

Termoluminiscencia inducida por luz ultravioleta y visible en $ZrO_2:TR$

T. Rivera y J. Azorín

*Departamento de Física Universidad, Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
09340 México, D.F., Mexico*

E. Martínez y M. García

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México
04510 México, D.F., Mexico*

Recibido el 27 de febrero de 1998; aceptado el 20 de mayo de 1998

En este trabajo se presentan los resultados de estudiar las características termoluminiscentes (TL) y ópticas del óxido de circonio dopado con tierras raras ($ZrO_2:TR$) en forma de película depositada en sustratos de cuarzo, expuesto ante el haz de luz UV y visible producido por una lámpara de Xenón acoplada a un monocromador en la región de 200 a 900 nm. El dopante con el que se obtuvieron mejores resultados en base a su respuesta TL fue europio (concentración óptima del 1.8% atómico determinado por EDS). El $ZrO_2:Eu$ exhibió una curva TL con tres bandas; a 120, 290 y 390°C respectivamente, el primer pico se desvanece completamente en 24 horas a temperatura ambiente, mientras que los otros dos permanecen estables. La respuesta en función de la longitud de onda de la luz incidente presentó tres máximos centrados alrededor de 210, 260 y 320 nm. La respuesta TL en función de la dosis resultó lineal en el intervalo de 2.4 a 3000 $\mu J \cdot cm^{-2}$ de irradiancia espectral.

Descriptores: Termoluminiscencia; características termoluminiscentes; características ópticas;

This paper presents the results of studying the thermoluminescent (TL) characteristics of rare earth-doped zirconium oxide ($ZrO_2:TR$) in thin films coated on quartz substrate, exposed to UV/VIS light beam produced by a Xenon lamp which was coupled to a mono-chromator in the range of 200 to 900 nm. The best results, based on the TL response, were obtained doping with europium (optimal concentration 1.8% atomic as measured by means of EDS): The samples of $ZrO_2:Eu$ exhibited three peaks in its glow curve at 120, 290 and 390°C respectively. The first peak fades completely in 24 h at room temperature, meanwhile the two other are stable. The response as a function of the wavelength of the incident light was linear from 2.4 to 3000 $\mu J \cdot cm^{-2}$ of spectral irradiance.

Keywords: Thermoluminescence; thermoluminescent characteristics; optics characteristics

PACS: 78.60.K; 87.56; 42.79.P; 85.60.G

1. Introducción

La cantidad de radiación ultravioleta (UV) natural que llega a la superficie de la tierra varía considerablemente de un lugar a otro y de acuerdo a las condiciones climatológicas [1]. La evaluación de la dosis recibida por el hombre debido a la radiación UV natural reviste especial importancia por su relativamente alta energía comparada con la de otro tipo de radiaciones no ionizantes de este grupo y con ello la radiación natural aporta la máxima contribución a la dosis colectiva recibida por población en general.

Uno de los primeros usos de la termoluminiscencia (TL) fue precisamente para la medición de la radiación UV; Wiedeman estudió el efecto de la luz UV en $CaSO_4:Mn$ [2]. Algunos otros autores han sugerido el uso de dosímetros TL elaborados de diferentes materiales para medir la radiación UV [3-5]. La TL inducida en ZrO_2 irradiado con UV, rayos-X o radiación λ ha sido reportada por varios autores [6, 7]; mientras que otros investigadores han propuesto la incorporación de impurezas al ZrO_2 para la dosimetría de la luz UV [8, 9]. Es por lo tanto de mucho interés lograr el desarrollo

de un dosímetro personal TL (DTL) para la dosimetría de la luz UV y visible. En este trabajo se reportan los resultados experimentales de estudiar las propiedades TL de películas delgadas de ZrO_2 impurificado con europio.

2. Desarrollo experimental

Los materiales TL empleados en este estudio fueron elaborados en forma de películas de 0.05 mm de espesor depositadas sobre sustratos de cuarzo de forma cuadrada de 5 mm de lado. Las películas fueron preparadas mediante la técnica de Rocío Piroclítico [10], usando una solución al 0.005 M de oxocloruro de circonio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), y cloruro de europio ($EuCl_3$) como material dopante. Para la producción del aerosol se utilizó un generador ultrasónico, se usó aire como gas conductor hasta la superficie del sustrato, el cual se encuentra en un baño de estaño a una determinada temperatura. Los espesores de las películas fueron determinados mediante un perfilómetro Sloan Dektak IIA. Las temperaturas de depósito fueron variadas entre 250 a 550°C con incrementos de 50°C. El tiempo necesario para llevar a cabo el proceso del depósito de la película fue de 10 min.

Para determinar la estructura cristalina de las películas se utilizó un difractómetro de rayos X Siemens D-5000 con una radiación de 0.15406 nm de longitud de onda. Mientras que para determinar la concentración de las impurezas se usó fluorescencia de rayos X (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) y análisis de activación neutrónica.

Previamente a las exposiciones las muestras fueron tratadas térmicamente a una temperatura de 520°C durante 10 min para eliminar toda información no deseada. Después de los tratamientos térmicos, las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se procedió a tomar una lectura TL inicial para determinar la lectura de fondo. Posteriormente las muestras fueron expuestas individualmente ante el haz producido por una lámpara de Xenón acoplada a un monocromador para seleccionar diferentes longitudes de onda entre 200 a 900 nm. Las muestras utilizadas fueron preparadas con diferentes concentraciones de dopante y a diversas temperaturas de sustrato.

Para obtener el espectro de fotoluminiscencia la muestra fue estimulada con luz ultravioleta de 275 nm utilizando un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin-Elmer 650-10S.

Las lecturas TL se llevaron a cabo en un equipo analizador TL Harshaw 4000 conectado una PC para almacenar y analizar los espectros obtenidos. Tanto la señal TL como la temperatura fueron digitalizadas por medio de dos canales de una interface RC 232C.

Todas las lecturas se realizaron en atmósfera de N₂ con el fin de eliminar las señales espurias que se puedan generar en la cámara oscura y la radiación infrarroja de la plancheta de calentamiento. La señal fue integrada desde la temperatura ambiente (aprox. 20°C) hasta 600°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/s, durante 30 s. Con el propósito de establecer el tratamiento térmico de borrado óptimo para el ZrO₂:Eu, las películas se sometieron a diferentes temperaturas durante diversos tiempos.

Para estudiar la reproducibilidad del material los cristales fueron expuestos 10 veces ante el mismo haz de luz de longitud de onda de 260 nm durante 1 minuto después de haber sido tratados térmicamente a 520°C durante 10 min.

3. Resultados y discusión

La concentración óptima de europio en ZrO₂ determinada en base a la máxima respuesta TL de las muestras fue del 5% en solución y 1.8% atómico con respecto al contenido de zirconio. Las muestras usadas presentaron una estructura cristalina correspondiente a la fase tetragonal metaestable del óxido de circonio para temperaturas de sustrato mayores o iguales a 400°C, para temperaturas menores a la mencionada se observa un comportamiento similar al de un material altamente desordenado o amorfo. En el difractograma mostrado en la Fig. 1 se pueden apreciar reflexiones cercanas a 30.5°, 35°, 51°, 60° y 63° las cuales corresponden a las líneas (111), (200), (202), (131) y (222), respectivamente, de la fase tetragonal de la circonia. En este caso, la reflexión (111) es la más intensa indicando una orientación preferencial en el creci-

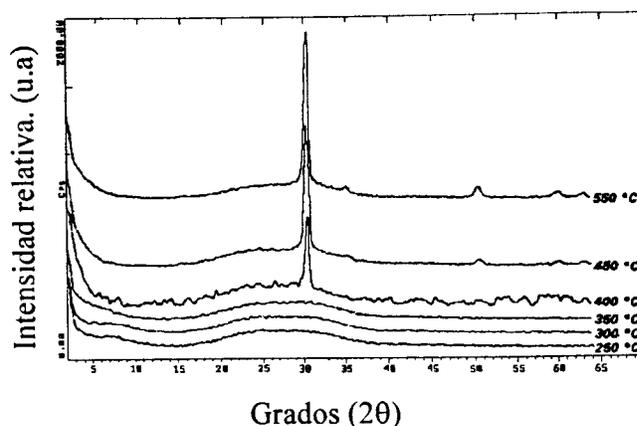


FIGURE 1. Espectros de difracción de rayos X para películas de ZrO₂:Eu para muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato.

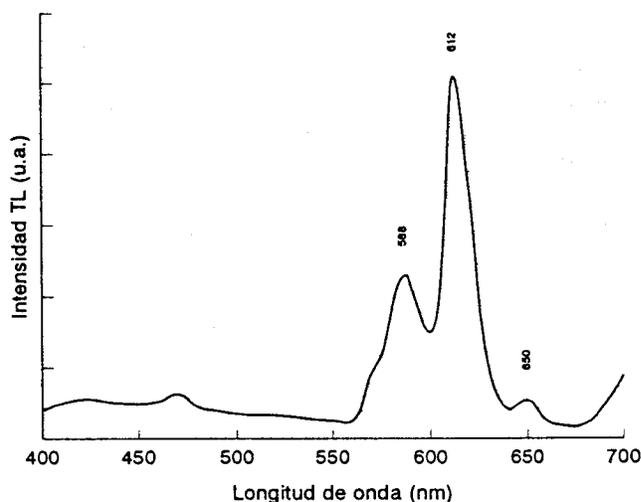


FIGURE 2. Espectro de emisión fotoluminiscente de una película de ZrO₂:Eu preparada a una temperatura de sustrato de 550°C y una concentración de Eu del 1.8% atómico y excitado con luz UV de 275 nm.

miento del material en esa dirección, la cual es perpendicular a la superficie del sustrato. Es claro que a medida que se incrementa la temperatura del sustrato durante el crecimiento del material hay un incremento en la intensidad de los picos lo cual indica una mejor cristalinidad. Es probable que a medida que se incrementa la temperatura (en la región de temperaturas empleadas) se esté efectuando un rápido proceso de sinterizado lo que conduce a un incremento en el tamaño de los granos (indicado por una disminución en la anchura de los picos).

El espectro de emisión inducido por un haz de luz UV de 275 nm, obtenido con un espectrofluorómetro Perkin-Elmer 650-10S, muestra tres máximos 588, 612 y 650 nm, con la máxima emisión a 612 nm, como se muestra en la Fig. 2. Estos máximos corresponden a las transiciones energéticas ⁵D₀ → ⁷F₀, ⁵D₀ → ⁷F₁, ⁵D₀ → ⁷F₂, and ⁵D₀ → ⁷F₃ del ión Eu³⁺.

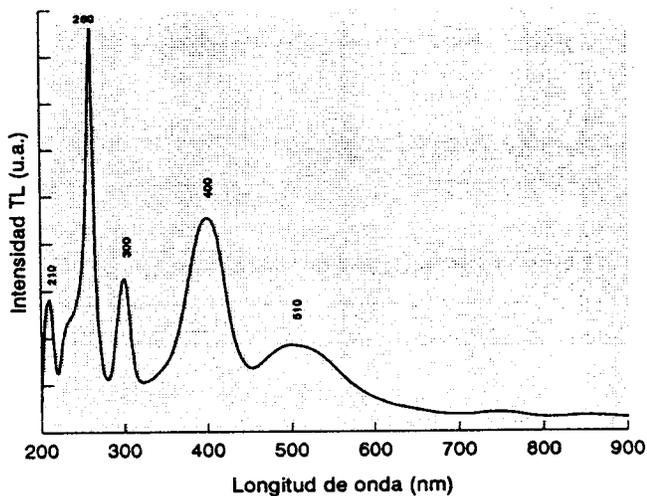


FIGURE 3. Respuesta TL del $ZrO_2:Eu$ en función de la longitud de onda de la luz incidente en el intervalo de 200–900 nm.

La mayor intensidad de la emisión se observa para el material preparado a la mayor temperatura, probablemente esto se deba a que a mayor cristalización se logra una mayor incorporación de la impureza en forma iónica y en sitios substitucionales ya que en este caso hay mayor energía para la descomposición total de la molécula de $EuCl_3$ y a una mejor distribución de la misma lo que conduce a un incremento en la intensidad de la emisión. Asimismo, se observa que existe un valor óptimo de la concentración del impurificante (1.8% atómico) que produce, nuevamente la mayor intensidad de la emisión fotoluminiscente. Para valores del impurificante mayores al valor óptimo se observa una disminución de la intensidad de la emisión (obviamente para valores menores al óptimo, se observa también una disminución de la intensidad de la emisión, ésta se puede atribuir a que no hay suficientes impurezas incorporadas para una emisión intensa) la cual puede deberse a un exceso de impurezas incorporadas las cuales forman cúmulos de ellas y por su cercanía se transfieren la energía de una a otra por un proceso de resonancia, esta energía eventualmente alcanza un sumidero de energía y esta se disipa mediante procesos no radiativos más que por emisión de luz visible. Debido a esto se produce un apagamiento en la emisión (quenching).

La respuesta termoluminiscente del $ZrO_2:Eu$ en función de la longitud de onda de la luz incidente presentó tres picos a 210, 260 y 320 nm, siendo el de máxima intensidad el que se presenta a 260 nm. Esta curva se muestra en la Fig. 3. Los valores óptimos de la TL se obtuvieron para el valor máximo de temperatura de sustrato empleado durante el crecimiento y el valor óptimo del impurificante (1.8% atómico).

La Fig. 4 muestra la curva TL del $ZrO_2:Eu$ obtenida para todas las longitudes de onda estudiadas. En esta curva se pueden observar 3 picos, el primero a 120°C, el segundo a 290°C y el tercero a 390°C. El primer pico se desvanece completamente a temperatura ambiente en 24 horas mientras que los otros dos permanecen estables. El tratamiento óptimo de bo-

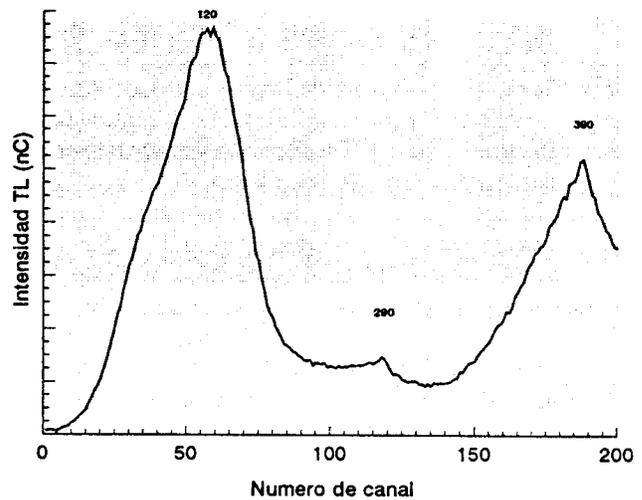


FIGURE 4. Curva TL del ZrO_2 dopado con europio expuesto a la luz UV de 260 nm.

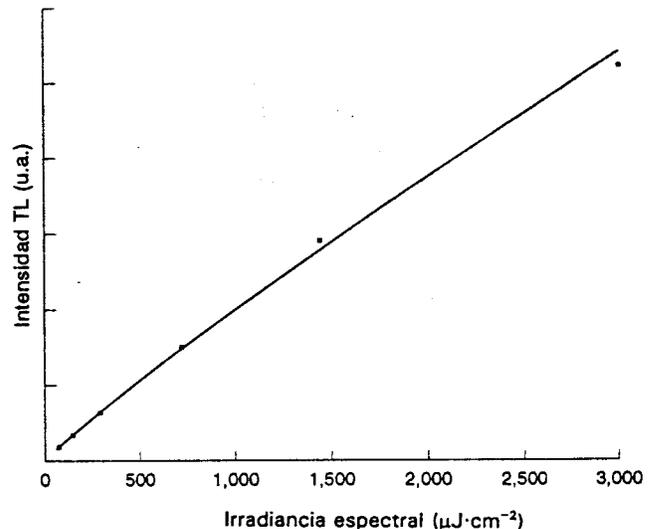


FIGURE 5. Respuesta TL del $ZrO_2:Eu$ en función de la dosis de exposición a la luz UV.

noindent rrado térmico para los cristales de $ZrO_2:Eu$ resultó ser de 520°C durante 10 min. También, en este caso los mejores resultados se obtuvieron empleando los valores óptimos de la temperatura del sustrato y de la concentración del impurificante mencionados líneas arriba.

La reproducibilidad de las mediciones sobre las películas de óxido de zirconio activado con europio ($ZrO_2:Eu$) puede considerarse como buena ya que se obtuvo una desviación estándar del 2.6% de las lecturas tomadas hasta por 10 veces. La respuesta TL del $ZrO_2:Eu$ expuesto a luz UV de longitud de onda de 260 nm resultó lineal entre 2.4 y 3000 $\mu J/cm^2$ de irradiancia espectral, como se observa en la Fig. 5.

El depósito de las películas de $ZrO_2:Eu$ se hizo inicialmente sobre sustratos de vidrio Pyrex y cuarzo, se observó que las depositadas sobre cuarzo tienen mejor adherencia al sustrato y aparentemente una mejor topografía superficial.

Además de que el sustrato de cuarzo permite tratamientos térmicos, en un caso dado, a temperaturas mayores a $650^{\circ}C$ sin interferir con el material depositado. Los sustratos de vidrio Pyrex reblandecen a partir de la temperatura antes mencionada y hay difusión de algunos de sus componentes como sodio o potasio hacia el material depositado, los cuales lo contaminan y como consecuencia pueden modificar negativamente sus propiedades.

4. Conclusiones

Se han preparado películas de óxido de circonio impurificadas con europio trivalente, empleando la técnica de Rocío Pirolítico con un espesor aproximado de 5 micrómetros. A partir de las mediciones de difracción de rayos X se observa que su cristalinidad depende de la temperatura del sustrato durante el crecimiento. A valores bajos de temperatura (menores a $400^{\circ}C$) el material permanece en un estado altamente desordenado y a medida que éstos se incrementan se observa un desarrollo hacia la fase tetragonal metaestable del óxido de circonio. Los espectros de emisión mostraron que las transiciones de energía observadas son aquéllas características del ión de europio trivalente. Podría especularse, en este punto que la TL está fuertemente relacionada con la

posible reducción del ión Eu^{3+} al Eu^{2+} por efecto de la exposición a la luz UV y la posterior oxidación de Eu^{2+} a Eu^{3+} durante el calentamiento.

Los resultados muestran que tanto la temperatura de sustrato durante el crecimiento de las películas depositadas sobre sustratos de cuarzo así como la concentración del dopante influyen en la respuesta TL del material, por lo que deben controlarse para mantenerlas en un valor óptimo.

El pico TL mostrado por la curva TL a $290^{\circ}C$ puede ser considerado como el pico dosimétrico puesto que tiene la suficiente estabilidad para no contribuir apreciablemente al desvanecimiento del material, aunado a la buena reproducibilidad y al amplio intervalo de irradiancia espectral en el que la respuesta TL es lineal, muestran que el $ZrO_2:Eu$ en forma de película depositado en sustratos de cuarzo tiene un potencial promisorio para ser usado como dosímetro TL en dosimetría personal y ambiental de la luz UV.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Leticia Baños su apoyo en la obtención de los espectros de rayos X.

1. B.L. Diffey, *Phys. Med. Biol.* **25** (1980) 405.
2. E. Wiedeman and G.C. Schmidt, *Ann. Phys. Chem. Neue Folge* **54** (1895) 604.
3. P. Bassi, G. Busuoli, and O. Raimondi, *Health Phys.* **31** (1976) 179.
4. J.S. Nagpal, *Radiat. Effects Letters.* **43** (1979) 173.
5. J. Azorín *et al.*, *J. Thermal. Anal.* **39** (1993) 1107.
6. P. Iacconi, P. Keller, and R. Caruba, *Phys. Status Solid A* **50** (1978) 275.
7. C. Bettinali, G. Ferrareso, and J.W. Manconi, *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 3957.
8. S.C. Chang and C.S. Su, *Nucl. Tracks. Radiat. Meas.* **20** (1992) 511.
9. W.C. Hsieh and C.S. Su, *C. J. Phys. D: Appl. Phys.* **27** (1994) 1763.
10. J. Azorín, T. Rivera, E. Martínez, and M. García, *Radiat. Meas.* (en prensa).