

FOTOLUMINISCENCIA EN PELICULAS DE Al_2O_3 IMPURIFICADO CON CeO. G. Miranda Romagnoli,^{*} M. García,[†] A. Ortiz,[†]J. S. Helman,^{**} C. Falcony.^{*}^{*} Depto Física, Cinvestav, Apdo Postal 4-740, 07000 México D. F.[†] Instituto de Investigaciones Materiales - UNAM.^{**} CBPqF, Rio de Janeiro, Brasil.

Las características fotoluminiscentes de $Al_2O_3:Ce$ se reportan para las películas depositadas por la técnica de rocío pirolítico. La fotoluminiscencia fué obtenida utilizando una lámpara de mercurio y la resolución espectral de esta emisión se obtuvo con un analizador óptico de multicanal (OMA). Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio Pyrex a temperaturas de depósito en el rango de 280 a 440°C. El flujo de solución rociada fué de 10.6 ml/min. Esta solución fué obtenida con 0.1% Molar de cloruro de aluminio en tres partes de alcohol y una de agua, el cerio fué agregado en forma de cloruro de cerio a esta solución en porcentajes en rango de 0.1 a 15% molar. Asimismo el flujo de gas portador se varió entre 60 a 100 lt/min. El espectro de emisión luminiscente de estas muestras presenta dos picos en aproximadamente 400 y 427 nm. Estos picos están asociados con transiciones entre los niveles electrónicos 5d y 4f del cerio. La intensidad relativa y la posición exacta de estos picos depende de las condiciones de depósito así como de la cantidad de cerio incorporado en las películas.

INTRODUCCION

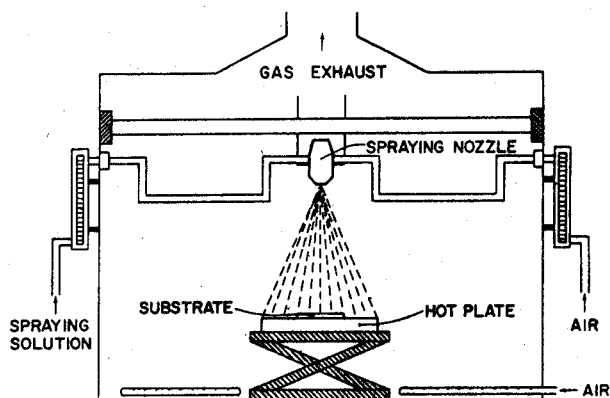
El desarrollo de películas delgadas con propiedades luminiscentes ha sido redoblado en los últimos años por el interés en desarrollar despliegues visuales (pantallas) planos de área grande. En particular se ha enfatizado el uso de técnicas de depósito de películas de bajo costo que sean fácilmente adaptables a procesos industriales. En este respecto la técnica de rocío pirolítico presenta grandes ventajas comparada con la mayoría de las técnicas disponibles en la actualidad¹. Una característica importante de esta técnica es que permite el depósito de materiales que usualmente requieren de altas temperaturas, a temperaturas de sustrato del orden o menores de 600°C. En lo que se refiere a materiales, los más comunes han sido ZnS y ZnSe impurificados con manganeso. En la actualidad se podría decir que las películas de ZnS:Mn (que emiten en 590 nm) son las más eficientes en conversión de energía eléctrica a luminosa en el rango de luz visible², habiéndose producido a nivel comercial despliegues que involucran películas de este material. Otros materiales como el GaAs solamente tienen buena calidad

luminiscente cuando son crecidos epitaxialmente y sobre áreas relativamente pequeñas. Actualmente existe gran interés en desarrollar películas luminiscentes que emitan eficientemente en el azul. En general es conveniente para aplicaciones de electroluminiscencia introducir como elemento activo una impureza que emita luz mediante transiciones electrónicas dentro de sus propios niveles de energía. Para esto también se requiere de un medio receptor con una banda de energía amplia. El óxido de aluminio presenta propiedades que cumplen con este tipo de requerimientos, específicamente se ha reportado la luminiscencia de películas de Al_2O_3 impurificado con Terbio³ en las que la luminiscencia observada es característica de transiciones electrónicas entre los niveles de energía del Terbio (la luz emitida por estas películas es verde). En el presente trabajo se reporta la emisión fotoluminiscente que se obtiene al introducir Cerio en películas de Al_2O_3 preparadas utilizando la técnica de rocío pirolítico. Así mismo se reporta la dependencia de la intensidad de dicha emisión en función de los distintos parámetros de depósito así como de la cantidad de Ce introducido.

DETALLES EXPERIMENTALES

Las películas de óxido de aluminio fueron depositadas por la técnica de rocío pirolítico. La figura 1 muestra el arreglo experimental para esta técnica el cual consiste de una plataforma caliente en la que se coloca el sustrato y de una boquilla comercial de rociado colocada aproximadamente a 30 cm arriba de la plataforma. La solución de rocío alimenta a la boquilla y mediante un flujo de aire es rociada sobre el sustrato caliente a la presión atmosférica. Los solventes volátiles de la solución son vaporizados al tocar el sustrato caliente dejando una película sólida sobre el sustrato. El sustrato utilizado en este caso fué vidrio pyrex a temperatura de sustrato (T_s) en el rango de 280°C a 440°C. La solución de rociado fue obtenida con 0.1 mol de $AlCl_3$ en tres partes de alcohol y una de agua. El Cerio fue agregado en forma de cloruro de Cerio en un porcentaje de 0.1% a 15% molar a la solución de rociado. El flujo de solución fue de 10.6 ml./min mientras que el flujo de aire se varió de 60lt/min a 100lt/min. El análisis espectral se obtuvo mediante un analizador óptico de multicanales y la excitación de la fotoluminiscencia con una lámpara de mercurio utilizando la emisión de 378 nm. Los espectros de luminiscencia fueron obtenidos a temperatura ambiente.

FIGURA 1

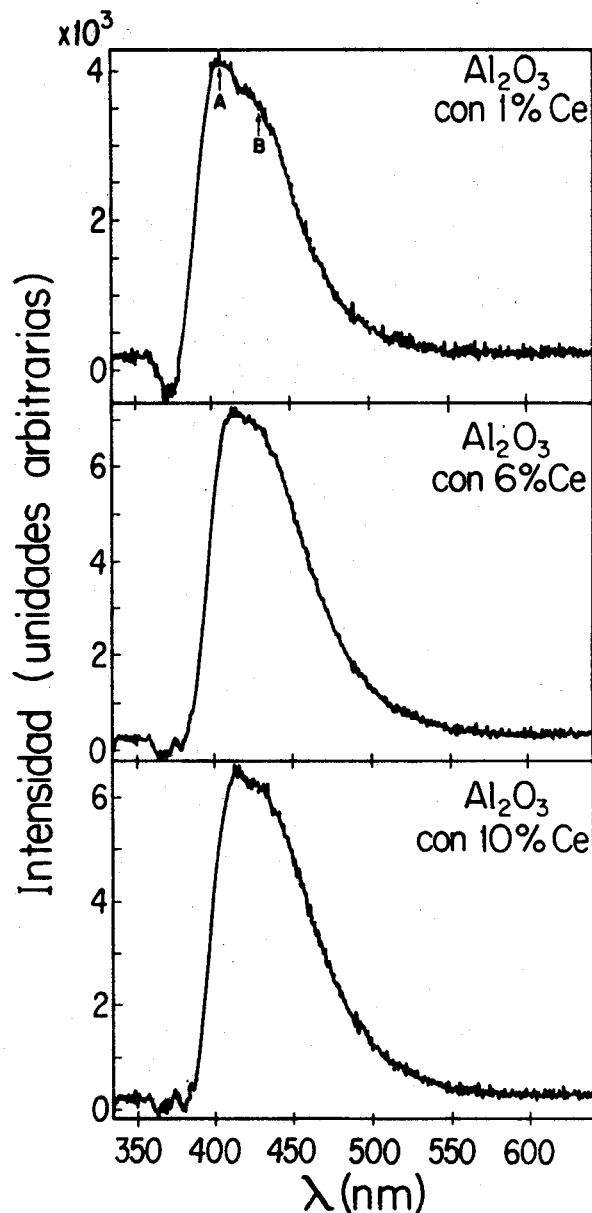


RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las películas de Al_2O_3 impurificadas con Ce muestran una emisión fotoluminiscente en el azul cuando son excitadas con la línea de 378 nm de la lámpara de mercurio ($\sim 10 \mu W/cm^2/nm$). El espectro de esta emisión es mostrado en la figura 2 en la que se muestra la intensidad de la emisión en función de la longitud de onda para tres distintas concentraciones de Ce en la solución de rociado. Debe ser puntualizado que las

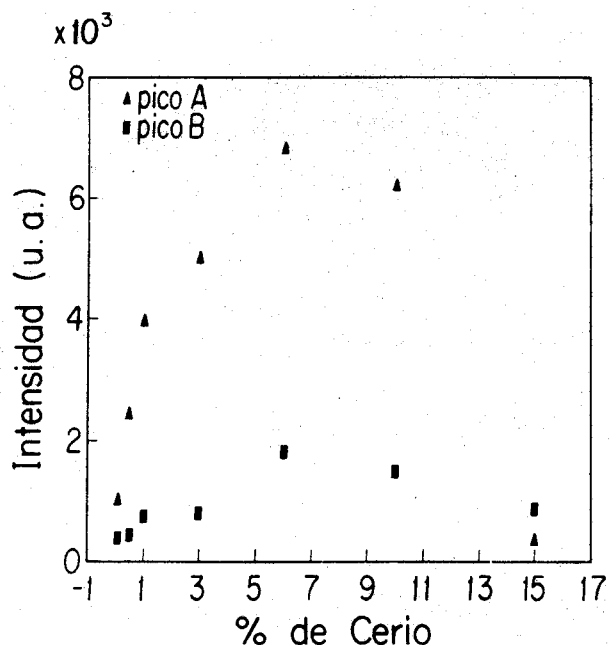
películas de Al_2O_3 sin impurificación no muestran ninguna emisión luminiscente bajo una excitación similar. De los espectros mostrados en la fig. 2 se puede observar que la emisión está compuesta de dos picos en 400 y 427 nm los cuales son indicados con las letras A y B respectivamente en el espectro correspondiente a 1% de Ce en Al_2O_3 . La

FIGURA 2



intensidad relativa de cada uno de estos dos picos varía con el contenido de Cerio de las películas. Así mismo, la intensidad total de la emisión tiene un máximo en las películas que tienen un 6% de Ce, esto se puede apreciar con mayor claridad en la fig. 3 en la cual se grafica la intensidad de cada uno de estos picos en función del porcentaje de

FIGURA 3

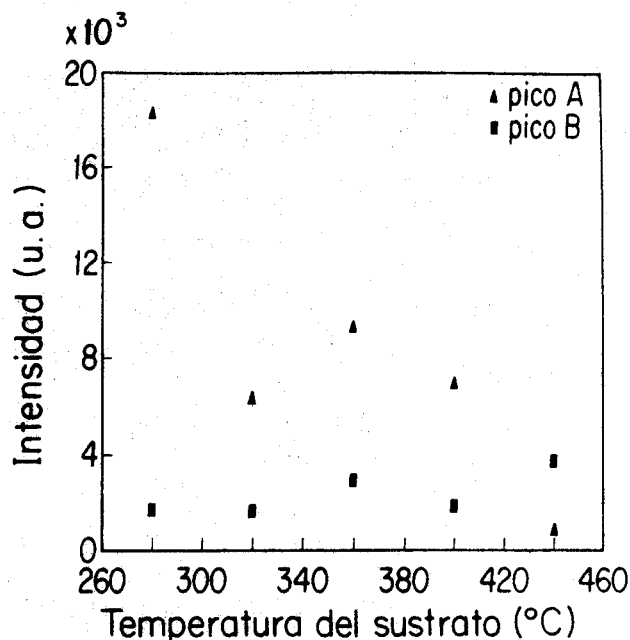


Cerio incorporado en la solución de rócido. Ambos picos muestran el máximo de intensidad en aproximadamente 6% de Ce.

La intensidad de la emisión luminiscente también es fuertemente dependiente de la temperatura del sustrato y del flujo de gas utilizado durante el depósito de las películas como es mostrado en las figuras 4 y 5 en las que se grafica la intensidad de la fotoluminiscencia de los picos A y B en función de la temperatura del sustrato y de los flujos de gas respectivamente. El comportamiento de la intensidad es en general decreciente para el pico A aún cuando el comportamiento no es completamente monótono. El pico B muestra un comportamiento más suave con T_s observándose que su intensidad relativa al pico A varía también para distintos T_s . En lo que se refiere al efecto del flujo durante el depósito de las películas se observa que a flujos menores que 80 lt/min la emisión del pico B se vé favorecida sobre la del pico A. A flujos mayores la emisión del pico A es dominante sobre la del B.

Mediciones de difracción de rayos X en estas películas mostraron que independientemente de las condiciones de depósito ninguna de ellas mostró cristalinidad dentro de la sensibilidad de la medición. Es probable que el óxido de aluminio depositado por esta técnica sea amorfo o bien de una cristalinidad muy baja (microcristalinidad). El espesor de las películas fué en rango de 0.1 a 0.2 μm .

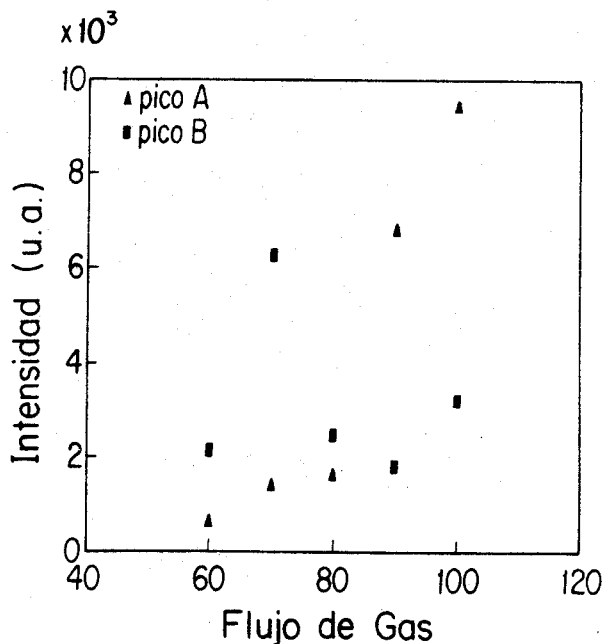
FIGURA 4



DISCUSION Y CONCLUSIONES

La incorporación del Ce como impureza activa en materiales luminiscentes ha sido previamente estudiada. En particular la impurificación del SrS y SrSe con este elemento ha sido objeto de trabajo exhaustivo^{4,5}. En estos casos el Ce se introduce en forma iónica Ce^{3+} en forma substitucional de Al. En general los orbitales 4f del Ce^{3+} son apantallados eléctricamente por los electrones $5s^2 5p^6$.

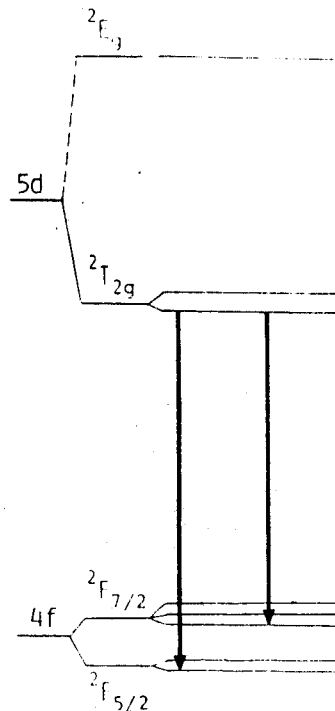
FIGURA 5



dando como resultado que su desdoblamiento debido al campo cristalino en el que se encuentre el átomo sea poco dependiente del medio en el que esté. No ocurre así para los orbitales 5d cuyo desdoblamiento consecuentemente es fuertemente dependiente del medio en el que el Ce^{3+} este inmerso. En el caso de $SrS:Ce$ y $SrSe:Ce$ se observa una emisión doble (480 y 535 nm para SrS y 470 y 527 para $SrSe$) característica de las transiciones entre el nivel $^2T_{2g}(5d)$ a los niveles $^2F_{7/2}$, $^2F_{5/2}$ del 4f como se ilustra en la figura 6. La longitud de onda relacionada con esta transición es en consecuencia completamente dependiente del campo en el que el se haya introducido el Ce debido a que la localización del nivel $^2T_{2g}(5d)$ es determinante y depende como se mencionó anteriormente del medio que rodea al Ce^{3+} . Los picos observados en el espectro luminiscente de $Al_2O_3:Ce$ están localizados en 400 y 427nm. Es muy probable que estas emisiones correspondan a las mismas transiciones responsables de la luminiscencia de SrS y $SrSe$. El corrimiento de energía de estos picos podría ser asociado con el efecto del medio sobre la localización en energía del nivel $^2T_{2g}(5d)$ que, como ya ha sido discutido, es fuertemente dependiente de este factor.

La dependencia observada de la intensidad de la emisión en función del porcentaje de Ce es similar a la observada para otros materiales luminiscentes (por ejemplo Mn en ZnS^6) aparentemente ocurre un fenómeno de saturación al aumentar el contenido de dopante en la película y posteriormente, a mayores concentraciones ocurre inclusive una destrucción de la luminiscencia. Este último efecto está probablemente asociado con disipación de energía en forma no radiativa mediante interacción entre átomos de Ce en forma similar al caso del Mn. El comportamiento de la luminiscencia en función de la temperatura del sustrato pareciera ser contradictorio con la idea de que a mayores T_s se obtiene mejor calidad del material depositado. Se debe considerar sin embargo que también al incrementar la temperatura de depósito se aumenta la probabilidad de perder el impurificante mediante difusión hacia el sustrato. Este fenómeno ya fué observado para el caso de Tb en Al_2O_3 previamente reportado³. En relación con la dependencia de la intensidad con el flujo de gas el hecho de que la intensidad sea mayor para mayores flujos es indicativo de que flujos grandes de gas resultan en un material de mejor calidad estequiométrica y densidad. Esto es debido a que al aumentar el flujo de gas la atomización de la solución de

FIGURA 6



rocado resulta en gotas de menor dimensión dando lugar a un mejor acomodamiento del material depositado.

En resumen, se reporta la emisión en el azul de películas de Al_2O_3 impurificadas con Ce y depositadas por la técnica de rocío pirolítico. Así mismo se propone que esta emisión se debe a la introducción del Ce en forma iónica (Ce^{3+}). El doble pico en 400 y 427nm en este caso sería característico de una transición entre los niveles $^2T_{2g}(5d)$ y los niveles $^2F_{7/2}$ y $^2F_{5/2}(4f)$.

REFERENCIAS

- 1.- A. Ortiz, C. Falcony, M. García, A. Sánchez; *Semicond. Sci. Technol.*, a ser publicado.
- 2.- E. F. Morehead; en "Physics and Chemistry of II-VI compounds", editado por Aven y Prener, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1967).
- 3.- C. Falcony, A. Ortiz, J. M. Dominguw, M. H. Farias, L. Cota Araiza, G. Soto; a publicarse en *J. Electrochem. Soc.* (1992).
- 4.- N. Yamashita, Y. Michitsuji; *J. Electrochem. Soc.*, 134, No. 11, pag. 2932.
- 5.- Ken-ichi Onisawa, Moriaki Fuyama, Kazuo Taguchi, Katsumi Tamura, Yoshimasa A. Ono; *J. Electrochem. soc.*, 135, No. 10, pag. 2631.
- 6.- R. Mach, G. O. Müller; *Phys. Stat. Sol. (a)*, 81, pag 609.