with High-Activity Al_2O_3 Powders*. AIP Conference Proceedings 1542, 137-140, 2013.
- [15] ROGER H. FRENCH. *Electronic Band Structure of Al_2O_3 , with Comparison to AlON and AlN*. J. Am. Ceram. SOC. 13, 471-489, 1990.
- [16] J. BORGES, E. ALVES F. VAZ, L. MARQUES. *Optical properties of AlN_xO_y thin films deposited by DC magnetron sputtering*. aCentro de Física, Universidade do Minho, Sacavém, Portugal.
- [17] F. ZHANG, S. W. WANG, X. J. LIU, L. Q. AN, AND X. Y. YUAN. *Upconversion luminescence in Er-doped γ -AlON ceramic phosphors*. Journal of Applied Physics 105, 2009.
- [18] G. SELVADURAY AND L. SHEET. *Aluminium nitride: review of synthesis methods*. Materials Science and Technology, Vol. 9, 463-473, 1993.
- [19] M. GARCÍA-MÉNDEZ, S. MORALES-RODRÍGUEZ, R. MACHORRO AND W. DE LA CRUZ. *Characterization of ALN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering*. Revista Mexicana de Física, 54(4), 271-278, 2008.
- [20] V. DIMITROVA, D. MANOVA, T. PASKOVA, TZ. UZUNOV, N. IVANOV, D. DE-CHEV. *Aluminium nitride thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering*. Pergamon, Vol. 51, number 2, 161-164, 1998.
- [21] S. LIRU, RICKY K. Y. FU AND PAUL K. CHU. *Synthesis of aluminum nitride films by plasma immersion ion implantation-deposition using hybrid gas-metal cathodic arc gun*. Review of Scientific Instruments vol 75, Number 3, 719-723, 2004.
- [22] NEELAM KUMARI, ASHWINI K. SINGH AND P.K. BARHAI. *Study of Properties of AlN Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering*. Int. J. Thin Fil. Sci. Tec. 3, No. 2, 43-49, 2014.
- [23] NAOKI YAMAMOTO. *Cathodoluminescence*. Intech, pag. 162, 2012.
- [24] ICHIRO TAKEUCHI¹, JOCHEN LAUTERBACH, AND MICHAEL J. FASOLKA. *Combinatorial materials synthesis*. Elsevier, 18-26, 2005.

- [25] HIDEOMI KOINUMA AND ICHIRO TAKEUCHI. *Combinatorial solid-state chemistry of inorganic materials*. nature materials, VOL 3, pag 429-438, 2004.
- [26] TED X. SUN AND G.E. JABBOUR. *Combinatorial Screening and Optimization of Luminescent Materials and Organic Light-Emitting Devices*. Mrs Bulletin, 309-315,2002.
- [27] SAMUEL S. MAO, PAUL E. BURROWS. *Combinatorial screening of thin film materials: An overview*. Journal of Materiomics, vol. 1, 85-91, 2015.
- [28] BALAJI NARASIMHAN, SURYA K. MALLAPRAGADA, MARC D. PORTER. *Combinatorial Materials Science*. A John Wiley and Sons, New Jersey, 2007
- [29] ELISEO RUIZ, SANTIAGO ALVAREZ AND PERE ALEMANY. *Electronic structure and properties of AlN*. Physical Review B, Vol. 49, N° 11, 7115-7123, 1994.
- [30] M. ISHIHARA, S. J. LI, H. YUMOTO, K. AKASHI AND Y. IDE. *Control of preferential orientation of AlN films prepared by the reactive sputtering method*. Elsevier Science, Thin solid films 316, 152-157, 1998.
- [31] XIAO-HONG XUA, HAI-SHUN WU, CONG-JIE ZHANGA AND ZHI-HAO JIN. *Morphological properties of AlN piezoelectric thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering*.
- [32] Z. VASHAEI, T.AIKAWA, M.OHTSUKA, H.KOBATAKE, H.FUKUYAMA, S.IKEDA AND K.TAKADA B. *Influence of sputtering parameters on the crystallinity and crystal orientation of AlN layers deposited by RF sputtering using the AlN target*. Journal of Crystal Growth 311, 459-462, 2009.
- [33] HADIS MORKOÇ. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*. Wiley-Vch Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim,1^o Edition, 2008.
- [34] X. Y. CUI, B. DELLEY, AND C. STAMPFL. *Band gap engineering of wurtzite and zinc-blende GaN/AlN superlattices from first principles*. Journal of Applied Physics 108 , 2010.
- [35] A. R. ZANATTA AND L. A. O. NUNES. *Green photoluminescence from Er-containing amorphous SiN thin films*. Applied Physics Letters 72, 3127, 1998.
- [36] A. B. ISMAIL. *Surface characterization and luminescence properties of AlN doped with RE elements (Sm, Ho, Gd, Tm)*. Thesis in Materials Sciences and Technology, june,pag. 5, 2015.
- [37] PERTTI AUERKARI. *Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics*. VIT OFFSETPAINO, ESPOO, 1996.
- [38] JAMES W. MCCAULEY *Structure and Properties of Aluminum Nitride and AlON Ceramics*. Army Research Laboratory, 2002
- [39] M.D. GRONER, J.W. ELAM, F.H. FABREGUETTE AND S.M. GEORGE. *Electrical characterization of thin Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates*. Thin Solid Films 413, 186-197, 2002.

- [40] XIAN ZHANG, ZHAO LI AND QINGFENG ZENG. *First-principles calculation on the electronic structure and optical properties of Eu^{2+} doped $\gamma\text{-AlON}$ phosphor*. *Ceramics International* Volume 44, 1461-1466, 2018.
- [41] NURSEN AVCI, PHILIPPE F. SMET, JOHAN LAUWAERT, HENK VRIELINCK AND DIRK POELMAN. *Optical and structural properties of aluminium oxide thin films prepared by a non-aqueous sol-gel technique*. Springer Science+Business Media, pag. 327-333, 2011.
- [42] EDWARD D. PALIK AND EDWARD D. PALIK. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, 1985.
- [43] Z.W. ZHAO, B.K. TAYA, G.Q. YU, D.H.C. CHUA, S.P. LAU AND L.K. CHEAH. *Optical properties of aluminium oxide thin films prepared at room temperature by off-plane filtered cathodic vacuum arc system*. *Thin Solid Films* 447 -448, 14-19, 2004.
- [44] TAKASHI SHIRAI, HIDEO WATANABE, MASAYOSHI FUJI AND MINORU TAKAHASHI. *Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders*. Vol. 9, 23-31, 2009.
- [45] J. W. MCCAULEY AND N. D. CORBIN. *Phase Relations and Reaction Sintering of Transparent Cubic Aluminum Oxynitride Spinel (ALON)*. *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 62, pages 476-479, 1979.
- [46] KEVIN O'DONNELL, VOLKMAR DIEROLF *Rare Earth Doped III-Nitrides for Optoelectronic and Spintronic Applications*. Springer, London-New York, 2010.
- [47] PIERRE RUTERANA, MARIE-PIERRE CHAUVAT AND KATHARINA LORENZ. *Rare earth ion implantation and optical activation in nitride semiconductors for multicolor emission*. *Semicond. Sci. Technol.*30, 2015.
- [48] JEBREEL M. KHOSHMAN, MARTIN E. KORDESCH. *Optical characterization of sputtered amorphous aluminum nitride thin films by spectroscopic ellipsometry*. *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, 3334-3340, 2005.
- [49] JHON A. VENABLES *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. New York, edition 2003.
- [50] KIYOTAKA WASA, ISAKU KANNO, HIDETOSHI KOTERA. *Handbook of Sputter Deposition Technology Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nanomaterials, and MEMS*. Elsevier, second edition, 2012.
- [51] SURESH BABU KRISHNA MOORTHY. *Thin Film Structures in Energy Applications*. New York, 2015.
- [52] J. ANDRES GUERRA, FELIX BENZ, A. RICARDO ZANATTA, HORST P. STRUNK, ALBRECHT WINNACKER, AND ROLAND WEINGÄRTNER. *Concentration quenching and thermal activation of the luminescence from terbium-doped $a\text{-SiC:H}$ and $c\text{-AlN}$ thin films*. *Phys. Status Solidi C* 10, N° 1, 68-71, 2013.

- [53] J. ANDRES GUERRA, LIZ MONTAÑEZ, ALBRECHT WINNACKER, FRANCISCO DE ZELA, AND ROLAND WEINGÄRTNER. *Thermal activation and temperature dependent PL and CL of Tb doped amorphous AlN and SiN thin films*. Phys. Status Solidi C 12, N° 8, 1183-1186, 2015.
- [54] FELIX BENZ, J. ANDRÉS GUERRA, YE WENG, ROLAND WEINGÄRTNER, AND HORST P. STRUNK. *How to describe concentration quenching in rare earth doped semiconductors*. Phys. Status Solidi C 10, N° 1, 109-112, 2013.
- [55] O. ERLBACH, G. GÁLVEZ, J. A. GUERRA, F. DE ZELA, R. WEINGÄRTNER, A. WINNACKER. *Thermal activation and cathodoluminescence measurements of Tb³⁺-doped a-(SiC)_{1-x}(AlN)_x thin films*. Materials Science Forum, Vols. 645-648, 459-462, 2010.
- [56] DAVID A. ATWOOD. *The Rare Earth Element Fundamentals and Applications*. Wiley, 1° Edition, 2012.
- [57] JEAN-CLAUDE G. BÜNZLI AND SVETLANA V. ELISEEVA. *Basics of Lanthanide Photophysics*. Springer-Verlag, 2010.
- [58] A.R.JHA. *Rare Earth Materials Properties and Applications*. CRC Press, London-New York, 2014.
- [59] J.A. GUERRA. *Optical characterization and thermal activation of Tb doped amorphous SiC, AlN and SiN thin films*. Tesis doctoral en Física- Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, 2017.
- [60] AJAY KALE, NIGEL SHEPHERD, WILLIAM GLASS, DAVID DEVITO, MARK DAVIDSON, AND PAUL H. HOLLOWAY. *Infrared emission from zinc sulfide: Rare-earth doped thin films*. Journal of Applied Physics 94, 3147, 2003.
- [61] A. J. STECKL AND R. BIRKHAHN. *Visible emission from Er-doped GaN grown by solid source molecular beam epitaxy*. Applied Physics Letters 73, 1700-1702, 1998.
- [62] A.J. STECKL AND Ü.M. ZAVADA *Optoelectronic Properties and Applications of Rare-Earth-Doped GaN*. Mrs Bulletin, 1999
- [63] I. SOBEL'MAN *Introduction to the Theory of Atomic Spectra*. Oxford, 1° Edition Pergamon Press Ltd, 1972
- [64] B. R. JUDD *Operator techniques in atomic spectra*. Princeton University Press, 1997.
- [65] D. R. VIJ *Luminescence of Solids*. New York, 1998.
- [66] WILLIAM M. YEN, SHIGEO SHIONOYA, HAJIME YAMAMOTO. *Phosphor Handbook*. Boca Raton, 2° Edition CRC Press, 2007
- [67] THOMAS H. KEIL *Shapes of impurity absorption Bands in solids*. Physical Review Volume 140, Number 2A, 1965

- [68] K. TUCTO, L. FLORES, J. GUERRA, J. TÖFFLINGER, J. DULANTO, R. GRIESELER, A. OSVET, M. BATENTSCHUK, R. WEINGÄRTNER. *Production and Characterization of Tb³⁺/Yb³⁺ Co-Activated AlON Thin Films for Down Conversion Applications in Photovoltaic Cells*. Materials Research Society, 2017.
- [69] J. A. GUERRA, F. BENZ, L. MONTAÑEZ, R. GRIESELER, P. SCHAAF, F. DE ZELLA, A. WINNACKER, H. P. STRUNK, R. WEINGÄRTNER. *Concentration Quenching of Tb³⁺ Doped SiC:H and AlN Thin Films in Photoluminescence and Cathodoluminescence Measurements*. Materials Research Society, Vol. 1571, 2013.
- [70] JINGSONG WANG, YOUNG YOO, CHEN GAO, ICHIRO TAKEUCHI, XIAODONG SUN, HAUYEE CHANG, X. D. XIANG AND PETER G. SCHULTZ. *Identification of a Blue Photoluminescent Composite Material from a Combinatorial Library*. SCIENCE, VOL. 279, 1998.
- [71] EARL DANIELSON, JOSH H. GOLDEN, ERIC W. MCFARLAND, CASPER M. REAVES, W. HENRY WEINBERG AND XIN DI WU. *A combinatorial approach to the discovery and optimization of luminescent materials*. NATURE, VOL 389, 1997.
- [72] H. CHANG, C. GAO, I. TAKEUCHI, Y. YOO, J. WANG, P. G. SCHULTZ, X.-D. XIANG, R. P. SHARMA, M. DOWNES, AND T. VENKATESAN. *Combinatorial synthesis and high throughput evaluation of ferroelectric/dielectric thinfilm libraries for microwave applications*. Applied Physics Letters 72, 2185-2187, 1998.
- [73] KURT KENNEDY, TIBOR STEFANSKY, GORDON DAVY, VICTOR F. ZACKAY AND EARL R. PARKER. *a rapid method for determining ternary alloy phase diagrams*. Applied Physics, 1965.
- [74] XIAO-DONG SUN, CHEN GAO, JINGSONG WANG, AND X. D. XIANG *Identification and optimization of advanced phosphors using combinatorial libraries*. Applied Physics Letters 70, p 3353-3355, 1997.
- [75] K. P. BASTOS, R. P. PEZZI, L. MIOTTI, G. V. SOARES, C. DRIEMEIER, J. MORAIS, I. J. R. BAUMVOL, C. HINKLE, AND G. LUCOVSKY. *Thermal stability of plasma-nitrided aluminum oxide films on Si*. Applied Physics Letters 84, 97-99, 2004.
- [76] A. TUOMELA, V. PANKRATOV, A. SARAKOVSKIS, G. DOKE, L. GRINBERGA, S. VIELHAUER, M. HUTTULA . *Oxygen influence on luminescence properties of rare-earth doped NaLaF₄*. Journal of Luminiscence 179, 16-20, 2016.
- [77] R SWANEPOEL. *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. J. Phys. E: Sci. Instrum, 1214-1222, 1983.
- [78] JORGE ANDRÉS GUERRA TORRES. *determination of the optical band gap of thin amorphous (SiC)_{1-x}(AlN)_x films produced by radio frequency dual magnetron sputtering*. Tesis maestría en Física - Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, 2010.
- [79] PETER Y. YU AND MANUEL CARDONA. *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*. Springer, fourth edition, 2010.

- [80] S. CANULESCU, K. RECHENDORFF, C. N. BORCA, N. C. JONES, K. BORDO, J. SCHOU, L. PLETH NIELSEN, S. V. HOFFMANN AND R. AMBAT. *Band gap structure modification of amorphous anodic Al oxide film by Ti-alloying*. Applied Physics Letters 104, 2014.
- [81] JEBREEL M. KHOSHMAN AND MARTIN E. KORDESCH. *Spectroscopic ellipsometry characterization of amorphous aluminum nitride and indium nitride thin films*. phys. stat. sol. 2, No. 7, 2821–2827, 2005.
- [82] A. KHANNA AND D.G. BHAT. *Effects of substrates on the crystal structure, texturing and optical properties of AlN coatings deposited by inverted cylindrical magnetron sputtering*. Eur. Phys. J. Appl. Phys. 59: 30301, 2012.
- [83] T. AUBERT, M. B. ASSOUAR, O. S. LEGRANI, O. ELMAZRIA, C. TIUSAN, AND S. ROBERT. *Highly textured growth of AlN films on sapphire by magnetron sputtering for high temperature surface acoustic wave applications*. J. Vac. Sci. Technol. A 29(2), 2011.
- [84] BAOFU HU, MANWEN YAO, RUIHUA XIAO, JIANWEN CHEN AND XI YAO. *Optical properties of amorphous Al₂O₃ thin films prepared by a sol-gel process*. Ceramics International Vol 40, 14133-14139, 2014.
- [85] PRIYANKA NAYAR, ATUL KHANNA, D. KABIRAJ, S.R. ABHILASH, BEN D. BEAKE, YANNICK LOSSET AND BANGHAO CHEN. *Structural, optical and mechanical properties of amorphous and crystalline alumina thin films*. Thin Solid Films, 2014.
- [86] MENDEL, H.; ALDABERGENOVA, S. B.; WEINGÄRTNER, R.; FRANK, G.; STRUNK, H. P.; ANDREEV, A. A. *Annealing of amorphous and nanocrystalline AlN and GaN films and photoluminescence of Tb 3+ centers*. Optical Materials, Volume 28, 794-796, 2006.
- [87] A. JANOTTA, M. SCHMIDT, R. JANSSEN, AND M. STUTZMANN. *Photoluminescence of Er³⁺ implanted amorphous hydrogenated silicon suboxides*. Physical Review B 68, 2003.
- [88] NIKIFOR RAKOV, FRANCISCO E. RAMOS, GUSTAVO HIRATA, AND MUFEI XIAO. *Strong photoluminescence and cathodoluminescence due to f-f transitions in Eu³⁺ doped Al₂O₃ powders prepared by direct combustion synthesis and thin films deposited by laser ablation*. Appl. Phys. Lett. 83, 272, 2003.
- [89] Y. OISHI AND W.D. KINGERY. *Self-Diffusion of Oxygen in Single Crystal and Polycrystalline Aluminum Oxide*. J. Chem. Phys. 33, 480, 1960.
- [90] REED, D. J. AND WUENSCH, B. J. *Ion-Probe Measurement of Oxygen Self-Diffusion in Single-Crystal Al₂O₃* J. Am. Ceram. Soc. 63, 88–92, 1980.
- [91] HELENE SOLMON, DAVID ROBINSON, AND RUDIGER DIECKMANN *Oxygen Transport in Aluminum Nitride Substrates*. Jour-nu1 of the American Cerunzic Society, Vol. 77, No. 11, 1994

- [92] LEANDRO R. TESSLER AND A.R. ZANATTA. *Erbium luminescence in a-Si:H*. Journal of Non-Crystalline Solids, 277–230, 1998.
- [93] C. PIAMONTEZE, A. C. IÑIGUEZ, AND L. R. TESSLER *Environment of Erbium in a-Si:H and a-SiO_x:H*. Physical Review Letters, vol 81, Number 21, 4652-4655, 1998.
- [94] KAREM TUCTO SALINAS . *Structural, luminescence and Judd-Ofelt analysis to study the influence of post-annealing treatment on the AlN:Tb thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering*. Tesis maestría en Ingeniería y Ciencia de los Materiales - Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, 2016.
- [95] H. X. WILLEMS, M. M. R. M. HENDRIX, G. DE WITH AND R. METSELAAR. *Thermodynamics of Alon II: Phase Relations*. Journal of the European Ceramic Society 10, 339-346, 1992.
- [96] L ZHANG, H C JIANG, C LIU, J W DONG AND P CHOW. *Annealing of Al₂O₃ thin films prepared by atomic layer deposition*. J. Phys. D: Appl. Phys.40, 3707–371, 2007.
- [97] V. CIMALLA, M. BAEUMLER, L. KIRSTE, M. PRESCHER, B. CHRISTIAN, T. PAS-SOW, F. BENKHELIFA, F. BERNHARDT, G. EICHAPFEL, M. HIMMERLICH, S. KRIS-CHOK AND J. PEZOLDT. *Densification of Thin Aluminum Oxide Films by Thermal Treatments*. Materials Sciences and Applications 5, 628-638, 2014.

