

Caracterización de películas luminiscentes de óxido de hafnio activadas con Eu^{3+} depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico

R. Chora-Corella^{a,b}, M. García-Hipólito^b, O. Álvarez-Fragoso^b, M.A. Álvarez-Pérez^c y C. Falcony^d

^aFacultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México,
Apartado Postal 70-360 Coyoacán 04510 México, D.F.

^bDepartamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Instituto de Investigaciones en Materiales,
Universidad Nacional Autónoma de México,
Apartado Postal 70-360 Coyoacán 04510 México, D.F.

^cFacultad de Odontología, Universidad Nacional Autónoma de México,
Apartado Postal 70-360 Coyoacán 04510 México, D.F.

^dDepartamento de Física, CINVESTAV-IPN,
Apartado Postal 14-740, 07000 México D.F.
e-mails: maga@servidor.unam.mx; oaf@servidor.unam.mx;
cfalcony@fis.cinvestav.mx

Recibido el 12 de marzo de 2009; aceptado el 18 de mayo de 2009

Mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, se depositaron películas de óxido de hafnio activadas ópticamente con europio trivalente. Estas películas son amorfas a temperaturas de sustratos menores de 350°C, mientras que para temperaturas mayores las películas son policristalinas presentando la fase monoclinica del HfO_2 . Se estudiaron los espectros fotoluminiscentes de esas películas como función de algunos parámetros de depósito, tales como las temperaturas de sustratos y las concentraciones del ion activador (Eu^{3+}). Excitando con radiación de una longitud de onda de 395 nm, todos los espectros de emisión fotoluminiscente presentan bandas centradas en 578, 591, 598, 612, 653 y 703 nm, asociadas a las transiciones electrónicas del europio trivalente. A medida que las temperaturas de sustratos se incrementan, se observa un aumento de las intensidades fotoluminiscentes. Asimismo, se observa una inhibición de la intensidad de la fotoluminiscencia a partir de determinados valores de la concentración del ion activador. También se muestran los resultados de las composiciones químicas de los materiales depositados y las características de la morfología superficial de dichas películas. La banda principal de excitación, centrada en 395 nm, hace de este material un excelente candidato para aplicaciones en lámparas de estado sólido con emisión de luz blanca.

Descriptores: Fotoluminiscencia; rocío pirolítico; películas.

By means of the ultrasonic spray pyrolysis technique, trivalent europium doped hafnium oxide films were deposited. These films are amorphous at substrate temperatures lower than 350°C, for higher substrate temperatures the films are polycrystalline presenting the HfO_2 monoclinic phase. The photoluminescence spectra for these films were studied as a function of the substrate temperature and the doping concentration. Samples excited with 395 nm radiation showed photoluminescence emission bands centered at 578, 591, 598, 612, 653 and 703 nm, associated to the electronic transitions of the trivalent europium. As the substrate temperatures are increased, an increment of the photoluminescence emission intensity was detected. Also, a concentration quenching of the photoluminescence intensity was observed. In addition, the chemical compositions of the deposited coatings and the characteristics of their surface morphologies are shown. The excitation band peaked at 395 nm, makes this material an excellent candidate for applications in solid state white lamps.

Keywords: Photoluminescence; spray pyrolysis; coatings.

PACS: 78.55.Hx; 81.15.Rs; 68.55.Ln

1. Introducción

El óxido de hafnio (HfO_2) se ha estudiado ampliamente en años recientes, ya que posee importantes características físico-químicas. Cuando se prepara en forma de películas este óxido posee índice de refracción relativamente alto (1.89); buenas estabilidades mecánica, térmica y química. Estas características hacen que este material sea un candidato potencial para múltiples usos, tales como: a) aislantes eléctricos en dispositivos electrónicos y opto-electrónicos debido a su constante dieléctrica alta y amplia brecha energética ($E_g = 5.68$ eV). En forma pura (óxido de hafnio) y su aleación con silicio, (silicato de hafnio) se espera que substituyan al dióxido de silicio como aislantes en las estructuras

MOS (*Metal-Oxido-Semiconductor*) ampliamente usadas en la microelectrónica [1]; b) películas detectoras de gases [2,3]; c) capas de protección activas en procesos de foto-catálisis [4] d) capas ópticas anti-reflejantes, ya que este material tiene una transmisión óptica alta (80-98 %) en la región del visible y cercano infrarrojo a diferentes ángulos de incidencia [5,6]; etc. Además, este interesante óxido forma tres estructuras cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica y sus transiciones de fase se realizan a temperaturas relativamente altas, lo cual contribuye a la estabilidad antes mencionada.

Recientemente, el óxido de hafnio se ha utilizado como anfitrión o matriz (*host lattice*) de los iones de tierras raras y elementos de transición para producir luminóforos [7-10]. Este óxido activado con algunos iones de tierras raras triva-

lentes posee notables características foto y catodoluminiscentes [11, 12].

Actualmente existen múltiples y variadas técnicas para el depósito de películas como: depósito por haces moleculares (*Electron Beam Epitaxy*) [13], erosión catódica (*Sputtering*) [14], Sol-Gel [15], depósito de capas atómicas (*Atomic Layer Deposition*) [16], rocío pirolítico ultrasónico (*Ultrasonic Spray Pyrolysis*, (RPU)) [17], etc. Entre ellas, la técnica de RPU es adecuada para preparar películas delgadas, gruesas y polvos; es un proceso simple y económico para obtener materiales de cualquier composición, especialmente óxidos, sulfuros, seleniuros, metales, etc. Las soluciones precursoras usadas en esta técnica se obtienen a partir de sales inorgánicas y también de sales orgánicas, tales como cloruros, nitratos, acetatos, acetilacetatos, etóxidos, butóxidos, etc., disueltas en agua des-ionizada, alcoholes u otros solventes orgánicos [18]. Finalmente, este proceso de depósito de películas y polvos tiene ventajas tales como: bajo costo, altas tasas de depósito, facilidad de operación y la capacidad para realizar depósitos sobre áreas grandes.

Los compuestos activados con iones de tierras raras tienen bandas de absorción y de emisión que surgen de transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$. Los materiales luminiscentes eficientes se requieren en una amplia gama de usos, incluyendo las lámparas fluorescentes, pantallas de plasma, láseres, pantallas planas electro-luminiscentes, tubos de rayos catódicos, dispositivos de centelleo, proyección de imágenes en radiografías, guía de ondas superficiales, etc. [19]. Para esas aplicaciones es necesario producir materiales con alta eficiencia en los tres colores básicos: azul, verde y rojo, y aún mejor, materiales con emisión blanca. En dispositivos de estado sólido, una de las formas más promisorias de producir luz blanca es con el uso de diodos emisores de luz (LED, por sus siglas en inglés) que emitan radiación ultravioleta en el intervalo de 360 nm a 400 nm en combinación con luminóforos (materiales luminiscentes) que emitan en los colores verde y rojo. Esta tendencia proporciona un espectro blanco más balanceado que el tradicional conjunto de LED azul más un luminóforo amarillo y, además, un control más simplificado que la combinación de LED individuales que emitan en azul, verde y rojo para generar luz blanca. Actualmente se realizan esfuerzos para desarrollar nuevos luminóforos que emitan en forma más intensa en la región roja del espectro electromagnético. Los materiales luminiscentes basados en óxidos semiconductores y aislantes son muy promisorios para estas aplicaciones, debido a los valores amplios de sus brechas de energía (E_g) y a sus absorbancias bajas en la región visible del espectro, además de las ventajas propias de los óxidos (estabilidad química y térmica) respecto de otros compuestos como los sulfuros y oxisulfuros. Entre esos óxidos, el emisor de luz roja $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ estudiado en la presente investigación, presenta una excelente posibilidad para la obtención de luz blanca en aplicaciones con LED, debido a que la principal banda de absorción de este material está centrada en 395 nm, la cual coincide con el espectro de emisión de los LED basados en GaN [20].

En esta investigación se presenta el comportamiento fotoluminiscente de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas mediante Rocío Pirolítico Ultrasónico, las cuales muestran una fuerte emisión roja que varía a medida que lo hacen los parámetros de depósito involucrados. También se muestran las características de la morfología superficial, la composición química y la estructura cristalina de dichas películas en función de parámetros de depósito como la temperatura de depósito y la concentración del activador de la luminiscencia.

2. Detalles experimentales

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico (RPU) consiste principalmente en formar, mediante ultrasonido, un aerosol a partir de una solución precursora y transportarlo (mediante un gas de arrastre) hasta un sustrato –previamente calentado hasta una determinada temperatura– donde se realiza una reacción pirolítica (endotérmica), con lo cual se obtiene un depósito sólido en forma de película sobre dicho sustrato (generalmente vidrio). Los reactivos utilizados para los depósitos de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ son: HfCl_4 (alfa Aesar) 99 % de pureza y $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich Chemical Co.) 99.99 % de pureza. La solución precursora se prepara a partir de HfCl_4 disuelto en agua desionizada a una molaridad de 0.05M. Las concentraciones del ion activador (C_{Eu}) o dopante ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) fueron 0, 5, 10, 15 y 20 en porcentajes atómicos, con respecto al contenido de HfCl_4 . Los sustratos fueron piezas de vidrio Corning 7059 (1×1.5 cm). Las temperaturas de depósito (T_s) variaron entre 300 y 600°C en pasos de 50° C. El tiempo de depósito fue de 15 minutos y el flujo de gas de arrastre (aire seco filtrado) fue 10 litros por minuto. Los espesores de las películas fueron, en promedio, de 30 micrómetros (medidos con un perfilómetro Sloan Dektak IIA). La fotoluminiscencia (FL, espectros de excitación y emisión) fue medida mediante un espectrofluorímetro SPEX Fluoro-Max-P. La estructura cristalina se determinó con difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) en un difractómetro marca SIEMENS D-5000 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, CuK_α). La composición química fue medida mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés) instalada en un microscopio electrónico de barrido marca Cambridge-Leica modelo Stereoscan 440 con un detector de rayos X Pentatet Oxford modelo XPI-138-10 equipado con una ventana de berilio. Las imágenes de la morfología superficial de las películas depositadas se obtuvieron por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) mediante el microscopio antes mencionado.

3. Resultados y discusión

En la Fig. 1 se muestran los resultados de XRD efectuados sobre las películas de HfO_2 depositadas a temperaturas de sustratos de 300, 350, 400, 500 y 600°C. Aquellas depositadas a

300 y 350°C tienen cristalinidad pobre, de modo que pueden considerarse como amorfas o nanocristalinas; para temperaturas mayores, las películas muestran picos que corresponden a la fase monoclinica del óxido de hafnio policristalino (con referencia a la tarjeta JCPDS 431017). La presencia de picos de difracción más intensos, a medida que se incrementa la temperatura de depósito, podría indicar un incremento en el tamaño de los cristalitas constituyentes de las películas. También es posible apreciar que el pico más intenso corresponde a la orientación (-111) situado aproximadamente en $2\theta = 28^\circ$. Mediante la aplicación de la fórmula de Scherrer [21], se estimó el tamaño de los cristalitas constituyentes del material depositado, para este fin se consideró el pico más intenso con la orientación (-111) de la película depositada a 600°C. El tamaño de los cristalitas resultó ser de 20 nm.

Los resultados de las mediciones de la composición elemental de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ efectuadas por EDS, se presentan en las Tablas I y II. La Tabla I resume los porcentajes atómicos relativos de oxígeno, hafnio, europio y cloro contenidos en las películas, como función de la concentración del activador de la luminiscencia (Eu), en las soluciones de partida, para muestras depositadas a 600°C. En este caso, es posible observar que el contenido relativo de oxígeno prácticamente se mantiene constante; el contenido de hafnio disminuye y los contenidos de europio y cloro claramente aumentan, lo que parece natural al aumentar el contenido de EuCl_3 en las soluciones iniciales. Este hecho podría indicar que los iones de Eu substituyen a los iones de Hf en la red del HfO_2 y los de Cl podrían situarse en lugares propios de iones de oxígeno cercanos a los iones de Eu. El proceso de compensación de carga, para mantener la neutralidad eléctrica de las moléculas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}$, requiere de un mecanismo de substitución, que debe estudiarse y que está más allá de los alcances de la presente investigación.

La Tabla II muestra resultados similares a aquellos presentados en la tabla anterior, pero ahora como función de las temperaturas de sustrato, manteniendo constante la concentración del activador (EuCl_3 , 10 at %) en las soluciones iniciales. Aquí se observa que el contenido relativo de oxígeno también se mantiene prácticamente constante y el de hafnio aumenta, mientras que los contenidos relativos de europio y cloro disminuyen a medida que las temperaturas de sustrato se incrementan. Con el aumento de las temperaturas de sub-

TABLA I. Porcentajes atómicos de Oxígeno, Hafnio, Europio y Cloro presentes en películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}$, medidos por EDS, depositadas con diferentes concentraciones de Eu (C_{Eu}) en la solución inicial. En este caso, $T_s = 600^\circ\text{C}$.

C_{Eu} (at %)	Oxígeno	Hafnio	Europio	Cloro
0	66.7	32.9	0.0	0.4
5	67.0	29.7	0.8	2.5
10	67.3	27.6	1.8	3.3
15	67.9	25.3	3.2	3.6
20	68.1	23.5	3.9	4.5

TABLA II. Porcentajes atómicos de Oxígeno, Hafnio, Europio y Cloro presentes en películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}$, medidos por EDS, depositadas a diferentes temperaturas de sustratos. En este caso, $C_{Eu} = 10$ at %.

T_s ($^\circ\text{C}$)	Oxígeno	Hafnio	Europio	Cloro
300	68.9	23.5	3.4	5.7
350	68.3	23.7	3.0	5.0
400	68.0	25.0	2.7	4.3
450	67.7	26.0	2.3	4.0
500	67.8	26.5	1.9	3.8
550	67.6	27.2	1.8	3.4
600	67.3	27.6	1.8	3.3

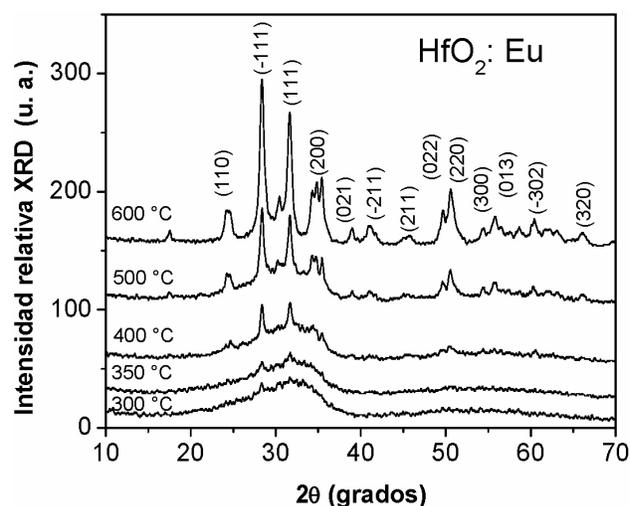


FIGURA 1. Difractogramas de XRD para películas de HfO_2 depositadas a temperaturas de sustratos de 300, 350, 400, 500 y 600°C.

trato, existe una mayor energía térmica superficial, lo que propicia una mejor cristalización del material depositado (como lo corroboran los resultados de difracción de rayos-X) y esto impide la incorporación de europio y cloro en las mismas proporciones que a temperaturas menores, ya que para mayores temperaturas de sustrato se facilita una mayor disociación y evaporación de especies relacionadas con las moléculas de EuCl_3 . Lo anterior explica también la disminución de las cantidades de Eu incorporadas en el material final, respecto de las cantidades del mismo incorporadas en las soluciones de partida. Por ejemplo, si en la solución inicial se introdujo un 10 at % de EuCl_3 , en el material ya procesado el contenido de éste es sólo del 1.8 at %, como puede verse en las tablas antes descritas.

En la Fig. 2 se presentan las micrografías de la morfología superficial de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}$, obtenidas por SEM. Se presentan imágenes de muestras depositadas a 300, 400, 500 y 600°C, además de una vista en sección transversal de la muestra depositada a 600°C. Aquí es posible observar superficies rugosas y continuas. En términos generales, se observa que la morfología de las películas depende de las temperatu-

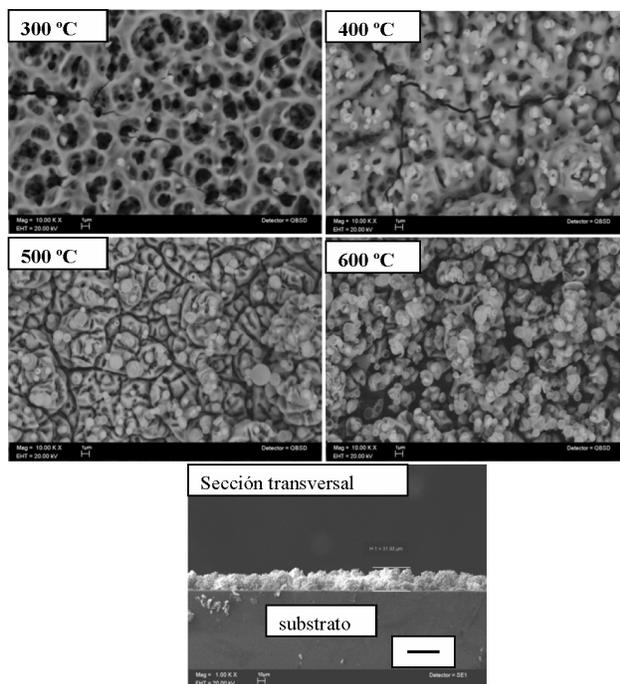


FIGURA 2. Micrografías obtenidas por SEM, sobre la morfología superficial de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}$ (10 at%) depositadas a temperaturas de sustratos de 300, 400, 500 y 600 °C. Además, se presenta una micrografía de la sección transversal de la película depositada a 600 °C; en este caso, la barra negra mostrada en la imagen representa aproximadamente 30 μm .

ras de sustrato. Las películas depositadas a 300 °C presentan superficies rugosas, porosas y con la presencia de grietas; presumiblemente, en este caso, la energía térmica del sustrato no es suficiente para procesar completamente al material y formar superficies cerradas y compactas. Además, de acuerdo con los resultados de XRD, en este caso el material depositado es no-cristalino. Las películas depositadas a 400 °C presentan superficies con menos poros y aparentemente más compactas con la aparición de algunas partículas de forma esférica, aunque aún aparecen algunas grietas. A medida que se incrementa la temperatura hasta 500 °C se observan superficies más cerradas, con una mayor cobertura del sustrato y con partículas esféricas de mayor tamaño. Probablemente, esas características se obtengan debido a que a mayores temperaturas de sustrato las especies precursoras adquieran una mayor energía cinética superficial, lo que permite una más completa reacción pirolítica y una mayor cristalización. Las superficies de las muestras depositadas a 600 °C presentan una morfología superficial formada por una gran cantidad de partículas esferoides crecidas en forma de racimos y sin lograr una completa cobertura del sustrato. Es característico de los materiales crecidos por la técnica de RPU (cuando se usan precursores inorgánicos) que a temperaturas de sustrato del orden de 600 °C y mayores la reacción pirolítica (evaporación de los solventes y formación del óxido) se realiza en la fase de vapor en las proximidades del sustrato dando origen a materiales en forma de polvos más que a películas. Estos polvos caen ya procesados sobre el sustrato y en ge-

neral tienen poca adherencia a él. Lo anteriormente referido es válido sólo si las gotitas del aerosol son todas del mismo tamaño, pero como en la realidad se tiene que el aerosol está formado por una gran cantidad de tamaños de gotas, el proceso antes referido (formación de polvos) se realiza sólo en forma parcial. De esta manera, en las muestras preparadas a 600 °C se observan zonas del sustrato sin cubrir aunque el material tiene aún buena adherencia al sustrato. Finalmente, se muestra una imagen de la sección transversal de la película depositada a 600 °C, donde es posible observar un crecimiento nodular más que columnar y además corroborar que el espesor de la misma (aproximadamente 30 μm) coincide razonablemente con el valor medido por Perfilometría. Se nota también, que la película es prácticamente uniforme en su espesor.

Como pudo observarse de las micrografías de las películas depositadas a varias temperaturas de sustrato, en todos los casos se tienen morfologías con una gran área superficial, lo cual es muy ventajoso para algunas aplicaciones.

En la Fig. 3 se presenta el espectro de excitación para películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (10 at% en la solución inicial) depositadas a una temperatura de sustrato de 600 °C. Este espectro fue tomado fijando la longitud de onda de emisión en 612 nm que corresponde a la banda con máxima intensidad (emisión roja) en el espectro de emisión. El espectro de excitación es la “huella digital” de las características de absorción que corresponden a las transiciones $4F^n \rightarrow 4F^n$ de los iones de europio. En este caso, se observan seis bandas centradas en 288, 363, 382, 395, 414 y 465 nm; las últimas cinco bandas corresponden a las transiciones electrónicas de absorción ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ de los iones de Eu^{3+} , respectivamente. La banda ancha centrada en 288 nm podría estar asociada con algún tipo de absorción de la matriz o anfitrión (HfO_2). Esta energía de excitación deberá ser necesariamente liberada mediante transiciones radiativas, las cuales no se observan en los espectros de emi-

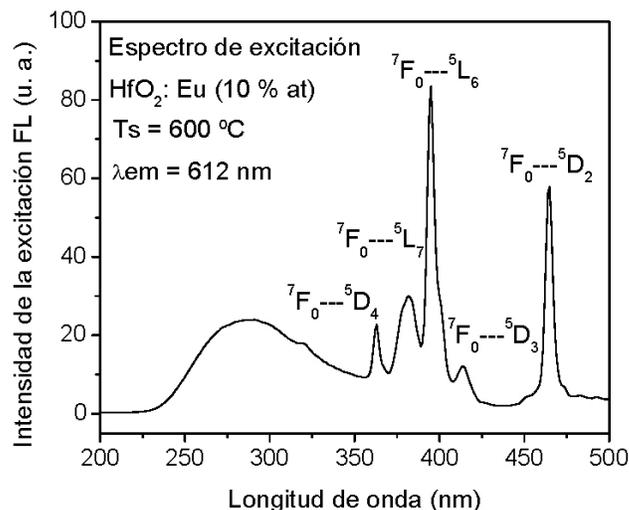


FIGURA 3. Espectro de excitación para una película de $\text{HfO}_2:\text{Eu}$ (10 at%). La temperatura de sustrato fue de 600 °C y la longitud de onda de emisión se fijó en 612 nm.

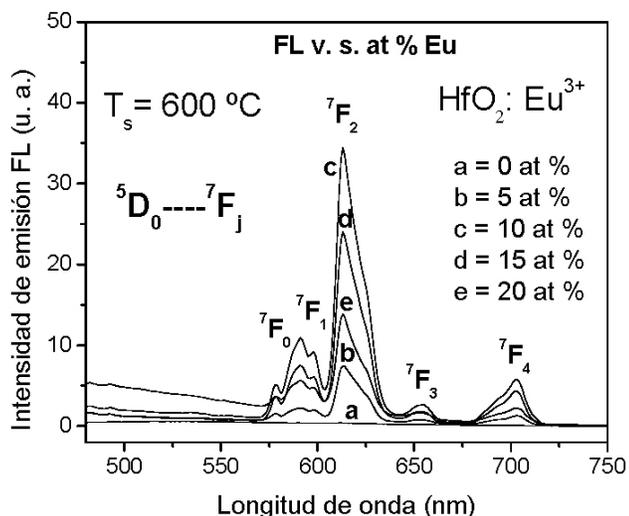


FIGURA 4. Espectros de emisión FL de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}$ en función de la longitud de onda con variaciones en la concentración de los iones activadores de la luminiscencia. Las películas fueron depositadas a 600°C y la longitud de onda de la radiación excitante fue 395 nm .

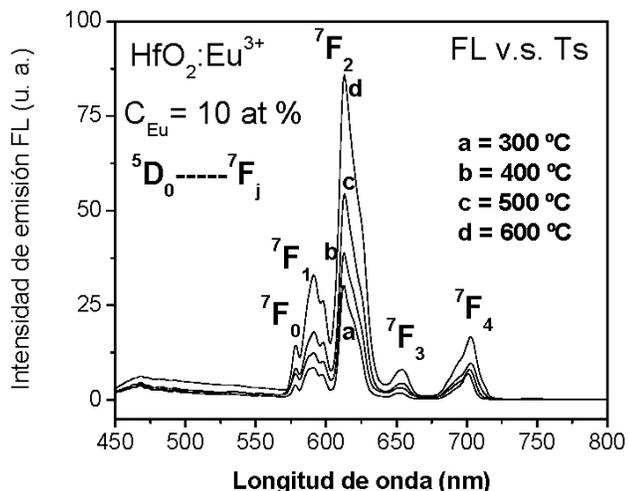


FIGURA 5. Espectros de emisión FL de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}$ (10 at %) para diferentes temperaturas de sustratos. La longitud de onda de la radiación excitante fue 395 nm .

sión (Figs. 4 y 5), además de las emisiones típicas de los iones de Eu. Esto indica que se está llevando a cabo una transferencia de energía (energía de excitación absorbida por el HfO_2) desde el material anfitrión hacia los iones de Eu, los que la liberan emitiendo fotones, lo cual contribuye a mejorar las intensidades de las emisiones características de los iones del europio trivalente. El pico más intenso en el espectro de excitación ocurre a 395 nm y radiación con esta longitud de onda es seleccionada para excitar, en este caso, al material depositado.

En la Fig. 4 se muestran los espectros de FL en función de la longitud de onda, de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ realizando variaciones en las concentraciones del activador de la

luminiscencia (C_{Eu}). En este caso, la temperatura de sustratos fue 600°C y la longitud de onda de excitación fue 395 nm . Estos espectros exhiben una fuerte emisión roja al excitarlos con radiación ultravioleta. La emisión desde el nivel $^5\text{D}_0$ de los iones de Eu^{3+} muestra picos centrados en 578 , 591 y 598 , 612 , 653 y 703 nm , los cuales son asignados a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, respectivamente. Puede observarse que a medida que se incrementa la concentración del ion activador la intensidad FL también lo hace hasta alcanzar un valor óptimo, 10 at \% de EuCl_3 en la solución inicial (1.8 at \% medido por EDS); a partir de este punto se observa una inhibición de la intensidad de la FL debido a un exceso de los activadores de la luminiscencia (Eu^{3+}), este efecto es conocido como "concentration quenching". Cuando se incorpora, en la matriz de HfO_2 , una cierta cantidad de iones de Eu^{3+} , se observa una determinada intensidad de la emisión, a medida que se incrementa el número de activadores la intensidad de la emisión aumenta. Pero existe un límite para la incorporación de dichos activadores ya que cuando superan cierta cantidad de ellos están tan cercanos unos de otros que se realiza una transferencia múltiple de la energía de excitación, la cual en conjunto puede perderse en un sumidero de energía o defecto estructural de la matriz y disiparse en forma no radiativa, en forma de fonones, en vez de fotones, lo que provoca que la intensidad de la FL disminuya para concentraciones altas de Eu^{3+} [22].

En la Fig. 5 se presentan los espectros de FL en función de la longitud de onda, de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ con variaciones en los valores de las temperaturas de sustratos. En este caso, la concentración del activador de la luminiscencia fue de 10 at \% de EuCl_3 en la solución inicial (1.8 at \% de Eu, medido por EDS) y la longitud de onda de excitación fue de 395 nm . Nuevamente los espectros de FL presentan picos centrados en 578 , 591 y 598 , 612 , 653 y 703 nm , los cuales son asignados a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ del ion Eu^{3+} , respectivamente. Aquí se observa que la intensidad de la emisión FL se incrementa a medida que lo hace la temperatura de sustratos. Como se observó, a partir de los resultados de XRD, a medida que aumenta la temperatura de sustratos se logra una mejor cristalización del material depositado y con esto una mejor distribución de los iones de Eu^{3+} que logran incorporarse a la red de la matriz, de forma tal que están suficientemente separados para impedir la transferencia de energía de excitación y por ende la disminución de la intensidad FL. Esto se observa por lo menos para la máxima temperatura de sustratos empleada (600°C). Si hipotéticamente se aumentara aún más la temperatura de sustratos (lo que en el caso de la presente investigación es técnicamente imposible, ya que los sustratos de vidrio tienden a reblandecerse (y contaminar) para temperaturas alrededor de 650°C y además se obtendría más un polvo que una película) probablemente se observara una inhibición de la FL debido a la formación de cúmulos cristalinos de los iones de Eu, que debido a su cercanía realizarían transferencias de energía, la cual se disiparía

eventualmente en un sumidero de energía (*energy sink*) en forma de fonones y no de fotones.

4. Conclusiones

Se ha observado una fuerte fotoluminiscencia (luz roja) a partir de películas de óxido de hafnio activadas con iones de europio trivalente y depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Estas películas poseen muchas propiedades deseables como son: buena adherencia al sustrato, uniformes en cuanto a su espesor, gran área superficial y alta intensidad en su emisión luminiscente; además de que la técnica de depósito tiene las ventajas de ser relativamente económica, fácil de usarse y de emplear temperaturas de depósito relativamente bajas. Los análisis por difracción de rayos-X mostraron que la estructura cristalina de las películas depositadas depende de la temperatura del sustrato durante el depósito; para temperaturas de sustratos menores de 350°C , el material es no cristalino, y para temperaturas mayores las películas poseen la fase monoclinica del HfO_2 . Con el empleo de la fórmula de Scherrer se hizo una estimación del tamaño de los cristalitas constituyentes del material bajo estudio y éste resultó ser de 20 nanómetros. Se logra, también, una alta tasa de depósito, $2 \mu\text{m}$ por minuto.

El espectro de excitación mostró que radiación con una longitud de onda de 395 nm es la óptima para excitar la emisión roja centrada en 612 nm. Todos los espectros de la FL

presentan bandas centradas en 578, 591 y 598, 612, 653 y 703 nm, los cuales son asignados a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ del ion Eu^{3+} , respectivamente. Además, se observó una inhibición (*quenching*) de la intensidad de la FL para valores mayores de la concentración óptima (1.8 at % de Eu^{3+}) y se observó que la intensidad de la FL aumenta a medida que lo hace la temperatura de sustratos.

Finalmente, debería enfatizarse que los trabajos publicados sobre películas fotoluminiscentes (emisión roja) de óxido de hafnio activadas ópticamente con iones de europio trivalente son muy escasos y que, hasta donde sabemos, ésta es la primera vez que se emplea la técnica de RPU para depositarlas. Además, considerando sus propiedades fotoluminiscentes, tanto de emisión (fuerte emisión roja de banda estrecha) como de excitación (máximo en 395 nm coincidente con el espectro de emisión de los LED basados en GaN), estas películas son excelentes candidatas como emisoras del color rojo en lámparas de estado sólido con emisión de luz blanca.

Agradecimientos

Los autores agradecen a L. Baños por las medidas de XRD; a O. Novelo-Peralta por la obtención de las imágenes de SEM y por las medidas de EDS; a Z. Rivera, M. Guerrero-Cruz y Raúl Reyes-Ortiz por su apoyo técnico.

1. D.W. Abraham, M.M. Frank, and S. Guha, *Applied Physics Letters* **87** (2005) 252502.
2. S. Capone, G. Leo, R. Rella, P. Siciliano, and L. Vasanelli J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. **16**, No. 6, (Nov/Dec 1998) 3564.
3. A. Avila-García, M. García-Hipólito, *Sensors and Actuators B* **133** (2008) 302.
4. J. Domaradzki, *et al.*, *Surface & Coatings Technology* **200** (2006) 6283.
5. Samad M. Edlou, Ali Smajkiewicz, and Ghanim A. Al-Jumaily, *Applied Optics* **32** (1993) 5601.
6. J.M. Khoshman, M.E. Kordesch, *Surface & Coatings Technology* **201** (2006) 3530.
7. V. Kiisk, *et al.*, *Applied Surface Science* **247** (2005) 412.
8. M. Villanueva-Ibañez, C. Le luyer, C. Dujardin, and J. Mugnier, *Materials Science and Engineering B* **105** (2003) 12.
9. M. Villanueva-Ibañez, C. Le luyer, O. Marty, and J. Mugnier, *Optical Materials* **24** (2003) 51.
10. M. García-Hipólito, O. Alvarez-Fregoso, J. Guzmán, E. Martínez, and C. Falcony. *Physica Status Solidi (a)* **201** (2004) 127.
11. C. Chacón-Roa, *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** (2008) 015104.
12. J. Guzmán-Mendoza, *et al.*, *Radiation Effects & Defects in Solids* **162**, (2007) 723.
13. S.M.A. Durrani, *Sensors and Actuators B* **120** (2007) 700.
14. E.E. Hoppe, R. S. Sorbello, and C.R. Aita, *Journal of Applied Physics* **101**, (2007) 123534.
15. M. Zaharescu, *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **354** (2008) 409.
16. M.-Y. Ho *et al.*, *Journal of Applied Physics*, **93**, (2003) 1477.
17. M. Langlet and J. C. Joubert, in *Chemistry of Advanced Materials* (edited by C.N.R. Rao Blackwell Science, Oxford, England, 1993). p.55.
18. Dainius Perednis & Ludwig J. Gauckler, *Journal of Electroceramics*, **14**, (2005) 103.
19. S. Lange, V. Kiisk, V. Reedo, M. Kirm, J. Aarik, I. Sildos, *Optical Materials* **28** (2006) 1238.
20. C.E. Rodríguez-García, N. Perea-López, G.A. Hirata and S.P. DenBaars, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** (2008) 092005 (4pp).
21. B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, (Prentice Hall, New Jersey, USA, third edition, 2001).
22. G. Blasse and B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, (Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1994).