

Catodoluminiscencia en películas de óxido de hafnio activadas con europio y terbio, depositadas por la técnica de RPU

R. Carbajal-Valdez^a, J. Guzmán-Mendoza^a, M. García-Hipólito^b, O. Álvarez-Fragoso^b, M. A. Álvarez-Pérez^c y C. Falcony^d

^aPosgrado en el Centro de Investigación en Ciencia aplicada y Tecnología Avanzada-IPN, unidad Legaria, México, D. F.
e-mail: rcarbajal68@gmail.com

^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.
e-mail: oaf@servidor.unam.mx

^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, México, D. F. 07000 México,
e-mail: cfalcony@fis.cinvestav.mx

Received 7 November 2012; accepted 11 March 2013

Mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, se depositaron películas de óxido de hafnio activadas ópticamente con terbio y europio trivalentes. El material depositado muestra características amorfas cuando se deposita a temperaturas de sustrato menores de 350°C y para temperaturas mayores el material es policristalino presentando la fase monoclinica típica del HfO₂. En esta investigación se estudiaron las características catodoluminiscentes de esas películas como función de dos parámetros de depósito: las temperaturas de sustrato y las concentraciones en solución de los iones activadores de la luminiscencia: Tb³⁺ y Eu³⁺. Las películas excitadas con el haz de electrones presentan intensas emisiones de luz visible y sus espectros presentan bandas correspondientes a las emisiones típicas de los iones Tb³⁺ y Eu³⁺. A medida que las temperaturas de sustrato durante los depósitos se incrementan, se observa un aumento de las intensidades de emisión obtenidas por catodoluminiscencia. También se obtiene una inhibición de la intensidad de las emisiones a partir de ciertos valores de la concentración de los iones activadores de la luminiscencia. Además, se presentan los resultados de las composiciones químicas de los materiales depositados y las características de la morfología superficial de las películas.

Descriptores: Catodoluminiscencia; RPU; películas.

By means of the ultrasonic spray pyrolysis technique, trivalent terbium and europium doped hafnium oxide coatings were synthesized. These coatings are non-crystalline at substrate temperatures lower than 350°C; for higher substrate temperatures the films are polycrystalline presenting the HfO₂ monoclinic phase. The cathodoluminescence spectra for these films were studied as a function of the substrate temperature and the doping concentration. Samples excited with electron beam showed visible emission bands, associated to the electronic transitions of the trivalent europium and terbium ions. As the substrate temperatures are increased, an increment of the cathodoluminescence emission intensity was detected. In addition, a concentration quenching of the cathodoluminescence intensity was observed. Also, the chemical compositions of the deposited coatings and the characteristics of their surface morphologies are shown.

Keywords: Cathodoluminescence; pyrosol; films.

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

1. Introducción

El óxido de hafnio ha sido estudiado profusamente en años recientes ya que posee importantes características aptas para una gran diversidad de aplicaciones. En forma de películas este óxido tiene un 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 (25) y amplia banda prohibida ($E_g = 5.68$ eV). Este óxido actualmente está sustituyendo al dióxido de silicio como aislante en las compuertas dieléctricas de las estructuras MOSFETs (Transistor de

Efecto de Campo Metal-Óxido-Semiconductor) ampliamente usadas en la microelectrónica [1,5]; se ha usado también como películas detectoras de gases [2,3]; capas activas en procesos de foto-catálisis [4]; capas ópticas anti-reflejantes, ya que este material tiene una transmisión óptica alta (80%-97%) en la región del visible y cercano infrarrojo [5,6]; etc. Además, este 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 red huésped de los iones de tierras raras y elementos de transición para producir eficientes materiales emisores de luz visible [7-12].

Existen muchas técnicas para el depósito de películas como: Depósito por evaporación por bombardeo electrónico (Electron Beam Evaporation) [13], Erosión Catódica (Sputtering) [14], Sol-Gel [15], Depósito de Capas Atómicas (Atomic Layer Deposition) [16], Rocío Piroclítico Ultrasónico (Ultrasonic Spray Pyrolysis, (RPU)) [17], etc. Entre ellas, la técnica de RPU es adecuada para preparar películas delgadas y gruesas, así como también polvos; es un proceso relativamente simple y económico para obtener materiales, específicamente, óxidos, sulfuros, seleniuros, metales, etc. [18]. Esta técnica de depósito de películas y polvos tiene ventajas tales como: altas tasas de depósito, facilidad de operación, bajo costo, capacidad para realizar depósitos sobre áreas grandes y es escalable para aplicaciones industriales.

Los materiales luminescentes eficientes se requieren en una amplia gama de usos, incluyendo las pantallas planas electro-luminescentes, lámparas fluorescentes, pantallas de plasma, láseres, 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 de emisión en los tres colores básicos: azul, verde y rojo. Y aún mejor, materiales con emisión blanca. Los óxidos luminescentes basados en semiconductores y aislantes son muy prometedores para estas aplicaciones debido a los valores amplios de sus brechas de energía (E_g) y a los valores bajos de sus absorbancias 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.

Aún hoy día, son muchos los materiales que son excitados ópticamente con un haz de electrones, como son las pantallas de los microscopios electrónicos de transmisión; los monitores de los osciloscopios; los detectores de rayos beta, tubos de radar, tubos con tiempos de decaimiento muy corto y las pantallas de alta resolución o dispositivos que hacen uso de los tubos de rayos catódicos. Lo que indica que los estudios cátodoluminiscentes de los materiales son muy importantes. Existen también, materiales que no manifiestan sus propiedades luminescentes cuando se les excita con fotones (fotoluminiscencia) o campos eléctricos (electroluminiscencia), los cuales son los más usados hoy día, que sin embargo, sí lo hacen cuando son excitados con electrones; el conocimiento de esas características ayuda a entender los mecanismos de emisión, lo cual redundará en la generación de conocimientos que ayudan a mejorar las propiedades de muchos materiales luminescentes.

En esta investigación se presenta el comportamiento de las emisiones cátodoluminiscentes de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ y Tb^{3+} , depositadas mediante el proceso denominado RPU. Estas emisiones (roja y verde, respectivamente) varían en intensidad a medida que lo hacen los parámetros de depósito tales como la concentración de los activadores de la luminiscencia y la temperatura de sustrato durante el depósito. También se muestran las características de la estructura cristalina, la composición química y la morfología superficial de

las películas depositadas, en función de los dos parámetros de depósito antes mencionados.

2. Detalles Experimentales

La técnica de RPU consiste básicamente en formar, mediante ultrasonido, un aerosol a partir de una solución precursora y transportarlo hasta un sustrato, previamente calentado, donde se realiza una reacción pirolítica con lo cual se obtiene un depósito sólido en forma de película sobre dicho sustrato. Los reactivos utilizados para los depósitos de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ y Tb^{3+} son: HfCl_4 (alfa Aesar) 99 % de pureza, $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich Chemical Co.) 99.99 % de pureza. Las soluciones precursoras se preparan a partir de HfCl_4 disuelto en agua desionizada a una molaridad de 0.05 M. Las concentraciones de los iones activadores (C_{Eu}^{3+}) del precursor de europio fueron 0, 5, 10, 15 y 20 en porcentajes atómicos (a/o), y para el terbio (C_{Tb}^{3+}) fueron: 0, 2, 5, 10, 20 y 40 (a/o), 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°C y 600°C en pasos de 50°C para las películas dopadas con Eu y entre 300°C y 550°C para aquellas activadas con Tb. El tiempo de depósito fue de 15 minutos (Eu) y 5 minutos (Tb), el flujo de gas de arrastre (aire seco filtrado) fue 10 litros por minuto. Películas del mismo espesor aproximadamente, son más intensas en la emisión en el caso de aquellas dopadas con terbio y por eso se depositan con un mayor espesor las películas dopadas con europio con el fin de obtener intensidades semejantes en ambos casos. Los espesores de las películas fueron, en promedio, de 30 micrómetros (Eu) y 10 micrómetros (Tb) (medidos con un perfilómetro Sloan Dektak IIA). Las medidas de cátodoluminiscencia (CL) se efectuaron dentro de una cámara de acero inoxidable al vacío que tiene como fuente de electrones un cañón de cátodo frío (Luminoscope, modelo ELM-2 MCA, RELION Co.). Las muestras bajo estudio se posicionaron dentro de la cámara con una presión interna de 10^{-2} Torr. El haz de electrones es deflectado a un ángulo de 90-grados para incidir sobre la muestra en una dirección normal a su superficie. La luz emitida por la muestra es llevada, por un conjunto de fibras ópticas hasta un espectrofluorímetro SPEX FluoroMax-P; donde se procesan las señales luminosas y son presentadas en forma de una gráfica de intensidad de la radiación contra la longitud de onda en la pantalla de una PC. Todos los espectros de CL se obtuvieron a temperatura ambiente. La estructura cristalina se determinó con difracción de rayos-X (DRX) en un difractor marca SIEMENS D-5000 ($\lambda = 1.5406$ Å, CuK_α). La composición química fue medida mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS), instalada en un microscopio electrónico de barrido marca Cambridge-Leica modelo Stereoscan 440 equipado con un detector de rayos X Pentatet Oxford modelo XPI-138-10. Las imágenes de la morfología superficial de las películas bajo estudio se obtuvieron por medio de microscopía electrónica de barrido

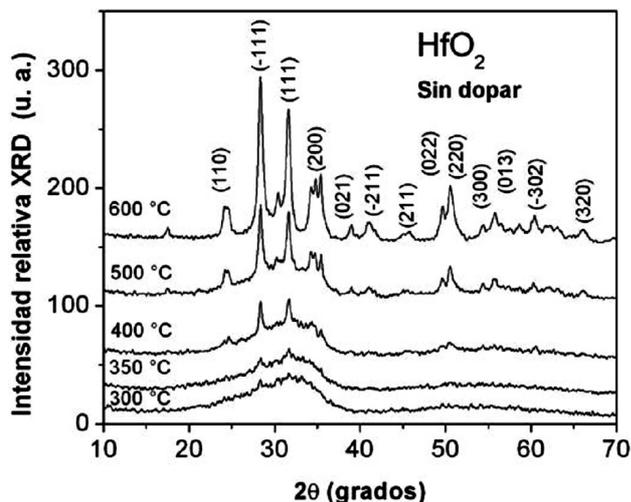


FIGURA 1. Difractogramas de DRX para películas sin dopar de HfO_2 y depositadas a temperaturas de sustratos de 300, 350, 400, 500 y 600 °C.

(MEB) mediante el microscopio arriba mencionado. El tamaño y la forma de las partículas constituyentes de las películas fueron obtenidas mediante un microscopio electrónico de transmisión (MET) JEOL-JEM 1010.

3. Resultados y Discusión

La Fig. 1 muestra los resultados de DRX efectuados sobre las películas sin dopar de HfO_2 y 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 amorfas o nanocristalinas; al aumentar la temperatura de síntesis, los difractogramas presentan bandas 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, indica un incremento en el tamaño de los cristallitos constituyentes de las películas, lo cual se observa al obtener picos de difracción, además, más angostos. También es posible apreciar que el pico más intenso corresponde a la orientación (-111) situado aproximadamente en $2\theta = 28^\circ$. Hay un pico pequeño aproximadamente a $2\theta = 30.5^\circ$ entre los picos situados en las orientaciones (-111) y (111) que empieza a aparecer a 500 °C y se intensifica a 600 °C, este pico pertenece a la fase tetragonal u ortorrómbica y aparece en el óxido de hafnio formándose una mezcla de fases. Mediante la aplicación de la fórmula de Scherrer [20], se estimó el tamaño de los cristallitos constituyentes de las películas depositadas, en este caso se consideró el pico más intenso con la orientación (-111) de la película depositada a 600 °C. El cálculo muestra que el tamaño de los cristallitos es 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

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 en la solución inicial. En este caso, $T_s = 600^\circ\text{C}$.

C_{Eu} (a/o)	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, $C_{\text{Eu}} = 10$ a/o.

T_s (°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

contenidos en las películas, como función de la concentración del ion activador de la luminiscencia (Eu^{3+}), 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 y este hecho podría indicar que los iones de Eu^{3+} y Cl^{1-} substituyen a los iones de Hf^{4+} en la red del HfO_2 .

La Tabla II muestra resultados similares a aquellos presentados en la Tabla I, pero ahora como función de las temperaturas de sustrato, manteniendo constante la concentración del activador (EuCl_3 , 10 a/o) en las soluciones iniciales debido a que a esa concentración se obtiene la emisión luminiscente más intensa. 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 sustrato, 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

TABLA III. Porcentajes atómicos de Oxígeno, Hafnio, Terbio y Cloro presentes en películas de $\text{HfO}_2:\text{Tb}$, medidos por EDS, depositadas con diferentes concentraciones de Tb en la solución inicial. En este caso, $T_s = 550^\circ\text{C}$.

C_{Tb} (%)	Oxígeno	Hafnio	Terbio	Cloro
0	66.74	32.62	0.00	0.64
2	68.70	29.57	0.53	1.20
5	68.03	29.30	0.95	1.72
10	67.13	27.01	2.53	3.33
20	67.90	24.46	3.63	4.01
40	68.13	21.84	4.90	5.13

TABLA IV. Porcentajes atómicos de Oxígeno, Hafnio, Terbio y Cloro presentes en películas de $\text{HfO}_2:\text{Tb}$, medidos por EDS, depositadas a diferentes temperaturas de sustratos. En este caso, $C_{Tb} = 5$ a/o.

T_s ($^\circ\text{C}$)	Oxígeno	Hafnio	Terbio	Cloro
300	68.43	23.58	3.42	4.57
350	67.86	25.22	2.84	4.08
400	68.29	26.20	2.20	3.31
450	68.11	27.13	1.87	2.89
500	67.87	28.84	1.19	2.10
550	68.03	29.30	0.95	1.72

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 a/o de EuCl_3 , en el material ya procesado el contenido de éste es sólo del 1.8 a/o, como puede verse en las tablas antes descritas.

En el caso de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ los resultados de las mediciones de la composición elemental se presentan en las Tablas III y IV. Los resultados son muy semejantes a aquellos de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$.

En la Fig. 2a se presentan las micrografías de la morfología superficial de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}$, obtenidas por MEB. Se presentan imágenes de muestras depositadas a 300, 400, 500 y 600 $^\circ\text{C}$, además de una vista en sección transversal de la muestra depositada a 600 $^\circ\text{C}$. Aquí es posible observar superficies rugosas y continuas. En términos generales, se observa que la morfología de las películas depende de las temperaturas de sustrato. Las películas depositadas a 300 $^\circ\text{C}$ presentan superficies rugosas, porosas y con la presencia de grietas; 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 DRX, en este caso el material depositado es no-cristalino. Las películas depositadas a 400 $^\circ\text{C}$ presentan superficies con menos poros y aparentemente más compactas con la aparición de algunas partículas de forma esférica, aun-

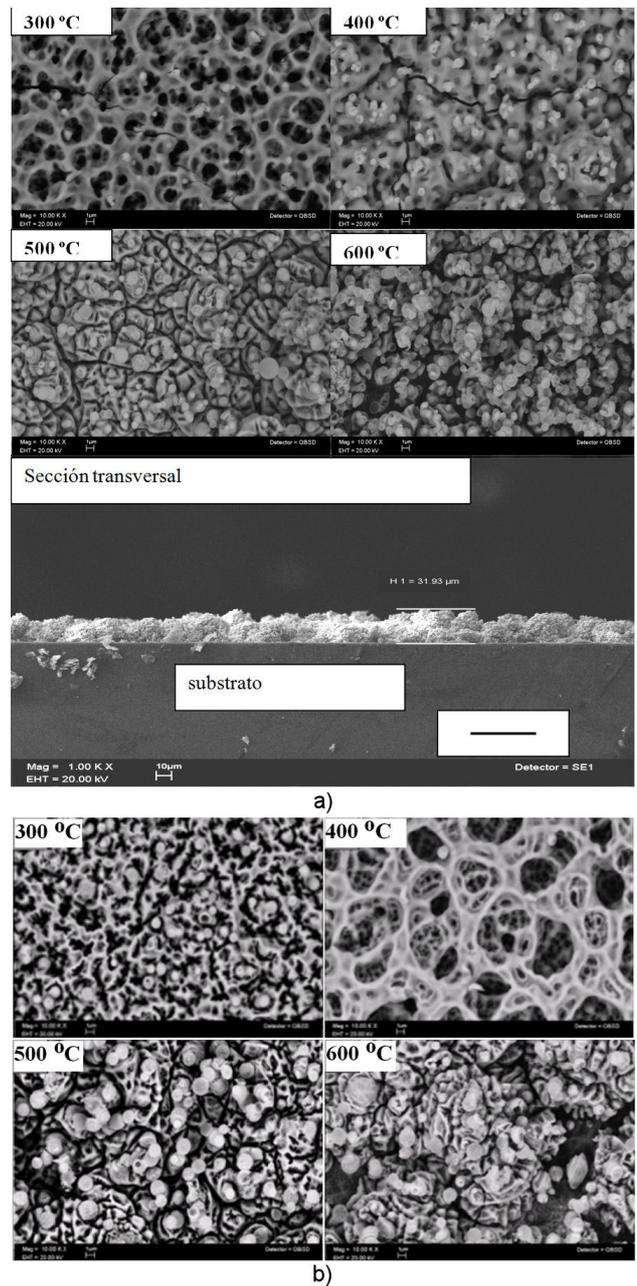


FIGURA 2. a) Micrografías obtenidas por MEB, sobre la morfología superficial de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas a temperaturas de sustratos de 300, 400, 500 y 600 $^\circ\text{C}$. Además, se presenta una micrografía de la sección transversal de la película depositada a 600 $^\circ\text{C}$; en este caso, la barra negra mostrada en la imagen representa aproximadamente 30 μm . b) Micrografías obtenidas por MEB, sobre la morfología superficial de películas de $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ depositadas a temperaturas de sustratos de 300, 400, 500 y 600 $^\circ\text{C}$.

que aún aparecen algunas grietas. A medida que se incrementa la temperatura hasta 500 $^\circ\text{C}$ 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 adquieren una

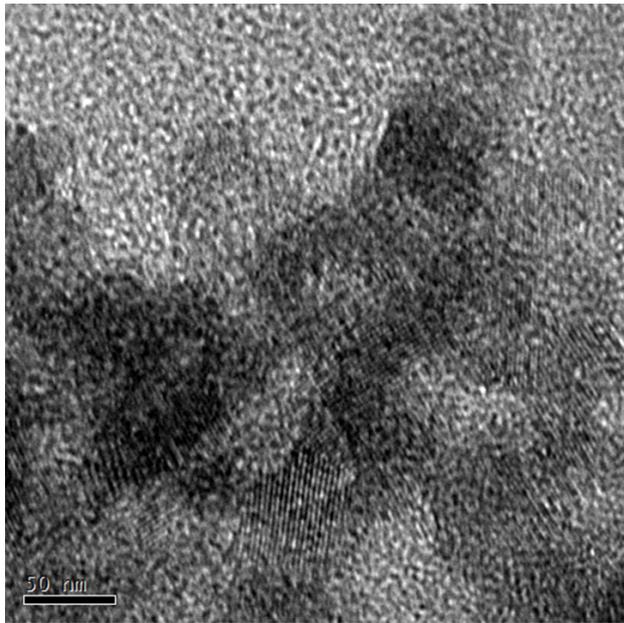


FIGURA 3. Micrografía obtenida por MET, para una película sin dopar y depositada a 600°C.

mayor energía cinética superficial lo que permite una reacción pirolítica más completa 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), en teoría, se realiza en la fase de vapor en las proximidades del sustrato dando origen a materiales en forma de polvos más que a películas [21]. Estos polvos caen ya procesados sobre el sustrato y en general 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 mismo. 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. Las películas de $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ presentan morfologías superficiales

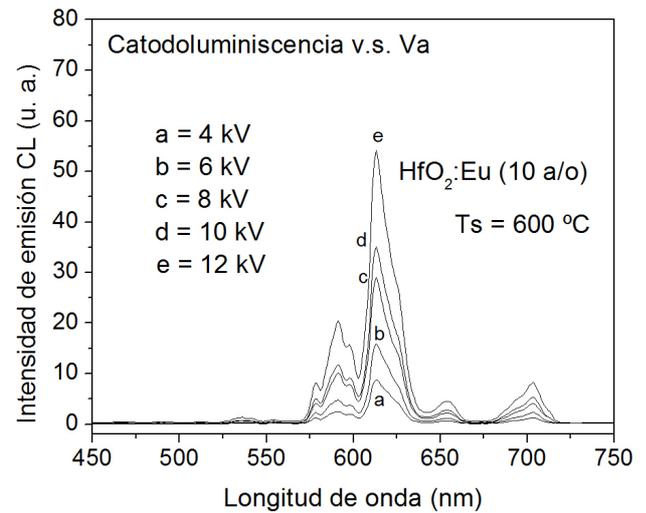


FIGURA 4. Espectros de emisión CL de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ en función de la longitud de onda con variaciones en el voltaje acelerador de los electrones excitantes. Las películas fueron depositadas a 600°C y la concentración de los iones activadores de la luminiscencia fue de 10 a/o.

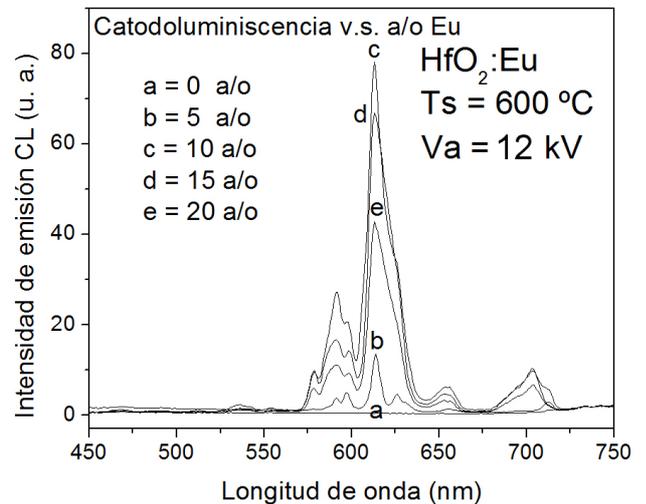


FIGURA 5. Espectros de emisión CL de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ en función de la longitud de onda con variaciones en la concentración de los iones activadores de la luminiscencia. Las películas fueron depositadas a 600°C y con un voltaje acelerador de los electrones excitantes de 12 kV.

muy semejantes a aquellas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$. Y sus micrografías se presentan en la Fig. 2b.

La Fig. 3 muestra una micrografía de MET, para una película depositada a 600°C sin dopar, donde es posible observar cristales de aproximadamente 50 nanómetros, lo cual es consistente con el resultado estimado mediante la fórmula de Scherrer.

La Fig. 4 muestra los espectros de emisión CL en función de la longitud de onda, para películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$, medidos excitando con el haz de electrones con voltajes de aceleración desde 4 kV hasta 12 kV. La muestra analizada, en este caso, fue la depositada a 600°C y la concentración

del dopante en la solución de partida fue de 10 a/o, los espectros obtenidos consisten de seis bandas principales típicas de los iones de europio trivalente centradas en 579, 591, 598, 612, 653 y 703 nm, los cuales son asignados a las transiciones $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, respectivamente. Puede observarse que a medida que aumenta el voltaje de aceleración de los electrones excitantes también lo hace la intensidad de la emisión CL. En este caso, a medida que aumenta el voltaje de aceleración de los electrones éstos tienen una mayor penetración dentro de la película con lo que se excita un mayor volumen del material y en consecuencia también un mayor número de centros luminiscentes lo que provoca una mayor intensidad de la emisión CL. Para voltajes mayores a 12 kV se observa un daño físico visible en la película y una disminución de la intensidad CL, por esa razón no se usaron voltajes mayores a 12 kV.

En la Fig. 5 se presentan los espectros de emisión CL en función de la longitud de onda, para películas de $HfO_2:Eu^{3+}$ con variaciones en la concentración del ion activador de la luminiscencia (Eu). La muestra, en este caso, es la depositada con una $T_s = 600^\circ C$ y activada con un voltaje de aceleración de los electrones incidentes de 12 kV. Aquí también se observan las bandas típicas del ion de Eu^{3+} trivalente. Como es evidente la mayor intensidad de la emisión CL se logra cuando la concentración del activador es de 10 a/o en la solución inicial. Para valores mayores de la concentración del activador se observa una inhibición de la intensidad luminiscente por efecto de una concentración excesiva de los activadores (concentration quenching effect). Al incorporarse, en la red 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 crece. Pero existe un límite para la incorporación activa de dichos activadores ya que cuando se supera cierta cantidad

de ellos (valor óptimo) sus posiciones son tan cercanas unas de otras que se efectúa una transferencia múltiple de la energía de excitación, la cual en conjunto puede perderse en un sumidero de energía (energy sink) o defecto estructural de la red huésped y disiparse en forma no radiativa (fonones, vibraciones de la red), en vez de hacerlo vía fotones, lo que provoca que la intensidad de la CL disminuya para concentraciones de los iones de Eu^{3+} por encima de la óptima [22].

En la Fig. 6 se exhiben los espectros de CL en función de la longitud de onda, de las películas de $HfO_2:Eu^{3+}$ con variaciones en los valores de las temperaturas de substratos. En este caso, la concentración del activador de la luminiscencia fue de 10 a/o de $EuCl_3$ en la solución de partida y activadas con un voltaje de aceleración de los electrones excitantes de 12 kV. Nuevamente los espectros de CL presentan seis picos centrados en 579, 591, 598, 612, 653 y 703 nm, los cuales corresponden a la emisiones típicas del ion Eu^{3+} . Como puede verse, la intensidad de la emisión CL se incrementa a medida que lo hace la temperatura de substratos. Como se observó, a partir de los resultados de DRX, a medida que aumenta la temperatura de substratos se logra una mejor cristalización del material depositado. También se aprecia una disminución del contenido de cloro incorporado en las películas. Las observaciones anteriores son probablemente responsables del comportamiento para la emisión CL; ambos efectos producirían una mejor incorporación y distribución de los iones activadores de la luminiscencia dando como resultado un incremento en la intensidad de las emisiones de la CL. Todo indica que entre mayor es la temperatura de depósito, también mayor es la intensidad de la emisión CL. Por limitaciones técnicas del proceso empleado, en este caso no fue posible depositar películas a mayores temperaturas y así determinar si existe una temperatura para la cual se observe una inhibición de la emisión de luz.

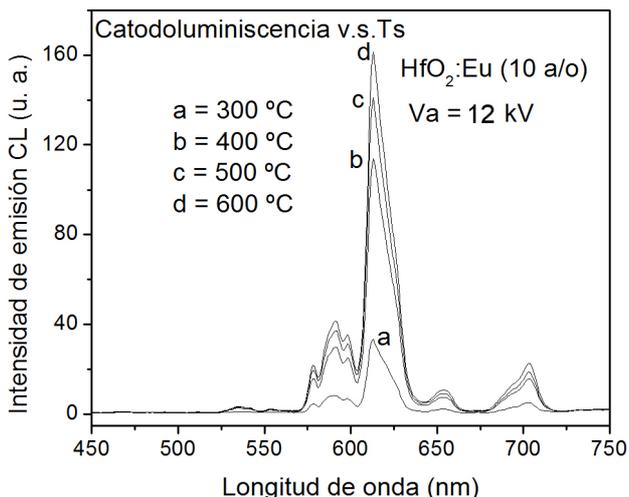


FIGURA 6. Espectros de emisión CL de películas de $HfO_2:Eu^{3+}$ (10 a/o) en función de la longitud de onda variando la temperatura de síntesis; con un voltaje acelerador de los electrones excitantes de 12 kV.

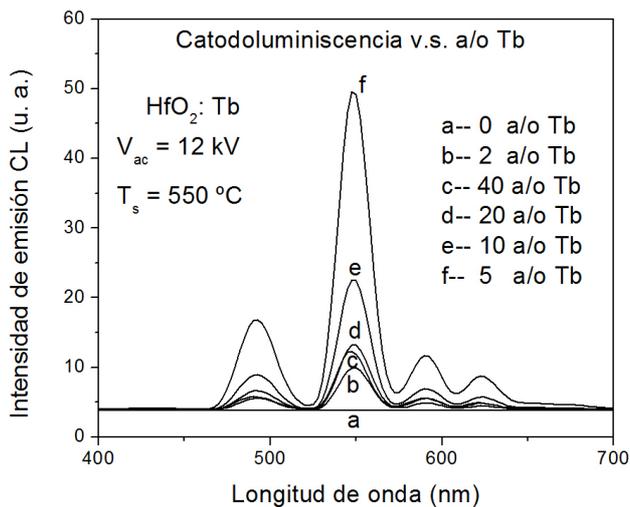


FIGURA 7. Espectros de emisión CL de películas de $HfO_2:Tb^{3+}$ en función de la longitud de onda con variaciones en la concentración de los iones activadores de la luminiscencia. Las películas fueron depositadas a $550^\circ C$ y con un voltaje acelerador de los electrones excitantes de 12 kV.

La Fig. 7 muestra los espectros de la intensidad de emisión CL en función de la longitud de onda, para películas de $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ con cambios en la concentración del ion activador de la luminiscencia (Tb). La muestra, en este caso, es la depositada con una $T_s = 550^\circ\text{C}$ y activada con un voltaje de aceleración de los electrones incidentes de 12 kV. Es posible observar bandas centradas en 488 nm, 542 nm, 584 nm y 621 nm, las cuales corresponden a las transiciones electrónicas $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_4$ y $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_3$, respectivamente, de los iones de terbio trivalente. Se puede observar que la banda centrada en 542 (emisión verde) es la más intensa. Como puede observarse, la mayor intensidad de la emisión CL se alcanza cuando la concentración del activador es de 5 a/o en la solución de partida. Para valores mayores de la concentración de terbio, se presenta una disminución de la intensidad luminiscente por efecto de una concentración excesiva de los iones activadores de la luminiscencia. En este caso, a medida que el contenido de terbio se incrementa en la red huésped se favorece el efecto de transferencia de la energía de excitación entre esos iones, la cual se puede disipar en un sumidero de energía (defecto de la red cristalina) y ya no contribuir a la emisión de luz. Esta inhibición de la intensidad CL no se presenta para concentraciones menores que 5 a/o de Tb ya que en esos casos las distancias promedio entre los iones es tan grande que no es posible la migración de la energía de excitación entre ellos.

En la Fig. 8 se muestran los espectros de CL en función de la longitud de onda, de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ donde se varían los valores de las temperaturas de sustratos. Aquí la concentración del activador de la luminiscencia fue de 5 a/o de TbCl_3 en las soluciones iniciales y activadas con un voltaje de aceleración de los electrones incidentes de 12 kV. Los espectros de CL presentan bandas centradas en 488 nm, 542 nm, 584 nm y 621 nm, los cuales corresponden a la

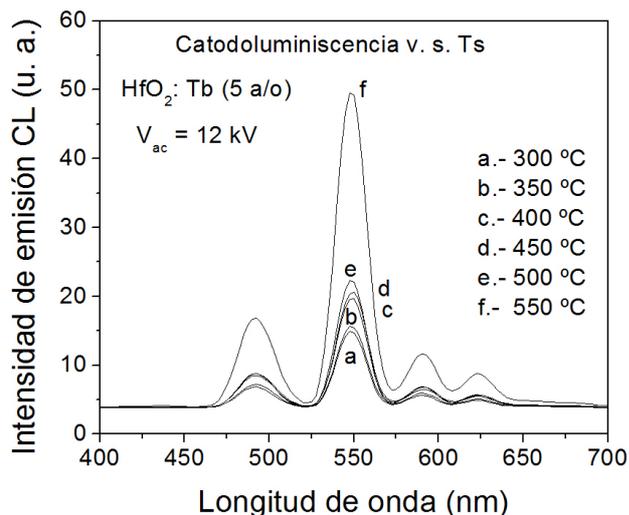


FIGURA 8. Espectros de emisión CL de películas de $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ (5 a/o) en función de la longitud de onda variando la temperatura de depósito; excitadas con un voltaje acelerador de los electrones excitantes de 12 kV.

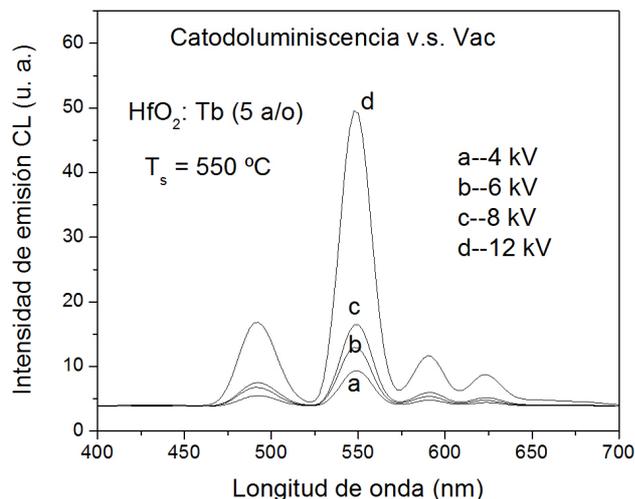


FIGURA 9. Espectros de emisión CL de películas de $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ en función de la longitud de onda con variaciones en el voltaje acelerador de los electrones excitantes. Las películas fueron depositadas a 550°C y la concentración de los iones activadores de la luminiscencia fue de 5 a/o.

intensidad de emisiones típicas del ion Tb^{3+} . Puede observarse que la de la emisión CL se incrementa a medida que lo hace la temperatura del sustrato. Este efecto es semejante al observado con las películas activadas con Eu y lo que se explicó para aquellas es aplicable también para éstas.

La Fig. 9 presenta los espectros de la intensidad de emisión CL en función de la longitud de onda, para películas de $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$, obtenidos excitando con el haz de electrones con voltajes de aceleración desde 4 kV hasta 12 kV. Aquí la muestra analizada fue la depositada a 550°C con una concentración del dopante en la solución de partida de 5 a/o. Los espectros obtenidos consisten de cuatro picos principales típicos de los iones de terbio trivalente centrados en 488 nm, 542 nm, 584 nm y 621 nm. Puede observarse que a medida que aumenta el voltaje de aceleración de los electrones excitantes también lo hace la intensidad de la emisión CL. También como en el caso de las películas activadas con europio, a medida que aumenta el voltaje de aceleración de los electrones incidentes éstos logran una mayor penetración dentro de la película excitando un mayor volumen del material y en consecuencia también un mayor número de centros luminiscentes, lo que produce una mayor intensidad de la emisión CL.

4. Conclusiones

Como producto de esta investigación, se ha observado una fuerte emisión catodoluminiscente (luz roja y verde) a partir de películas de óxido de hafnio activadas con iones de europio y terbio trivalentes, respectivamente, las cuales fueron depositadas por la técnica de RPU. Los análisis por difracción de rayos-X mostraron que la estructura cristalina de las películas depende de la temperatura del sustrato durante la síntesis; para temperaturas bajas el material es no cristalino y para temperaturas mayores las películas exhiben la fase

monoclínica del HfO_2 . Se observa que a medida que se incrementa la temperatura de sustrato disminuye el contenido de cloro incorporado en las películas. Mediante la fórmula de Scherrer se hizo una estimación del tamaño de los cristalitas constituyentes de las películas en cuestión, de acuerdo a los cálculos el tamaño fue de 20 nanómetros; lo cual es coincidente con el resultado observado en la micrografía obtenida por MET. Las películas tienen buena adherencia al sustrato, son uniformes en cuanto espesor, son rugosas con una gran área superficial y se alcanza, también, una alta tasa de depósito de 2 μm por minuto. La alta rugosidad observada en la morfología de las películas, depositadas por la técnica de RPU a partir de precursores inorgánicos y con agua como solvente, constituye una ventaja para mejorar la intensidad de la emisión foto y cátodoluminiscente debido a la excitación de un mayor número de centros luminiscentes, en virtud de su mayor área superficial.

Para las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$, todos los espectros de la CL presentan seis picos centrados en 579, 591, 598, 612, 653 y 703 nm, los cuales son asignados a las transiciones $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ del ion Eu^{3+} , respectivamente. Aquí se presenta una inhibición de la intensidad de la CL para valores mayores de la concentración óptima (10 a/o) y se observa que la intensidad de la CL aumenta a medida que lo hace la temperatura de los sustratos y el valor del voltaje de aceleración de los electrones excitantes.

En el caso de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$, es posible observar bandas centradas en 488 nm, 542 nm, 584 nm y 621 nm, las cuales corresponden a las transiciones electrónicas $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ y $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, respectivamente, de los iones de terbio trivalente. Se puede obser-

var que la banda centrada en 542 (emisión verde) es la más intensa. También, la mayor intensidad de la emisión CL se alcanza cuando la concentración del activador es de 5 a/o en la solución de partida. Y como en el caso de las películas activadas con europio, se presenta también una inhibición de la intensidad de la CL para valores mayores de la concentración óptima y se puede ver que la intensidad de la CL aumenta a medida que lo hace la temperatura de síntesis y el valor del voltaje de aceleración de los electrones excitantes.

Las películas estudiadas poseen alta intensidad en su emisión CL; es posible observar, a simple vista, una emisión muy intensa cuando se observa la muestra a través de la ventana de la cámara de medición con iluminación ambiental normal, esta es una prueba si no cuantitativa sí cualitativa de las fuertes emisiones observadas. Por otro lado, la técnica de depósito tiene las ventajas de ser relativamente económica, fácil de usarse, emplea temperaturas de depósito relativamente bajas y es escalable a niveles industriales.

Finalmente, debe enfatizarse que los trabajos publicados sobre películas cátodoluminiscentes (emisiones roja y verde) de óxido de hafnio activadas ópticamente con iones de europio y terbio trivalentes, depositadas por la técnica de RPU, son, hasta donde tenemos conocimiento, inexistentes.

Agradecimientos

Los autores agradecen a A. Tejeda por las medidas de DRX; a O. Novelo-Peralta por la obtención de las imágenes de MEB y por las medidas de EDS; a Z. Rivera. M. Guerrero-Cruz, Raúl Reyes-Ortiz y J.J. Camacho-Sabalsa por su apoyo técnico.

- M. H. Chowdhury, M. A. Mannan y S. A. Mahmood, *IJET-SE International Journal of Emerging Technologies in Sciences and Engineering* **2** (2010) 1.
- S. M. A. Durrani, *Sensors and Actuators B* **120** (2007) 700.
- A. Avila-García y M. García-Hipólito, *Sensors and Actuators B* **133** (2008) 302.
- J. Domaradzki *et al.*, *Surface & Coatings Technology* **200** (2006) 6283.
- J.M. Khoshman y M.E. Kordesch, *Surface & Coatings Technology* **201** (2006) 3530.
- F.X. Lu *et al.*, *Diamond & Related Materials* **18** (2009) 244.
- V. Kiisk, I. Sildos, S. Lange, V. Reedo, T. Tätte, M. Kirm y J. Aarik, *Applied Surface Science* **247** (2005) 412.
- L. X. Liu, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 024309-1.
- J. Guzmán Mendoza *et al.*, *Applied Radiation and Isotopes* **68** (2010) 696.
- R. Chora-Corella, M. García-Hipólito, O. Álvarez-Fragoso, M.A. Álvarez-Pérez y C. Falcony, *Rev. Mex. Fis.* **55** (2009) 226.
- C. Chacón-Roa, J. Guzmán-Mendoza, M. Aguilar-Frutis, M. García-Hipólito, O. Álvarez-Fragoso y C. Falcony, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** (2008) 015104.
- J. Guzmán-Mendoza, D. Albarrán-Arreguín, O. Álvarez-Fragoso, M. A. Álvarez-Pérez, C. Falcony y M. García-Hipólito, *Radiation Effects & Defects in Solids* **162** (2007) 723.
- L. Pereira *et al.*, *Thin Solid Films* **516** (2008) 1544.
- E. E. Hoppe, R. S. Sorbello y C. R. Aita, *Journal of Applied Physics* **101** (2007) 123534.
- M. Zaharescu, V.S. Teodorescu, M. Gartner, M.G. Blanchin, A. Barau y M. Anastasescu, *Journal of Non-Crystalline Solids* **354** (2008) 409.
- M.-Y. Ho *et al.*, *Journal of Applied Physics*, **93** (2003) 1477.
- C.N.R. Rao, *Bull. Mater. Sci* **16** (1993) 405.
- Dainius Perednis & Ludwig y J. Gauckler, *Journal of Electroceramics* **14** (2005) 103.
- S. Lange, V. Kiisk, V. Reedo, M. Kirm, J. Aarik y I. Sildos, *Optical Materials* **28** (2006) 1238.
- B.D. Cullity y S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd printing (Addison-Wesley Pub., USA, 2001), pp. 261-263.

21. M. Langlet y J. C. Joubert, in *Chemistry of Advanced Materials* (edited by C.N.R. Rao, Blackwell Science, Oxford, England, 1993), p. 55.
22. G. Blasse y B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1994). pp. 95-102.