



## Síntesis y caracterización de películas luminiscentes de $ZrO_2:Er^{3+}$ depositadas por rocío pirolítico ultrasónico

A. Martínez<sup>1</sup>, J. Guzmán Mendoza<sup>1</sup> y M. García Hipólito<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional, Legaria 694. Colonia Irrigación, 11500 México D. F.

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales-Universidad Nacional Autónoma de México  
A.P. 70-360, Coyoacán 04510, México D.F.

### Resumen

Se depositaron películas de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) intrínsecas e impurificadas con Erblio ( $Er^{3+}$ ), mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. La síntesis se llevó a cabo, variando las concentraciones del impurificante y las temperaturas de síntesis, con el fin de determinar las condiciones óptimas que permitan la obtención de películas con las mejores propiedades luminiscentes. Se reporta el estudio de las características: estructurales, morfológicas, de composición química y ópticas.

### Introducción

El estudio del óxido de zirconio como matriz huésped para construir materiales luminiscentes se intensificó en la pasada década [1,2,3], debido a sus propiedades fisicoquímicas, como alta temperatura de fusión (2715 °C), alta estabilidad química y alta densidad cristalográfica ( $\approx 5.7$  grs/cm<sup>3</sup>). El  $ZrO_2$  es un material con alto índice de refracción ( $\approx 2.13$ ), presenta bajas pérdidas ópticas y de dispersión y una brecha de energía prohibida (Gap) de 5.8 eV [3]. Por otra parte, el Erblio (Er) es un ión trivalente que presenta bandas de emisión características de las transiciones 4f-4f, centradas en 5245, 5480, 6615Å [4,5], que corresponden a las transiciones  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  y  $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , y que al ser empleado como impurificante del  $ZrO_2$  da origen a un material luminiscente con emisión en color verde [3]. Los resultados de investigaciones precedentes de los sistemas  $ZrO_2:TR^{3+}$  [1,2,3,4] han dado motivo para observar, analizar y describir con mayor profundidad el fenómeno luminiscente presente en este tipo de materiales.

### Procedimiento Experimental

Mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico se realizaron depósitos de películas, intrínsecas e impurificadas, utilizando como materiales precursores cloruro de zirconio ( $ZrCl_4$ ) y cloruro de erblio ( $ErCl_3$ ), disueltos en agua desionizada, a una concentración de 0.05M. Los depósitos se llevaron a cabo sobre sustratos de vidrio a temperaturas de 400, 450, 500, 550 y 590°C y concentraciones del 0, 1, 3, 5, 10 y 15% atómico del impurificante. El gas de arrastre empleado para los depósitos fue aire. Durante este procedimiento se mantuvieron fijas algunas variables de depósito, como son la frecuencia y potencia del sistema generador del rocío, la distancia del sustrato a la boquilla de salida del rocío y la razón de flujo del gas de arrastre.

### Resultados y Análisis

La figura 1, muestra los patrones de difracción de Rayos X para las películas de  $ZrO_2$  intrínsecas a diferentes temperaturas de depósito.

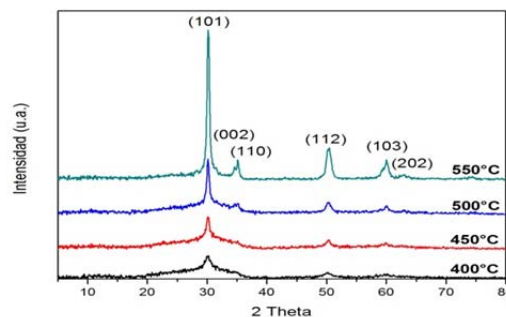


Figura 1.- Patrones de difracción de Rayos X para las películas de  $ZrO_2$  intrínsecas en función de la temperatura de depósito.

Con el aumento de las temperaturas de sustrato, existe una mayor energía térmica superficial, lo que propicia una mejor cristalización del material depositado (como se muestra en los patrones de difracción de rayos-X). Las películas muestran picos que corresponden a la fase tetragonal del  $ZrO_2$  (comparado con la carta 01-079-1764, ICSD 066783).

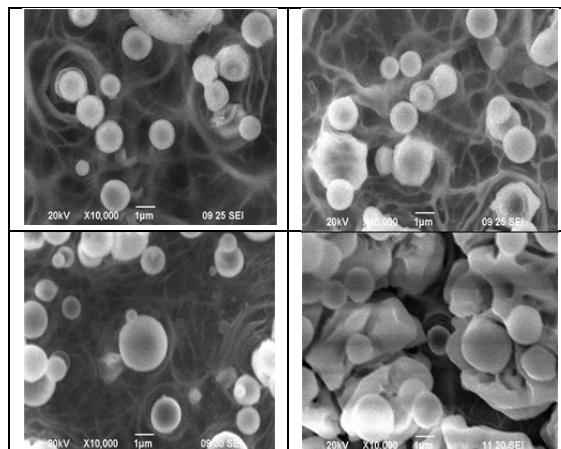


Figura 2.- Micrografías de las películas de  $ZrO_2$  intrínsecas depositadas a diferentes temperaturas, a) 450, b) 500, c) 550 y d) 590°C.

La figura 2 muestra las micrografías de la microscopía electrónica de barrido de las películas de  $ZrO_2$  intrínsecas



Memorias en extenso

depositadas a las temperaturas de 450, 500, 550 y 590°C. En estas se puede apreciar que todas ellas presentan una superficie rugosa pero continua, sugiriéndonos una buena adherencia al sustrato. También se puede apreciar la presencia de esferas sobre la superficie, las cuales incrementan su tamaño con el aumento de la temperatura de depósito.

La tabla 1. Muestra los porcentajes atómicos de Oxígeno, Zirconio, Erblio y Cloro presentes en películas de  $ZrO_2:Er^{3+}$ , para las películas depositadas a 590°C. Las mediciones se realizaron por Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS), en función de las concentraciones de Er en la solución inicial.

	1% Er	3% Er	5% Er	10% Er	15% Er
Elementos	% at				
Zr	25.19	27.22	24.06	24.67	19.03
O	72.90	69.74	69.37	70.35	78.29
Er	0.23	0.88	4.3	2.59	1.12
Cl	1.68	2.16	2.27	2.40	1.55

Tabla 1.- Porcentajes atómicos de los elementos presentes en las películas de  $ZrO_2$  depositadas a 590°C.

En esta es posible observar que el contenido relativo de Oxígeno y Cloro prácticamente se mantienen constantes; el contenido de Zirconio disminuye y la mayor cantidad de Erblio se obtiene para concentraciones del 5% del impurificante.

En la figura 3 se muestran los espectros de Catodoluminiscencia (CL) de las películas de  $ZrO_2:Er^{3+}$  depositadas a la temperatura de 550°C en función de la concentración del impurificante. En todos los casos el voltaje acelerador fue de 8KV.

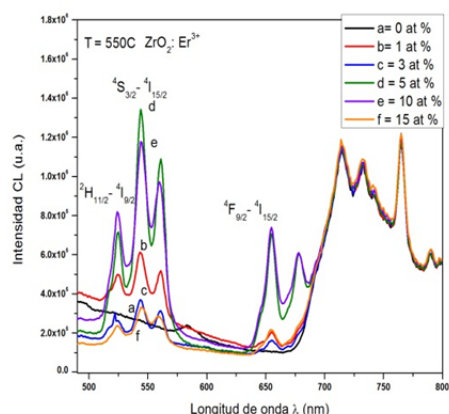


Figura 3. Espectros CL de las películas de  $ZrO_2:Er$ , en función de la concentración del ion activador, para las películas depositadas a 550°C. El Voltaje acelerador fue de 8KV.

Este espectro exhibe una fuerte emisión del color verde, al ser excitado con electrones. La emisión de los iones de  $Er^{3+}$  muestra picos centrados en 524, 544, 560 y 655 nm los cuales son asignados a las transiciones  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  y  $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,

$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Puede observarse que a medida que se incrementa la concentración del ion activador la intensidad CL también lo hace hasta alcanzar un valor óptimo del 5% at de Er en la solución inicial; a partir de este punto se observa una inhibición de la intensidad CL.

**Conclusiones**

Se obtuvieron películas de  $ZrO_2$  impurificadas con Erblio, que presentan una superficie rugosa con buena adherencia al sustrato. La mayor intensidad luminiscente se encontró en concentraciones del 5% de Erblio en la solución inicial. Cabe aclarar que los trabajos publicados a cerca de esta matriz y el Erblio como ion activador, han sido reportados mediante técnicas de depósito que son más costosas o su procedimiento es más difícil de llevar a cabo. Lo que hace a este trabajo escalable a niveles industriales, debido a que la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, es de bajo costo y con un proceso simple.

**Agradecimientos**

Agradecemos a la M. en T.A. Anabel Peláez y a los Ing. Eduardo Montes y Rodrigo Martínez su apoyo en los depósitos de las películas. Igualmente agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) el apoyo recibido para la realización de este proyecto.

**Referencias**

- [1] Amitava Patra. Effect of cristal structure and concentration on luminiscence in  $Er^{3+}: ZrO_2$  nanocrystals. *Chemical Physics Letters* **387** (2004) 35-39.
- [2] Jeong Hoon PARK, Kug Sun HONG, Woon Jo CHO and Jang-Hoon CHUNG. Study on  $ZrO_2:Er$  Thin Films Fabricated by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42* (2003) pp. 2839-2842.
- [3] Lee-Jene Lai, Tieh-Chi Chu, Meng-I Lin, Yao-Kwang Lin. Photoluminiscence of thin films  $ZrO_2:Er^{3+}$  excited by soft X-ray. *Solid State Communications* **144** (2007) 181-184.
- [4] E. De la Rosa-Cruz, L.A. Díaz-Torres, R. A. Rodríguez-Rojas, M. A. Meneses-Nava, and O. Barbosa-García. Luminiscence and visible upconversion in nanocrystalline  $ZrO_2:Er^{3+}$ . *Appl. Phys. Letters* Vol. 83 number **24** (2003).
- [5] E. W. CHASE, R.T. HEPPLWHITE, D.C. KRUPKA, AND D. KAHNG. Electroluminescence of ZnS Lumocen Devices Containing Rare-Earth and Transition-metal Floroides. *J. Appl. Phys. Vol. 40* number **6** (1969).