

PREPARACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS BASADAS EN MATERIALES VÍTREOS MEDIANTE PLD PARA DISPOSITIVOS EMISORES DE LUZ BLANCA.

María Villanueva-Blanco^{1,2}, Giulio Gorni^{1*}, Ana Urbieto²*

¹Grupo de Procesado por Láser, Instituto de Óptica, CSIC

²Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, UCM

*Actualmente en ISOM, Universidad Politécnica de Madrid, maria.villanueva@upm.es

*Actualmente en Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC

Resumen: Los materiales térmica y mecánicamente estables con una emisión de banda ancha son esenciales para la iluminación LED. Este trabajo estudia la emisión de luz blanca en vidrios dopados con Ce y V, depositados mediante PLD en películas delgadas y en estructuras bicapa. La caracterización por FTIR muestra disparidades estructurales entre las películas delgadas y sus homólogos de vidrio masivo. Los experimentos de PL/PLE de los vidrios masivos revelan la presencia de diferentes centros de color Ce³⁺ en el vidrio dopado con Ce. Al ser excitadas con luz UV, se observa una emisión de banda ancha en las películas delgadas dopadas con Ce, así como en las estructuras bicapa.

Palabras clave: Vidrio, películas delgadas, PLD, PL, emisión de luz blanca, dopado con Ce, dopado con V

1. INTRODUCCIÓN.

Según un estudio realizado por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP) en 2013, la iluminación representa casi el 20 % del consumo energético y el 6 % de las emisiones de dióxido de carbono a nivel mundial [1]. Debido al continuo aumento de la demanda energética mundial, es crucial encontrar soluciones sostenibles. Ante estas perspectivas, los LED ofrecen una alternativa prometedora para reducir dicho consumo energético. Los LED presentan una alta eficiencia luminosa, una mayor vida útil y un menor consumo de energía que las fuentes de luz tradicionales. En la transición a la iluminación LED, los LED blancos (WLED) desempeñan un papel crucial gracias a su versatilidad y amplia variedad de aplicaciones. Los WLED comerciales modernos se basan en un LED azul de InGaN que excita un fósforo YAG: Ce³⁺ incrustado en una resina orgánica. La falta de un fósforo rojo adecuado implica que los WLED comerciales presentan una baja emisión de luz roja y emiten una luz blanca fría [2]. Una solución a este problema podría ser el desarrollo y uso de vidrios fotoluminiscentes. El vidrio es un material duradero, homogéneo y resistente. Los vidrios de borosilicato han demostrado ser muy flexibles en su tolerancia a los dopantes y son materiales con buenas propiedades térmicas, mecánicas y químicas. La investigación de la fotoluminiscencia de banda ancha se ha centrado en el dopaje con tierras raras y metales de transición [3]. En particular, el cerio y el vanadio han demostrado ser prometedores debido a la alta intensidad de su emisión en la región visible. En este trabajo se han obtenido películas delgadas de vidrio dopado con Ce y dopado con V mediante deposición por láser pulsado (PLD) para evaluar su fotoluminiscencia. La PLD es una técnica de deposición física en la que un haz láser enfocado de alta energía abla una columna de plasma que se deposita sobre un sustrato en forma de película delgada. Este método de procesamiento permite el crecimiento estequiométrico de materiales con composiciones químicas complejas, como

es el caso de los vidrios. Además, ofrece precisión nanométrica en la deposición de capas en la dirección de crecimiento. En este estudio, demostramos las interesantes propiedades fotoluminiscentes de las películas delgadas dopadas con Ce, así como la amplia emisión en el rango visible de las estructuras bicapa dopadas con Ce y V.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL.

2.1. Diseño de la composición y preparación del vidrio.

Mediante enfriamiento rápido del fundido se prepararon vidrios con una composición (mol%) de 45,9 SiO₂ - 15,3 B₂O₃ - 15,3 Na₂O - 20,4 CaO - 3,1 Al₂O₃, algunos de los cuales se doparon adicionalmente con 0,2 CeO₂ o 0,5 V₂O₃. La Tabla 1 muestra las composiciones químicas de los vidrios masivos utilizados en este estudio con sus denominaciones correspondientes. Esta composición se eligió por su flexibilidad para aceptar dopantes y por sus buenas propiedades mecánicas [4]. Los materiales precursores SiO₂ (99,99 %), B₂O₃ (99+ %), Na₂CO₃ (99 %), CaCO₃ (99+ %), Al₂O₃ (99,9 %), CeO₂ (99,999 %) y V₂O₃ (99,99 %) se pesaron hasta un total de 7 g y se mezclaron completamente en un mortero de ágata durante 15 minutos utilizando una mano de mortero. La mezcla resultante se introdujo en un crisol de Pt cubierto con una tapa de Pt dentro de un horno a 1250 °C, donde se fundió al aire durante 1,5 h. La mezcla fundida se vertió en un molde de latón previamente calentado a 250 °C. Tras enfriar a temperatura ambiente, la pieza de vidrio se recoció a 400 °C durante 2 h para eliminar las tensiones internas. Se fabricaron dos piezas de cada vidrio: una de 2 mm de espesor se pulió para su caracterización óptica, mientras que la otra fue desbastada hasta obtener un espesor uniforme para su uso como blanco en PLD. Los vidrios resultantes eran resistentes y aparentemente transparentes a simple vista.

Tabla 1. Composición química de los vidrios dopados y no dopados preparados por enfriamiento rápido del fundido.

| | Composición de los vidrios (%Mol) | | | | | |
|------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------|------|--------------------------------|-----------------------------------|
| | SiO ₂ | B ₂ O ₃ | Na ₂ O | CaO | Al ₂ O ₃ | Dopante |
| G-Ud | 45.9 | 15.3 | 15.3 | 20.4 | 3.1 | - |
| G-Ce | 45.8 | 15.3 | 15.3 | 20.3 | 3.1 | 0.2 CeO ₂ |
| G-V | 45.7 | 15.2 | 15.2 | 20.3 | 3.1 | 0.5 V ₂ O ₅ |

2.2. Deposición de las películas delgadas.

Se depositaron películas delgadas mediante PLD utilizando un láser ArF (193 nm, ancho de pulso de 20 ns) con fluencias de 0,9 J/cm², 1,1 J/cm² y 1,5 J/cm². Las películas delgadas se crecieron a una presión de oxígeno de 5×10^{-2} mbar durante una hora con una frecuencia de repetición de 20 Hz. Los sustratos se colocaron en un ángulo $\alpha = 20^\circ$ (α representa el ángulo del sustrato con respecto a la normal).

Las películas delgadas se depositaron sobre sustratos de Si (100) y vidrio sódico-cálcico utilizando los blancos mencionados anteriormente. En todas las películas delgadas se utilizó un tiempo total de depósito de 3600 s. Las muestras TF-Ce y TF-V se depositaron completamente a partir de los vidrios masivos G-Ce y G-V, respectivamente. Se obtuvieron estructuras bicapa (TF-tV/tCe, donde tV y tCe son los porcentajes del tiempo total de deposición) alternando los blancos G-V y G-Ce. Primero, se depositó una capa de vidrio dopado con V sobre el sustrato durante un tiempo ($tV \cdot 3600/100$) s, seguido de una capa de vidrio dopado con Ce depositada durante un tiempo ($tCe \cdot 3600/100$) s. La Tabla 2 muestra el tiempo de deposición correspondiente para las distintas muestras. Finalmente, se recoció las películas delgadas a 400 °C durante 2 h para liberar tensiones y activar los centros luminiscentes.

Tabla 2. Tiempo de deposición de las muestras de película delgada crecidas mediante PLD.

| | Tiempo de deposición (s) | |
|----------|--------------------------|------|
| | G-V | G-Ce |
| TF-Ce | - | 3600 |
| TF-V | 3600 | - |
| TF-25/75 | 900 | 2700 |
| TF-30/70 | 1080 | 2520 |
| TF-40/60 | 1440 | 2160 |
| TF-50/50 | 1800 | 1800 |

2.3. Caracterización.

El espesor de las películas delgadas se determinó mediante la técnica de elipsometría. Para ello se utilizó un elipsómetro Woollam VASE (Woollam Co. Inc.) configurado en modo fotométrico.

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se obtuvieron con un espectrómetro Spectrum Two (Perkin Elmer) en el rango de 400 a 4000 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹, utilizando el modo de reflexión

total atenuada (ATR). El análisis de los vidrios masivos se realizó aplicando pequeñas cantidades de polvo sobre el cristal ATR; las películas delgadas se depositaron sobre un sustrato de Si (100) y se midieron tras el recocido. Para aumentar la relación señal-ruido, se promediaron cuatro espectros diferentes. Finalmente, se aplicó la corrección ATR para ajustar el aumento de la distancia de penetración asociado con el aumento de la longitud de onda.

Los espectros de fotoluminiscencia (PL) y de fotoluminiscencia de excitación (PLE) se adquirieron con un espectrómetro FLS1000 (Edinburgh Instruments). Los vidrios pulidos se midieron con un ancho de banda de excitación de 1 nm y de emisión de 2 nm, seleccionando un paso de 2 nm. Para las películas delgadas sobre sustratos de Si (100) se utilizó un ancho de banda de 2 nm tanto para la excitación como para la emisión, siendo el paso también de 2 nm. Los mapas de emisión se obtuvieron para longitudes de onda de excitación en el rango de 320-365 nm, con un filtro de pasa alta de 395 nm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Caracterización estructural.

Como se ha comentado anteriormente, el espesor de las películas se determinó mediante elipsometría. Tras 3600 s de deposición con una fluencia de 1,1 J/cm², el espesor fue de 1044 nm, lo que resultó en una tasa de crecimiento calculada de 0,29 nm/s.

Se analizó la estructura interna mediante FTIR para los vidrios masivos y las películas delgadas. Como se observa en las Figuras 1a-b, ambos casos presentan cinco bandas de absorción a 1395, 1230, 950, 723 y 450 cm⁻¹, siendo la banda de 950 cm⁻¹ la de mayor absorbancia. La primera banda, centrada en 1395 cm⁻¹, suele relacionarse con las vibraciones de estiramiento de B-O-B en triángulos [BO₃], mientras que la de 1230 cm⁻¹ se asocia con la vibración de los anillos de boro-oxígeno. El pico de 950 cm⁻¹ es más complejo y está relacionado con la vibración de estiramiento asimétrica de los enlaces B-O-B y Si-O-Si en los tetraedros [BO₃] y [SiO₃], respectivamente [5]. La banda centrada en 723 cm⁻¹ se asocia con las vibraciones de flexión B-O-B en las unidades [BO₃] y [BO₄]. Esta vibración se reduce y se ensancha en las películas delgadas a medida que la red se despolimeriza. A 450 cm⁻¹, la vibración de flexión Si-O-Si también se reduce fuertemente en las películas. Estas características apuntan a una matriz menos entrecruzada y más asimétrica en las películas que en los vidrios en masa. Además, en las películas delgadas se pueden ver también las contribuciones del sustrato; en particular, se puede distinguir un pequeño pico a 616 cm⁻¹ que se ha asociado a vibraciones Si-Si.

La diferencia está presente en todas las películas delgadas, independientemente del dopante o la proporción de deposición, lo que demuestra que la variación se relaciona exclusivamente con la matriz del vidrio base. Este cambio de estructura podría atribuirse a variaciones en las proporciones de B_2O_3 - SiO_2 en la película en comparación con el vidrio masivo. Es probable que las diferentes masas de estos compuestos causen una desviación de la proporción de deposición en PLD.

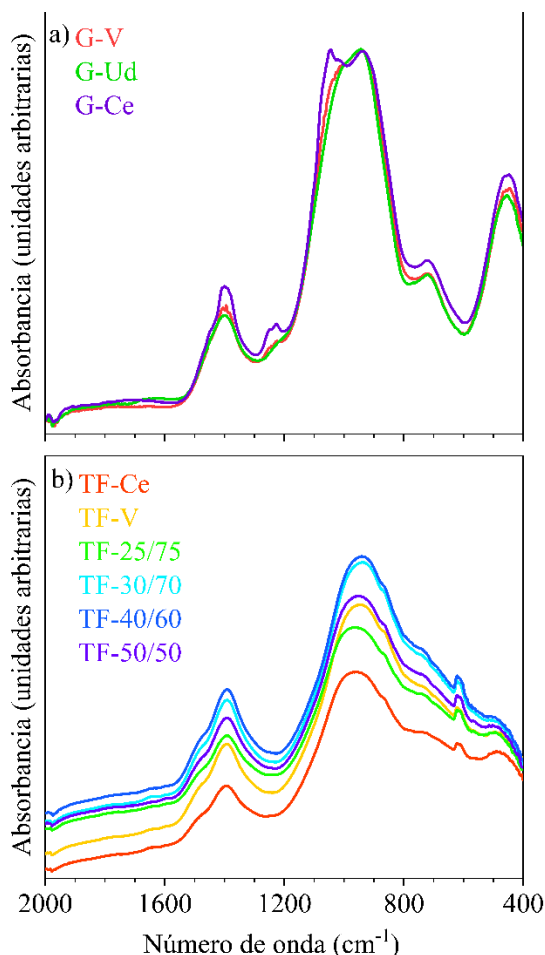


Figura 1. a) Espectros FTIR de vidrios masivos sin dopar (G-Ud), dopados con Ce (G-Ce) y dopados con V (G-V). b) Espectros FTIR de películas delgadas dopadas con Ce (TF-Ce) y con V (TF-V) y la combinación en capas de ambos (TF-tV/tCe).

3.1. Caracterización óptica.

Los espectros de PL de los vidrios G-Ce y G-V se obtuvieron en el rango visible mediante excitación en el rango UV de 320 a 365 nm en incrementos de 5 nm. Como se observa en la Figura 2a, el mapa de emisión del vidrio G-Ce muestra un pico en la región azul asociado a las transiciones $5d-4f$ en Ce^{3+} . Este pico se mueve de 420 nm a 440 nm con el aumento de la longitud de onda de excitación. Además, en el recuadro de la Figura 2a se ve un desplazamiento en los espectros de excitación a longitudes de onda de emisión más altas, que podría atribuirse a la existencia de diferentes centros Ce^{3+} en la matriz vítrea. El mapa de emisión equivalente de la muestra G-V (Figura 2b) presenta una amplia emisión amarillo-naranja

centrada alrededor de 570 nm. No se observa ningún desplazamiento relevante de la curva con el aumento de la longitud de onda de excitación y mantiene su forma. Esta emisión suele atribuirse a una transferencia de carga de los iones O^{2-} a los iones V^{5+} en un entorno tetraédrico. Tras la absorción de fotones UV, los iones V^{5+} transfieren un electrón a los iones O^{2-} , formando así los iones V^{4+} y O^- . Esta configuración inestable se relaja a otra V^{5+} y O^{2-} mediante la emisión de fotones en el rango amarillo. La Figura 2b muestra espectros de PLE, similares a los observados en otros fósforos dopados con V [6].

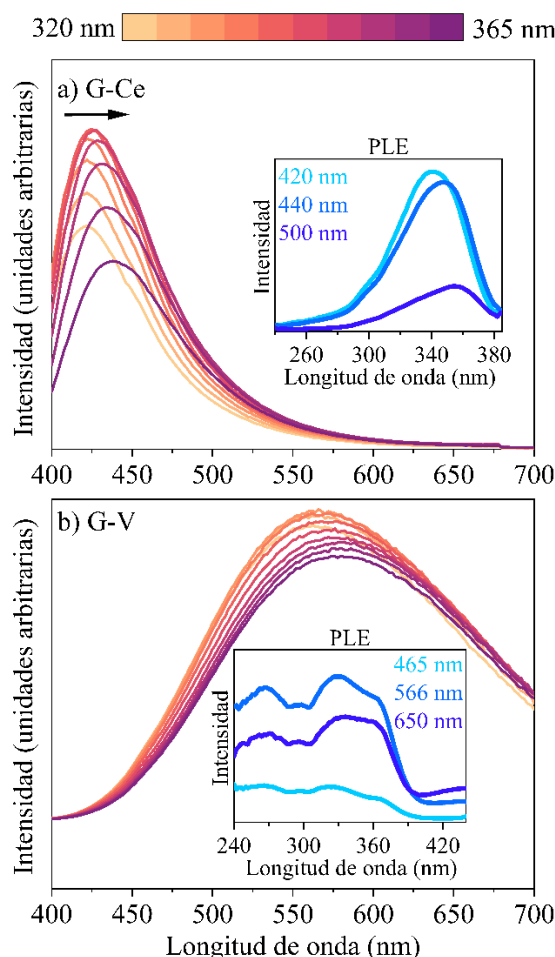


Figura 2. a) Curvas de PL y PLE del vidrio G-Ce recocido a 400 °C durante 2 h. b) Curvas de PL y PLE del vidrio G-V recocido a 400 °C durante 2 h.

Los espectros de PL de las películas delgadas TF-V, TF-Ce, TF-25/75, TF-30/70, TF-40/60 y TF-50/50 recocidas a 400 °C durante 2 h se midieron utilizando excitación en el rango de 320-365 nm en pasos de 5 nm. Los espectros de PL de TF-V muestran un comportamiento similar al del vidrio masivo correspondiente G-V. El desplazamiento más significativo en comparación con el masivo se aprecia en la muestra TF-Ce, como se observa en la Figura 3a. Además del pico mostrado previamente a 420 nm, aparece un segundo pico de emisión alrededor de 520 nm relacionado con un cambio del entorno local de los iones Ce^{3+} . Ya se han reportado previamente desplazamientos en la emisión de PL de esta naturaleza y se cree que son causados por una fuerte interacción de los electrones $5d$ del Ce^{3+} con el campo cristalino local. La

convolución de estos dos picos produce una fotoluminiscencia de luz blanca cálida, inusual en los vidrios dopados con cerio que podría deberse a las variaciones en la matriz vítrea que se vieron en el análisis estructural.

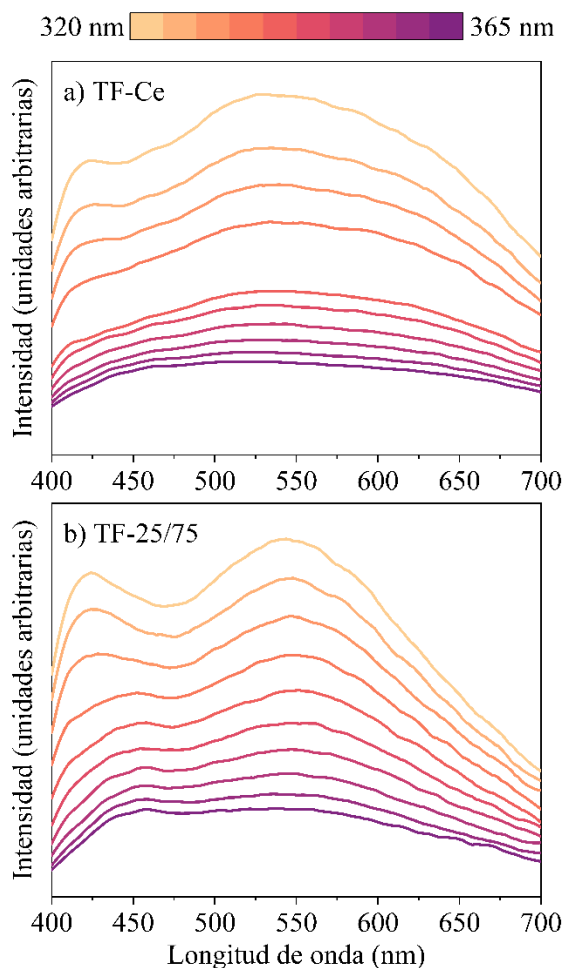


Figura 3. a) Mapa de PL de una película delgada TF-Ce recocida a 400°C durante 2 h. b) Mapa de PL de la película delgada de V/Ce TF-25/75 depositada y recocida a 400°C durante 2 h.

Se obtuvieron también espectros de PL para todas las multicapas de película delgada V/Ce, y se concluyó que la película delgada TF-25/75 presenta los mejores resultados para la emisión de banda ancha. En este caso, como se muestra en la Figura 3b, los espectros presentan dos picos significativos. El de 420 nm se asocia fácilmente con las emisiones azules de los iones Ce^{3+} , mientras que la curva ancha centrada en 540 nm podría ser la convolución del segundo pico de Ce^{3+} , presente en películas delgadas y centrado en 520 nm, y la intensa contribución del vanadio a 550 nm. La mezcla de estos dos dopantes en esta proporción da como resultado una banda ancha e intensa de fotoluminiscencia de aspecto blanco. Los espectros equivalentes de las películas delgadas TF-30/70, TF-40/60 y TF-50/50 muestran un desequilibrio entre los dos picos en los que la emisión cambia de blanco puro a blanco cálido. Curiosamente, se observó que, si bien el pico a 420 nm disminuye significativamente a medida que disminuye el espesor de la película delgada dopada con Ce^{3+} , la contribución a 520 nm se mantiene intensa incluso en la muestra TF-40/60. A pesar de estas

características, la muestra TF-25/75 recocida a 400 °C durante 2 h sigue siendo la mejor opción para la fotoemisión de luz blanca de banda ancha.

4. CONCLUSIONES.

Se obtuvieron con éxito mediante PLD películas delgadas transparentes de vidrios dopados con Ce y V y estructuras bicapa V/Ce utilizando los vidrios masivos correspondientes como blancos. La caracterización mediante FTIR mostró una variación estructural en el rango de 900-500 cm^{-1} en las películas delgadas en comparación con los vidrios masivos que podría estar relacionada con la tasa de deposición de los diferentes componentes del vidrio, B_2O_3 y SiO_2 . Los espectros de PL de las películas delgadas mostraron una diferencia significativa entre el vidrio masivo dopado con Ce (G-Ce) y la película delgada dopada con Ce (TF-Ce), probablemente explicada por la variación en el entorno local de los iones Ce^{3+} . Esta diferencia estructural produce una emisión de luz blanca cálida en las películas delgadas dopadas con Ce al ser excitadas con luz UV. Asimismo, se obtuvo una emisión de luz casi blanca en las estructuras bicapa V/Ce. La mejor intensidad y emisión de luz blanca se observó en la película delgada TF-25/75 recocida a 400 °C durante 2 h.

5. REFERENCIAS.

- [1] UNEP. "The rapid transition to energy efficient lightning: An integrated policy approach", United Nations Environment Programme. 2013.
- [2] N. Ma, Z. Zhang, W. Li, and X. Huang. "Efficient blue light-excited cyan emitting $\text{CaLu}_2\text{HfScAl}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors for full-visible-spectrum warm-white LEDs", *Journal of Luminescence* 263, 120060 (2023).
- [3] S. J. Dhoble, G. B. Nair, H. C. Swart. "A review on the advancements in phosphor-converted light emitting diodes (pc-LEDs): Phosphor synthesis, device fabrication and characterization", *Progress in Materials Science* 109, 100622 (2020).
- [4] B. Özlem, U. Korkmaz, E. Erol, M. Ö. Alaş, Z. Meray, R. G. Altürk, M. Ç. Ersundu, and A. E. Ersundu. "Bright white light emission from blue emitting carbon dot-coated Dy^{3+} -doped luminescent glasses", *Journal of Alloys and Compounds* 926, 166763 (2022).
- [5] G. Gorni, C. Pérez, B. Wolfrum, J. J. Velázquez, H. Kaňková, I. Llorente, I. Muñoz, R. Serna, and J. Gonzalo. "Tunable light emission of Bi and V-doped borosilicate glasses for application in white-light emitting diodes", *Ceramics International* 50, 11893-11903 (2024).
- [6] K. Kniec and L. Marciniak. "Different strategies of stabilization of vanadium oxidation states in LaGaO_3 nanocrystals", *Front. Chem.* 7 (2019).