

## Ensayos

# Síntesis y caracterización de películas $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$ preparadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico

### Resumen

Se presenta el estudio de Fotoluminiscencia en películas delgadas de  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$ , preparadas por la técnica de Rocío Pirolítico ultrasónico, interpretando las principales bandas del espectro fotoluminiscente y determinando la relación existente entre ellas. La Fotoluminiscencia y los espectros de excitación de  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$  fueron investigados. Bajo un bombeo de excitación óptica en longitud de onda de 231 nm, las películas delgadas de  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$  muestran bandas dominantes centradas en 569, 619, 659 y 718 nm asociadas a las transiciones electrónicas  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ ,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ ,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  y  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ . La luminiscencia presenta una fuerte emisión a 619 nm, además de observar un "apagamiento" con el aumento de la concentración del dopaje. Los estudios de difracción de rayos X, presentan una estructura cristalina tetragonal y cúbica del circonio cuando se aumenta la temperatura del sustrato.

### Abstract

This paper presents the study of photoluminescence in thin films of  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$ , prepared by means of ultrasonic spray pyrolysis technique, interpreting main photoluminescence spectrum bands and establishing the relationship between them. The photoluminescence and excitation spectra of  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$  were investigated. Pumping under optical excitation wavelength of 231 nm, the thin films of  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$  show dominant bands centered at 569, 619, 659 and 718 nm associated with the electronic transitions  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ ,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ ,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  and  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ . The luminescence presents a strong emission at 619 nm; a "quenching" was also observed with increased doping concentration. The X-ray diffraction studies indicate a tetragonal and cubic crystal structure of zirconia when the substrate temperature is increased.

### Résumé

Synthèse et caractérisation de couches  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$ , préparées avec la technique de spray pyrolytique ultrasonique on présente l'étude de photoluminescence sur des fines couches de  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$  préparées par la technique de spray pyrolytique ultrasonique, en interprétant les principales bandes du spectre photoluminescent et en déterminant la relation existante entre elles. La photoluminescence et les spectres d'excitation de  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$  ont été étudiés. Sous un bombardement d'excitation optique de longueur d'onde de 231 nm, les fines couches de  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$  montrent des bandes dominantes centrées en 569, 619, 659 et 718 nm associées aux transitions électroniques  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ ,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ ,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  et  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ . La luminescence présente une forte émission à 619 nm, en plus d'observer une « extinction » avec l'augmentation de la concentration du dopage. Les études de diffraction au rayon X présentent une structure cristalline tétragonale et cubique du zirconium quand la température du substrat augmente.

Rafael Martínez Martínez<sup>1</sup>, Efraín Zaleta Alejandro<sup>2</sup>, Guillermo Juárez López<sup>1</sup>, Evaristo I. Velázquez Cruz<sup>1</sup>, Emori Alain Sérvulo Carballo<sup>1</sup>, Yadira Gochi Ponce<sup>3</sup>, Ciro Falcony Guajardo<sup>4</sup>.

**Palabras clave:** Circonio, Emisión, Fotoluminiscencia, Película delgada y Temperatura

### Introducción

El óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ), se ha utilizado comúnmente debido a su alto índice de refracción, amplio ancho de banda de energía prohibida (>5 eV), baja pérdida óptica, estabilidad química, fotoquímica, excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas (F. Ramos-Brito, et al., 2006). El  $\text{ZrO}_2$  presenta propiedades como: alto coeficiente de expansión térmica ( $10.2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) (R. Srinivasan, et al., 1991), baja conductividad térmica ( $2.0$  a  $3 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), por lo que puede actuar como un recubrimiento de barrera térmica, temperatura de fusión elevada, alto índice de refracción, dureza y barrera contra la corrosión

<sup>1</sup>Universidad Tecnológica de la Mixteca, Oaxaca

<sup>2</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Hidalgo

<sup>3</sup>Instituto Tecnológico de Oaxaca, Oaxaca

<sup>4</sup>CINVESTAV IPN

(F. Ramos-Brito et al., 2004; E. H. Nicollian, et al., 1982; A. S. Grove, et al., 1967; S. M. Rosnagel, et al., 2003; E. Crowell, et al., 2003; C. J. Brinker, et al., 1989; E. G. Villabona-Leal, et al., 2014; S. Lange, et al., 2008), su baja energía fonónica ( $650\text{ cm}^{-1}$ ) hace que sea un material anfitrión prometedor para el dopaje con una amplia gama de impurezas luminiscentes y buen rendimiento a temperaturas elevadas (Prמודa Kumar Nayak, et al., 2010; M. García-Hipólito, et al., 2001). Se ha reportado que el  $\text{ZrO}_2$  puro aumenta el número y la probabilidad de transiciones radiativas en muestras dopadas con tierra raras (W. Córdova-Martínez, et al., 2002; S. López-Romero, et al., 2013). Asimismo, es bien conocido que incorpora iones de tierras raras generalmente en los estados divalentes o trivalentes, presentando también intensa luminiscencia como consecuencia de las transiciones electrónicas en el nivel  $4f^n$ , rodeados por orbitales llenos en sus niveles exteriores  $5S^2$  y  $5P^6$ , con una energía de emisión independiente a la matriz huésped (A. E. Esparza García, et al., 2000; N. Krishna Chandar, et al., 2012). Se han desarrollado materiales luminiscentes utilizando  $\text{ZrO}_2$  para aplicaciones en lámparas de iluminación, pantallas planas, pantallas de televisores, dispositivos electroluminiscentes, osciloscopios, monitores para microscopios; así como en amplias aplicaciones tecnológicas en el campo de las cerámicas, catálisis, materiales opto-electrónicos y recubrimientos protec-

tores contra la corrosión (G. Q. Yu, et al., 2005; A. C. Adams, et al., 1983; K. Fujino, et al., 1991).

Para realizar estas aplicaciones, es necesario depositar capas finas en forma de película, las cuales emitan en los tres colores básicos (Azul, verde y rojo), y en particular, existe un gran interés en el desarrollo de películas delgadas con aplicaciones multicolores en dispositivos electroluminiscentes. El interés que existe por estudiar estos materiales, es debido a su gran capacidad en aplicaciones tecnológicas y comerciales. Por ello, en este trabajo se plantea como principal objetivo la obtención de películas fotoluminiscentes utilizando como materiales de partida Acetilacetato de circonia impurificado con iones de samario trivalente ( $\text{Sm}^{3+}$ ) como material precursor, las cuales fueron preparadas a través de la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico (RPU), estudiando también su comportamiento fotoluminiscente y caracterización estructural.

## Desarrollo experimental

Se prepararon películas de  $\text{ZrO}_2$  aplicando la técnica de RPU, ilustrada en la figura 1, (J. C. Viguie, et al., 1975; M. Langlet, et al., 1993), y las condiciones experimentales del proceso se muestran en la Tabla 1. La estructura cristalina de las películas de  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$ , depositadas sobre sustratos de silicio, fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X (DRX) en un

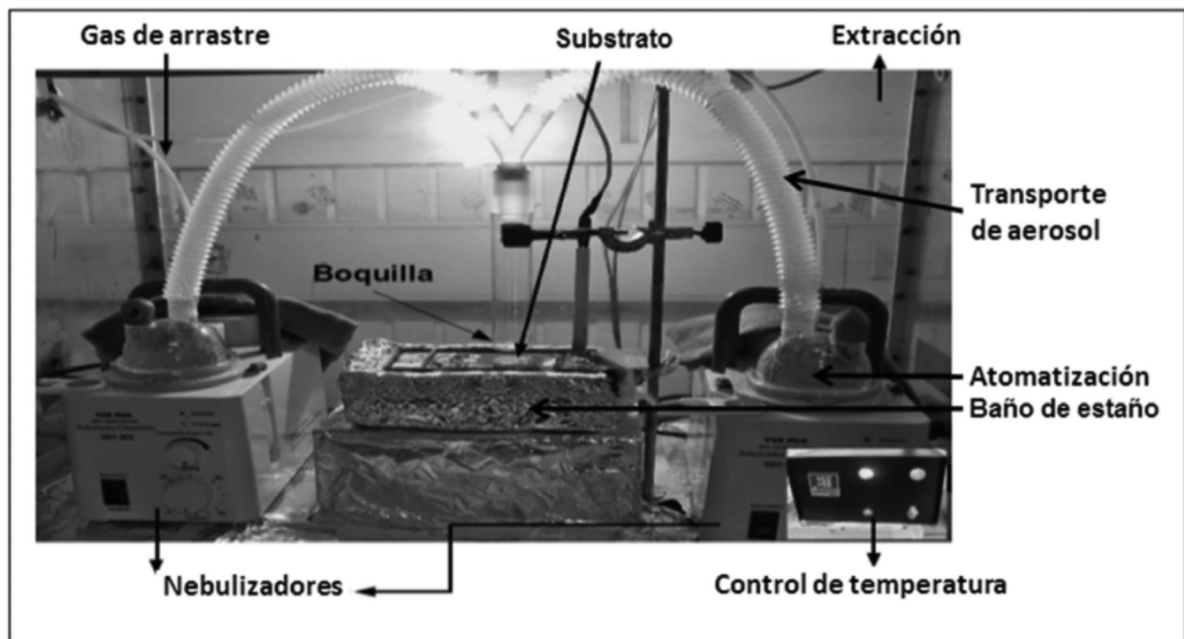


Figura 1. Técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico.

Tabla 1. Condiciones experimentales del proceso.

PARÁMETROS	CONDICIONES EXPERIMENTALES
Generador Ultrasónico	Frecuencia de 1.2 MHz
Gas de arrastre	Nitrógeno a 5 LPM
Distancia de la Boquilla	1 cm
Temperatura	de 300 a 550 °C
Tiempo de depósito	7 min
Molaridad	0.05 M
Sales precursoras	Acetilacetato de Circonio $Zr(C_5H_7O_2)_4$ y Cloruro de Samario (III) hexahidratado ( $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ ); ambos de Aldrich Chemical Co., 99.99%
Porcentaje de dopante	0.25, 0.5, 1, 2.5, 5 y 7.5 %.
Solventes	Alcohol Metílico y Agua Deionizada 18.2 MΩ (50 %)

difractómetro Siemens D5000 usando radiación Cu  $K\alpha$  1.540 Armstrong, operando a 30 keV. Los espesores de las películas se midieron en un perfilómetro tipo Sloan Dektak IIA. Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron con un espectrofluorímetro Jobin-Yvon Fluoro-Max-P. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

## Análisis de resultados

El grosor medido para las películas de  $ZrO_2:Sm^{3+}$ , depositadas sobre sustratos de silicio a una Temperatura de depósito ( $T_d$ ) = 550 °C fue de 4500 Armstrong. Este grosor fue constante para todos los casos de las películas de  $ZrO_2:Sm^{3+}$  preparadas a distintas concentraciones del dopante ion  $Sm^{3+}$ . Las características de la estructura cristalina de las películas de  $ZrO_2:Sm^{3+}$  preparadas mediante la técnica de RPU se ilustran en la figura 2. En este difractograma, se muestra la película de  $ZrO_2:Sm^{3+}$  (2.5 %), la cual se eligió por presentar mayor intensidad de emisión fotoluminiscente; además de ser la más representativa de todas las concentraciones de  $Sm^{3+}$ . El análisis por DRX indica que coexisten dos y tres fases metaestables en estas películas policristalinas, que son cúbica-tetragonal y la monoclinica, según datos de JCPDS-37-1484. En la figura 2 se etiquetan estas fases. Del mismo modo, se pueden observar los planos (111), (200), (220), (221)

y (311) con ángulo de Bragg igual a 31, 35, 50, 53 y 60° respectivamente, de los cuales y por fórmula de Scherrer, mostrada en la ecuación 1, se calcula el tamaño del cristal en la película de  $ZrO_2:Sm^{3+}$  (2.5 %) para los planos de difracción (111) y (220) correspondiendo a 2.99 y 5.95 nm, respectivamente.

$$T = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

Dónde: T = tamaño del cristal, = longitud de onda de la radiación  $CuK\alpha$ , B = anchura media corregida del pico de difracción y  $\theta_B$  = ángulo de Bragg.

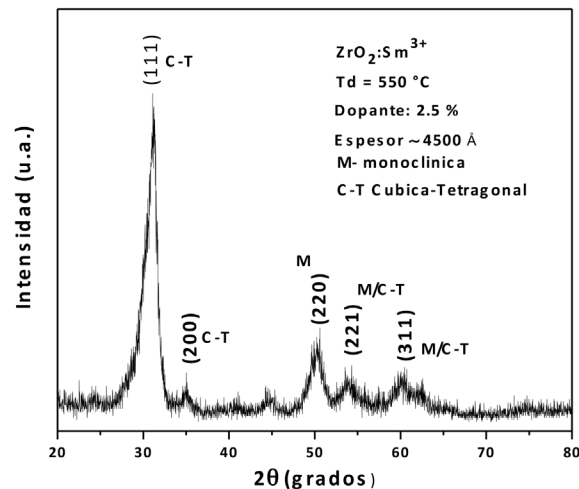


Figura 2. Difractograma para la película de  $ZrO_2:Sm^{3+}$  (2.5 %) preparada mediante RPU a una  $T_d$  = 550 °C.

En la figura 3, se tiene el espectro de excitación a temperatura ambiente, para la película de  $ZrO_2:Sm^{3+}$  (2.5 %), preparada bajo las condiciones ya establecidas en párrafos anteriores. Este espectro se obtuvo haciendo un barrido en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 500 nm y fijando en 620 nm la longitud de onda de emisión del samario. Se puede observar en este espectro de excitación dos bandas claramente posicionadas en 231 y 460 nm. Típicamente este valor de excitación 5.36 eV (231 nm), indica que es una excitación que influye directamente en el material anfitrión  $ZrO_2$  para que vía transferencia de carga se logre la excitación sobre los iones de  $Sm^{3+}$ . Mientras que las bandas centradas en (397, 412, 460 y 471) nm, corresponden a los estados de excitación de los iones  $Sm^{3+}$  ( ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ ,  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$ ,  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  y  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ). Es importante aclarar, que aún se requiere realizar más investigación, como por ejemplo bombear

ópticamente los estados de excitación para los iones de  $\text{Sm}^{3+}$ . Por lo que únicamente se reporta el comportamiento fotoluminiscente al excitar con una  $\lambda = 231 \text{ nm}$ .

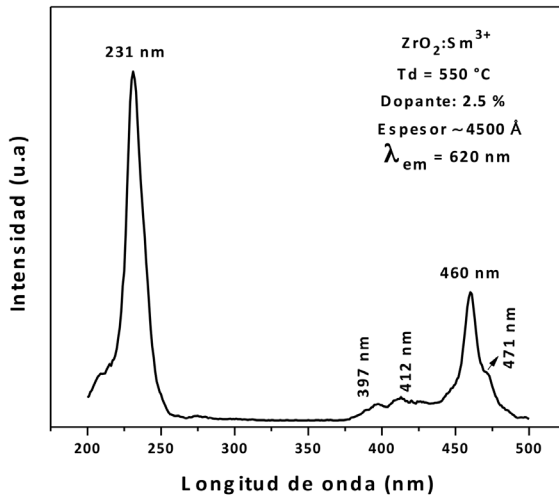


Figura 3. Espectro de excitación para película de  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$  (2.5 %).

El espectro de emisión visible del ion  $\text{Sm}^{3+}$  consiste de transiciones electrónicas del estado base  $^4\text{G}_{5/2}$  a niveles de menor energía  $^6\text{H}_j$  ( $J = 5/2, 7/2, 9/2$  y  $11/2$ ), tal y como se observa en la figura 4. El conjunto de espectros de la misma figura, corresponden a películas de  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}(X\%)$ , en donde  $X\% = (0, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5$  y  $7.5)\%$ , respecto a la matriz  $\text{ZrO}_2$  desde la solución de partida. Después de excitar con una  $\lambda = 231 \text{ nm}$ , se obtiene una banda de emisión roja dominante centrada en  $619 \text{ nm}$  asociada a la transición  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ . La naturaleza de esta emisión es ( $\Delta J = \pm 1$ ) en parte es por dipolo magnético y en parte por dipolo eléctrico. Además se distinguen las transiciones  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ ,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  y  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ , centradas en  $569, 619, 659$  y  $718 \text{ nm}$  respec-

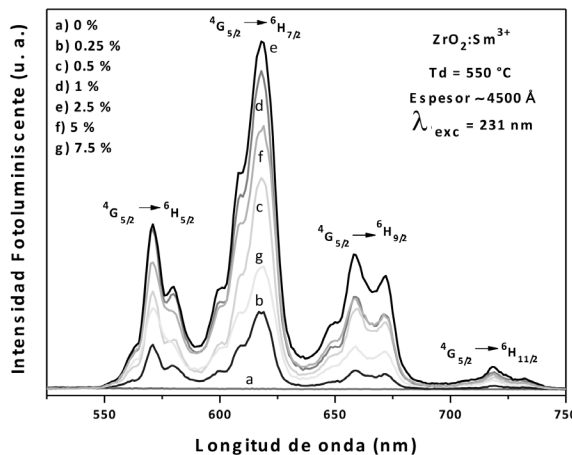


Figura 4. Espectro de emisión para las películas de  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$ , para diferentes concentraciones de  $\text{Sm}^{3+}$ .

tivamente. Para la emisión en  $569 \text{ nm}$  ( $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ ) es de carácter dipolo magnético.

En general la razón de intensidad entre las transiciones de carácter dipolo eléctrico y dipolo magnético han sido aplicadas para medir el entorno local de los iones trivalentes (4f) de las tierras raras. Cuanto mayor sea la intensidad de la transición por dipolo eléctrico más es la naturaleza asimétrica del entorno cristalino, pero en este caso se tiene que la transición ( $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ ) es de mayor intensidad por dipolo magnético que la transición por dipolo eléctrico ( $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ ), indicando mayor simetría local para el material anfitrión ( $\text{ZrO}_2$ ) (G. R. Dillip, et al., 2013). También en el espectro se puede observar la nula emisión de las películas de  $\text{ZrO}_2$  sin dopar indicado como a) 0 %. Considerando las emisiones de las películas de  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}(X\%)$ , desde valores de concentración (0.25, 0.5, 1 y 2.5 %) de iones de  $\text{Sm}^{3+}$  se observa una mayor intensidad en el espectro marcado como e) 2.5 %. Después de esta concentración se presenta un apagamiento para concentraciones f) 5 % y g) 7.5 % de iones  $\text{Sm}^{3+}$ .

La figura 5, muestra las películas de  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$  (2.5 %) para diferentes temperaturas del sustrato, observando que conforme aumenta la misma, también la emisión fotoluminiscente es más intensa, por lo que las muestras de mayor intensidad son las preparadas a una temperatura de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , razón por la cual no se presentan las muestras preparadas a mayores temperaturas, debido a que éstas presentan apagamiento fotoluminiscente. Por otra parte, en la figura 6 se presenta el comportamiento de la emisión fotoluminiscente en función de la concentración de iones de

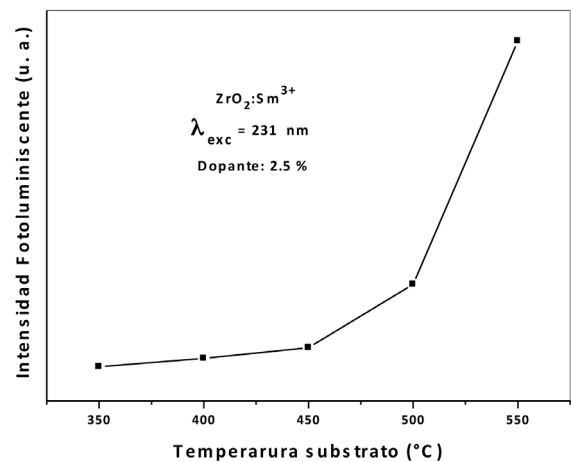


Figura 5. Comportamiento de la luminiscencia de las películas de  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$ , en función a la temperatura del sustrato.

Sm<sup>3+</sup>, revelando que la concentración idónea para una emisión mejorada se constituye a una concentración del 2.5 %, de iones de Sm<sup>3+</sup> con respecto a la solución de partida. También es notorio que conforme aumenta la concentración después de 2.5 %, se presenta un apagamiento del sistema ZrO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup>.

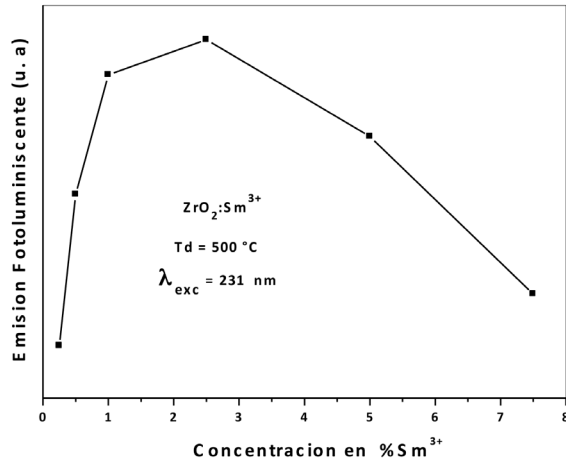


Figura 6. Comportamiento de la luminiscencia de las películas de ZrO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup>, en función a la concentración del dopaje.

## Conclusiones

Se obtiene una emisión roja de las películas de ZrO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> preparadas mediante la técnica de RPU. Se establece por DRX que la estructura cristalina de las películas preparadas a una Td = 550 °C, coexisten en tres fases (tetragonal, cúbica y monoclinica). Los tamaños de cristal son calculados para la película de ZrO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> (2.5 %) en los planos de difracción (111) y (220), siendo éstos de: 2.99 y 5.95 nm, respectivamente. Se ha determinado que las mejores películas de ZrO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> (2.5 %) son de mayor intensidad preparadas a una Td = 550 °C, mientras que un apagamiento por concentración es observado al aumentar el porcentaje de iones Sm<sup>3+</sup> con respecto al (2.5%) desde la solución de partida. La banda de mayor intensidad fotoluminiscente está ubicada en 619 nm, asociada a una transición de dipolo eléctrico (<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>7/2</sub>). Mientras que la banda con transición (<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>) es de mayor intensidad por dipolo magnético comparada con la intensidad de la transición por dipolo eléctrico (<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>9/2</sub>), indicando mayor simetría local en relación al material anfitrión (ZrO<sub>2</sub>) **T**

## Agradecimientos

Este grupo de trabajo expresa su agradecimiento por su colaboración a J. C. Flores Juan, M. M del S. Loyola Solano, Guerrero, Z. Rivera Álvarez y A. B. Soto.

## Bibliografía

- A. C. Adams, Dielectric and Polysilicon Film Deposition, McGraw-Hill, 1983.
- C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, 1989.
- E. Crowell, Journal of Vacuum Science & Technology A, 21(5) (2003) S88.
- G. R. Dillip, P. Mohan Kumar, B. Deva Prasad Raju, S. J. Dhoble, Journal of Luminescence, 134 (2013) 333-339.
- A. E. Esparza García, M. García, C. Falcony, J. Azorín Nieto, Superficies y Vácuo, 11 (2000) 80-83.
- K. Fujino, Y. Nishimoto, N. Tokumasu, K. Maeda, Journal of the Electrochemical Society, 138 (1991) 3019.
- M. García-Hipólito, R. Martínez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, C. Falcony, Journal of Luminescence, 93 (2001) 9-15.
- A. S. Grove; Physics and Technology of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, 1967.
- N. Krishna Chandar, R. Jayavel, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 73 (2012) 1164-1169.
- M. Langlet, J. C. Joubert, Black Well Science, Oxford, England, 1993.
- S. López-Romero, M. García-Hipólito, A. Aguilar-Castillo, Journal of Condensed Matter Physics, 3 (2013) 173-179.
- E. H. Nicollian, J. R. Brews, MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology, Wiley-Interscience, 1982.
- F. Ramos-Brito, M. García-Hipólito, R. Martínez-Martínez, E. Martínez-Sánchez, C. Falcony, Journal of Physics D: Applied Physics, 37 (2004) L13-L16.
- F. Ramos-Brito, H. Murrieta S., J. Hernández A., E. Camarillo, M. García-Hipólito, R. Martínez-Martínez, O. Álvarez-Fragoso, C. Falcony, Journal of Physics D: Applied Physics, 39 (2006) 2079-2083.
- S. M. Rosnagel, Journal of Vacuum Science & Technology A, 21(5) (2003) S74.
- R. Srinivasan, R. J. De Angelis, G. Ice, B. H. Davis, Journal of Materials Research, 6 (1991) 1287.
- E. G. Villabona-Leal, L. A. Diaz-Torres, H. Desirena, J. L. Rodríguez-López, Elías Pérez, Octavio Meza, Journal of Luminescence, 146 (2014) 398-403.

- G. Q. Yu, B. K. Tay, Z. W. Zhao, *Applied Physics A*, 81 (2005) 405.
- J. C. Viguie, Journal Spitz, *Journal of the Electrochemical Society*, 122 (1975) 585.
- S. Lange, I. Sildos, M. Hartmanova, J. Aarik, V. Kiisk, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 4380-4382.
- Pramoda Kumar Nayak, Wei-Jung Kao, Diptiranjana Sahu, Jow-Lay Huang, *Journal of the American Ceramic Society*, 93(10) (2010) 3481-3485.
- W. Córdova-Martínez, E. De la Rosa-Cruz, L. A. Díaz-Torres, P. Salas, A. Montoya, M. Avendaño, R. A. Rodríguez a, O. Barbosa-García, *Optical Materials*, 20 (2002) 263-271.