

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y
MATERIALES

Termoluminiscencia de Li_2ZrO_3 Sintetizado por
Reacción de Estado Sólido

TESIS

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta
Tomasa Candida Hernández Pérez

Hermosillo, Sonora.

Enero de 2020

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



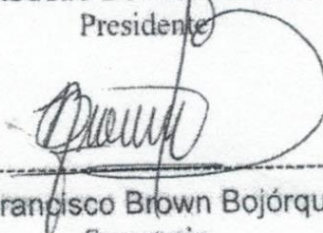
Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

APROBACIÓN DE TESIS

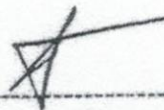
Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de doctorado de TOMASA CANDIDA HERNÁNDEZ PÉREZ han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.

R. Bernal H.

Dr. Rodolfo Bernal Hernández
Presidente



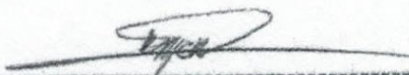
Dr. Francisco Brown Bojórquez
Secretario



Dr. Catalina Cruz Vázquez
Sinodal



Dr. Raúl Pérez Salas
Sinodal



Dr. Martín Antonio Encinas Romero
Sinodal Suplente



Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses
Sinodal Externo

DEDICATORIA

*A mis padres, Miguel y Librada, y a mis hermanos Juan,
Andrea, Gustavo, Julieta, Gloria y Miguel Ángel.*

AGRADECIMIENTOS

A mi padre celestial, *Jehová Dios*, por el regalo de la vida y por este espacio del universo llamado tierra.

Al **consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el apoyo económico otorgado para la realización del presente trabajo.

Expreso mi sincera gratitud a mi director de tesis, el **Dr. Rodolfo Bernal Hernández** por su acertada dirección a lo largo de la realización del presente trabajo. A la **Dra. Catalina Cruz Vázquez** por su inmenso apoyo brindado mediante su guía, consejos y su gran paciencia en todo este tiempo. A mi co-director **Dr. Francisco Brown Bojórquez** por su gran apoyo en la dirección en este proyecto. Al **Dr. Raúl Pérez Salas** del **Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora** por su asesoría académica y por las facilidades brindadas en la realización de los experimentos de Fotoluminiscencia y por sus valiosas aportaciones en el desarrollo del presente trabajo. Al **Dr. Martín Antonio Encinas Romero** y al **Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses** por su desinteresado trabajo de revisión y por sus acertadas recomendaciones. Al **Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora** por facilitar los recursos materiales para la realización del presente trabajo y todos mis compañeros del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales por su apoyo y compañerismo brindado de forma incondicional.

ÍNDICE

CONTENIDO	PÁGINA
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABLAS	v
ABSTRACT	vi
RESUMEN	vii
CAPÍTULO 1 -----	1
1. INTRODUCCIÓN -----	1
1.1 Objetivos-----	2
1.1.1 Objetivo general-----	2
1.1.2 Objetivos particulares-----	2
2. ANTECEDENTES -----	3
2.1 Zirconatos de Litio Presentes en el Sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$ -----	3
2.1.1 Síntesis de metazirconato de litio (Li_2ZrO_3)-----	3
2.2 Estructura Cristalina de Li_2ZrO_3 -----	5
2.2.1 Arreglo de cationes en la estructura cristalina de Li_2ZrO_3 -----	8
2.3 Luminiscencia-----	13
2.3.1 Propiedades luminiscentes del Li_2ZrO_3 -----	15
2.3.2 Luminiscencia térmicamente estimulada-----	15
2.3.2.1 Modelo simple de la luminiscencia térmicamente estimulada-----	16
2.3.2.1.1 Factor geométrico del pico de brillo para una cinética de primer orden-----	20
2.3.2.1.2 Parámetros cinéticos del pico de brillo para una cinética de primer orden-----	20
2.3.2.1.3 Estabilidad de la señal termoluminiscente-----	21
2.3.2.1.4 Dosis respuesta-----	21
2.3.2.1.5 Reusabilidad-----	22
2.3.2.1.6 Mínima dosis detectable-----	22
2.3.3 Luminiscencia persistente-----	24
2.3.4 Fotoluminiscencia-----	25
CAPÍTULO 3 -----	29
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL -----	29
3.1 Reactivos-----	29

3.2 Materiales y Equipos-----	29
3.3 Metodología-----	30
3.3.1 Síntesis de Li_2ZrO_3 por reacción de estado sólido-----	30
3.3.2 Caracterización estructural mediante difracción de rayos-X-----	30
3.3.3 Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido----	30
3.3.4 Caracterización termoluminiscente del fósforo Li_2ZrO_3 -----	31
3.3.5 Caracterización de afterglow del fósforo Li_2ZrO_3 -----	31
3.3.6 Caracterización fotoluminiscente del fósforo Li_2ZrO_3 -----	31
CAPITULO 4-----	33
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN-----	33
4.1 Síntesis de Li_2ZrO_3 por Reacción de Estado Sólido y su Caracterización Estructural Mediante Difracción de Rayos-X de Polvos-----	33
4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)-----	33
4.3 Caracterización Termoluminiscente del Li_2ZrO_3 Sintetizado-----	33
4.3.1 Luminiscencia persistente de Li_2ZrO_3 en función de la dosis-----	38
4.3.2 Reproducibilidad de la señal de luminiscencia persistente del óxido Li_2ZrO_3 -----	44
4.3.3 Dosis mínima detectable del óxido Li_2ZrO_3 ..-----	44
4.4 Caracterización Fotoluminiscente del Li_2ZrO_3 -----	47
CAPÍTULO 5-----	50
5. CONCLUSIONES-----	50
PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES-----	51
BIBLIOGRAFÍA-----	52
ANEXOS-----	56

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
1 Diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$	4
2 Análisis termogravimétrico de los compuestos de inicio para la síntesis de Li_2ZrO_3	6
3 Arreglos octaédricos de cationes en A_2BO_3 en la fase de tipo NaCl. Los cationes A se muestran como esferas blancas pequeñas, los cationes B como esferas negras pequeñas y los aniones como esferas blancas grandes	7
4 (a) Octaedros de BO_6 de la estructura tipo NaCl de la composición A_2BO_3 . (b) Patrón de ordenamiento de cationes entre las capas de oxígeno en empaquetamiento cúbico compacto en la fase A_2BO_3 . Los cationes A se muestran como esferas blancas y los cationes B como esferas negras.....	9
5 Estructura cristalina de Li_2ZrO_3 (simetría $\text{C}2/\text{c}$); se indican los sitios cristalográficos inequivalentes de Li (Posiciones $4e2$). Los iones Li están octaédricamente coordinados por oxígenos y comparten ejes.....	10
6 Estructura cristalina de Li_2ZrO_3 monoclinica.....	11
7 Procesos de luminiscencia. (a) fluorescencia y (b) fosforescencia.....	14
8 Mecanismo del modelo simple de termoluminiscencia: Durante la fase de excitación (a) se producen electrones y huecos libres, los cuales son atrapados (b) en centros de atrapamiento, Tr, y centros de recombinación, R. Durante la fase de calentamiento (c) los electrones se liberan a la banda de conducción y se mueven a través de ella hasta encontrar un hueco en un centro de recombinación (d). La energía de la recombinación excitará el centro y la relajación del centro excitado producirá la luminiscencia.....	17
9 Intervalo de linealidad señal TL versus dosis de radiación. $D1$ = Valor mínimo, Dm = Valor máximo, Ds = Valor de saturación	23
10 Proceso de fololuminiscencia	26
11 Espectros de excitación y emisión fluorescente	27

12	Patrón de difracción de rayos X (DRX) de una muestra de Li_2ZrO_3 obtenido por reacción de estado sólido, comparado con el patrón de referencia de Li_2ZrO_3 (carta ICDD no.01-076-1150) y de ZrO_2 (carta ICDD no. 00-037-1484)	33
13	Micrografías de Li_2ZrO_3 sintetizado por reacción de estado sólido, obtenidas usando ampliaciones de x350 (13a) y x2000 (13b), respectivamente.....	34
14	Curva de brillo de una muestra de Li_2ZrO_3 obtenida después de exponerse a una dosis de 25 Gy de irradiación de partículas beta	35
15	(a) Evolución de las curvas de brillo de una pastilla de Li_2ZrO_3 , obtenidas al transcurrir distintos tiempos entre la irradiación a 25 Gy con partículas beta y la correspondiente lectura de TL.....	38
16	Curvas de luminiscencia persistente de Li_2ZrO_3 expuesto a dosis de 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1000 y 2000 Gy de radiación con partículas beta.....	39
17	Curvas de decaimiento de luminiscencia persistente de Li_2ZrO_3 expuesto a dosis desde 0.5 Gy hasta 2.0 kGy de irradiación con partículas beta, graficadas en el intervalo de tiempo de 510 a 600 s.	41
18	Luminiscencia persistente integrada en función de la dosis de irradiación con partículas beta en el rango de dosis desde 0.5 hasta 256 Gy.....	42
19	Luminiscencia persistente integrada de Li_2ZrO_3 obtenida en diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura de LP. En cada ciclo la muestra se expuso a 10 Gy de partículas beta.	44
20	Espectro de emisión y de excitación fotoluminiscente de Li_2ZrO_3 a temperatura ambiente.....	47
21	Espectro de emisión de Li_2ZrO_3 a temperatura ambiente.....	49

LISTA DE TABLAS

TABLA	PÁGINA
1 Parámetros cinéticos, factor geométrico y tiempo de vida media, calculados para el pico de TL de primer orden del fósforo Li_2ZrO_3 ...	36
2 Datos de las lecturas de fondo (sin irradiar la muestra) y de LP del fósforo Li_2ZrO_3 utilizados para el cálculo de la dosis mínima detectable	46

ABSTRACT

The thermoluminescence and afterglow properties of Li_2ZrO_3 and their potential application in radiation dosimetry is reported for first time. The characterized Li_2ZrO_3 phosphors were synthesized by solid state reaction from a mixture of Li_2CO_3 and ZrO_2 , subjected to thermal annealing at 400 °C for 2 h and 1000 °C during 24 h in air. A systematic study of its thermoluminescent and persistent luminescence properties were carried out after the beta particles radiation. The characteristic glow curves exhibit a maximum at 164 °C (using a heating rate of 5.0 °C/s) that fades in the first minutes resulting in an intense afterglow. The computed shape factor of the TL glow curve was 0.40, suggesting first-order kinetics for the processes involved. The afterglow signal exhibited reproducibility with a standard deviation of 0.48% and a linear dependence with the irradiation dose in the range from 0.5 to 256 Gy. A methodology is proposed for the first time to evaluate the lower detectable dose using the AG phenomenon as an extension of the accepted method in TL. Structural and morphological characterization were carried out by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, respectively. From the results obtained, it is concluded that Li_2ZrO_3 is a promissory phosphor to be applied in afterglow-based dosimetry, which could be used for *in situ* and *real time* radiation measurements.

RESUMEN

Se reportan por primera vez las propiedades termoluminiscentes (TL) y de luminiscencia persistente (LP) de Li_2ZrO_3 (metazirconato de litio) y su potencial uso como dosímetro de radiaciones. Fósforos de Li_2ZrO_3 fueron sintetizados por reacción de estado sólido a partir de una mezcla de Li_2CO_3 y ZrO_2 , tratada térmicamente a 400°C por 2 h y 1000°C durante 24 h en aire. Se llevó a cabo un estudio sistemático de sus propiedades termoluminiscentes y de luminiscencia persistente al ser expuestos a radiación con partículas beta. La curva de brillo característica de TL exhibió un máximo a 164°C (usando una razón de calentamiento de 5.0°C/s) que se desvanece en los primeros minutos dando lugar a una intensa LP. El factor de forma de la curva de brillo de TL calculado fue de 0.40, sugiriendo una cinética de primer orden para el proceso involucrado. La señal de LP exhibió una reproducibilidad con una desviación estándar de 0.48 % y una dependencia lineal con la dosis de irradiación en el intervalo de 0.5 a 256 Gy. Se propone por primera vez una metodología para evaluar la dosis mínima detectable mediante LP como una extensión del método aceptado en TL. Se llevó a cabo la caracterización estructural y morfológica mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, respectivamente. De los resultados obtenidos, se concluye que el Li_2ZrO_3 es un fósforo promisorio para aplicarse en dosimetría de LP, que podría emplearse para detectar y medir dosis de radiaciones *in situ* y en *tiempo real*.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

La estructura del Li_2ZrO_3 puede considerarse como una superestructura de la red de NaCl. La estructura contiene capas alternas de cationes, una de las capas consta de iones de Li^+ , la otra de $2/3 \text{Zr}^{4+}$ y $2/3 \text{Li}^+$. Los iones Li^+ y Zr^{4+} están coordinados octaédricamente (van der Voort y Blasse, 1991). Existen diferentes métodos para sintetizar Li_2ZrO_3 , incluyendo métodos de estado sólido, de fase líquida, y sol-gel (Xiao Q., y cols. 2013). Entre estos, la síntesis por reacción de estado sólido representa grandes ventajas ya que no requiere de equipamiento sofisticado, y se optimiza el rendimiento del producto obtenido. Además, permite en principio –si se tiene el molde adecuado– fabricar las muestras con la forma y dimensiones que demande cada aplicación particular (German R. M, 1996). El Li_2ZrO_3 es un material químicamente inerte y resistente a la radiación, tiene una densidad de 4.15 g/cm^3 y un punto de fusión de $1615 \text{ }^\circ\text{C}$. El Li_2ZrO_3 ha sido investigado en relación a su aplicación como absorbedor de CO_2 (Wang C., y cols. 2014), y el efecto que sobre éste causa la exposición a radiación en facilidades nucleares (Morineti y Moriyama, 1997). Se ha reportado que al exponer Li_2ZrO_3 a neutrones o a radiación gamma, se generan centros F^+ y F^0 , que son trampas de electrones. A pesar de que se conoce su dureza a las radiaciones y que estas le producen trampas que capturan portadores de carga, no existen en la literatura reportes previos del estudio de sus propiedades termoluminiscentes. En el mundo científico actual, las radiaciones ionizantes se han encontrado muy útiles en ingeniería, medicina, ciencia y tecnología, y la luminiscencia térmicamente estimulada (termoluminiscencia) es la base de la técnica del mismo nombre, que es la más ampliamente utilizada para monitorearlas, de manera que las dosis utilizadas en diferentes campos no excedan los límites considerados seguros. Por esto, la búsqueda de nuevos materiales con nuevas y/o mejores propiedades termoluminiscentes es el impulso de la realización del presente proyecto para eventualmente considerarlos como posibles dosímetros termoluminiscentes que podrían usarse en una amplia variedad de actividades de investigación y aplicaciones en dosimetría de radiaciones ionizantes. Una limitante de la dosimetría termoluminiscente es que evalúa dosis acumuladas, pero no se aplica a la detección y determinación de dosis en tiempo real, para lo cual se ha propuesto la dosimetría basada en luminiscencia persistente.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Sintetizar, por reacción de estado sólido, fósforos de Li_2ZrO_3 , y estudiar su respuesta de termoluminiscencia y luminiscencia persistente al ser expuestos a radiación beta.

1.1.2 Objetivos particulares

1. Sintetizar muestras de Li_2ZrO_3 y caracterizarlas mediante difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM), termoluminiscencia (TL), luminiscencia persistente (LP) y fotoluminiscencia (PL). En base a los resultados obtenidos, evaluar su potencial como material dosimétrico.

1.1 Síntesis de Li_2ZrO_3 en forma de pastilla, utilizando el método de reacción de estado sólido.

1.2 Caracterización estructural y morfológica de Li_2ZrO_3 .

1.3 Caracterización termoluminiscente y de luminiscencia persistente de las muestras de Li_2ZrO_3 obtenidas por reacción de estado sólido, al ser expuestas a radiación beta. La caracterización incluirá (a) obtención de las curvas de brillo características a diferentes dosis, (b) estudio de la reproducibilidad de la respuesta de LP en ciclos repetidos de irradiación-lectura de LP de las muestras (es una medida de la estabilidad), (c) determinación de la dosis mínima detectable mediante LP, (d) establecer la dependencia de la LP como función de la dosis, (e) establecer en qué rango la dosis sería aplicable como dosímetro de radiaciones el Li_2ZrO_3 .

1.4 Proponer una metodología para la determinación de la dosis mínima detectable en dosimetría de luminiscencia persistente, como una extensión del método utilizado en dosimetría termoluminiscente.

1.5 Determinar el tipo de defectos que participan en los procesos de termoluminiscencia y luminiscencia persistente del Li_2ZrO_3 sintetizado.

2. ANTECEDENTES

2.1 Zirconatos de litio presentes en el sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$

Wyers y Cordfunke (Wyers G. P. y Cordfunke E. H. P., 1989) estudiaron la síntesis de compuestos de Li-Zr-O y concluyeron que en el sistema pseudobinario $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$ se encuentran cinco tipos de compuestos binarios, cuyas fases cristalinas son: fase triclinica y monoclinica de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, fase hexagonal Li_8ZrO_6 , fase tetragonal Li_2ZrO_3 y la fase monoclinica Li_2ZrO_3 (figura 1). Estos compuestos tienen amplias aplicaciones en áreas de energía y medio ambiente, tales como electrolito sólido de iones de litio, absorción de CO_2 y como material regenerador de tritio en reactores de fusión.

Se ha demostrado que Li_8ZrO_6 y $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ son materiales prometedores para aplicaciones de cátodo para baterías de iones de litio (LIB) y presentan ventajas como bajo costo, alta seguridad y plataforma de alto voltaje (Zha W. P. y cols., 2018; Liao Y., y cols., 2013). El Li_2ZrO es uno de los materiales más prometedores para absorción de CO_2 a altas temperaturas de alrededor de 400-700 °C (Ida J y Lin Y., 2003; Wang et al., 2014) y además es un material candidato para envolturas de componentes regeneradores de tritio en los reactores de fusión. Además es comparable con los otros candidatos principales, LiO_2 , LiAlO_2 , Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 en términos de potencial de regeneración, difusividad de tritio, conductividad y expansión térmica, compatibilidad química con materiales estructurales y estabilidad en ambientes térmicos e irradiación (Odette R., Zinke S., 2019; Montanaro L. y Lecompte J. P., 1995). Por su resistencia a la radiación, en el presente trabajo se estudió el comportamiento de Li_2ZrO_3 al ser irradiado con partículas beta.

2.1.1 Síntesis de metazirconato de litio (Li_2ZrO_3)

El Li_2ZrO_3 cristalino consta de dos fases, la fase tetragonal (t- Li_2ZrO_3) y la fase monoclinica (m- Li_2ZrO_3). La fase t- Li_2ZrO_3 puede experimentar un cambio de fase a 900°C a la fase estable m- Li_2ZrO_3 . La temperatura de fusión de m- Li_2ZrO_3 es de alrededor de 1695 °C. El Li_2ZrO_3 se ha sido sintetizado por diferentes métodos, como el método de combustión, citrato sol-gel, reacción en estado sólido, etc. La reacción en estado sólido es una reacción química donde no hay necesidad de un solvente. Este método tiene algunas ventajas como facilidad de manejo, reducción de contaminación y bajo costo (Natalia V. y cols., 2018).

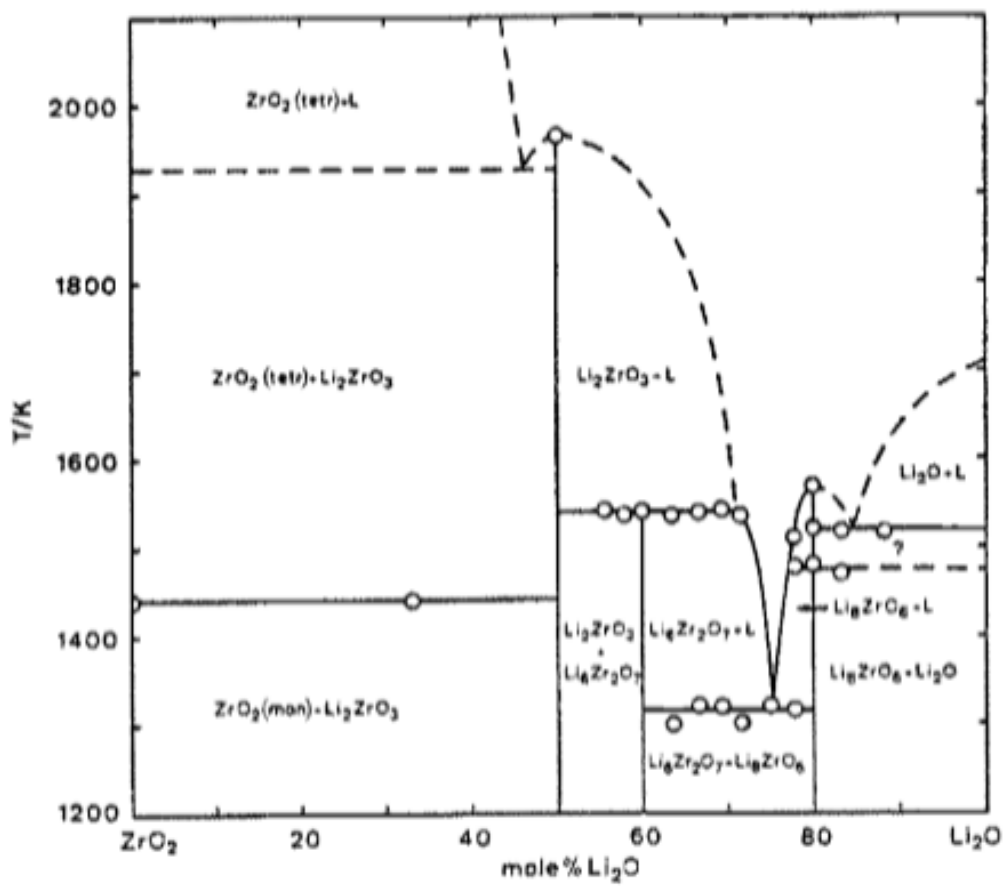
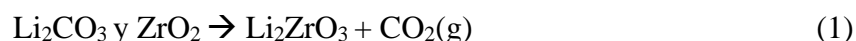


Figura 1. Diagrama de fases del sistema pseudobinario Li₂O-ZrO₂.
(Wyers G. P. y Cordfunke E. H. P, 1989).

Pfeiffer H. y Knowles K. M. (Pfeiffer H. y Knowles K. M, 2004) estudiaron el mecanismo de la síntesis del zirconato de litio mediante reacción de estado sólido. La temperatura de descomposición del Li_2CO_3 a Li_2O y CO_2 se lleva a cabo a $710\text{ }^\circ\text{C}$ y al mismo tiempo se lleva a cabo la reacción química entre Li_2CO_3 y ZrO_2 :



que da como producto Li_2ZrO_3 y CO_2 gaseoso. Realizaron un análisis termogravimétrico de una mezcla de polvos después de ser molidos con bolas y obtuvieron una curva de TGA desde temperatura ambiente hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ que se muestra en la figura 2, donde una pérdida de peso entre ~ 600 y $750\text{ }^\circ\text{C}$ y la pérdida de peso más grande fue a $720\text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados del análisis de difracción de rayos X, al tratar a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas la mezcla de polvos de partida, solo mostraron la presencia de ZrO_2 y Li_2CO_3 . Cuando calentaron la mezcla de polvos a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas, obtuvieron m- Li_2ZrO_3 y una cantidad de ZrO_2 , atribuidos a la pérdida de litio en la superficie de la pastilla, en forma de Li_2O , mediante la siguiente reacción de descomposición:



2.2 Estructura Cristalina de Li_2ZrO_3

En sistemas ternarios de óxidos tipo NaCl, $\text{A}_a\text{B}_b\text{O}_{a+b}$, los dos cationes, A y B, suelen tener diferentes valencias. Sin embargo, hay solamente ciertas combinaciones A, B en las que se conserva la electroneutralidad local alrededor del oxígeno. Esto ocurre en las fórmulas generales ABO_2 , A_2BO_3 y A_5BO_6 , para las cuales A es monovalente y B es tri-, tetra- y heptavalente, respectivamente (Mather G. C. y cols., 2000). En compuestos $\text{A}^{1+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ con estructura de tipo NaCl, como Na_2ZrO_3 , Li_2ZrO_3 , Li_2TiO_3 , y Li_2SnO_3 , los iones oxígeno muestran un empaquetamiento cúbico compacto y los cationes ocupan los intersticios octaédricos, ambos formando una red de empaquetamiento cúbica compacta (Timothy y cols., 1996). En la fase A_2BO_3 de la estructura tipo NaCl se encuentran dos tipos de octaedros que se muestran en la figura 3 y que satisfacen la condición de electroneutralidad. Los cationes B tetravalentes se encuentran dentro del octaedro OA_4B_2 ya sea en posición *cis* (agrupados) o *trans* (dispersos). De las super estructuras que se forman por compartimiento de ejes de los octaedros AO_6 , los octaedros BO_6 son más sencillos de ver al considerarse la

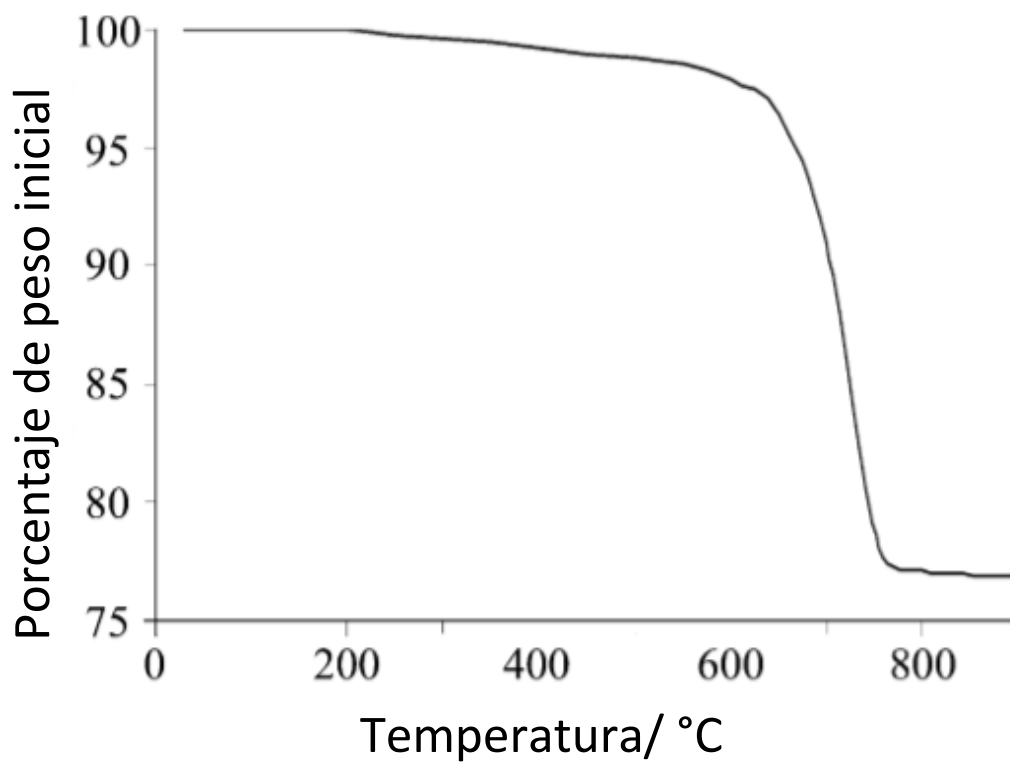
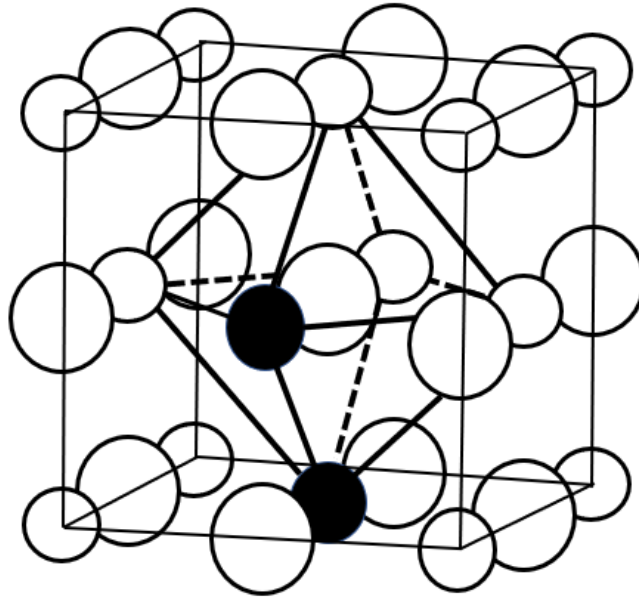
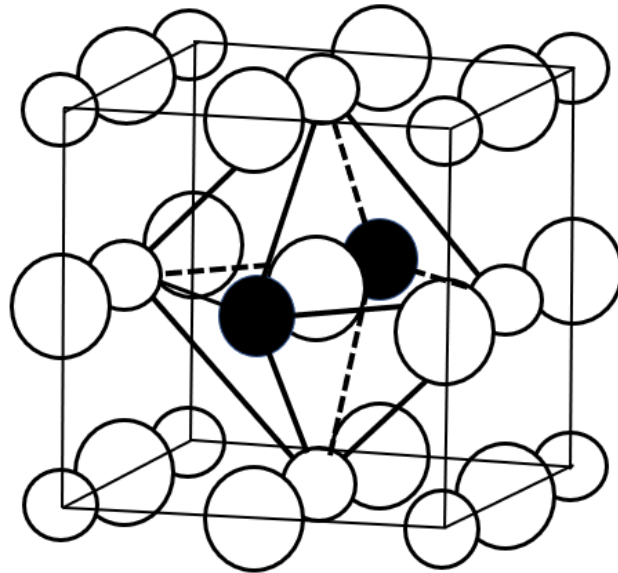


Figura 2. Análisis termogravimétrico de los compuestos de inicio para la síntesis de Li_2ZrO_3 (Pfeiffer H. y Knowles K. M, 2004).



Ambiente de coordinación *Cis*



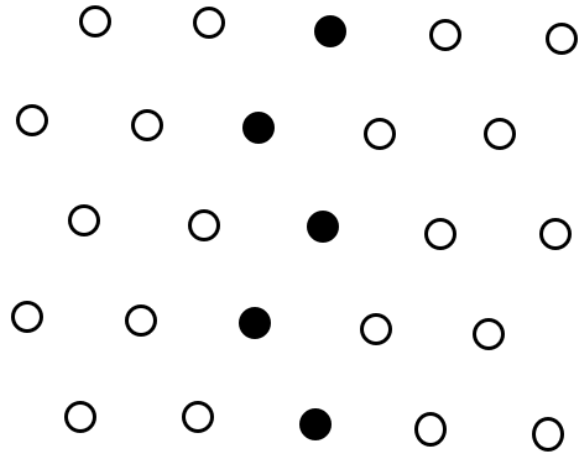
Ambiente de coordinación *trans*

Figura 3. Arreglos octaédricos de cationes en A_2BO_3 en la fase de tipo NaCl. Los cationes A se muestran como esferas blancas pequeñas, los cationes B como esferas negras pequeñas y los aniones como esferas blancas grandes (Mather G. C. y cols., 2000).

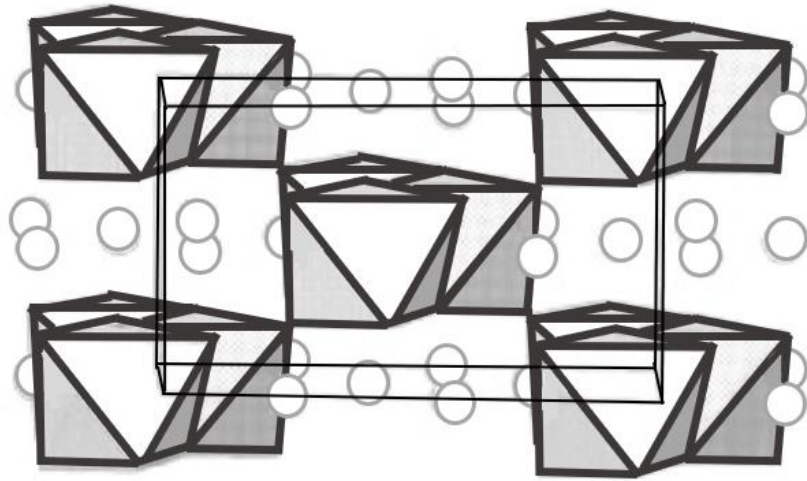
relación entre el octaedro BO_6 y cómo se ordenan A y B entre las capas de oxígeno. El Li_2ZrO_3 se presenta en dos maneras: (a) una estructura parcialmente ordenada, isoestructural con $\gamma\text{-LiFeO}_2$, en donde dos tercios de Zr y un tercio de Li ocupan los sitios de hierro y (b) una estructura completamente ordenada, Li_2ZrO_3 monoclinica, estable a baja temperatura, tiene capas mezcladas de Li, Zr y las capas alternadas están escalonadas (figura 4(a)). Dentro de cada capa de cationes mezclados, el octaedro ZrO_6 comparte dos de sus ejes con otros dos octaedros ZrO_6 para formar cadenas y entre las capas el octaedro ZrO_6 comparte esquinas para dar una red abierta en 3D de octaedros ZrO_6 (figura 4(b)). Pueden ocurrir ambas configuraciones tanto *cis* o como *trans* del catión Zr (Mather G. C. y cols., 2000).

2.2.1 Arreglo de cationes en la estructura cristalina de Li_2ZrO_3

En la red monoclinica de Li_2ZrO_3 los cationes litio ocupan dos posiciones diferentes, Li(1) y Li(2) y cada sitio de litio se encuentra rodeado de seis iones de oxígeno que forman dos tipos de octaedros (Pantyukhina M. I., y cols., 2004). La celda unitaria de Li_2ZrO_3 , con grupo espacial C2/c, consiste de 24 átomos con una fórmula de celda $\text{Li}_8\text{Zr}_4\text{O}_{12}$, dos iones de Li^+ no equivalentes y dos Zr^{4+} , los parámetros de red son $a=5.442$, $b= 9.022$ y $c= 5.419$ Å (Kordatos A. y cols., 2017; Paudel H. P. y Duan Y., 2018). Los sitios simétricos no equivalentes de Li y O ocupan las siguientes posiciones de Wyckoff: Li^+ 4e (Li1 en (0, 0.4195, $\frac{1}{4}$) y Li2 en (0, 0.7330, $\frac{1}{4}$)) y los cationes O (O^{2-}) ocupan las posiciones de Wyckoff 4d ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$) para O1 y 8f (0.2578, 0.5816, 0.4779) para O2. De manera similar, los iones Zr (Zr^{4+}) ocupan las posiciones de Wyckoff 4e (0, 0.0919, $\frac{1}{4}$) (Paudel H. P. y Duan Y., 2018) (figura 5). En el eje compartido a lo largo del eje b, los octaedros (Li1)O6 forman bicapas (Li-Zr)O6 en el plano ac que están separados con capas del octaedro (Li2)O6 (Baklanova Ya. V., y cols., 2013) (figura 6). Los octaedros (Li1)O6 presentan mayor distorsión que los octaedros (Li2)O6, por ello las vacancias de Li2 son mayores que las de Li1 a temperatura ambiente, esto es de alrededor del 5-10%. (Baklanova Ya V. y cols., 2013). Estudios han mostrado que la migración de litio en Li_2ZrO_3 es el salto de litio a través de sitios vacantes. A mayor concentración de vacancias de litio mayor conductividad de litio (Zhan X. y cols., 2018); sin embargo, se sabe que la estructura del Li_2ZrO_3 es muy compacta que limita la difusión del litio (Pfeiffer H. y cols., 2007). Por otro lado, las vacancias de oxígeno, que son menos estudiadas son otra fuente de defectos iónicos en Li_2ZrO_3 . En los óxidos



(a)



(b)

Figura 4. (a) Octaedros de BO_6 de la estructura tipo NaCl de la composición A_2BO_3 . (b) Patrón de ordenamiento de cationes entre las capas de oxígeno en empaquetamiento cúbico compacto en la fase A_2BO_3 . Los cationes A se muestran como esferas blancas y los cationes B como esferas negras. (Mather G. C. y cols., 2000).

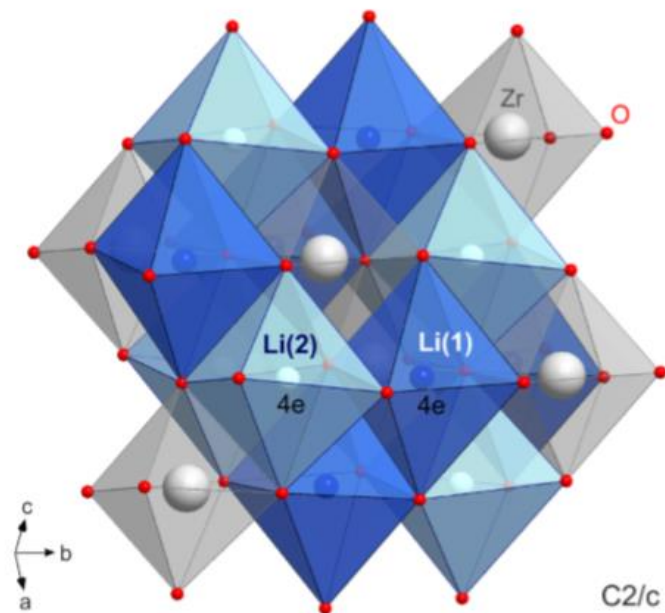


Figura 5. Estructura cristalina de Li_2ZrO_3 (simetría C2/c); se indican los sitios cristalográficos inequivalentes de Li (Posiciones 4e2). Los iones Li están octaédricamente coordinados por oxígenos y comparten ejes (Bottke P. y cols., 2013)

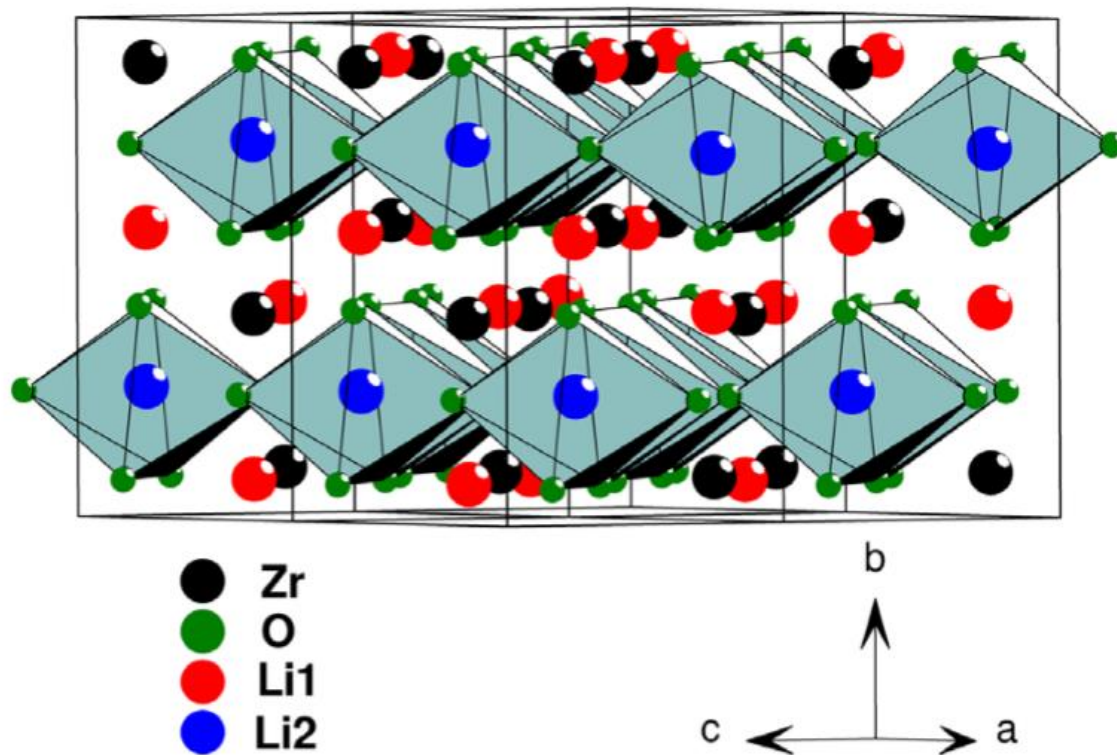
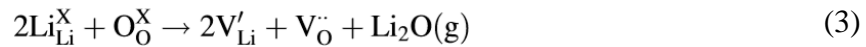


Figura 6. Estructura cristalina de Li_2ZrO_3 monoclínica (Baklanova Ya. V., y cols., 2013).

basados de litio, las vacancias de oxígeno se pueden formar durante la síntesis, debido a la evaporación de litio en forma de Li_2O a elevadas temperaturas (Zhan X. y cols., 2018):



De acuerdo a la notación de Kroger-Vink para defectos en los cristales, $2\text{Li}_{\text{Li}}^{\text{X}}$ representa a 2 átomos de litio ocupando sus sitios respectivos de litio, $\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}}$ a un átomo de oxígeno ocupando su sitio respectivo, $2\text{V}'_{\text{Li}}$ a dos vacancias en los sitios de litio cada una con una carga de -1, $\text{V}^{\cdot\cdot}_{\text{O}}$ a una vacancia en el sitio de oxígeno con carga de +2 (West A. R., 2014). Los defectos puntuales de oxígeno en materiales iónicos se llaman centros de color. Un centro de color con ningún electrón atrapado es llamado centro F^{2+} , con un electrón atrapado es llamado centro F^+ y con dos electrones atrapados centro F^0 , en donde el superíndice indica el número de cargas descompensadas (Pacchioni G. y Valeri S., 2012). Los defectos en los materiales pueden afectar las propiedades ópticas, estos son los principales responsables de retardar la emisión en materiales luminiscentes debido al atrapamiento temporal de portadores de carga. Entre las aplicaciones prácticas del efecto de estos defectos son: producción de señales de emergencia y pinturas luminosas usando fósforos persistentes, sistemas de imágenes médicas y protección a la radiación, entre otros. La investigación de la influencia de las trampas en el transporte de los portadores de carga, a través de los centros luminiscentes, generalmente se investigan con métodos de luminiscencia térmicamente estimulada (LTE) o mediciones de decaimiento isotérmico para el afterglow (Khanin V. M. y cols., 2019). Se ha reportado que el Li_2ZrO_3 presenta centros F^+ (vacancias de oxígeno) que contribuyen a la luminiscencia del material tras haber sido irradiado con iones (K. Moritani y H. Moriyama., 1997). Actualmente no se tienen estudios de sus propiedades termoluminiscentes o de afterglow, por lo que el motivo del presente trabajo es llevar a cabo un estudio sistemático de la caracterización termoluminiscente y de afterglow del fósforo Li_2ZrO_3 para aplicaciones en el área de dosimetría de radiaciones.

2.3 Luminiscencia

En décadas recientes, la investigación de nuevos materiales luminiscentes se ha intensificado debido a las aplicaciones en distintos campos como en sistemas de iluminación

basados en diodos emisores de luz (LED), fósforos de luminiscencia persistente, fósforos de almacenamiento, centelleadores, materiales para celdas solares. El progreso en la identificación de nuevos materiales luminiscentes requiere una comprensión de los mecanismos involucrados y del papel de los defectos en estos materiales.

El fenómeno de luminiscencia involucra la transferencia de energía a electrones y su desplazamiento a estados de energía más alto (estado excitado E). Como se muestra en la figura 7, cuando la energía de excitación es proporcionada por fotones y el electrón regresa rápidamente a su nivel de energía original (estado basal G) ya sea directamente o mediante una transición permitida desde un estado intermedio S (relajación) con la emisión de radiación óptica, el proceso es llamado fluorescencia (a). Sin embargo, cuando el regreso del electrón se ve retardado por la presencia de un estado metaestable (M o trampa), el proceso es denominado fosforescencia (b). El estado metaestable representa una trampa de electrón poco profunda, por lo tanto el regreso de los electrones desde éste al estado excitado requiere de energía, misma que se puede suministrar en forma de radiación óptica (fotoestimulación) o como calor (estimulación térmica). La probabilidad p de escape de un electrón desde un estado metaestable a un estado excitado está dada por la ecuación de Boltzman:

$$p = se^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad (4)$$

donde s es una constante, es la diferencia de energía entre los estados E y M o profundidad de trampa (eV), k es la constante de Boltzman ($eV K^{-1}$) y T es la temperatura (K). Mediante el aumento de la temperatura se aumenta la probabilidad de escape de un electrón y esto acelera el proceso de fosforescencia efectivamente, vaciando los estados metaestables. Este proceso es llamado termoluminiscencia (c) y es totalmente diferente a la incandescencia, en el cual la aplicación de calor causa vigorosas vibraciones, colisiones y excitación de todos los átomos del material, resultando un espectro de emisión cercano a la radiación del cuerpo negro en la misma temperatura. En contraste, el espectro de emisión de la termoluminiscencia de un material depende de las especies de los átomos luminiscentes presentes (McKinlay A. F., 1981).

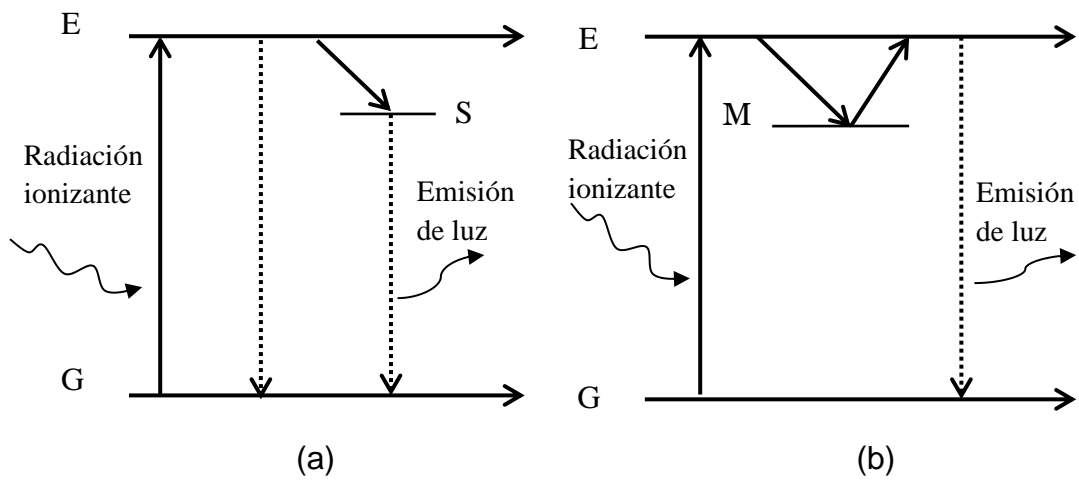


Figura 7. Procesos de luminiscencia. (a) fluorescencia y (b) fosforescencia (McKinlay A. F, 1981).

2.3.1. Propiedades luminiscentes del Li_2ZrO_3

E. E. Hellstrom y Van Gool (E. E. Hellstrom y Van Gool, 1980) realizaron el primer reporte de la emisión de luz a temperatura ambiente de Li_2ZrO_3 . Mas adelante Dalhoeven G. A. M. y Blasse G. (Dalhoeven G. A. M. y Blasse G., 1981) reportaron la luminiscencia de Li_2ZrO_3 a 450 nm al ser dopado con Ti (IV) a temperatura de helio líquido. Por otra parte, D. van der Voort y G. Blasse (D. van der Voort y G. Blasse, 1991) irradiaron a Li_2ZrO_3 con luz de $\lambda = 200$ nm a temperatura ambiente y no observaron emisión, sin embargo presentó una intensa banda de absorción a $\lambda = 200$ nm. Moritani K., y cols., (Moritani K., y cols., 1997) obtuvieron bandas de emisión de longitudes de onda menores a 380 nm, tras la irradiación *in situ* con iones de H^+ y He^+ , que fueron atribuidas a los centros F^+ . Los centros F (vacancias de oxígeno) también fueron la causa de la luminiscencia fotoestimulada de Li_2ZrO_3 , al irradiado con isótopos de He^+ y D_2^+ de acuerdo con el trabajo de Katsui y colaboradores (Katsui H. y cols., 2012).

2.3.2 Luminiscencia térmicamente estimulada

La luminiscencia térmicamente estimulada (LTE) es la luz producida mediante el calentamiento de un sólido a temperatura por debajo de la incandescencia. La luz solamente se observa después de la exposición del sólido a radiación, es decir tras la absorción de energía desde una fuente externa. El calor solamente trabaja como un estimulador. La principal aplicación de la LTE es en dosimetría de radiación ya que se ha mostrado para algunos materiales, que la luz emitida es proporcional a la dosis absorbida a la que el material estuvo expuesto. Este caso no es exclusivo para dosimetría personal, sino también para dosimetría ambiental, clínica y para alta dosis. Otra importante aplicación es empleando LTE como un método de datación complementario a radiocarbono. La LTE es capaz de datar materiales orgánicos, principalmente cerámicos, mientras que por radiocarbono está limitado a materiales orgánicos. La datación mediante LTE se ha vuelto muy útil en distintos campos de la arqueología y arquitectura histórica, en particular, la datación de sedimentos. Sin embargo, en los últimos años, se ha reconocido que la LTE no puede usarse solamente para dosimetría y para datación, sino también para otros propósitos como medición de la eficiencia de catálisis de superficie y en la determinación de impurezas en rocas. En la investigación la termoluminiscencia es extremadamente sensible a los defectos en el material y puede usarse

para estudiar esos defectos. La TL puede medir señales de una densidad de defectos tan bajos como 10^7 cm^{-3} , mientras que técnicas como Espectroscopía Paramagnética Electrónica (EPR) y Espectroscopía de Absorción Óptica (OAS) son sensibles solamente para altas concentraciones de defectos de 10^{12} cm^{-3} o más. Debido a su alta sensibilidad, normalmente con solo 20 mg de material es suficiente para producir una señal medible (Boss A. J. J, 2017).

2.3.2.1 Modelo simple de la luminiscencia térmicamente estimulada

El modelo más simple para explicar la termoluminiscencia considera a un centro de atrapamiento y a un centro de recombinación (OTOR por sus siglas en inglés). La absorción de energía radiante con una energía mucho mayor a la banda de valencia tiene como resultado la ionización de electrones de valencia, produciéndose electrones y huecos energéticos libres que, después del calentamiento, serán electrones libres en la banda de conducción y huecos libres en la banda de valencia. Un cierto porcentaje de los portadores de carga liberados serán atrapados. En el diagrama (figura 8) se representan los electrones atrapados en T_r y los huecos atrapados en R (transiciones b). Hay una cierta probabilidad de que los portadores de carga escapen desde sus trampas debido a la estimulación térmica. La probabilidad por unidad de tiempo que tiene el electrón de liberarse de la trampa, p , está descrita por la ecuación de Arrhenius (Ecuación 1):

$$p = se^{-\frac{E}{kT}} \quad (4)$$

El factor pre-exponencial s es llamado como factor frecuencia o como factor de intentos de escape. En el modelo simple, se considera a s como una constante con un valor en el orden de la frecuencia de vibración de la red cristalina que es 10^{12} - 10^{14} s^{-1} . E es profundidad de trampa o la energía de activación, que es la energía necesaria para liberar un electrón desde la trampa a la banda de conducción. Los otros símbolos tienen su significado habitual; k es la constante de Boltzman $8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ y T es la temperatura absoluta. A las cantidades de E y s se les llama parámetros de atrapamiento. Sus valores determinan si el electrón escapará a cierta temperatura T o no. Si la profundidad de la trampa $E \gg kT_0$, donde T_0 es la temperatura de irradiación, cualquier electrón permanecerá atrapado por un largo periodo

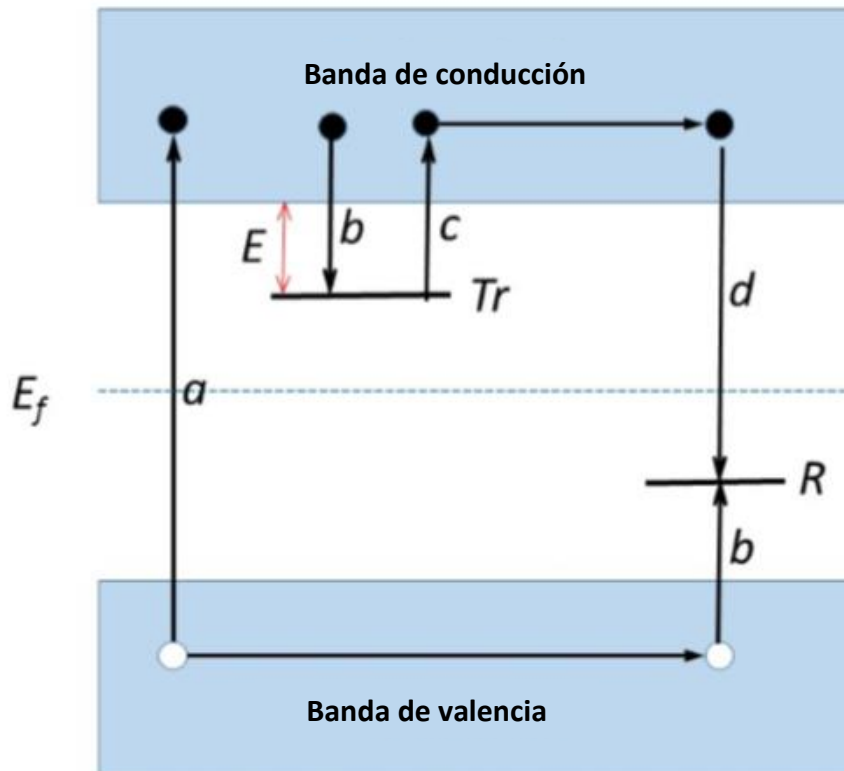


Figura 8. Mecanismo del modelo simple de termoluminiscencia: Durante la fase de excitación (a) se producen electrones y huecos libres, los cuales son atrapados (b) en centros de atrapamiento, Tr , y centros de recombinación, R . Durante la fase de calentamiento (c) los electrones se liberan a la banda de conducción y se mueven a través de ella hasta encontrar un hueco en un centro de recombinación (d). La energía de la recombinación excitará el centro y la relajación del centro excitado producirá la luminiscencia (Bos A. J. J, 2017).

de tiempo. Por otra parte, dado que los electrones y huecos libres se crean y se aniquilan en pares, la población de huecos atrapados en el nivel R debe ser la misma que los electrones atrapados. Estas poblaciones de electrones y huecos atrapados representan un estado de no-equilibrio porque el nivel de Fermi en equilibrio normal se sitúa por debajo del nivel T_r y por arriba del nivel R.

El regreso al equilibrio del material termoluminiscente puede acelerarse elevando su temperatura por arriba de T_0 . Esto aumentará la probabilidad de desatrapamiento y los electrones atrapados serán liberados de sus trampas hacia la banda de conducción. Los portadores de carga podrán migrar a través de la banda de conducción del material hasta recombinarse en un centro de recombinación R. Este centro de recombinación es un centro luminiscente que se eleva a uno de sus estados excitados más altos al ser abandonado por la recombinación del electrón y el hueco. El regreso a su estado basal del centro luminiscente se ve acoplado con la emisión de un cuanto de luz, dándose la termoluminiscencia.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que no todas las desexcitaciones ocasionan la emisión de luz. Las transiciones no radiativas dependen de la temperatura ya que, algunas veces, la termoluminiscencia se ve a pagada a altas temperaturas. En el modelo simple se considera que no hay apagamiento ni reatrapamiento, que todos los electrones liberados a la banda de conducción dan lugar a la recombinación bajo la emisión de luz. Denotemos n como la concentración de electrones atrapados (m^{-3}) y m como la concentración de huecos atrapados (m^{-3}) en R. Entonces, durante el calentamiento la intensidad de TL, $I(t)$, en fotones por unidad de volumen y por unidad de tiempo ($m^{-3}s^{-1}$) en cualquier tiempo, t , es proporcional a la razón de recombinación de huecos y electrones en R. Esta razón de recombinación es igual a la razón de excitación térmica de electrones desde T_r a la banda de conducción.

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = np = nse^{-\frac{E}{kT}} \quad (5)$$

Esta ecuación diferencial describe el transporte de carga en la red como un proceso de cinética de primer orden. Normalmente la TL se observa conforme se eleva la temperatura T como una función lineal del tiempo:

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (6)$$

donde β (K s^{-1}) es una constante de calentamiento y T_0 es la temperatura a tiempo $t=0$. Resolviendo la ecuación (2) con esta razón de calentamiento se obtiene la ecuación mejor conocida como ecuación de Randall-Wilkins:

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = n_0 s e^{-\frac{E}{kT}} e \left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{E}{kT'}\right)} dT' \right] \quad (7)$$

En donde n_0 es el número total de electrones atrapados a $t=0$ y T' es una variable ficticia. La ecuación (4) describe la forma del pico. La forma de un pico puede comprenderse de la manera siguiente: conforme la temperatura aumenta, la intensidad aumenta inicialmente debido al desatrapamiento de los portadores de carga y la consecuente recombinación que da lugar a la luminiscencia, después la intensidad alcanza un máximo y finalmente disminuye conforme el número de portadores de carga se agotan. La forma y posición del pico máximo están dados por los parámetros de trampa y la razón de calentamiento (Bos A. J. J, 2017). La condición del máximo de intensidad se puede encontrar al diferenciar la ecuación 7 con respecto a T e igualando la derivada a cero ($(dI/dT)_{T=T_m}=0$), resultando:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s e^{\frac{-E}{kT_m}} \quad (8)$$

donde T_m es la temperatura del pico de brillo. De la ecuación (1) y (8), se concluye que a mayores valores de E y s , mayor es la estabilidad térmica de los electrones atrapados y por lo tanto más alta es la temperatura del pico de brillo (Murthy K. V. R., 2014).

Los materiales termoluminiscentes típicos empleados en dosimetría exhiben las siguientes características (Pagonis V. y Kitis G., 2012):

- (i) La temperatura del pico de brillo máximo, T_{\max} , de los picos de brillo individuales permanecen prácticamente constantes sobre un amplio intervalo de dosis de radiación.
- (ii) No se presentan cambios sistemáticos en la forma de la curva de brillo incluso cuando la dosis de radiación se cambia a varios ordenes de magnitud.

- (iii) En los trabajos experimentales de termoluminiscencia, el orden de cinética más común es el de primer orden.

2.3.2.1.1 Factor geométrico del pico de brillo para una cinética de primer orden

La ecuación (7) representa una forma de pico asimétrica de la curva de brillo, la forma está definida por el factor geométrico, μ_g ,

$$\mu_g = \delta / \omega \quad (8)$$

donde $\delta = T_2 - T_m$ y $\omega = T_2 - T_1$ y donde T_m es la temperatura del máximo y T_1 y T_2 son la temperatura más baja y la más alta a la mitad de la intensidad del máximo, respectivamente. El factor geométrico de un pico de cinética de primer orden es ~ 0.42 (Chen R y Pagonis V., 2013).

2.3.2.1.2 Parámetros cinéticos del pico de brillo para una cinética de primer orden

El comportamiento de la trampa está gobernado por dos entidades físicas, la profundidad térmica de la trampa (E) y el factor frecuencia (s). La profundidad de la trampa es la energía térmica de ionización de la trampa. Los parámetros E y s pueden evaluarse mediante mediciones de luminiscencia térmicamente estimulada (LTE) o decaimiento isotérmico (afterglow) (Khanin V., y cols., 2017). Para el caso de una cinética de primer orden, el cálculo de la energía de activación de la trampa, E , considerando una trampa y un centro de recombinación, y el factor frecuencia, s , se pueden calcular mediante el método de Chen (Chen R. y Pagonis V., 2013), siguiendo las siguientes ecuaciones:

$$E = kT_m \left(2.52 \frac{T_m}{\omega} - 2 \right) \quad (9)$$

Una vez calculado E , puede calcularse el factor frecuencia,

$$s = \frac{\beta E}{kT_m^2} e^{\frac{E}{kT_m}} \quad (10)$$

El tiempo de vida (o tiempo de desatrapamiento), τ , de los portadores de carga en trampas con profundidad E (eV), está dado por la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{1}{s} e^{\frac{E}{kT}} \quad (11)$$

donde τ (s) es el tiempo de los portadores en las trampas con profundidad E (eV), s es el factor de frecuencia (s^{-1}), T es la temperatura de la muestra (K) y k es la constante de Boltzman (eV/K) (Khanin V., y cols., 2017).

2.3.2.1.3 Estabilidad de la señal termoluminiscente

La medición de dosis absorbida en un fósforo es la medida del número de electrones que permanecieron atrapados en varios niveles de atrapamiento, después de la exposición a radiación ionizante. La liberación no intencional de estos electrones, antes de la lectura de TL se le llama fading. Normalmente la temperatura es la responsable de esta pérdida, sin embargo la luz puede influenciar enormemente en la pérdida de información en el material TL (McKinlay A. F, 1981). Así, un material que presente picos a temperaturas relativamente bajas (particularmente debajo de 100 °C), no puede emplearse por largos periodos de tiempo, ya que estos picos podrían vaciarse a temperatura ambiente.

2.3.2.1.4 Dosis respuesta

La respuesta a la dosis $F(D)$ se define como la dependencia de la intensidad de la señal TL con la dosis absorbida. Un material dosimétrico ideal podría tener una respuesta lineal en un amplio intervalo de dosis; sin embargo, la mayoría de los materiales empleados en dosimetría muestran una variedad de efectos no lineales. Como ejemplo se puede mencionar que muy seguido se encuentra que el comportamiento de la respuesta del dosímetro TLD es lineal, después supralineal y finalmente sublineal conforme aumenta la dosis. La función de la respuesta a la dosis normalizada (o índice de supralinealidad) está dada por

$$f(D) = \frac{\left(\frac{F(D)}{D}\right)}{\left(\frac{F(D_1)}{D_1}\right)}$$

donde $F(D)$ es la respuesta a la dosis a una dosis D , y D_1 es una dosis baja, en la que la respuesta a la dosis es lineal. De esta forma, un dosímetro ideal tendría un valor de $f(D)$ igual a 1 en un amplio intervalo de dosis, por decir desde $D = 0$ Gy hasta varios MGy. Desafortunadamente, en muchos materiales TLD, esto sucede sobre un pequeño intervalo de dosis, ya que comúnmente se observa una respuesta a la dosis supralineal, que se define como

$f(D) > 1$. Cuando la respuesta a la dosis se aproxima a la saturación, observa la respuesta a la dosis sublineal, definida como $f(D) < 1$ (S. W. S. McKeever y cols., 1995). En general, para muchas aplicaciones, se prefieren materiales que tengan una relación lineal entre la dosis y la señal TL, es decir, que muestren proporcionalidad entre la señal TL y la dosis, desde $D = 0$. Como se puede observar en la figura 9, la dosis característica es lineal hasta un valor máximo, D_m , y después de este punto ocurre la saturación o se da el inicio de la supralinealidad (M. Oberhofer y A. Scharmann, 1981).

2.3.2.1.5 Reusabilidad

Varios materiales pueden reusarse muchas veces sin que ocurra algún cambio significativo en la curva de brillo. Una manera de evaluar la estabilidad de un fósforo es mediante la reproducibilidad de cada material a una cierta dosis y en base a esto calcula la desviación estándar de una serie de mediciones repetidas bajo las mismas condiciones de exposición y lectura de TL (M. Oberhofer y A. Scharmann, 1981). En general, la reusabilidad es la variación del valor promedio de las señales de los dosímetros TL con el número de ciclos de reuso (J. I. Lee y cols., 2004).

2.3.2.1.6 Mínima dosis detectable

La mínima dosis detectable o límite de detección más bajo, LDL (lower detection limit), se define como tres veces la desviación estándar de la señal de TL de un material sin ser expuesto a radiación (dosis cero), σ_{BKD} , $LDL = 3\sigma_{BKD}$. La dosis mínima detectable está dada en unidades de dosis absorbida (Gy) y su definición no solo involucra el material, sino que incluye el sistema de TL completo, por ejemplo: material, forma y tamaño de la muestra, filtros, instrumentación de lectura, etc (Pagonis V., 2006).

2.3.3 Luminiscencia persistente

La luminiscencia persistente, también llamada afterglow, es la emisión de luz que puede durar por un tiempo relativamente largo, desde segundos hasta incluso días, después de retirarse ciertas fuentes de excitación como luz ultravioleta (UV) (luz visible en raros casos), haz de electrones o radiación de alta energía como X, α , β o rayos γ . El mecanismo luminiscente es similar al de termoluminiscencia, de hecho, puede considerarse como TL a

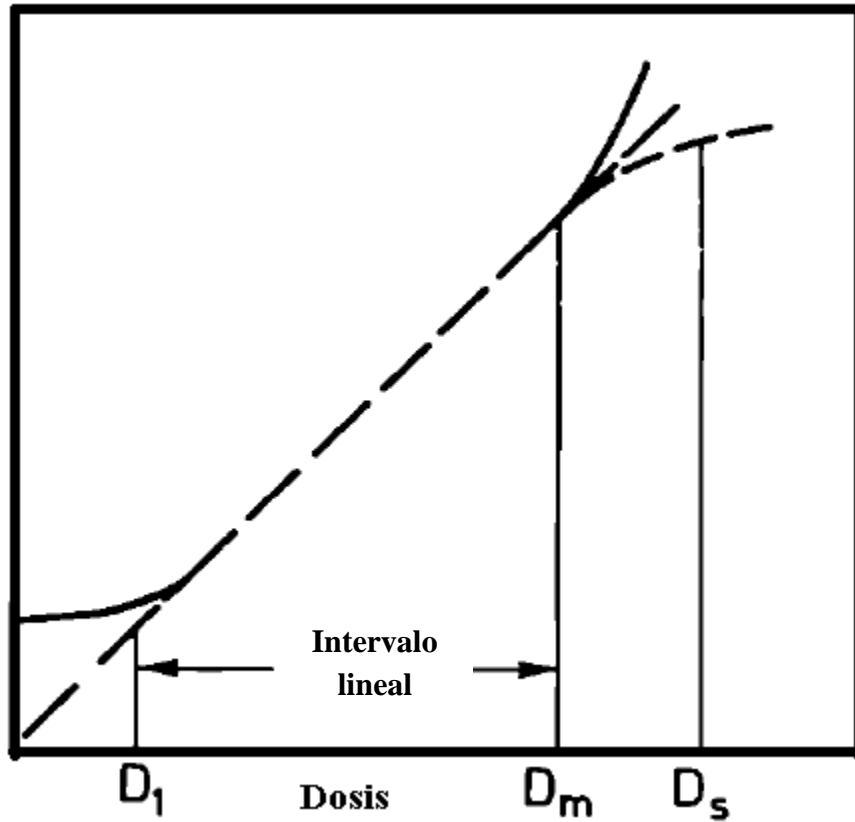


Figura 9. Intervalo de linealidad señal TL versus dosis de radiación. D_1 = Valor mínimo, D_m = Valor máximo, D_s = Valor de saturación (M. Oberhofer y A. Scharmann, 1981).

temperatura ambiente (Xu J. y Tanabe S., 2019).

Para el diseño de un nuevo fósforo persistente, es importante conocer el papel de los defectos (donadores o aceptores) y la ubicación del nivel de energía. Las características de un material luminiscente dependen fuertemente de la posición de los niveles de energía de los defectos con respecto al nivel más bajo de la banda de conducción y el nivel más alto de la banda de valencia. No es fácil obtener la información exacta de la ubicación de los niveles de defectos dentro del band gap. Se ha demostrado que la TL es una técnica sensible para determinar niveles de energía en el band gap y por lo tanto es ampliamente usada en el estudio de fósforos de luminiscencia persistente (Boss A. J. J. 2017). Los defectos puntuales son los principales responsables del retraso significativo de la emisión de luz en los materiales luminiscentes debido al atrapamiento temporal de los portadores de carga. De este efecto se encuentran aplicaciones prácticas del uso de fósforos persistentes en señales de emergencia y pinturas luminosas, así como sistemas de imagen médico y protección radiológica (Khanin V. M. y cols. 2019). Aunque algunas aplicaciones emergentes que utilizan luminiscencia persistente de alta temperatura ($> 177\text{ }^{\circ}\text{C}$), la mayoría de los fósforos persistentes trabajan alrededor de la temperatura ambiente ($\text{RT} \sim 20\text{-}25\text{ }^{\circ}\text{C}$) o temperatura fisiológica para imágenes ópticas *in vivo* (Xu J. y Tanabe S., 2019).

Mediante las mediciones del decaimiento isotérmico del afterglow o con métodos de LTE se puede investigar la influencia de las trampas en el transporte de los portadores de carga hacia los centros luminiscentes. Con la evaluación de la liberación térmica de los portadores de carga con métodos de afterglow o con LTE se pueden determinar tres parámetros de trampa: la profundidad térmica de la trampa (E_t), el factor frecuencia (s) y el orden de la cinética (b). Los materiales luminiscentes pueden tener más de un tipo de defectos puntuales que conducen a picos de TL con estructuras complejas o decaimientos de afterglow con varios componentes que hacen que la evaluación de los datos experimentales sean un desafío (Khanin V. M. y cols. 2019).

Los fósforos de afterglow comerciales actuales son $\text{SrA}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (verde), $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ (azul) y $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$ (rojo). De estos se sabe que los sulfuros poseen poca estabilidad química y los aluminatos deliquescen fácilmente, por ello es

necesario desarrollar nuevos materiales anfitriones como candidatos para fósforos de luminiscencia de larga duración (Li X. y cols., 2017). Por otro lado, la mayoría de los fósforos de afterglow actuales están dopados con iones de tierras raras, lo que implica un alto costo de producción; por ello es de gran interés la síntesis de fósforos de afterglow no dopados (Wang Z. y cols., 2013).

2.3.4 Fotoluminiscencia

Todos los sólidos, incluyendo los semiconductores, tienen la llamada banda de energía para la conducción de electrones. Para comprender el concepto de un gap en energía, primero se considera que algunos de los electrones en un sólido no están firmemente unidos a los átomos, como si fueran de átomos individuales, pero que pueden saltar de un átomo a otro. Estos electrones están unidos al sólido por energías bastante diferentes. Los electrones con energías por arriba de cierto valor se denominan electrones de conducción, mientras que los electrones con energías debajo de cierto valor se denominan electrones de valencia. Además, hay una banda de energía gap entre los estados electrónicos de valencia y conducción. Bajo condiciones normales, está prohibido que los electrones tengan energías entre las bandas de valencia y conducción. Si una partícula de luz (fotón) tiene una energía mucho mayor que la energía del band gap, entonces ésta puede ser absorbida y por lo tanto elevar un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción a través de la banda prohibida (figura 10). En este proceso de fotoexcitación, el electrón generalmente tiene energía, el cual pierde antes de volver a relajarse en el nivel más bajo de energía en la banda de conducción. En este punto, el electrón se regresa eventualmente a la banda de valencia. Conforme regresa, la energía que pierde se convierte en un fotón luminiscente el cual es emitido desde el material. Así, la energía del fotón emitido es una medida directa de la energía del band gap, E_g . Al proceso de excitación por fotón seguido por la emisión de un fotón es llamado fotoluminiscencia.

La figura 11 muestra un espectro típico de la excitación y la emisión de un fluorocromo. Estos espectros son generados por un instrumento llamado espectrofluorímetro, que consta de dos espectrómetros: un espectrómetro de iluminación y un espectrómetro de análisis. Primero, se ilumina fuertemente a la muestra con un color de luz que se sabe le causa

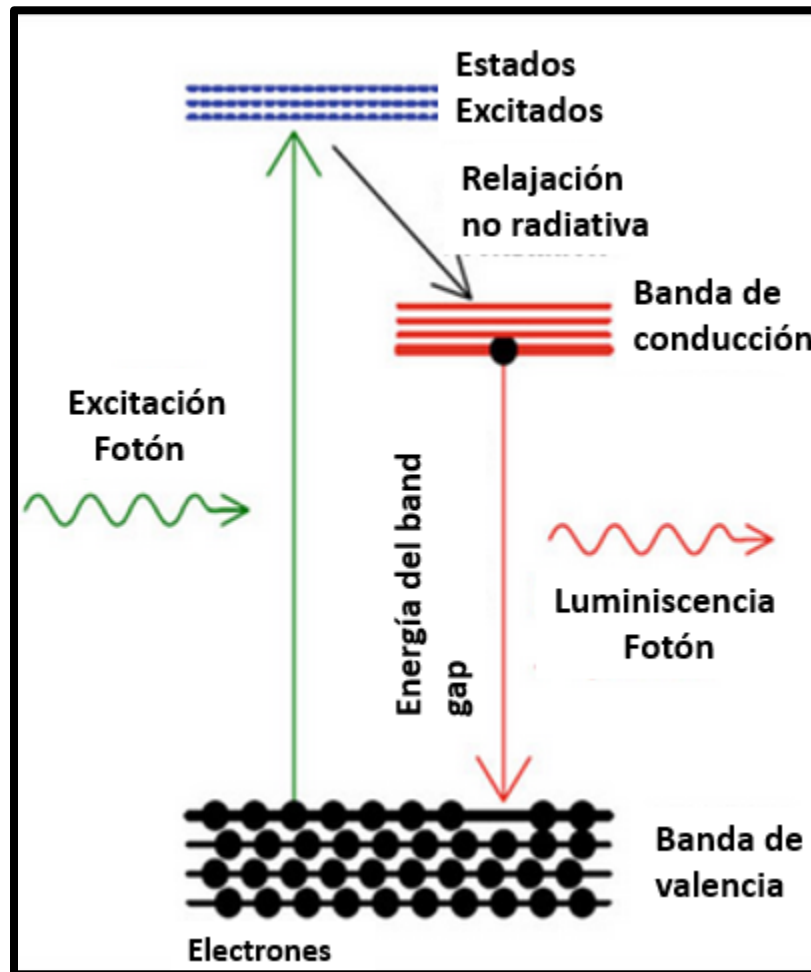


Figura 10. Proceso de fotoluminiscencia (Shinde K. N. y cols, 2012).

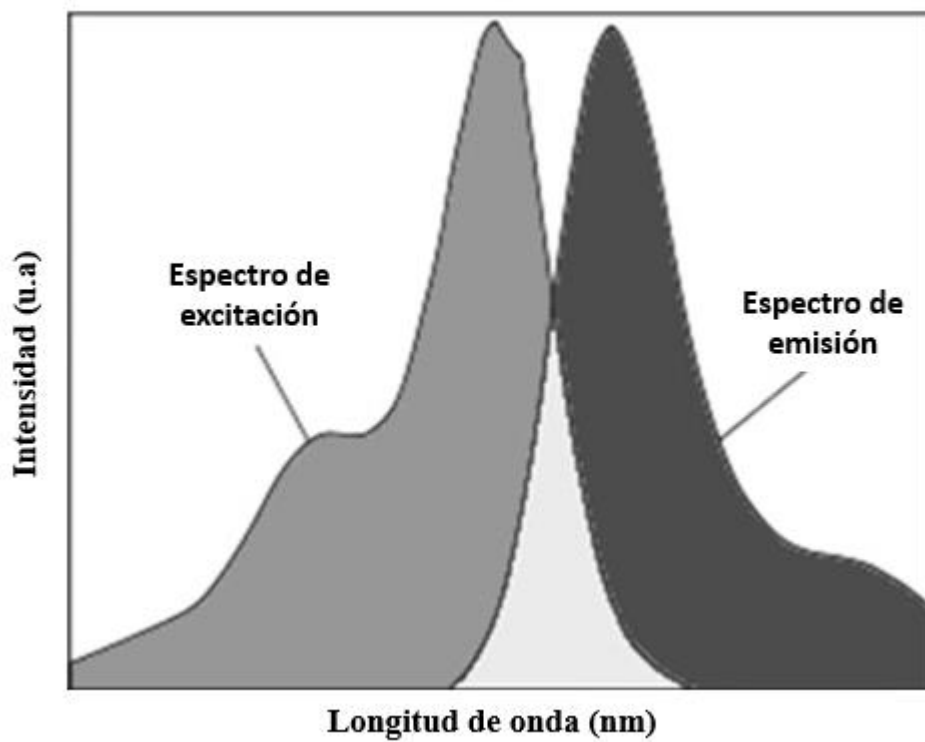


Figura 11. Espectros de excitación y emisión fluorescente (Shinde K. N. y cols, 2012).

cierta fluorescencia. Se obtiene un espectro de la emisión fluorescente mediante el escaneo con el espectrómetro analizador usando este color de iluminación fijo. Luego, el analizador se fija en el color de emisión más brillante, y se obtiene un espectro de excitación mediante el escaneo con el espectrómetro de iluminación y se mide la variación de la intensidad de emisión en esta longitud de onda fija. Estos espectros de color se describen cuantitativamente por la longitud de onda de la luz. La unidad de longitud de onda más común para describir los espectros de fluorescencia es el nanómetro (nm) (Shinde K. N. y cols, 2012).

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en el desarrollo del presente trabajo se enlistan a continuación:

- Óxido de zirconio (ZrO_2), marca Sigma-Aldrich, 99.9 % de pureza.
- Carbonato de Litio (Li_2ZrO_3), Sigma-Aldrich, ≥ 99.9 % de pureza.

3.2 Materiales y Equipos

Los materiales y equipos empleados en el presente estudio son los siguientes:

- Mano de mortero y mortero de ágata
- Cisoles de alúmina para alta temperatura
- Balanza analítica marca Sartorius, modelo LA23OP
- Prensa hidráulica marca Carver, modelo C
- Molde de acero inoxidable de 6 mm de diámetro para hacer pastillas
- Horno eléctrico tipo caja marca Thermolyne, modelo 46100
- Difractometro de rayos-X de polvos, marca BRUKER AXS modelo D8 ADVANCE equipado con una fuente de $Cu_{K\alpha}$ λ (Å) = 1.5406 y monocromador de grafito.
- Microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-5410LV, equipado con sistema de dispersión de energía de rayos-X (EDS por sus siglas en inglés), marca OXFORD.
- Lector automatizado marca RisØ TL/OSL Modelo TL/OSL-DA-20 equipado con fuente de ^{90}Sr y con razón de dosis de 5 Gy/min en la posición de la muestra. Todas las lecturas de TL se realizaron en atmósfera de nitrógeno.
- Espectrofluorometro Fluorog-3 modelo FL3-22 equipado con una lámpara de Xenón de 450 W, dos monocromadores (excitación y emisión) y tubo fotomultiplicador R928P.

3.3 Metodología

3.3.1 Síntesis de Li_2ZrO_3 por reacción de estado sólido

Primeramente, los materiales de partida Li_2CO_3 y ZrO_2 se sometieron por separado a un secado en un ambiente de vacío a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h, enfriadas a temperatura ambiente. Proporciones molares 1:1 de los compuestos de inicio fueron pesados y mezclados en un mortero de ágata durante 30 minutos, hasta lograr la obtención de un polvo homogéneo fino. Mediante el molde de acero inoxidable y la prensa hidráulica, se fabricaron pastillas de aproximadamente 60 mg de peso con un diámetro de 6 mm y ~ 1 mm de grosor. La presión empleada fue de 0.5 tonelada durante 3 minutos. Por último, las pastillas se sometieron a una reacción de estado sólido, que consistió en un tratamiento térmico de $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas y posteriormente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h en atmósfera de aire. Una vez terminado el periodo de calentamiento, las pastillas fueron retiradas del horno rápidamente en aire.

3.3.2 Caracterización estructural mediante difracción de rayos-X

La caracterización por difracción de rayos -X de polvos se llevó a cabo mediante el difractómetro con características arriba mencionadas.

3.3.3 Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido con características mencionadas en el apartado de materiales y equipos de este mismo capítulo.

3.3.4 Caracterización termoluminiscente del fósforo Li_2ZrO_3

La caracterización termoluminiscente se llevó a cabo utilizando un lector de luminiscencia automatizado marca Risø con las características especificadas previamente. La secuencia de cada lectura consistió, como inicio, en introducir las instrucciones al *Sequence editor* del software *TL/OSL para Windows*. Como primer paso de la secuencia, fueron dos calentamientos de la muestra (borrados térmicos), contenida en un plato portamuestras de aluminio, a $450\text{ }^\circ\text{C}$ con una rapidez de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C/s}$. Posteriormente se realizó la irradiación de la muestra a una tasa de dosis de administración de 0.071 Gy / s , fijando la dosis de radiación mediante la introducción del tiempo de exposición de la muestra a la fuente

de irradiación, después se calentó inmediatamente la muestra y finalmente se le realizó la lectura de TL.

3.3.5 Caracterización de afterglow del fósforo Li_2ZrO_3

La caracterización de afterglow se llevó a cabo utilizando el lector de luminiscencia ópticamente estimulada modelo TL / OSL-DA-20 equipado con una fuente beta de ^{90}Sr , marca Risø. Las irradiaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente ($\approx 22^\circ \text{C}$) y a una tasa de dosis de administración de 0.071 Gy / s . Las curvas de decaimiento de AG se registraron a temperatura ambiente, en los primeros 600 s después de la irradiación correspondiente.

3.3.6 Caracterización fotoluminiscente del fósforo Li_2ZrO_3

Para la obtención de los espectros de fotoluminiscencia primeramente se colocó la muestra en el espectrofluorímetro y se procedió a alinear la muestra con respecto a la ventana del monocromador de excitación y de emisión para encontrar el ángulo apropiado de detección de emisión de luz. Una vez realizado el paso anterior, se procedió a hacer incidir un haz de longitud de onda particular de luz UV a la muestra, para simultáneamente detectar la luz de emisión y obtener su respectivo espectro de emisión luminiscente. Este procedimiento se repitió hasta obtener una serie de espectros a distintas longitudes de onda de excitación.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis de Li_2ZrO_3 por Reacción de Estado Sólido y su Caracterización Estructural por Difracción de Rayos-X

Se llevó a cabo el análisis de difracción de rayos X de muestras de Li_2ZrO_3 sintetizadas por reacción de estado sólido con un tratamiento a 400 °C por 2 h seguido de otro a 1000 °C durante 24 h en aire. En la figura 12 se puede observar que el patrón de difracción de rayos X obtenido para el Li_2ZrO_3 sintetizado (líneas negras) coinciden con las líneas de referencia reportadas (ICDD 01-076-1150) para Li_2ZrO_3 en fase monoclinica (líneas rojas). También es posible observar pequeños picos de difracción, los cuales son atribuidos a ZrO_2 (ICDD 00-037-1484).

4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En la figura 13(a) y 13(b), con ampliaciones de x350 y x2000 respectivamente, se muestran las micrografías de Li_2ZrO_3 en forma de pastilla, sintetizado mediante reacción de estado sólido a 400 °C por 2 h seguido de 1000 °C durante 24 h en atmósfera de aire. En la figura 13(a) se puede apreciar una superficie porosa y en la figura 13(b) se observan aglomerados de partículas con tamaños entre 5.0 y 10 μm y poros, estos últimos formados debido a la liberación de CO_2 durante el tratamiento térmico.

4.3 Caracterización Termoluminiscente del Li_2ZrO_3 Sintetizado

En la figura 14 se observa la curva de brillo termoluminiscente característica del Li_2ZrO_3 sintetizado, obtenida después de exposición a una dosis de 25 Gy de irradiación con partículas beta. Puede observarse el máximo de emisión termoluminiscente a 164 °C, así como otros tres máximos de mucha menor intensidad localizados a 248 °C, 315 °C y 382 °C. Se observa que el máximo principal no presenta desplazamiento conforme aumenta la dosis, lo que sugiere una cinética de primer orden. Lo anterior concuerda con el valor del factor de forma calculado a partir de los parámetros geométricos del pico de termoluminiscencia (TL) principal ubicado a 164 °C (tabla 1), el cual es $\mu=0.4$, un valor muy cercano a 0.42, correspondiente a picos de cinética de primer orden (Furetta C., 2003). La diferencia de 0.02 sugiere que el máximo a 164 °C resulta de la superposición de más de un pico. En cinética de primer orden, los portadores de carga liberados térmicamente de los estados de atrapamiento correspondientes, se recombinan con 100 % de probabilidad, sin posibilidad de reatraparse.

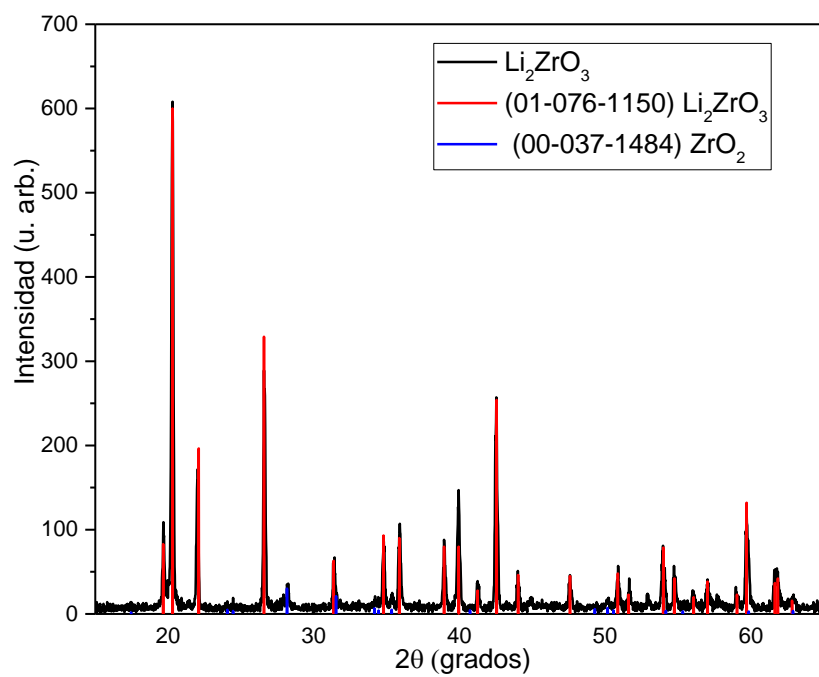
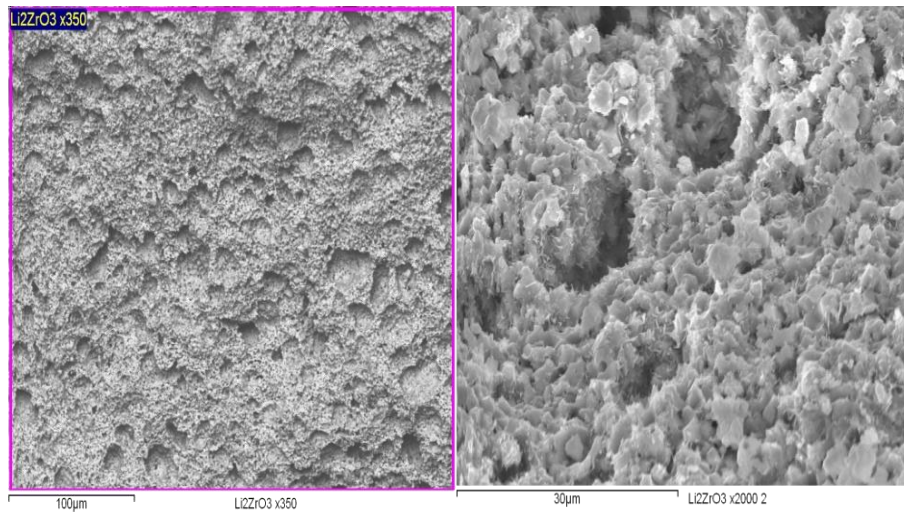


Figura 12. Patrón de difracción de rayos X (DRX) de una muestra de Li_2ZrO_3 obtenido por reacción de estado sólido, comparado con el patrón de referencia de Li_2ZrO_3 (ICDD 01-076-1150) y de ZrO_2 (ICDD 00-037-1484).



a) b)
Figura 13. Micrografías de Li_2ZrO_3 sintetizado por reacción de estado sólido, obtenidas usando ampliaciones de x350 (a) y x2000 (b), respectivamente.

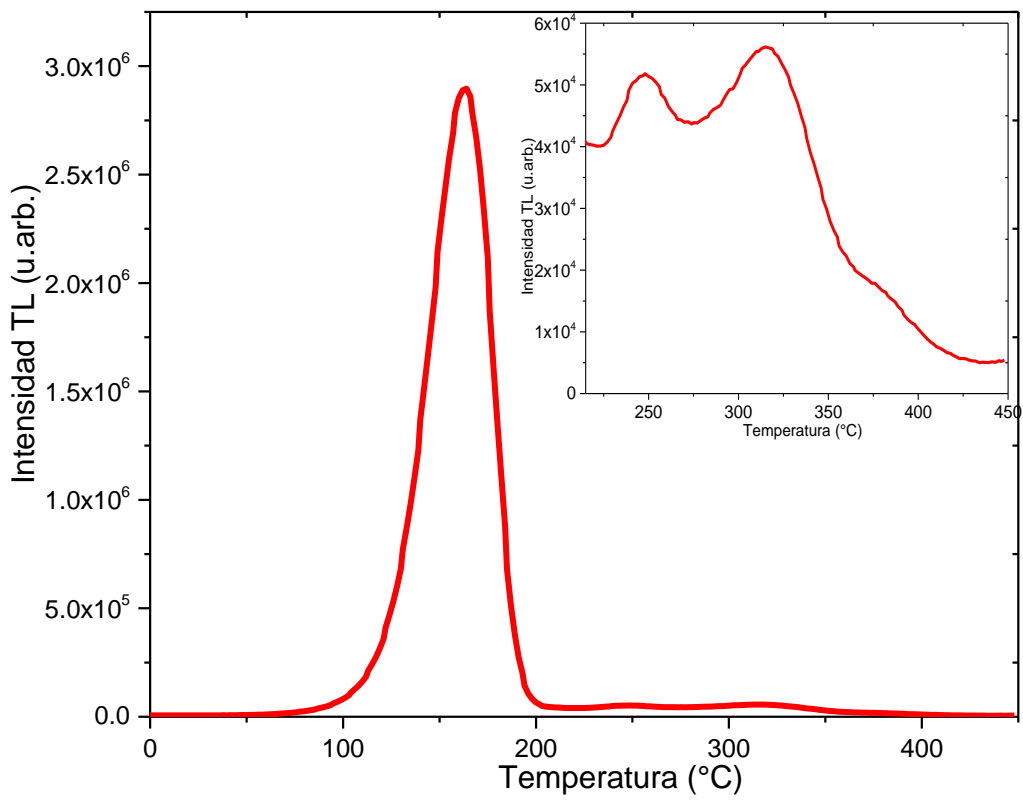


Figura 14. Curva de brillo de una muestra de Li_2ZrO_3 obtenida después de exponerse a 25 Gy de irradiación con partículas beta.

Tabla 1

Parámetros cinéticos, factor de forma y tiempo de vida promedio, calculados para el pico de TL de primer orden del fósforo Li_2ZrO_3 .

E (eV)	0.9610
s (s^{-1})	1.989×10^{12}
τ (s)	7.126×10^3
T_m ($^{\circ}\text{C}$)	164.0
T_1 ($^{\circ}\text{C}$)	140.0
T_2 ($^{\circ}\text{C}$)	180.0
$\delta = T_2 - T_m$	16.0
$\omega = T_2 - T_1$	40.0
$\mu_g = \delta / \omega$	0.40

El desvanecimiento de la señal de TL de las muestras de Li_2ZrO_3 sintetizado después de ser expuesto a 25 Gy de radiación beta se muestra en la figura 15, dejando transcurrir tiempos de 0, 15, 30, 60, 90, 180 y 7200 min entre irradiación y la correspondiente lectura de TL. Puede apreciarse que después de almacenar una muestra (previamente irradiada) durante 7200 minutos (5 días) a temperatura ambiente, se desvanece *ca.* 90 % de la TL centrada en 164 °C. La naturaleza de los estados de atrapamiento y de los centros de recombinación involucrados en los procesos de TL y de luminiscencia persistente (LP) es la misma. Después de que el Li_2ZrO_3 es expuesto a radiación ionizante, un número determinado de portadores de carga quedan en estados localizados de atrapamiento en los que tienen una cierta probabilidad por unidad de tiempo p de ser liberados térmicamente a la temperatura de la muestra. Esta probabilidad depende tanto de los parámetros cinéticos (energía de activación y factor de frecuencia), como de la temperatura del fósforo. En tanto la muestra no sufra cambios, los parámetros cinéticos permanecen constantes, de manera que la probabilidad de escape por unidad de tiempo depende solo de la temperatura. Para dosimetría termoluminiscente se requieren fósforos que tengan trampas con valores de p bajos a temperatura ambiente, de forma que para liberar los portadores de carga atrapados es necesario elevar la temperatura por arriba de la temperatura ambiente (normalmente a temperaturas mayores que 200 °C). Por otra parte, si el valor de los parámetros cinéticos de un estado de atrapamiento son tales que p sea alta a temperatura ambiente, entonces ocurrirá la liberación y posterior recombinación de portadores de carga, dando lugar a la luminiscencia (persistente) a temperatura ambiente, sin necesidad de calentar el fósforo irradiado. Debido a la temperatura a la que se observa el máximo de TL, es de esperarse su notable desvanecimiento, el cual debería dar lugar a LP, por lo que se llevó a cabo la caracterización de la luminiscencia persistente del Li_2ZrO_3 sintetizado.

4.3.1 Luminiscencia persistente de Li_2ZrO_3 en función de la dosis

En la figura 16 se muestran las curvas de decaimiento de la luminiscencia persistente (LP) de Li_2ZrO_3 obtenidas tras exposiciones a dosis desde 0.5 hasta 2000 Gy de irradiación con partículas beta. Las lecturas se tomaron inmediatamente después de completar la irradiación correspondiente. Puede observarse que la intensidad de las curvas se incrementa al aumentar la dosis, manteniendo la forma de las curvas, y solo para las dosis más altas

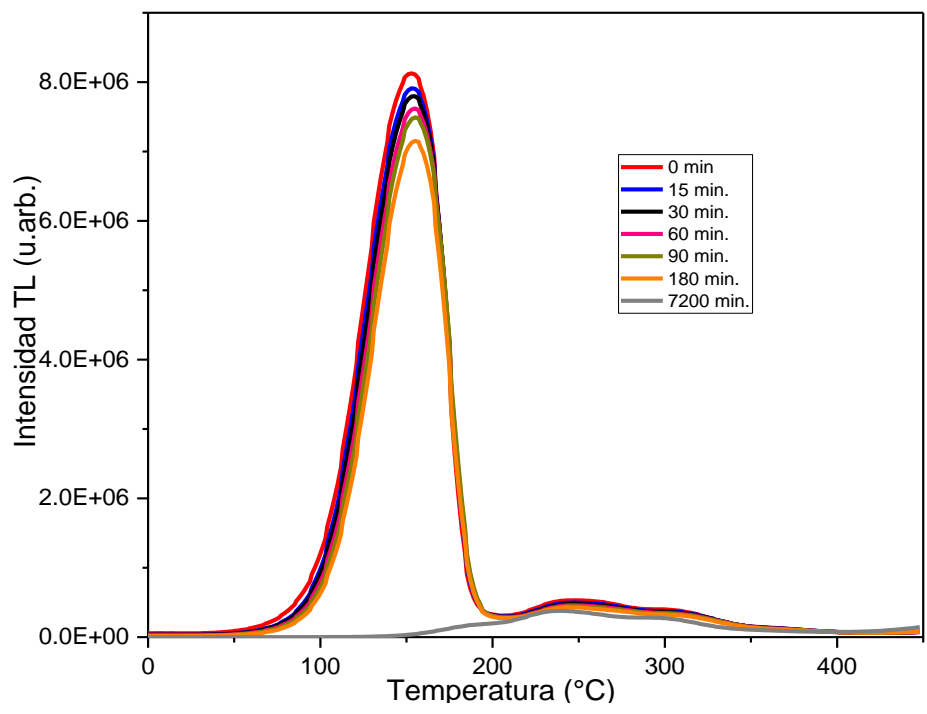


Figura 15. (a) Evolución de las curvas de brillo de una pastilla de Li_2ZrO_3 , obtenidas al transcurrir distintos tiempos entre la irradiación a 25 Gy con partículas beta y la correspondiente lectura de TL.

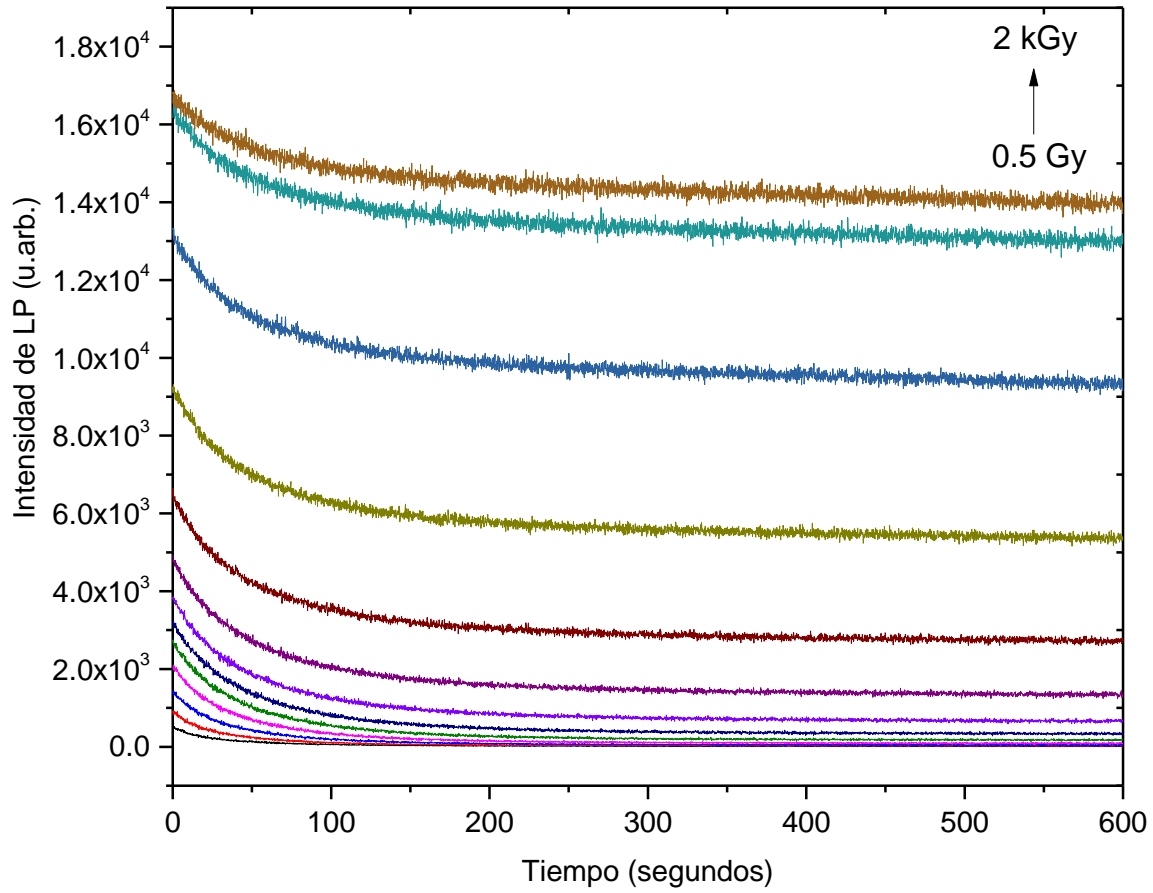


Figura 16. Curvas de luminiscencia persistente de Li_2ZrO_3 expuesto a dosis de 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1000 y 2000 Gy de irradiación con partículas beta.

utilizadas se aprecia una respuesta que evidencia saturación. El que se mantenga la forma de la curva de decaimiento de la LP a las distintas dosis indica que (al menos antes de las dos dosis mayores) la estructura de los estados localizados participantes como trampas de portadores de carga y como centros luminiscentes no se modifica, sugiriendo que la muestra no sufre daño por radiación. El ajuste de las curvas de decaimiento de LP requiere considerar al menos dos estados de atrapamiento de primer orden, de forma que quedan bien descritas por $I(t) = Ae^{-t/\tau_1} + Be^{-t/\tau_2}$, con $\tau_1=26.5$ s y $\tau_2=76.9$ s.

La LP es resultado de la liberación y posterior recombinación de los portadores de carga responsables de la intensa emisión termoluminiscente con máximo en 164 °C que se presenta en la figura 15, que muestra que esta TL se desvanece en los primeros minutos que siguen a la irradiación, dando lugar a la luminiscencia persistente registrada (figura 16).

El fenómeno de LP ha sido propuesto como base para desarrollar una técnica no termoluminiscente de detección y dosimetría de radiaciones (Pérez-Salas *et. al.*, 1993), relacionando (para la dosimetría) la integral de la LP con la dosis seleccionando una región plana de las curvas de decaimiento de LP obtenidas a distintas dosis. Puede apreciarse que la región entre 510 y 600 s es aproximadamente plana, por lo que se decidió obtener la integral de la LP en este intervalo para las curvas de decaimiento correspondientes a las diferentes dosis de irradiación.

En la figura 17 se muestran las curvas de decaimiento de la figura 16 graficadas en el intervalo de tiempo de 510 a 600 s. Se pueden apreciar las regiones planas con intensidad creciente al aumentar la dosis, exhibiendo indicios de saturación en la respuesta para las dosis mayores. De las curvas de la figura 17 se obtuvo la LP integrada (LPI) como función de la dosis (Figura 18), en el rango de dosis desde 0.5 hasta 256 Gy, que es en donde se observó una dependencia lineal. A dosis mayores (512 y 1,000 Gy) la respuesta es sublineal y, a 2000 Gy, la respuesta muestra saturación. La LPI es proporcional a la cantidad de portadores liberados durante el tiempo de integración, que a su vez es proporcional a la dosis, por lo que podemos concluir que los fósforos de Li_2ZrO_3 sintetizados exhiben LP adecuada para fines dosimétricos. La dosimetría de LP tiene aplicaciones diferentes que la dosimetría basada en la TL ya que la lectura se realiza a corto plazo, que para algunos propósitos pudiera

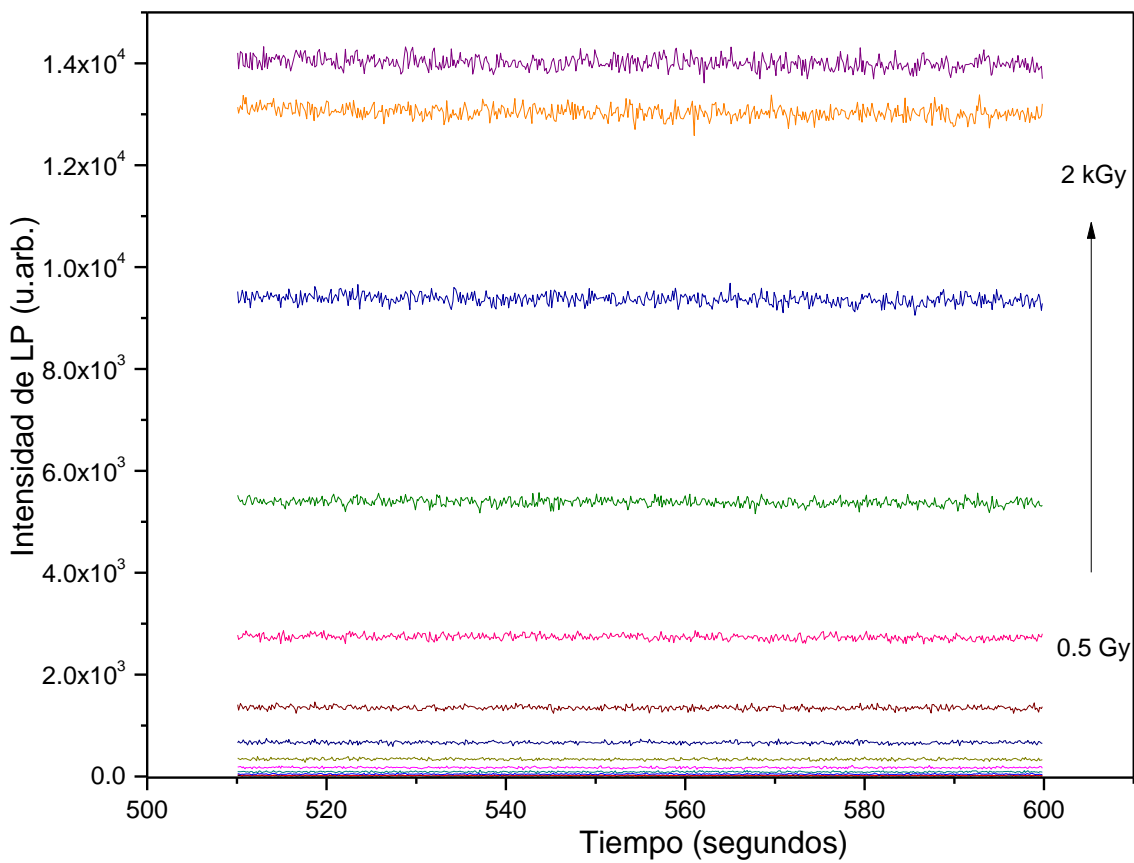


Figura 17. Curvas de decaimiento de luminiscencia persistente de Li_2ZrO_3 expuesto a dosis desde 0.5 Gy hasta 2.0 kGy de irradiación con partículas beta, graficadas en el intervalo de tiempo de 510 a 600 s.

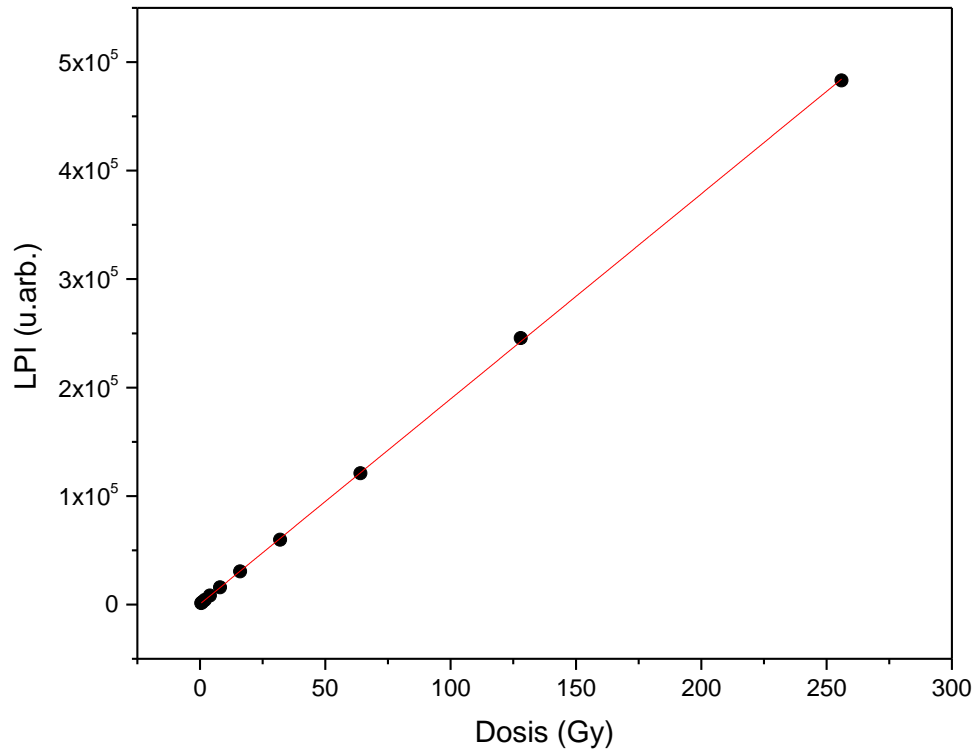


Figura 18. Luminiscencia persistente integrada en función de la dosis de irradiación con partículas beta en el rango de dosis desde 0.5 hasta 256 Gy.

considerarse en tiempo real, y debería implementarse *in situ*, siendo estas dos características ajenas a la dosimetría termoluminiscente.

4.3.2 Reproducibilidad de la señal de luminiscencia persistente del óxido Li_2ZrO_3

Para caracterizar la reproducibilidad de la respuesta de luminiscencia persistente (LP) se llevaron a cabo diez ciclos de 10 Gy de irradiación con partículas beta – lectura de la LP de una muestra de Li_2ZrO_3 . En la figura 19 se muestra la LP integrada (LPI) obtenida en los diez ciclos, destacando una notable reproducibilidad. La reproducibilidad de la respuesta en mediciones repetidas es una característica fundamental para aplicaciones prácticas. Otra característica importante es la determinación de dosis mínima detectable (LDL, de *lower detection limit*), es decir, la dosis menor que de manera confiable podría determinarse utilizando el Li_2ZrO_3 sintetizado como dosímetro, y la LP como técnica dosimétrica. Antes de este proyecto de tesis, no existen reportes en la literatura sobre la determinación de la dosis mínima detectable mediante LP, por lo que se propone generalizar el método usualmente utilizado para la determinación de la LDL siguiendo el mismo método que se utiliza para determinar la LDL mediante TL. Para esto, al llevar a cabo los ciclos sucesivos de irradiación – lectura de LP, se determinó también en cada ciclo la LP base (registrada sin irradiar la muestra). Con los datos obtenidos en el estudio de reproducibilidad de la señal de LP, se calculó una dosis mínima detectable de 17 mGy para el Li_2ZrO_3 sintetizado.

4.3.3 Dosis mínima detectable del óxido Li_2ZrO_3

La mínima dosis detectable D_{LDL} (LDL, por sus siglas en inglés), se define como tres veces la desviación estándar de la lectura de LP de una muestra no irradiada (σ_{BKG}), y está dada en unidades de dosis (Gy). Este valor fue calculado teniendo como base el método de Pagonis *et. al.* (Pagonis V., y cols., 2006), el cual consiste en tomar datos de las lecturas repetidas de LP, tomando en cada ciclo la lectura sin irradiarla (M_0) e irradiándola (M_i) a una dosis determinada. Los resultados de estas lecturas para el Li_2ZrO_3 sintetizado expuesto a 10 Gy, se presentan en la tabla 2. En base a los valores de la media (\bar{M}), de la desviación estándar (σ) de las lecturas base sin irradiar la muestra, y de la lectura de LP neta o efectiva ($M_i - M_0$), se calcula el factor de calibración del lector de TL (ϕ_c) mediante la fórmula:

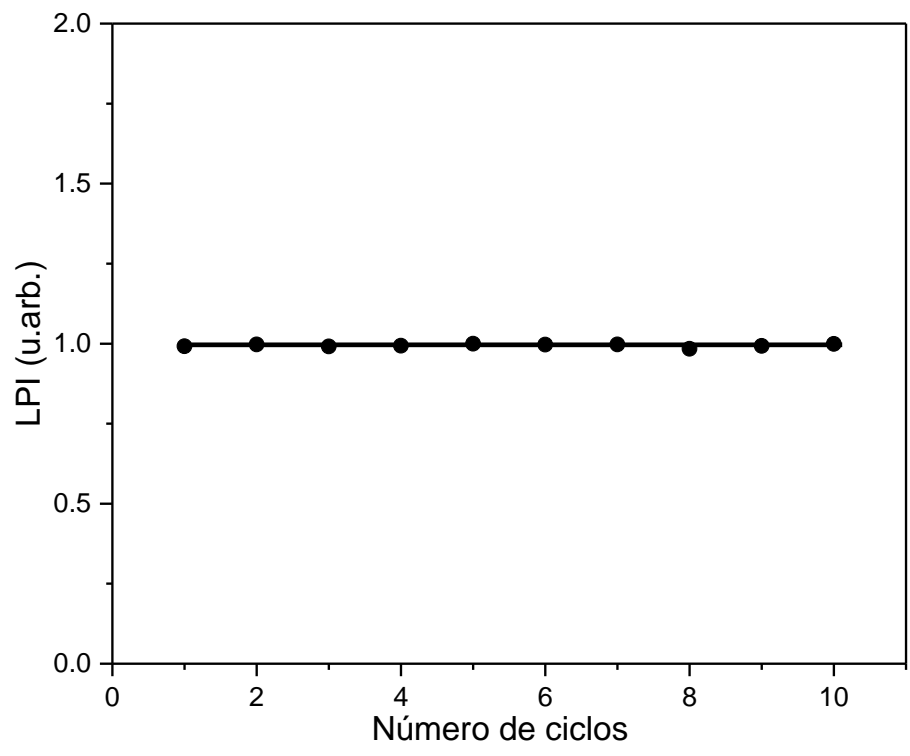


Figura 19. Luminiscencia persistente integrada de Li_2ZrO_3 obtenida en diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura de LP. En cada ciclo la muestra se expuso a 10 Gy de partículas beta.

$$\Phi_C = \frac{D_C}{\bar{M}_{neta}} = \frac{D_C}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (M_i - M_{0i})},$$

donde D_C es la dosis de calibración (la dosis utilizada para irradiar en cada ciclo), y N es el número de ciclos.

El valor de promedio de las 10 lecturas de la LP efectiva es $\bar{M} = 11421.415$ u.arb., con una desviación estándar de $\sigma = 55.4375$ u.arb, con estos valores el factor de calibración para Li_2ZrO_3 es de $\phi_C = 8.75 \times 10^{-04}$ Gy/ u.arb. y su error está dado por:

$$\frac{\Delta\phi_C}{\phi_C} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta\bar{M}}{M} = \frac{55.4375}{11421.415} = 0.00485$$

Finalmente, mediante la siguiente fórmula, se calculó el valor de la dosis mínima detectable

$$D_{LDL} = 3\sigma\phi_C = 3(55.4375 \text{ u. arb})(8.75 \times 10^{-04} \text{ Gy/ u. arb})$$

Resultando

$$D_{LDL} = 0.017 \text{ Gy.}$$

4.4 Caracterización Fotoluminiscente del Li_2ZrO_3

En la figura 20 se muestra el espectro de emisión y excitación del Li_2ZrO_3 a una longitud de onda de excitación de 270 nm y de emisión de 420 nm respectivamente, a temperatura ambiente. El espectro de emisión exhibe una amplia banda luminiscente desde 300 hasta 516 nm con máximo a 425 nm. El espectro de excitación muestra un máximo a 277 nm. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Dalhoeven y Blasse (Dalhoeven, G. A. M. y Blasse, G., 1981), quienes reportaron que a temperatura de He líquido, el $\text{Li}_2\text{ZrO}_3:\text{Ti}$ presenta un máximo de emisión a 450 nm que se desplaza a menor longitud de onda a temperatura ambiente y un máximo de excitación a 225 nm que se desplaza a 260 nm a 27 °C. Estos autores reportaron que las propiedades luminiscentes de Li_2ZrO_3 no dependen de forma determinante de la concentración de titanio como dopante ($0 \leq x \leq 0.1$), por lo que sus resultados fueron comparados con los obtenidos en el

Tabla 2. Datos de las lecturas de fondo (sin irradiar la muestra) y de LP del fósforo Li_2ZrO_3 utilizados para el cálculo de la dosis mínima detectable.

Número de lectura	Background Intrínseco (M_0) (u. arb.)	Lectura de LP después de la irradiación (M_i) (u. arb.)	Lectura de LP neta ($M_i - M_0$)
1	241.95	11630.25	11388.30
2	243.05	11692.15	11449
3	223.8	11623.65	11399.85
4	237.85	11648.60	11410.75
5	234	11723.60	11489.6
6	238.15	11688.30	11450.15
7	235.4	11695.65	11460.25
8	240.25	11536.20	11296
9	236.7	11639.25	11402.55
10	248.75	11716.40	11467.65
Promedio	237.99	11659.405	11421.415
Suma	387.864		27659.93525
Suma/N-1	43.096		3073.326139
Desviación estándar	6.564754375		55.43758778
Dosis de calibration (D_c)	10 Gy		
Factor de calibration del lector de LP (ϕ_c)	8.75×10^{-4} Gy/u. arb.		
Error	4.85×10^{-3}		
Límite de detección más bajo	0.017 Gy		

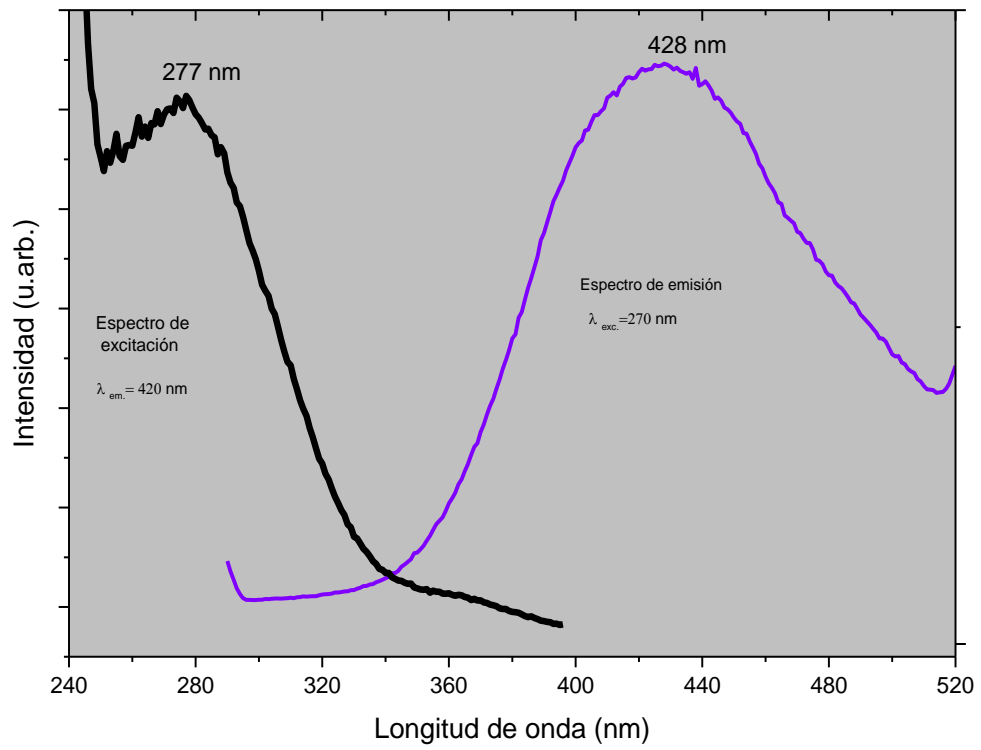


Figura 20. Espectro de emisión y de excitación fotoluminiscente de Li_2ZrO_3 a temperatura ambiente.

presente trabajo. Al aumentar las longitudes de onda de excitación en el óxido Li_2ZrO_3 , se observa un desplazamiento del máximo de emisión hacia longitudes de onda mayores.

Moritani y Moriyama (Moritani, K. y Moriyama, H., 1997) reportaron dos espectros de luminiscencia del Li_2ZrO_3 que van desde 200 hasta 600 nm, que fueron obtenidos después de haber sido irradiado con 2 MeV de iones de H^+ y He^+ a 43 y 38 °C respectivamente. En el intervalo de alrededor de 350–500 nm, ajustando a funciones gaussianas, se obtienen bandas con máximos a 371, 421 y 483 nm para el Li_2ZrO_3 irradiado con iones de H^+ y 366, 416 y 478 nm para el Li_2ZrO_3 irradiado con iones de He^+ . Las bandas luminiscentes de $\lambda > 380$ nm se atribuyeron a centros F^+ (vacancia de oxígeno con un electrón atrapado) y las bandas con $\lambda < 340$ nm se atribuyeron a los centros F^0 (vacancia de oxígeno con dos electrones atrapados). En el espectro de emisión fotoluminiscente que se presenta en la figura 21 se encuentran presentes al menos tres máximos de emisión ubicados a 397, 444 y 493 nm. Éstos resultados pueden ser comparados con los dos máximos de emisión fotoluminiscente del Li_2ZrO_3 obtenidos por Katsui y colaboradores (Katsui, H. y cols., 2012) ubicados en las longitudes de onda de 400 y 443 nm, después de ser excitados con luz de 240 nm proveniente de una lámpara de D_2 , los cuales fueron atribuidos nuevamente a los centros F^+ .

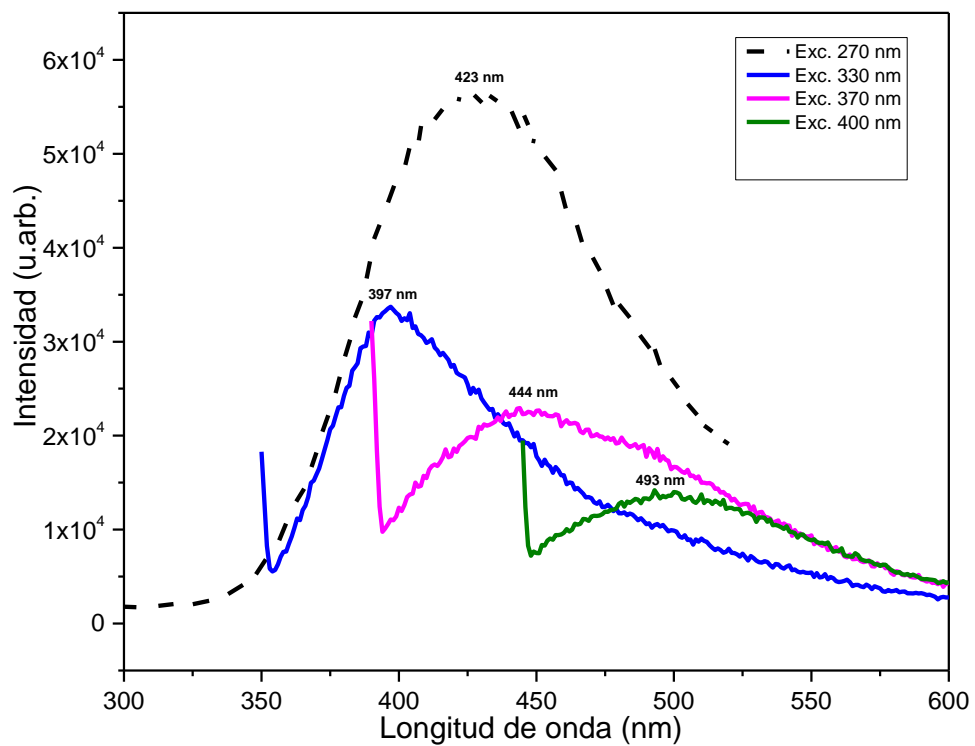


Figura 21. Espectro de emisión de Li_2ZrO_3 a temperatura ambiente.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

Se reporta por primera sobre las propiedades termoluminiscentes y de luminiscencia persistente de Li_2ZrO_3 al ser expuesto a irradiación con partículas beta. La curva de brillo característica exhibe un máximo a 164 °C cuando se usa una razón de calentamiento de 5.0 °C/s, cuyo desvanecimiento da lugar a luminiscencia persistente de interés para dosimetría no termoluminiscente.

Se obtuvieron las curvas de decaimiento de la luminiscencia persistente (LP) de muestras irradiadas en el rango de dosis desde 0.5 hasta 2000 Gy de irradiación con partículas beta, y la integral (de la LP) en el intervalo de tiempo de 510 a 600 s después de la irradiación en función de la dosis exhibe una respuesta lineal al menos hasta 250 Gy, con indicios de saturación solo a las dos dosis mayores utilizadas (1000 y 2000 Gy).

Debido a la notable reproducibilidad de la LP en ciclos repetidos de irradiación – lectura de LP, y al rango de su respuesta lineal en función de la dosis, se concluye que el Li_2ZrO_3 sintetizado es un material adecuado para usarse como dosímetro en aplicaciones que requieran detección y medición de radiaciones ionizantes *in situ* y el tiempo real, lo cual no puede llevarse a cabo mediante dosimetría termoluminiscente.

De acuerdo a los resultados de fotoluminiscencia obtenidos durante el desarrollo del presente proyecto, y de reportes disponibles en la literatura, durante la irradiación se generan centros F^+ y F^0 en donde vacancias de oxígeno desempeñan el papel de trampas de electrones.

Se introduce por primera vez el concepto de dosis mínima detectable mediante luminiscencia persistente, y se propone la metodología para su cálculo como una extensión del método aceptado con medidas de termoluminiscencia.

PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

Aunque no se presentan los resultados, durante el desarrollo de tesis se llevó a cabo la síntesis de $\text{Li}_2\text{ZrO}_3:\text{Mg}$, obteniéndose diferente proporción en las intensidades de los máximos de termoluminiscencia en relación con el Li_2ZrO_3 . De acuerdo a los resultados preliminares es interesante estudiar la respuesta de TL y de luminiscencia persistente de Li_2ZrO_3 con diferentes tipos de dopantes.

La proporción de centros F^+ y F^0 que se forman al irradiar el Li_2ZrO_3 puede depender de la energía de la radiación utilizada, y por lo tanto se podrían obtener diferentes curvas de brillo al excitar con diferentes fuentes de radiación.

Que un material presente termoluminiscencia no implica que sea adecuado para dosimetría termoluminiscente. Hay ciertas características establecidas para decidir si un fósforo termoluminiscente puede aplicarse para dosimetría termoluminiscente. De la misma forma, que un fósforo exhiba luminiscencia persistente no implica que sea adecuado para dosimetría basada en luminiscencia persistente, siendo necesario un estudio exhaustivo para determinar qué condiciones deberían satisfacerse.

BIBLIOGRAFÍA

1. Azorin Nieto J., 2016. Present status and future trends in the development of thermoluminescent materials. *Applied Radiation and Isotopes* 117, 135–142.
2. Baklanovaa Ya. V., Arapova I. Yu., Buzlukov A.L., Gerashenko A.P., Verkhovskii S.V., Mikhalev K. N., Denisova T.A., Sheina I.R., Maksimova L.G. 2013. Localization of vacancies and mobility of lithium ions in Li_2ZrO_3 as obtained by ^6Li , ^7Li NMR. *Journal of Solid State Chemistry* 208, 43–4944.
3. Bos A. J. J. 2017. Review Thermoluminescence as a Research Tool to Investigate Luminescence Mechanisms. *Materials*, 10, 1357.
4. Bottke P., Freude D. y Wilkening M. 2013. Ultraslow Li exchange processes in diamagnetic Li_2ZrO_3 as monitored by EXSY NMR. *The Journal of physical chemistry C*, 117, 8114–8119.
5. Chen R. y Pagonis V., 2013. On the expected order of kinetics in a series of thermoluminescence (TL) and thermally stimulated conductivity (TSC) peaks. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 312, 60-69.
6. Dalhoeven G. A. M. y Blasse G. 1981. On the luminescence of titanium-doped lithium zirconate (Li_2ZrO_3). *Journal of Solid State Chemistry* 39 (1), 35-38.
7. Furetta C., 2003. *Handbook of Thermoluminescence*, First edition, Word Scientific Publishing, Singapore.
8. German R. M., *Sintering theory and practice*, John Wiley & Sons (New York), 1996.
9. Ida J. y Lin Y., 2003. Mechanism of high-temperature CO_2 sorption on lithium zirconate. *Environmental Science Technology* 37(9), 1999-2004.
10. Katsui H., Nagata S., Tsuchiya B. y Shikama T. 2012. Hydrogen trapping and luminescence characteristic in ion-implanted Li_2TiO_3 and Li_2ZrO_3 . *Nuclear Instruments & Methods in Physics. Research. B* 272, 275–279.
11. Khanin V., Venevtsev I., Spoor S., Boeremkamp., Van Dongen A., Wieczorek H., Chernenko Kirill., Buettner D., Ronda C. y Rodnyi P. 2017. A new method for ambiguous determination of trap parameters from afterglow and TSL curves connection: example on garnets. *Optical Materials* 72, 161-168.

12. Khanin V. M., Vrubel I. I., Polozkov R. G., Shelykh I. A., Venevtsev I. D., Meijerink A., Wieczorek H., Boerekamp J., Spoor S., Rodnyi P. A., y Ronda C. 2019. Modeling and assessment of afterglow decay curves from thermally stimulated luminescence of complex garnets. *The Journal of physical chemistry A*, 123, 1894–1903.
13. Kordatos A., Christopoulos S.-R. G., Kelaidis N., Chroneos A., 2017. Defect processes in Li_2ZrO_3 : insights from atomistic modelling. *J Material Science: Mater Electron* 28, 11789–11793.
14. Künzel R., Mazin L. R., K. Umisedo N. K., Yoshimura E. M., Okuno E., Courrol L. C. y Azevedo M. A. P. 2019. Effects of beta particles irradiation and thermal treatment on the traps levels structure and luminescent properties of BaMoO_4 phosphor. *Ceramics international* 45, 7811-7820.
15. Li X., Liang C., Guo S., Xiao Y., Chang C. 2017. Photoluminescence and afterglow behavior of Tb^{3+} activated $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ phosphor. *Journal of luminescence* 188, 199-203.
16. Liao Y., Singh P., Park K. S., Li W., Goodenough J. B. 2013. $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ interstitial lithium-ion electrolyte. *Electrochimica Acta* 102, 446–450.
17. McKinlay A. F., 1981, *Thermoluminescence Dosimetry (Medical physics Handbooks)*. Taylor & Francis vol.5, pp. 10-14.
18. Mather Glenn C., Dussarrat C., Etourneau J y West A. R., 2000. A review of cation-ordered rock salt superstructure oxides. *Journal of Material Chemistry* 10, 2219 – 2230.
19. Montanaro L. A. Negro y Lecompte J. P., 1995. Lithium metazirconate for nuclear application: physical and mechanical properties. *Journal of Materials Science* 30, 4335 4338.
20. Moritani, K. y Moriyama, H., 1997. In situ luminescence measurement of irradiation defects in ternary lithium ceramics under ion beam irradiation. *Journal of Nuclear Materials* 248, 132-139.
21. Natalia V., Rahmawati F., Purwanto A., 2018. Crystal Structure Analysis of Lithium Zirconate Prepared from Local Sand at a various ratio of Li_2CO_3 to ZrO_2 . *Journal Material Environntal Science* 9 (4), 1152-1158.

22. Odette R, Zinke S., 2019. Structural Alloys for Nuclear Energy Applications. 1ra. Edición.
23. Pacchioni G y Valeri S., 2012. Oxide Ultrathin Films Science and Technology. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
24. Pagonis V., Kitis G., y Furetta C., 2006. Numerical and practical exercises in thermoluminescence. Springer Science + Business Media, Inc. United States of America.
25. Pagonis V, y Kitis G., 2012. Prevalence of first-order kinetics in thermoluminescence materials: An explanation based on multiple competition processes. *Physica Status Solidi B*, 249(8): 1590-1601.
26. Pantyukhina M. I., Obrosova V. P., Stepanov A. P., Voronin V. I. y Batalov N.N. 2004. Study of ion transport in Li_2ZrO_3 solid electrolytes with different lithium isotope ratios. *Physical Properties of Crystals* 49(4), 676-679.
27. Paudel H. P. y Duan Y. 2018. A First-principles density function theory study of tritium diffusion in Li_2ZrO_3 : application for producing tritium. *The Journal of physical chemistry C*, 122, 28447–28459.
28. Pérez S. R., Meléndrez R., R Aceves y Barboza F. M. 1993. Non thermoluminescent dosimetry based on the afterglow response of europium doped alkali halides. *Applied Physics Letters* 63, 3017.
29. Pfeiffer H., y Knowles K. 2004, Reaction mechanisms and Kinetics of the synthesis and decomposition of lithium metazirconate through solid-state reaction. *Journal of the European Ceramic Society* 24, 2433-2443.
30. Shein I. R., Denisova T. A., Baklanova Ya. V., e Ivanovskii A. L. 2011. Structural, Electronic Properties and Chemical Bonding in Protonated Lithium Metallates $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{MO}_3$ (M = Ti, Zr, Sn). *Journal of Structural Chemistry*. 52 (6), 1043-1050.
31. Shinde K. N., Dhoble S. J., Swart H. C. y Park K. 2012. Phosphate phosphors for solid-state lighting. *Springer Series in Materials Science* 174.
32. Timothy, J. B., Peter, J. D., Mark, E. S., 1996. Factors controlling the ^{17}O NMR chemical shift in ionic mixed metal oxides, *The Journal of Physical Chemistry* 100, 18539-18545.

33. Tiwari A., Gerhardt R. A., Szutkowska M., 2016. *Advanced Ceramic Materials*. Scrivener Publishing LLC. John Wiley & Sons, Inc.
34. Van der Voort y Blasse G. 1991. Luminescence of the Eu^{3+} ion in Zr^{4+} compounds. *Chemical Materials* 3(6), 1041-1045.
35. Wang C., Dou B., Chen Y., Chen H., Xu Y., y Xie B. 2014, High temperature CO_2 sorption on Li_2ZrO_3 based sorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 53(32): 12744-12752.
36. Wang Z., Zhang J., Zheng G., Peng X y Dai H. 2013. Violet-blue afterglow luminescence properties of non-doped SrZrO_3 material. *Journal of luminescence* 144, 30-33.
37. West A. R. 2014. *Solid State Chemistry*. 2da. Edición John Wiley & Sons, Ltd
38. Wyers G. P. y Cordfunke E. H. P., 1989. Phase relations in the system $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$. *Journal of Nuclear Materials*. 168 (1-2): 24-30.
39. Xiao Q., Tang X., Liu Y., Zhong Y., y Zha W. 2013. Comparison study on strategies to prepare nanocrystalline Li_2ZrO_3 -based absorbents for CO_2 capture at high temperatures. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 7(3): 297–302.
40. Xu J. Tanabe S. 2019. Invited Review Persistent luminescence instead of phosphorescence: History, mechanism, and perspective. *Journal of luminescence* 205, 581-620.
41. Zha W. P., Yang D. J., Zhang Y. H., Shen Q. y Chen F. 2018. Field Assisted Sintering and Electrochemical Performance of Li_8ZrO_6 Cathode. *Advanced Ceramics* 39 (1), 56-62.
42. Zhan X., Cheng Y. y Shirpour M. 2018. Nonstoichiometry and Li-ion transport in lithium zirconate: The role of oxygen vacancies. *Journal American Ceramic Society* 1–13.



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Radiation and Isotopes

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apradiso

Afterglow dosimetry performance of beta particle irradiated lithium zirconate



T.C. Hernández-Pérez^a, R. Bernal^{b,*}, C. Cruz-Vázquez^a, F. Brown^a, A. Mendoza-Córdova^c, Ch.J. Salas-Juárez^a, R. Avilés-Monreal^b

^a Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Apartado Postal 130, Hermosillo, Sonora 83000, Mexico

^b Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apartado Postal 5-088, Hermosillo, Sonora 83190, Mexico

^c Departamento de Geología, Universidad de Sonora, Apartado Postal 847, Hermosillo, Sonora 83000, Mexico

HIGHLIGHTS

- The afterglow dosimetry performance of ZrO₂ is studied for first time.
- The afterglow response of ZrO₂ exhibits a remarkable reproducibility in repeated irradiation – afterglow readout cycles.
- No pre-irradiation thermal annealing is needed to guarantee the afterglow reproducibility.

ARTICLE INFO

Keywords:

Li₂ZrO₃

Afterglow dosimetry

Beta particle irradiation

ABSTRACT

In this work, we report for the very first time on the thermoluminescence (TL) and afterglow (AG) properties of Li₂ZrO₃. The ternary oxide Li₂ZrO₃ was synthesized by solid state reaction of a mixture of Li₂CO₃ and ZrO₂ subjected to thermal annealing at 400 °C for 2 h and 1000 °C during 24 h in air. The characteristic glow curves of beta particle irradiated samples exhibit an intense TL emission located around 150 °C. From the shape of the TL curve, a 0.4 form factor was determined, suggesting that first order kinetics processes are involved. The afterglow decay curves were recorded after exposure to beta particle irradiation in the dose range from 0.5 up to 2 kGy. The AG integrated in the time interval from 510 to 600 s after radiation exposure shows a linear dependence as a function of the irradiation dose from 0.5 up to 256 Gy. A method is proposed to compute the lower detection limit and the AG sensitivity and applied to the studied phosphors. Structural and morphological characterization were carried out by X-ray diffraction and Scanning Electron Microscopy, respectively. From the results presented, it is concluded that the AG response of the synthesized Li₂ZrO₃ presents features suitable to develop radiation detectors and dosimeters.

1. Introduction

In A₂³⁺B⁴⁺O₃ compounds with NaCl-like structures, such as Na₂ZrO₃, Li₂ZrO₃, Li₂TiO₃, and Li₂SnO₃, the oxygen ions show distorted cubic close-packing and the cations occupy the octahedral interstices, thus forming a cubic close-packed network (Bastow et al., 1996). Phosphors based on oxide matrices are attractive host materials for the development of advanced phosphors due to their simple methods of synthesis and stability (Dejene et al., 2013). A wide variety of host materials are used as luminescent compounds, but when it comes to persistent luminescence, or afterglow (AG), the number of known hosts is relatively low (Wang et al., 2013). Most research efforts on this phenomenon are concentrated around aluminates, with SrAl₂O₄ being

one of the most representative, and silicates, such as Sr₂MgSi₂O₇.

Afterglow (AG) is the luminescence emitted from a phosphor material immediately after being exposed to irradiation. The effect is phosphorescence, since it is thermally dependent. The luminescence centers involved in the AG are also involved in the thermoluminescence (TL) phenomenon. The instrumentation required in AG dosimetry is simpler than standard TLD systems, since it does not require a heating process to stimulate the thermoluminescent process that give rise to light emission. The AG phenomenon is of great interest as the base of techniques for real time and in situ dosimetry applications (Pérez-Salas et al., 1993).

Most of the known AG phosphors are doped with rare earth ions. Considering the high cost of rare earth raw materials, the synthesis of

* Corresponding author.

E-mail address: rbernal@gimninson.com (R. Bernal).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.10.027>

Received 31 January 2017; Received in revised form 7 August 2017; Accepted 12 October 2017

Available online 18 October 2017

0969-8043/ © 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

PONENCIAS

1. ***“Lower Detectable Dose Determination in Afterglow Dosimetry”*** in the Materials in Nuclear Science and Technology Symposium at the XXVII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 19th to 24th, 2018.
2. ***“Thermoluminescence Li_2ZrO_3 : Mg Phosphors Exposed to Beta Particle Irradiation”*** XVIII International Symposium on Solid State Dosimetry 2018, Oaxaca, Oax., México.
3. ***“Lower Detectable Dose Determination in Afterglow Dosimetry”*** en la XXIII Reunión Universitaria de Investigación en Materiales RUIIM 2018.
4. ***“Afterglow Dosimetry Performance of Beta Particle Irradiated Lithium Zirconate”*** XV International Symposium on Solid State Dosimetry 2016, Tuxtla Gutierrez, Chiapas, México.