



Síntesis y Caracterización de Películas Luminiscentes de $ZrO_2:Dy^{3+}$ mediante la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico

R. Martínez Olmos¹, J. Guzmán Mendoza¹, M. García Hipólito².

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

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

Resumen

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis y caracterización de películas luminiscentes de Óxido de Zirconio (ZrO_2), intrínsecas e impurificadas con Disprosio (Dy). Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio y silicio mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, utilizando cloruros como elementos precursores. Los depósitos de las películas se llevaron a cabo variando concentraciones del Dy con respecto al Zr en 1, 3, 5, 7, 10, 15 y 20% atómico en el intervalo de temperatura entre 400 y 550 °C, en intervalos de 50 °C. Las películas así obtenidas se analizaron en su morfología mediante microscopia electrónica de barrido; en su composición química mediante espectroscopia por dispersión de energía y mediante la técnica de difracción de rayos x se caracterizaron en su estructura cristalina. Finalmente se determinaron sus propiedades fotoluminiscentes mediante la espectrofluorometría.

Introducción

El óxido de zirconio presenta propiedades físico – químicas que lo hacen un buen candidato para ser utilizado como matriz luminiscente, como son su transparencia óptica, estabilidad química, alto coeficiente de expansión térmico, baja conductividad térmica, etc. Así mismo, las propiedades ópticas de los iones de tierras raras es tema de muchas investigaciones en la última década y desde su descubrimiento por los pioneros Bhargava y Gallagher, se han ido intensificando las investigaciones de sus efectos en las matrices cristalinas y no cristalinas [2]. Actualmente existen múltiples técnicas para el depósito de películas como por ejemplo, erosión catódica, sol-gel, depósito de capas atómicas, rocío pirolítico ultrasónico(RPU), etc. Esta última ha demostrado ser una técnica adecuada para depositar películas delgadas, gruesas y polvos, en un proceso simple y económico que nos permite obtener materiales muy variados, especialmente óxidos, sulfuros, seleniuros, etc. Las soluciones precursoras en ésta técnica se obtienen a partir de sales orgánicas e inorgánicas tales como cloruros, nitratos, acetatos, acetilacetatos, etóxidos, etc. Disueltos en agua des-ionizada, alcoholes u otros solventes orgánicos [1,3,4].

Procedimiento Experimental

En el depósito de las películas de ZrO_2 , se utilizó la técnica de RPU que consiste principalmente en formar un aerosol a partir de una solución precursora mediante ultrasonido y transportarlo hasta un sustrato caliente en donde se realiza la reacción pirolítica, obteniéndose un depósito sólido en forma de película sobre dicho sustrato; En la síntesis de las películas se utilizó cloruro de Zirconio como precursor y cloruro de Disprosio como impurificante, disueltos en agua deionizada. Los depósitos de las películas se llevaron a cabo en un intervalo de temperaturas de 400 a 550 °C en pasos de 50 °C. Así mismo, se utilizó diferentes porcentajes del impurificante 1, 3, 5, 7, 10, 15 y 20% atómico, determinando así las mejores características tanto en su morfología como en sus propiedades luminiscentes.

Resultados

En la figura 1, se muestra la micrografía de barrido para la película de ZrO_2 intrínseca depositada sobre vidrio a una temperatura de 500°C. La película muestra una superficie uniforme, rugosa y sin huecos, lo que supone que se adhiere bien al sustrato. En ella se pueden distinguir pequeñas esferas de diámetro aproximado de 1 μm .

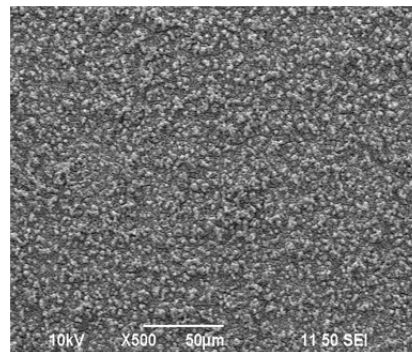


Figura 1.- Micrografía de barrido de la película de ZrO_2 intrínseca depositada sobre vidrio a 500°C.

En la tabla 1 se reportan los resultados obtenidos mediante espectroscopia por dispersión de energía (EDS) para película



Memorias en extenso

de ZrO₂ intrínseca, depositada sobre silicio a la temperatura de 500°C.

Tabla 1.- Elementos presentes en las películas de ZrO₂ intrínsecas, determinados mediante EDS.

Elemento	%peso	%atómico
O	27.60	66.86
Zr	68.86	29.26
Cl	3.55	3.88

En esta se puede apreciar la presencia de cloro en la película, lo cual se debe al hecho de haber utilizado cloruros como elementos precursores. También se puede apreciar que la cantidad de Oxígeno en esta película se acerca mucho al valor esperado de 66.0 % atómico.

En la figura 2 se muestran los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, para las películas de ZrO₂ intrínsecas a las diferentes temperaturas de depósito. Aquí se puede apreciar que la película depositada a 400°C presenta una incipiente estructura cristalina, con tamaños de cristal muy pequeño. Sin embargo, con el aumento de temperatura de depósito, la cristalinidad de las películas aumenta, junto con el tamaño de cristal, lo cual queda en evidencia con la reducción en el ancho de los picos de difracción. La estructura cristalina corresponde a la fase tetragonal del ZrO₂ de acuerdo a la carta de difracción ICSD 066783.

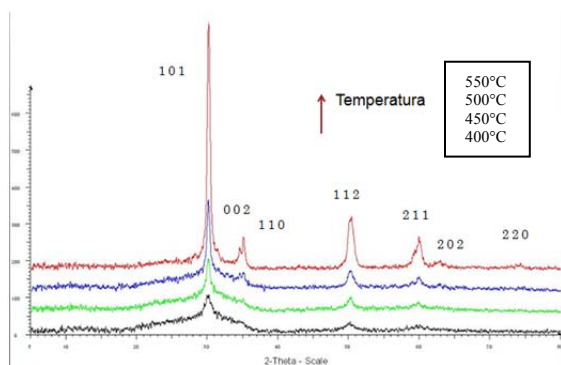


Figura 2.- Patrones de difracción de rayos X para las películas de ZrO₂ intrínsecas depositadas sobre vidrio, en función de la temperatura de depósito.

La figura 3 muestra los espectros de emisión fotoluminiscente para las películas de ZrO₂:Dy (10%) depositadas sobre vidrio, en función de la temperatura de depósito. En esta se muestran los picos asociados a las transiciones $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ que corresponden a las longitudes de onda de 480, 575 y 680 nm, características del Dy. Estos espectros se obtuvieron a partir de una longitud de onda de excitación de 254 nm, observándose que la mayor intensidad de emisión FL se encuentra en las películas depositadas a 500°C, con 10% del impurificante.

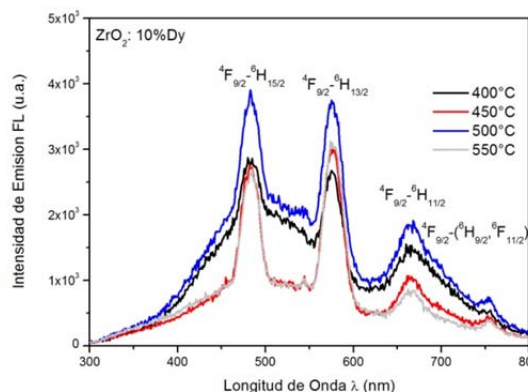


Figura 3.- Espectros de emisión fotoluminiscente para las películas de ZrO₂:Dy (10%) depositadas sobre vidrio, en función de la temperatura de depósito.

Conclusiones

Se depositaron películas de ZrO₂ intrínsecas e impurificadas con Dy mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. La mayor intensidad luminiscente se encontró en las películas depositadas a 500 °C e impurificadas con el 10% de Dy. Se encontró que la fase presente las películas corresponde a la fase tetragonal del ZrO₂.

Agradecimientos

Agradecemos a la SIP –IPN y al CONACyT el apoyo otorgado para la realización de este proyecto.

Referencias

- (1) R. Chora-Corella, M. García-Hipólito, O. Álvarez-Fragoso, M. A. Álvarez Perez y C. Falcony “Caracterización de películas luminiscentes de óxido de hafnio activadas con EU depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico”. (2009).
- (2) Xiaoyan Fua, Shuyun Niu, Hongwu Zhang, Qin Xin, “Photoluminescence of Dy³⁺ ions in yttrium stabilized zirconium oxide with different phases” (2005).
- (3) T. Rivera, J. Azorin, C. Falcony, M. Garcia, E. Martinez, “Thermoluminescent Response of ZrO₂ + PTFE Prepared in Mexico to 90Sr/90Y Beta Particles” (2002).
- (4) T. Rivera, J. Azorin, C. Falcony, M. Garcia, E. Martinez, “Ultraviolet Thermoluminescent Dosimetry Using Terbium-Doped Zirconium Oxide Thin Films” (1999).