



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS  
POSGRADO EN FÍSICA DE MATERIALES

Propiedades ópticas y estructurales de películas delgadas de  
óxido de hafnio  $\text{HfO}_2$  impurificadas con iones de tierras  
raras: Europio  $\text{Eu}^{3+}$  y Terbio  $\text{Tb}^{3+}$

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN FÍSICA DE MATERIALES

PRESENTA

M. en C. Alfredo Antonio Aguilar Castillo

DIRECTORES DE TESIS

Dr. Jorge R. Aguilar Hernández

Dr. Manuel García Hipólito



Ciudad de México, México

Diciembre de 2016

## Resumen

El desarrollo de nuevos materiales capaces de generar y combinar luz de distintos colores tiene aún cierto interés en la actualidad tanto en el aspecto básico como en el tecnológico. Con este propósito, en este trabajo utilizamos la técnica de ablación láser para producir películas delgadas luminiscentes de óxido de hafnio  $\text{HfO}_2$  activadas ópticamente con iones de tierras raras,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$ . Encontramos las condiciones experimentales apropiadas como la intensidad del láser, temperatura del sustrato, tiempo de depósito y el vacío para obtener películas delgadas, transparentes, de baja rugosidad y con emisiones luminiscentes. Las condiciones que encontramos para su formación fueron las siguientes: potencia del láser 250 mJ, tiempo de depósito 30 minutos, temperatura promedio de 700 °C en sustratos de cuarzo en un vacío de  $1 \times 10^{-6}$  Torr. Efectuamos la caracterización estructural de las películas con difracción de rayos X y espectroscopía Raman obteniendo evidencia de que cristalizaron en la fase monoclinica del  $\text{HfO}_2$  y la presencia de diez bandas Raman-activas. El tamaño promedio de los cristales en las películas fue de 17 nm. Los espectros de transmisión indican una alta transparencia en el visible y una rugosidad promedio de 11.4 nm. Calculamos el ancho de la banda prohibida de distintas películas a partir de las mediciones de transmisión encontrando valores entre 5.77 y 5.86 eV. Obtuvimos los espectros luminiscentes con las bandas características del europio la más intensa en 614 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) y las del terbio con la banda principal en 545 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ) y una banda azul centrada en 385 nm correspondiente a la matriz. También presentamos los diagramas cromáticos calculados a partir de los espectros luminiscentes. Una vez que hemos obtenido películas que emiten fuertemente en el rojo y verde, sintetizamos películas con ambos iones dopantes, las cuales emiten simultáneamente estos dos colores y la emisión de color azul intrínseca de la matriz. El origen de estas emisiones azules se deben probablemente a vacancias de oxígeno en esta matriz. Obtuvimos así, una emisión conjunta de los colores primarios rojo, verde y azul la cual se percibe como color blanco de coordenadas cromáticas ( $x = 0.317$ ,  $y = 0.333$ ) cuando la excitación es de 320 nm o electrones de 7 keV de energía.

## Abstract

In this work we investigate the luminescent properties of HfO<sub>2</sub> films doped with Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> + Tb<sup>3+</sup> ions excited through photoluminescence and cathodoluminescence. These films were synthesized by the pulsed laser ablation technique and structurally studied by X-ray diffraction and Raman spectroscopy; the surface morphology was observed by scanning electron and atomic force microscopies. The optical transmittance was measured as well. The crystalline phase observed was the monoclinic of the HfO<sub>2</sub>. The surface morphology of the films exhibited a low roughness, as measured by atomic force microscopy. These films show a high transparency in the visible region. The emission spectra show bands centered at 598, 614 (strongest emission), and 631 nm for the HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> films under excitation of 267 nm. HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> films when excited at 277 nm exhibit emission bands centered at 491, 543(dominant emission), 551 and 586 nm. In the case of co-doping with Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions white emission was observed under excitation with 320 nm, as indicated by the CIE chromaticity diagram.

## **Agradecimientos**

A los profesores Dr. Jorge Ricardo Aguilar Hernández y Dr. Manuel García Hipólito, mis asesores, quienes han sido muy indulgentes hacia mis constantes extravíos. Al Dr. Gerardo Contreras por los magníficos laboratorios que ha fundado y que fueron donde se hizo parte de este trabajo.

Al Dr. José Manuel Hernández Alcántara quien me acercó a la ciencia de materiales.

A mis compañeros de laboratorio Luis Martínez, Ricardo Peña, Luis Hernández, Paty Maldonado, Rosa, Eduardo y del vecino, Ana Salcedo.

A Esteban Basurto y Benito Ortega.

Al Dr. Ciro Falcony, Zacarías Rivera y Adriana Báez.

A los *Kumares*, S. Umapathy, Dipak, Vishnu, Rajkumar, Ravi, Khokan, Amit y Sudeeksha.

A mis amigos de la UNAM, Eneas Felipe, Carlos Checa, Andrés Álvarez, Gabriela Vázquez, Leticia Rivera, Sabino, Ings. Sergio Padilla y José Sánchez.

Dedico este trabajo a

Mi padre†, a mi madre Juana Enriqueta, a mis hermanos Elena, Martha, Jorge y Efrén, a Martha González Álvarez y a mis sobrinitos Angel David y Ana Carolina.

## Contenido

Resumen	1
Abstract	2
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	<b>3</b>
1.1 Síntesis de materiales de óxido de hafnio HfO <sub>2</sub>	3
1.2 Algunas propiedades físicas y químicas del óxido de hafnio	4
1.3 Sistema de Ablación Láser	6
1.3.1 Láser de Nd <sup>3+</sup> :YAG	6
1.3.2 Crecimiento de películas delgadas por ablación láser	8
1.3.3 Cámara de ablación	11
1.3.4 Sistema de vacío	11
1.3.5 Láser pulsado	11
1.4 Luminiscencia	13
1.5 Fundamentos de luminiscencia	13
1.6 Diagrama de coordenadas configuracionales	15
1.7 Iones de tierras raras y sus propiedades ópticas	17
1.8 Efecto del campo cristalino	20
1.9 Transiciones radiativas de impurezas de tierras raras	23
1.9.1 Europio como centro luminiscente	23
1.9.2 Niveles de energía del Eu <sup>3+</sup>	23
1.9.3 Terbio como centro luminiscente	25
1.9.4 Niveles de energía del Tb <sup>3+</sup>	25
1.10 Luz y color	26
1.11 Diagrama y coordenadas cromáticas	29
1.11.1 Colorimetría	30
<b>Capítulo 2. Técnicas de experimentales</b>	<b>31</b>
2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	31
2.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	32
2.3 Medición de la rugosidad	34
2.4 Espectroscopía Raman	35
2.5 Preparación de los blancos	38
<b>Capítulo 3. Resultados experimentales y discusión</b>	<b>40</b>
3.1 <b>Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)</b>	40
3.1.1 Análisis Elemental	40
3.2 Parámetros de síntesis	42
3.3 Morfología superficial (SEM)	43
3.3.1 Morfología superficial de películas de HfO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	43
3.3.2 Morfología superficial de películas de HfO <sub>2</sub> :Tb <sup>3+</sup>	45
3.3.3 Morfología superficial de películas de HfO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> + Tb <sup>3+</sup>	46
3.4 Caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX)	48
3.5 Espectroscopía Raman de películas de HfO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> y HfO <sub>2</sub> :Tb <sup>3+</sup>	51
3.6 Espectros de transmisión óptica de las películas de HfO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> , HfO <sub>2</sub> :Tb <sup>3+</sup> y HfO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> + Tb <sup>3+</sup>	53
3.6.1 Cálculo de la banda prohibida de la película de HfO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> a partir de mediciones de transmisión óptica	54
3.7 Espectros fotoluminiscentes de los blancos	58
3.7.1 Blanco de HfO <sub>2</sub>	58
3.7.2 Blanco de HfO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	59
3.8 Espectros de FL y CL de las películas	63

3.8.1	Espectros FL de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$	63
3.8.2	Espectros CL de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$	64
3.8.3	Espectros FL y CL de películas de $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$	66
3.8.4	Espectros FL y CL de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$	69
3.9	Diagramas cromáticos de las emisiones	72
3.10	Tiempos de vida	72
	<b>Conclusiones</b>	75
	Bibliografía	77

## Índice de figuras

Fig. 1.1	Fases cristalinas del $\text{HfO}_2$ . (a) Cúbica. (b) Tetragonal (c) Monoclínica	5
Fig. 1.2	Niveles de energía del láser de Nd:YAG	6
Fig. 1.3	Modelo de crecimiento de películas por ablación láser.	9
Fig. 1.4	Arreglo experimental del sistema de depósito por ablación láser (PLD).	10
Fig. 1.5.	La interacción de la luz con la materia se manifiesta a través de su reflexión, refracción, dispersión y absorción. Parte de esta luz absorbida puede ser reemitida (con una longitud de onda mayor) como fluorescencia.	13
Fig. 1.6	Esquema general del proceso luminiscente en un sólido. Los electrones llegan a un estado excitado y se relajan hacia un estado base dejando una vacancia y en ese proceso, emitiendo un fotón. Las vacancias en el nivel inferior se logran introduciendo huecos. La emisión radiativa (R) compete con la no radiativa (NR). La eficiencia luminiscente se calcula con la razón de los tiempos de decaimiento radiativo $\tau_R$ y del no radiativo $\tau_{NR}$ .	14
Fig. 1.7	Diagrama de coordenadas configuracionales	15
Fig. 1.8	Diagrama de Diecke de niveles de energía de tierras raras	18
Fig. 1.9	Desdoblamiento de los niveles de energía para una configuración electrónica $4f^n$ debido a una I: interacción coulombiana, II: interacción espín-órbita, III: interacción con el campo cristalino	21
Fig. 1.10	Transiciones permitidas entre los niveles excitados y base en el $\text{Eu}^{3+}$	24
Fig. 1.11	Niveles de energía del ion $\text{Tb}^{3+}$ . La banda más intensa corresponde a la transición $^5D_4 \rightarrow ^3F_5$ .	25
Fig. 1.12	Espectro electromagnético	26
Fig. 1.13	Lámpara fluorescente. El gas contenido en el tubo emite luz ultra violeta al ser excitado por una descarga eléctrica. A su vez, esta luz excita al fósforo que cubre la superficie interna del tubo de vidrio dando lugar a la emisión luz blanca.	27
Fig. 1.14	Diagrama de cromaticidad CIE 1931. Los colores del espectro visible se disponen a lo largo del perímetro de la herradura cromática. Los números sobre el perímetro indican la longitud de onda del color correspondiente. Los puntos dentro de la herradura representan los colores que se forman al incrementar su brillo.	30
Fig. 2.1	Diagrama de los componentes de un microscopio electrónico de barrido.	31
Fig. 2.2	Señales producidas cuando un haz de electrones incide en un material	32
Fig. 2.3	En el modo de contacto la punta sigue la topografía de la muestra durante el escaneo.	33
Fig. 2.4	Fig. 2.4. Parámetros para determinar la rugosidad de una superficie.	34
Fig.2.5	Cuando un sólido es iluminado con un haz de luz de intensidad $I_0$ , en general, el haz lo atravesará atenuando su intensidad hasta un valor $I_t$ . También habrá procesos de absorción en el volumen del material así como dispersión del haz entrante en todas direcciones con intensidad $I_s$ .	36
Fig. 2.6	Dispersión de luz en un sólido de manera (a) elástica, (b) inelástica	37
Fig. 2.7	Arreglo experimental para medir el efecto Raman. Los elementos son: la fuente de excitación (láser), sistema colector de luz dispersada (lentes, polarizadores, colimadores), discriminador de frecuencias (doble monocromador) y detector (fotomultiplicador, CCD)	38
Fig. 2.8	Fig. 2.8. Blancos dopados con terbio y europio iluminados con luz UV de 255 nm.	39
Fig. 3.1	Blanco de óxido de hafnio. Los picos de hafnio corresponden a poblaciones de electrones en la capa L del ion. Se encuentra también una señal de la capa K del oxígeno entre 0 y 1 keV.	41

Fig. 3.2	a) Blanco. c) y d) vista del plasma generado por el blanco irradiado. D) y e) películas vistas con iluminación natural.	42
Fig. 3.3	Película de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ formada a $790^\circ\text{C}$ . De izquierda a derecha en sentido horario las ampliaciones son (a) X5,000, (b) X60,000 y (c) X200,000 aumentos tomadas de una misma región sobre la superficie	43
Fig. 3.4	Crecimiento sobre cuarzo a $630^\circ\text{C}$ de una película de $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ . (a) X5,000, (b) X60,000 y (c) X200,000 aumentos.	45
Fig. 3.5	(a) Imagen SEM de una película de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$ , podemos observar splashes de 100-nm de diámetro promedio. (b) The $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ scanned 2D area (c) Imagen de microscopía de fuerza atómica mostrando un espesor de la película de 60 nm. (c) Imagen de perfilometría donde se indica el espesor promedio de las películas.	46
Fig. 3.6	Difractograma de las películas obtenidas en los crecimientos de óxido de hafnio sobre vidrio coming a 150 ( $\text{HfO}_2$ -1) y $230^\circ\text{C}$ .	48
Fig. 3.7	Difractograma de las películas de $\text{HfO}_2$ . La temperatura de síntesis fue de $700^\circ\text{C}$ .	49
Fig. 3.8	Espectros Raman de las películas de (a) $\text{SiO}_2$ (cuarzo) (b) $\text{HfO}_2$ , (c) $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ , (d) $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$	52
Fig. 3.9	Espectro de transmisión de las películas de $\text{HfO}_2$ , $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ . La transmitancia promedio para las películas a, b y c es del 95 % en el intervalo visible.	56
Fig. 3.10	Gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs energía para las películas. La banda prohibida promedio es de 5.75 eV.	57
Fig. 3.11	Espectro fotoluminiscente del blanco de $\text{HfO}_2$ .	58
Fig. 3.12	Diagrama cromático de la pastilla de $\text{HfO}_2$ excitada a 250 nm.	59
Fig. 3.13	Espectro de emisión del blanco de óxido de hafnio impurificado con europio.	60
Fig. 3.14	Diagrama cromático de la emisión del blanco de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ .	60
Fig. 3.15	Espectros de emisión del pellet bajo dos excitaciones distintas	61
Fig. 3.16	Espectro de emisión FL para las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ . En el recuadro está el espectro de excitación para una emisión en 614 nm.	63
Fig. 3.17	Espectro de emisión CL para la película de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ . La imagen en la gráfica es la emisión de la película vista cuando es excitada por el haz de electrones.	64
Fig. 3.18	Espectros de emisión y excitación de películas de $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ . Los recuadros son una fotografía de la emisión vista con una lámpara UV de 256 nm y el espectro de excitación para una emisión fija en 543 nm.	66
Fig. 3.19	Emisiones CL y FL de películas de $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ , las excitaciones fueron electrons acelerados a 7 kV y luz UV de 278 nm, respectivamente.	67
Fig. 3.20	(a) Emisión FL de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$ bajo excitación de luz UV de 320 nm. La concentración de los iones de europio fue del 5 at.% y la del terbio del 10 at.%. En el recuadro se muestra la emission de la película al iluminarse con una lámpara UV de 302 nm de longitud de onda. (b) espectro de excitación de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$ , las emisiones se fijaron en 385, 546 y 608 nm. (c) espectro de emisión CL $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$ excitado con electrones acelerados a 7 kV. El recuadro es una fotografía de la emisión.	70
Fig. 3.21	Emisiones de las películas co-dopadas $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$ al variar la longitud de onda de excitación.	71
Fig. 3.22.	Diagramas cromáticos para las emisiones de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ , $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ y $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$ excitadas con (a) luz UV de 320 nm (FL) y (b) electrones acelerados a 7 kV (CL).	72
Fig. 3.23	Curvas de decaimiento para las emisiones de los iones de $\text{Eu}^{3+}$ y $\text{Tb}^{3+}$ en películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$ . La película se excitó con luz UV de 320 nm. Las líneas continuas corresponden a los ajustes de las curvas experimentales.	73



## Tablas

Tabla 1.1	Tierras Raras	19
Tabla 1.2	Niveles de energía del ion $\text{Eu}^{3+}$	24
Tabla 3.1	Porcentajes atómicos en los blancos de $\text{HfO}_2$ , $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ y $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$	40
Tabla 3.2	Planos cristalográficos en las películas de $\text{HfO}_2$ , $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ .	50
Tabla 3.3	Frecuencias Raman-activas en el $\text{HfO}_2$ monoclinico y las contribuciones atómicas de los átomos de hafnio y oxígeno para cada modo normal.	52
Tabla 3.4	Coordenadas cromáticas de las emisiones.	72
Tabla 3.5	Tiempos de vida de las principales emisiones de las películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$ .	74

## Capítulo 1. Introducción

Este trabajo se enmarca en el área de materiales emisores de luz que basan su funcionamiento en un luminóforo. En la actualidad se siguen buscando nuevos materiales luminiscentes para aplicaciones tan variadas como lámparas fluorescentes, pantallas de plasma, materiales centelleantes, detectores de radiación, etc. Actualmente, los óxidos metálicos impurificados con iones de tierras raras trivalentes son algunos de los luminóforos más promisorios. Esto gracias a que los óxidos cuentan con una gran estabilidad química y algunos, como el óxido de hafnio  $\text{HfO}_2$ , una banda prohibida amplia en la cual podemos inducir la aparición de estados localizados, al incorporar uno o más iones de tierras raras, lo que confiere al material la propiedad de emitir en el visible cuando se promueve la población electrónica de dichos estados. En el contexto de la microelectrónica, una de las aplicaciones de los óxidos metálicos activados con tierras raras, se presenta en las actuales pantallas planas a color y los nuevos sistemas de iluminación. Para esto se requiere que el material sea térmicamente estable, de alta eficiencia luminosa, resistentes a la radiación y que su emisión sea del color y tiempo de decaimiento adecuados. Para alcanzar una alta eficiencia luminosa, se requiere que las partículas que forman al material tengan alta pureza química y cristalina y que estas se distribuyan homogéneamente en el volumen de la red huésped. Los iones de tierras raras son importantes fuentes luminiscentes debido a que tienen bandas de emisión en el intervalo del visible-cercano infrarrojo, las cuales tienen alta eficiencia y por lo general no son significativamente influenciadas por el campo cristalino de la red.

### 1.1 Síntesis de materiales de óxido de hafnio $\text{HfO}_2$

A continuación, se hace un breve resumen de los trabajos encontrados en referencia a la obtención de materiales luminiscentes de  $\text{HfO}_2$ , impurificados o co-impurificados con europio y terbio trivalentes utilizando diferentes métodos de síntesis.

En fechas recientes, se han obtenido películas de  $\text{HfO}_2$  con propiedades luminiscentes dopadas con iones de tierras raras [1, 2]. En [2] se preparó este material en forma de nanotubos de  $\text{HfO}_2$  con impurezas de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  donde se reporta emisión de luz blanca. La emisión fotoluminiscente es mucho más intensa en varios órdenes de

magnitud respecto a la encontrada con los mismos materiales pero en forma de película, lo cual explica se debe a la alta densidad de defectos superficiales en dichos nanotubos.

En forma de película, se les ha preparado por una variedad de técnicas como el rocío pirolítico [2, 3], depósito de capas atómicas (Atomic Layer Deposition) [4], por pulverización catódica (Magnetron Sputtering) [5], evaporación por haz de electrones (Electron Beam Evaporation) [6], epitaxia de haces moleculares [7] y ablación por láser pulsado (Pulsed Laser Ablation) [8, 9]. Hay relativamente pocos trabajos de este material con PLA y, hasta donde sabemos, este es el primero que explora con esta técnica la introducción de centros luminiscentes. Preparar materiales por ablación láser tiene ciertas ventajas sobre otras, como son la evaporación congruente del blanco, una alta energía cinética de las partículas evaporadas, lo cual es favorable para formar películas de alta adherencia al sustrato y de crecimiento regulado pudiendo hacer entonces películas muy delgadas o gruesas.

En cuanto a las propiedades luminiscentes de películas delgadas de  $\text{HfO}_2$ , se han realizado varios trabajos por una diversidad de técnicas [1-3, 10-12] en donde la matriz fue dopada con iones de tierras raras. La emisión intrínseca de estas películas se encuentra en el azul y violeta pero cuando se introducen iones de  $\text{Eu}^{3+}$  o  $\text{Tb}^{3+}$ , surgen bandas intensas que dan lugar a emisiones en rojo y verde, respectivamente. En películas con ambos iones, se ha logrado obtener una emisión blanca [1, 2].

Si bien existen trabajos en los que se han preparado películas de  $\text{HfO}_2$  por ablación láser, este es, hasta donde sabemos, el primero en donde se experimenta introducir tierras raras con el fin de obtener películas luminiscentes.

Como puede verse, a partir de la revisión de los trabajos mencionados, el campo de la luminiscencia tomando como red huésped al óxido de hafnio  $\text{HfO}_2$  y las tierras raras como impurezas activadoras, presentan todavía un amplio campo de estudio y donde sin duda hay mucho que investigar.

## 1.2 Algunas propiedades físicas y químicas del $\text{HfO}_2$

El hafnio es el elemento químico número 72 en la tabla periódica que se halla con abundancia en la naturaleza. En la actualidad la mayor parte del hafnio extraído se utiliza en la industria de reactores nucleares y la aeronáutica.

El  $\text{HfO}_2$  es un compuesto inorgánico inerte que en ciertas condiciones reacciona con ácidos y bases fuertes. Eléctricamente se comporta como un aislante con una banda prohibida aproximada a 6 eV y una constante dieléctrica  $\sim 25$  (vacío = 1). Su punto de fusión es de 2774 °C lo que le da una buena estabilidad térmica. Dependiendo de la temperatura de preparación, el óxido de hafnio puede presentar una fase monoclinica, tetragonal y cúbica. En la figura 1.1 se muestran las estructuras cristalinas posibles para el óxido de hafnio

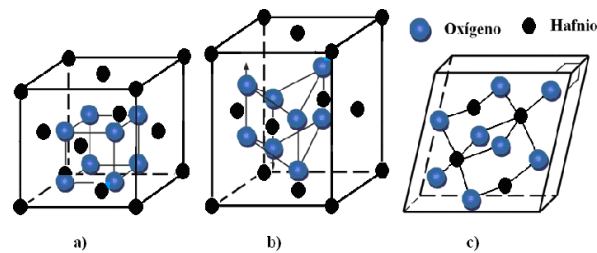


Fig. 1.1. Fases cristalinas del  $\text{HfO}_2$  .(a) Cúbica. (b) Tetragonal (c) Monoclinica

A temperaturas menores de 450 °C y en forma de película, el  $\text{HfO}_2$  se encuentra en fase amorfa. Para temperaturas próximas a 500 °C, se presenta en su fase monoclinica. A temperaturas mayores la estructura monoclinica se transforma en tetragonal.

### 1.3 Sistema de Ablación Láser

Todo comenzó con la invención del MASER en 1954 por Townes y Schalow los cuales desarrollaron un amplificador de microondas utilizando como medio gas amoníaco. Fue Maiman en 1960 quien desarrolló el primer láser óptico utilizando un cristal de rubí el cual producía una línea de 694.3nm. Para el año de 1964 ya se habían desarrollado los láseres de CO<sub>2</sub> y Nd:YAG. A la par de estos descubrimientos, se llevaban a cabo estudios teóricos y experimentales sobre la interacción de la radiación láser con la materia en cualquiera de sus estados.

La primera deposición de una película delgada por esta técnica fue realizada por Smith y Turner en 1965. Algunas limitaciones de estas primeras experiencias fueron la potencia y longitud de onda de los láseres disponibles en ese tiempo. No fue sino hasta la llegada de dos invenciones: el Q-switch y el generador de segundos armónicos en que la técnica empezó a competir con otras utilizadas para el mismo propósito.

#### 1.3.1 Láser de Nd<sup>3+</sup>:YAG

El láser de Nd:YAG (Ytrium-Aluminium-Garnet) es un dispositivo de emisión láser el cual utiliza un cristal de Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> como medio activo. El neodimio trivalente Nd<sup>3+</sup> se encuentra como dopante en la estructura del granate de aluminio itrio reemplazando alrededor del 1% de átomos de itrio.

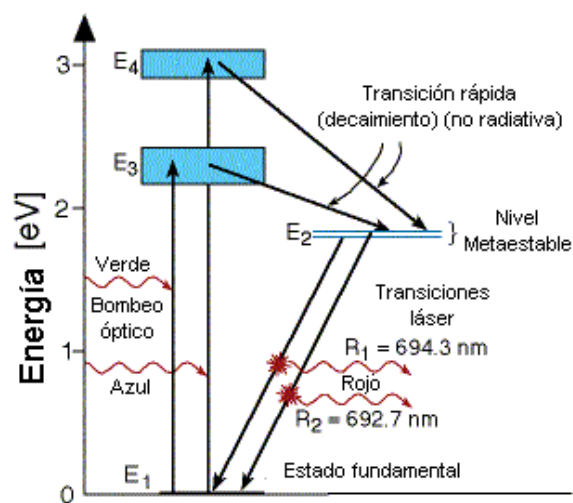


Fig. 1.2. Niveles de energía del láser de Nd:YAG

Es este ion de neodimio quien produce la inversión de población en el cristal. Este tipo de láseres son bombeados ópticamente por lámparas de destellos. La emisión típica de este láser está en el infrarrojo cercano en 1064 nm ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ). El láser puede operar en modo continuo o pulsado.

### 1.3.2 Crecimiento de películas delgadas por ablación láser

El crecimiento de la película se logra a través de un pulso láser de alta potencia el cual evapora material de un blanco de interés puesto en una cámara de vacío. En estas condiciones se forma un plasma compuesto por átomos, iones y moléculas los cuales se condensan en el sustrato formando así una película. El proceso de formación de la película se puede resumir en los siguientes pasos [13]:

1. Generación de las especies a depositar. En este paso se lleva a cabo la transición de la fase condensada en forma de sólido o líquido a una fase de vapor-gas.
2. Transporte de las especies fuente al sustrato
3. Crecimiento de la película en el sustrato. La cinética de crecimiento depende de la energía de las partículas incidentes y de la temperatura del sustrato.

Las características importantes en las películas que producimos en este trabajo son las siguientes: tamaño de cristal, orientación cristalográfica, defectos, composición y morfología. Todas estas características dependen de la cinética de crecimiento la cual se puede dividir en cuatro etapas: adsorción, difusión, nucleación y crecimiento.

A continuación explicamos el proceso de **adsorción** (adherencia a la superficie) durante la formación de la película:

Consideremos una molécula en fase de vapor que se acerca a la superficie del sustrato. La interacción entre el vapor y las moléculas del sustrato comienza a distancias interatómicas. Las moléculas del sustrato actúan como dipolos oscilantes con lo que se induce un campo eléctrico el que a su vez polariza a las moléculas incidentes haciendo que entre el sustrato y plasma incidente existan fuerzas de atracción. Estas fuerzas generan un potencial en donde las moléculas pueden quedar atrapadas aunque si la energía de las moléculas incidentes es mayor, estas serán reflejadas.

Una vez que tenemos a las moléculas provenientes del plasma atrapadas sobre la superficie del sustrato ocurre un proceso de difusión. La **difusión** es el proceso que determina algunas de las características estructurales de la película en formación ya que permite que las especies adsorbidas encuentren sitios de nucleación. En el curso de la difusión las moléculas buscan los lugares donde se favorece la adsorción. Cuando la energía de adsorción es mayor que la energía de enlace entre las moléculas se puede provocar un crecimiento de capa atómica sobre capa atómica.

Cuando la energía de adsorción es menor a la energía de enlace entre las moléculas se crean grandes agregados en forma de islas lo que da lugar a películas policristalinas.

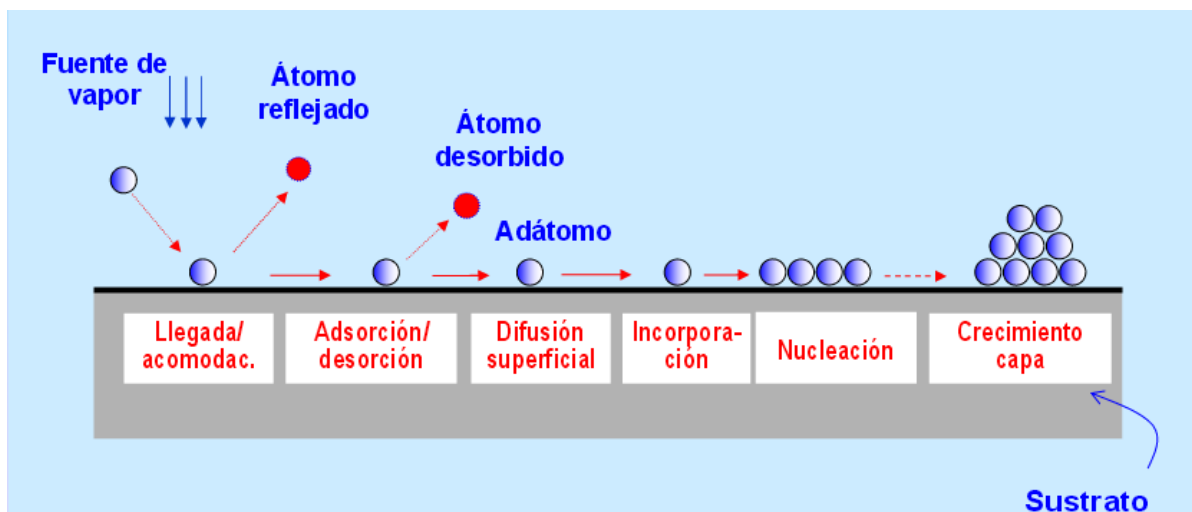


Figura 1.3. Modelo de crecimiento de películas por ablación láser.

En el caso más común se forman islas que crecen hasta coalescer formando un continuo. Cuando el proceso de nucleación termina, la película empieza a crecer. Las moléculas que llegan ahora a este continuo se incorporan por procesos de difusión superficial y adsorción.

Movcham y Demchysim [14] desarrollaron un modelo para el crecimiento de películas de metales y óxidos crecidos por evaporación térmica. Este modelo toma en



cuenta la relación entre la temperatura del sustrato y la temperatura de fusión del material.

En la figura 1.6 se muestra el arreglo experimental usado para el depósito de películas por ablación láser. En una cámara al vacío colocamos un blanco en cuya superficie se enfoca el haz de luz. Con esto ocurre la evaporación superficial del material. El material es eyectado formándose una pluma la cual es dirigida hacia el sustrato donde se condensa y se forma la película

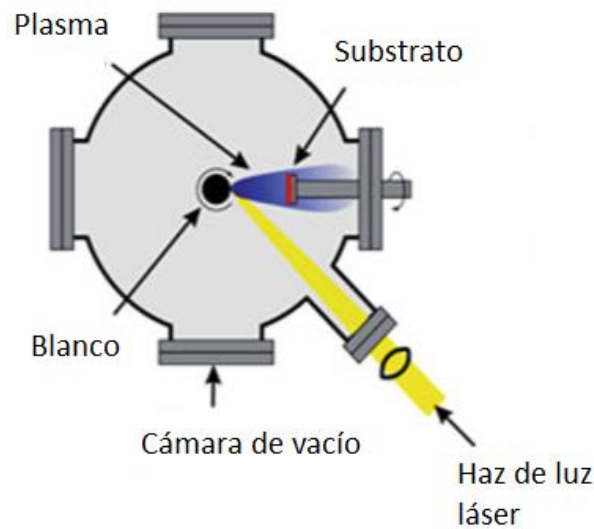


Fig. 1.4. Arreglo experimental del sistema de depósito por ablación láser (PLD).

En estudios previos donde se han sintetizado películas de óxido de hafnio, se ha observado que las propiedades físicas y químicas dependen del método de crecimiento y de los parámetros del depósito. En este trabajo utilizamos la técnica de ablación por láser pulsado para preparar películas luminiscentes de  $\text{HfO}_2$  dopadas con elementos de tierras raras. El sistema de ablación láser que utilizamos consta básicamente de, una cámara de ablación, un sistema de vacío y un láser pulsado.

### 1.3.3 Cámara de ablación

La cámara se construye de acero inoxidable y consta de los siguientes elementos:

- Un porta blanco donde se colocará la pastilla hecha del material que se ablacionará.

El porta blanco se conecta a un motor con el fin de rotar la pastilla para que la irradiación del láser se efectúe en una superficie mayor.

- Un porta substrato el cual debe contar con facilidad de movimiento para cambiar la distancia al blanco. Los depósitos en general requieren que el substrato se encuentre a cierta temperatura, por lo cual éste se conecta a una resistencia calefactora.

- Ventanas de cuarzo para permitir la entrada del haz de luz que irradiará el blanco.

También se utilizan para realizar el monitoreo de la formación de la película.

- Entrada para gases que permite trabajar en atmósferas reactivas de manera controlada.

Aunque cabe decir que en este trabajo los experimentos se desarrollaron en vacío.

- Salidas y conexiones hacia el sistema de vacío.

### 1.3.4 Sistema de vacío

El sistema consta de una bomba mecánica con la cual se extraen la mayor parte de las partículas dentro de la cámara, pasando de la presión atmosférica hasta aproximadamente  $5 \times 10^{-3}$  Torr. Una vez alcanzado este nivel de vacío, entra en operación una bomba turbomolecular con la cual se logra un vacío de hasta  $1 \times 10^{-6}$  Torr.

### 1.3.5 Láser pulsado

La producción de películas por la técnica de ablación láser consiste básicamente en utilizar pulsos láser de alta potencia como fuente de energía para la extracción de material de un blanco determinado. La formación de un plasma es resultado de la interacción de fotones de alta energía con los átomos del blanco. Para el depósito de películas delgadas se emplean comúnmente láseres de longitudes de onda largas, tales como los láseres de excímero y Nd:YAG (Neodimio:Itrio-Aluminio-Granate). El criterio de selección de la longitud de onda depende del material al cual se le aplicará la técnica. Muchos materiales tienen mayor absorción en longitudes de onda corta (200 - 400 nm) pero en el caso del  $\text{HfO}_2$ , la fuente láser donde se encuentra una alta absorción es el láser de Nd:YAG con la longitud de onda de 1064 nm.

El láser de Nd:YAG es de estado sólido donde los iones de neodimio sirven como medio activo actuando como impurezas en una barra de granate de aluminio e itrio  $Y_3Al_5O_{12}$ . Este material tiene bandas de absorción en los intervalos de 570 a 600 nm, 730 a 760, 790 a 820 nm y de 860 a 890 nm. Los iones de neodimio son excitados ópticamente por una lámpara de descarga de gas xenón. Estos láseres operan en modo pulsado mediante un sistema que permite la acumulación de estados excitados en la cavidad resonante antes de disparar (Q-switch) permitiendo obtener potencias de salida mayores y pulsos muy cortos. Como elemento interruptor (switch) se utiliza un elemento electro-óptico llamado celda de Pockels, que es un obturador electro-óptico de alta velocidad. Éste permanece cerrado mientras la lámpara excita el medio activo y cuando se alcanza la mayor inversión de población, se abre, entregando un pulso de nanosegundos de duración y alta potencia de salida.

La línea fundamental de emisión de los láseres de Nd:YAG ocurre en 1064 nm. Utilizando un cristal de propiedades no lineales es posible duplicar la frecuencia correspondiente a la longitud de onda fundamental. Así, este láser puede emitir también en 532 nm. Para producir luz ultravioleta, se utiliza otro cristal que vuelve a duplicar la frecuencia con una emisión en 266 nm.

## 1.4 Luminiscencia

Cuando un material absorbe energía y posteriormente emite cierta cantidad de ésta en forma de radiación electromagnética tenemos el fenómeno conocido como luminiscencia. Así, la fotoluminiscencia, que incluye a la fluorescencia y a la fosforescencia, es la emisión de luz posterior a la absorción de energía en forma de fotones.

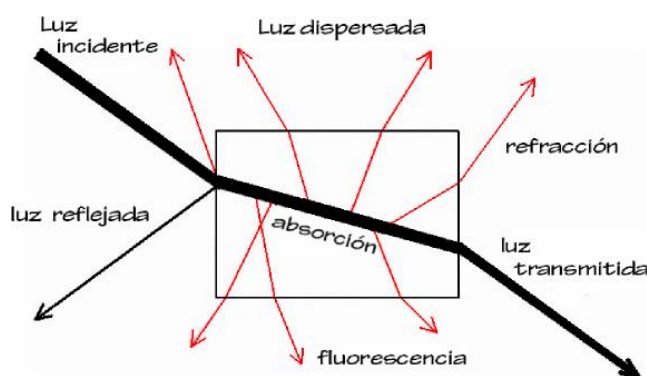


Fig. 1.5. La interacción de la luz con la materia se manifiesta a través de su reflexión, refracción, dispersión y absorción. Parte de esta luz absorbida puede ser reemitida (con una longitud de onda mayor) como fluorescencia.

La fluorescencia se produce por transiciones de energía en los electrones de un material. En estas transiciones no hay cambio en el valor del espín electrónico mientras que en la fosforescencia sí se produce un cambio en el espín del electrón.

En general, la fluorescencia se extingue de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  segundos después del proceso de absorción. La fosforescencia decae más lentamente en lapsos de  $10^{-4}$  a 10 segundos. En ambos casos la vida media se define como el tiempo necesario para que la población de estados excitados decaiga hasta  $1/e$  de su valor original tras cesar la fuente de excitación.

## 1.5 Fundamentos de luminiscencia

En esta sección hacemos una revisión breve de algunos mecanismos físicos por los cuales un sólido emite luz. En general, los átomos emiten luz cuando los electrones en estado excitado decaen a niveles de menor energía. En los sólidos este proceso de emisión se conoce como luminiscencia. El fenómeno luminiscente puede ocurrir por diversos

mecanismos, en este trabajo nos enfocamos en estudiar los conocidos como fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia.

**Fotoluminiscencia:** es la generación de luz a partir de la absorción de un fotón de alta energía.

**Cátodoluminiscencia:** emisión de luz a partir de la excitación del sólido con electrones de alta energía.

La fig. 1.6 es un esquema del proceso de emisión de luz por el sólido [15]. La luz es emitida cuando un electrón en estado excitado decae hacia un estado vacante de menor energía.

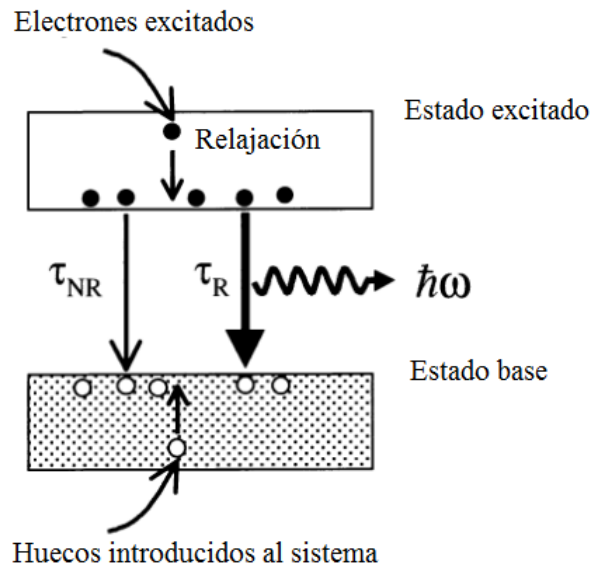


Fig. 1.6. Esquema general del proceso luminiscente en un sólido. Los electrones llegan a un estado excitado y se relajan hacia un estado base dejando una vacancia y en ese proceso, emitiendo un fotón. Las vacancias en el nivel inferior se logran introduciendo huecos. La emisión radiativa (R) compite con la no radiativa (NR). La eficiencia luminiscente se calcula con la razón de los tiempos de decaimiento radiativo  $\tau_R$  y del no radiativo  $\tau_{NR}$ .

Los estados electrónicos de los centros luminiscentes están fuertemente acoplados con los fonones en un cristal por medio de la interacción electrón-fonón. Esto da lugar a la formación de bandas ‘vibrónicas’ conceptualmente distintas de las bandas electrónicas estudiadas en la teoría de bandas en los sólidos. Estos estados electrónicos están localizados en sitios específicos dentro de la estructura cristalina del sólido

## 1.6 Diagrama de coordenadas configuracionales

Cuando se incorporan tierras raras a un material aislante con una banda prohibida grande se crean niveles fuertemente localizados dentro de la banda prohibida asociados a estados electrónicos de la configuración  $4f$  de estos iones. En los materiales activados ópticamente con iones de tierras raras trivalentes se presentan picos debidos a transiciones  $f \rightarrow f$ . Estos espectros se pueden interpretar con el diagrama de coordenadas configuracionales [7] el cual se muestra en la fig.1.7.

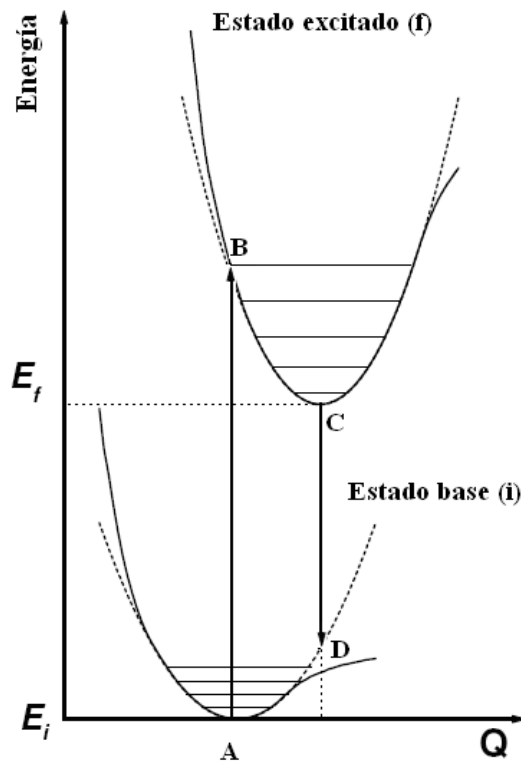


Fig. 1.7. Diagrama de coordenadas configuracionales.

El eje Q del diagrama representa la distancia promedio entre los núcleos y el centro luminiscente en el caso estático. El punto A es la posición de equilibrio del ión luminiscente. Cuando éste absorbe radiación electromagnética pasa al estado excitado B. Se supone que la excitación ocurre en un tiempo muy pequeño tal que no se mueve el centro luminiscente (principio de Franck-Condon). Debido al intercambio de energía con

la red por procesos no radiativos, la energía del centro luminiscente decae del punto B del estado excitado al punto C. De C a D hay una emisión óptica y finalmente de D a A la energía se disipa en la red. Un análisis sencillo muestra que  $\lambda_{AB} < \lambda_{CD}$ .

## 1.7 Iones de tierras raras y sus propiedades ópticas

Las tierras raras están constituidas por un grupo de quince elementos. Los iones de tierras raras pueden incorporarse en matrices en forma sustitucional como iones trivalentes cuya configuración electrónica general es

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^n$$

donde  $n$  varía de 1 a 13. Sus propiedades ópticas están relacionadas directamente con su configuración electrónica. Los elementos de tierras raras se caracterizan por el llenado progresivo de las capas 4f y 5f de su configuración electrónica. Estos elementos se dividen en dos grupos conocidos como lantánidos y actínidos. El grupo de los lantánidos empieza con el cerio ( $Z = 58$ ) y termina con el lutecio ( $Z = 71$ ). Estos elementos tienen todos la configuración  $5s^2 5p^6 6s^2$  y la capa 4f incompleta. El estado de oxidación que prevalece en los lantánidos es +3.

El blindaje que experimentan los electrones 4f por las capas 5s2 es una de las características más importantes de los iones de tierras raras. Debido a este hecho, no hay en general una interacción fuerte de los electrones f con su entorno. Esto los convierte en una especie de cuasi-átomos, de tal forma que los niveles de energía del ión no se verán apreciablemente afectados cuando se introduce en un sólido.

La fig. 1.8 es el diagrama de Diecke de los niveles de energía de las tierras raras medidos experimentalmente cuando éstas se introducen en materiales inorgánicos. Esta es la forma más común en que se incorporan los iones de lantánidos en los sólidos.



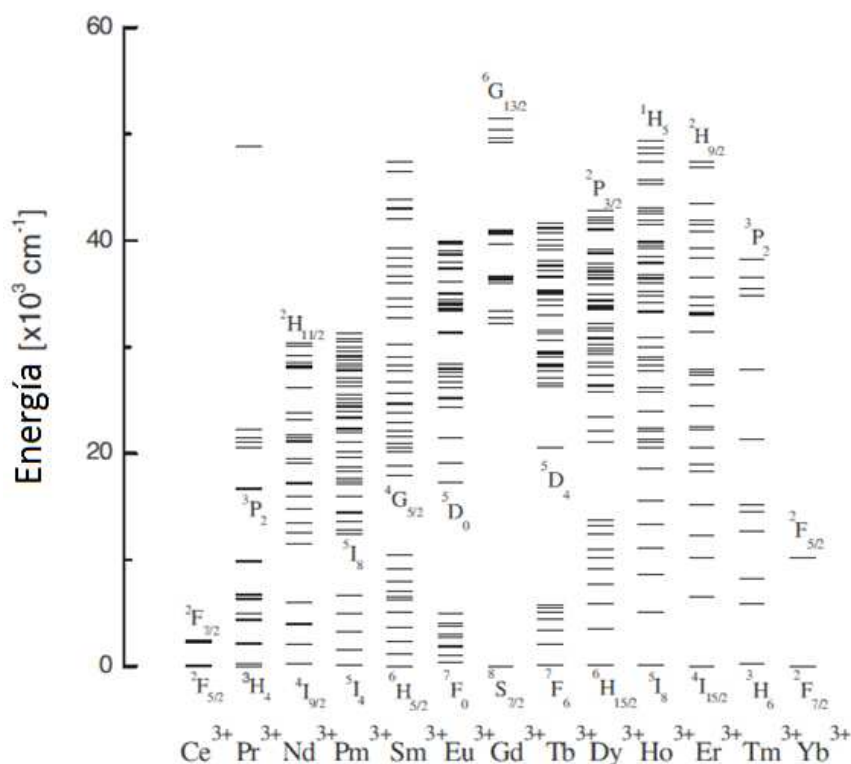


Fig. 1.8. Diagrama de Diecke de niveles de energía de tierras raras.

Este diagrama sirve como referencia para identificar los distintos iones de tierras raras en diferentes matrices.

Las transiciones intraconfiguracionales  $4f^n$  están prohibidas por las reglas de selección o de paridad. Aún así, muchas de las transiciones se presentan debido al carácter dipolar eléctrico, resultado de la combinación de los orbitales  $4f$  con algunos orbitales de diferente paridad de la capa  $5d$  que son posibles gracias a las componentes desiguales del campo cristalino presentes cuando un ion de tierras raras ocupa un sitio sin inversión de simetría. Por lo anterior, la matriz puede ocasionar que muchas transiciones lleguen a ser transiciones dipolares eléctricas.

Las transiciones  $4f \rightarrow 5d$  son tipo interconfiguracionales y pueden ser de transferencia de carga  $4f^n \rightarrow 4f^{n+1}4fL^{-1}$  donde  $L$  es el ligando (observadas en iones reducidos) y transiciones  $4f^n \rightarrow 4f^{n+1}5d$  (observados en iones oxidados). La tabla 2.1 muestra algunas propiedades electrónicas de las tierras raras en estado trivalente. Es de notar que las transiciones ópticas se llevan a cabo entre los orbitales  $4f$ .

Tabla 1.1. Tierras Raras.

Z	Elemento	Configuración atómica	Estado base atómico	Configuración X <sup>3+</sup>	Estado base X <sup>3+</sup>	Radio (Å) X <sup>3+</sup>
57	Lantano	4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	4f <sup>0</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	1.061
58	Cerio	4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	4f <sup>1</sup>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	1.034
59	Praseodimio	4f <sup>3</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	4f <sup>2</sup>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	1.013
60	Neodimio	4f <sup>4</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	4f <sup>3</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	0.995
61	Prometio	4f <sup>5</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	4f <sup>4</sup>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	0.979
62	Samario	4f <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	4f <sup>5</sup>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	0.964
<b>63</b>	<b>Europio</b>	<b>4f<sup>7</sup> 5d<sup>0</sup> 6s<sup>2</sup></b>	<b><sup>8</sup>S<sub>7/2</sub></b>	<b>4f<sup>6</sup></b>	<b><sup>7</sup>F<sub>0</sub></b>	<b>0.950</b>
64	Gadolinio	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>9</sup> D <sub>2</sub>	4f <sup>7</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	0.938
<b>65</b>	<b>Terbio</b>	<b>4f<sup>9</sup> 5d<sup>0</sup> 6s<sup>2</sup></b>	<b><sup>6</sup>H<sub>15/2</sub></b>	<b>4f<sup>8</sup></b>	<b><sup>7</sup>F<sub>6</sub></b>	<b>0.923</b>
66	Disprosio	4f <sup>10</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	4f <sup>9</sup>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	0.908
67	Holmio	4f <sup>11</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	4f <sup>10</sup>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	0.894
68	Erbio	4f <sup>12</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	4f <sup>11</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	0.881
69	Tulio	4f <sup>13</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	4f <sup>12</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	0.869
70	Yterbio	4f <sup>14</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	4f <sup>13</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	0.858
71	Lutecio	4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	4f <sup>14</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	0.848

## 1.8 Efecto del campo cristalino

Cuando un ion de tierras raras se encuentra en un sólido, sus niveles de energía se ven influenciados por el campo cristalino del entorno. Esta interacción puede ser fuerte o débil. Si la interacción es débil, tanto en el espectro de absorción como en el de emisión aparecerán bandas delgadas ligeramente desplazadas a frecuencias mayores o menores y en algunos casos cierta degeneración en los niveles electrónicos. Si la interacción es fuerte, las frecuencias de las transiciones de los niveles electrónicos del ion son diferentes a los del ion aislado, obteniéndose bandas muy anchas tanto en el espectro de absorción como en el de emisión. Se pueden considerar de forma general dos efectos en el ion ópticamente activo debido al campo cristalino [16]:

Efecto estático: Se refiere a la interacción cuando todos los iones están en sus posiciones de equilibrio y la simetría del ambiente cristalino.

Debido al blindaje de la capa 4f en los iones de tierras raras existe un campo cristalino débil, esto ocasiona que los niveles energéticos de estos iones no cambien mucho al estar en una u otra matriz. Para el caso de los iones de tierras raras trivalentes los desdoblamientos son pequeños ( $\approx 10^3 \text{ cm}^{-1} - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ )

Para un tipo particular de ion de tierra rara en un cristal, la energía de cada banda de absorción dependerá de las distintas contribuciones a la energía del hamiltoniano que representa al ion.

Se pueden presentar tres casos que dependen del orden de magnitud relativa de los hamiltonianos que resultan de las interacciones son el campo cristalino ( $CC$ ), interacciones electrón-electrón ( $ee$ ) y de espín-orbita ( $SO$ ). La aplicación de cada caso dependerá del tipo de ion:

- (1)  $H_{CC} > H_{ee} > H_{SO}$  : aproximación de campo cristalino fuerte
- (2)  $H_{ee} > H_{CC} > H_{SO}$  : aproximación de campo cristalino medio
- (3)  $H_{ee} > H_{SO} > H_{CC}$  : aproximación de campo cristalino débil

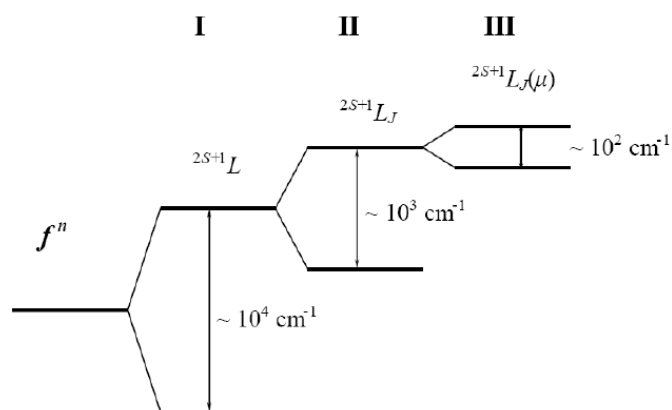


Fig. 1.9. Desdoblamiento de los niveles de energía para una configuración electrónica  $4f^n$  debido a una I: interacción coulombiana, II: interacción espín-órbita, III: interacción con el campo cristalino.

Las transiciones dipolares eléctricas son las responsables de la mayor parte de las bandas en los espectros ópticos de iones de tierras raras en cristales. Dichas transiciones tienen lugar dentro de la configuración  $4f^n$ . Sin embargo, las transiciones dipolares eléctricas están prohibidas por la regla de paridad (regla de Laporte) si el electrón responsable de la transición se encuentra en presencia de un campo eléctrico que presente un centro de simetría. Esto significa que sólo se deberían observar transiciones dipolares magnéticas y cuadrupolares eléctricas. Sin embargo, experimentalmente se observa que esto no es así porque se han podido identificar transiciones entre estados que pertenecen a la misma configuración  $4f^n$ . Las intensidades medidas han resultado ser mayores a las que se esperarían de una interacción dipolar magnética o cuadrupolar eléctrica. De hecho, se sabe que en el ion  $\text{Eu}^{3+}$  se presentan transiciones dipolares magnéticas y eléctricas entre estados de la configuración  $4f$ . En el espectro de emisión del ion  $\text{Eu}^{3+}$  en el cristal  $\text{NaLuO}_2$ , se ha identificado que las bandas de la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  corresponden a una transición dipolar magnética permitida entre estados  $f \rightarrow f$ . Asimismo, la banda de la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  en este mismo espectro corresponde a una transición dipolar eléctrica pero su intensidad es despreciable comparada con la intensidad de la banda magnética. En este caso, la transición dipolar magnética es favorecida con respecto a la dipolar eléctrica. Esto ocurre cuando la estructura cristalina es simétrica respecto a una inversión en el ion de tierra rara.

Para etiquetar a los estados del ion, hay que regresar a su hamiltoniano. Para calcular los elementos de matriz del hamiltoniano de perturbación, se puede definir un conjunto de estados base en función de algún esquema de acoplamiento conocido. Un esquema de acoplamiento que se usa frecuentemente es el de Russel-Saunders. En este, se suma el momento angular orbital de los electrones para obtener un momento angular total  $L$ , y la misma operación se lleva a cabo con los espines para obtener un espín total  $S$ . A continuación  $L$  y  $S$  se acoplan para obtener un momento angular total  $J$ . Los números  $L$  y  $S$  se dice que definen un término de la configuración. En aquellas configuraciones donde se presente más de un término con los mismos valores de  $L$  y  $S$ , se tendrá que introducir un número cuántico adicional para distinguir de forma apropiada estos términos.

En el caso de los iones de tierras raras, aparecen nuevos problemas cuando se intenta etiquetar de manera adecuada a los estados de la configuración  $f^n$ . El problema fundamental reside en que frecuentemente se presentan estados que tienen los mismos números cuánticos  $LS$ , y por lo tanto, se deben agregar números cuánticos adicionales para permitir una adecuada diferenciación de estos estados recurrentes.

G. Racah resolvió el problema de la clasificación sistemática de los estados para cualquier configuración  $f^n$ , de una forma bastante ingeniosa, utilizando para tal fin la teoría de grupos. El método de Racah consiste en clasificar al conjunto completo de los estados de configuración  $f^n$  de acuerdo a sus propiedades bajo ciertas transformaciones de grupos. Se puede describir la forma en que un estado particular se transforma bajo las operaciones de un grupo si se usan las representaciones irreducibles del grupo como etiquetas. Estas representaciones irreducibles juegan entonces un papel equivalente al de los números cuánticos. Un estudio detallado de este método y su aplicación a la configuración  $f^n$  fue llevado a cabo por Judd [17].

## 1.9 Transiciones radiativas de impurezas de tierras raras

Los niveles de energía de los iones de las tierras raras pertenecen a la misma configuración  $4f^n$  con la misma paridad. Las transiciones entre esos niveles pueden ocurrir por transiciones dipolares magnéticas para las cuales las reglas de selección de ion libre son  $\Delta L = 0, \Delta S = 0, \Delta J = 0, \pm 1$  o por transiciones dipolares eléctricas débilmente permitidas, donde la regla de selección de paridad prohibida es parcialmente elevada si el ion está en un sitio que carece de simetría de inversión.

### 1.9.1 Europio como centro luminiscente

Una de las primeras aplicaciones del europio como centro luminiscente a gran escala se dio en las televisiones a color. En 1955, aún antes del desarrollo de luminóforos de  $\text{Eu}^{3+}$ , este ion fue propuesto para obtener una emisión principalmente roja en pantallas de TV con una banda estrecha alrededor de 610nm.

En 1964 el luminóforo de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  fue desarrollado para satisfacer aquel requerimiento. Desde entonces, los fósforos de  $\text{Eu}^{3+}$  han reemplazado completamente a los de banda ancha fabricados con  $\text{Mn}^{2+}$ . Materiales luminiscentes de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  fueron introducidos un poco después gracias a una mayor eficiencia. En la actualidad, materiales luminiscentes impurificados con  $\text{Eu}^{3+}$ , son los más usados para la emisión del color rojo en pantallas.

### 1.9.2 Niveles de energía del $\text{Eu}^{3+}$

El europio es un miembro de la serie de los lantánidos o tierras raras y se caracteriza por tener una capa 4f incompleta. La configuración electrónica del europio es  $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$  mientras que para el  $\text{Eu}^{3+}$  es  $[\text{Xe}]4f^6$ . Cuando un ion de  $\text{Eu}^{3+}$  está libre, los seis electrones de la capa 4f sólo presentan seis niveles de energía para estos electrones.

Cuando el ion no está libre, la interacción debida al acoplamiento espín-espín, órbita-órbita y espín-órbita, generan una mayor cantidad de niveles de energía para los

electrones pertenecientes a una configuración dada. Por ejemplo, para el ion  $\text{Eu}^{3+}$  existen 295 niveles disponibles para la configuración  $4f^6$  [18].

Los diferentes niveles de energía disponibles en una configuración electrónica particular son descritos por la siguiente nomenclatura:

Los niveles de energía se denotan por  $^{2S+1}L_J$  donde  $S$  es el número cuántico de espín para un sistema de electrones,  $L$  es el número cuántico de momento angular orbital y  $J$  el número cuántico de momento angular total.

La degeneración de los niveles de energía del ion libre se denota como  $2J+1$ . Los niveles de energía para el ion  $\text{Eu}^{3+}$  y de todas las tierras raras están contenidas en el diagrama de Dieke. Los valores de los niveles de energía disponibles para el ion de  $\text{Eu}^{3+}$  se dan en la tabla 1.2.

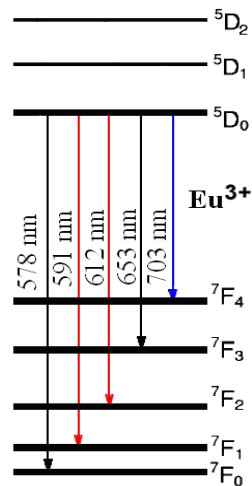


Fig. 1.10. Transiciones permitidas entre los niveles excitados y base en el  $\text{Eu}^{3+}$

Nivel de energía	Energía (eV)
$^7F_0$	0.000
$^7F_1$	0.047
$^7F_2$	0.129
$^7F_3$	0.235
$^7F_4$	0.356
$^7F_5$	0.485
$^7F_6$	0.619
$^5D_0$	2.136
$^5D_1$	2.353
$^5D_2$	2.659
$^5D_3$	3.018

Tabla 1.2. Niveles de energía del ion  $\text{Eu}^{3+}$





## 1.10 Luz y color

La luz no es solamente uno de los elementos esenciales de nuestra existencia; es el medio más poderoso de que disponemos para estudiar muchos fenómenos de la naturaleza y el universo.

Pero, ¿qué es la luz? La luz no puede definirse en términos simples. Cualquier definición resultaría incompleta al dejar de lado algún aspecto particular o fundamental de este fenómeno. Son quizás dos propiedades de la luz las que no pueden dejarse de mencionar. La primera de estas es que la luz es una forma de energía que se transmite a través del espacio a una velocidad de 300 000 km/s. La segunda propiedad fundamental es que un haz de luz transporta información de un lugar a otro. Esta información involucra a la fuente de luz y también a cualquier objeto que parcialmente haya absorbido, reflejado o refractado esta luz antes de recibirse por un observador.

Los humanos percibimos la luz a través de nuestros sentidos como una onda que viaja desde una fuente hasta llegar a un punto de observación. El color de la luz se asocia a su longitud de onda  $\lambda$ . Experimentos de difracción, interferencia y dispersión confirman la naturaleza ondulatoria de la luz.

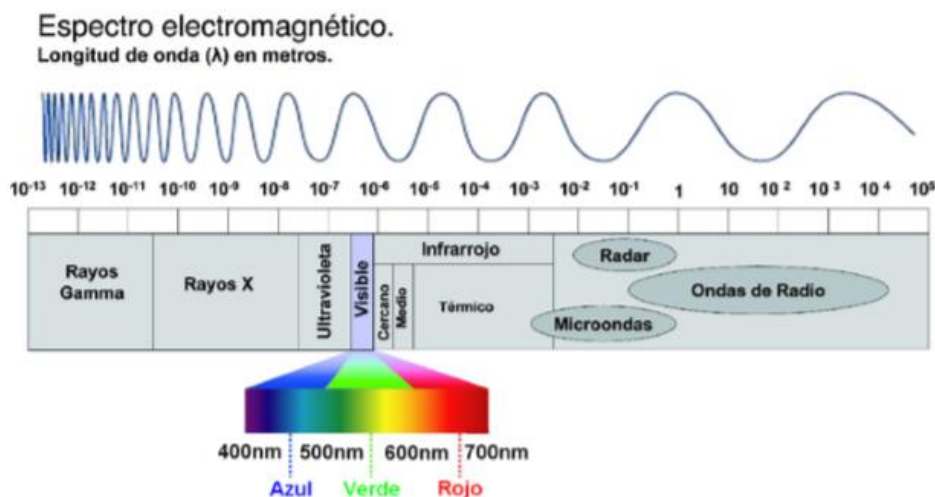


Fig. 1.12. Espectro electromagnético.

Los colores dependen de la frecuencia de la luz. Distintas frecuencias se perciben como colores distintos. Siendo muy grande la cantidad de tonos posibles para los colores,

por convención, estos se agrupan en tres colores primarios: rojo verde y azul. La combinación de estos colores da la impresión del color blanco al ojo humano.

No todos los colores son el resultado de la adición o sustracción de los colores espectrales. Pueden ser también el resultado de dispersiones selectivas como en el caso del azul del cielo.

La iluminación actual la obtenemos en su mayor parte a partir de fuente eléctricas de luz; lámparas con filamento en vacío o a partir de lámparas fluorescentes. Así, un recinto puede ser iluminado a un nivel comparable a la luz diurna.

La luz ultravioleta induce en algunos materiales el fenómeno de la fluorescencia; estos materiales absorben esta luz, se quedan con una parte y el resto la reemiten a una frecuencia más baja, en el visible. Cuando la reemisión no es inmediata, los materiales fosforescen. Estos materiales conocidos como fósforos o luminóforos, al ser excitados por el paso de una corriente eléctrica, se utilizan ampliamente en la iluminación por ser más económica que la térmica (Fig. 1.13)

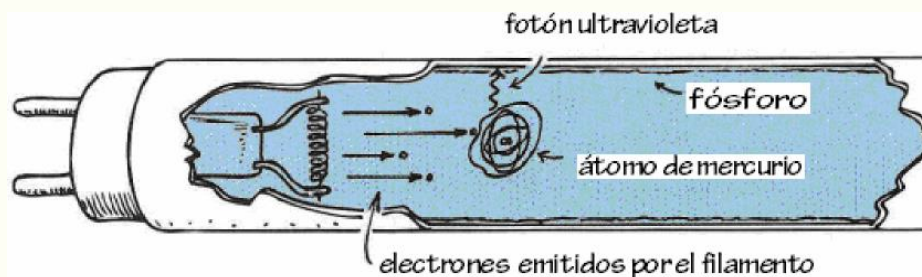


Fig. 1.13. Lámpara fluorescente. El gas contenido en el tubo emite luz ultra violeta al ser excitado por una descarga eléctrica. A su vez, esta luz excita al fósforo que cubre la superficie interna del tubo de vidrio dando lugar a la emisión luz blanca.

Para caracterizar a un material ópticamente podríamos hablar de cantidades medibles como su índice de refracción o su reflectividad. En su lugar, puede postularse que las propiedades ópticas de un material son determinadas por la interacción de sus electrones con la luz. Los métodos ópticos sirven para elucidar la estructura electrónica de la materia. Dispositivos ópticos tales como el láser, fotodetectores, guías de onda entre otros, tienen una considerable importancia tecnológica. Actualmente son usados en

las telecomunicaciones, las fibras ópticas, impresoras láser, en el diagnóstico médico, y la iluminación donde encuentra este trabajo su principal interés. En este trabajo se hará énfasis en los materiales que tengan aplicación como recubrimientos luminiscentes de lámparas utilizadas para la iluminación.

## 1.11 Diagrama cromático y coordenadas cromáticas

El ojo humano posee una gran capacidad de discriminación de frecuencias de luz (400 nm luz violeta – 700 nm luz roja). Estas señales luminosas son interpretadas por el cerebro como diferentes colores. Hay dos factores que contribuyen al color de los objetos. El objeto mismo y la luz que lo ilumina. A nivel microscópico, las causas del color son muy diversas, pero todas ellas tienen el mismo origen: es la existencia de electrones en la materia, con sus variadas respuestas a las diferentes longitudes de onda de la luz, lo que hace que el mundo sea multicolor. El color es generado por las interacciones entre la luz y la materia; sus átomos y moléculas. O siendo más precisos, los electrones en estos átomos y moléculas.

Todos los colores pueden especificarse cualitativamente mediante tres parámetros [20]: matiz, saturación y brillo.

1. Matiz, este concepto está asociado con la longitud de onda o frecuencia del color.
2. Saturación, mezcla de luz blanca con el matiz de un color.
3. Brillo, variable que describe la intensidad del color (número de fotones).

### 1.11.1 Colorimetría

La cuantificación o medición del color fue establecida por la *Commission Internationale de l'Eclairage* CIE en 1931. Se convino que cualquier color espectral se especificara con las coordenadas  $x$  y  $y$  en un diagrama cromático como el mostrado en la fig. 1.14.

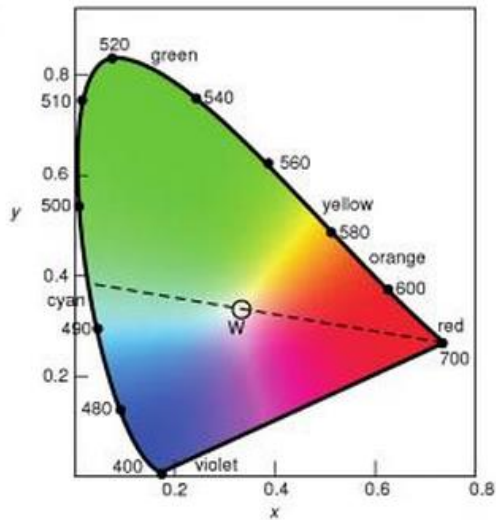


Fig. 1.14. Diagrama de cromaticidad CIE 1931. Los colores del espectro visible se disponen a lo largo del perímetro de la herradura cromática. Los números sobre el perímetro indican la longitud de onda del color correspondiente. Los puntos dentro de la herradura representan los colores que se forman al incrementar su brillo.

El punto W corresponde al color blanco, los números sobre el contorno del diagrama son las longitudes de onda de los colores espectrales puros. Los puntos dentro del área del diagrama representan los colores de menor pureza. Con el uso de este diagrama es posible especificar cantidades físicas medibles como la longitud de onda del color (matiz) y su pureza (saturación).

## Capítulo 2 Técnicas experimentales

### 2.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM Scanning Electron Microscopy) permite observar la morfología superficial y la microestructura de los materiales. Este dispositivo utiliza electrones en vez de luz para formar una imagen. Fue desarrollado principalmente para vencer las limitaciones que presenta el microscopio óptico las cuales son la baja resolución y limitada profundidad de campo. Los voltajes de aceleración de los electrones se encuentran entre 5 y 30 kV. Un esquema de las componentes del microscopio de barrido se muestra en la fig. 2.1. El haz de electrones es dirigido verticalmente, después de la fuente de electrones, y pasa a través de un conjunto de lentes condensadoras donde es reducido hasta un diámetro de 2 – 10 nm. Las lentes objetivo enfocan y dirigen el haz hacia un punto de la superficie de la muestra. La resolución que se pueda alcanzar está limitada por el diámetro del haz de electrones.

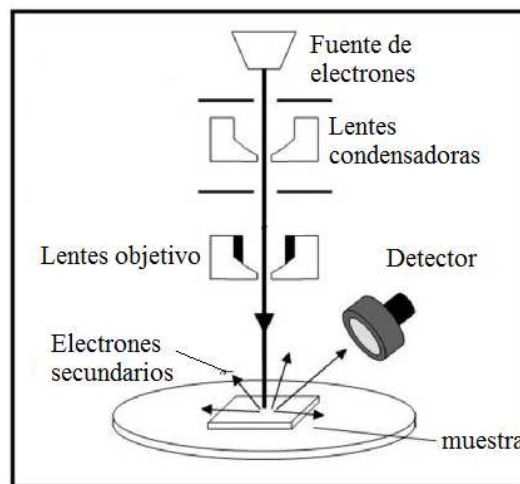


Fig. 2.1. Diagrama de los componentes de un microscopio electrónico de barrido.

Cuando el haz de electrones interactúa con el material produce varias señales entre las que se incluyen electrones secundarios, retrodispersados, Auger y rayos X (fig. 2.2)

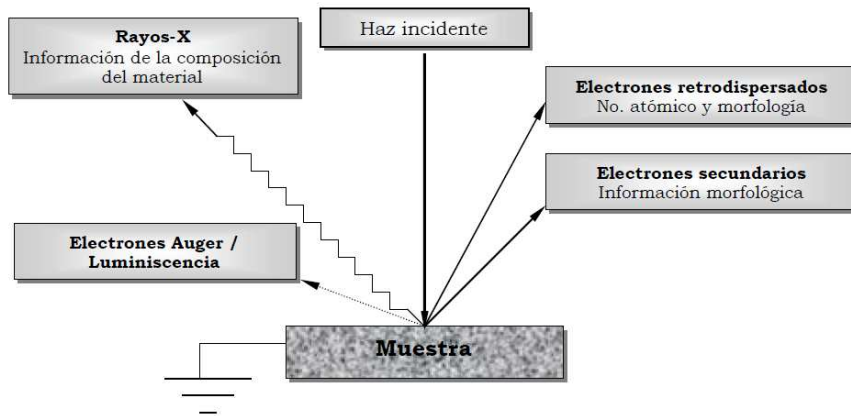


Fig. 2.2. Señales producidas cuando un haz de electrones incide en un material.

Con esta técnica se colectan los electrones secundarios y de retroceso que son emitidos por la superficie del material irradiado con electrones de alta energía. Los electrones secundarios son fáciles de detectar porque salen en gran número y a bajas energías. Los electrones Auger son útiles para determinar cuantitativamente la composición de la muestra analizada.

Las imágenes se obtienen al analizar la variación en la intensidad de la señal que resulta del barrido del haz, formando un mapa de intensidades y así una imagen del material estudiado.

Las micrografías SEM de este trabajo se obtuvieron con un equipo JEOL modelo JSM-6390LV.

## 2.2 Microscopía de fuerza atómica AFM

La microscopía de fuerza atómica o AFM es una técnica para conocer la topografía de una superficie en tres dimensiones. Un microscopio de fuerza atómica consta de una punta montada sobre un cantilever, un sistema mecánico que la acerca a la vecindad de la muestra (0.2 – 10 nm) y un escáner piezoeléctrico que la mueve en un patrón de barrido. La imagen se obtiene a partir de la interacción entre la punta (radio < 10 nm) y la superficie. Las interacciones entre la punta y los átomos de la superficie causan que el cantilever se doble y un detector sensible a su posición mida esta deflexión durante el

barrido. La medición de estas deflexiones, se convierten en un mapa de la topografía de la superficie.

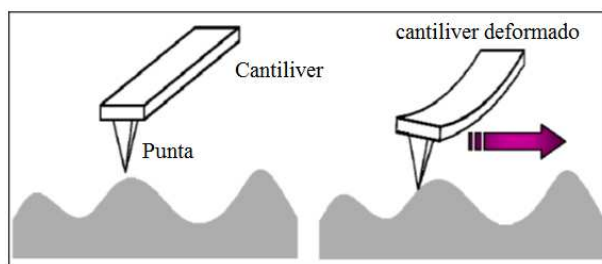


Fig. 2.3. En el modo de contacto la punta sigue la topografía de la muestra durante el escanéo.

Las imágenes AFM de este trabajo se obtuvieron con un equipo Autoprobe CP research Thermomicroscopes con puntas de silicio MikroMasch NSC15 de radio de curvatura  $< 10$  nm.



## 2.3 Medición de la rugosidad

La rugosidad o aspereza de una superficie es una medida cuantitativa que busca determinar la distribución estadística de las alturas del perfil de una superficie (fig. 2.4). Las técnicas más comunes para medir la rugosidad son a través de un perfilómetro o un microscopio de fuerza atómica.

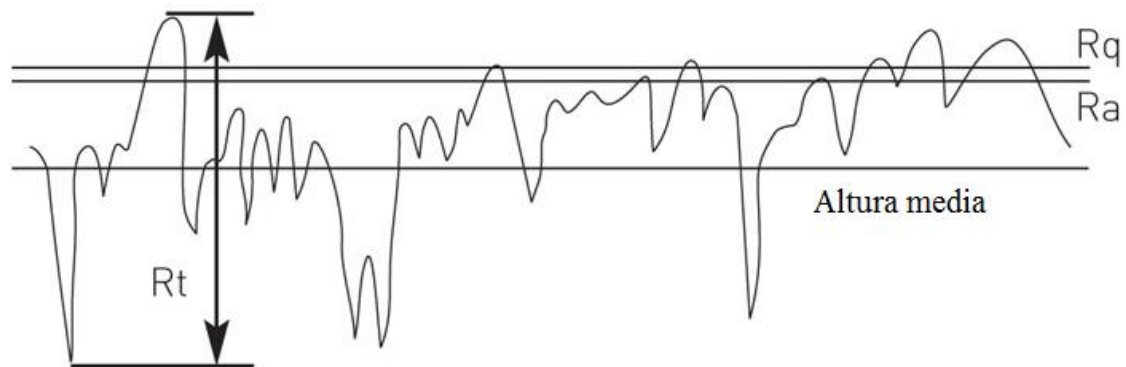


Fig. 2.4. Parámetros para determinar la rugosidad de una superficie.

Los parámetros que se consideran para medir la rugosidad son la altura media que es una línea imaginaria que divide al perfil de tal manera que el área de las crestas sea igual a la de los valles. La  $R_t$  o altura máxima es la diferencia entre el punto más alto y el más bajo en la longitud donde se evalúa la rugosidad.

$R_a$ , es la rugosidad media aritmética de las desviaciones respecto a la línea media del perfil.

La rugosidad promedio de las películas en este trabajo se calculó con un perfilómetro modelo Sloan Dektak IIA.

## 2.4 Espectroscopía Raman

Desde la invención del láser (1960), la espectroscopía Raman se ha convertido en una importante herramienta para investigar excitaciones elementales, como los fonones y plasmones, en los sólidos. En esta espectroscopía, se estudia la dispersión inelástica de la luz como resultado de una excitación elemental en el material bajo estudio.

La interacción de la luz visible con el sólido se manifiesta a través del cambio en la polarización de sus electrones de valencia. El campo eléctrico  $\xi_0$  de la onda incidente de luz efectúa un cambio en la polarización  $\mathbf{P}$  del sólido, i.e.

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \xi$$

La emisión de una onda dispersada proviene de la modulación periódica de  $\mathbf{P}$ . En una aproximación clásica, la onda dispersada puede considerarse como la radiación de un dipolo oscilante. La susceptibilidad electrónica  $\chi$  es una función de las coordenadas nucleares  $X$ . De manera similar,  $\chi$  también puede ser una función de otras excitaciones colectivas  $X[\omega(\mathbf{q}), \mathbf{q}]$  tales como las variaciones en la densidad.

Las maneras en que interactúa la luz con la materia son diversas (fig. 2.5). Cuando entra en contacto con la materia, la luz es dispersada tanto elásticamente (fenómeno conocido como dispersión de Rayleigh) como inelásticamente (efecto Raman). En el primer caso, no hay un cambio en la frecuencia; pero en el segundo, hay una componente de luz con mayor (Stokes) y otra con menor frecuencia (Anti-Stokes) que la luz incidente. A este fenómeno se le conoce como dispersión Raman.

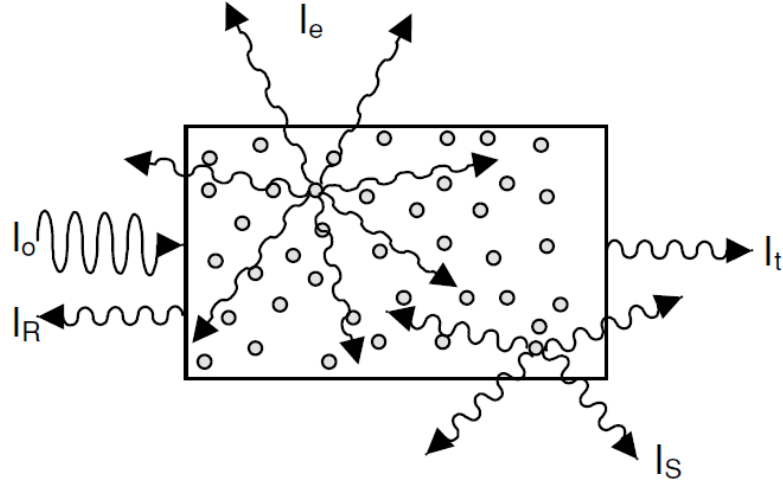


Fig.2.5. Cuando un sólido es iluminado con un haz de luz de intensidad  $I_0$ , en general, el haz lo atravesará atenuando su intensidad hasta un valor  $I_t$ . También habrá procesos de absorción en el volumen del material así como dispersión del haz entrante en todas direcciones con intensidad  $I_S$ .

Un requisito para la observación de bandas de dispersión Raman, es que la susceptibilidad  $\chi$  no tenga una derivada nula con respecto a la coordenada  $X$  de la excitación elemental. Esto se expresa en la siguiente expansión en serie de  $\chi$  con dos términos

$$\chi = \chi^0 + (\partial\chi/\partial X)X$$

Consideraremos excitaciones para las que el vector de onda  $q \approx 0$  de tal manera que podamos escribir  $X = X_0 \cos \omega(\mathbf{q})t$  y al campo eléctrico de la luz incidente como  $\xi = \xi_0 \cos \omega_0 t$  para obtener finalmente la polarización del sólido [21].

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \varepsilon_0 \chi^0 \xi_0 \cos \omega_0 t + \varepsilon_0 \frac{\partial \chi}{\partial X} X_0 \xi_0 \cos \omega(\mathbf{q})t \cos \omega_0 t \\ &= \varepsilon_0 \chi^0 \xi_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \frac{\partial \chi^0}{\partial X} X_0 \xi_0 \{ \cos[\omega_0 + \omega(\mathbf{q})]t + \cos[\omega_0 - \omega(\mathbf{q})]t \} \end{aligned}$$

Se tiene entonces que además de la componente de dispersión de Rayleigh de frecuencia  $\omega_0$ , hay dos más con frecuencias  $\omega_0 \pm \omega(\mathbf{q})$  las cuales corresponden a la dispersión Raman de mayor y menor energía que la radiación incidente.

En la figura 2.6 se tiene una representación gráfica de las variables  $\chi$  y  $P$  del sólido en los casos de dispersión elástica (a) e inelástica (b). Si la susceptibilidad electrónica  $\chi$  se asume constante en el tiempo, la polarización  $P$  oscilará con la frecuencia  $\omega_0$  de la luz incidente; si la susceptibilidad varía con la frecuencia  $\omega(\mathbf{q})$  de una excitación elemental como la de un fonón, entonces la variación de la polarización inducida por la luz incidente de frecuencia  $\omega_0$  se modulará con la frecuencia  $\omega(\mathbf{q})$ .

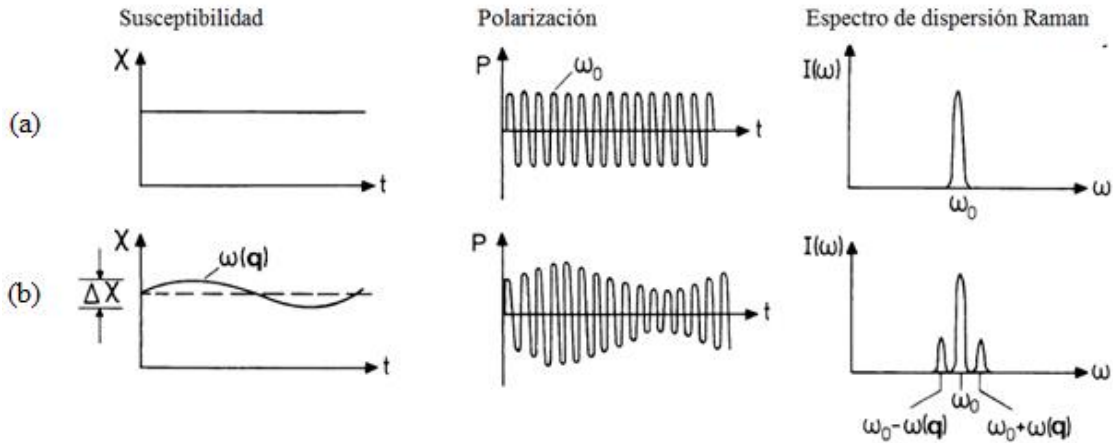


Fig. 2.6. Dispersión de luz en un sólido de manera (a) elástica, (b) inelástica

Los factores que determinan que  $(\partial\chi_{ij}/\partial X) \neq 0$  son la simetría cristalina del sólido, la energía  $\hbar\omega_0$  y la geometría del arreglo experimental.

La fig. 2.7 es un arreglo experimental usado para medir el efecto Raman el cual utiliza los siguientes elementos:

- i) Fuente de excitación, el cual es generalmente un láser de onda continua. Algunos de los más utilizados son láseres de He-Ne (632.8), Nd:YAG , Ar<sup>+</sup> (351.1 – 514.5 nm) y Kr<sup>+</sup> (337.4 – 676.4 nm).
- ii) Sistema óptico para la colección de radiación dispersada por la muestra.
- iii) Doble monocromador para el análisis de la luz dispersada.
- iv) Sistema de detección y de procesamiento de señales. Como detector se utiliza un fotomultiplicador, el cual convierte fotones en una señal eléctrica. En años recientes el conteo de fotones se hace con dispositivos CCD los cuales presentan menor ruido y mayor sensibilidad.

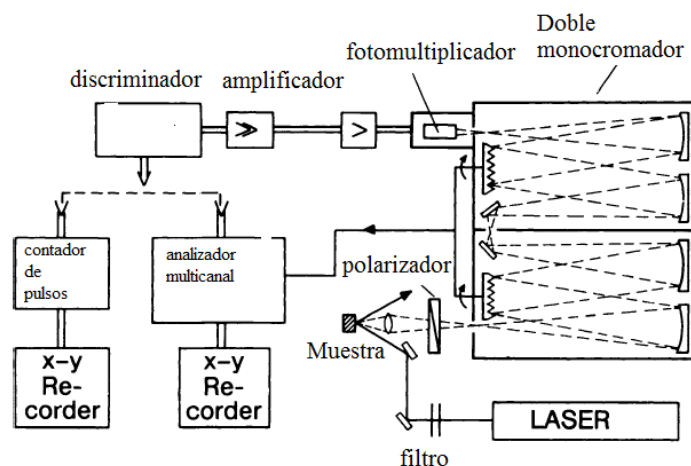


Fig. 2.7. Arreglo experimental para medir el efecto Raman. Los elementos son: la fuente de excitación (láser), sistema colector de luz dispersada (lentes, polarizadores, colimadores), discriminador de frecuencias (doble monocromador) y detector (fotomultiplicador, CCD).

Los espectros Raman de las películas sintetizadas en este trabajo, se midieron en una geometría de retrodispersión usando como fuente de excitación un láser de argón  $\text{Ar}^+$  con la línea de 514.5 nm. La luz dispersada fue colectada con una lente objetivo de microscopio de 100X (apertura numérica de 0.75) y dirigida mediante una fibra óptica a un microespectrómetro Raman marca Renishaw RM1000. El espectro se definió para el intervalo de 100 a 900  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 1  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.5 Preparación de los blancos de $\text{HfO}_2$ , $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$

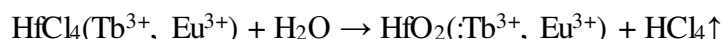
El material para los blancos se prepararon a partir de soluciones precursoras de cloruro de hafnio  $\text{HfCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , cloruro de europio  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y cloruro de terbio  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich 99.99 %).

Las soluciones se prepararon en una concentración 0.0312 M en agua desionizada. Para el material de los blancos de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ , se mezclaron 10 g de  $\text{HfCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  y 0.6 g de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Para el caso del terbio, se mezclaron 10g de  $\text{HfCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  y 1.2g de  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Las concentraciones quedan así en 5% molar para el europio y 10% molar para el terbio. Estos valores se eligieron para evitar que la concentración de iones inhiba la emisión luminiscente. Para los blancos de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  +

Tb<sup>3+</sup>, se mezclaron 10 g de HfCl<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O, 0.6 g de EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y 1.2g de TbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. En todos los casos los polvos se diluyeron en 100 ml de agua desionizada.

Las mezclas se agitaron magnéticamente en un matraz por un tiempo de diez minutos. Posteriormente, fueron secadas a 200 °C por dos horas para evaporar el solvente y el cloro residual de los materiales precursores.

La reacción que tiene lugar durante la evaporación puede ser la siguiente:



Con la evaporación del solvente y los residuos, queda un polvo que se introduce a un dado de 1 pulgada de diámetro para compactarse a una presión de 10 toneladas aplicada durante 10 minutos. La pastilla que resulta de esta operación se trata posteriormente a 950°C en un horno. El objetivo de esta operación es reducir esfuerzos mecánicos que debiliten la compactación del blanco.

En la figura 2.8 mostramos los blancos producidos con impurificaciones de terbio y europio. Una manera de comprobar sin hacer mediciones cuidadosas que los iones dopantes se incorporaron a la matriz de HfO<sub>2</sub> es observar la emisión cuando se iluminan con luz UV empleando una lámpara UV a 255 nm.



Fig. 2.8. Blancos dopados con terbio y europio iluminados con luz UV de 255 nm.

Encontramos la luminiscencia característica del terbio (verde en 544 nm) y la del europio (rojo en 613 nm).

## Capítulo 3. Resultados experimentales y discusión

### 3.1 Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS)

Utilizamos esta técnica para caracterizar químicamente los blancos de  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ . Las concentraciones que esperamos encontrar son del 10% molar de europio en  $\text{HfO}_2$  y para el terbio del 5% molar. Estas mediciones fueron realizadas en el microscopio electrónico de barrido Cambridge-Leica modelo Stereoscan 440. A partir de los rayos X característicos provenientes de una muestra (excitada por electrones de alta energía) se identifican y cuantifican los porcentajes atómicos de los elementos presentes.

El resultado de la cuantificación es desplegado en un espectro de dispersión de energía en forma de histograma. El eje vertical representa el número de cuentas o la intensidad y el eje horizontal la energía del fotón de rayos X emitido.

#### 3.1.1 Análisis Elemental

En la tabla 3.1 se muestran los resultados de los porcentajes atómicos presentes en los blancos obtenidos por EDS. De la tabla se puede decir que el blanco de  $\text{HfO}_2$  presenta una baja estequiometría ya que los valores ideales serían 66.6 % de oxígeno y 33.3 % de hafnio. La composición atómica ideal del blanco de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$  sigue siendo baja en cuanto al hafnio y al oxígeno aunque el terbio se ha incorporado en un 4% atómico muy cercano al esperado. En este caso el terbio ha desplazado en mayor medida al hafnio que al oxígeno. Por último, en el caso del blanco de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  vemos una incorporación excesiva de europio de casi un 4% más de lo esperado. En este caso se ve un desplazamiento mayor de átomos de oxígeno.

Tabla 3.1. Porcentajes atómicos en los blancos de  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$

Blanco	Porcentajes atómicos en los blancos (%at)			
	Oxígeno	Hafnio	Europio	Terbio
$\text{HfO}_2$	82.85	17.15	0.00	0.00
$\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$	81.82	14.19	0.00	3.99
$\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$	72.20	13.49	14.30	0.00

A continuación mostramos los espectros EDS de los blancos mencionados. La fig. 3.1a muestra el espectro de rayos X característicos del blanco de  $\text{HfO}_2$ .

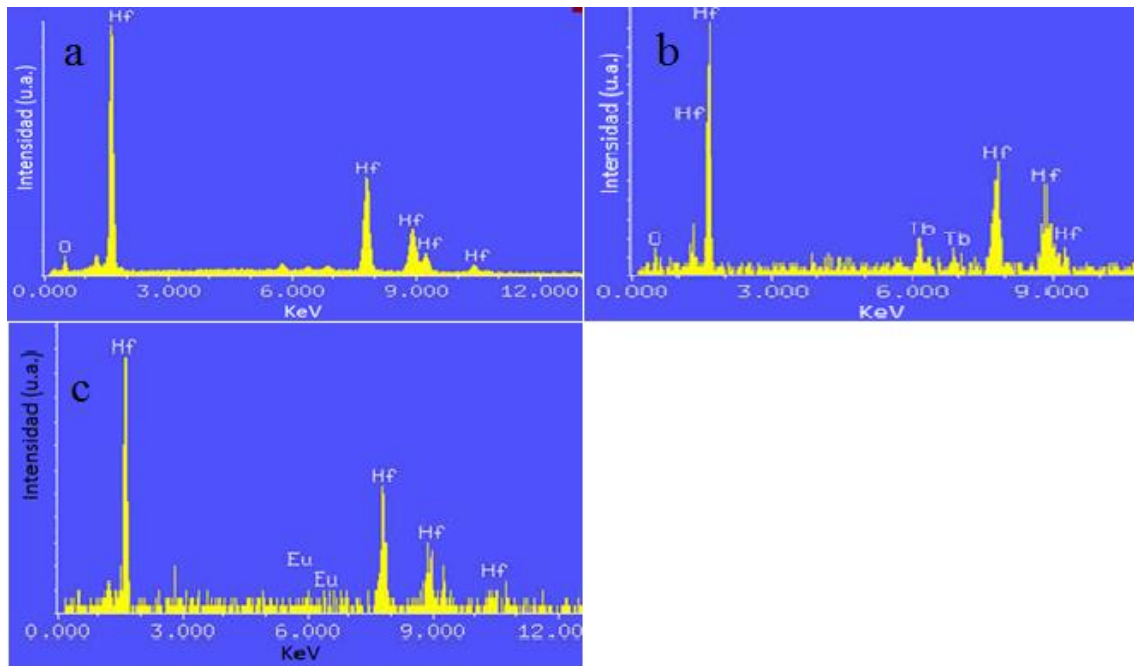


Fig. 3.1. Blanco de óxido de hafnio. Los picos de hafnio corresponden a poblaciones de electrones en la capa L del ion. Se encuentra también una señal de la capa K del oxígeno entre 0 y 1 keV.

La figura 3.1b es el espectro del blanco de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ . Las señales de terbio corresponden a rayos X de la capa L. La figura 3.1c corresponden al espectro del blanco de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ . Las señales de europio corresponden a rayos X de la capa L.



### 3.2 Parámetros de síntesis

Una vez que obtuvimos los blancos, se realizó la síntesis de las películas usando un láser de Nd:YAG con la línea de 1064 nm en modo pulsado. Los substratos de cuarzo donde se crecieron las películas fueron pre-calentados a una temperatura de 700 °C. La potencia del láser se fijó en 240 mJ y el tiempo de depósito fue de 30 minutos. La presión de vacío en promedio fue de  $1 \times 10^{-5}$  Torr.

La fig. 3.2a muestra la pastilla antes de ser irradiada. En las imágenes de la fig. 3.2b y c se puede observar el plasma generado desde la pastilla. En d y e se muestran las películas sobre los substratos.

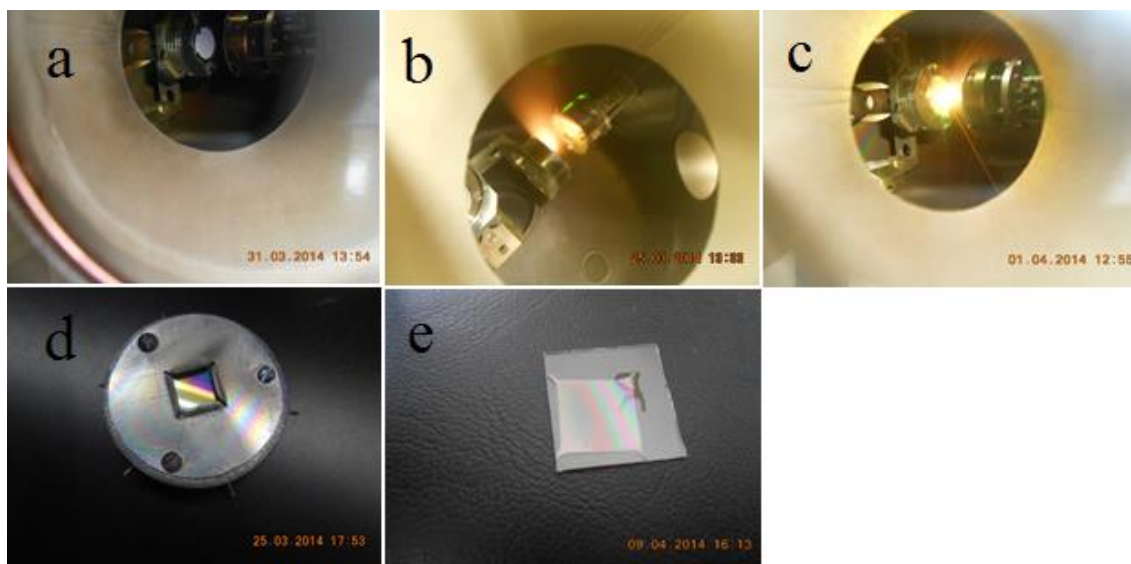


Fig. 3.2. a) Blanco. c) y d) vista del plasma generado por el blanco irradiado. D) y e) películas vistas con iluminación natural.

### 3.3 Morfología superficial (SEM)

En esta sección se presenta la morfología superficial de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$  sintetizadas a temperaturas promedio de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , sobre sustratos de cuarzo.

#### 3.3.1 Morfología de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$

En la figura 3.3 se muestran imágenes de la película de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  crecida sobre cuarzo, se observa un fondo homogéneo y sobre éste una alta densidad de partículas de  $100\text{ nm}$  de diámetro promedio. Estas gotas (splashes) son característicos de la técnica y hasta el momento, imposibles de evitar. Las partículas grandes pueden tener un tamaño de hasta  $100\text{ nm}$  y, en ocasiones, pueden superponerse unas a otras.

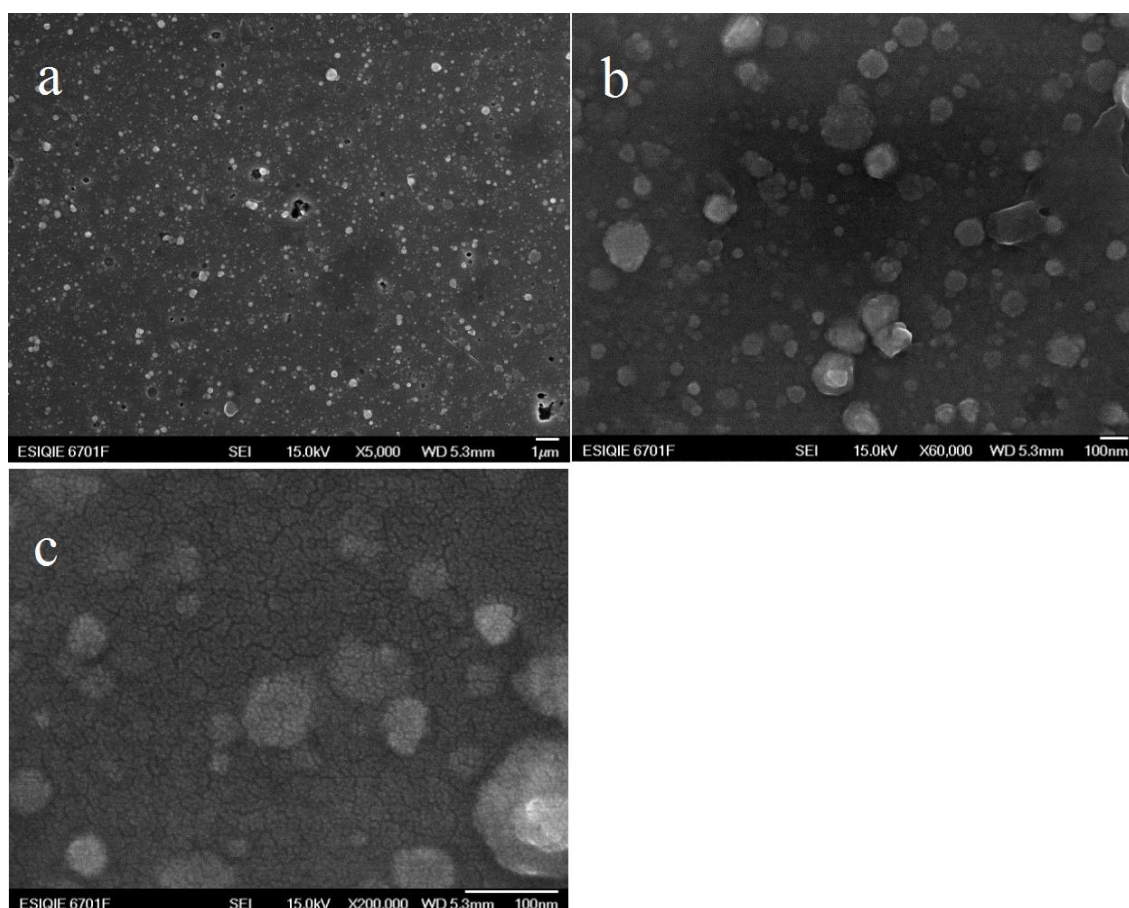


Fig. 3.3. Película de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  formada a  $790\text{ }^\circ\text{C}$ . De izquierda a derecha en sentido horario las ampliaciones son (a)  $\times 5,000$ , (b)  $\times 60,000$  y (c)  $\times 200,000$  aumentos tomadas de una misma región sobre la superficie.

Estas gotas son partículas desprendidas del blanco las cuales son evaporadas parcialmente y pueden considerarse como material no procesado. Es de notar la ausencia de poros y la presencia de grietas en la imagen 3.5(c).

Las películas que producimos se depositaron a distancias de 7 cm entre el blanco y el sustrato y se necesitaron de ~ 90 000 pulsos para crecer películas de ~ 370 nm. Se determinó que para densidades de energía del láser en el rango de 200 – 240 mJ, se encuentran las mejores condiciones de depósito. Para una energía del haz menor a los valores en el rango indicado, la tasa de crecimiento de la película es muy reducida.

### 3.3.2 Morfología de películas de $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$

En la figura 3.4 mostramos las imágenes de las películas con el terbio como impurificante. Como puede observarse no hay una diferencia clara entre las morfologías respecto a las películas con europio. Encontramos superficies similares lo que indica que la adición de impurificantes no afecta la morfología de las películas.

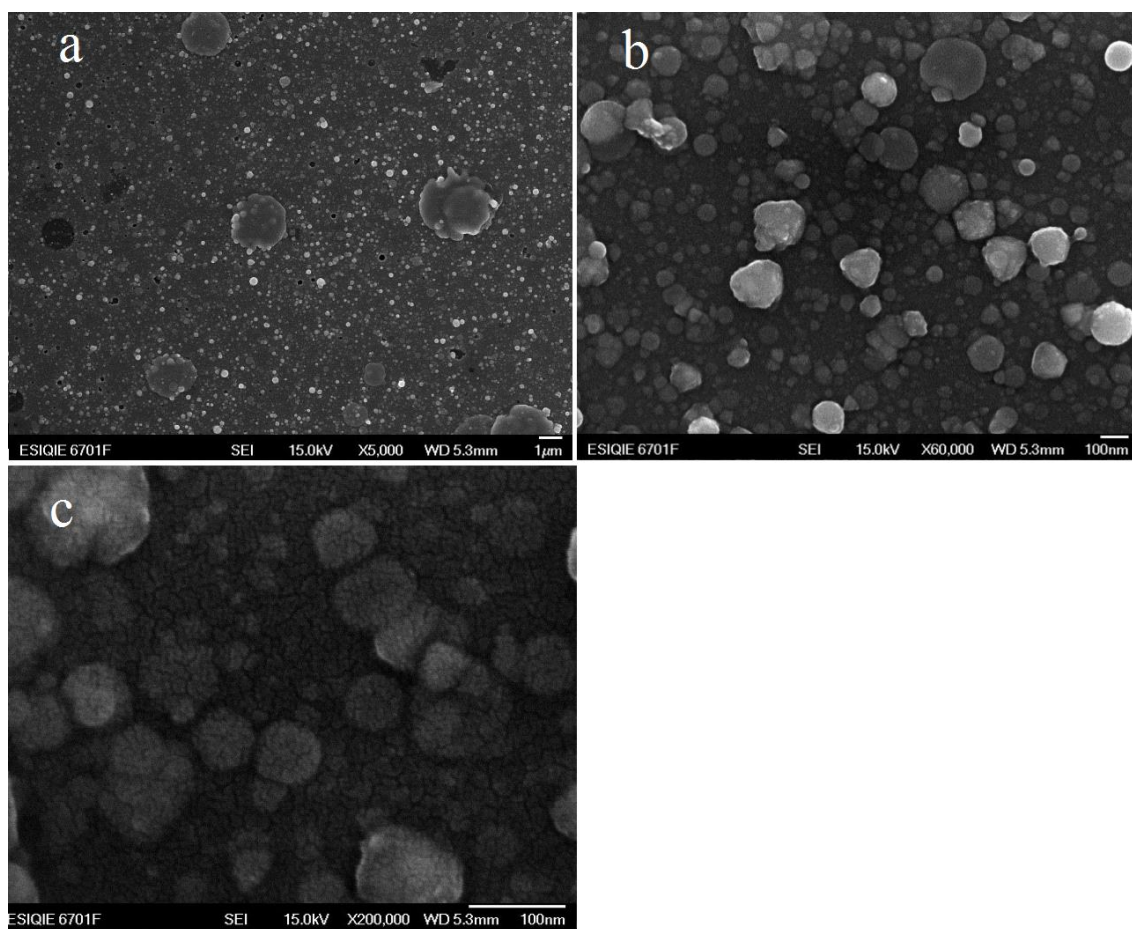


Fig. 3.4. Crecimiento sobre cuarzo a 630°C de una película de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ . (a) X5,000, (b) X60,000 y (c) X200,000 aumentos.

### 3.3.3 Morfología de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$

La morfología superficial de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$  se analizaron mediante SEM y AFM. La figura 3.5a muestra la imagen SEM en la que hay una alta densidad de gotas de, en promedio, 100 nm de diámetro, aunque hay unas pocas partículas grandes que pueden llegar a los 500 nm. La imagen 3.5b es una vista con AFM de una área de la misma película en donde se observa una superficie poco uniforme con ‘cráteres’ de 350 nm de diámetro y 50 nm de profundidad. En la figura 3.5c se observa una sección en 3D de la topografía de la película. Aquí se observan regiones ‘escarpadas’

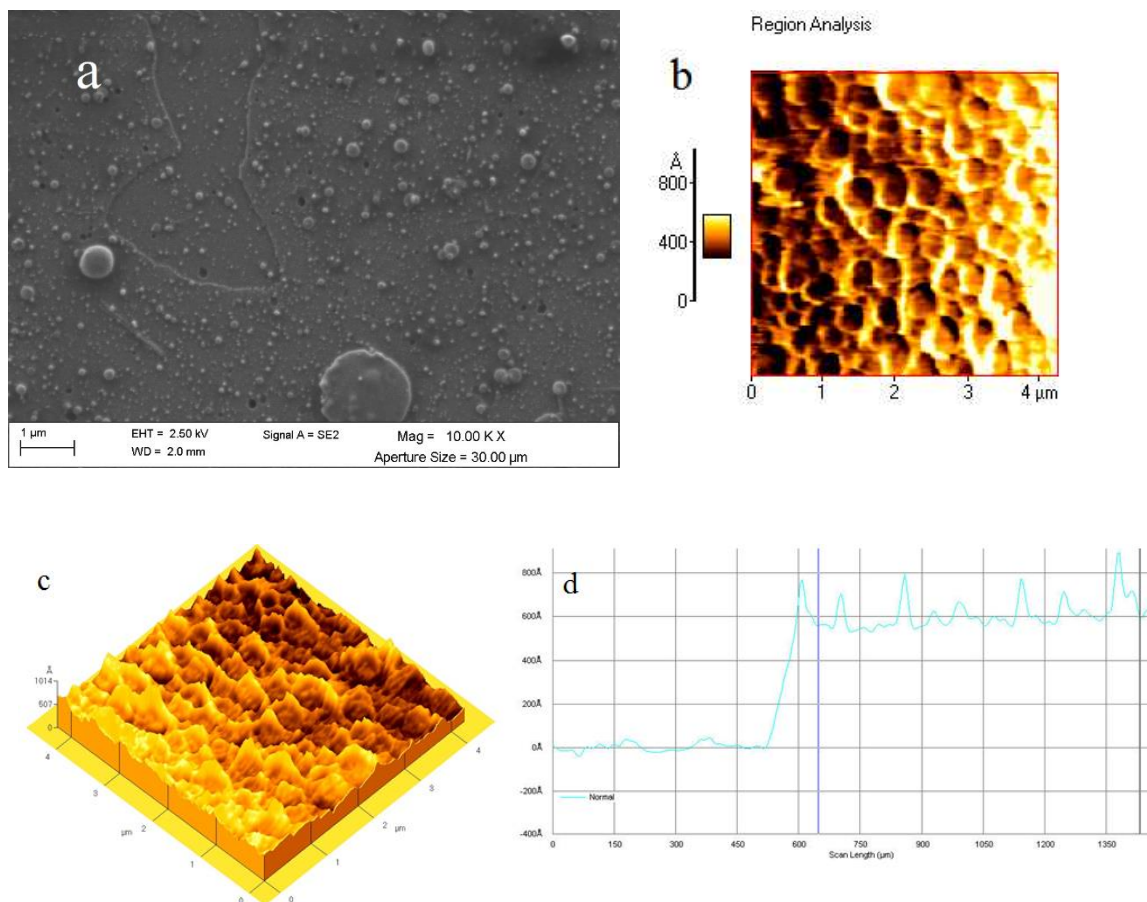


Fig. 3.5. (a) Imagen SEM de una película de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$ , podemos observar splashes de 100-nm de diámetro promedio. (b) The  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  scanned 2D area (c) Imagen de microscopía de fuerza atómica mostrando un espesor de la película de 60 nm. (d) Imagen de perfilometría donde se indica el espesor promedio de las películas.

Ambas películas, una con europio y otra con terbio presentan el efecto de goteo. Podemos concluir que la morfología de las películas depende de los parámetros de crecimiento y de las propiedades térmicas del material ablacionado como son su coeficiente de absorción térmica, el calor latente de evaporación, la difusión térmica y la reflectividad [22]. Por otro lado están las condiciones en la cámara de depósito como son el vacío y la temperatura del sustrato.

### 3.4 Caracterización estructural: Difracción de Rayos X (DRX)

El óxido de hafnio a presión normal cristaliza en tres estructuras: Cúbica a temperaturas mayores a 2870 K, tetragonal a temperaturas mayores a 2000 K y monoclinica a temperaturas entre 500 y 2000 °C.

En esta sección se presentan los resultados de la difracción de rayos X realizados en películas de  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ ; las primeras depositadas sobre vidrio coming y las segundas sobre cuarzo. Estas mediciones se realizaron en un difractómetro X Brucker D8 Focus usando una fuente de radiación de Cu-K a 40 kV a 30 mA con un monocromador de grafito. El difractograma de la figura 3.6 corresponde a dos películas de  $\text{HfO}_2$  crecidas a 150 y 230 °C sobre vidrio coming las cuales no presentan difracción cristalina lo que nos lleva a concluir que el material depositado se encuentra en estado amorfo.

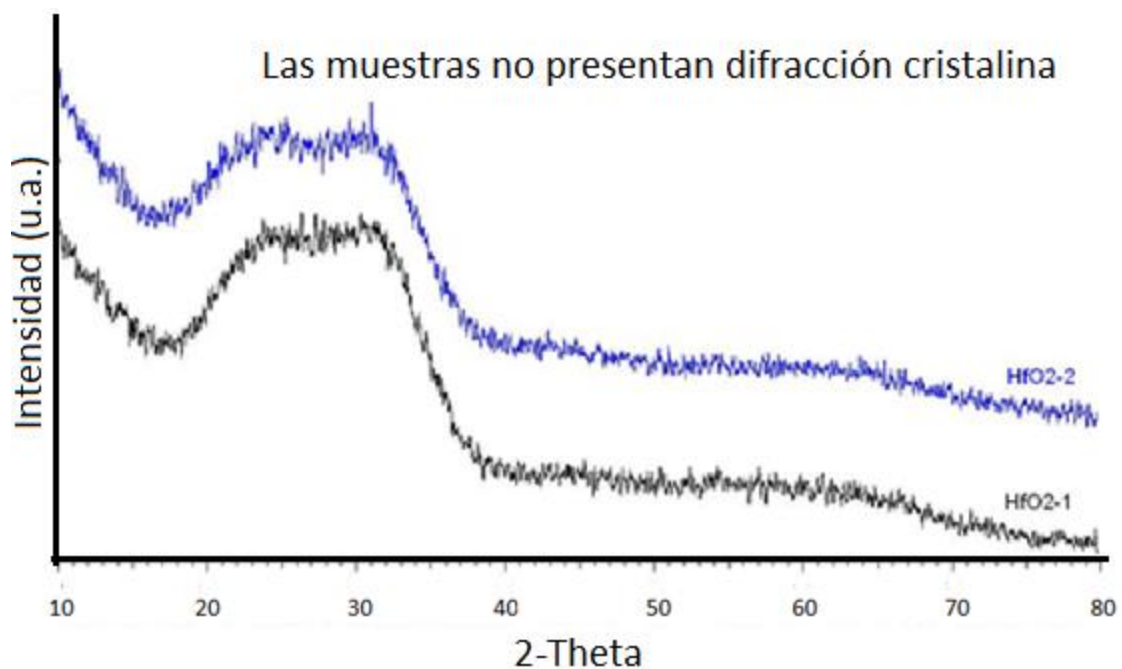


Fig. 3.6. Difractograma de las películas obtenidas en los crecimientos de óxido de hafnio sobre vidrio coming a 150 (HfO2-1) y 230 °C.

Estos resultados del material procesado a bajas temperaturas se explican como consecuencia de que la mezcla de átomos que llega a la superficie del sustrato no tiene



la suficiente energía para superar la repulsión electrostática que previene a los átomos de acercarse y formar algunas de las fases cristalinas posibles en el óxido de hafnio.

Los resultados anteriores nos llevan a buscar la cristalinidad de las películas a temperaturas mayores. Sabemos que los picos característicos de la fase monoclinica en el  $\text{HfO}_2$  están en las direcciones cristalográficas: (110), (-111), (111), (200), (021), (-211), (022) y (220) (tarjeta JCPDS 431017). Encontramos que a una temperatura mayor a  $550^\circ\text{C}$ , el óxido de hafnio depositado sobre cuarzo presenta las direcciones cristalográficas (-111) y la (200) las que corresponden a la fase monoclinica del  $\text{HfO}_2$ .

Podemos asegurar que no hay fases ortorrómbica o tetragonal pues su existencia se estaría indicada con picos entre  $32 - 36^\circ$ . La figura 3.7 es el difractograma de una película de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  depositada sobre cuarzo a una temperatura de  $700^\circ\text{C}$ .

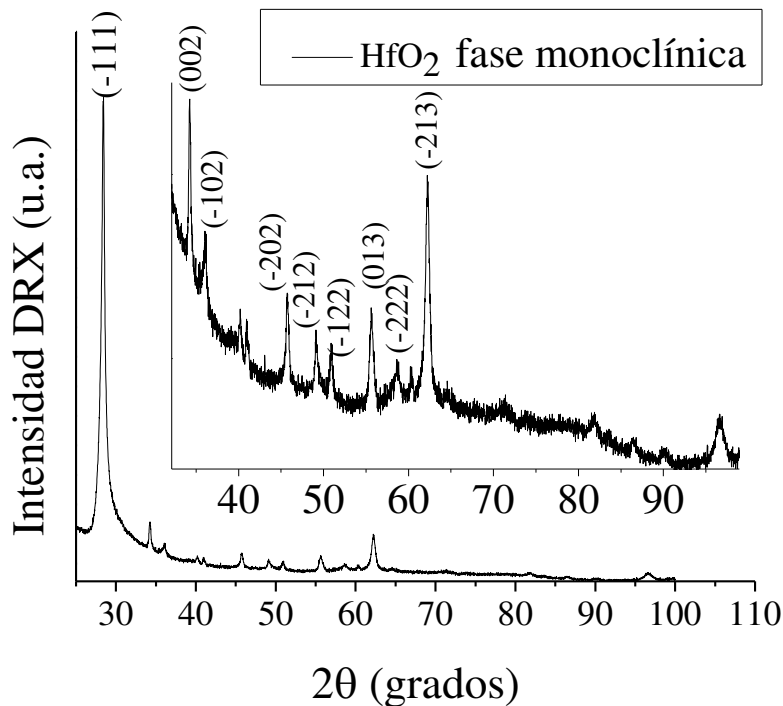


Fig. 3.7. Difractograma de las películas de  $\text{HfO}_2$ . La temperatura de síntesis fue de  $700^\circ\text{C}$ .

La razón de que no aparezcan las direcciones cristalográficas restantes (indicadas en la tarjeta) puede deberse al desorden introducido con la incorporación los iones dopantes.



Tabla 3.2. Planos cristalográficos en las películas de HfO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> y HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>.

Plano cristalográfico	2θ			
	HfO <sub>2</sub> (tarjeta JCPDS 431017)	HfO <sub>2</sub> (Hf-22)	HfO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> (HfEu-21)	HfO <sub>2</sub> :Tb <sup>3+</sup> (HfTb-20)
(-111)	28.3	28.4	28.5	30.2
(200)	35.5	34.3	-----	35.2
(111)	31.7	-----	30.1	-----
Tamaño promedio de los cristales	-----	17.3nm	22.5nm	11.4nm

El desplazamiento de los picos hacia valores mayores de 2θ, respecto a los valores de la tarjeta, significa una disminución en el parámetro de red y por lo tanto un volumen menor de la celda.

### 3.5 Espectroscopía Raman de las películas de HfO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> y HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>

El espectro Raman del HfO<sub>2</sub> en condiciones de temperatura y presión normales consiste de 18 bandas asignadas a sus modos normales los cuales fueron calculados por Li. En cada modo normal (activo en el sentido de Raman) los átomos de hafnio y oxígeno tienen diferente participación. El movimiento de vibración de los átomos de Hf dominan en la región de baja frecuencia mientras que los de oxígeno lo hacen en los de mayor energía. En la tabla 3.3 se indica en porcentaje la participación de cada uno de ellos.

En total, en las películas sintetizadas en este trabajo, pueden encontrarse diez modos normales bien definidos. Los valores difieren entre un 0.2% y un 4% con los calculados por otros trabajos. En todos los casos, hay un corrimiento positivo de estos valores.

El modo normal 1 corresponde al movimiento colectivo formado por los átomos de Hf – O, los modos 10, 11, 15 y 17, por los desplazamientos de los átomos de oxígeno. Los modos 2, 4 y 5 están dominados por los átomos de hafnio. El número de modos normales, las bandas a las que dan origen y sus intensidades relativas, indican que las películas tienen distintos grados de cristalización esto posiblemente debido a las diferentes cinéticas de crecimiento en cada caso.

En la figura 3.8a se muestran los espectros Raman para el sustrato, las películas de HfO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> y HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>. En todos los espectros se observa la contribución del sustrato (SiO<sub>2</sub>) cuyas principales bandas están centradas en 430 y 490 cm<sup>-1</sup>. Este consiste en un fondo curvo a lo largo del intervalo de frecuencias de 100 – 900 cm<sup>-1</sup>. Sobre este fondo sobresalen algunos de los picos Raman calculados en trabajos previos [23] (tabla 1). La fig. 3.8b es el espectro de la película de HfO<sub>2</sub>; se observan tres bandas indexadas como 1, 2 y 4 de acuerdo a la notación de Li. Para las películas de HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, en el espectro se observan (fig. 3.8c) los modos correspondientes a los índices 1, 2, 4, 5, 6, 7, 10, 11 y 15 todos ellos en la región de baja frecuencia. El espectro de la fig. 3.8d corresponde a la película de HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> en donde podemos observar nueve bandas ligadas a los modos normales 1, 2, 4, 5, 6, 7, 10, 11 y 15.

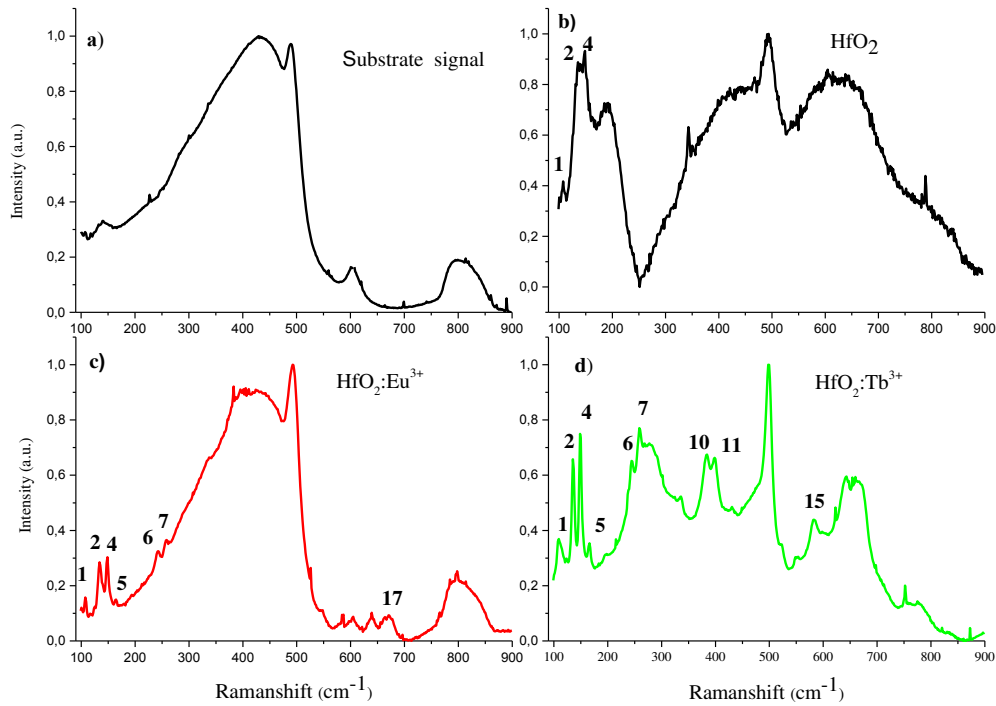


Fig. 3.8. Espectros Raman de las películas de (a) SiO<sub>2</sub> (cuarzo) (b) HfO<sub>2</sub>, (c) HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, (d) HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>

Tabla 3.3. Frecuencias Raman-activas en el HfO<sub>2</sub> monoclinico y las contribuciones atómicas de los átomos de hafnio y oxígeno para cada modo normal.

Modos normales	Frecuencias Raman (cm <sup>-1</sup> ) Li [19]	Hf (%)	O (%)	Resultados experimentales de este trabajo (cm <sup>-1</sup> )
1	106.8	30	70	107
2	129.1	95	5	135
3	129.1	74	26	-
4	142.9	99	1	149
5	159.6	99	1	166
6	236.8	5	95	244
7	251.3	3	97	258
8	301.5	97	3	-
9	329.9	81	19	-
10	375.0	10	90	383
11	391.1	13	87	398
12	489.3	0	1	-
13	513.3	1	99	-
14	541.3	2	98	-
15	570.3	1	99	582
16	631.1	0	1	-
17	662.5	2	98	665
18	769.8	1	99	-

### 3.6 Espectros de transmisión óptica de las películas de $\text{HfO}_2$ , $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ , $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ y $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$

Las mediciones de transmisión se hicieron con un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 35 de doble haz UV-VIS. La fuente de luz de este aparato es una lámpara de tungsteno.

El espectro de transmitancia de un material aislante o semiconductor muestra la región donde la luz, usualmente en el intervalo del infrarrojo al UV, puede atravesar un material sin ser absorbida lo que permite también realizar una medición indirecta de la banda prohibida. Esto último se hace a través del coeficiente de absorción del material y la energía de los fotones de luz incidentes. La relación entre estas dos variables la podemos escribir como  $\alpha h\nu \sim (h\nu - E_0)^{1/2}$  donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción del material,  $\nu$  es la frecuencia de la luz y  $E_0$  es el valor de la banda prohibida del material. La gráfica resultante se linealiza siendo el punto de cruce con el eje  $h\nu$  el valor de la banda prohibida  $E_0$ .

En estos espectros de transmisión podemos distinguir zonas de alta y baja absorción así como una zona donde la transmisión oscila.

Observamos en la figura 3.9 que la región de alta absorción para el caso intrínseco y cuando se introduce el europio a la matriz no hay un cambio en el valor de la banda prohibida. Este comportamiento no ocurre en la película con terbio. Una posible razón en esta diferencia es la cantidad incorporada y la concentración inicial de las impurezas.

### 3.6.1 Cálculo de la banda prohibida de las películas a partir de mediciones de transmisión óptica

El óxido de hafnio monoclinico  $\text{HfO}_2$  tiene una banda prohibida indirecta en la que pueden tener lugar transiciones del punto  $\Gamma$  de la banda de valencia 2p del oxígeno y el punto B de la banda de conducción 5d del hafnio [24]. Si suponemos que las bandas de valencia y conducción son parabólicas, podemos calcular el ancho de banda indirecto al extrapolar la parte lineal de la curva  $[\alpha h\nu]^{1/2}$  vs.  $h\nu$ . Donde  $\alpha$  y  $h\nu$  son respectivamente el coeficiente de absorción y la energía de la luz incidente sobre las películas de  $\text{HfO}_2$ .

Para calcular el ancho de banda prohibida, tomamos el espectro de transmisión que corresponde a la película y aplicar el procedimiento descrito en Swanepoel [25].

Calculamos la parte real del índice de refracción de las películas en la region del espectro de transmisión donde hay interferencia. La ecuación que empleamos es:

$$n = [M + (M^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{ec. 1})$$

Donde  $n$  es el índice de refracción de la película y  $M$ :

$$M = \frac{2s}{T_m} - \frac{s^2 + 1}{2} \quad (\text{ec. 2})$$

$T_m$  es un mínimo local de transmitancia para un  $\lambda$  particular

$s$  es el índice de refracción del substrato que en el caso 1.6 aproximadamente constante en la region que estudiamos.

Con estos valores hallamos una tabla de índices de refracción en función de  $\lambda$ . Ajustando ahora de acuerdo con

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (\text{ec. 3})$$

Encontramos un conjunto de valores de  $n$  para la region de alta absorción.

Finalmente, el valor del coeficiente de absorción se calcula a partir de

$$\alpha = -\frac{1}{d} \left\{ \ln \left[ \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3(n - s^2)} \right] \right\} \quad (\text{ec. 4})$$

donde:

$$d \text{ es el espesor de la película y } E_M = \frac{8n^2s}{T_m} - (n^2 - 1)(n^2 - s^2)$$

En la fig. 3.9 se presentan los espectros de transmisión de las películas de  $\text{HfO}_2$  (curva a),  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$  (curva b),  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  (curva c) y  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$  (curva d).

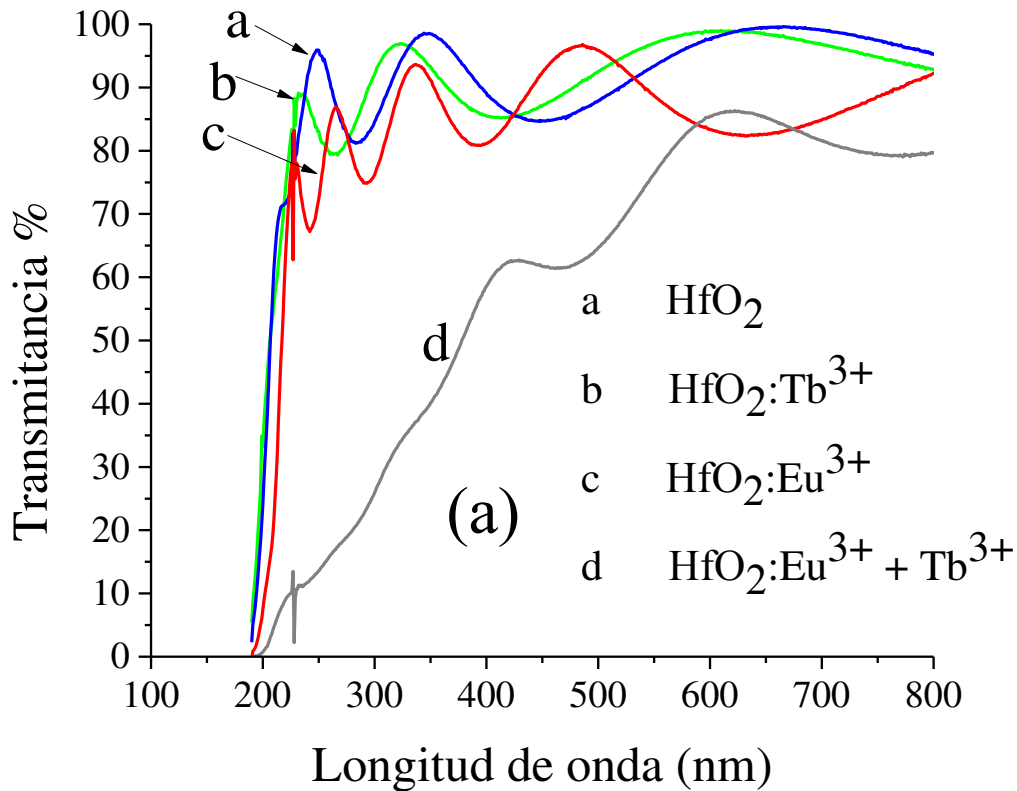


Fig. 3.9. Espectro de transmisión de las películas de  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ . La transmitancia promedio para las películas a, b y c es del 95 % en el intervalo visible.

La luz reflejada en ambas superficies de la película crean un efecto de interferencia que se observa en el espectro como variaciones periódicas de la transmisión. El valor promedio para las curvas a, b y c es aproximadamente del 95 %. Para la curva d es aproximadamente del 75 %. La región de alta absorción empieza precisamente a la longitud de onda que corresponde a la energía de la banda prohibida  $\sim 5.8 \text{ eV}$  (210 nm) para el óxido de hafnio monoclinico. Las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$  tienen una transmisión menor debido a la absorción de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ .

La transmisión se ve reducida también debido a la presencia de gotas (o splashes) que cubren con una densidad muy alta la superficie de la película. Estas gotas actúan como centros de dispersión reduciendo así la transmitancia de las películas.

Las bandas prohibidas de cada una de las películas se calcularon utilizando los espectros de transmisión y la ecuación:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

donde  $h\nu$  es la energía de la luz incidente,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $A$  es un parámetro de absorción y  $E_g$  es el ancho de energía de la banda prohibida. El exponente  $n$  puede tener un valor de  $\frac{1}{2}$  o  $2$  si se trata de una banda directa o indirecta, respectivamente, lo cual está determinado por el tipo de transición electrónica entre las bandas  $2p$  del oxígeno y la  $5d$  del hafnio. En este trabajo, la banda prohibida  $E_g$  de las películas se calculó considerando una transición directa. Extrapolando la región lineal de la gráfica  $(\alpha h\nu)^2$  vs energía  $h\nu$  (fig. 3.10), para  $\alpha = 0$ , se determinó que los valores de los anchos de las bandas prohibidas de las películas se encuentran en el rango  $5.57 - 5.86$  eV. Los valores de  $E_g$  son menores para las películas no dopadas y dopadas individualmente con iones de  $\text{Eu}^{3+}$  o  $\text{Tb}^{3+}$ , pero mayor en el codopaje con los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ .

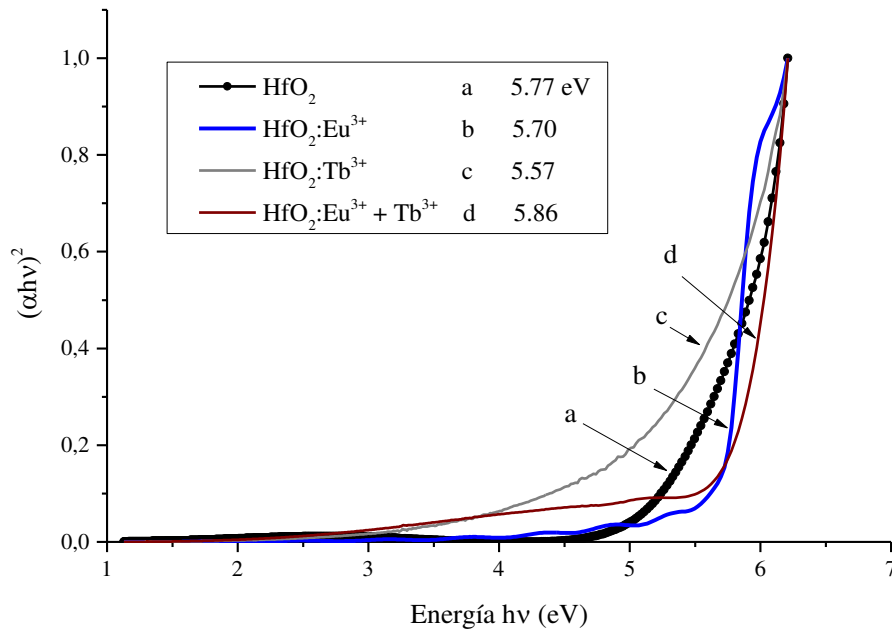


Fig. 3.10. Gráfica  $(\alpha h\nu)^2$  vs energía para las películas. La banda prohibida promedio es de 5.75 eV.



### 3.7 Espectros fotoluminiscentes

Los espectros que a continuación presentamos fueron medidos en un espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS50B a temperatura ambiente.

#### 3.7.1 Blanco de HfO<sub>2</sub>

En la figura 3.11 se muestra el espectro fotoluminiscente del blanco de HfO<sub>2</sub> obtenido bajo una excitación UV de 250 nm. La banda de emisión está centrada en 408 nm. El ancho medio (a una intensidad de 9.8 u.a.) es de 507.2 - 348.4 = 158.8 nm lo que puede ser una indicación de la gran cantidad de defectos que hay en general en una estructura de óxido de hafnio y que dan lugar a una banda ancha con gran número de transiciones con mayor intensidad en la región azul del visible. Esto último se puede ver en el diagrama de coordenadas cromáticas calculado a partir del espectro fig. (3.12).

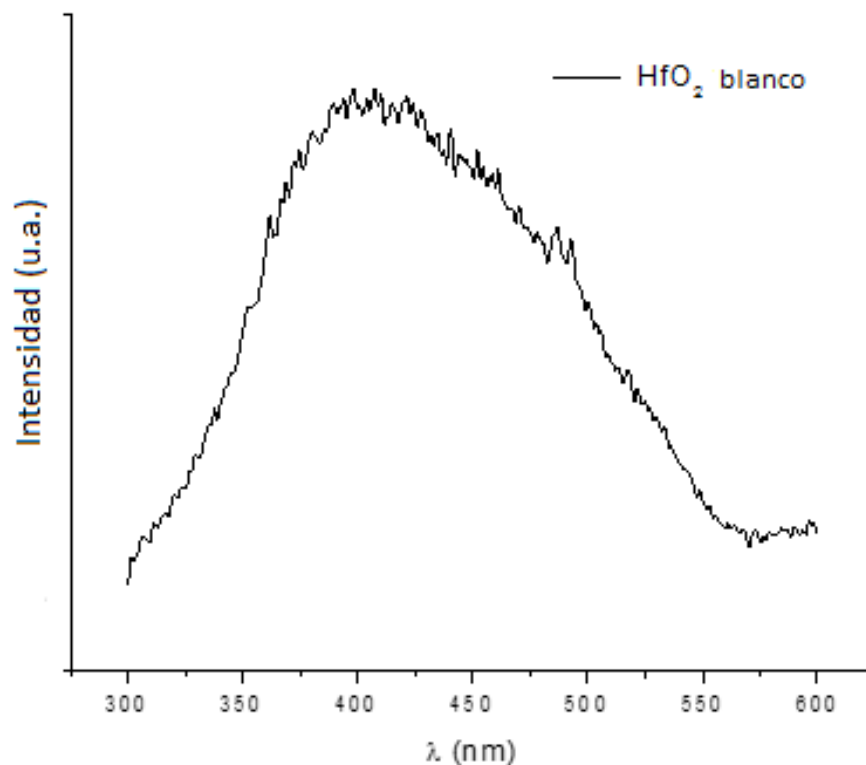


Fig. 3.11. Espectro fotoluminiscente del blanco de HfO<sub>2</sub>.

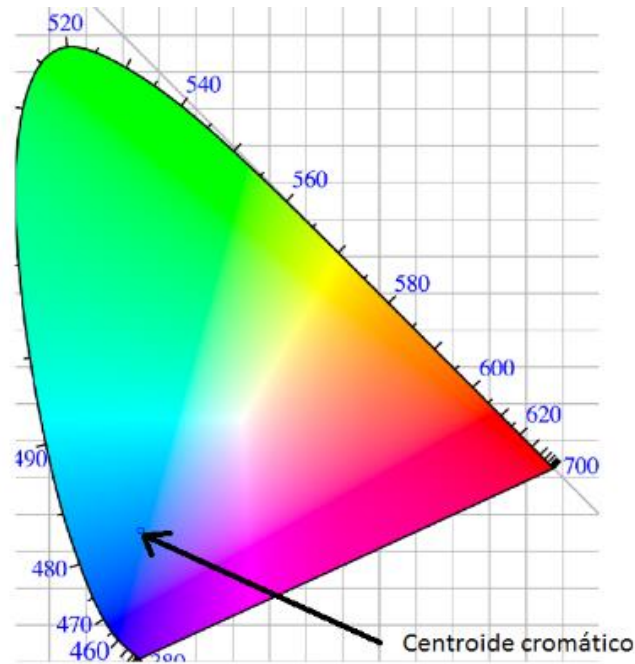


Fig. 3.12. Diagrama cromático de la pastilla de HfO<sub>2</sub> excitada a 250 nm

Como se mostrará más adelante, la intensidad de esta banda se anula ante la presencia de las emisiones de los iones de europio y terbio.

### 3.7.2 Blanco de HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>

La figura 3.13 muestra el espectro luminiscente tomado a temperatura ambiente de la pastilla de HfO<sub>2</sub> dopada con el ion europio. Para obtener el espectro de emisión, la pastilla fue irradiada con luz UV de longitud de onda 275 nm. Este valor se tomó sabiendo que el óxido de hafnio tiene una banda de absorción, centrada en ese valor, llamada banda de transferencia de carga. Esta energía es transferida al europio a través de vibraciones de la red. En el espectro se observan bandas centradas en 591, 596, 613, 626, 630, 655, 695, 700, 705, 710 y 713 nm.

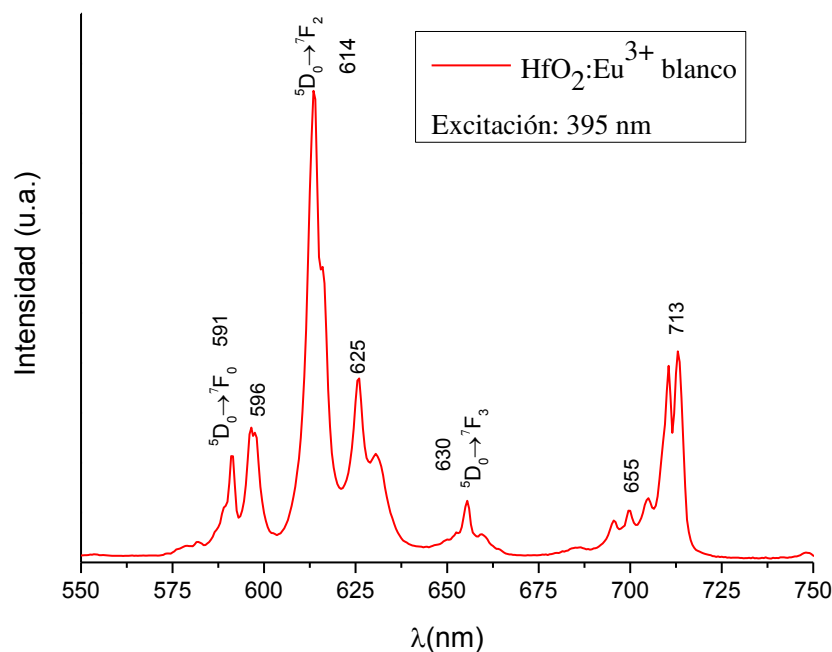


Fig. 3.13. Espectro de emisión del blanco de óxido de hafnio impurificado con europio.

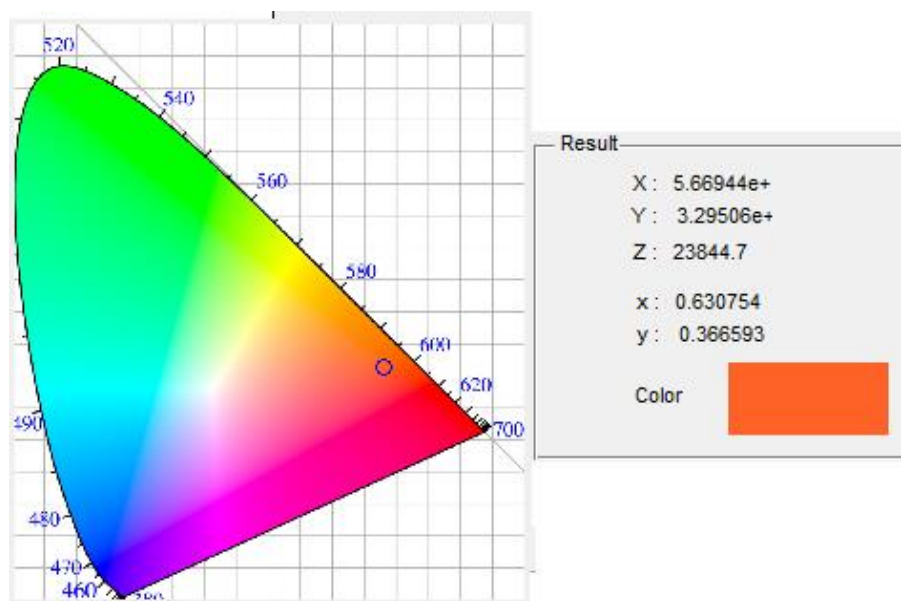


Fig. 3.14. Diagrama cromático de la emisión del blanco de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ .

Estas bandas son transiciones electrónicas en los orbitales 4f en el  $\text{Eu}^{3+}$ . En notación espectroscópica las transiciones se escriben:  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ). La emisión más intensa corresponde a la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Emisión que se encuentra en la parte roja (613 nm) del visible. Esta es una transición dipolar eléctrica la cual es permitida si el ion se encuentra en un centro de inversión antisimétrico [26].

La banda centrada en 591 nm es una transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  la cual es una transición dipolar magnética. Si ocurre que el ion de  $\text{Eu}^{3+}$  se sitúa en un centro de simetría dentro de la matriz de  $\text{HfO}_2$  entonces las transiciones dipolares eléctricas entre los niveles  $4f^6$  estarán estrictamente prohibidas por las reglas de selección de Laporte y son las transiciones dipolares magnéticas las que son permitidas. Es así como la razón de intensidades entre las transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  y las transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  conocida como razón de simetría nos proporcionan información sobre la calidad estructural del material emisor.

Las coordenadas cromáticas que corresponden al espectro 3.17 son  $x = 0.63$ ,  $y = 0.37$  que ubican la emisión cerca del valor unitario de saturación el cual indica la pureza del color. Los valores de estas coordenadas pueden variarse al cambiar la concentración del ion impurificante.

La figura 3.15 muestra los espectros de emisión del pellet de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  excitando en 275 nm (en el recuadro) y 395 nm.

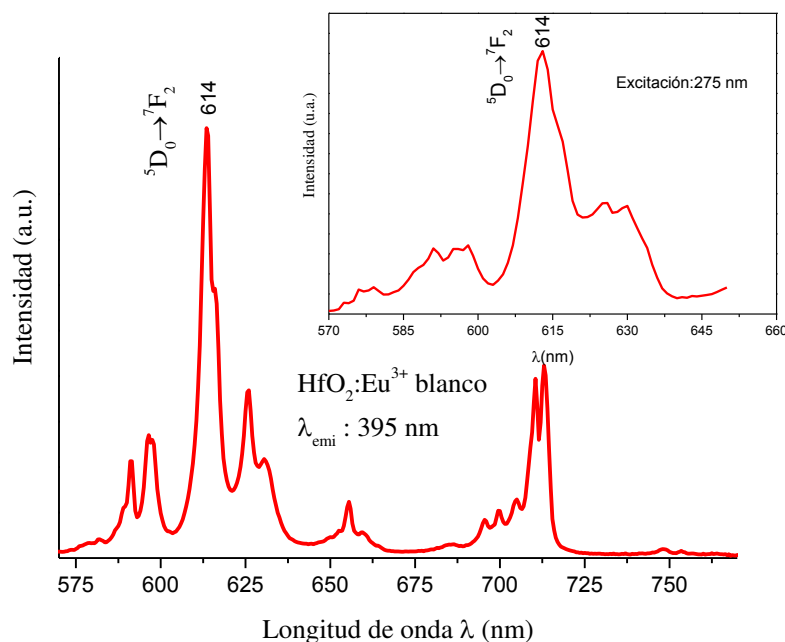


Fig. 3.15. Espectros de emisión del pellet bajo dos excitaciones distintas.

Al excitar con 275 nm se está estimulando la absorción de la matriz la cual a su vez transfiere parte de la energía a la red y otra al europio provocando su emisión. Al

cambiar la excitación a 395 nm inducimos la absorción directa del ion mejorando por un factor de diez la emisión luminiscente.

Si comparamos las coordenadas cromáticas de la emisión del blanco con la de la película, podemos concluir que la emisión más saturada es la del blanco y por lo tanto su pureza. Las intensidades de emisión no son comparables aunque al someter la película a un tratamiento térmico se logra disminuir significativamente esta diferencia.

### 3.8 Espectros de fotoluminiscencia y catodoluminiscencia

En esta sección presentamos los espectros FL y CL de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$  sintetizadas sobre cuarzo así como los espectros de excitación y los diagramas cromáticos correspondientes.

#### 3.8.1 Espectro FL de películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$

En la fig. 3.16 se encuentra el espectro de emisión de una película de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  sintetizada a una temperatura de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  sobre un sustrato de cuarzo. Consiste de seis bandas centradas en 365, 598, 614, 631, 657 y 712 nm. La banda en 365 nm es probablemente debida a recombinaciones radiativas de impurezas y defectos relacionados a vacancias de oxígeno en la red de  $\text{HfO}_2$ . Las bandas de emisión restantes corresponden a las transiciones electrónicas  $4f \rightarrow 4f$  en los iones de europio y se asignan de acuerdo con la notación  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_n$ . La banda más intensa está centrada en 614 nm y corresponde a la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ .

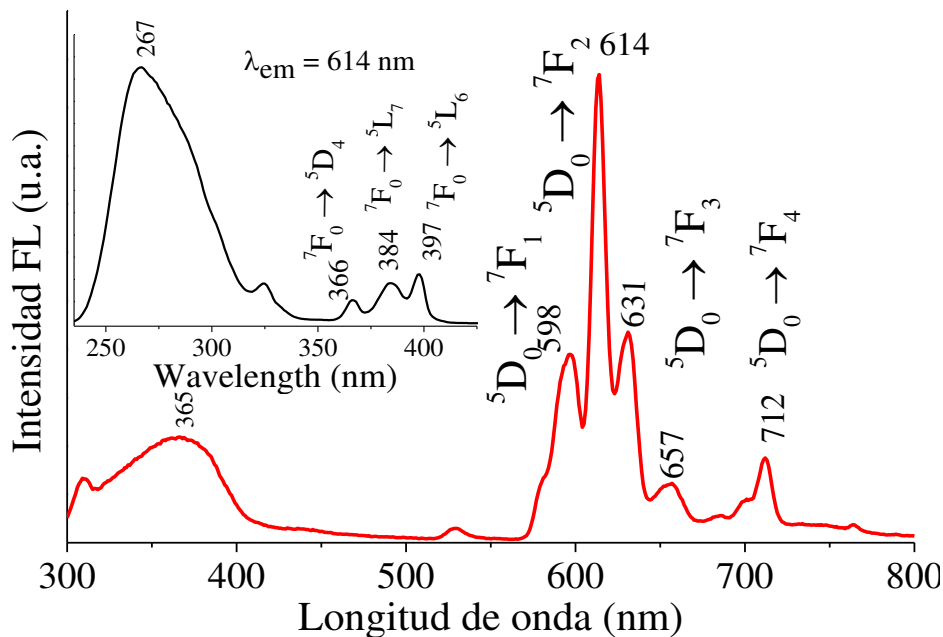


Fig. 3.16. Espectro de emisión FL para las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ . En el recuadro está el espectro de excitación para una emisión en 614 nm.

Es sabido que ésta transición es muy sensible al ambiente que rodea al ión de  $\text{Eu}^{3+}$  en la matriz. Se ha definido como medida de distorsión al cociente de las intensidades de las emisiones  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  respecto a la  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . En el caso de este

espectro, el cociente es de 2.5 el cual es un valor característico de que una estructura monoclinica rodea a la impureza [27].

En el recuadro se encuentra el espectro de excitación para una emisión fija en 614 nm. Consiste en una banda ancha centrada en 267 nm que se conoce como banda de transferencia de carga y que se debe a transiciones entre los iones de  $O^{2-}$  y los iones  $Eu^{3+}$ . Las bandas centradas en 366, 384 y 397 nm corresponden respectivamente a las transiciones electrónicas  ${}^5F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ,  ${}^5F_0 \rightarrow {}^5L_7$  y  ${}^5F_0 \rightarrow {}^5L_6$ . Estas transiciones son absorciones características de los iones de europio.

### 3.8.2 Espectro CL de películas de $HfO_2:Eu^{3+}$

En la fig. 3.17 se muestra el espectro CL de una película de  $HfO_2:Eu^{3+}$ . La emisión fue activada con electrones acelerados a 7 keV. Se encuentran las emisiones de las transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (598 nm),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (615 y 628 nm),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  (656 nm),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  (712 nm).

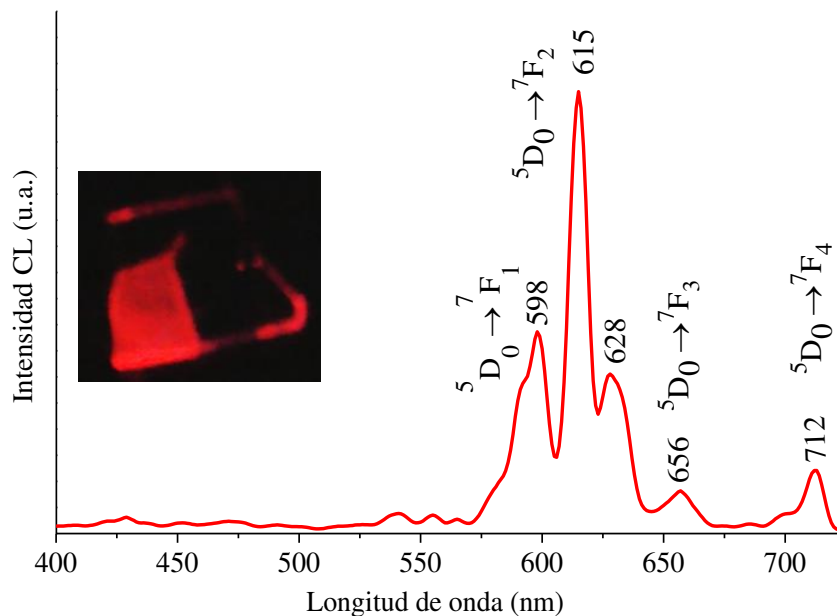


Fig. 3.17. Espectro de emisión CL para la película de  $HfO_2:Eu^{3+}$ . La imagen en la gráfica es la emisión de la película vista cuando es excitada por el haz de electrones.

En el recuadro se observa una foto de la emisión bajo esta excitación con electrones. A diferencia del espectro FL, en el CL no está presente la banda de 365 nm. Puede haber varias razones para este hecho, como que la naturaleza de las excitaciones es muy distinta.

Una de las diferencias esenciales entre la fotoluminiscencia y la catodoluminiscencia es que mientras que un fotón genera un par electrón-hueco, un electrón acelerado puede generar miles de pares electrón-hueco dependiendo de su energía. A diferencia de la fotoluminiscencia, la catodoluminiscencia siempre presenta luminiscencia desde los iones activadores excitados directa e indirectamente. La excitación indirecta puede deberse a electrones secundarios, fotones de rayos X los cuales también excitan a los iones activadores para generar emisiones CL. Estos efectos secundarios pueden afectar la forma de los espectros de emisión [28, 29].



### 3.8.3 Espectros FL y CL de películas de HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>

En la fig. 3.18 se presenta el espectro de emisión de las películas de óxido de hafnio impurificadas con el ion terbio en estado trivalente HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>. La película fue sintetizada a 700 °C con una concentración relativa de terbio del 10 at%. Cuando la longitud de onda de la excitación es de 278 nm, encontramos bandas centradas en 491, 543, 586 y 523 nm las cuales corresponden, respectivamente, a las transiciones electrónicas  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ . Estas bandas son debidas a transiciones electrónicas  $4f \rightarrow 4f$ . La banda centrada en 543 nm surge de la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  en la cual hay un desdoblamiento en 550 nm. Este efecto es debido a que los iones de terbio se encuentran en un sitio de la red donde existe un campo eléctrico asimétrico [30] atribuido a impurezas y defectos del cristal. Existen otras emisiones cuya aparición e intensidad están determinadas por la longitud de onda de excitación y la simetría del sitio donde se ubique el centro luminiscente dentro de la matriz.

La fig. 3.18 también muestra el espectro de excitación cuando la emisión se fija en 543 nm.

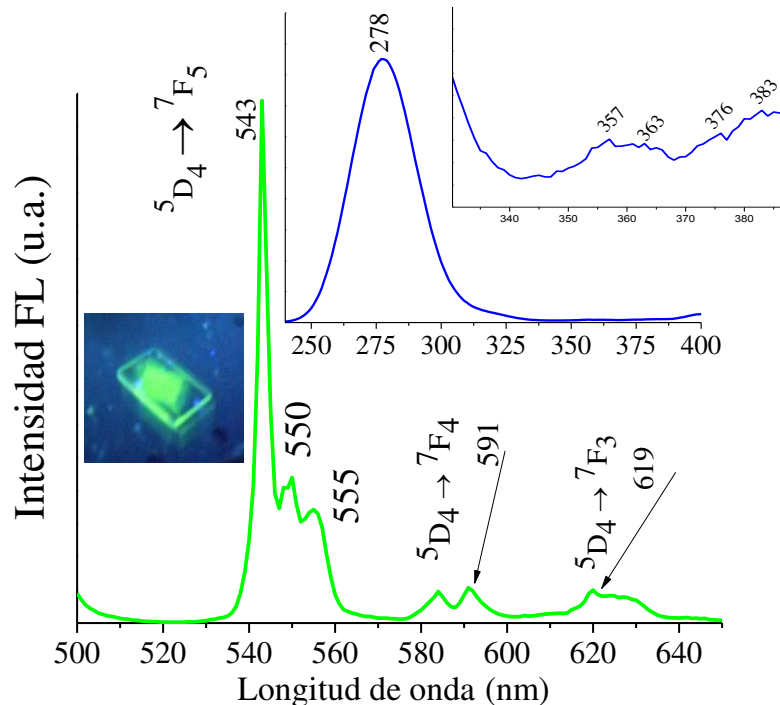


Fig. 3.18. Espectros de emisión y excitación de películas de HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>. Los recuadros son una fotografía de la emisión vista con una lámpara UV de 256 nm y el espectro de excitación para una emisión fija en 543 nm.

Este espectro indica que la longitud de onda que mejor produciría la emisión de 543 nm es 278 nm. Esta energía es absorbida por la matriz y transferida hacia los centros luminiscentes y después liberada al exterior en forma de luz.

Aparecen también emisiones de 550 y 555 nm. Las intensidades de estas emisiones son menores comparadas con 544 nm. Esto hace que el color de la muestra esté muy cerca del valor unitario de saturación como se mostrará en el diagrama cromático en la última sección de este trabajo.

La fig. 3.19 muestra el espectro CL para las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ . Comparamos en este gráfico las emisiones FL y CL.

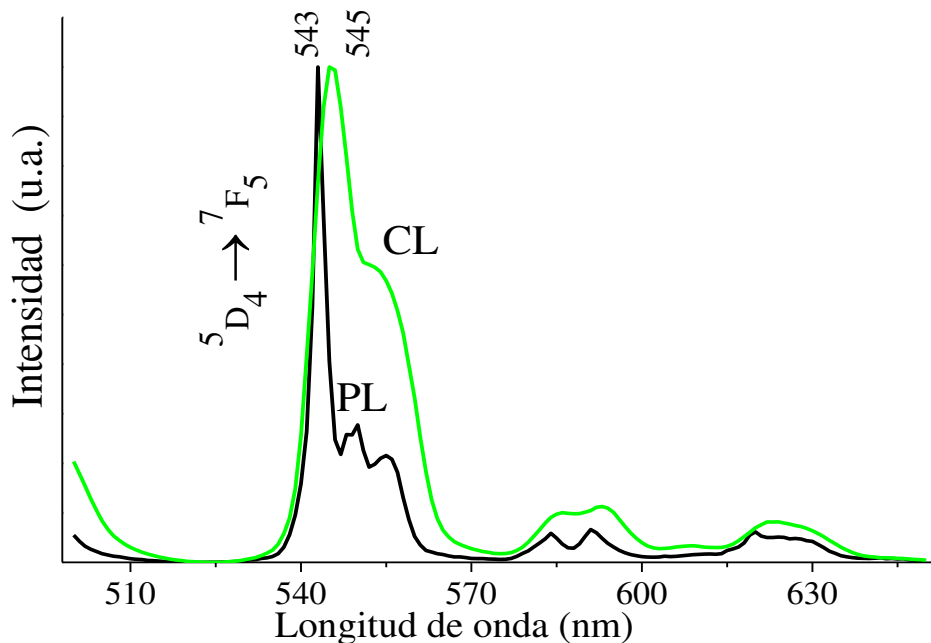


Fig. 3.19. Emisiones CL y FL de películas de  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ , las excitaciones fueron electrones acelerados a 7 kV y luz UV de 278 nm, respectivamente.

Es evidente que las curvas tienen diferentes ensanchamientos y que hay un ligero desplazamiento en la banda de la transición  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ . Como se ha mencionado anteriormente, la emisión CL es una forma de luminiscencia que es resultado de irradiar con electrones a un material creando pares electron-hueco en los centros activadores. La banda  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  es en general fuertemente afectada por el entorno. En este caso la distorsión es probablemente debida a la interacción de un volumen mayor del material luminiscente con el haz de electrones. Otra característica es el traslape de los

desdoblamiento de la transición  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$  lo cual ocurre en la excitación CL pero no en la PL.

Las formas de excitación FL y CL son muy distintas. Una de las diferencias esenciales entre la emisión FL y CL es que, mientras que un fotón genera solamente un par electrón-hueco, un electrón acelerado puede generar miles de pares dependiendo de su energía. En contraste con la FL, la CL incluye la luminiscencia de los iones activados directa e indirectamente excitados por el haz de electrones. Los iones activados indirectamente pueden deberse a electrones secundarios, fotones de rayos X, etc, los cuales también son fuentes de excitación que generan emisión CL. Estos efectos secundarios podrían ser los que explican las diferencias entre las curvas (a) y (b).

### 3.8.4 Espectros FL y CL de películas de HfO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> + Tb<sup>3+</sup>

En la fig. 3.20a se muestra el espectro de emisión fotoluminiscente de películas de HfO<sub>2</sub> co-dopadas con Eu<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup> excitadas con luz UV de 320 nm. Se puede observar una banda ancha de emisión centrada en 385 nm la cual proviene de la matriz HfO<sub>2</sub> [20]. Asimismo, se encuentran bandas centradas en 492 y 546 nm que corresponden a las transiciones electrónicas entre los niveles  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  y  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  del ión Tb<sup>3+</sup>. Las bandas centradas en 593 y 608 nm corresponden a las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  del ión Eu<sup>3+</sup>. La presencia de las bandas características de ambos iones demuestra que no hay transferencia de energía entre ellos cuando están presentes en películas de HfO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> + Tb<sup>3+</sup>. La emisión azul de la banda ancha en 385 nm y las emisiones verde-amarilla de las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{5,6}$  del terbio y las  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$  del europio mezcladas producen un color blanco bajo una excitación de luz UV de 320 nm. Los espectros de excitación de las películas codopadas the HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup> se muestran en la fig. 3.20b. Estos se tomaron bajo la condición de obtener emisiones azules, verdes y rojas centradas en 385, 543 y 608 nm respectivamente. Para determinar el valor de la excitación que favorecía mayormente una emisión blanca, se examinaron valores en el intervalo 315 – 330 nm con el resultado de que la intersección de las tres curvas de excitación era ese valor: 320 nm. Con una longitud de onda de 320 nm se excita eficientemente la mezcla de colores en las películas de manera que el balance cromático produce una emisión blanca. La fig. 3.20c es el espectro CL de las películas de HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup> irradiada con electrones acelerados en un potencial de 7 kV. Este espectro consiste en las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{5,6}$  (546 y 490 nm, respectivamente) de los iones Tb<sup>3+</sup> y las  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$  (608 y 592 nm respectivamente) de los iones Eu<sup>3+</sup>. También aparece un banda de emisión ancha entre 390 y 470 nm asociada a los defectos en la matriz.

El recuadro de la fig. 3.20c es una fotografía de la emisión blanquísima de la película cuando se excita con electrones de 7 keV de energía.

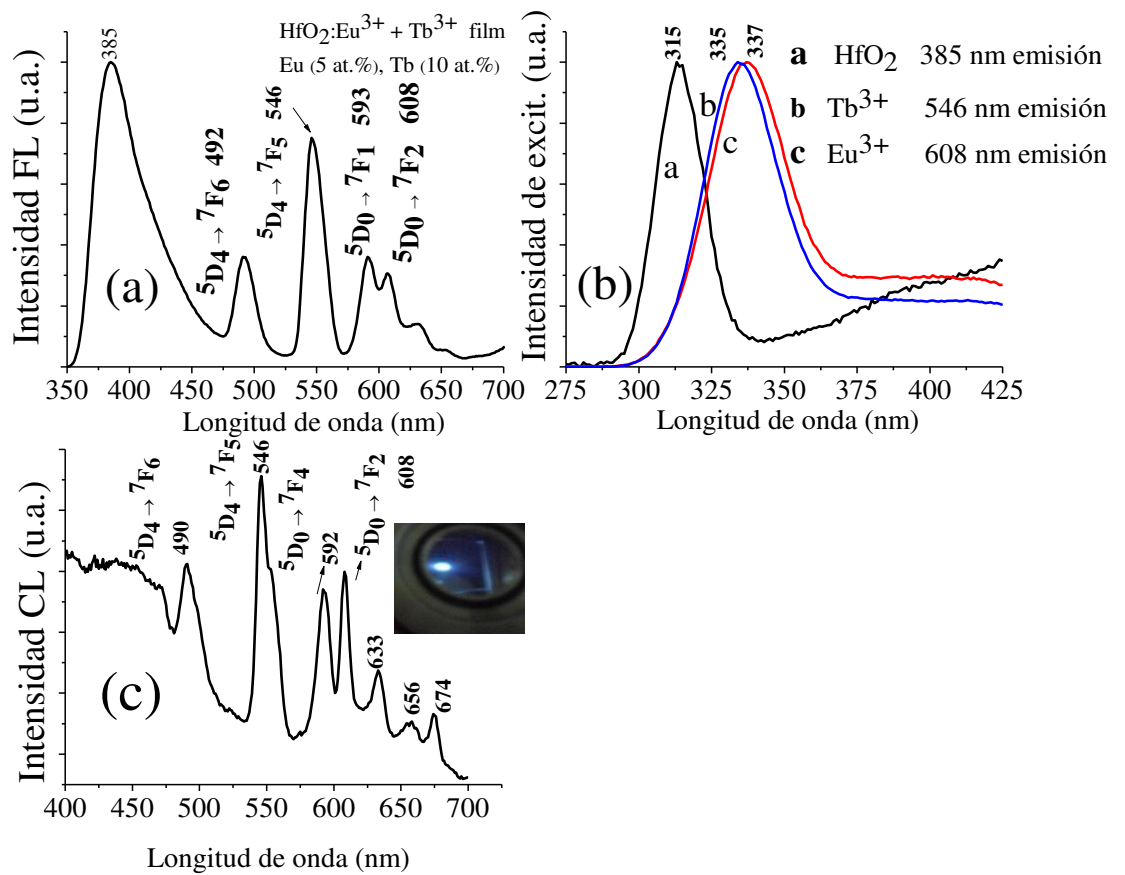


Fig. 3.20. (a) Emisión FL de películas de HfO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> + Tb<sup>3+</sup> bajo excitación de luz UV de 320 nm. La concentración de los iones de europio fue del 5 at.% y la del terbio del 10 at.%. En el recuadro se muestra la emisión de la película al iluminarse con una lámpara UV de 302 nm de longitud de onda. (b) espectro de excitación de películas de HfO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> + Tb<sup>3+</sup>, las emisiones se fijaron en 385, 546 y 608 nm. (c) espectro de emisión CL HfO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> + Tb<sup>3+</sup> excitado con electrones acelerados a 7 kV. El recuadro es una fotografía de la emisión.

En la fig. 3.21 se muestran las emisiones de una película codopada con iones de europio y terbio  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$  en donde se observan los distintos colores que pueden obtenerse al variar la longitud de onda de excitación. En a) tenemos la contribución de ambos iones sin la emisión de la matriz con lo que la emisión es de color amarillo. En b) y c) se logra excitar la emisión de la matriz y el color va acercándose a una emisión blanca que finalmente se observa en d).

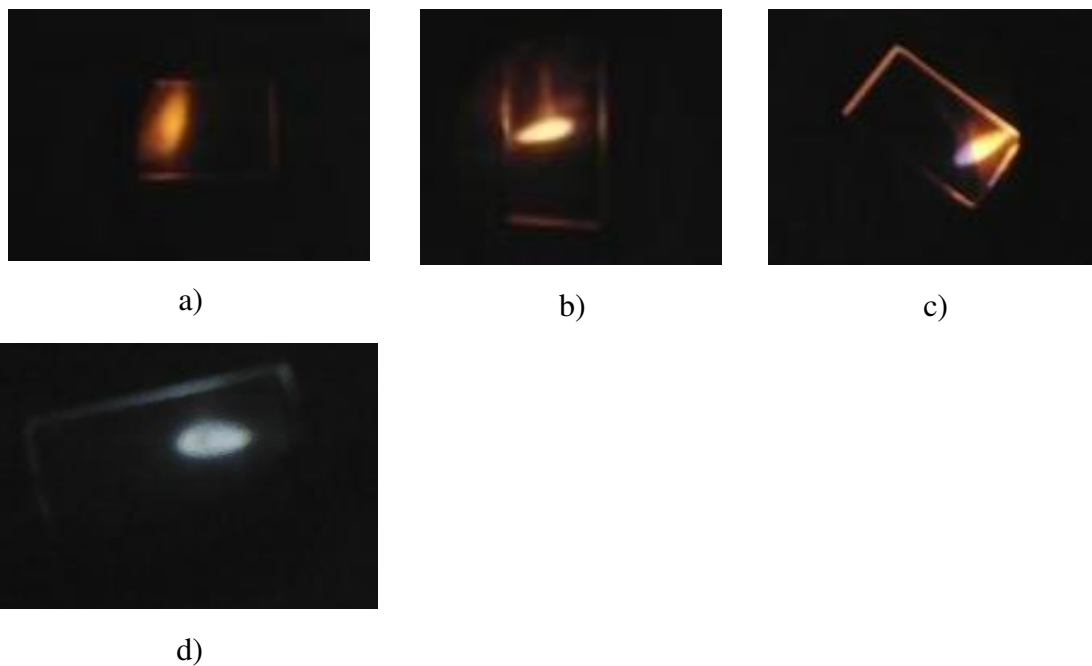


Fig. 3.21. Emisiones de las películas co-dopadas  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$  al variar la longitud de onda de excitación.

La longitud de onda de excitación con que se logra la emisión blanca es de 320 nm. Este valor es la intersección de los espectros de excitación.

### 3.9 Diagramas cromáticos de las emisiones

En la fig. 3.22 se presentan los diagramas cromáticos y las coordenadas (x, y) correspondientes a los espectros de emisión de las películas dopadas  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$ . Las películas codopadas con europio y terbio emiten luz blanca cuando son excitadas con radiación UV de 320 nm. Asimismo, puede obtenerse este color al excitar con electrones de 7 keV de energía. Se muestran también las coordenadas para las emisiones en rojo y verde. En la siguiente tabla se resumen estos resultados.

Tabla 3.4. Coordenadas cromáticas de las emisiones

Película	Coord. CIE en FL	Coord. CIE en CL
$\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$	(0.598, 0.338)	(0.594, 0.358)
$\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$	(0.369, 0.624)	(0.330, 0.586)
$\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$	(0.317, 0.333)	(0.308, 0.320)

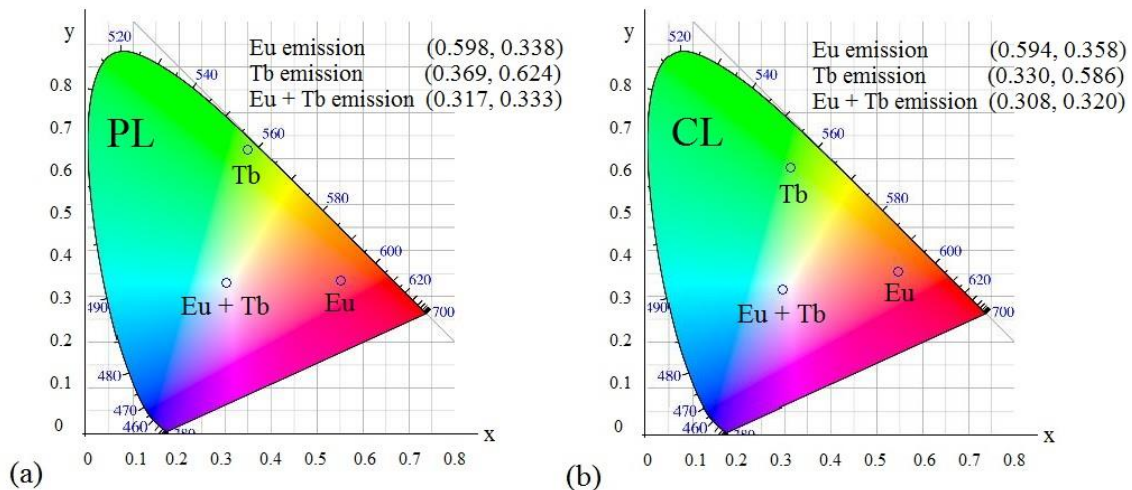


Fig. 3.22. Diagramas cromáticos para las emisiones de películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$  excitadas con (a) luz UV de 320 nm (FL) y (b) electrones acelerados a 7 kV (CL).

### 3.10 Tiempos de vida

En la fig. 3.23 se muestran las curvas de decaimiento de las transiciones correspondientes a las emisiones de los iones europio (608 nm) y terbio (546 nm) en la película  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$  bajo excitación con luz UV de 320 nm. Estas curvas se ajustaron mediante tres

funciones exponenciales con tiempos de decaimiento rápidos y lentos de primer orden. Los decaimientos lentos se asocian comúnmente a transiciones fuertemente prohibidas mientras que los rápidos a transiciones permitidas. Específicamente, las curvas se ajustaron de acuerdo con la ecuación que relaciona la intensidad de la emisión con el tiempo [31]

$$I = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2) + I_3 \exp(-t/\tau_3)$$

donde  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  y  $\tau_3$  son los tiempos de decaimiento de las contribuciones asociadas a las intensidades  $I_1$ ,  $I_2$  y  $I_3$  respectivamente. Con estos parámetros, el tiempo de decaimiento promedio  $\tau$  se calculó a partir de la siguiente ecuación

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2 + A_3 \tau_3^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2 + A_3 \tau_3}$$

Los tiempos calculados fueron de 1.40 y 2.22 ms para los iones de europio y terbio, respectivamente. Estos valores están en el orden de magnitud reportados en trabajos previos [32]

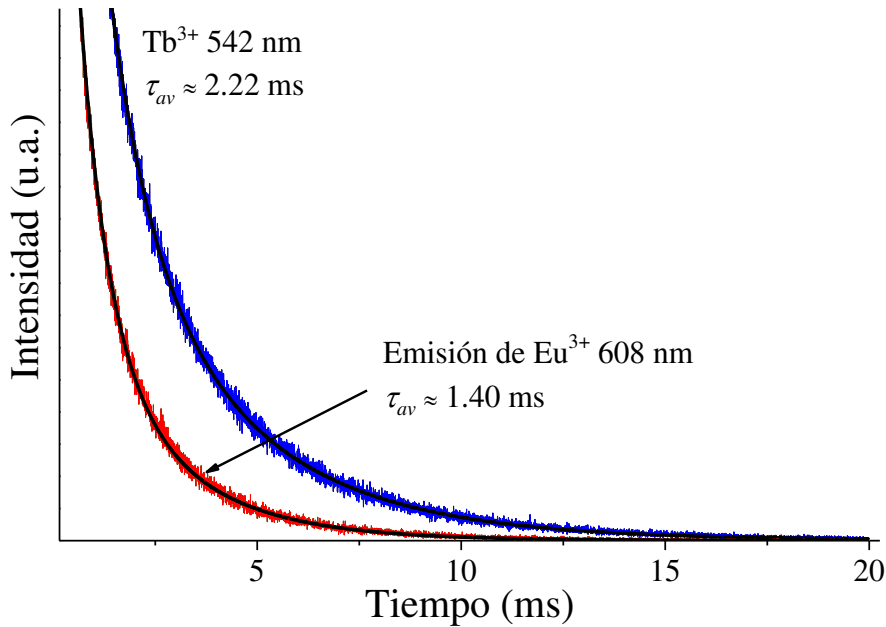


Fig. 3.23. Curvas de decaimiento para las emisiones de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  en películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$ . La película se excitó con luz UV de 320 nm. Las líneas continuas corresponden a los ajustes de las curvas experimentales.



Tabla 3.5. Tiempos de vida de las principales emisiones de las películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$ .

Tiempos de vida de las emisiones de $\text{Eu}^{3+}$ y $\text{Tb}^{3+}$ en películas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$			
	$I_i$ (u.a.)	$\tau_i$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{avg}$ (ms)
$\text{Eu}^{3+}$ (608 nm)	2728	130.0	1.40
	2538	699.6	
	851.0	2280.6	
$\text{Tb}^{3+}$ (542 nm)	5069	172.0	2.22
	2730	1030.2	
	1488	3273.9	

## Conclusiones

En este trabajo sintetizamos películas delgadas de  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$  sobre sustratos de cuarzo a una temperatura promedio de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por la técnica de ablación con láser pulsado. Para todas las películas sintetizadas, el flujo de energía se fijó en  $250\text{ mJ}$  y el tiempo de depósito en  $30$  minutos. Los espesores promedio fueron de  $\sim 370\text{ nm}$  para las películas de  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$ ; pero, en el caso de películas de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$ , obtuvimos un espesor de  $\sim 60\text{ nm}$ . Obtuvimos películas policristalinas en la que domina la fase monoclinica siendo la dirección preferencial de crecimiento el plano  $(\bar{1}11)$ . La presencia de las impurezas de europio y terbio no distorsionan apreciablemente a la fase cristalina. El tamaño promedio de los cristales, medido a partir de difracción de RX, fue de  $17\text{ nm}$ . Los espectros Raman muestran que hay diez modos de los  $18$  predichos teóricamente para el  $\text{HfO}_2$  monoclinico. En todos los casos, la frecuencia de los modos está desplazada a números de onda más altos. La morfología superficial de las películas, vista con microscopio electrónico, consiste en un fondo liso con una densidad alta de gotas aproximadamente esféricas y de  $100\text{ nm}$  de tamaño. Las imágenes en AFM indican regiones escarpadas lo que se manifiesta con una rugosidad media de  $11.4\text{ nm}$ . Este valor indica películas relativamente lisas que podrían usarse para algunas aplicaciones tecnológicas tales como dispositivos electroluminiscentes multicapa. Los espectros de transmisión de las películas mostraron transmitancias promedio del  $95\%$  en la region visible. El ancho de la banda prohibida de las películas se encuentra entre  $5.57$  y  $5.86\text{ eV}$ .

Los espectros de emisión en FL y CL en las películas dopadas con Eu, muestran emisiones rojas ( $614\text{ nm}$ ) y amarillas ( $598\text{ nm}$ ) (transiciones  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_n$  ( $n = 1 - 4$ )) principalmente. La excitación para lograr estos espectros son, respectivamente, luz UV de  $267\text{ nm}$  y electrones de  $7\text{ keV}$  de energía.

En las películas dopadas con Tb, las principales emisiones tanto en FL como en CL, son azules ( $490\text{ nm}$ ) y verdes ( $545\text{ nm}$ ) (transiciones  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_n$  ( $n = 3 - 6$ )). La excitación para lograr estos espectros son, respectivamente, luz UV de  $278\text{ nm}$  y electrones de  $7\text{ keV}$  de energía.

Las películas co-dopadas con Eu y Tb excitadas con luz UV de 320 nm presentan emisiones conjuntas de ambos iones y además una proveniente de la matriz de HfO<sub>2</sub>. Esto proporciona una emisión blanca, casi pura, de acuerdo a las coordenadas en el diagrama CIE: (0.317, 0.333) para la emisión FL y (0.308, 0.320) para la emisión CL.

Con base a estos resultados, demostramos que la técnica de ablación por láser pulsado es apropiada, y tiene ventajas respecto a otras técnicas, para sintetizar películas delgadas de óxido de hafnio con propiedades luminiscentes, baja rugosidad y alta transmisión en el visible. Existe también la posibilidad de que estas películas pudieran encontrar una aplicación tecnológica en estructuras MISIM y dispositivos luminiscentes para producir emisiones multicolor RGB.

## Bibliografía

- [1] L.X. Liu, Z.W. Ma, Y.Z. Xie, Y.R. Su, H.T. Zhao, M. Zhou, J.Y. Zhou, J. Li, E.Q. Xie, Photoluminescence of rare earth 3+ doped uniaxially aligned HfO<sub>2</sub> nanotubes prepared by sputtering with electrospun polyvinylpyrrolidone nanofibers as templates, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 024309.
- [2] I. Martínez-Merlín, J. Guzmán-Mendoza, M. García-Hipólito, V.M. Sánchez-Resendiz, L. Lartundo-Rojas, R.J. Fragoso, C. Falcony, Transparent and low Surface roughness HfO<sub>2</sub>: Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> luminescent thin films deposited by USP technique, *Ceram. Int.* 42 (2016) 2446–2455.
- [3] M. García-Hipólito, O. Alvarez-Fregoso, J. Guzmán, E. Martínez and C. Falcony Characterization of HfO<sub>2</sub>:Mn luminescent coatings deposited by spray pyrolysis, *Physica Status Solidi*, Volume 201, Issue 15, pp. R127–R130, December 2004.
- [4] J. C. Hackley, T. Gougousi, Properties of atomic layer deposited HfO<sub>2</sub> thin films, *Thin Solid Films* Volume 517, Issue 24, 30 October 2009, pp. 6576–6583.
- [5] T.J. Bright, J.I. Watjen, Z.M. Zhang, C. Muratore, A.A. Voevodin, Optical properties of HfO<sub>2</sub> thin films deposited by magnetron sputtering: from the visible to the far infrared, *Thin Solid Films* 22 (2012) 6793–6802.
- [6] Y. Wang, Z. Lin, X. Cheng, H. Xiao, F. Zhang, S. Zou, Study of HfO<sub>2</sub> thin films prepared by electron beam evaporation, *Appl. Surf. Sci.* 228 (2004) 93–99.
- [7] M.S. Kim, Y.D. Ko, M. Yun, J.H. Hong, M.C. Jeong, J.M. Myoung, I. Yun, Characterization and process effects of HfO<sub>2</sub> thin films grown by metal-organic molecular beam epitaxy, *Mat. Sci. Eng. B* 123 (2005) 20–30.
- [8] M. Ratzke, D. Wolframm, M. Kappa, S. Kouteva-Arguirova, J. Reif, Pulsed laser deposition of HfO<sub>2</sub> and Pr<sub>x</sub>O<sub>y</sub> high-k films on Si(100), *Appl. Surf. Sci.* 247 (2005) 128–133.

- [9] T. Kanashima, M. Sohgawa, H. Kanda, K. Ikeda, M. Okuyama, Characterization of  $ZrO_2$  and  $PrO_x$  thin films for high-k gate insulator prepared by pulsed laser deposition, *J. Korean Phys. Soc.* 42 (2003) 1357–1361.
- [10] R.R. Manriquez, J.A. Góngora, J. Guzmán-Mendoza, T.R. Montalvo, J.C. Olguín, M. García-Hipólito, Photo-, cathodo- and thermoluminescent properties of dysprosium-doped  $HfO_2$  films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Appl. Radiat. Isot.* 92 (2014) 91–95.
- [11] J. Guzmán-Mendoza, D. Albarrán-Arreguín, O. Alvarez-Fragoso, M.A. Alvarez-Perez, C. Falcony, M. García-Hipólito, Photoluminescent characteristics of hafnium oxide layers activated with trivalent terbium ( $HfO_2:Tb^{+3}$ ), *Radiat. Eff. Defects* 162 (2007) 10–11.
- [12] L. Liu, Y. Wang, Y. Su, Z. Ma, Y. Xie, H. Zhao, C. Chen, Z. Zhang, E. Xie, Synthesis and white light emission of rare earth-doped  $HfO_2$  nanotubes, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 2141–2145.
- [13] Venkatesan T., Pulsed Laser Deposition of Thin Films, Ed. D.B. Chrisey, G.K. Hubbler, Wiley, New York, 1994, p. 313.
- [14] J.M. Albella, Láminas delgadas y recubrimientos Preparación, propiedades y aplicaciones. Madrid (España), 2003.
- [15] Fox M. Optical Properties of Solids. Oxford University Press, 2001.
- [16] G.S. Manku, Theoretical Principles of Inorganic Chemistry, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi, 1980.
- [17] Henderson B., Imbusch G. F., Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [18] García-Solé J., Bausá L.E., Jaque D., An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, John Wiley & Sons, Ltd, 2005.

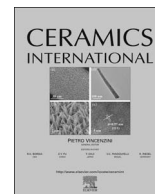
- [19] Cees Ronda, *Luminescence From Theory to Applications*, Wiley 2007.
- [20] Tiley R., *Color and the Optical Properties of Materials*, Wiley 2nd ed. (2011).
- [21] Ibach I., Luth H., *Solid-State Physics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 3<sup>rd</sup> ed. 2003.
- [22] J.C. Hackley, T. Gougousi, Properties of atomic layer deposited HfO<sub>2</sub> thin films, *Thin Solid Films* 24 (2009) 6576–6583.
- [23] W. Ch, M. Li, B. McKerns, Fultz, Raman spectrometry study of phonon anharmonicity of hafnia at elevated temperatures, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 054304.
- [24] M. Vargas, N.R. Murphy, C.V. Ramana, Structure and optical properties of nanocrystalline hafnium oxide thin films, *Opt. Mater.* 37 (2014) 621–628.
- [25] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 16 (1983) 1214.
- [26] G. Blasse, B.C. Grambmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, 1993.
- [27] L. Liu, H. Zang, Y. Wang, Y. Su, Z. Ma, Y. Xie, H. Zhao, C. Chen, Y. Liu, X. Guo, Q. Su, E. Xie, Synthesis and white-light emission of ZnO/HfO<sub>2</sub>: Eu nanocables, *Nanoscale Res Lett.* 5 (2010) 1418–1423.
- [28] L. Osawa, *Cathodoluminescence; Theory and Applications*, Kodansha VCH, Tokyo (Japan), 1990.
- [29] S. Myhajlenko, Cathodoluminescence, in: D.R. Vij (Ed.) *Luminescence of Solids*, Plenum Press, New York and London, 1998.
- [30] J.C.G. Bunzli and G.R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences: Theory and Practices*, Elsevier, Amsterdam (1989) Chap. 7.

- [31] A.I. Ramos-Guerra, J. Guzmán-Mendoza, M. García-Hipólito, O. Alvarez-Fregoso, C. Falcony, Multicolored photoluminescence and structural properties of zirconium oxide films co-doped with Tb and Eu ions, *Ceramics International* 41 (2015) 11279–11286
- [32] S. Lange, V. Kiisk, V. Reedo, M. Kirm, J. Aarik, I. Sildos, Luminescence of RE-ions in HfO<sub>2</sub> thin films and some possible applications, *Opt. Mater.* 28 (2006) 1238–1242.

...” Pero le sé decir, desocupado lector que, aunque me costó algún trabajo, ninguno tuve por mayor que hacer esta parte que va leyendo. La razón es que quisiera que este libro, como hijo del entendimiento, fuera el más hermoso, el más gallardo y más discreto que pudiera imaginarse. Pero no he podido yo contravenir a la orden de naturaleza; que en ella cada cosa engendra su semejante.”

Don Quijote de la Mancha  
Miguel de Cervantes





# White light generation from HfO<sub>2</sub> films co-doped with Eu<sup>3+</sup> + Tb<sup>3+</sup> ions synthesized by pulsed laser ablation technique



A. Aguilar-Castillo<sup>a</sup>, J.R. Aguilar-Hernández<sup>a</sup>, M. García-Hipólito<sup>b,\*</sup>, S. López-Romero<sup>b</sup>, R.K. Swarnkar<sup>c</sup>, A. Báez-Rodríguez<sup>b</sup>, R.J. Fragoso-Soriano<sup>d</sup>, C. Falcony<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Escuela Superior de Física y Matemáticas, IPN, Edificio 9 UPALM, CP 07738 México DF, Mexico

<sup>b</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Apdo. Postal 70-360, Delegación Coyoacán, CP. 04150 México D.F, Mexico

<sup>c</sup> Inorganic and Physical Chemistry Department, Indian Institute of Science, Bangalore 560012, India

<sup>d</sup> Departamento de Física, CINVESTAV, Apdo. Postal 14-470, Delegación Gustavo A. Madero, CP. 07000, México D.F, Mexico

## ARTICLE INFO

### Keywords:

White luminescence  
HfO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> + Tb<sup>3+</sup>  
Thin films  
Pulsed laser ablation  
High transparency  
Low roughness

## ABSTRACT

In this work we investigate the luminescent properties of HfO<sub>2</sub> films doped with Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> + Tb<sup>3+</sup> ions excited through photoluminescence and cathodoluminescence. These films were synthesized by the pulsed laser ablation technique and structurally studied by X-ray diffraction and Raman spectroscopy; the surface morphology was observed by scanning electron and atomic force microscopies. The optical transmittance was measured as well. The crystalline phase observed was the monoclinic of the HfO<sub>2</sub>. The surface morphology of the films exhibited a low roughness, as measured by atomic force microscopy. These films show a high transparency in the visible region. The emission spectra show bands centered at 598, 614 (strongest emission), and 631 nm for the HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> films under excitation of 267 nm. HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> films when excited at 277 nm exhibit emission bands centered at 491, 543 (dominant emission), 551 and 586 nm. In the case of co-doping with Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions white emission was observed under excitation with 320 nm, as indicated by the CIE chromaticity diagram.

## 1. Introduction

New luminescent materials are still in search for applications such as fluorescent white lamps, plasma displays, scintillate materials, etc. There is even a lot of interest in lanthanide doped materials particularly in HfO<sub>2</sub> due to its excellent chemical and physical properties such as its large band-gap (5.8 eV) that allows the incorporation of luminescent centers like those generated by rare earth ions [1,2], high transparency in the visible spectral range, light emissivity from intrinsic states in the blue region [3,4], and high-*k* (16–18) besides high refractive index [5]. In recent times, the HfO<sub>2</sub> has been employed as substrate (host lattice) for rare earth and transition element ions to generate successfully visible light. The HfO<sub>2</sub> films doped with various trivalent rare earth ions show notable luminescence properties [6–9]. The HfO<sub>2</sub> films have been synthesized by a variety of techniques including spray pyrolysis [2,10], atomic layer deposition [11], magnetron sputtering [12], electron beam evaporation [13] and molecular beam epitaxy [14]. Few studies have explored the Pulsed Laser Ablation technique (PLA) in order to produce HfO<sub>2</sub> films for luminescent applications [15,16]. The PLA deposition process has some advantages over other methods, such as congruent evaporation of the target, high kinetic energy of the

evaporated particles, which is favorable for growing of high quality thin films characterized by high adherence to substrate and a regulated film thickness. Among the many rare earth ions, Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> are popular efficient activators of the luminescent materials. They can be used in phosphors for fluorescent lamps and for plasma displays. Tb<sup>3+</sup> has a configuration [Xe] 4f<sup>8</sup> and Eu<sup>3+</sup>[Xe] 4f<sup>6</sup>. In this case, the 4f shells remain unfilled, which implies that the electrons in the 4f are optically active and upon the right excitation produce intense emissions in the visible range. White light can be obtained by an appropriate balancing of blue, green and red lights. To achieve this goal, in this work, the green and red light contributions are coming from the Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions; the blue contribution, is ascribed to defects such as oxygen vacancies in the HfO<sub>2</sub> host lattice. The combination of HfO<sub>2</sub> with Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions produces blue, red and green emitting phosphors, which are very important for white light emitting devices with high brightness and low energy consumption [17]. Some investigations related to the white light generation from metallic oxides doped with Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions can be found elsewhere [17–22]. To our best knowledge, there are scarce reports on white light emitting materials based on HfO<sub>2</sub> films co-doped with Eu<sup>3+</sup> + Tb<sup>3+</sup> ions.

In this contribution, we report a procedure to grow co-doped HfO<sub>2</sub>

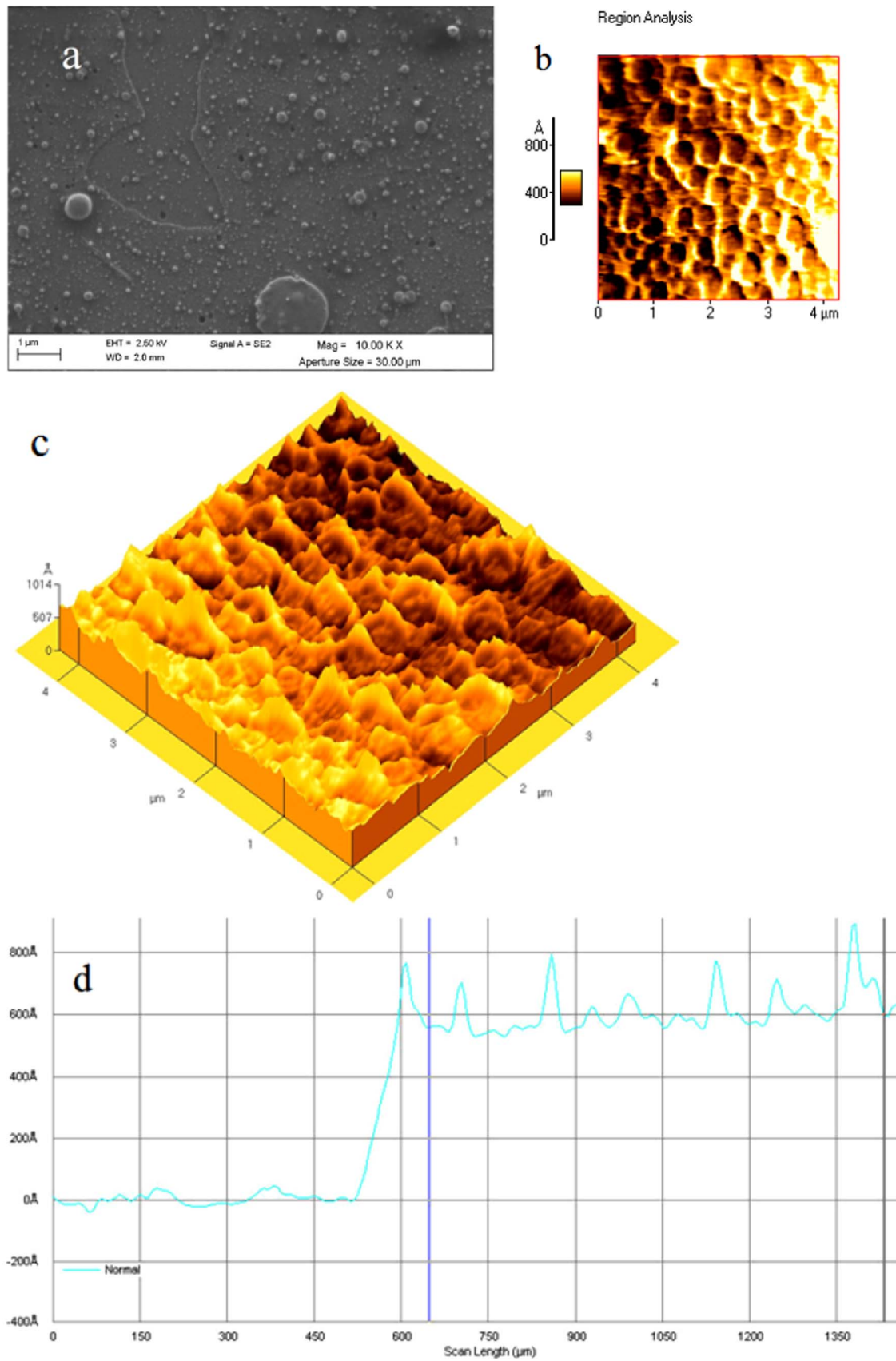
\* Corresponding author.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.163>

Received 28 July 2016; Received in revised form 13 September 2016; Accepted 23 September 2016

Available online 28 September 2016

0272-8842/ © 2016 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.



**Fig. 1.** (a) SEM image of the  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} \text{ Tb}^{3+}$  film showing splashes of average size 100 nm. (b) The AFM  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  scanned 2D area. (c) AFM surface image of 60 nm-thick  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+} \text{ Tb}^{3+}$  film deposited at 700 °C. (d) The profilometer measurement shows an average thickness of 60 nm..

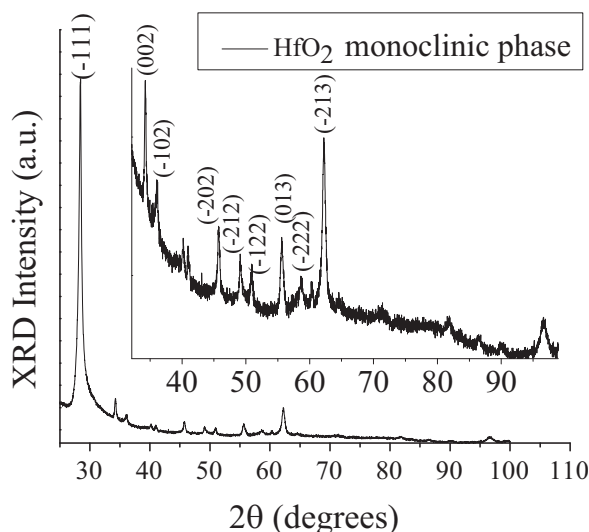


Fig. 2. XRD diffractogram for the undoped  $\text{HfO}_2$  films. The deposition temperature was  $700^\circ\text{C}$ .

white light emitting thin films, using the PLA technique in a vacuum ambient. These films co-doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions may render a white emission through a proper tuning of the PL excitation wavelength and also through excitation with accelerated electrons (CL). The  $\text{Eu}^{3+}$  ions give the red emission, the  $\text{Tb}^{3+}$  ions the green emission and the host lattice provides the blue color necessary for the white light emission. The studied films showed low roughness and high transparency in the visible region, which permits their application in various optoelectronic devices such as electroluminescent structures and others.

## 2. Experimental details

$\text{HfO}_2$ ,  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$  films were deposited by the PLA technique. Details about this process were presented elsewhere [23]. The targets were made from a mixture of 10 g of  $\text{HfCl}_4$ , 0.6 g of  $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5 at%); and 1.16 g of  $\text{TbCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (10 at%) (Aldrich, 99.99 in purity) in 100 ml of deionized water and stirred for 10 min. The mixtures were dried at  $200^\circ\text{C}$  for 2 h in order to partially to evaporate the solvent and residual chlorine in the starting materials. A subsequent heating at  $600^\circ\text{C}$  for 6 h was applied to the powders for its complete drying. The target disks (25.4 mm in diameter and 3 mm in thickness) were made by compressing the obtained powders at 5 t for 10 min and then heated at  $950^\circ\text{C}$  for 15 h to finally produce the targets for the PLA process. Similarly, target disks were prepared to deposit  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$  films. The relative concentrations of 5 at% for Eu and 10 at% for Tb were the best doping conditions as determined from a previous study for this purpose; these values give the optimal luminescence intensities, respectively. The deposition of the films was performed using a Q-switched Nd-YAG laser at a wavelength of 1064 nm. All the studied films were synthesized onto pre-heated quartz substrates at  $700^\circ\text{C}$ ; the laser power was fixed at 240 mJ for 30 min. The pressure inside the vacuum chamber was  $10^{-5}$  Torr. The surface morphology of the films was observed with an atomic force microscope (AFM) Autoprobe CP Research Thermomicroscopes and a scanning electron microscope (SEM) JEOL model JSM-6390LV. The crystalline structure was determined by X-Ray Diffraction (XRD) using a diffractometer Siemens D-5000 with radiation from  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=1.541 \text{ \AA}$ . The Raman spectra were measured in a backscattering geometry using a 514 nm argon-ion laser as excitation. The scattered light was collected by a 100X microscope objective (Numerical Aperture of 0.75) and directed through a fiber to a Renishaw Raman Microspectrometer (RM1000 System). The spectra

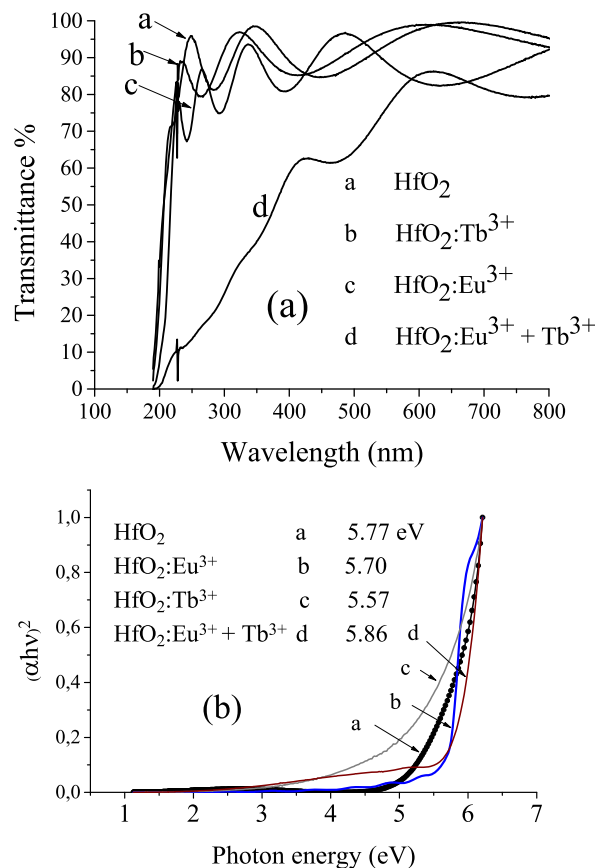


Fig. 3. (a) Transmittance spectra of the films deposited on quartz slides. (b)  $(\alpha h\nu)^2$  vs. photon energy for the doped and undoped  $\text{HfO}_2$  films showing an average band gap of 5.75 eV.

were acquired in the region from 100 to  $900 \text{ cm}^{-1}$  with a resolution of  $1 \text{ cm}^{-1}$ . The optical transmission spectra were obtained by a Cary Varian 50 UV-Vis spectrophotometer. Cathodoluminescence (CL) was performed placing the samples inside a vacuum chamber at  $10^{-2}$  Torr and irradiated by an electron beam produced by a cold cathode electron gun: Luminoscope model ELM-2 MCA, RELION Co. The emitted light was collected by an optical fiber and detected by the sensor of a SPEX Fluoromax-P spectrofluorometer. Photoluminescence excitation (PLE) and emission (PL) measurements were obtained with the above-mentioned instrument. Decay times were taken by means of a FLS 980 Edinburgh fluorometer. The thickness of the films was approximately 60 nm as measured by a Sloan Dektak IIA profilometer.

## 3. Results and discussion

The  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$  films morphology, at the micrometer scale as observed by SEM, consist of a smooth background with a large density of (near-spherical) splashes, Fig. 1a. The size and distribution of the splashes are determined by the growth parameters and by the thermal properties of the ablated material (absorption coefficient, reflectivity, laser energy and intensity, latent heat of evaporation and the thermal diffusion length) [24]. The splashes in these films have an average size of 100 nm, contrary to the common PLD splashing of micron-sized ones. This SEM micrograph was obtained using secondary electrons. Figs. 1b and c, show a typical view of the surface morphology of the  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$  films obtained by AFM. The RMS roughness calculated on a surface of  $4 \mu\text{m}^2$  was 11.4 nm. The surface morphology and roughness of the films are a consequence of the way the ejected material from the target nucleates and grows onto the substrate, and also of the relative surface energies of the growing film and the substrate nature. The morphology showed in the AFM 2D image,

Fig. 1b, indicates valleys among steeped regions. The average roughness measurements indicate very smooth films that can be appropriate for technological applications such as electroluminescent devices (Metal-Insulator-Semiconductor-Insulator-Metal: MISIM structures).

Fig. 1d shows a profile of the co-doped HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup> film, the curve exhibits an average thickness of 60 nm.

Fig. 2 shows XRD patterns of the HfO<sub>2</sub> films synthesized in this study and deposited at 700 °C. The crystalline phase obtained from these films was the monoclinic of the HfO<sub>2</sub>. The strongest peak is associated to (-111) planes. The diffraction peaks appear centered at 2θ: 28.47, 34.30, 36.11, 45.59, 49.04, 50.99, 55.54 and 62.11 which correspond to the planes (-111), (002), (-102), (-202), (-212), (-122), (013) and (-213), respectively (referenced to JCPDS 43-1017). The average crystallites size estimated, according to the Scherrer formula, was around 17 nm. Inset shows an amplified zone of the XRD diffractogram.

The transmission spectra for HfO<sub>2</sub> (curve a), HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>(curve b), HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>(curve c) and HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup>(curve d) films as a function of the wavelength are shown in Fig. 3a. We can observe interference effects resulting from light reflections on both sides of the films. The curves show that for visible light, transmission values are almost the same in all cases and approximately equal to 95% on average, except to curve (d) whose average transmittance is about 75%. The energy at which high absorption starts is characteristic of the monoclinic HfO<sub>2</sub> absorption and corresponds to its band gap at approximately 5.85 eV (210 nm). The thicknesses of HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup> films were 60 nm, as was shown in Fig. 1d. The HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup> films showed the lowest transmission in the visible region this due to the combined absorption of the Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions. Also, in general, the presence of splashes in most of the surface area induces the formation of scattering centers for visible light, thus reducing the transmittance of the films.

The band gap energies for the HfO<sub>2</sub> films were calculated from the transmittance spectra using:

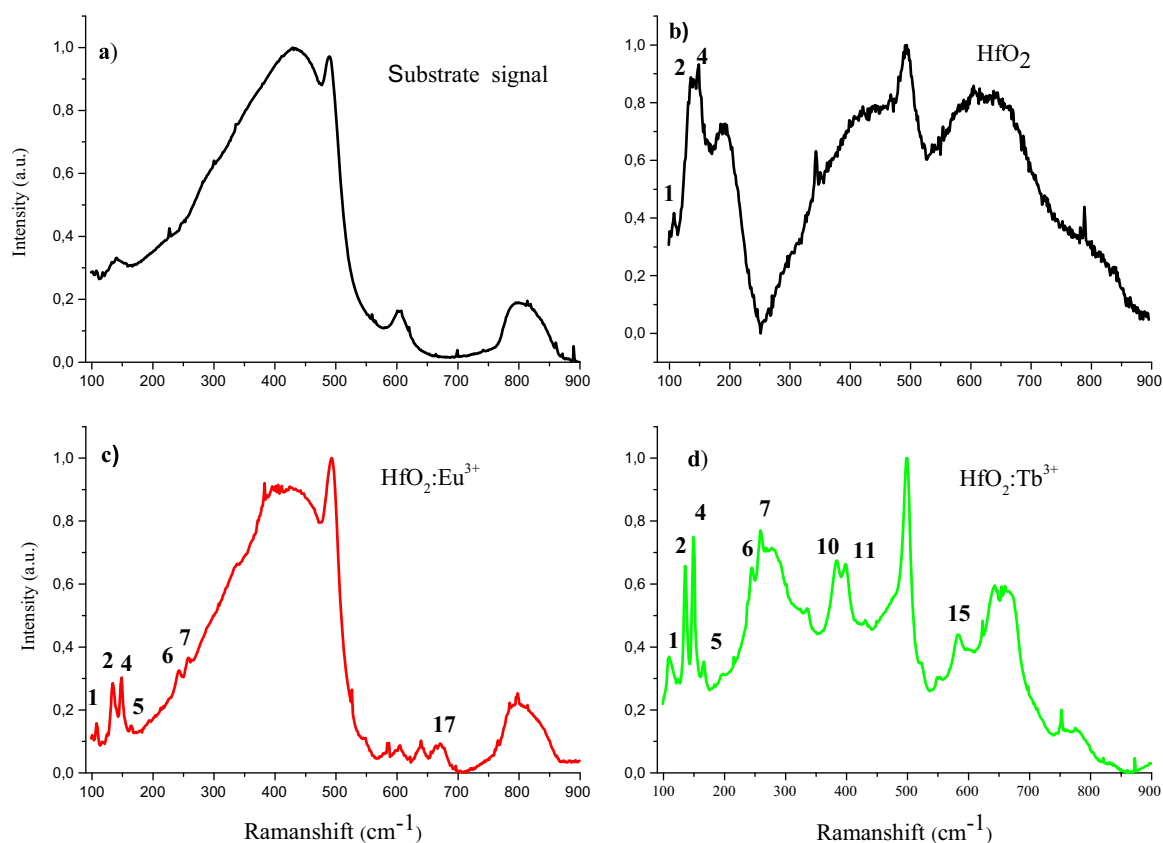
**Table 1**

Raman frequencies in monoclinic HfO<sub>2</sub> films, and the atomic (Hf, O) contribution for each normal mode.

Normal Modes	Raman frequency (cm <sup>-1</sup> ) Li[26]	Hf (%)	O (%)	Experimental values of this work (cm <sup>-1</sup> )
1	106.8	30	70	107
2	129.1	95	5	135
3	129.1	74	26	–
4	142.9	99	1	149
5	159.6	99	1	166
6	236.8	5	95	244
7	251.3	3	97	258
8	301.5	97	3	–
9	329.9	81	19	–
10	375.0	10	90	383
11	391.1	13	87	398
12	489.3	0	1	–
13	513.3	1	99	–
14	541.3	2	98	–
15	570.3	1	99	582
16	631.1	0	1	–
17	662.5	2	98	665
18	769.8	1	99	–

$$ah\nu=A(h\nu - E_g)^n$$

where  $h\nu$  is the incident photon energy,  $\alpha$  is the absorption coefficient,  $A$  is the absorption edge parameter and  $E_g$  is the bandgap. The choice of the exponent  $n$  (1/2 or 2) considers either a direct or an indirect bandgap (respectively) related to electronic transitions from the O 2p valence band to the Hf 5d conduction band [25]. The bandgap,  $E_g$ , has been calculated selecting the direct bandgap with exponent  $n=1/2$ . By extrapolation of the linear region of the  $(ah\nu)^2$  vs photon energy plot (Fig. 3b), the bandgap values are within the range of 5.57–5.86 eV.  $E_g$  values decrease for single doped films with Eu<sup>3+</sup> or Tb<sup>3+</sup> ions, but increase for the co-doping with Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup> ions.



**Fig. 4.** Raman scattering spectra of undoped HfO<sub>2</sub> films and doped with europium and terbium ions..



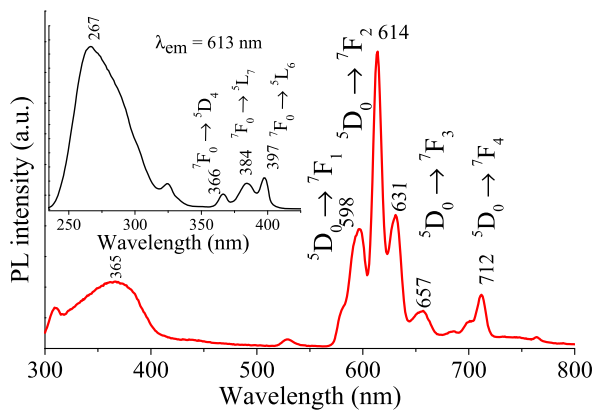


Fig. 5. PL emission spectrum for HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> films. The inset shows the excitation spectrum..

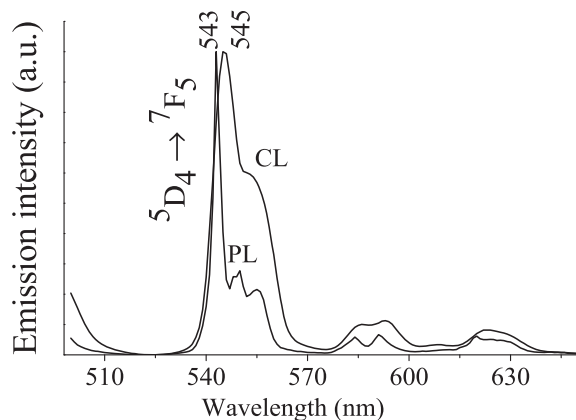


Fig. 8. CL and PL emission spectra for HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> films, excited by accelerated electrons at 7 kV and 278 nm, respectively..

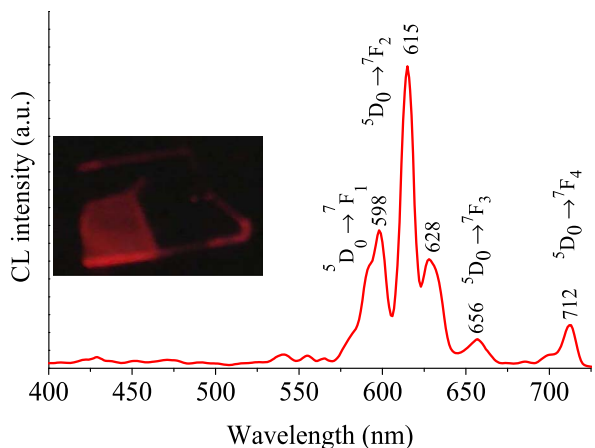


Fig. 6. CL emission spectrum for the HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> films. The inset exhibits a photograph of the CL emission for these films..

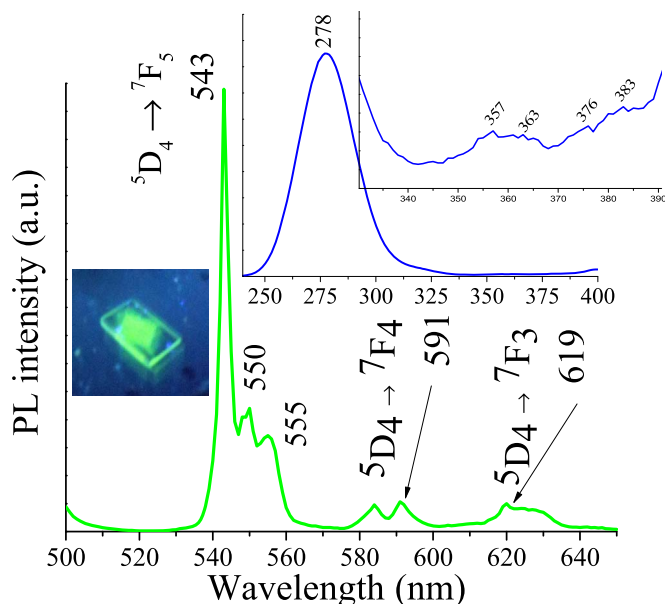
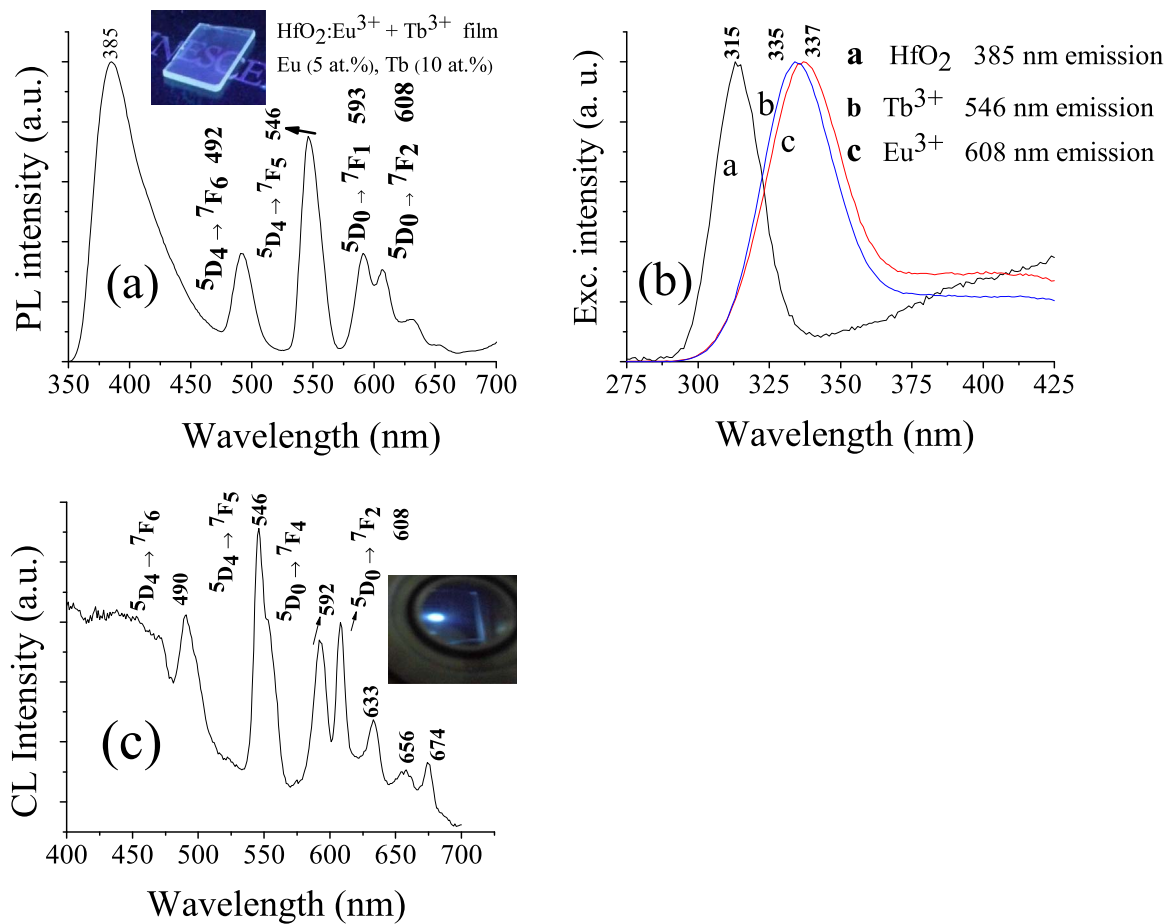


Fig. 7. PL emission spectrum for HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> films. The insets show the excitation spectrum and a photograph of the PL emission as excited with a 4 W UV lamp (302 nm)..

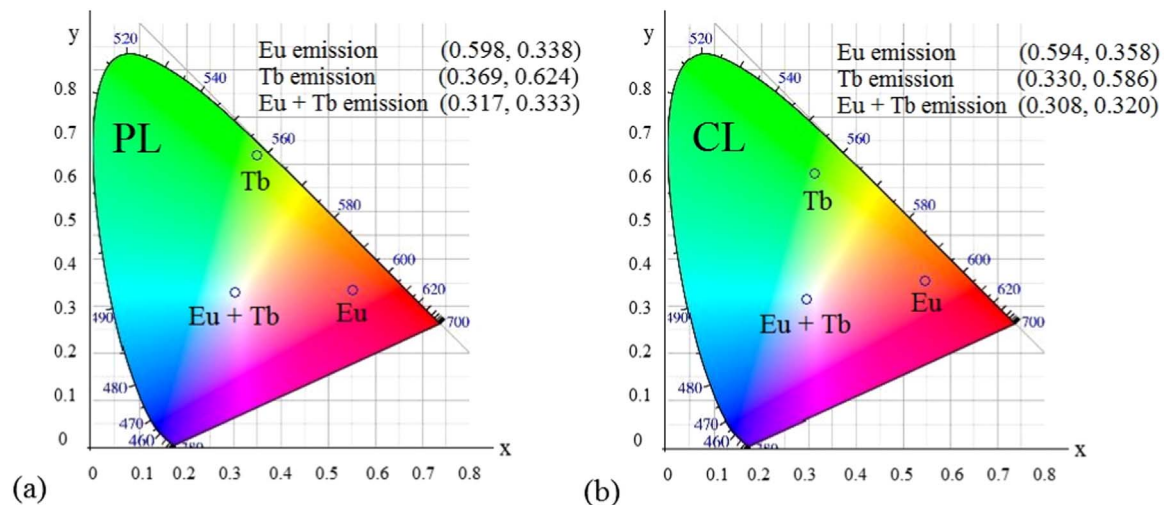
Fig. 4 shows the Raman spectra, (4a) for the substrate, (4b) for the HfO<sub>2</sub> films, (4c) for HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> films, (4d) for HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> films and (4e) for HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+ Tb<sup>3+</sup> films. In all cases, a contribution can be seen from the substrate as a curved background, possibly due to processes inside

the quartz (SiO<sub>2</sub>) substrate such as multiple phonon production or annihilation. The Raman peaks (RP, vibrational modes) were highlighted and indexed according to the notation of Li et al. [26] (Table 1). In Fig. 4(b), the HfO<sub>2</sub> film spectrum shows three Raman peaks (1, 2 and 4) on the low energy modes. An increment in the number of RP is revealed in Fig. 4(c) for the HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> films (1, 2, 4, 5, 6 and 7) all of them again in the low energy region. In Fig. 4(d) nine RP are present (1, 2, 4, 5, 6, 7, 10, 11, and 15) for HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> films. The Raman spectra of HfO<sub>2</sub> in normal temperature and pressure conditions consist of 18 bands each corresponding to a particular normal mode. Each Raman-active mode has a different participation of Hf or oxygen atoms. Hf atoms dominate the low frequency modes, whereas, oxygen dominates the high energy modes. Overall, there are ten well-resolved modes expected for monoclinic HfO<sub>2</sub> differing from the theoretical values in the range between 0.2% and 4%. In all cases, the frequency is shifted to higher wavenumbers. Normal mode 1 is dominated by the Hf-O complex; normal modes 10, 11, 15 and 17 are dominated by oxygen displacements, while normal modes 2, 4, 5 by the Hf displacements. Further analysis of these spectra is needed to determine the role of the doping ions in the shifting, mainly in the low frequency region. It was supposed that the oxygen vacancies could be reduced in the films as modes in the high frequency range experienced a further broadening. The number of RP, their positions and intensities indicate that films have different degrees of crystallization, perhaps due to different growth kinetics for each case..

The PL emission spectrum of the HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> (5 at%) films, deposited at 700 °C and excited by 267 nm is presented in Fig. 5. The broadband centered at 365 nm is probably due to radiative recombination from impurities and defect centers related to oxygen vacancies at the HfO<sub>2</sub> host lattice. The other emission bands are assigned to the 4 f → 4 f transitions from <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0–4) of the europium ion. It is known that the <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> transition is highly sensitive to the structural vicinity of the Eu<sup>3+</sup> ions. The asymmetry ratio of the intensities <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> to the <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> gives the degree of distortion of the Eu<sup>3+</sup> ion environment inside the HfO<sub>2</sub> host lattice [27]. The band at 614 nm is related to an electric dipole transition. These emissions correspond to a red-yellow color under UV excitation. The intensity ratio of the <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> and <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> is 2.5, a feature of trivalent europium ion surrounded by a monoclinic structure [22]. These PL emissions converted to a chromaticity diagram gives the chromaticity coordinates (0.598, 0.338). The inset shows the excitation spectrum for a fixed emission at 614 nm revealing the charge transfer band (centered at 267 nm), which is originated by charge from the metal ligand to O<sup>2-</sup> ions (Eu<sup>3+</sup> → O<sup>2-</sup>) associated with the transfer mechanism between the luminescent centers and the host lattice. The bands centered at 366, 384 and 397 nm correspond to electronic transitions <sup>5</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>4</sub>, <sup>5</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>L<sub>7</sub> and <sup>5</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>L<sub>6</sub>, respectively, which are the characteristic absorp-



**Fig. 9.** (a) PL emissions of HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+ Tb<sup>3+</sup> films excited with 320 nm. The Eu<sup>3+</sup> concentration was 5 at% and the Tb<sup>3+</sup> concentration was fixed at 10 at%. Inset shows the white emission when excited by 366 nm (UV lamp). (b) Excitation spectra for HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+ Tb<sup>3+</sup> films, the emissions were fixed at 385, 546 and 608 nm. (c) CL emission spectrum for HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+ Tb<sup>3+</sup> films excited with accelerated electrons at 7 kV. The inset exhibits a photograph of the white CL emission..



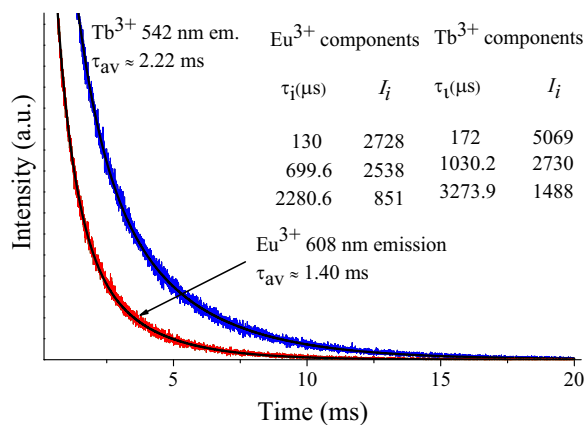
**Fig. 10.** CIE chromatic diagrams for the HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> and HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup> films excited with (a) a wavelength of 320 nm (PL) and (b) electrons accelerated at 7 kV (CL)..

tions of Eu<sup>3+</sup> ions..

Fig. 6 shows the CL spectrum of HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> (5 at%) films deposited at 700 °C. These films were activated by accelerated electrons of 7 kV. Emission bands correspond to <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> transition, centered at 598 nm, two bands for <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> transitions centered at 614 and 631 nm and secondary emissions <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub> and <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub> centered at 657 and 712 nm, respectively. The inset shows a photograph of the red emission from these samples. The PL and CL spectra are very similar,

except by the broad band centered at 365 nm (PL)..

The PL emission spectrum for the HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> (10 at%) films, deposited at 700 °C and excited with 278 nm is exhibited in Fig. 7. This emission spectrum presents several bands centered at 491, 543, 586, and 523 nm, which correspond to <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub>, electronic transitions of terbium trivalent ion, respectively. These emissions are due to inner 4f → 4f transitions. The band centered at 543 nm arises from the <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> transition and exhibits a



**Fig. 11.** Decay curves of the emissions associated with Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> in HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup> films with pulsed excitation at 320 nm. The solid lines are the fits to combined exponentials..

split at 550 nm due to the terbium ions site occupancies inside the host lattice; this fact is due to the influence of an asymmetric electric field on the Tb<sup>3+</sup> site possibly produced by impurities and defects in the crystal [28]. One inset shows the excitation spectrum (for a fixed emission at 543 nm), which is constituted by a broadband centered at 278 nm; this band is a charge transfer transition from the metal ligand (4 f orbital) to the oxygen 2p orbital (Tb<sup>3+</sup> → O<sup>2-</sup>) [29]. Peaks located between 350 and 390 nm should be associated to 4 f<sup>8</sup> → 4 f<sup>7</sup> transitions of Tb<sup>3+</sup> ions. A 278 nm wavelength was selected to excite these samples. The other inset is a photograph of the green emission from HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> (10 at%) films while being excited with a 4 W UV mercury lamp (254 nm)..

Fig. 8 shows the comparison of the CL emission in relation to the PL spectrum. The different broadenings and a slight shifting in the <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> emissions are clear. This band is usually strongly affected by the environment [26], but in this case, the distortion in the CL is probably due to the interaction with a larger volume of luminescent material. The excitation forms for PL and CL are very different. One of the essential differences between PL and CL is that while a photon generates only one electron–hole pair, one accelerated electron, for example, can generate thousands of electron–hole pairs depending on its energy. In contrast with PL, CL always and simultaneously contains the luminescence from the activator ions excited directly and indirectly by the incident electron–beam. The indirect excitation can be due to secondary electrons, X-ray photons, etc, which also excite the activator ions to generate CL emissions. These secondary effects could influence on the characteristics of the emission curves [30,31].

The PL emission spectrum of the HfO<sub>2</sub> films co-doped with Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup> excited with a 320 nm wavelength, for an optimum balance to obtain a white light emission as described below, is shown in Fig. 9a. This figure exhibits an emission band centered at 385 nm, which is associated to host lattice (HfO<sub>2</sub>) [32]. In addition, bands centered at 492 and 546 nm, corresponding to the electronic transitions <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> of the Tb<sup>3+</sup> ions are observed. Furthermore, an additional set of bands centered at 593 nm and 607 nm appear, and they correspond to the transitions <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub>, <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> typical of Eu<sup>3+</sup> ions. The presence of bands corresponding to each of the Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions, suggest that there is no energy transfer between Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions in HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup> films. The blue emission from the broadband centered at 385 nm combined with the <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5,6</sub> yellow-green emissions assigned to Tb<sup>3+</sup> ions and the <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1,2</sub> red emissions from Eu<sup>3+</sup> ions results in white light emission. The inset of the Fig. 9a shows a photograph of this film excited with 302 nm from a 4 W UV mercury lamp. The excitation spectra of the HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup> films are shown in Fig. 9b. These spectra were taken while monitoring the blue, green and red emissions, centered at 385, 543 and 608 nm, respectively. It was determined, by examining various wavelength excitations

(in the 315–330 nm interval), that an excitation with 320 nm (intersection of the excitation curves) produces a fair balance of emission intensities for the 385, 543 and 608 nm bands, resulting in a white light emission. Fig. 9c is the CL emission spectrum of HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup> films under electron excitation at 7 kV. It consists of several bands: the characteristic <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5,6</sub> (546, 490 nm, respectively) of Tb<sup>3+</sup> ions and <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2,4</sub> (608, 592 nm respectively) of Eu<sup>3+</sup> ions. There is also a broad emission ranging from 390 to 470 nm associated to the defects of the host lattice. The inset shows a photograph of the whitish emission of this film, under electron-beam excitation..

Fig. 10 shows the chromaticity diagrams and the corresponding coordinates (x, y) for the PL and CL emission spectra of the doped films (HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>, HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup>). The white emission in the chromaticity diagram shown in Fig. 10a is obtained from co-doped films, which were excited with a wavelength of 320 nm. In addition, green (HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>) and red (HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>) emissions are point-shaped. Fig. 10b shows the chromaticity diagram for HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> and HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup> films; in this case the excitation is done by means of accelerated electrons at 7 kV. In both cases (PL and CL) an almost pure white color was achieved for the HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup> films. The CIE coordinates were (0.317, 0.333) for the PL emission and (0.308, 0.320) for the CL emission..

The decay curves for the emission peaks associated with Eu<sup>3+</sup> (608 nm) and Tb<sup>3+</sup> (542 nm) in the HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup> films are shown in Fig. 11. These curves can be treated as triple-exponential first order decays upon pulsed excitation of 320 nm with contributions of fast and slow components. Long decay times are commonly associated to strongly forbidden transitions while fast decays to the allowed ones. The decay curves are fitted according to  $I = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2) + I_3 \exp(-t/\tau_3)$  [33] where  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  and  $\tau_3$  represent the emission lifetime of the individual contributions; the coefficients  $I_1$ ,  $I_2$  and  $I_3$  are their respective initial intensities. The average decay times calculated in this study were 1.40 and 2.22 ms for the emissions of Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>, respectively; these values agree with those reported in previous investigations [34].

#### 4. Conclusions

Luminescent films of HfO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> and HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup> were successfully synthesized by pulsed laser ablation technique on quartz substrates at a deposition temperature of 700 °C. These films showed features of the HfO<sub>2</sub> monoclinic phase, as XRD measurements indicated. The average crystal sizes were 17 nm, as estimated by means of the Scherrer formula. RAMAN spectra shows ten well-resolved normal modes expected for monoclinic HfO<sub>2</sub>. In all cases the frequency is shifted to higher wavenumbers. Surface morphologies, as observed at the SEM micrographs, consisted of a smooth background with a high density of splashes. AFM images indicated valleys among steeped regions. Surface morphology at nanometric scales reveals an RMS roughness of 11.4 nm, which indicates very smooth films which can be appropriate for some technological applications such as multilayered electroluminescent devices. The transmission spectra show very transparent films with an average of 95% of light transmitted in the visible region. The PL and CL spectra, for the europium doping, reveal yellow and red emissions. When doping with terbium ions, strong green and blue-shifted emissions were observed. The co-doped HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup> films, when excited with 320 nm, showed blue (from the defects of the host lattice), green (from Tb<sup>3+</sup> ions) and red (Eu<sup>3+</sup> ions) emissions that produced an almost pure white color according to the chromaticity diagram coordinates: (0.317, 0.333) for the PL emission and (0.308, 0.320) for the CL emission. Based on above-mentioned results, the pulsed laser ablation technique is successful to produce luminescent, low roughness and transparent films of hafnium oxide activated by rare earth ions. The thin films studied in this investigation could be applied in MISIM structures and luminescent devices to produce multicolored

emissions: red, green, yellow and white.

## Acknowledgements

We want to acknowledge to A. Pérez and J. Guzmán for the SEM images and X-Ray diffraction measurements, to J. G. Bañuelos, L. Martínez-Ara, B. Ortega, M. Guerrero, Z. Rivera for the technical support and to Professor S. Umapathy of the Indian Institute of Science.

## References

- [1] L.X. Liu, Z.W. Ma, Y.Z. Xie, Y.R. Su, H.T. Zhao, M. Zhou, J.Y. Zhou, J. Li, E.Q. Xie, Photoluminescence of rare earth<sup>3+</sup> doped uniaxially aligned HfO<sub>2</sub> nanotubes prepared by sputtering with electrospun polyvinylpyrrolidone nanofibers as templates, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 024309.
- [2] I. Martínez-Merlín, J. Guzmán-Mendoza, M. García-Hipólito, V.M. Sánchez-Resendiz, L. Lartundo-Rojas, R.J. Frago, C. Falcony, Transparent and low surface roughness HfO<sub>2</sub>: Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> luminescent thin films deposited by USP technique, *Ceram. Int.* 42 (2016) 2446–2455.
- [3] I. Villa, A. Vedda, M. Fasoli, N. Lorenzi, N. Kränzlin, F. Rechberger, G. Ilari, D. Primc, B. Hattendorf, F.J. Heiligtag, M. Niederberger, A. Lauria, Size-Dependent luminescence in HfO<sub>2</sub> nanocrystals: toward white emission from intrinsic surface defects, *Chem. Mater.* 28 (2016) 3245–3253.
- [4] Y. Xie, Z. Ma, Y. Su, Y. Liu, L. Liu, H. Zhao, J. Zhou, Z. Zhang, J. Li, E. Xie, The influence of mixed phases on optical properties of HfO<sub>2</sub> thin films prepared by thermal oxidation, *J. Mater. Res.* 26 (2011) 50–54.
- [5] M. Balog, M. Schieber, M. Michiman, S. Patai, Chemical vapor deposition and characterization of HfO<sub>2</sub> films from organo-hafnium compounds, *Thin Solid Films* 41 (1977) 247.
- [6] R.R. Manríquez, J.A. Góngora, J. Guzmán-Mendoza, T.R. Montalvo, J.C. Olguín, M. García-Hipólito, Photo-, cathodo- and thermoluminescent properties of dysprosium-doped HfO<sub>2</sub> films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Appl. Radiat. Isot.* 92 (2014) 91–95.
- [7] J. Guzmán-Mendoza, D. Albarrán-Arreguín, O. Alvarez-Fragoso, M.A. Alvarez-Perez, C. Falcony, M. García-Hipólito, Photoluminescent characteristics of hafnium oxide layers activated with trivalent terbium (HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>), *Radiat. Eff. Defects* 162 (2007) 10–11.
- [8] S. Chen, Z. Liu, L. Feng, X. Zhao, Photoluminescent properties of undoped and Ce-doped HfO<sub>2</sub> thin films prepared by magnetron sputtering, *J. Lumin.* 153 (2014) 148–151.
- [9] A. Wiatrowska, E. Zych, Modeling luminescent properties of HfO<sub>2</sub>:Eu powders with Li, Ta, Nb, and V codopants, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 6409–6419.
- [10] M. García-Hipólito, O. Alvarez-Fregoso, J. Guzmán, E. Martínez, C. Falcony, Characterization of HfO<sub>2</sub>:Mn luminescent coatings deposited by spray pyrolysis, *Phys. Status Solidi* 201 (2004) 127–130.
- [11] J.C. Hackley, T. Gougousi, Properties of atomic layer deposited HfO<sub>2</sub> thin films, *Thin Solid Films* 24 (2009) 6576–6583.
- [12] T.J. Bright, J.I. Watjen, Z.M. Zhang, C. Muratore, A.A. Voevodin, Optical properties of HfO<sub>2</sub> thin films deposited by magnetron sputtering: from the visible to the far-infrared, *Thin Solid Films* 22 (2012) 6793–6802.
- [13] Y. Wang, Z. Lin, X. Cheng, H. Xiao, F. Zhang, S. Zou, Study of HfO<sub>2</sub> thin films prepared by electron beam evaporation, *Appl. Surf. Sci.* 228 (2004) 93–99.
- [14] M.S. Kim, Y.D. Ko, M. Yun, J.H. Hong, M.C. Jeong, J.M. Myoung, I. Yun, Characterization and process effects of HfO<sub>2</sub> thin films grown by metal-organic molecular beam epitaxy, *Mat. Sci. Eng. B* 123 (2005) 20–30.
- [15] M. Ratzke, D. Wolframm, M. Kappa, S. Kouteva-Arguirova, J. Reif, Pulsed laser deposition of HfO<sub>2</sub> and Pr<sub>x</sub>O<sub>y</sub> high-k films on Si(100), *Appl. Surf. Sci.* 247 (2005) 128–133.
- [16] T. Kanashima, M. Sohagawa, H. Kanda, K. Ikeda, M. Okuyama, Characterization of ZrO<sub>2</sub> and PrO<sub>x</sub> thin films for high-k gate insulator prepared by pulsed laser deposition, *J. Korean Phys. Soc.* 42 (2003) 1357–1361.
- [17] L. Liu, Y. Wang, Y. Su, Z. Ma, Y. Xie, H. Zhao, C. Chen, Z. Zhang, E. Xie, Synthesis and white light emission of rare earth-doped HfO<sub>2</sub> nanotubes, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 2141–2145.
- [18] V.H. Romero, E. De la Rosa, T. López-Luke, P. Salas, C. Angeles-Chavez, Brilliant blue, green and orange–red emission band on Tm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> doped ZrO<sub>2</sub> nanocrystals, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 465105 (8pp).
- [19] H. Miao, R. Ji, X. Hu, L. Han, Y. Hao, Q. Sun, D. Zhang, J. Fan, J. Bai, X. Hou, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> spherical particles based anti-reflection and wavelength conversion bi-functional films: synthesis and application to solar cells, *J. Alloy. Compd.* 629 (2015) 74–79.
- [20] S. Mukherjee, D.P. Dutta, N. Manoj, A.K. Tyagi, Sonochemically synthesized rare earth double-doped zirconia nanoparticles: probable candidate for white light emission, *J. Nanopart. Res.* 14 (2012) 814 (10pp).
- [21] E. Álvarez, Ma.E. Zayas, J. Alvarado-Rivera, F. Félix-Domínguez, R.P. Duarte-Zamorano, U. Caldiño, New reddish-orange and greenish-yellow light emitting phosphors: Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> in sodium germanate glass, *J. Lumin.* 153 (2014) 198–202.
- [22] L. Liu, H. Zang, Y. Wang, Y. Su, Z. Ma, Y. Xie, H. Zhao, C. Chen, Y. Liu, X. Guo, Q. Su, E. Xie, Synthesis and white-light emission of ZnO/HfO<sub>2</sub>: Eu nanocables, *Nanoscale Res Lett.* 5 (2010) 1418–1423.
- [23] J.S. Horwitz, J.A. Sprague, D.B. Chrisey, G.K. Hubler (Eds.), Pulsed Laser Deposition of Thin Films, Wiley, New York, 1994, p. 229.
- [24] C. Sánchez-Aké, Interacción de dos plasmas de ablación Laser aplicada al depósito de películas de carbono (Ph.D. thesis), UNAM, México, 2007.
- [25] M. Vargas, N.R. Murphy, C.V. Ramana, Structure and optical properties of nanocrystalline hafnium oxide thin films, *Opt. Mater.* 37 (2014) 621–628.
- [26] W. Ch, M. Li, B. McKerns, Fultz, Raman spectrometry study of phonon anharmonicity of hafnia at elevated temperatures, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 054304 (6pp).
- [27] G. Blasse, B.C. Grammaier, Luminescent Materials, Springer, Berlin, 1993.
- [28] J.C.G. Bunzli, G.R. Chopping, Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences: theory and Practices, Elsevier, Amsterdam, 1989 (Chap. 7).
- [29] S. Rai, L. Bokatial, Fluorescence studies of Tb<sup>3+</sup> co-doped with CdS nanoparticles in sol-gel SiO<sub>2</sub> glasses, in: D. Mohanta, G. Ahmed (Eds.), Photonics and Quantum Structures, Pub. House, Narosa, India, 2012.
- [30] L. Osawa, Cathodoluminescence; Theory and Applications, Kodansha VCH, Tokyo (Japan), 1990.
- [31] S. Myhajlenko, Cathodoluminescence, in: D.R. Vij (Ed.) Luminescence of Solids, Plenum Press, New York and London, 1998.
- [32] J. Aarik, H. Mandar, M. Kirm, L. Pung, Optical characterization of HfO<sub>2</sub> thin films grown by atomic layer deposition, *Thin Solid Films* 466 (2004) 41–47.
- [33] A.I. Ramos-Guerra, J. Guzmán-Mendoza, M. García-Hipólito, O. Alvarez-Fregoso, C. Falcony, Multicolored photoluminescence and structural properties of zirconium oxide films co-doped with Tb and Eu ions, *Ceram. Int.* 41 (2015) 11279–11286.
- [34] S. Lange, V. Kiisk, V. Reedo, M. Kirm, J. Aarik, I. Sildos, Luminescence of RE-ions in HfO<sub>2</sub> thin films and some possible applications, *Opt. Mater.* 28 (2006) 1238–1242.