



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA
División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Investigación en Física

Estudio de las Propiedades Ópticas de Fósforos Superluminiscentes
de Aluminatos de Estroncio con Posibles Aplicaciones como
Nanotermómetros

TESIS

Para obtener el grado académico de:

Maestro en Ciencias

(Física)

Presenta:

Jorge Iván Rojas Palomino

Director de tesis:

Rodrigo Meléndrez Amavizca

Hermosillo-Sonora, México, Agosto de 2019

Universidad de Sonora

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

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de investigación a tres hermosas y maravillosas mujeres

A, *Onelia Palomino Martínez* quien me dio la vida y ha sido mi heroína desde entonces, gracias por tu infinito amor, tus sabios consejos y sobre todo por el apoyo incondicional en cada nueva aventura y sueño que me propongo. Te amo Mamá.

A, *Rafaela Rios Martínez* mi amada abuelita quien no me abandona en sus oraciones y me educó para ser el hombre que soy, devoto de la familia y comprometido con mis ideales.

Y finalmente, a, *Jhan Lew Say* mi amor bonito, la mujer que me inspira, alienta y reconforta, con quien espero recolectar muchos más logros en mi vida y seguir viviendo la dicha de tu compañía. Siempre tuyo.

AGRADECIMIENTOS

Principalmente a Dios, por obsequiarme la vida y por las infinitas bendiciones recibidas. Por ser el mejor ejemplo de amor, bondad y perdón en mi vida, donde siempre ha sido mi guía y me ha dotado de las fuerzas necesarias para cumplir mis metas.

A mi familia, quienes me han alentado y apoyado en mi formación académica incondicionalmente, con quienes he experimentado el verdadero amor.

A mis padres, *Onelia* y *Jorge Eliecer* por brindarme las enseñanzas necesarias para ser una persona de bien, ávido de conocimientos y con el carácter necesario para afrontar las dificultades que nos regala la vida.

A mis hermanos, *Lynda Vanessa* y *Santiago*, mis más fieles compañeros de vida, por quienes no he dejado de superarme y quienes son dueños de mi amor incondicional.

A mis sobrinos *Mariángel* y *Thiago*, quienes son mi más linda motivación.

A mis amigos, *Jairo*, quién ha sido mi hermano durante la última década y me ha apoyado y aconsejado a lo largo de esta aventura; *Maria Claudia*, quien me incentivó a alcanzar este logro y mostró la senda que debía seguir.

A mis incomparables maestros, a quienes pude acudir y siempre encontrar el más vasto conocimiento y la mejor disposición *Dra. María Inés Gil Tolano*, *Dr. Felipe Ramos*, *Dr. Raúl Aceves* y *Dr. Raúl Pérez*.

A mi director y mentor, el *Dr. Rodrigo Meléndrez Amavizca*, quien es una excelente persona y es un académico sinigual, por depositar su confianza en mis capacidades para llevar a cabo este trabajo de investigación.

Finalmente, al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)* y al *Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora (DIFUS)*, por el apoyo financiero y humano, que me permitió escalar un peldaño más en mi formación académica y punto de partida en el campo de la investigación científica.

Enormemente Agradecido.

HIPÓTESIS

Es posible utilizar los fósforos superluminiscentes de aluminato de estroncio, $SrAl_2O_4$ y $Sr_4Al_{14}O_{25}$, dopados con iones de Eu^{2+} y Dy^{3+}/Nd^{3+} como nanotermómetros mediante la aplicación de las técnicas: luminiscencia persistente o afterglow (AG) y luminiscencia ópticamente estimulada (OSL), luego de ser irradiadas con partículas betas (β); y a su vez, mediante la aplicación de la técnica de fotoluminiscencia (PL) al excitar dichos aluminatos de estroncio con una lámpara UV-VIS de Xe de 450 W.

OBJETIVO

El presente proyecto de investigación tiene como objetivo general, el estudio de las propiedades luminiscentes respecto a la variación de la temperatura en fósforos superluminiscentes de aluminatos de estroncio, $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}/Nd^{3+}$ y $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}/Nd^{3+}$, sometidos a radiación ionizante de partículas betas (β) para su aplicación como nanotermómetro aplicando las técnicas de AG y OSL para medir la temperatura in situ, in vivo y en tiempo real, además de, el respectivo estudio de PL a distintas temperaturas. Para así, proponer un método que determine a la vez dosis de radiación obtenida y temperatura.

Los objetivos específicos que se contemplan en el trabajo, son los siguientes:

- 1 Determinar los espectros de excitación y emisión de las cuatro muestras de aluminatos de estroncio, $SrAl_2O_3:Eu^{2+},Dy^{3+}/Nd^{3+}$ y $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}/Nd^{3+}$, a utilizar.
- 2 Analizar el espectro luminiscente de las muestras de aluminato de estroncio en función de la variación de la temperatura construyendo una *curva de calibración*, esto es, un gráfico que nos permita asignar a una determinada intensidad integrada de PL un valor específico de temperatura.
- 3 Establecer un rango adecuado de dosis-respuesta para los aluminatos de estroncio, $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}/Nd^{3+}$ y $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}/Nd^{3+}$, mediante las técnicas de termoluminiscencia (TL), luminiscencia persistente (AG) y luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) sometidos a radiación beta (β).
- 4 Aplicar mediciones de AG y OSL a las muestras de $SrAl_2O_3:Eu^{2+},Dy^{3+}/Nd^{3+}$ y $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}/Nd^{3+}$, variando la temperatura e identificando así la correlación existente entre la temperatura y las técnicas luminiscentes propuestas.
- 5 Diseñar un gráfico 3D, “*superficie de calibración*”, que contenga la información extraída de los estudios realizados referente a dosis de radiación, temperatura e

intensidad luminiscente de AG y OSL permitiendo determinar ya sea el valor de la temperatura o de la dosis recibida en función de las otras variables.

- 6 Analizar los resultados obtenidos con los cuatro fósforos, para identificar los pro y contras que posee cada uno de estos en referencia al objetivo general. Y así, determinar cuales son los candidatos adecuados para nanotermómetros mediante las técnicas AG y OSL.

JUSTIFICACIÓN

La finalidad de estudiar este tipo de materiales como nanotermómetros está basado en una serie de trabajos publicados principalmente con un grupo de la Universidad Autónoma de Madrid [1-4], en el cual, se utilizan fundamentalmente la técnica de PL a distintas temperaturas dentro de un rango de 20 a 60 °C, para establecer una correlación lineal entre posiciones del pico de las emisiones características del material, proporciones entre los picos, cambios en la forma e intensidad y demás, respecto a la variación de la temperatura. Es evidente que, debido a la intención de aplicación en el rango trabajado se encuentre la temperatura fisiológica, la cual, se considera entre 36 y 37 °C.

En este trabajo de tesis se pretende realizar un estudio sistemático que nos permita conocer el comportamiento del espectro luminiscente de las muestras respecto a la variación de la temperatura de la técnica de PL y, a su vez, proponer la aplicación de técnicas como AG y OSL, utilizando radiación ionizante beta (β) como alternativa para la Nanotermometría Luminiscente. Por esta razón, es necesario comprobar el comportamiento de la señal de AG y OSL conforme se varía la temperatura, precisamente, en un rango que contenga la temperatura de interés.

A su vez, cabe resaltar que lo novedoso del trabajo planteado aquí radica en la propuesta de las técnicas luminiscentes AG y OSL, ya que, estudios similares se han llevado a cabo por distintos investigadores, entre ellos [1-4], mediante la implementación de la PL y el estudio de su respectiva respuesta espectral. Además, entre las técnicas luminiscentes que necesitan previa irradiación del material, tanto el AG como la OSL, implementan mecanismos de estimulación, temperatura ambiente y luz infrarroja (IR), que no afectan el tejido biológico, en éste sentido es conocido que en relación al IR existen rangos del espectro en que el tejido biológico es invisible al paso del infrarrojo, dichos rangos se denominan “ventanas biológicas”.

Por último, la intención primordial del presente estudio es proponer estas técnicas para la medición de la temperatura y a su vez, poder establecer la dosis de radiación recibida en una sola medida experimental.

ÍNDICE DE TABLAS

1. *Tabla 1. Parámetros Estructurales correspondientes a las Fósforos Superluminiscentes de Aluminato de Estroncio, empleados en el estudio. 6*
2. *Tabla 2. Descripción de los espectros de Excitación y Emisión de las muestras de Aluminato de Estroncio, empleadas en el estudio realizado. 32*
3. *Tabla 3. Relación entre los tiempos estipulados para la irradiación de las muestras con partículas betas y la dosis suministrada, en relación a la dosis de radiación del equipo, que es de 0.0934 Gy/seg, actualmente..... 34*
4. *Tabla 4. Se presentan los distintos rangos de linealidad obtenidos para cada técnica aplicada a cada muestra y el parámetro R-square que nos da una idea de lo adecuado que se hizo el ajuste lineal, para el cual se especifican hasta sus respectivas milésimas. 49*

ÍNDICE DE FIGURAS

1. *Figura 1. a) Fase cristalina Ortorrónica que poseen los fósforos superluminiscentes de aluminatos de estroncio **Sr₄Al₁₄O₂₅**, b) número de coordinación geométrica que poseen dichas estructuras, 10 (izquierda) y 7 (derecha). Tomado de la referencia [22]. 5*
2. *Figura 2. a) Fase cristalina Monoclínica que poseen los fósforos superluminiscentes de aluminato de estroncio, **SrAl₂O₄**, b) número de coordinación geométrica que poseen dichas estructuras, en ambos casos es de 7, sin embargo no son equivalentes. Tomado de la referencia [22]. 5*
3. *Figura 3. Diagrama de Jablonski para los mecanismos de Fluorescencia y Fósforescencia o representación de las transiciones radiativas y no radiativas. Tomado de la referencia [35]. 9*
4. *Figura 4. Configuraciones electrónicas para a) un estado base singlete, b) un estado singlete excitado, c) un estado triplete excitado. Tomado de la referencia [38]. 10*
5. *Figura 5. Modelo de banda de energía más simple (una trampa - un centro de recombinación), para un material termoluminiscente: a) creación de par electrón-hueco, b) atrapamiento de electrón y hueco, c) liberación térmica de electrones, d) recombinación. Los círculos negros son electrones, los blancos son huecos, T es la trampa de electrones y CR es el centro de recombinación, E_f es el nivel de energía de Fermi y E_g es la energía del band gap. Tomado de la referencia [40]. 12*
6. *Figura 6. Ejemplo de curva de decaimiento de la luminiscencia persistente para M3, haciendo uso de la ecuación (4): se observan dos componentes, una de caída rápida y otra de caída lenta. Se muestra también, en la tabla de valores de las constantes y de los parámetros de ajuste. Tomado de la referencia [5]. 16*
7. *Figura 7. Modelos simples para luminiscencia ópticamente estimulada, a) modelo más simple, compuesto de una trampa y un centro de recombinación. b) modelo que contiene una trampa profunda adicional, desactivada ópticamente, c) modelo que contiene una trampa poco profunda activada térmicamente, d) modelo que contiene un centro de recombinación no radiativo y que a su vez, compite con el radiativo. Tomado de la referencia [37]. 18*
8. *Figura 8. Equipos utilizados para determinar los espectros de emisión y excitación de los fósforos de aluminato de estroncio y la respuesta luminiscente al variar la temperatura, a) Equipo Thermo Scientific, que permitió variar a temperatura en el rango de 15 a 70 °C con pasos de 5 °C, b)*

	<i>Equipo Fluorolog 3-221 HORIBA, mediante el cual se realizaron las medidas de PL. Tomado de [46].</i>	20
9.	<i>Figura 9. Estructura, componentes y diseño óptico del equipo Fluorolog 3-221 HORIBA, el esquema muestra los cuatro comportamientos de los que consta el equipo (ubicación de la lámpara de Xe, espectrómetros de excitación y emisión, y compartimiento de la muestra) y la ubicación del PMT. Tomado de la referencia [46].</i>	21
10.	<i>Figura 10. Equipo RISO TL/OSL DA 20, mediante el cual, se llevaron a cabo las mediciones de TL, OSL y AG, para las muestras de aluminato de estroncio, al ser irradiadas por una fuente de emisor de betas (b). Tomado de la referencia [47].</i>	22
11.	<i>Figura 11. Componentes del equipo RISO TL/OSL DA 20, que permiten llevar a cabo las mediciones de termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada, mediante el sistema de estimulación térmica (calentador y elevador) y los diodos LED's (que pueden ser azul 470 nm, verde 510 nm, rojo 850 nm o 870 nm). Tomado de la referencia [47].</i>	23
12.	<i>Figura 12. sección transversal del equipo RISO TL/OSL DA 20, donde se evidencia el funcionamiento al interior de la cámara de vacío, al momento de irradiar el material y de aplicar tratamiento térmico a la muestra, para su posterior medición de TL. Tomado de la referencia [47].</i>	24
13.	<i>Figura 13. Espectros de excitación y emisión para M1, a) espectro de excitación fijando la emisión en 405 nm y espectro de emisión, fijando la excitación en 321 nm, b) espectro de excitación fijando la emisión en 483 nm y espectro de emisión, fijando la excitación en 360 nm. Medición a RT.</i>	26
14.	<i>Figura 14. Espectros de excitación y emisión para M2. a) Espectro de excitación fijando la emisión en 405 nm y espectro de emisión, fijando la excitación en 321 nm. b) Espectro de excitación fijando la emisión en 487 nm y espectro de emisión, fijando la excitación en 360 nm. Medición a RT.</i>	27
15.	<i>Figura 15. Espectros de excitación y emisión para M3. a) Espectro de excitación fijando la emisión en 439 nm y espectro de emisión, fijando la excitación en 373 nm. b) Espectro de excitación fijando la emisión en 512 nm y espectro de emisión, fijando la excitación en 360 nm. Medición a RT.</i>	28
16.	<i>Figura 16. Espectros de excitación y emisión para M4. Espectro de excitación fijando la emisión en 503 nm y espectro de emisión, fijando la excitación en 360 nm. Medición a RT.</i>	29

17. *Figura 17. Curvas de calibración de la intensidad de PL en relación al aumento de la temperatura en el rango de 15 a 70 °C. a) Curva de calibración para M1, ajuste en el rango de 25 a 70 °C. b) Curva de calibración para M2, ajuste en el rango de 25 a 70 °C. c) Curva de calibración para M3, ajuste en el rango de 25 a 70 °C. d) Curva de calibración para M4. 33*

18. *Figura 18. Gráficos de TL para M1 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. a) TL1 para M1, después de irradiar. b) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para TL1. c) TL2 para M1, curva de TL después de medir AG. d) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para TL2 de M1. 35*

19. *Figura 19. Gráficos de TL para M2 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. a) TL1 para M2, después de irradiar. b) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para TL1. c) TL2 para M2, curva de TL después de medir AG. d) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para TL2 de M2. 36*

20. *Figura 20. Gráficos de TL para M3 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. a) TL1 para M3, después de irradiar. b) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para TL1. c) TL2 para M3, curva de TL después de medir AG. d) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para TL2 de M3. 38*

21. *Figura 21. Gráficos de TL para M4 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. a) TL1 para M4, después de irradiar. b) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para TL1. c) TL2 para M4, curva de TL después de medir AG. d) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para TL2 de M4. 39*

22. *Figura 22. Gráfico de AG para M1 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. a) AG para M1, después de irradiar. b) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para AG de M1 41*

23. *Figura 23. Gráfico de AG para M2 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. a) AG para M2, después de irradiar. b) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para AG de M2 41*

24. *Figura 24. Gráfico de AG para M3 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. a) AG para M3, después de irradiar. b) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para AG de M3. 42*

25. *Figura 25. Gráfico de AG para M4 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. a) AG para M4, después de irradiar. b) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para AG de M4. 43*

26. *Figura 26. Gráfico de OSL para M1 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. a) OSL para M1, después de irradiar. b) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para OSL de M1. 44*

27. *Figura 27. Gráfico de OSL para M2 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. a) OSL para M2, después de irradiar. b) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para OSL de M2. 44*
28. *Figura 28. Gráfico de OSL para M3 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. a) OSL para M3, después de irradiar. b) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para OSL de M3. 46*
29. *Figura 29. Gráfico de OSL para M4 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. a) OSL para M4, después de irradiar. b) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para OSL de M4. 46*
30. *Figura 30. Gráficos de Luminiscencia Térmicamente Estimulada, para las cuatro muestras. Se muestran en cada gráfico las medidas de TL (TL1, TL2 y TL3) con la finalidad de evidenciar las diferencias entre sí, y la lectura de TL sin la contribución del AG y la OSL respectivamente. a) gráficos para M1 b) M2 c) M3 d) M4. 50*
31. *Figura 31. Curvas de Calibración de Luminiscencia Persistente (AG) en relación a la variación de la temperatura, en el rango de 25 a 100 °C donde a) es el gráfico de M1 y b) el gráfico correspondiente a M2. 52*
32. *Figura 32. Curvas de Calibración de Luminiscencia Persistente (AG) en relación a la variación de la temperatura, en el rango de 25 a 100 °C donde a) es el gráfico de M3 y b) el gráfico correspondiente a M4. 53*
33. *Figura 33. Curvas de Calibración de la Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL) en relación a la variación de la temperatura, en el rango de 25 a 100 °C donde a) es el gráfico de M1 y b) el gráfico correspondiente a M2. 54*
34. *Figura 34. Curvas de Calibración de la Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL) en relación a la variación de la temperatura, en el rango de 25 a 100 °C donde a) es el gráfico de M3 y b) el gráfico correspondiente a M4. 55*
35. *Figura 35. Superficies de calibración para las mediciones de AG y OSL de M3, en términos de la dosis de radiación y la temperatura, en los rangos de 0.09 a 56 Gy, y de 25 a 100 °C, respectivamente. Donde a) es la respuesta para la intensidad de AG, mientras que, b) es la respuesta luminiscente para la OSL. Por su parte c) y d) son las superficies descritas por los puntos obtenidos en a) y b), respectivamente. 56*
36. *Figura 36. Superficie de calibración para la medición de OSL de M2, en términos de la dosis de radiación y la temperatura, en los rangos de 0.09 a 56 Gy, y de 25 a 100 °C, respectivamente. Donde a) es la respuesta para la intensidad de OSL, mientras que, b) es la superficie descrita por los puntos obtenidos en a). 57*

37. Figura 37. Superficie de calibración para la medición de OSL de M4, en términos de la dosis de radiación y la temperatura, en los rangos de 0.09 a 56 Gy, y de 25 a 100 °C, respectivamente. Donde a) es la respuesta para la intensidad de OSL, mientras que, b) es la superficie descrita por los puntos obtenidos en a).	57
38. Figura 38. Superficie de calibración para la medición de OSL de M4, en términos de la dosis de radiación y la temperatura, en los rangos de 0.09 a 0.37 Gy, y de 25 a 100 °C, respectivamente. Donde a) es la respuesta para la intensidad de OSL, mientras que, b) es la superficie descrita por los puntos obtenidos en a).	58
39. Figura 39. Gráficos de excitación y emisión de M2 mediante el equipo Fluorolog 3-221 Horiba, empleando un rango de longitudes de onda desde 240 a 460 nm, con pasos de 10 nm y tiempo de integración de 0.5 seg. EL tiempo de irradiación para todas las medidas fue de 60 seg. a) Espectro de emisión y b) Espectro de excitación para todos los datos.	59
40. Figura 40. Espectro de emisión del AG, para las longitudes de onda con las que se alcanza el mayor valor de respuesta luminiscente en cada banda, para la muestra M2. Siendo la primera banda más sensible a la excitación con 300 y 320 nm, y la banda principal con 350 y 360 nm. 60	
41. Figura 41. Espectros de excitación para cada uno de los picos. Se fijó a 430 nm, como la longitud donde termina y comienza la primera y segunda banda, respectivamente. Paso utilizado 10 nm y tiempo de integración de 0.5 seg. a) espectro para la primera banda y b) para la banda principal.....	61
42. Figura 42. Gráficos de dosis respuesta para M1, esto es emisión de AG integrada, al irradiar con luz UV de 360 nm a RT. Tiempos de exposición: a) 1, 2, 5, 10, 30 y 60 min.; b) desde 30 seg hasta 300 seg, con paso de 30 seg.	62
43. Figura 43. Gráficos de dosis respuesta para M2, esto es emisión de AG integrada, al irradiar con luz UV de 360 nm a RT. Tiempos de exposición: a) 1, 2, 5, 10, 30 y 60 min.; b) desde 30 seg hasta 300 seg, con paso de 30 seg.	63
44. Figura 44. Gráficos de dosis respuesta para M3, esto es emisión de AG integrada, al irradiar con luz UV de 360 nm a RT. Tiempos de exposición: a) 1, 2, 5, 10, 30 y 60 min.; b) desde 30 seg hasta 300 seg, con paso de 30 seg.	64
45. Figura 45. Gráficos de dosis respuesta para M4, esto es emisión de AG integrada, al irradiar con luz UV de 360 nm a RT. Tiempos de exposición: a) 1, 2, 5, 10, 30 y 60 min.; b) desde 30 seg hasta 300 seg, con paso de 30 seg.	64

46. *Figura 46. Gráficos de Emisión del AG, luego de irradiar las muestras con Luz UV, específicamente de 360 nm a RT. Los cuatro gráficos mostrados corresponden a un tiempo de irradiación de 420 seg (7 min) y la respectiva medida se realizó después de 30 seg, mediante el equipo Fluorolog 3-221 HORIBA. a) M1; b) M; c) M3 y d) M4..... 65*

TABLA DE CONTENIDO

CAPITULO I.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Antecedentes.....	1
CAPITULO II.....	9
2. TÉCNICAS APLICADAS Y EQUIPOS UTILIZADOS.....	9
2.1. Fotoluminiscencia.....	9
2.2. Luminiscencia térmicamente estimulada	11
2.3. Luminiscencia persistente	15
2.4. Luminiscencia ópticamente estimulada	17
2.5. Fluorolog 3-221 Horiba y Thermo Scientific.....	20
2.6. Riso TL/OSL DA-20	22
2.7. Secuencia Experimental.....	25
CAPITULO III	26
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	26
3.1. Fotoluminiscencia.....	26
3.1.1. Espectros de emisión y excitación	26
3.1.2. Relación fotoluminiscencia-variación de la temperatura	33
3.2. Dosis – Respuesta con partículas Betas (β).....	34
3.2.1. Luminiscencia Térmicamente Estimulada (TL).....	34
3.2.2. Luminiscencia persistente (AG)	40
3.2.3. Luminiscencia ópticamente estimulada (OSL)	44
3.2.4 Comparación de Termoluminiscencia.....	50
3.3. Dosis - Respuesta variando la temperatura.....	52
3.3.1. Luminiscencia persistente	52
3.3.2. Luminiscencia ópticamente estimulada	54
3.4. Espectro de Excitación y Emisión del AG	59
3.5. Dosis respuesta del AG con UV.....	62

CAPÍTULO IV	67
4. CONCLUSIONES	67
BIBLIOGRAFÍA	69

CAPITULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

Por más de dos décadas, más exactamente desde los 90s [5], se ha venido investigando y discutiendo acerca de la luminiscencia persistente de los aluminatos [6]. Un factor determinante en cuanto al material escogido para el presente trabajo es que la luminiscencia persistente que presenta, a temperatura ambiente (RT), ya sea dopado o codopado logra alcanzar hasta 20 h de luminiscencia [6-7], paralelamente, la importancia de estos materiales radica en el hecho de que emiten una vez se ha cortado la excitación del mismo [5]. Cuando éstos fósforos superluminiscentes son dopados con Eu^{2+} y Dy^{3+} proporcionan una duradera e intensa fosforescencia a RT, a su vez, poseen alta eficiencia cuántica, muy buena estabilidad y baja toxicidad [5,7-9], razón por la cual, la aparición de estas familias de aluminatos provocó la sustitución del tradicional ZnS dopado con Co y Cu [10-11]. Las excelentes propiedades de luminiscencia persistente de ciertos aluminatos de estroncio dopados con iones de Eu^{2+} y Dy^{3+} fueron descubiertas por *Matsuzawa et al.* [12] en 1996 [5,13].

Por otro lado, es bien sabido que los aluminatos al poseer excelentes propiedades luminiscentes permiten obtener óptimas respuestas de Luminiscencia persistente (AG), Luminiscencia térmicamente estimulada (TL) y Luminiscencia ópticamente estimulada (OSL), luego de ser irradiados con radiación no ionizante, como luz ultravioleta y/o luz visible, o con radiación ionizante, ya sea partículas alfa, beta o rayos X. En este sentido, la prolongada luminiscencia persistente (respuesta AG) que exhiben los fósforos de aluminato de estroncio, generalmente, es atribuida a los dopantes de tierras raras trivalentes tales como Dy^{3+} y Nd^{3+} , por su adecuada proximidad a la banda de conducción [7,11,13-16], ya que la energía de activación de las trampas de electrones es mínima para su emisión, convirtiéndolos así, en materiales con promisorias aplicaciones prácticas debido a su capacidad de absorber radiación ionizante y no ionizante, para después gradualmente, emitir luz ultravioleta (UV), visible e inclusive, en el infrarrojo cercano (NIR) [7].

Los fósforos superluminiscentes de aluminato de estroncio, debido a sus diversas y adecuadas propiedades, en especial por los prolongados tiempos de luminiscencia, la alta intensidad luminiscente inicial, adecuada emisión de color y estabilidad química [17] han sido continuamente usados en muchos campos tales como, signos de emergencia, sistemas de escape iluminados, aplicación militar, impresiones y fibras textiles, aparatos e interruptores [8], al igual que en, pantallas, lámparas, relojes y en el tráfico [10,18]. Merece la pena aclarar, que los aluminatos se consideran 10 veces con más brillo y persistencia de la luminiscencia que los Sulfuros de Zinc dopados con Cobre, sin embargo, estos últimos son considerados 10 veces más económicos, sin embargo, gran parte de su desventaja se centró en la utilización de elementos radiactivos, para la optimización de sus propiedades luminiscentes [19].

Partiendo del hecho que, el fenómeno físico de emisión de un material luminiscente, mediante cualquier tipo de excitación, ionizante o no, aún no es del todo claro debido a las distintas interpretaciones que se tienen del mecanismo de luminiscencia más adecuado [6,9,18]. Entre los mecanismos de luminiscencia más conocidos podemos destacar el propuesto por *Matsuzawa* en 1996, en el que considera que los iones trivalentes de tierras raras actúan como trampas de huecos en el banda prohibida del material, dicho mecanismo se sustenta en la oxidación de los iones de tierras raras trivalentes (por ejemplo el Dy^{3+} pasaría a ser un Dy^{4+}) y paralelamente, se tendrían que reducir los iones de Eu^{2+} a Eu^{1+} [11], por otro lado, se encuentra el mecanismo más citado desde 2005, propuesto por *Dorenbos* en [20], donde se le atribuyen a los cationes de tierras raras Ln^{3+} las trampas de electrones, los cuales deben reducirse por medio de la radiación a cationes Ln^{2+} [7,10,18,21]. En este sentido, *Dorenbos* plantea que los electrones que escapan a la banda de conducción, provocan que los iones de Eu^{2+} sean convertidos en Eu^{3+} , seguidamente los electrones que han escapado son atrapados por los iones de Dy^{3+} para crear iones de Dy^{2+} , donde finalmente, después de la estimulación adecuada los electrones se recombinan en los iones de Eu, que actúan como centros de recombinación, generando una emisión de fotones debido a la transición electrónica $4f^65d \rightarrow 4f^7$, siendo el primer estado el nivel excitado más bajo y el segundo, el estado fundamental [5,7,22]. Lo cual, se considera un mecanismo de luminiscencia más probable que el de *Matsuzawa* [13].

Sin embargo, a la fecha se han realizado ciertas modificaciones por parte de distintos investigadores al modelo propuesto por *Dorenbos*, entre las que se destaca la modificación realizada por *Chernov et al.* en 2006. La cual, además de coincidir con la oxidación de los dopantes (R^{3+} , quienes actúan como trampas de electrones) y la reducción de los iones de Eu^{2+} (trampas de huecos), propone un modelo en el que los electrones excitados posiblemente escapen a la banda de conducción (mediante la estimulación adecuada) dando lugar a europios trivalentes Eu^{3+} o por otro lado, regresen al estado fundamental del Eu^{2+} sin necesidad de pasar por la banda de conducción, produciendo la fosforescencia característica de las transiciones del Eu^{2+} , a su vez, el modelo contempla la existencia de trampas más profundas, que no se encuentran activadas ópticamente [17].

Por tanto, la intensa luminiscencia que se registra en mediciones de TL, OSL, y AG, se relaciona directamente con el vaciado de las trampas de electrones [6], que han sido creadas en el material por los iones trivalente de tierras raras, mediante la radiación ionizante [7], mientras que, los iones de europio son considerados centros de recombinación y/o trampas de huecos [7,21]. Cada una de estas trampas, dependiendo de sí están activadas óptica o térmicamente, además de, tener probabilidades de atrapamiento y desatrapamiento diferentes, son las responsables de las emisiones registradas por las técnicas mencionadas [23]. Cabe resaltar que las tres técnicas anteriormente mencionadas, estimulan los portadores de carga para que escapen a la banda de conducción y posteriormente, viajen a centros de recombinación donde se produce la emisión de luz, mientras que la técnica de PL, en primer lugar no necesita de la radiación ionizante para llevar los electrones a estados excitados, y por otro lado, las transiciones de estos se dan entre niveles de energía que se encuentran en la banda prohibida, esto es, retornan a su estado fundamental sin pasar por la banda de conducción.

En relación a la emisión del material, se sabe que, al estar compuesta su matriz por varios elementos no se obtendrá una línea característica de emisión en una longitud de onda específica, por el contrario, el resultado de la emisión será una banda de emisión una vez se lleve a cabo la medición de PL, por su parte, para las técnicas de AG, OSL y TL la respuesta luminiscente obtenida se conoce como curva de brillo.

Para la ejecución del presente estudio, se trabajará con los siguientes fósforos superluminiscentes de aluminatos de estroncio, $SrAl_2O_4$ y $Sr_4Al_{14}O_{25}$, ambas muestras estarán dopadas con iones de tierras raras de Eu divalente y Dy o Nd trivalente, los cuales optimizan sus propiedades luminiscentes, entre ellas el brillo y el tiempo de decaimiento, una vez se ha detenido la excitación [6,24]. Dicha mejora de las propiedades luminiscentes, se le atribuye en gran parte a la capacidad de los iones de Dy y Nd por la adecuada profundidad a la que se encuentran respecto a la banda de conducción (*Zúñiga-Rivera et al.* en [7] reporta profundidades de 0.5 y 0.6 eV, respectivamente), la cual es excelente para que se liberen térmicamente (específicamente a RT) los electrones atrapados en dichas trampas y así se pueda producir la luminiscencia persistente, en otras palabras, fosforescencia [9,11]. Las matrices implementadas poseen diferentes fases en su estructura cristalina y por ende sus características luminiscentes cambian.

La familia de aluminatos de estroncio posee diferentes estructuras cristalográficas [25], las cuales van cambiando de acuerdo a la razón de SrO:Al₂O₃. Dependiendo del fósforo sintetizado se obtendrá un valor específico para dicha razón, y por ende se podrán obtener fases cristalinas tales como, ortorrómbicas, hexagonales y monoclinicas con sus respectivos retículos espaciales. En nuestro caso particular, el fósforo $SrAl_2O_4$, presenta dos fases cristalográficas, una a baja temperatura y otra a temperaturas mayores de 650°C, la primera es monoclinica, mientras que, la estructura de alta temperatura es hexagonal, con parámetros de red: $a = 5,140 \text{ \AA}$, $c = 8.462 \text{ \AA}$ [26-29]. Por otro lado, el aluminato de estroncio con matriz $Sr_4Al_{14}O_{25}$, presenta una fase cristalina Ortorrómbica [24]. *Ver Tabla 1.* En [30-31] se reporta que generalmente el tamaño de grano obtenido para fósforos de la matriz $SrAl_2O_4$, se encuentra entre 15 y 45 nm, implementando la síntesis por combustión, mientras que, para la matriz $Sr_4Al_{14}O_{25}$ el tamaño reportado va de 20 a 40 nm, por el mismo método de síntesis.

En cuanto a la estructura interna de ambas matrices, se reporta en [32-33] que, la matriz monoclinica, en su celda unitaria consiste en tetraedros de AlO₄ y Sr²⁺ que llenan los intersticios dejados por los tetraedros. Donde cada Sr²⁺ tiene seis (6) iones de Oxígeno adyacentes. Para cada uno de los dos sitios no equivalentes del Sr²⁺ en la estructura. Por su parte, para cada uno de los dos sitios del Sr, en la matriz ortorrómbica, hay dos tipos de

poliedros iónicos de estroncio, octaedros de AlO_6 , los cuales se encuentran separados por una doble capa de tetraedros de AlO_4 , con su respectivo número de coordinación 7 y 10, en cada celda unitaria. A continuación, se presentan ilustraciones de las celdas unitarias para cada matriz, reportadas por *Dutczack et al.* en [22].

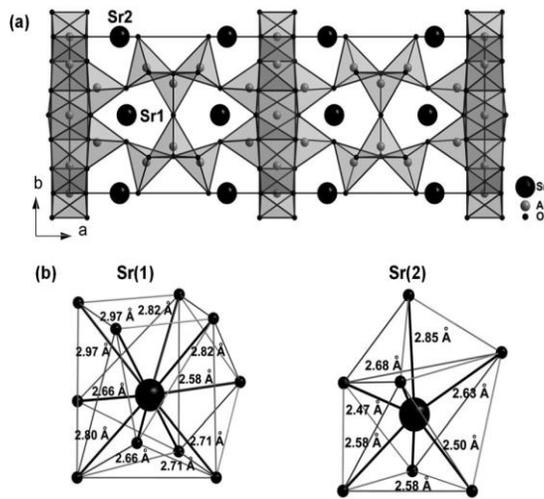


Figura 2. a) Fase cristalina Ortorrónica que poseen los fósforos superluminiscentes de aluminatos de estroncio $Sr_4Al_{14}O_{25}$, b) número de coordinación geométrica que poseen dichas estructuras, 10 (izquierda) y 7 (derecha). Tomado de la referencia [22].

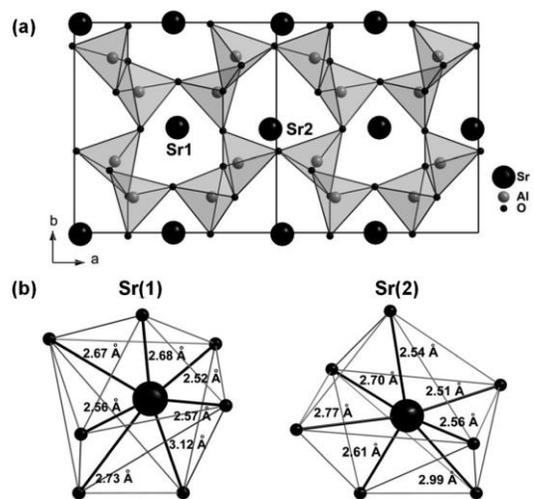


Figura 1. a) Fase cristalina Monoclónica que poseen los fósforos superluminiscentes de aluminato de estroncio, $SrAl_2O_4$, b) número de coordinación geométrica que poseen dichas estructuras, en ambos casos es de 7, sin embargo no son equivalentes. Tomado de la referencia [22].

Los métodos de síntesis más comunes para la obtención de fósforos de aluminato de estroncio son: sol-gel, combustión, hidrotérmal, síntesis láser y síntesis del estado sólido. Siendo este último el más utilizado en el procesamiento industrial [5]. Los diversos métodos de síntesis, pueden producir diferencias en las propiedades luminiscentes como: cambios en la emisión, sensibilidad, tiempos de vida, entre otros. A su vez, *Zúñiga-Rivera et al.* [23] resalta la capacidad del método de combustión para producir una alta calidad homogénea y cristalina de fósforos de $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$, además de su creciente preferencia por no requerir tanto tiempo y energía como otros métodos.

ESTRUCTURA CRISTALINA

Matriz	Fase Cristalina	Parámetros de red	Comentarios
$Sr_4Al_{14}O_{25}$	Ortorrómbica	a = 2.479 nm, b = 0.849 nm y c = 0.4886 nm	
$SrAl_2O_4$	Monoclínica	a = 8.447 Å, b = 8.816 Å, c = 5.163 Å, $\beta = 93.42^\circ$	*Fase Hexagonal, se puede obtener si en la síntesis se emplean temperaturas superiores a 650°C.

Tabla 1. Parámetros Estructurales correspondientes a las Fósforos Superluminiscentes de Aluminato de Estroncio, empleados en el estudio.

Consecuentemente, el método por el que se obtuvieron ambos fósforos superluminiscentes fue el de síntesis por combustión. Para obtener de $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$, Se utilizó nitrato de estroncio, $Sr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.994 g), nitrato de aluminio, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (3.541 g), además de los dopantes, nitrato de disprosio $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.041 g) y nitrato de europio $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.043 g). Como combustible para el proceso de combustión se utilizó carbohidrazida CH_6N_4O (2.645 g). Estos compuestos fueron inicialmente mezclados en agua desionizada y después se adicionó el combustible. La siguiente fase consistió en agitar hasta conseguir una mezcla homogénea y luego se sometió a un tratamiento térmico hasta 500°C, condiciones que permiten se lleve a cabo la reacción redox altamente exotérmica entre los reactivos y el combustible. Finalmente se obtuvo un polvo, formado por finas partículas y aglomerados [23]. Por su parte, la obtención de $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}, Dy^{3+}$, se llevó a cabo un procedimiento similar, usando como reactivos $Al(NO_3)_3 \cdot H_2O$, $Sr(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $Eu(NO_3)_3 \cdot H_2O$ y $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, los cuales fueron disueltos en 15 ml de agua desionizada y agitados aproximadamente por 45 min en un vaso de cuarzo, para conseguir una mezcla transparente, a dicha mezcla de nitratos se le adicionó una pequeña cantidad de ácido bórico H_3BO_3 . A diferencia de la síntesis anterior, en este caso se implementó como combustible una apropiada cantidad de Urea, seguidamente, se aplicó calentamiento mediante un horno has 600°C, donde ocurrió la síntesis alrededor de 30 seg después. Finalmente, después del enfriamiento

del material obtenido, se molió mediante un mortero y se mantuvo en cocción durante 6 horas bajo una atmosfera de carbono [5].

Por otro lado, y, no menos importante para la finalidad del presente estudio, llama la atención las crecientes aplicaciones de distintos fósforos luminiscentes como nanotermómetros, siendo estos una herramienta sumamente útil para los fines de la Termometría y, por ende, ayudando a consolidación de la nanotermometría luminiscente. Cabe resaltar, que el objetivo de la nanotermometría es la temprana detección de diferentes enfermedades cuyos síntomas incipientes están relacionados con la aparición de singularidades de temperatura, entre las que podemos resaltar el cáncer, golpes que generan traumas y demás procesos inflamatorios [15]. En este sentido, el control y monitoreo de la temperatura es crucial para los tratamientos del cáncer por medio de la temperatura (Hipertermia), en el que, se busca causar daño a los tumores y su respectiva ablación, con controlados aumentos de temperatura que destruyan las células cancerosas y causen un mínimo daño al tejido vecino [2].

En cuanto a la Nanotermometría, se han llevado a cabo recientemente investigaciones enfocadas en la utilización de nanopartículas (NPs) como nanotermómetros luminiscentes para la detección térmica in vivo [2], estudiando las relaciones existentes entre las propiedades luminiscentes y la temperatura del material implementado [1-4]. Dichas investigaciones, se centran en la aplicación de fósforos luminiscentes, aluminatos de estroncio dopados con Eu^{2+} y Dy^{3+} entre otros, como nanotermómetros partiendo de identificar cambios de intensidad, ancho de banda, tiempo de decaimiento y corrimiento de la posición del pico por resaltar algunos, generados por la variación de la temperatura, en otras palabras, mediciones radiométricas y a su vez, soportando su aplicabilidad con el hecho de que las emisiones de estos materiales, coinciden con las regiones espectrales de las conocidas ventanas biológicas (BW). Cabe resaltar que, la temperatura promedio que se ha logrado medir por dichos dispositivos es de ± 0.8 °C [3].

Cabe aclarar, que las recientes investigaciones sobre nanotermómetros luminiscentes, han centrado su estudio en la aplicación de la técnica de AG y PL, analizando las variaciones que presentan sus espectros de emisión, al variar la temperatura, referente a sus anchos de banda, posición de los picos, tiempos de vida, polarización, entre otros. Es decir, el método para

determinar la posible aplicación de los fósforos utilizados, es el estudio de la respuesta espectral de las técnicas utilizadas, similarmente como plantea *Martín Rodríguez et al. (2017)* en [3].

A continuación, en los capítulos siguientes se podrá encontrar una breve descripción de las técnicas luminiscentes y equipos de laboratorio implementados en la elaboración del estudio, seguido, de un informe detallado y descriptivo de los resultados obtenidos en cada etapa del proyecto, esto es, en las mediciones de PL, TL, AG y OSL para las cuatro muestras de aluminatos de estroncio, y finalmente, las conclusiones del estudio.

CAPITULO II

2. TÉCNICAS APLICADAS Y EQUIPOS UTILIZADOS

Entre las diversas técnicas luminiscente que se aplican actualmente, con sus respectivas ventajas y desventajas, para el presente estudio se realizaron mediciones de PL, TL, AG y OSL, respectivamente. A continuación, se hará una breve descripción de las técnicas y equipos implementados (Fluorolog 3-221 HORIBA y RISO TL/OSL DA20) para dichas mediciones.

2.1. Fotoluminiscencia

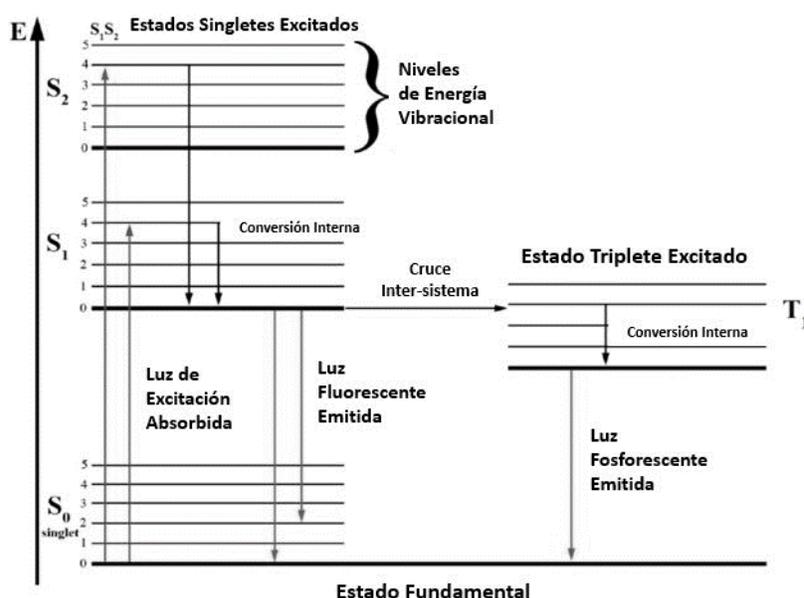


Figura 3. Diagrama de Jablonski para los mecanismos de Fluorescencia y Fósforescencia o representación de las transiciones radiativas y no radiativas. Tomado de la referencia [34].

La PL, es una técnica luminiscente que involucra radiaciones electromagnéticas de baja intensidad y baja energía [24]. Además de que goza de cierta predilección debido a que, interactúa con los materiales estudiados de una forma no destructiva y sin necesidad de contacto, permitiendo a su vez, obtener información de la composición del material, tomando como referencia las emisiones de dichos compuestos.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de luz, generalmente ultravioleta (UV), Visible (VIS) e incluso infrarroja (IR), sobre la muestra, suministrando un exceso de energía que está

representado por los fotones absorbidos por el material, lo que a su vez permite que ciertos electrones puedan migrar, desde el estado base a los estados excitados del sistema. Una vez se da esta primera transición del estado fundamental al estado excitado, según el diagrama de Jablonski (*ver Figura 3*) se observan una serie de transiciones electrónicas que proceden justo después de la excitación fotónica. La relajación al estado base puede involucrar procesos no radiativos (cuando no hay emisión de luz por parte de la muestra), relajación vibracional o mediante la emisión de fotones (de menor energía que los absorbidos inicialmente) en forma de fluorescencia o fosforescencia [5,34-35].

Cabe agregar, que los fotones emitidos por la muestra son equivalentes a la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado en el que se encontraban. En general, cuando los fotones emitidos tienen menor energía que los fotones absorbidos, esa diferencia de energía es conocida como Desplazamiento de Stokes [36].

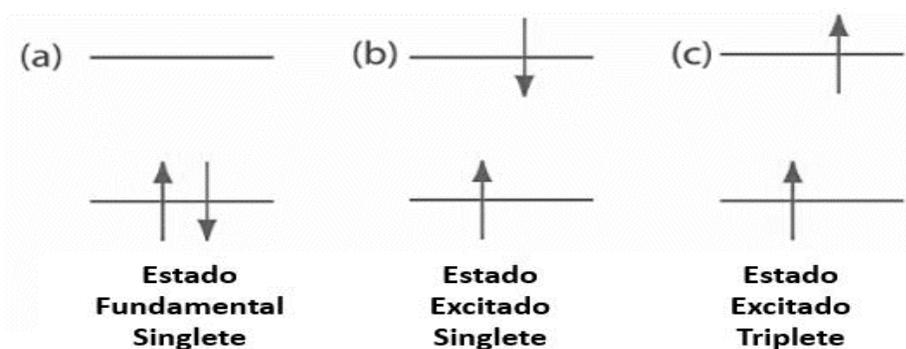


Figura 4. Configuraciones electrónicas para a) un estado base singlete, b) un estado singlete excitado, c) un estado triplete excitado. Tomado de la referencia [37].

En la *figura 4*, se muestran dos tipos de estados excitados, Singletes y Tripletos, los cuales se relacionan directamente con las dos formas de luminiscencia que se puede obtener después de una foto-excitación, la fluorescencia y la fosforescencia. Como se observó en la *figura 3*, dichas formas de luminiscencia se gestan debido a diferentes trayectorias que son seguidas dentro del material por los electrones que han absorbido la energía suministrada por el haz de luz incidente, dado que, en relación a la fluorescencia se le suministra la energía suficiente al electrón para migrar a un estado excitado de la misma naturaleza del estado fundamental (Singlete) y el consecuente regreso a su estado base es posible mediante la desexcitación del

electrón en forma de luz emitida por el material, mientras que, la fosforescencia es un proceso que tarda más en regresar a su estado base puesto involucra una desexcitación parcial (cruce inter sistema) que consiste en pasar entre estados excitados de distinta naturaleza (Singletes-Tripletos), para finalmente terminar de expulsar el exceso de energía del electrón al emitir fotones. Cabe precisar que, los tiempos necesarios para ambas emisiones del material son del orden de $10^{-9} - 10^{-7}$ seg para la fluorescencia y de 10^{-2} hasta horas, para la fosforescencia [5].

2.2. Luminiscencia térmicamente estimulada

Desde sus inicios esta técnica ha llamado la atención por la ambigüedad o controversia que conlleva el nombre de la misma, esto es, mientras que algunos consideran que llamarla Termoluminiscencia (TL) no es correcto, puesto que, la excitación de la muestra no se lleva a cabo mediante la temperatura, como lo insinúa el nombre de TL, por el contrario, la función que cumple la temperatura es de estimular, mediante la transferencia de energía, a los electrones que fueron expulsados de sus orbitales a los distintos defectos que posee el material y/o a la banda de conducción del mismo, para su posterior recombinación radiativa o no, mientras que la ionización del material se produce mediante el uso de radiación ionizante, bien sean, partículas alfas, partículas betas, rayos x o rayos gammas. Lo anterior es la razón primordial por lo que esta técnica recibe el nombre de Luminiscencia Térmicamente Estimulada (TSL). Sin embargo, debido a su común y creciente aceptabilidad, se ha acordado referirse a dicha técnica como TL, dado que es más utilizado y popularmente aceptado [38].

Cabe resaltar que, el material debe ser un semiconductor o un aislante para que se pueda llevar a cabo la medida de TL, esto es, por el tamaño del band gap o banda prohibida del material, la cual, es un rango de energía que separa las conocidas bandas delocalizadas (banda de valencia y banda de conducción) y a su vez, es un rango en el que se anidan las impurezas y/o defectos de material [39].

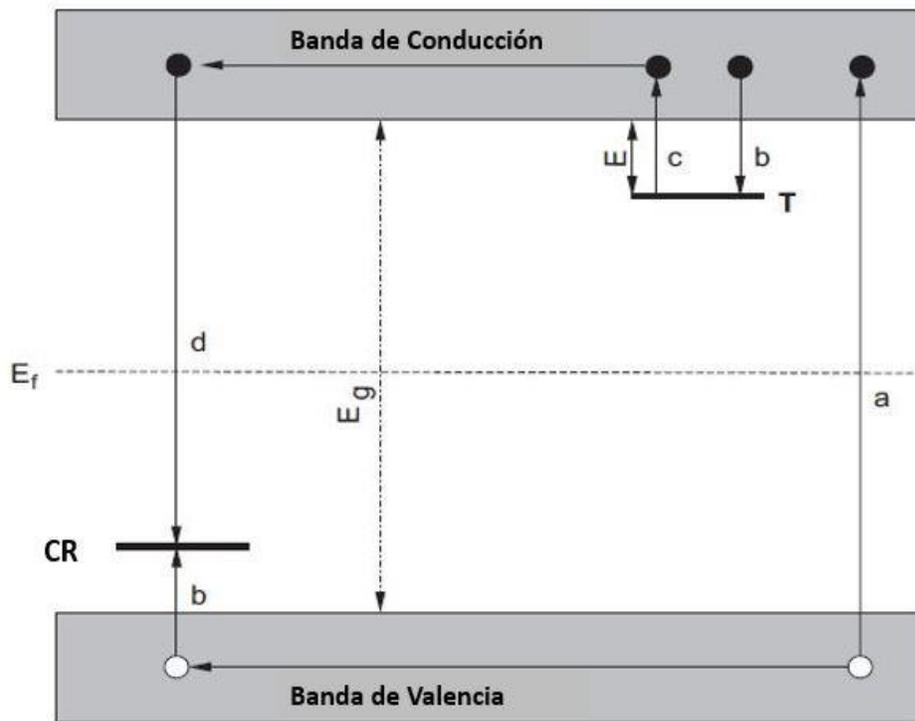


Figura 5. Modelo de banda de energía más simple (una trampa - un centro de recombinación), para un material termoluminiscente: a) creación de par electrón-hueco, b) atrapamiento de electrón y hueco, c) liberación térmica de electrones, d) recombinación. Los círculos negros son electrones, los blancos son huecos, T es la trampa de electrones y CR es el centro de recombinación, E_f es el nivel de energía de Fermi y E_g es la energía del band gap. Tomado de la referencia [39].

En la *figura 5*, se puede apreciar el modelo para materiales termoluminiscentes más sencillo, el cual consiste en una trampa de electrones y un centro de recombinación (del inglés, one trap- one recombination center, OTOR) además de mostrar las bandas de valencia y conducción y el proceso o trayectoria que describen los electrones para producir la luminiscencia que los equipos adecuados miden, dando lugar a las curvas de brillo que se obtienen de las medidas de termoluminiscencia.

Para que un proceso termoluminiscente se lleve a cabo, se deben cumplir al menos tres etapas, las cuales podrían ser: En primer lugar, la exposición del material a radiación ionizante luz UV, radiación alfa, beta, X o gamma, generando así daños en el material y a su vez suministrándole la energía necesaria (ionización) para que los electrones de valencia puedan moverse. La segunda etapa, consiste precisamente en la ionización del material que expulsa a los electrones del último nivel de energía, dejando disposiciones electrónicas

(huecos), lo que recibe el nombre de “generación de pares electrón-hueco” donde los electrones viajan hasta la banda de conducción para posteriormente ser atrapados en los defectos del material ubicados en la banda prohibida, como las trampas de electrones generalmente conformadas por los dopantes introducidos; por su parte, los huecos son atrapados por las trampas de huecos, comúnmente conocidas como centros de recombinación. La tercera y última etapa antes de la emisión de fotones es, la que corresponde a la recombinación radiativa, proceso que se gesta debido a la estimulación térmica que recibe el material, considérese que se ejecutaron las etapas uno y dos a una temperatura fija (usualmente a temperatura ambiente, RT) y dicho estímulo involucra un calentamiento de la muestra desde RT o una temperatura inicial T_0 a una temperatura final T_1 , con una rampa de calentamiento generalmente lineal. Dando a los electrones la energía suficiente (Energía de Activación de la trampa) para que estos, se recombinen radiativamente con los centros de recombinación y finalmente, haya emisión de luz [35,39-40].

El modelo descrito anteriormente es gobernado por la ecuación de Arrhenius, la cual denota la probabilidad de que los electrones, que se encuentran en las trampas de electrones, se liberen mediante la adecuada estimulación térmica, dicha probabilidad se encuentra en términos del tiempo. Cabe agregar, que la probabilidad de que escapen los electrones atrapados, es inversamente proporcional al tiempo de vida media τ , que representa el tiempo que permanecen atrapados los electrones.

$$p = s \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} \quad (1)$$

Así mismo, es claro que a medida que se escapen los electrones de las trampas de electrones, éstos poseen una alta probabilidad de recombinarse en los centros de recombinación. Generalmente, se emplea el término centro luminiscente, para referirse a aquellos CR (según *figura 5*), que producen la emisión de luz, ya que, puede existir la posibilidad de que no haya emisión de fotones, entonces se estaría hablando de recombinaciones no radiativas, es decir, el retorno de los electrones a su estado fundamental sin la emisión de luz. Por último, y para

el modelo más sencillo, la ecuación que describe el vaciado de las trampas de electrones y por ende la emisión o intensidad de TL es:

$$I_{TL} = -\eta \frac{dn}{dt} \quad (2)$$

De donde

$$I_{TL} = ns \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} \quad (3)$$

Siendo n : el número de electrones atrapados por unidad de volumen o concentración de trampas ocupadas; s : factor de frecuencia o el número de intentos que realiza el electrón para escapar de la trampa; E : energía de activación o energía promedio necesaria para que escape el electrón, dicha cantidad se asocia con la profundidad de las trampas de electrones en cuestión; k : constante de Boltzman y T : temperatura [38-39].

Una característica bien conocida de las curvas de TL, es precisamente que, el número de picos con los cuales esté formado dicho espectro luminiscente o banda nos permite hacernos una idea de la cantidad de trampas activadas térmicamente en el material, que a su vez, pueden ser una distribución discreta o continua de estas, por lo que se necesitarían otras técnicas más específicas para complementar y deducir con mayor precisión el número de trampas involucradas en el fenómeno luminiscente.

Merece la pena puntualizar que, desde la teoría de la termoluminiscencia y sus respectivos modelos cinéticos, el modelo descrito aquí está alejado de la realidad, es decir, para comprender el fenómeno de luminiscencia térmicamente estimulada, deben considerarse más factores tales como diferentes tipos de trampas - centros de recombinación y la cantidad de estos, trampas con diferente profundidad y por ende, diferentes energías de activación, se debe contemplar el re-atrapamiento de electrones, trampas desactivadas térmicamente y a su vez, los órdenes de cinéticas; además de una serie de procesos mecano-cuánticos como el tunelaje, los procesos no radiativos, entre otros.

2.3. Luminiscencia persistente

Este fenómeno luminiscente es referido comúnmente como fosforescencia. Dado que la emisión de fotones por parte del material, tiene lugar inmediatamente después de interrumpir la estimulación ionizante correspondiente, y ésta puede prolongarse por decenas de segundos hasta horas, dependiendo del material en cuestión [26].

Como se sabe hasta el momento, en lo discutido anteriormente para la TL, la luminiscencia que exhiben los semiconductores y aislantes, se atribuye a la aparición de estados de energía no permitidos en el band gap, para el caso particular del AG, la existencia de trampas de electrones poco profundas justo debajo de la banda de conducción (BC), permite la liberación de electrones para su posterior emisión luminiscente. Debido a que, una vez se irradia el material dichas trampas empiezan a poblarse con los electrones de valencia arrancados de los niveles de energía más exteriores de cada átomo de la muestra, éstos electrones, pueden permanecer atrapados un tiempo considerable hasta recibir la energía necesaria. Seguido a esto, la poca profundidad de las trampas activadas térmicamente, permite que a RT, los electrones atrapados absorban la energía suficiente para escapar de la trampa ir a la BC y posteriormente, recombinarse en los CR, permitiendo así la emisión de luz [24].

Por otro lado, y no menos importante hasta la fecha no hay un mecanismo de luminiscencia estándar o aceptado unánimemente, ya que no está completamente claro cómo se gesta la emisión de luz de un material (fósforos, particularmente) y los agentes responsables de esta [5]. Entre los mecanismos de luminiscencia para fósforos más comunes en la literatura, se encuentran los propuestos por *Matsuzawa (1996)*, *Aitasalo (2003)*, *Dorenbos (2005)* [20] y *Clabau (2005)* [41], entre otros [42-43]. Debido a la ambigüedad, en cuanto al mecanismo más acertado, en la literatura se encuentran distintas ecuaciones que describen el proceso luminiscente del AG, teniendo en común, que se consideran decaimientos exponenciales, de acuerdo a los diferentes modelos. La siguiente ecuación es una de las más utilizadas, porque se ajusta con gran exactitud a las curvas de decaimiento de diversos fósforos:

$$I_{AG}(t) = A_1 e^{\left\{\frac{-t}{\tau_1}\right\}} + A_2 e^{\left\{\frac{-t}{\tau_2}\right\}} \quad (4)$$

Donde I : es la intensidad en un tiempo determinado, A_1 y A_2 , son constantes; t : es el tiempo y τ_1 y τ_2 , se conocen como los tiempos de vida media o constantes de decaimiento. Cabe agregar que, en la ecuación (4) aparecen dos componentes que a su vez están relacionadas con dos posibles procesos de la luminiscencia persistente del material estudiado, sin embargo, se pueden agregar más componentes dependiendo de lo adecuado y la exactitud que se desee [5].

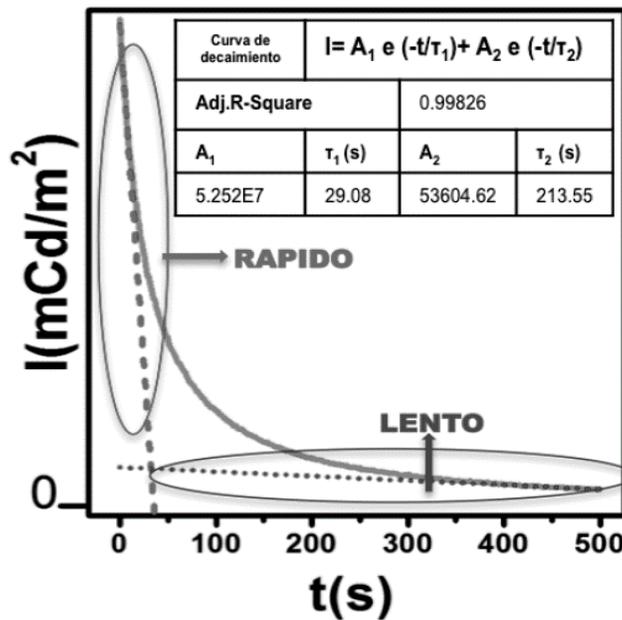


Figura 6. Ejemplo de curva de decaimiento de la luminiscencia persistente para M3, haciendo uso de la ecuación (4): se observan dos componentes, una de caída rápida y otra de caída lenta. Se muestra también, en la tabla de valores de las constantes y de los parámetros de ajuste. Tomado de la referencia [5].

Para finalizar, se puntualiza en dos comentarios, el primero tiene que ver con la gráfica de la figura 6, exactamente con la contribución de la componente lenta al decaimiento de la señal, la cual indica o gobierna, el tiempo por el que habrá luminiscencia por parte del material, bien sean, minutos o incluso horas. El segundo comentario, hace alusión a una diferencia bastante marcada entre las técnicas de TL y AG, y es precisamente, el hecho que para obtener lecturas de TL es necesario, someter el material a una especie de tratamiento térmico, debido a que la temperatura intencionalmente se aumenta hasta una temperatura específica; mientras que, la medida del AG, se realiza a una temperatura fija, generalmente RT.

2.4. Luminiscencia ópticamente estimulada

La luminiscencia ópticamente estimulada, es un fenómeno luminiscente que necesita una previa irradiación, ya sea de baja o alta energía, con la finalidad de producir electrones y huecos libres mediante la respectiva ionización del material. Una vez, el material experimenta un desequilibrio termodinámico, las probabilidades de que dichos portadores de carga se desplacen a la banda de conducción (BC) y subsecuentemente, sean atrapados por los estados de atrapamiento (trampas de electrones y huecos) son considerablemente altas, por lo que, se hace necesario un tipo de estimulación que permita el regreso de los portadores de carga a los estados de energía fundamentales, dando lugar así, a la emisión de luz. Por lo tanto, si la estimulación se lleva a cabo por medio de luz (de energía suficiente, para excitar a los electrones y permitir que escapen de las trampas para su posible posterior recombinación radiativa), dicha luminiscencia recibe el nombre de luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) [44]. Por otro lado, si la luz de estimulación empleada es IR, la medición se conoce como luminiscencia estimulada con infrarrojo, es decir, IRSL.

Por otro lado, se debe tener claridad entre las diferencias existentes entre la medida de OSL y PL, debido a que, ambas técnicas utilizan la luz en sus mediciones. En primer lugar, la necesidad de radiación ionizante para generar daño en el material (creación y movilidad de los pares electrón-hueco) por parte de la OSL, podría considerarse su principal diferencia, y en segundo lugar, la medida de PL no necesita la creación de defectos dentro del material para la emisión de luz. A su vez, otra diferencia es que las transiciones de los portadores de carga, en la OSL involucran las bandas delocalizadas (Bandas de Conducción y Valencia), por su parte, la emisión de PL se da luego de que el electrón regresa de un nivel de energía excitado, directamente a su estado fundamental todo dentro del mismo átomo. Finalmente, por solo mencionar algunas diferencias, otra sin duda es, el espectro obtenido de la medición, mientras que para la OSL generalmente es un decaimiento exponencial (pueden obtenerse incluso levantamientos iniciales y después el decaimiento característico), para la PL, se obtienen líneas o bandas que dependen de la composición del material.

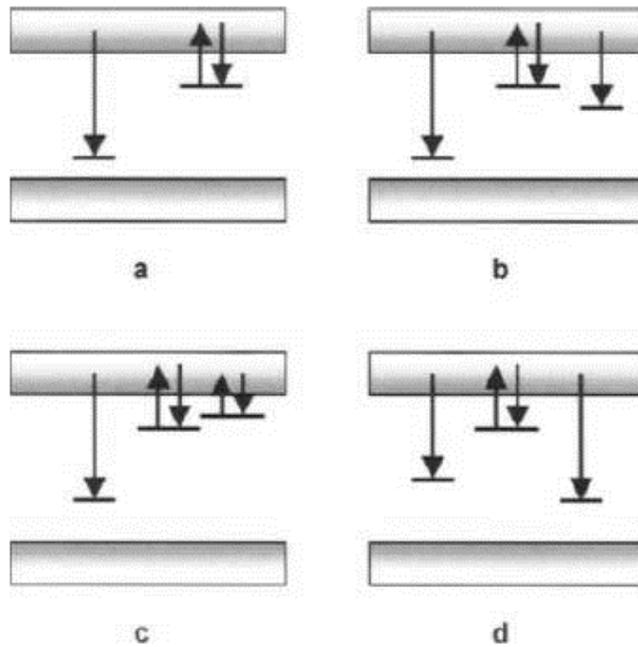


Figura 7. Modelos simples para luminiscencia ópticamente estimulada, a) modelo más simple, compuesto de una trampa y un centro de recombinación. b) modelo que contiene una trampa profunda adicional, desactivada ópticamente, c) modelo que contiene una trampa poco profunda activada térmicamente, d) modelo que contiene un centro de recombinación no radiativo y que a su vez, compite con el radiativo. Tomado de la referencia [36].

Desde la teoría de la luminiscencia ópticamente estimulada, se encuentran una serie de modelos que describen el fenómeno luminiscente observado, unos más simples que otros, y en ese orden de ideas, algunos más cerca de la realidad que otros.

Como es de esperarse, para que los electrones puedan recombinarse radiativamente, estos deben escapar de los estados de atrapamiento y viajar a la banda de conducción, donde existe la posibilidad de que se re-atrapen, sean capturados por trampas considerablemente profundas o poco profundas (*figura 7b*) y *7c*) respectivamente) y también, que alcancen centros de recombinación radiativa o no radiativa (*ver figura 7d*). Dicha probabilidad está expresada en términos de la potencia del flujo de fotones de excitación (ϕ) y la sección transversal de fotoionización (σ):

$$p = \phi\sigma \quad (5)$$

La ec. (5) es el análogo óptico de la probabilidad de escape de los electrones de las trampas, mediante estimulación térmica (Ver ec. (1)). Consecuentemente, la emisión de fotones (más concretamente la I_{OSL}) por parte de la muestra obedece al vaciado de las trampas y la posible recombinación radiativa. Así mismo, en el modelo más sencillo de OSL la expresión que gobierna la emisión de luz, vendría a ser:

$$I_{OSL} = n_0 p \exp\{-tp\} \quad (6)$$

O bien,

$$I_{OSL} = I_0 \exp\left\{-\frac{t}{\tau_d}\right\} \quad (7)$$

Donde, I_0 , representa la intensidad de OSL en el instante $t = 0$ y τ_d , es la constante de decaimiento o tiempo de vida media del electrón en la trampa. Además, para el modelo más sencillo y por medio de la ec. (7) se obtiene un decaimiento exponencial de la luminiscencia de OSL, hasta que eventualmente, la intensidad de OSL tiende a cero [36].

Sin embargo, no siempre se obtienen decaimientos exponenciales para la intensidad de OSL, estos pueden variar dependiendo del material y evidentemente, del modelo que se ajuste más a este. Un caso concreto del comentario anterior, se presenta en materiales que se ajustan a un modelo como el propuesto en la *figura 7c*), donde la existencia de trampas poco profundas contribuye en la emisión del material, esto es, que dichas trampas, por encontrarse a poca profundidad, permiten a los electrones atrapados en ella(s) recombinarse gracias a la estimulación de la temperatura, en este caso, temperatura ambiente. Además de, el posible re-atrapamiento de electrones en estas trampas y el fenómeno de fototransferencia.

Finalmente, una expresión para un modelo más general de OSL, donde se tienen en cuenta múltiples trampas, se presenta a continuación:

$$I_{OSL} = n_{10} p \exp\left\{-\frac{t}{\tau_d}\right\} + n_2 s \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} - n_c A_2 (N_2 - n_2) \quad (8)$$

En la expresión anterior se presentan tres términos, asociados a estados de atrapamiento de diferente naturaleza, esto es, el primero corresponde a aquellas trampas sensibles a la

estimulación óptica, el segundo, representa las trampas poco profundas (por ende, sensibles a la energía térmica suministrada por la RT) y finalmente, el tercer término, hace alusión a las trampas profundas que no están activadas ópticamente y la temperatura del sistema tampoco es suficiente para liberar los electrones atrapados.

De la ec. (8) se pueden obtener los decaimientos de OSL característicos o también aquellos gráficos cuyo comportamiento muestra un inicial incremento de la señal de OSL (en los primeros segundos de emisión) y seguidamente, el usual decaimiento hasta prolongados tiempos. La emisión de OSL obtenida, dependerá entonces de los valores que tengan los dos primeros términos de la ec. (8), los cuales se relacionan directamente con la potencia del flujo de fotones incidentes (ϕ) y el valor de la temperatura (T) a la que se encuentre el sistema. Por lo tanto, en el caso en que el segundo término sea mayor que el primero, generalmente se obtendría un levantamiento inicial de la señal OSL.

2.5. Fluorolog 3-221 Horiba y Thermo Scientific

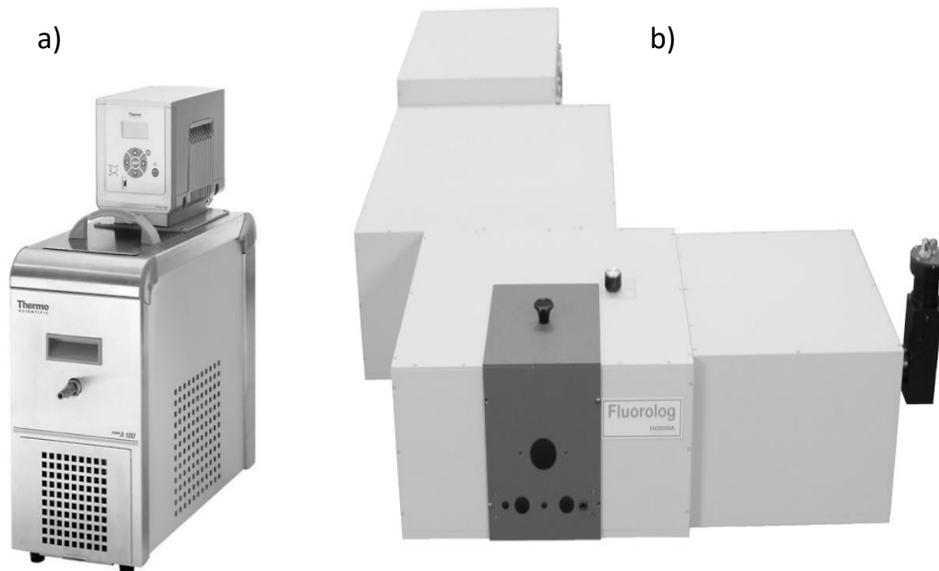


Figura 8. Equipos utilizados para determinar los espectros de emisión y excitación de los fósforos de aluminato de estroncio y la respuesta luminiscente al variar la temperatura, a) Equipo Thermo Scientific, que permitió variar a temperatura en el rango de 15 a 70 °C con pasos de 5 °C, b) Equipo Fluorolog 3-221 HORIBA, mediante el cual se realizaron las medidas de PL. Tomado de [45].

El equipo Fluorolog 3-211 Horiba, *ver figura 8 b*), es un espectrofotómetro que consta de un primer compartimiento donde se encuentra ubicada la fuente de radiación de fotones, en este caso, una lámpara de Xe de 450 W. A su vez, encontramos dos compartimientos que contienen las trayectorias o arreglos ópticos que sigue el haz de luz antes y después de irradiar la muestra, que vendrían a ser los espectrómetros tanto de excitación como de emisión. También, se tiene una sección donde se ubica la muestra, la cual incluye un soporte ajustable que nos permite emplear muestras como: bultos, polvos e incluso, soluciones (en los últimos dos, mediante cubetas, en nuestro caso particular fueron cubetas de vidrio de cuarzo Q-104). Finalmente, se cuenta con un fotómetro, el cual permite medir la intensidad de luz emitida por la muestra y convertirlas en señales eléctricas que son leídas por el ordenador.

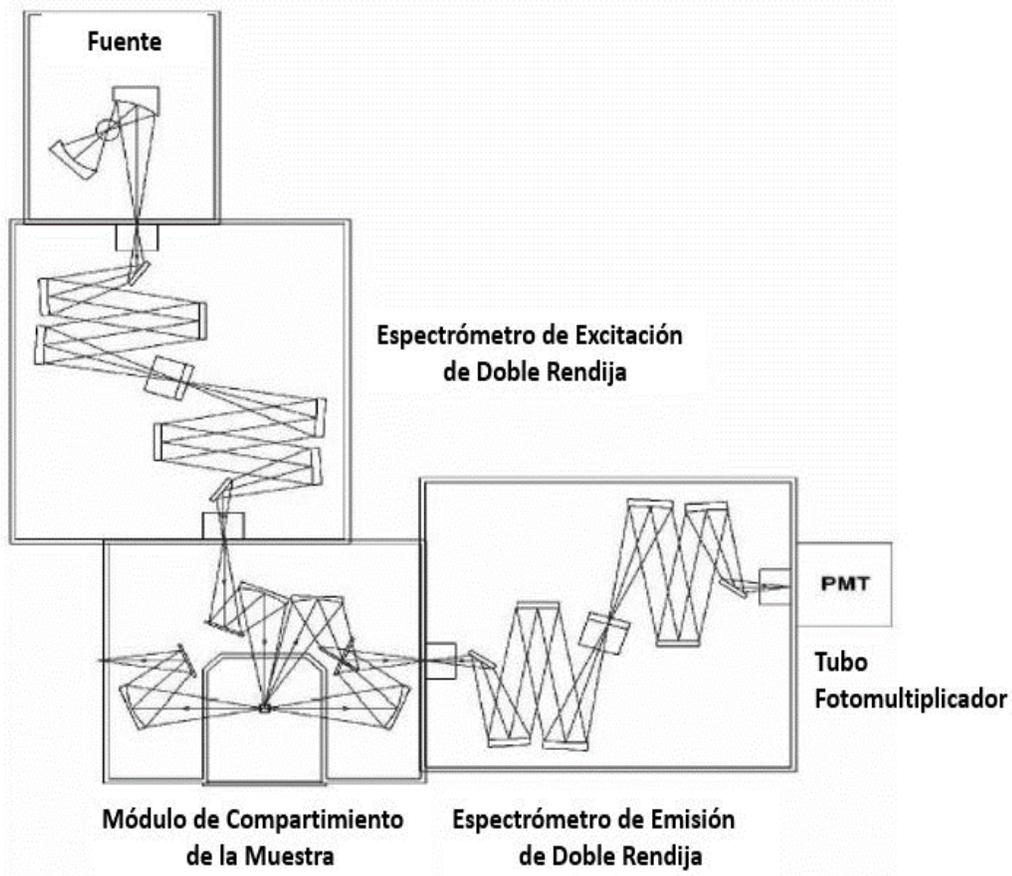


Figura 9. Estructura, componentes y diseño óptico del equipo Fluorolog 3-221 HORIBA, el esquema muestra los cuatro comportamientos de los que consta el equipo (ubicación de la lámpara de Xe, espectrómetros de excitación y emisión, y compartimiento de la muestra) y la ubicación del PMT. Tomado de la referencia [45].

Este modelo 3-221, tiene la particularidad que sus espectrómetros son monocromadores de doble rejilla. El monocromador sencillo, normalmente sirve como filtro para el haz de luz incidente, permitiendo así que aproximadamente una sola longitud de onda cruce a través de éste e impacte la muestra, sin embargo, al ser un monocromador de doble rejilla ofrece un inmejorable funcionamiento en resolución, sensibilidad y eliminación de rayos de luz dispersada. Otra característica de este equipo, es que posee rendijas ajustables, tanto para la excitación como para la emisión, los cuales varían desde 1nm hasta 5 nm. *Ver figura 9.*

Como se observa en la figura anterior, el fotómetro con que cuenta este equipo es un tubo fotomultiplicador (PMT), el cual se encarga de amplificar la señal luminiscente recibida de la muestra y a su vez, convertir dichos datos luminiscentes en datos eléctricos, para que el ordenador los plasme en un gráfico de Intensidad luminiscente, medida en cuentas por segundos (cps), vs longitud de onda, medida en nanómetros (nm).

Por otro lado, se hizo uso del equipo THERMO SCIENTIFIC, *ver figura 8 a*), conocido también como un equipo de baño térmico, el cual, permite hacer variaciones de temperatura en el rango de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, con pasos de $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dicho equipo, disminuye, mantiene o eleva la temperatura del soporte en el que se deposita la muestra. Las variaciones de temperaturas pueden ser realizadas manualmente desde el panel o mando del equipo, o también, se pueden desde la interfaz del programa del Fluorolog ingresar las temperaturas iniciales y finales deseadas, además de, la razón de calentamiento.

2.6. Riso TL/OSL DA-20



Figura 10. *Equipo RISO TL/OSL DA 20, mediante el cual, se llevaron a cabo las mediciones de TL, OSL y AG, para las muestras de aluminato de estroncio, al ser irradiadas por una fuente de emisor de betas (b). Tomado de la referencia [47].*

El equipo RISO TL/OSL DA-20, ver figura 10, permite recolectar la información luminiscente las técnicas TL y OSL, mediante sus componentes debidamente incorporados para llevar a cabo dichas mediciones. A su vez, este equipo permite realizar mediciones de AG, haciendo uso de la opción de medida de OSL, pero, deshabilitando la irradiación óptica que es necesaria para la estimulación de la muestra. Dando lugar así, a los tiempos de espera necesarios para que se dé la luminiscencia del AG a temperatura ambiente.

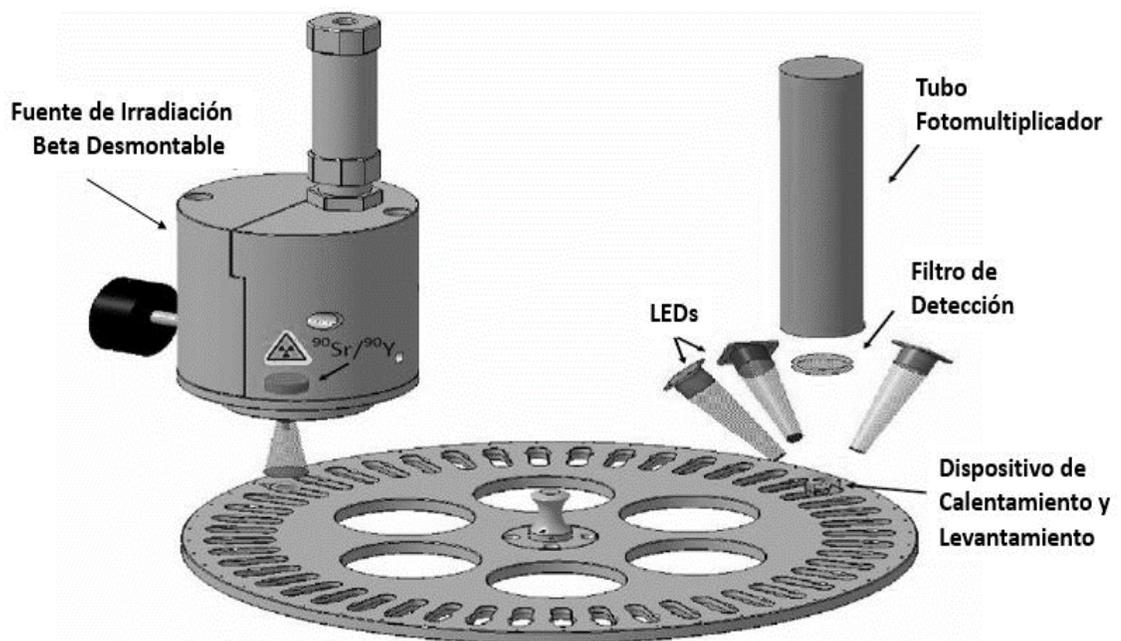


Figura 11. Componentes del equipo RISO TL/OSL DA 20, que permiten llevar a cabo las mediciones de termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada, mediante el sistema de estimulación térmica (calentador y elevador) y los diodos LED's (que pueden ser azul 470 nm, verde 510 nm, rojo 850 nm o 870 nm). Tomado de la referencia [46].

Entre los componentes de este equipo, se destacan la fuente de irradiación utilizada para el presente estudio, una fuente de $\text{Sr}^{90}/\text{Y}^{90}$ emisora de partículas betas (β); en cuanto al sistema de estimulación cuenta con un diodo LED de infrarrojo (IR) con una longitud de 870 nm, un filtro Schott BG-39 que evita sea leído el IR que se refleja luego de incidir sobre la muestra, y un dispositivo de estimulación térmica, que cumple con las funciones de calentar y subir la

muestra hasta la posición de toma de medida, la variación de la temperatura puede ir desde RT hasta 700 °C, con rampas de calentamientos desde 0.1 °C/s hasta 10 °C/s. Ver figura 11.

Por otra parte, cuenta con un carrusel con capacidad hasta de 48 disposiciones en las que se deposita la muestra, mediante el uso de portamuestras en forma de discos, que ocupan las disposiciones del carrusel y finalmente, con el lector de la información, es decir, un tubo sensible de electrones fotomultiplicador (PMT) Azul/UV, con máxima eficiencia de detección entre 200 y 400 nm. A excepción de la fuente de irradiación y el PMT, todos los componentes anteriormente descritos, se encuentran en el interior de una cámara de vacío, la cual puede ser programada para evacuar o tener una atmosfera de gas inerte, mediante el uso automatizado de un flujo de Nitrógeno. Ver figura 12.

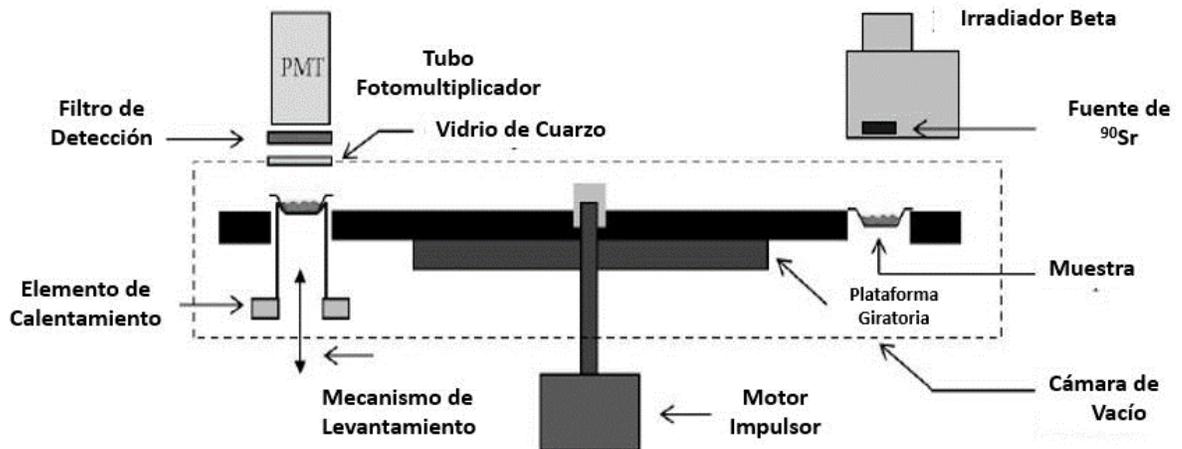
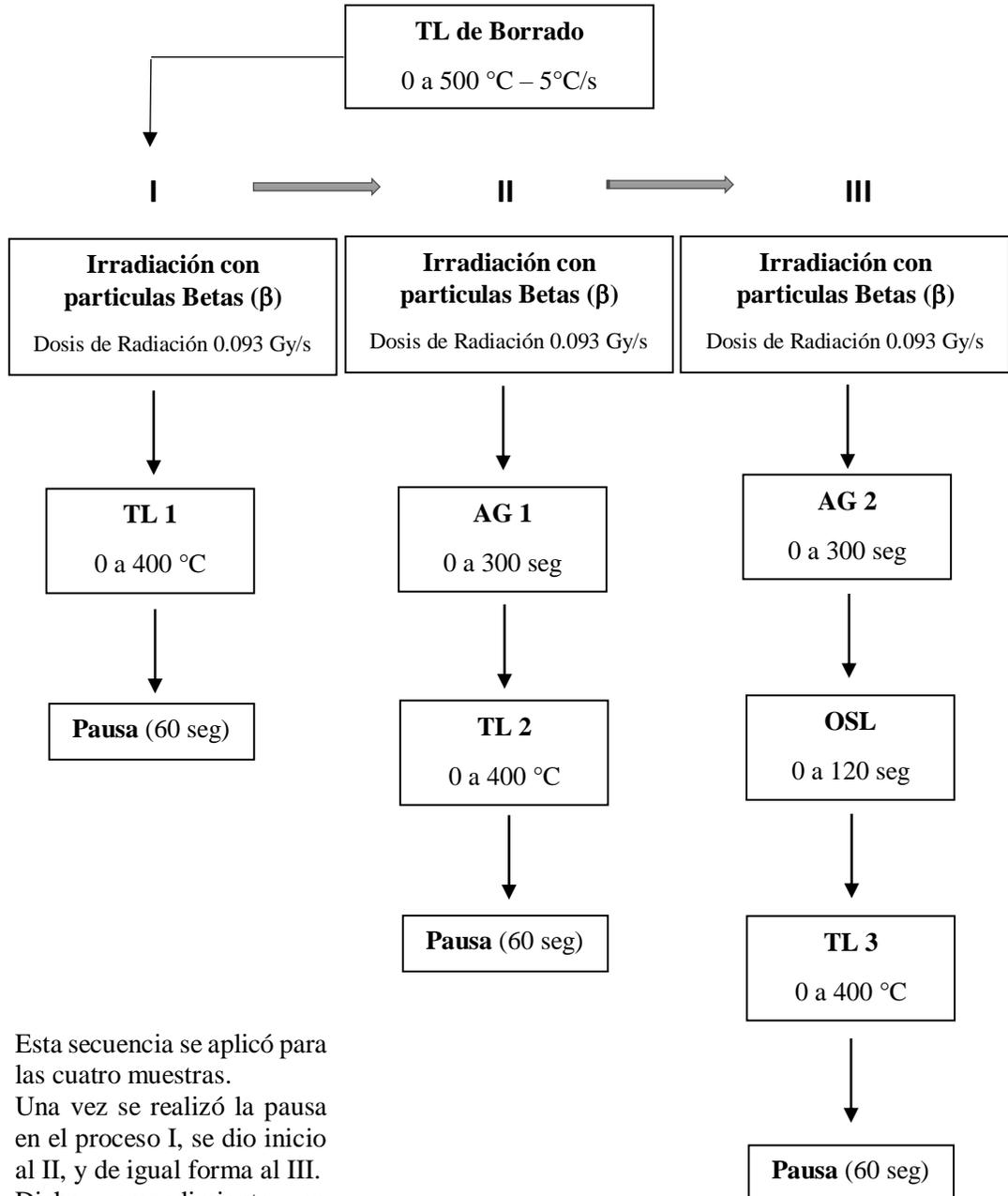


Figura 12. sección transversal del equipo RISO TL/OSL DA 20, donde se evidencia el funcionamiento al interior de la cámara de vacío, al momento de irradiar el material y de aplicar tratamiento térmico a la muestra, para su posterior medición de TL. Tomado de la referencia [46].

El equipo cuenta con una opción, que permite diseñar las secuencias con las que se llevarán a cabo las mediciones tanto de TL, OSL y AG, donde se pueden variar los tiempos de exposición a la fuente de radiación, conociendo la dosis de radiación en el momento de la medida (0.093 Gy/s aproximadamente, cuando se realizaron los experimentos del presente trabajo), tiempos de espera y tiempos de estimulación óptica mediante los diodos laser, además de seleccionar la temperatura específica en la que se desea realizar la medida o

especificar un rango de temperaturas, en las que se aplicara la rampa de calentamiento estipulada.

2.7. Secuencia Experimental



- Esta secuencia se aplicó para las cuatro muestras.
- Una vez se realizó la pausa en el proceso I, se dio inicio al II, y de igual forma al III.
- Dicho procedimiento se aplicó para cada una de las dosis estipuladas.

CAPITULO III

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. Fotoluminiscencia

3.1.1. Espectros de emisión y excitación

Para las cuatro muestras se determinaron los espectros de emisión y excitación. Para ello, se hizo uso del equipo Fluorolog 3-221 Horiba, que cuenta con una lámpara de Xe de 450-W, monocromadores de excitación y emisión de doble rejilla y su respectivo detector óptico, PMT. Las medidas se llevaron a cabo, empleando $\sim 5.7 - 6$ miligramos de polvo de aluminato, depositados directamente en la cubeta de vidrio de cuarzo (Q-104) y fijando una longitud de onda de excitación para observar el espectro de emisión, similarmente, para la medida del espectro de excitación. Se fijó el valor de la rendija de emisión y excitación en 5 nm, para obtener la mayor respuesta luminiscente, a su vez, el tiempo de integración, para la toma de las medidas se fijó en 0.5 seg. Los resultados obtenidos para cada muestra, a temperatura ambiente (RT) se relacionan a continuación:

M1: $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$ (Fase Ortorrómica)

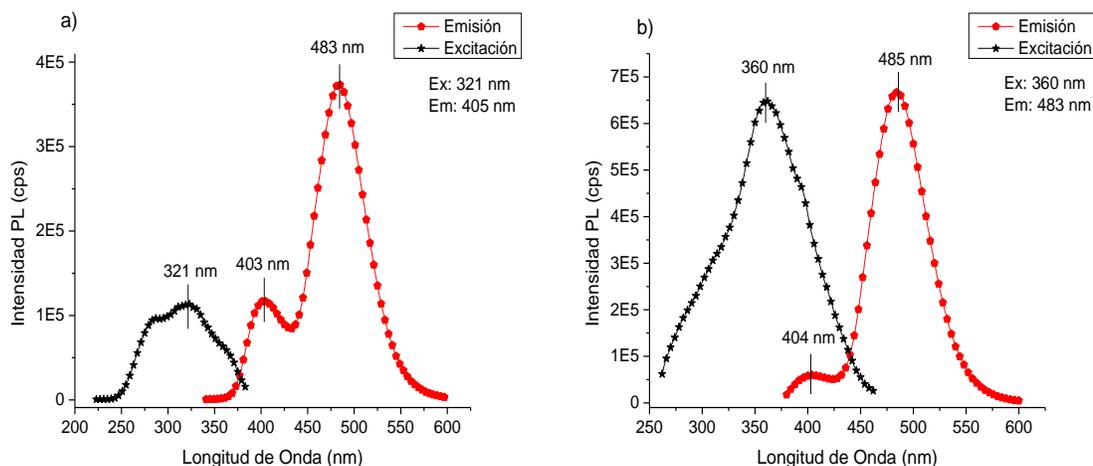


Figura 13. Espectros de excitación y emisión para M1, a) espectro de excitación fijando la emisión en 405 nm y espectro de emisión, fijando la excitación en 321 nm, b) espectro de excitación fijando la emisión en 483 nm y espectro de emisión, fijando la excitación en 360 nm. Medición a RT.

Cabe resaltar, que al excitar a M1 con 321 nm, se encuentra un mayor favorecimiento para la banda con pico en 403 ± 1 nm y a su vez, el pico principal ubicado en 483 ± 2 nm, reduce

su intensidad prácticamente a la mitad, dado que al estimular con 360 nm la intensidad obtenida para M1 es alrededor del doble de la obtenida para la estimulación de 321 nm. Ver figura 13. Ambas emisiones, se encuentran relacionadas con las transiciones del Eu^{2+} , el cual se ubica de forma sustitucional en las dos posibles posiciones del Sr^{2+} , esto es, una con número de coordinación 7 y la otra con número de coordinación 10 [7,29,47-51]. Dichas posiciones las adquiere el Eu^{2+} al sustituir al Sr^{2+} en la red, ya que, poseen radios iónicos similares [41,52-55].

M2: $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ (Fase Ortorrónica)

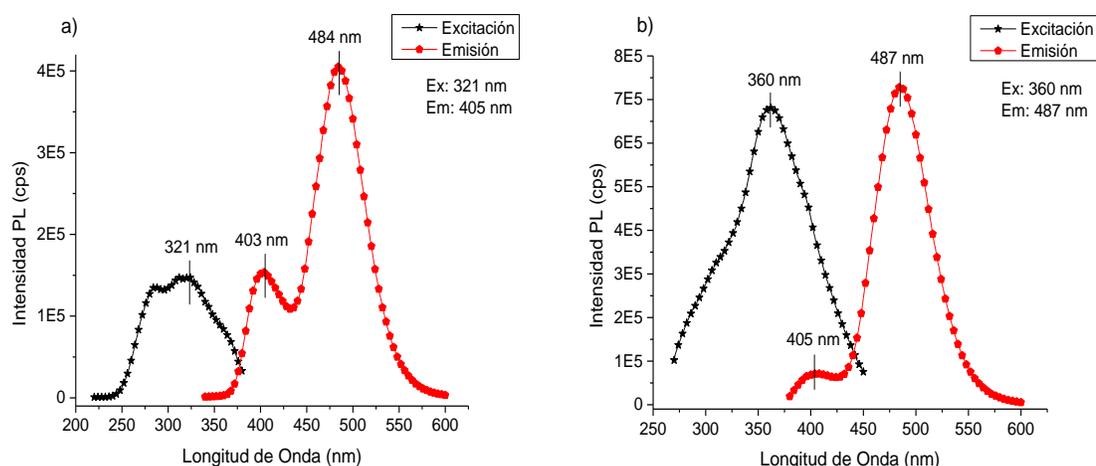


Figura 14. Espectros de excitación y emisión para M2. a) Espectro de excitación fijando la emisión en 405 nm y espectro de emisión, fijando la excitación en 321 nm. b) Espectro de excitación fijando la emisión en 487 nm y espectro de emisión, fijando la excitación en 360 nm. Medición a RT.

Como se puede observar en la figura 14, el comportamiento luminiscente presentado por M2, es similar al presentado por M1, esto es, evidenciando un aumento en la intensidad del primer pico, y, una considerable disminución de la intensidad del pico más prominente, incluso con el mismo orden de magnitud.

Por otro lado, de los resultados obtenidos se podría suponer que la incidencia del dopante, ya sea, Disproseo (Dy) o Neodimio (Nd) trivalente, en la luminiscencia de estos fósforos no es determinante, debido a que, los espectros obtenidos son relativamente los mismos y en caso de no serlo, las variaciones no superan los 3 nm. En principio, se podría decir que, en los procesos de luminiscencia llevados a cabo por ambos fósforos, M1 y M2, están involucrados los mismos centros luminiscentes o también llamados, centros de recombinación. En [7,29]

se reportó para M2 que, dichas emisiones se le atribuyen de igual forma a las transiciones del Eu^{2+} , de su estado excitado más bajo, $4f^65d$, a su estado fundamental, $4f^7$.

M3: $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (Fase Monoclínica)

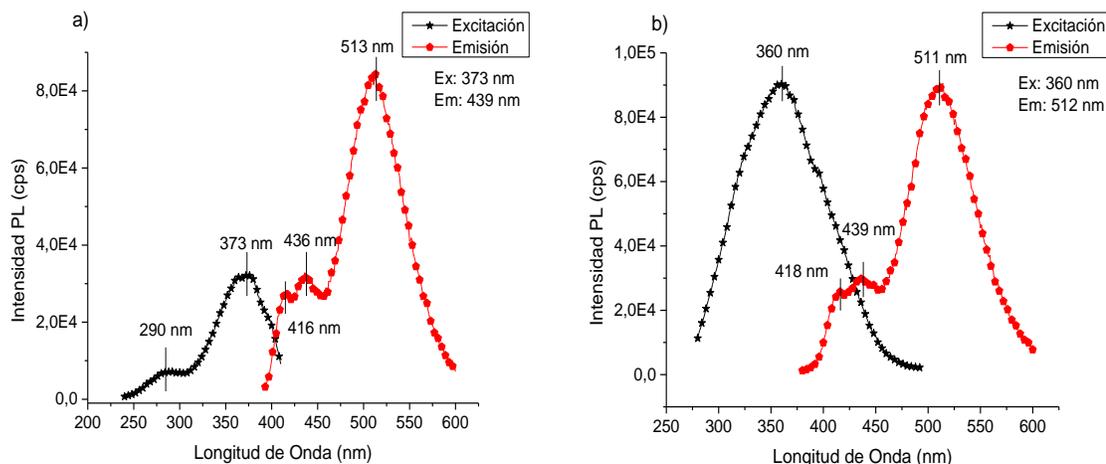


Figura 15. Espectros de excitación y emisión para M3. a) Espectro de excitación fijando la emisión en 439 nm y espectro de emisión, fijando la excitación en 373 nm. b) Espectro de excitación fijando la emisión en 512 nm y espectro de emisión, fijando la excitación en 360 nm. Medición a RT.

En las gráficas de la *figura 15*, se puede apreciar en el espectro de emisión una banda inicial, con picos en 416-418 nm y 436-439 nm, los cuales, mostraron ser excitados debido a longitudes de onda de 290 y 373 nm, siendo, ésta última la que propicia una mayor eficiencia luminiscente del material. A su vez, y a diferencia de lo observado para M1-M2, la respuesta luminiscente de la segunda banda (con pico en 485 u 487 nm) no se ve afectada al excitar con una longitud de onda diferente a 360 nm. Por el contrario, la intensidad de la segunda banda (ubicado en 511 o 513 nm) se mantiene invariante, al excitar a M3 con longitudes de 290 y 373 nm.

A su vez, al igual que para M1-M2, las variaciones de los máximos en cada uno de los espectros de emisión registrados, no exceden los 3 nm, al excitar con las dos longitudes de onda reportadas (321 y 360 nm para M1-M2 y 360 y 373 nm para M3) no permite suponer que al menos, existen dos centros luminiscentes en cada uno de los materiales hasta aquí estudiados.

M4: $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Nd^{3+}$ (Fase Monoclínica)

Esta fue la única muestra que aparentemente está conformada por una sola y bien definida banda, no es apreciable ningún levantamiento (banda) en la emisión antes de 503 nm. Al determinar el espectro de excitación, como se observa en el gráfico de la *figura 16* se obtuvo el máximo en 359 nm, sin embargo, al realizar la medición del espectro de emisión no hay diferencias apreciables al excitar la muestra con 360 nm.

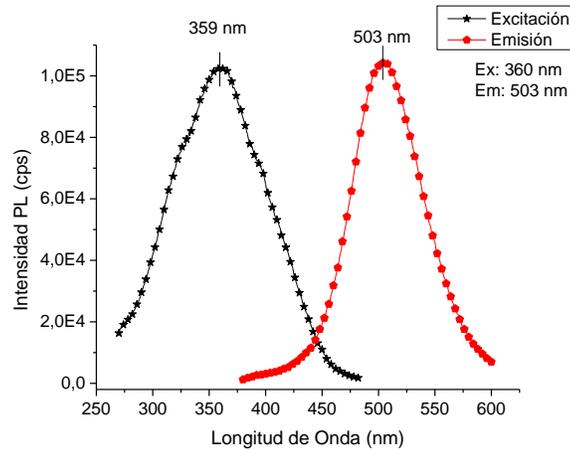


Figura 16. Espectros de excitación y emisión para M4. Espectro de excitación fijando la emisión en 503 nm y espectro de emisión, fijando la excitación en 360 nm. Medición a RT.

A diferencia, de los resultados obtenidos para las muestras de matriz ortorrómbica (M1-M2) los espectros de emisión para M3 y M4 (muestras de matriz monoclínica) presentaron diferencias considerables. En primer lugar, M4 no exhibió la banda comprendida entre 395 y 455 nm, que sí, presentó M3. Además, el máximo de la banda principal no fue el mismo para M3 y M4, esto es, las bandas se encontraron centradas en 511-513 y 503 nm, respectivamente. En este sentido, podríamos suponer que los dopantes (Dy^{3+} y Nd^{3+} , respectivamente) juega un papel determinante en la emisión de las muestras M3 y M4.

Por otro lado, al confrontar los datos obtenidos con los reportados en la literatura encontramos para cada muestra obtenida por el método de síntesis por combustión lo siguiente:

Para M1, *Zúñiga-Rivera et al.* [7] reportan un espectro de emisión conformado por una banda de baja intensidad desde los 390 nm hasta los 440 nm aproximadamente, con máximos en 400- 405 nm y 425-430 nm, y una banda mucho más intensa, alrededor de 5 veces más la

intensidad de la primera banda (los resultados se presentan normalizados) centrada en 480 nm, dicha muestra fue excitada con 374 nm. Un resultado similar fue reportado por *Chernov et al.* [29], donde los máximos de emisión observados se encuentran en 405, 430 y 480 nm, mientras que la excitación se llevó a cabo con una longitud de 375 nm. Por último, *Zhao et al.* [50], solo reporta un espectro con picos en 403 y 482 nm. M2 por su parte, en las investigaciones realizadas en [7,29] presenta un comportamiento similar a M1, con la ligera diferencia que la banda comprendida entre 390 y 440 nm, es mucho menos intensa y bien definida.

En cuanto a M3, cabe resaltar que *Rojas-Hernandez et al.* [26] reportan que es el fósforo más utilizado en las últimas dos décadas. Por tanto, la respuesta luminiscente del M3 registrada a la fecha es extensa y comprende varios aspectos o variantes, las cuales van desde el método de síntesis, los dopantes y la concentración molar de éstos, la participación de defectos intrínsecos del material (vacancias de O y Sr) [56] e incluso, transferencia de energía entre distintos centros luminiscentes y demás defectos en la red cristalina.

Los espectros de emisión hallados en la literatura para M3, en general consisten en una sola banda con centro en 510 nm, cuando es excitada la muestra con una lámpara de Xe con 350 nm [57-58], mientras que *Zhang et al.* [59] reportan una excitación de 345 nm, por otro lado, *Peng et al.*[31] comentan que con la misma longitud de onda de excitación de 350 nm la banda de emisión se centra en 513 nm y hace un comparativo con la misma muestra, preparada por el método convencional del estado sólido, en la cual, observa su máximo en 519 nm, también se reportan máximos de emisión en 515 y 516 nm, para excitaciones en 325 y 370 nm, *Dorenbos* [14] y *Qiu et al.* [31], respectivamente. Finalmente, destacamos las publicaciones realizadas por *Zúñiga-Rivera et al.* [23] y *Chernov et al.* [29], por pertenecer al grupo de investigación de la Universidad de Sonora, donde se reportan emisiones en 510 y 515 nm, por medio de excitaciones de 280-370 (presentando cambios en intensidad y manteniendo la misma forma y máximo) y 375 nm, correspondientemente. Sin embargo, de las referencias consultadas, en la referencia [29], se reporta una banda poco intensa que abarca alrededor de 50 nm, esto es, desde 390 a 440 nm, con dos débiles pronunciamientos en 405 y 430 nm, tanto para M3 como para M4, aun cuando la primera banda es menos

intensa, para M4. En relación a la banda principal de M4, *Zhang* en [59], reporta máximo de emisión en 510 nm, *Ryu* [60] y *Chernov* [29] en 515 nm, *Katsumata* [61] y *Dutczack* [22] en 520 nm.

Es importante hacer énfasis en lo reportado referente al corrimiento hacia el azul, en el espectro electromagnético, que presentan los fósforos de aluminato de estroncio estudiados al ser preparados por distintos métodos de síntesis: Sol-Gel, Combustión y Estado sólido; donde en ese orden las respuestas luminiscentes para M3 se centran en 505, 513y 519 nm [23, 62]. Por otro lado, *Katsumata et al.* [15] reporta que, dopar la matriz monoclinica con Dy o Nd, no afecta su espectro de emisión, lo cual, nos permite suponer que hay concordancia con lo reportado por *Pardhi et al.* [57] donde sugiere que en dicho fósforo no se evidencian las emisiones características del Dy³⁺ ni del Eu³⁺, dándole así fuerza, al hecho de que haya una transferencia de energía de los dopantes (R³⁺) hacia el Eu²⁺ [58].

En resumen, referente a los espectros de emisión y excitación:

- Las emisiones encontradas, en general, son atribuidas a las transiciones del Eu²⁺ desde su nivel de energía del estado excitado 4f⁶ 5d hacia el nivel de energía del estado base, 4f⁷. Y se reporta que se obtienen dos emisiones bien definidas, gracias a las dos ubicaciones que posee el Eu²⁺ en ambas matrices [12,14,47,54-55,63].
- En general los espectros encontrados para las cuatro muestras coinciden con lo reportado en la literatura, sin embargo, no hay completa claridad sobre el mecanismo luminiscente y el origen de la banda con máximos en 405 y 430 nm, ya que *Chernov et al.* [29] sugieren que se debe al tipo de síntesis, y por su parte, *Shafia et al.* [28] comentan que la desaparición de la banda está asociada a transferencias de energía entre los defectos, y gran parte de la literatura la asocia a uno de los dos sitios no equivalentes de estroncio, que ocupa de forma sustitucional el Eu²⁺.
- Las emisiones de las muestras ortorrómbicas son mucho más intensas que las de las muestras monoclinicas, aproximadamente, 8 veces más. Lo que implica una mayor sensibilidad a la longitud de onda de 360 nm y por ende mayor, eficiencia luminiscente.

EMISIONES Y EXCITACIONES DE LAS MUESTRAS DE ALUMINATO DE ESTRONCIO

Muestras -Matrices	Excitaciones Máximos	Emisiones Máximos	Comentarios
M1: $Sr_4Al_{14}O_{25} \cdot Eu^{2+}, Dy^{3+}$ (Fase Ortorrónica)	$Ex_1 = 321 \text{ nm}$ $Ex_2 = 360 \text{ nm}$	$Em_1 = 403 \text{ y } 483 \text{ nm}$ $Em_2 = 404 \text{ y } 485 \text{ nm}$	*Dos bandas bien definidas. *Considerable disminución de la banda principal al excitar con 321 nm, mientras que la banda menor es más sensible a dicha longitud de onda.
M2: $Sr_4Al_{14}O_{25} \cdot Eu^{2+}, Nd^{3+}$ (Fase Ortorrónica)	$Ex_1 = 321 \text{ nm}$ $Ex_2 = 360 \text{ nm}$	$Em_1 = 403 \text{ y } 484 \text{ nm}$ $Em_2 = 405 \text{ y } 487 \text{ nm}$	*Se registraron tres bandas de emisión, estando solo la banda principal bien definida
M3: $SrAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}, Dy^{3+}$ (Fase Monoclínica)	$Ex_1 = 360 \text{ nm}$ $Ex_2 = 373 \text{ nm}$	$Em_1 = 418, 439 \text{ y } 511 \text{ nm}$ $Em_2 = 416, 436 \text{ y } 513 \text{ nm}$	*Se observó una sola banda de emisión bien definida.
M4: $SrAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}, Nd^{3+}$ (Fase Monoclínica)	$Ex = 359 \text{ nm}$	$Em = 503 \text{ nm}$	*Se observó una sola banda de emisión bien definida.

Tabla 2. Descripción de los espectros de Excitación y Emisión de las muestras de Aluminato de Estroncio, empleadas en el estudio realizado.

En la *Tabla 2*, se puede observar de forma resumida los valores máximos de excitación y emisión registrados en los espectros luminiscente para las cuatro muestras de fósforos superluminiscentes de Aluminatos de Estroncio, dopados con Eu^{2+} y Dy^{3+} o Nd^{3+} . Referente a lo registrado para M3, *Dutczack et al.* [22], presenta un estudio en el que una banda con posición de máximo entre 416 y 439 nm, es determinada para el espectro de emisión de M3, a muy bajas temperaturas, y a medida que se realiza la medición a RT, dicha banda desaparece, pero aparece una menos intensa y con máximo alrededor de 405 nm.

3.1.2. Relación fotoluminiscencia-variación de la temperatura

En éste experimento, se partió de los resultados anteriores de PL, por ende, se fijó la excitación en 360 nm. Se estipuló variar la temperatura en un rango que incluyera la temperatura biológica, que se encuentra entre 36 y 37 °C, debido a el objetivo del trabajo. El rango de temperatura utilizado fue desde 15 °C hasta 70 °C, con pasos de 5 °C, utilizando un equipo, THERMO SCIENTIFIC, que nos permitía regular la temperatura desde -20°C hasta 100 °C. Entre mediciones, se estipuló un tiempo de espera de 10 min, para estabilizar la temperatura, deseada para realizar le medición. Además, que, la cantidad de muestra se mantuvo igual. Los gráficos presentados son de intensidad PL integrada vs temperatura y su respectivo valor de ajuste.

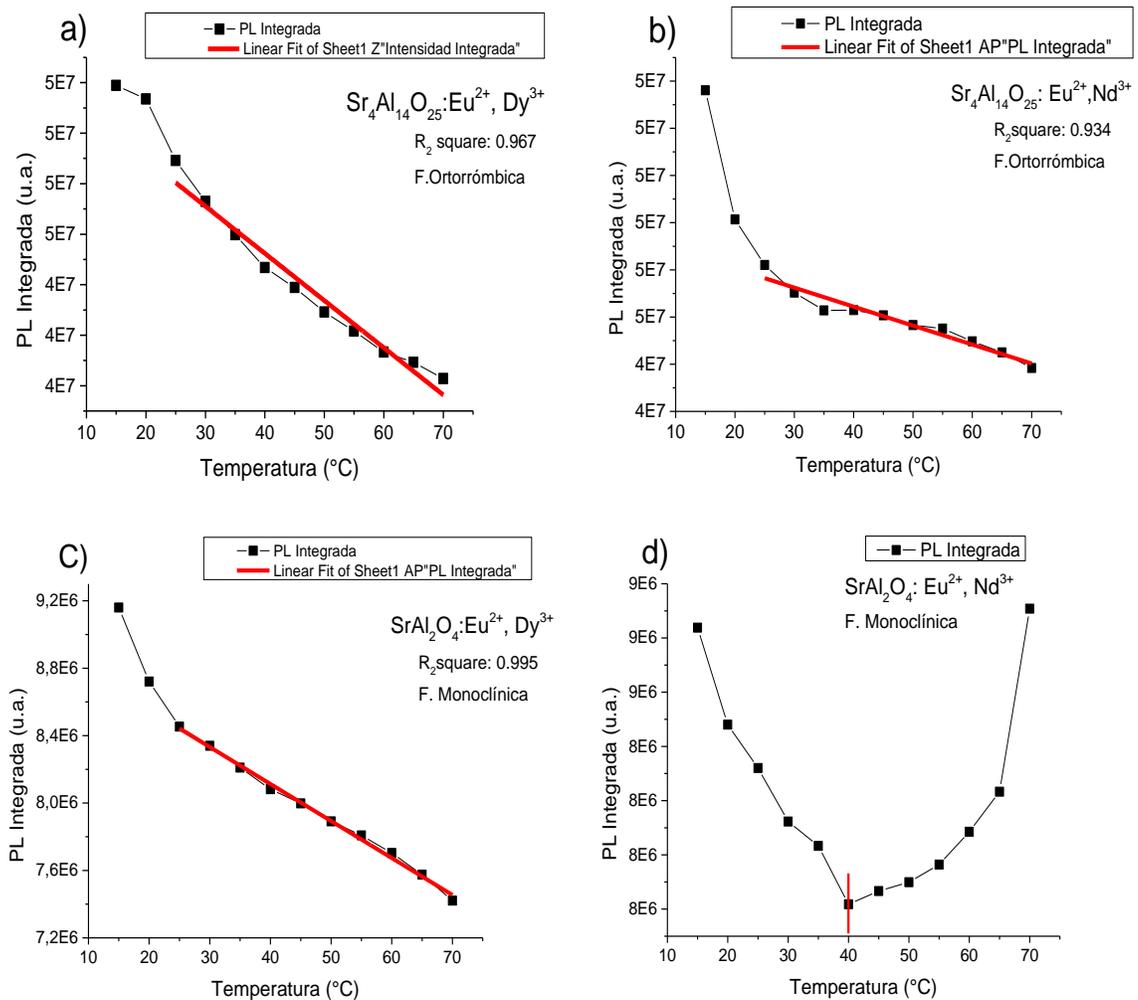


Figura 17. Curvas de calibración de la intensidad de PL en relación al aumento de la temperatura en el rango de 15 a 70 °C. **a)** Curva de calibración para M1, ajuste en el rango de 25 a 70 °C. **b)** Curva de calibración para M2, ajuste en el rango de 25 a 70 °C. **c)** Curva de calibración para M3, ajuste en el rango de 25 a 70 °C. **d)** Curva de calibración para M4.

Para la curva de calibración de M4, *ver figura 17d*), no se realizó ningún ajuste debido a que no resultó acorde a lo esperado, en cuanto, la variación de la intensidad luminiscente de PL respecto al aumento de la temperatura, lo que, en primera instancia excluiría dicha muestra del propósito planteado en éste trabajo, proponerlo como nanotermómetro, al menos, en lo que se refiere a la técnica de PL.

Con la intención de descartar una medición errónea, para la relación intensidad de PL contra temperatura, para M4, se recrearon las mismas condiciones experimentales y se llevó a cabo una nueva medición, resultando una respuesta similar, en el sentido que inicialmente presenta una disminución de la intensidad, hasta llegar a un punto crítico, el cual, en la segunda medida se ubicó en 45 °C, y posterior a dicho punto, recobra la intensidad, hasta llegar a la temperatura de 70 °C. En general y a excepción de M4, los resultados coinciden con lo reportado en [22] por *Dutczack et al.* en 2015.

3.2. Dosis – Respuesta con partículas Betas (β)

Este experimento se llevó a cabo mediante el equipo RISO TL/OSL DA20, el cual posee, una fuente de betas Y^{90}/Sr^{90} . Equipo que permitió medir, luminiscencia térmicamente estimulada (conocida por sus siglas en inglés como, TL), luminiscencia persistente (AG) y luminiscencia ópticamente estimulada (OSL), una vez, se irradió el material con las dosis estipuladas. Sin embargo, el rigor del trabajo planteado, se centra en las respuestas del AG y OSL. Ésta última técnica, se realizó mediante un diodo láser infrarrojo de 870 nm, por lo cual, se podría hablar más precisamente de medidas luminiscentes de IRSL.

A continuación, se presentan los tiempos de exposición empleados para ionizar el material mediante la irradiación de éste con partículas betas (β), y su respectiva equivalencia en Grays (Gy). A la fecha el equipo poseía una razón de dosis de irradiación de 0.0934 Gy/s aprox.

TIEMPOS DE EXPOSICIÓN Y DOSIS

TIEMPO (seg)	1	2	4	10	30	60	120	300	600	1800	3600	7200
DOSIS (Gy)	0.09	0.19	0.37	0.93	2.80	5.60	11.21	28.02	56.04	168.12	336.24	672.48

Tabla 3. Relación entre los tiempos estipulados para la irradiación de las muestras con partículas betas y la dosis suministrada, en relación a la dosis de radiación del equipo, que es de 0.0934 Gy/seg, actualmente.

3.2.1. Luminiscencia Térmicamente Estimulada (TL)

Las muestras fueron irradiadas con partículas betas en un rango de dosis de 0.09-672.48 Gy, con una rampa de calentamiento de 5°C/s, de RT hasta 400°C. Se diseñó una secuencia en la que, por dosis de irradiación, se medía en tres ocasiones TL. La primera (TL1) inmediatamente después de irradiar con Betas, la segunda (TL2), luego de tomar lectura de AG y con la finalidad de borrar cualquier rastro de radiación, de igual forma, se aplicó una tercera (TL3) después de medir AG y OSL. Se presentan los resultados para TL1 y TL2.

Matrices Ortorrómicas

M1: $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$

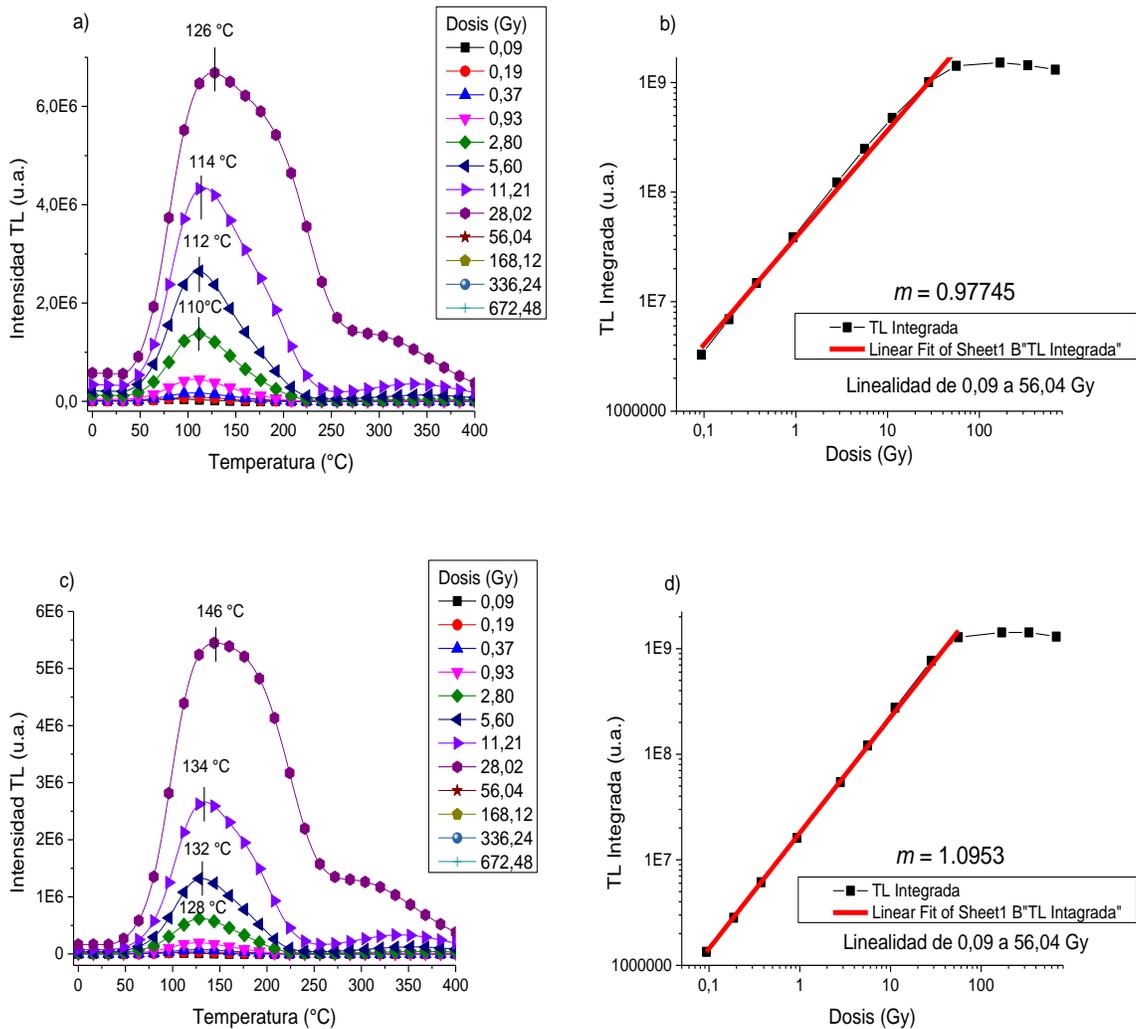


Figura 18. Gráficos de TL para M1 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. **a)** TL1 para M1, después de irradiar. **b)** Rango de linealidad Dosis – Respuesta para TL1. **c)** TL2 para M1, curva de TL después de medir AG. **d)** Rango de linealidad Dosis – Respuesta para TL2 de M1.

M2: $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Nd^{3+}$

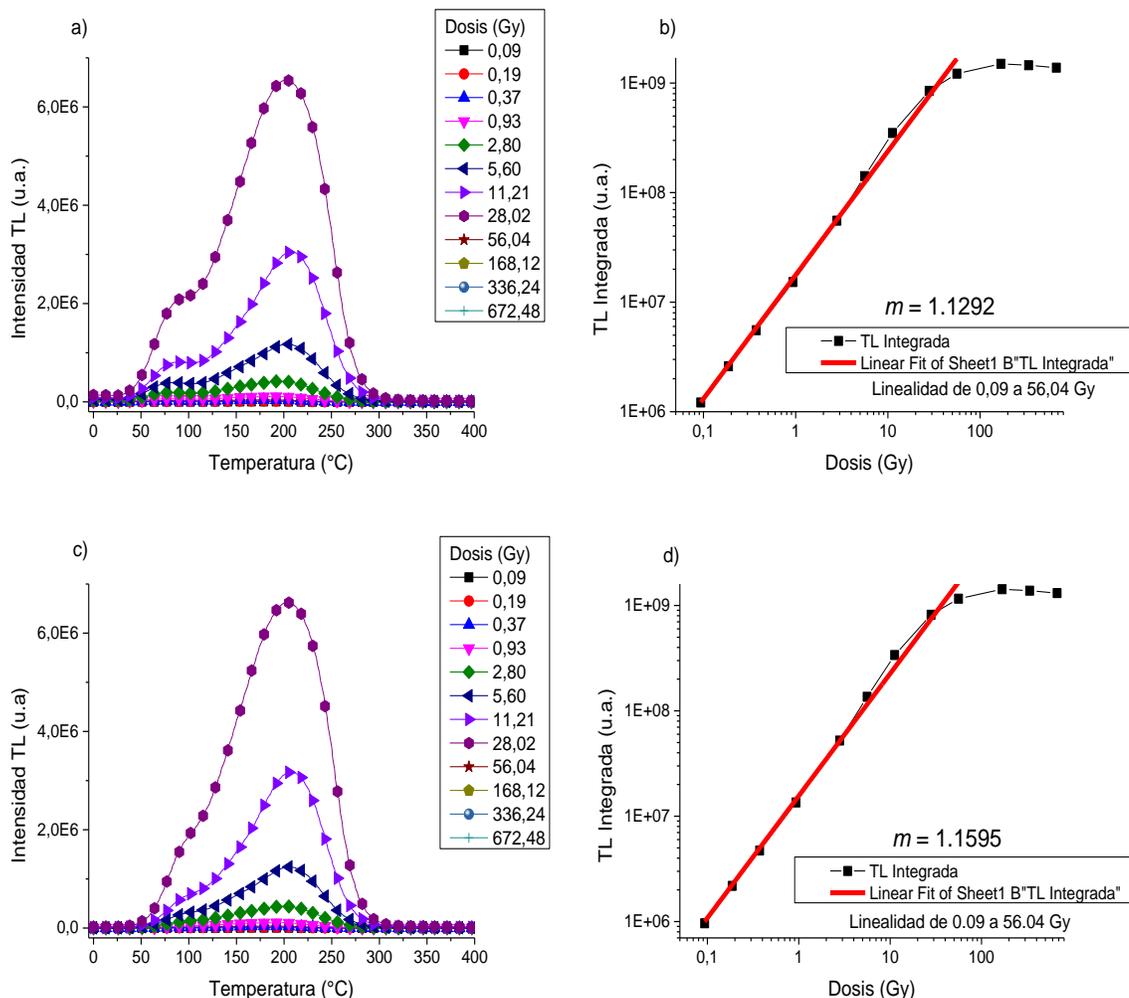


Figura 19. Gráficos de TL para M2 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. **a)** TL1 para M2, después de irradiar. **b)** Rango de linealidad Dosis – Respuesta para TL1. **c)** TL2 para M2, curva de TL después de medir AG. **d)** Rango de linealidad Dosis – Respuesta para TL2 de M2.

Como es bien sabido, M1 y M2, comparten la misma matriz y el mismo dopante (Eu^{2+}), siendo su única diferencia el dopante R^{3+} implementado en su síntesis (Dy^{3+} o Nd^{3+}), en las figuras 18 y 19, podemos observar sus similitudes y diferencias en cuanto a la luminiscencia térmicamente estimulada y el rango lineal de dosis absorbida determinado.

Se observó para ambas muestras (M1 y M2) que las lecturas de TL para las dosis absorbidas de 56, 168, 336 y 672 Gy, presentaron saturación, razón por la cual se excluyeron de los gráficos, en las figuras 18a), 18b), 19a) y 19b). Es preciso aclarar que, cuando se habla de

saturación en la medida, se hace referencia a la capacidad que el tubo fotomultiplicador (PMT) posee para realizar la lectura, en cuyo caso, no se puede pensar en una saturación del material en función de la dosis de radiación suministrada.

Referente a la forma de la curva de brillo, se identificaron notables diferencias, ya que, para M1 se observó considerable luminiscencia persistente, en comparación con M2, a su vez, vale la pena recordar que a la hora de tomar las lecturas de TL1 para ambas muestras se realizó una medición de TL sin irradiar, con la finalidad de que se borrara cualquier rastro de ionización de los materiales. Podría decirse, en primera instancia que M1 es más sensible a la recombinación de trampas poco profundas. Por otro lado, M1 está conformada por dos bandas, una principal, comprendida aproximadamente desde los 40°C hasta 250°C, e inmediatamente se forma la segunda banda, con aspecto de hombro desde los 250 °C a 400 °C. Por su parte, M2, presenta una especie de hombro, desde los 40°C hasta los 110°C y de ahí en adelante, se levanta una banda principal hasta los 280 °C. Las curvas de brillo nos dan la idea de que, al menos, para ambas muestras está involucrada la recombinación de tres defectos, cabe mencionar que las intensidades de las bandas principales son comparables, esto es, del orden de $6E6$ u. a.

Otra característica que merece la pena resaltar, y acorde a lo esperado, es la contribución luminiscente observada en las curvas de brillo de la TL1, para M1 y M2, a bajas temperaturas y su correspondiente variación al momento de tomar la lectura de TL2, esto es, una disminución en la intensidad de la banda principal para M1 y por su parte, el hombro que presentó M2, se reduce considerablemente hasta casi desaparecer.

Finalmente, en cuanto a los rangos lineales de dosis-respuestas, se encontró un rango común para ambas muestras, el cual, está comprendido entre 0.09 y 56.04 Gy, es decir, de 1 a 600 segundos de exposición a radiación beta (β). Para determinar dichos rangos, se determinó el área bajo la curva de brillo para cada dosis (Intensidad de TL integrada) y se graficó, respecto a las dosis de irradiación utilizadas. Ver gráficos de las *figuras 18b), 18d), 19b) y 19d)*.

Matrices Monoclínicas

La información obtenida del estudio de termoluminiscencia, para las muestras M3 y M4, se presentan en los gráficos de las *figuras 20 y 21*. Cabe resaltar que, M3 y M4, poseen la misma matriz y al Europio divalente, como dopante. A continuación, se hará una descripción de las diferencias más notorias.

M3: $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$

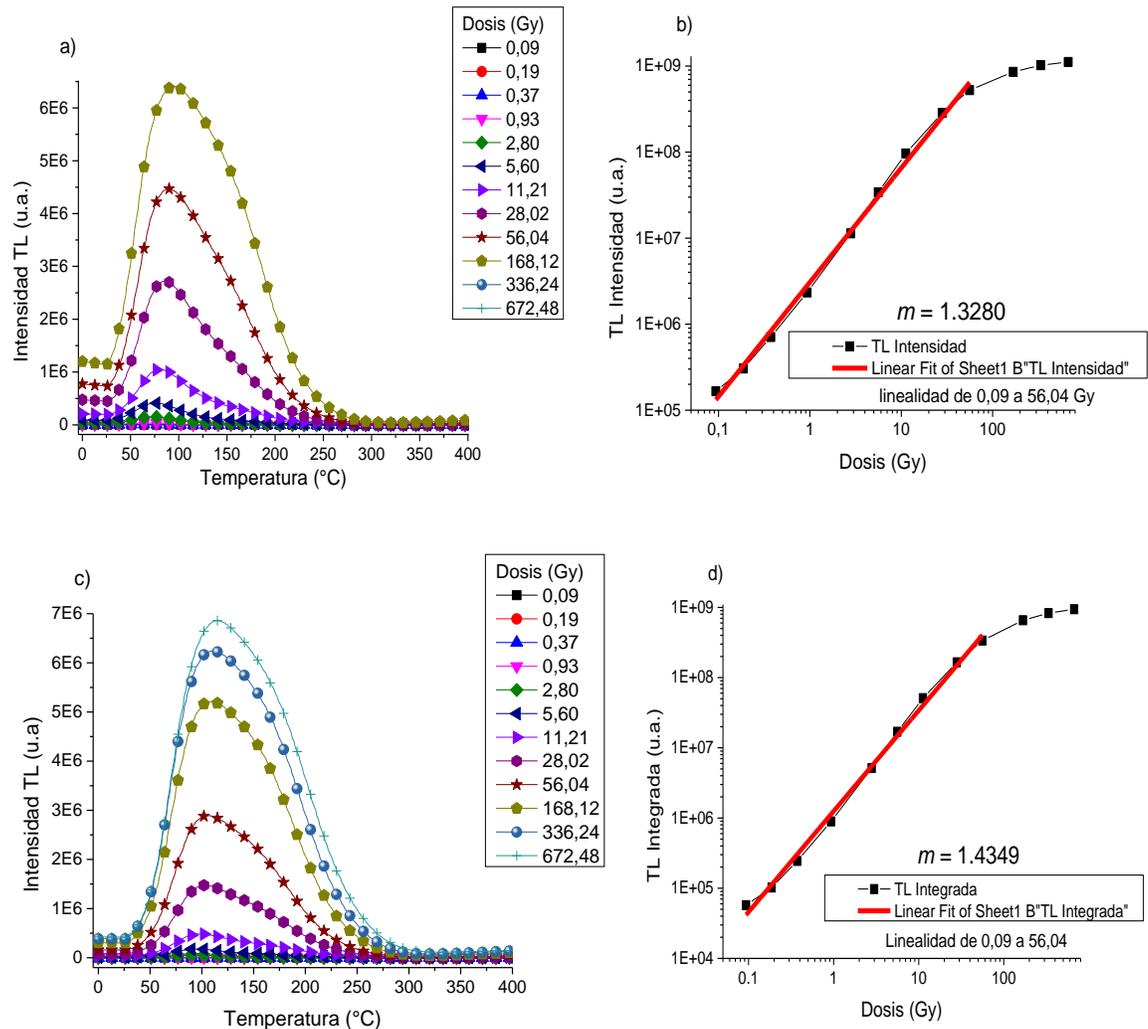


Figura 20. Gráficos de TL para M3 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. **a)** TL1 para M3, después de irradiar. **b)** Rango de linealidad Dosis – Respuesta para TL1. **c)** TL2 para M3, curva de TL después de medir AG. **d)** Rango de linealidad Dosis – Respuesta para TL2 de M3.

En éste caso, las diferencias entre las curvas de brillo de TL para M3 y M4, son bastante notorias, debido a que, mientras que M2 presenta una banda ancha desde los 40 °C hasta los 280 °C aproximadamente, M3, exhibe una curva de brillo compuesta por dos bandas bien definidas, la primera y más intensa, comprendida entre 25 y 150 °C y, la segunda banda, inicia en 150 y termina en 300 °C, aproximadamente. A su vez, ambas muestras, poseen alta luminiscencia persistente, con un orden superior a 1E6 u.a. *Ver figuras 20a), 20c), 21a) y 21c).*

M4: $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Nd^{3+}$

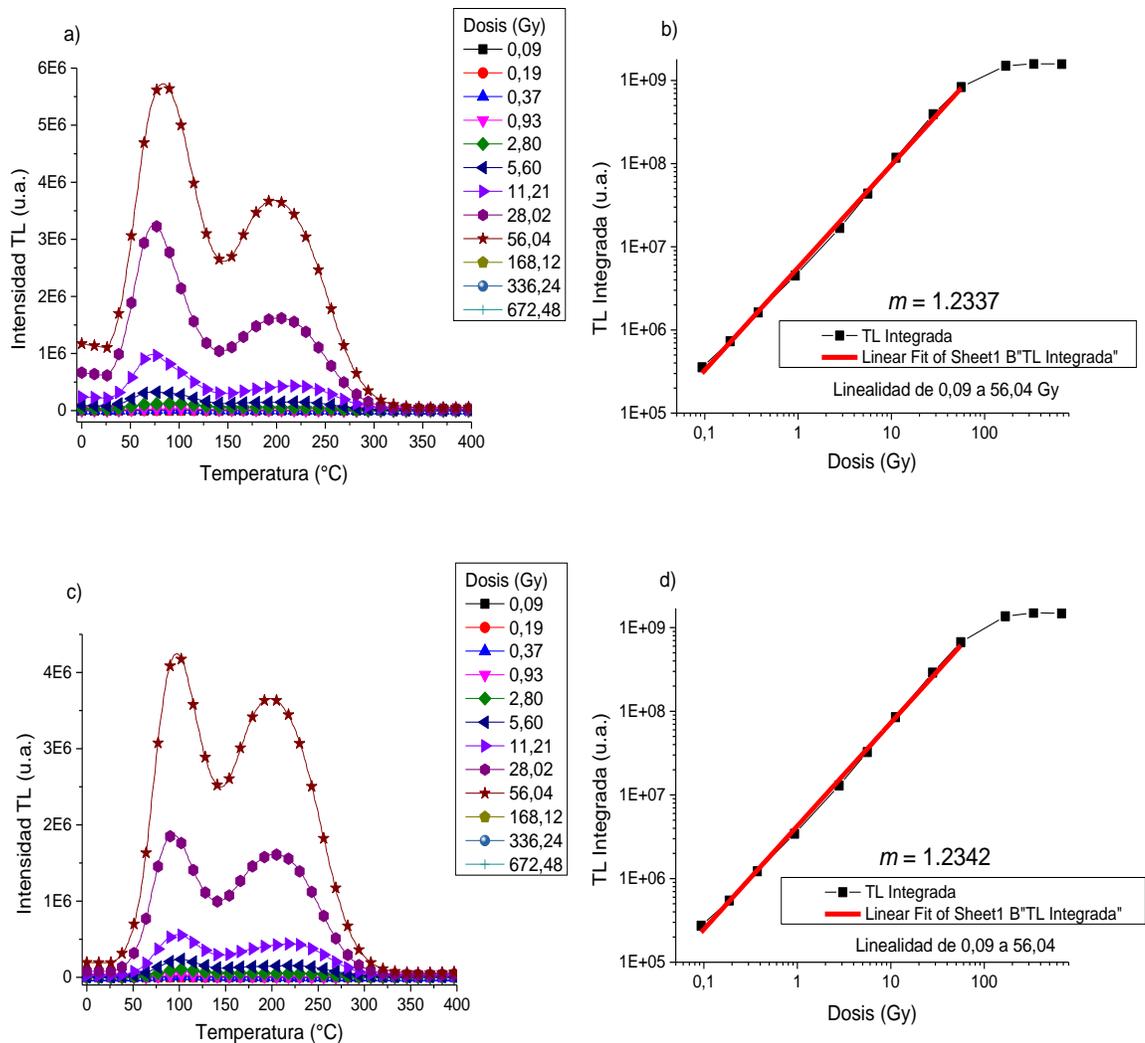


Figura 21. Gráficos de TL para M4 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. **a)** TL1 para M4, después de irradiar. **b)** Rango de linealidad Dosis – Respuesta para TL1. **c)** TL2 para M4, curva de TL después de medir AG. **d)** Rango de linealidad Dosis – Respuesta para TL2 de M4.

En cuanto, a las intensidades registradas para cada muestra y dependiendo de la dosis utilizada, es evidente que, para M3 la lectura de TL presentó saturación en sus últimas dos dosis, esto es, para 336 y 672 Gy. *Ver figura 15a*). Por su parte, M4, mostró saturación en las últimas tres dosis (168, 336 y 672 Gy). Como era de esperarse, una vez se aplicó la medida de TL2, las intensidades disminuyeron considerablemente, en M3 la disminución fue de $1E6$ u.a. y en M4 (haciendo referencia a la primera de las dos bandas, es decir, la que se ve a temperaturas más bajas) la disminución rondó las $2E6$ u. a. Es claro, que la disminución de intensidad observada se relaciona, con la recombinación de algunas trampas a temperatura ambiente (RT), es decir, la luminiscencia persistente.

Curiosamente, los rangos lineales para dosis-respuesta, registrados para M3 y M4, coinciden con los presentados para M1 y M2, siendo estos, desde 0.09 Gy hasta 56.04 Gy o su equivalente en segundos, el cual va desde 1 hasta 600 seg. Cabe precisar, que dichos rangos lineales se determinaron de acuerdo al valor de *r-square* del ajuste. *Ver Tabla 4*.

3.2.2. Luminiscencia persistente (AG)

Para esta medición de AG, Se irradiaron las muestras con betas a un rango de dosis de 0.09-672.48 Gy y se estipuló un tiempo de espera de 300seg (5 min) con la finalidad de que se llevaran a cabo las recombinaciones a baja temperatura. Las mediciones de AG se hicieron, inmediatamente después de irradiar el material, la secuencia diseñada, incluye dos mediciones de AG, sin embargo, éstas dos medidas son equivalentes. A continuación, se presenta, el resultado de la luminiscencia persistente, para cada muestra.

Matrices Ortorrómbicas

Dado que las muestras utilizadas son fósforos superluminiscentes, era de esperarse que las intensidades en las medidas de luminiscencia persistente fueran altas y a su vez, que el decaimiento de dicha luminiscencia fuese lento en términos generales. Referente a la señal de AG, la muestra M1, es ligeramente más intensa que M2, al comparar la respuesta dosis a dosis. Por otro lado, M1 exhibe una pérdida de la señal más lenta que M2, esto es, conforme

transcurre el tiempo, la disminución de la intensidad de AG es mayor en M2, hasta alcanzar lo que en la literatura denotan como “Plateau” dicho de otra forma, es esa región de la curva en la que la variación de la intensidad con el dato anterior, tiende a cero. Ver figuras 22 y 23.

M1: $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}, Dy^{3+}$

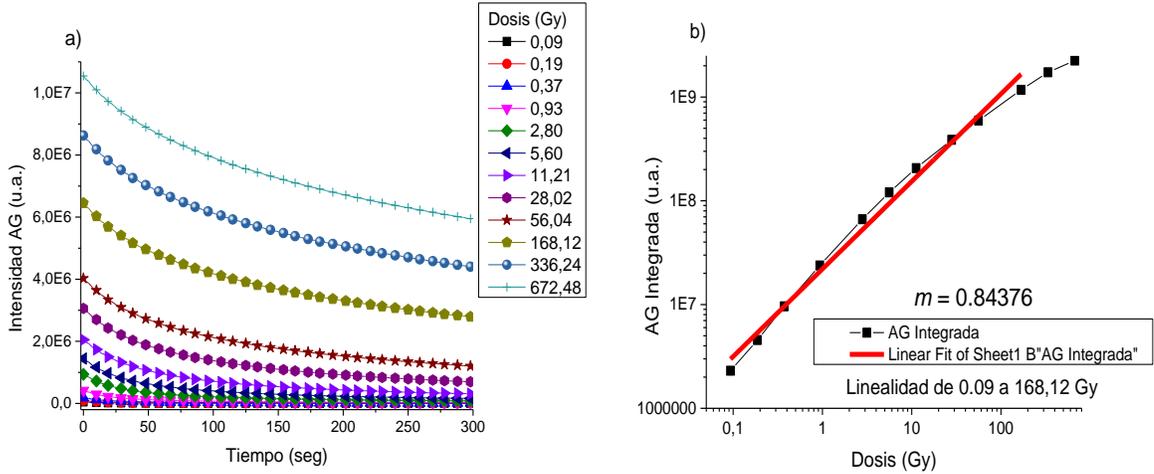


Figura 22. Gráfico de AG para M1 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. a) AG para M1, después de irradiar. b) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para AG de M1

M2: $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}, Nd^{3+}$

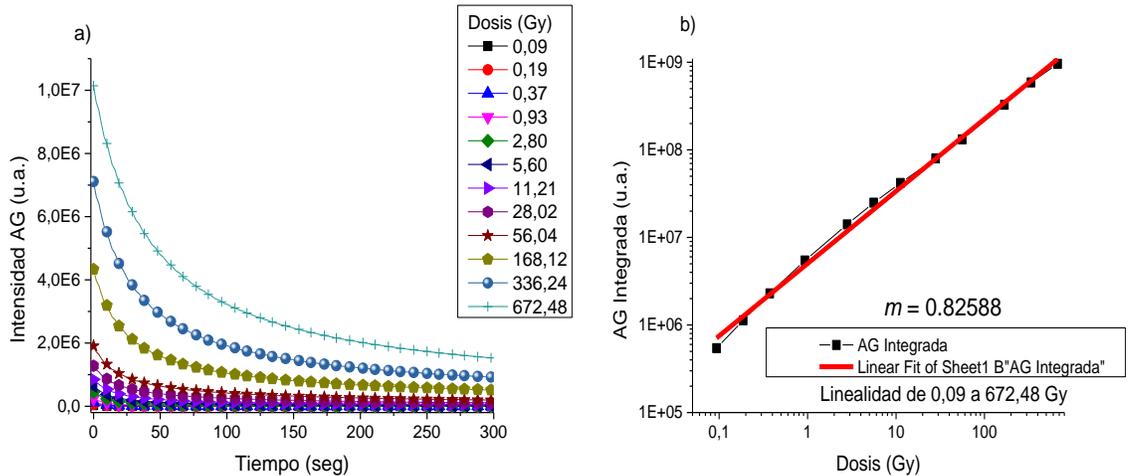


Figura 23. Gráfico de AG para M2 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. a) AG para M2, después de irradiar. b) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para AG de M2

Los resultados obtenidos para M1 y M2, en el análisis dosis-respuesta, se pueden observar en los gráficos de las *figuras 22b)* y *23b)*, respectivamente. El comportamiento lineal de M1 se encontró entre 0.09 y 168 Gy, y por su parte, M2 lo presentó en un rango mucho más amplio, tanto así que comprendió todas las dosis de irradiación utilizadas, es decir, desde 0.09 hasta 672 Gy.

Inicialmente de los resultados obtenidos para M1 y M2, es evidente, que la matriz ortorrómbica dopada con Dy^{3+} , posee mayor luminiscencia persistente, al menos antes de los 300 seg, puesto su decaimiento es menos pronunciado que el presentado por M2 (dopado con Nd^{3+}).

Matrices Monoclínicas

En las *figuras 24* y *25*, se muestran las curvas de brillo del AG para M3 y M4, además de presentar los resultados obtenidos del estudio dosis-respuesta. A continuación, se hace una breve descripción de los resultados.

M3: $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$

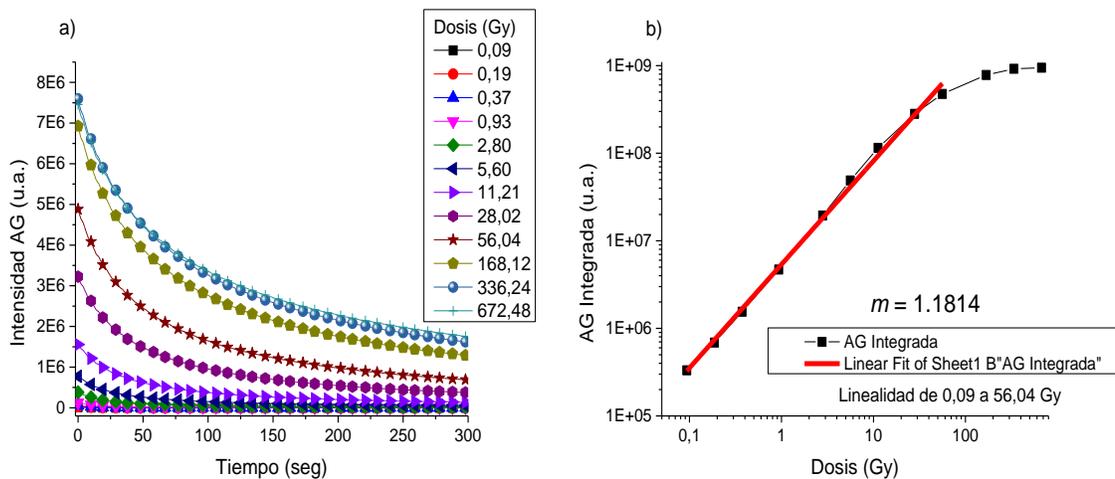


Figura 24. Gráfico de AG para M3 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. **a)** AG para M3, después de irradiar. **b)** Rango de linealidad Dosis – Respuesta para AG de M3.

En cuanto a las curvas de brillo de AG obtenidas para ambas muestras M3 y M4, salta a la vista las diferencias en intensidades entre sí, siendo la intensidad de AG de M3, alrededor de $2E6$ u. a. menos intensa que la de M4. El decaimiento para ambas muestras es muy

comparable, al igual que la intensidad registrada para 300 s. Además, es notorio que, las curvas de AG para las últimas dos dosis de irradiación (336 y 672 Gy) resultan ser muy similares en intensidad y al decaer, hasta el punto de “casi” sobreponerse una sobre la otra. Ver figuras 24a) y 25a). Podría en este caso tratarse de una saturación del material, puesto que, para dos dosis en una relación 1:2, el resultado es casi el mismo.

A diferencia, de los rangos lineales de dosis-respuesta de AG obtenidos para M1 y M2, los registrados para M3 y M4, coinciden con el rango lineal común para las cuatro muestras, respecto a la medición de TL, es decir, de 0.09 a 56 Gy. De alguna forma la matriz Ortorrónica, presenta mejor respuesta a la dosis absorbida con la técnica de AG, que la matriz Monoclínica. Ver figuras 24b) y 25b).

M4: $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Nd^{3+}$

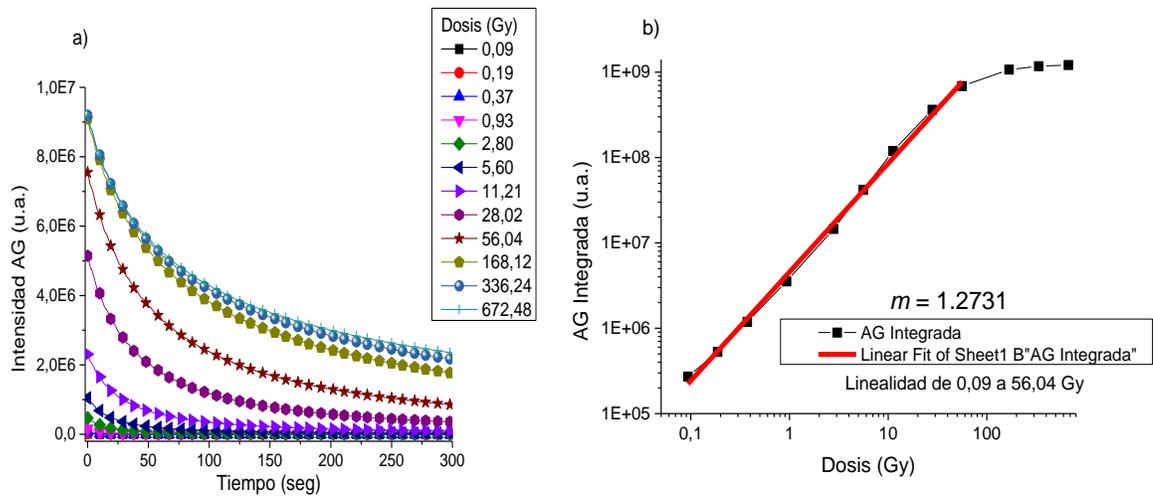


Figura 25. Gráfico de AG para M4 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. a) AG para M4, después de irradiar. b) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para AG de M4.

3.2.3. Luminiscencia ópticamente estimulada (OSL)

Para llevar a cabo esta medición, las muestras se estimularon con un láser infrarrojo de 870 nm a una potencia del 90%, una vez se irradiaron con partículas betas en un rango de dosis de 0.09-672.48 Gy. Se empleó un tiempo de 120 seg (2 min) de estimulación y toma de medida.

Matrices Ortorrómicas

M1: $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$

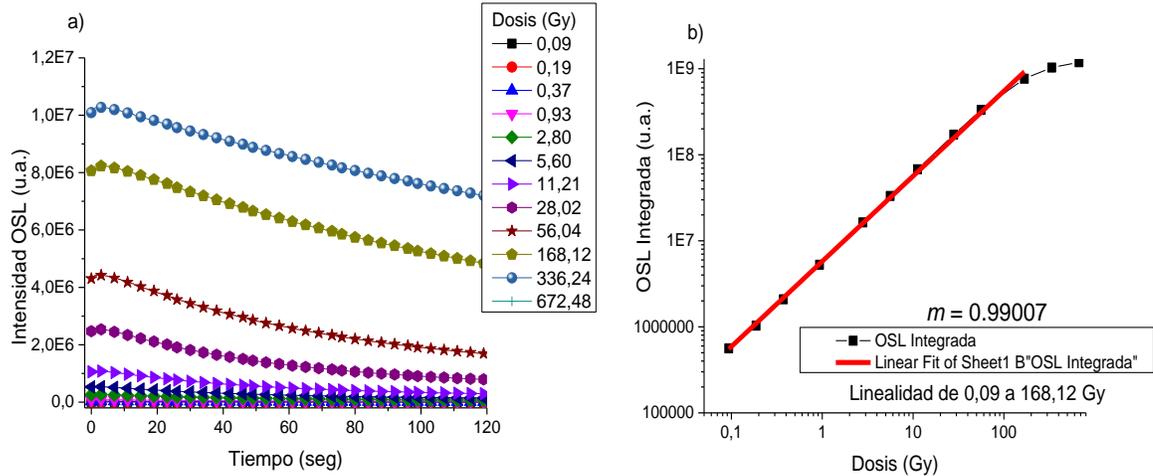


Figura 26. Gráfico de OSL para M1 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. **a)** OSL para M1, después de irradiar. **b)** Rango de linealidad Dosis – Respuesta para OSL de M1.

M2: $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Nd^{3+}$

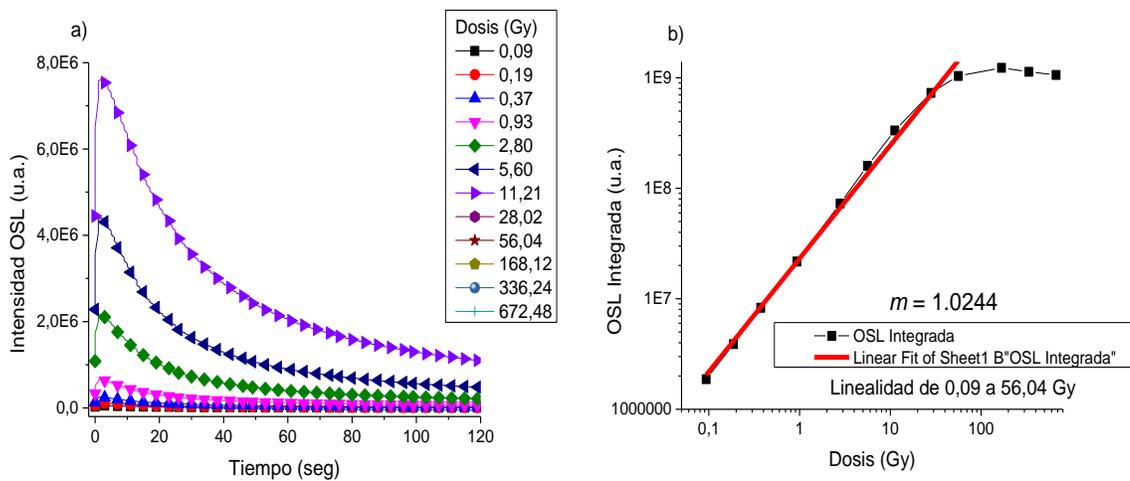


Figura 27. Gráfico de OSL para M2 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. **a)** OSL para M2, después de irradiar. **b)** Rango de linealidad Dosis – Respuesta para OSL de M2.

La muestra M1 presentó saturación en la lectura de la medida de OSL para la dosis de 672 Gy, mientras que, M2 alcanzó la saturación a partir de la dosis de 11.21 Gy. Razones por las cuales, los gráficos para esas dosis no aparecen en las *figuras 26a) y 27a)*. Lo que nos permite, suponer que la matriz ortorrómbica es más sensible a la estimulación óptica con infrarrojo (IR), cuando ésta se encuentra dopada con Nd^{3+} , en lugar de Dy^{3+} .

Una de las características más llamativas, en los resultados de la medida de OSL, fue el comportamiento inicial de las curvas de brillo, esto fue, un levantamiento de la señal en los primeros 10 seg de estimulación óptica. Cabe aclarar que, dicho levantamiento fue más notorio para la muestra M2 en comparación con M1, incluso para dosis más bajas.

En *Chen y Mckeever* [38] se encuentra que “en diversos casos la curva de decaimiento de OSL puede ser exactamente una exponencial o una aproximación de ésta. A su vez, en otros casos la curva de decaimiento no es de forma exponencial e incluso, en algunas ocasiones, presenta un inicial crecimiento de la señal, en función del tiempo de estimulación, antes del característico decaimiento”, este comportamiento se relaciona con el vaciado térmico de las trampas poco profundas, paralelamente con la estimulación óptica. A su vez, en *Botter-Jensen et al.* [36] se plantea un modelo de OSL, donde las trampas activadas ópticamente compiten con trampas activadas térmicamente que se encuentran a poca profundidad, permitiendo así obtener un inicial crecimiento en la señal de OSL de la muestra irradiada, seguido de un decaimiento de la señal debido al vaciado de las trampas activadas ópticamente. *Chernov et al.* [17] hablan de un repoblamiento de trampas con electrones liberados de trampas más profundas y del fenómeno de Fototransferencia, para argumentar el levantamiento inicial observado.

Referente a las intensidades de OSL, es apreciable en las *figuras 26a) y 27a)*, y en acuerdo con la saturación de la medición presentada, que M2, a bajas dosis alcanza valores de intensidad mucho mayores que M1, tanto así, que la intensidad obtenida por M2 a 11.21 Gy es comparable con la intensidad obtenida por M1 a 168 Gy. Paralelamente, se observa que, M2 posee un decaimiento o pérdida de la señal más pronunciado, por ejemplo, M2 luego de 30 seg ha perdido alrededor de la mitad de la señal de su intensidad inicial. *Ver figura 27a)*. La región lineal determinada para la matriz ortorrómbica mediante la medida de OSL, fue

mayor para M1 que, la hallada para M2. La primera estuvo comprendida entre 0.09 y 168 Gy, mientras que la segunda, se extiende desde 0.09 a 56 Gy. Ver figuras 26b) y 27b). Estos resultados permiten hacerse una idea de lo apropiado que sería proponer una aplicación de aluminatos de estroncio como dosímetro, debido a que, en especial con la técnica de OSL los rangos lineales encontrados son iguales o mayores, que los determinados para TL y AG.

Matrices Monoclínicas

M3: $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$

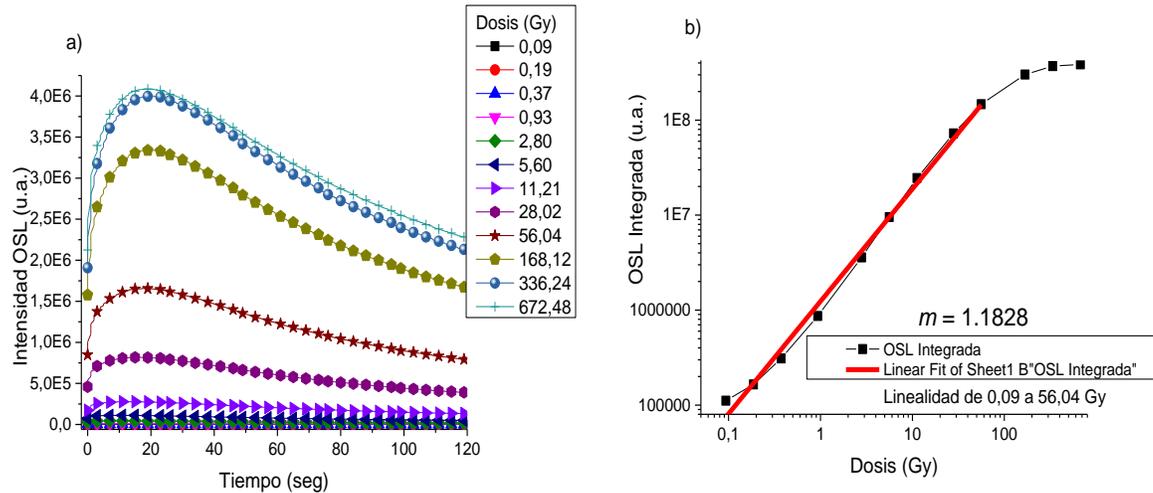


Figura 28. Gráfico de OSL para M3 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. a) OSL para M3, después de irradiar. b) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para OSL de M3.

M4: $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Nd^{3+}$

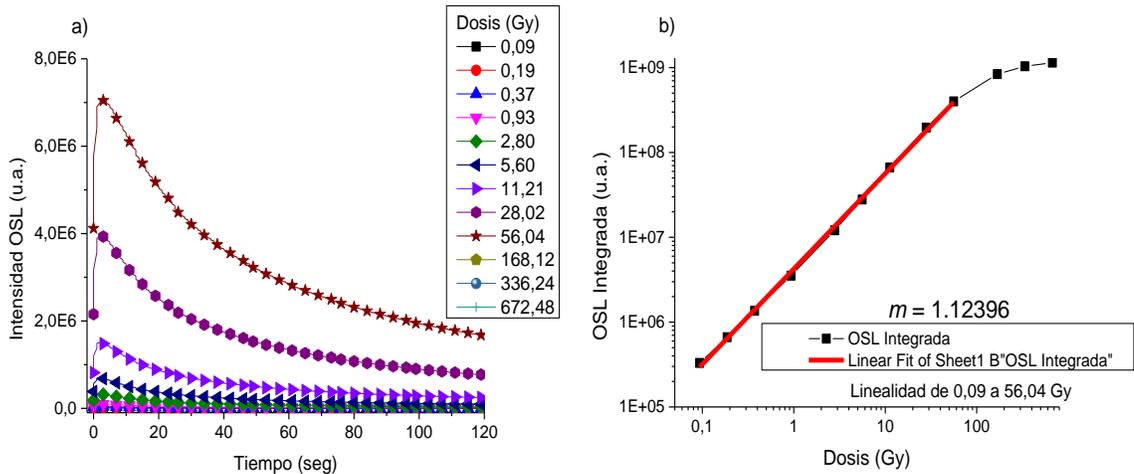


Figura 29. Gráfico de OSL para M4 y su respectiva curva de calibración, Dosis – Respuesta. a) OSL para M4, después de irradiar. b) Rango de linealidad Dosis – Respuesta para OSL de M4.

Un comportamiento similar al descrito para la matriz ortorrómbica, fue encontrado, para las muestras M3 y M4 (Matrices Monoclínicas) referente a la estimulación provocada por el IR, es decir, M4 es mucho más sensible a dicha longitud de onda que M3 y en consonancia con los resultados previos para M1-M2, la muestra M4 posee como dopante iones de tierras raras de Neodimio trivalente (Nd^{3+}). A su vez, se observó que de las muestras monoclinicas únicamente M4 presentó saturación en la medida de OSL, concretamente, después de la dosis de irradiación de 56 Gy. *Ver figuras 28a) y 29a).*

En cuanto al decaimiento OSL que presentaron ambas muestras, se mantiene el hecho de que la muestra dopada con Nd^{3+} en general decae más rápido que la muestra dopada con Dy^{3+} . Sin embargo, es notoria una tendencia a que, en ambas muestras a dosis relativamente bajas el decaimiento es menos pronunciado que en dosis relativamente más altas.

Los rangos lineales de dosis-respuesta, una vez más fueron comunes para ambas muestras, esto es, comprendidos entre 0.09 y 56 Gy. Sin embargo, M4 presenta un comportamiento ligeramente más lineal que M3. *Ver Tabla 4.*

En resumen, referente al estudio de dosis respuesta para las cuatro muestras tenemos que:

- En cuanto a las matrices ortorrómbicas, M2 presentó rangos de linealidad iguales o mayores que M1 en los estudios de dosis-respuesta, para las medidas de TL, AG y OSL. Puede suponerse que es debido al efecto del dopante Nd^{3+} .
- Por otro lado, M4, mostró mejor respuesta a la dosis en la medición de TL3 que M3, mientras que en todas las demás medidas el rango lineal fue el mismo 0.09 - 56 Gy. Donde se podría atribuir a la influencia del mismo dopante (Nd^{3+}) para la matriz monoclinica.
- El intervalo de dosis-respuesta lineal, común, para las cuatro muestras fue de 0.09 a 56.04 Gy, o su equivalencia en segundos de irradiación, de 1 a 600 seg. *Ver Tabla 3.*
- Referente a la señal de AG, las muestras M1 y M4 mostraron una mayor luminiscencia persistente, hasta los 300 seg. Es decir, para las muestras ortorrómbicas el AG se mejora al dopar con Dy^{3+} , mientras que, para las muestras monoclinicas, resultó ser más adecuado el Nd^{3+} .

- Las muestras dopadas con Nd^{3+} , resultaron ser altamente sensibles a la estimulación del LED láser de 870 nm (siendo M2 quien presentó saturación a menor dosis), con el que se realizaron las medidas de OSL, razón por la cual, se registró saturación en ambas matrices, a diferencia de las dopadas con Dy^{3+} . Por otro lado, el decaimiento de la señal es más lento en las muestras dopadas con Disprosio.
- Todas las muestras a excepción de M2, exhibieron en su curva de brillo TL, una contribución considerable de AG. *Ver figura 30.*
- En relación a las curvas de brillo de TL, M4 fue la única muestra que exhibió un espectro conformado por dos bandas bien definidas, centradas en 70-80 °C y 200°C, respectivamente. Sin embargo, en especial la segunda banda es considerablemente ancha, dando indicios de que deben haber involucradas al menos 3 o 4 trampas de electrones. Mientras que M3, exhibió una sola banda ancha y asimétrica.
- Las curvas de brillo de TL para las muestras monoclinicas presentaron una intensa banda principal asimétrica en compañía de un hombro, el cual, se presentó para M1 a bajas temperaturas y para M2 a altas temperaturas, en ese orden, antes y después de la banda principal. Permitiendo suponer debido a la forma asimétrica y el ancho de la banda principal, la involucración de al menos 3 defectos recombinándose, más los correspondientes a los hombros registrados en nuestras mediciones.
- En los gráficos de ajuste lineal para cada medición (TL, AG y OSL) se precisa el valor de la pendiente de cada ajuste, con la finalidad de hacerse una idea cualitativa de la relación existente entre la dosis ionizante suministrada y la respuesta luminiscente de las técnicas en cuestión, y su posible aplicación. Teniendo en cuenta que para valores de la pendiente $m < 1$, $m = 1$ y $m > 1$, se denominan comportamientos sublineales, lineales y supralineales, respectivamente. Además de qué, para comportamientos sub o supralineales se considera habrá mayor grado de dificultad para la aplicación que se esté considerando.

TABLA DE RANGOS DE LINEALIDAD DOSIS VS RESPUESTA

<i>MUESTRA</i>	<i>Técnica</i>	<i>Rango de linealidad (Gy)</i>	<i>R-square</i>
M1: Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ <i>Fase Ortorrónica</i>	TL1	[0.09 – 56.04]	0.994
	TL2	[0.09 – 56.04]	0.999
	TL3	[0.09 – 56.04]	0.997
	AG1	[0.09 – 168.12]	0.989
	AG2	[0.09 – 168.12]	0.990
	OSL	[0.09 – 168.12]	0.999
	M2: Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Nd³⁺ <i>Fase Ortorrónica</i>	TL1	[0.09 – 56.04]
TL2		[0.09 – 56.04]	0.995
TL3		[0.09 – 168.12]	0.985
AG1		[0.09 – 672.48]	0.997
AG2		[0.09 – 672.48]	0.977
OSL		[0.09 – 56.04]	0.995
M3: SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ <i>Fase Monoclínica</i>	TL1	[0.09 – 56.04]	0.996
	TL2	[0.09 – 56.04]	0.955
	TL3	[0.09 – 56.04]	0.995
	AG1	[0.09 – 56.04]	0.997
	AG2	[0.09 – 56.04]	0.996
	OSL	[0.09 – 56.04]	0.993
M4: SrAl₂O₄:Eu²⁺, Nd³⁺ <i>Fase Monoclínica</i>	TL1	[0.09 – 56.04]	0.998
	TL2	[0.09 – 56.04]	0.998
	TL3	[0.09 – 168.12]	0.997
	AG1	[0.09 – 56.04]	0.997
	AG2	[0.09 – 56.04]	0.997
	OSL	[0.09 – 56.04]	0.999

Tabla 4. Se presentan los distintos rangos de linealidad obtenidos para cada técnica aplicada a cada muestra y el parámetro R-square que nos da una idea de lo adecuado que se hizo el ajuste lineal, para el cual se especifican hasta sus respectivas milésimas.

3.2.4 Comparación de Termoluminiscencia

A continuación, se presentarán los gráficos de TL1, TL2 y TL3 para cada muestra a una dosis fija, que se encuentre en el rango común de linealidad obtenido, además de que presente buena respuesta luminiscente por las muestras. La dosis escogida fue la de 11,21 Gy, que corresponde al tiempo de irradiación de 120 seg.

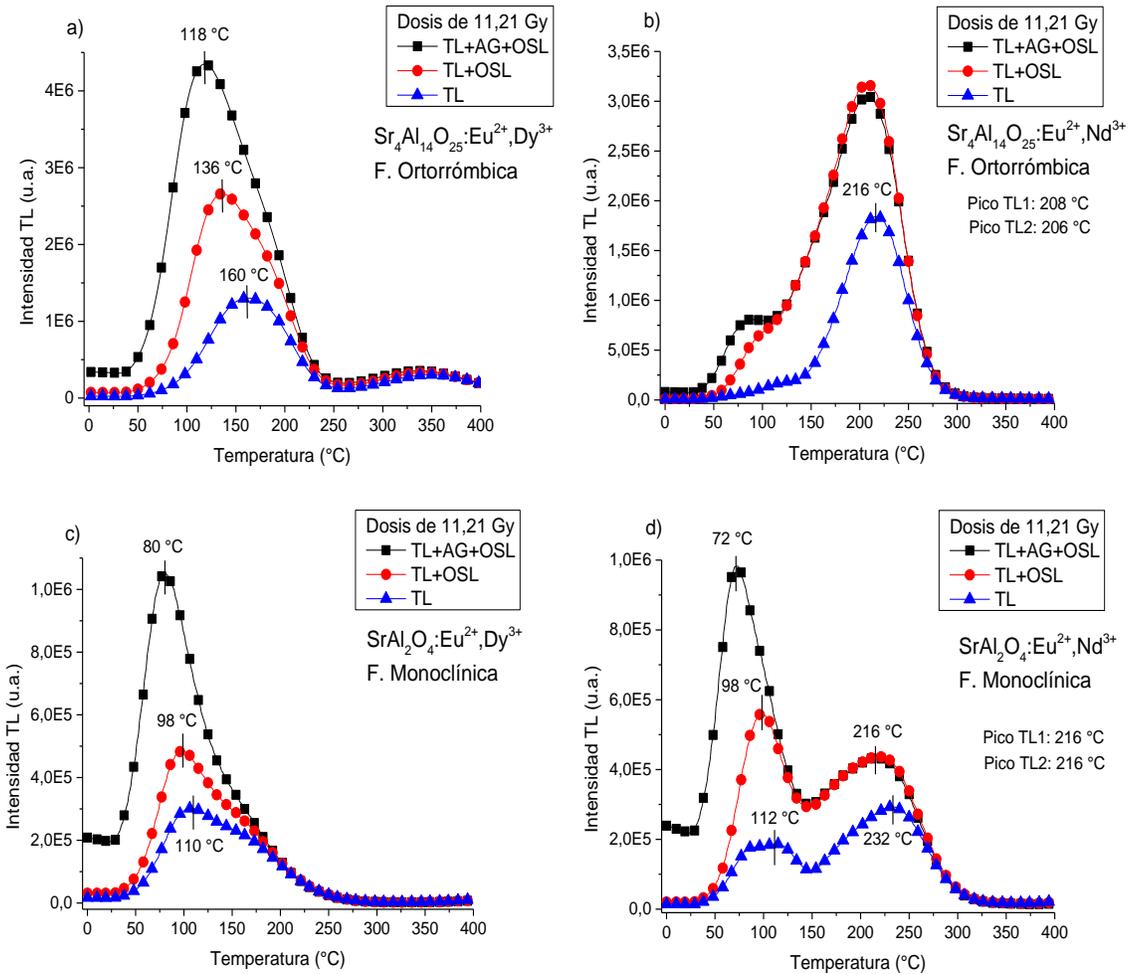


Figura 30. Gráficos de Luminiscencia Térmicamente Estimulada, para las cuatro muestras. Se muestran en cada gráfico las medidas de TL (TL1, TL2 y TL3) con la finalidad de evidenciar las diferencias entre sí, y la lectura de TL sin la contribución del AG y la OSL respectivamente. a) gráficos para M1 b) M2 c) M3 d) M4.

Claramente, en la *figura 30*, se observa distintas características de la luminiscencia de las muestras, en éste caso, estimuladas térmicamente. En primer lugar, se observa la

luminiscencia persistente que exhiben las cuatro muestras de fósforos, siendo M1 la muestra con mayor luminiscencia persistente inicial, seguida de M4, M3 y por último M2, registrando la intensidad de luminiscencia persistente más baja.

Seguidamente, nos fijamos en la particularidad de que las curvas de brillo de TL1 para tres de las cuatro muestras, concretamente para M1, M3 y M4, exhiben bandas con picos a temperaturas relativamente bajas, lo cual, implica directamente una alta contribución de la luminiscencia persistente, que los aluminatos de estroncio poseen. De acuerdo a lo anterior, era de esperarse que las curvas de TL2 obtenidas, disminuyeran su intensidad o experimentaran una especie de corrimiento a zonas de temperaturas más altas. *Ver figuras 30a), 30c) y 30d).*

En relación a M2, *ver figura 30b)*, la razón por la cual la curva de brillo de la medida de TL2, no presenta mayores cambios en intensidad y corrimiento de la posición del máximo de banda, es posiblemente, al hecho de que, dicha muestra involucra la recombinación de trampas que se llevan a cabo a altas temperaturas, es decir, la contribución del AG, es mínima en comparación con la contribución para las demás muestras. Algo similar, sucede para la muestra M4, quien presentó, dos bandas una relacionada con bajas temperaturas y la otra con altas temperatura, ésta última, no se ve afectada por la medición del AG. *Ver figura 30d).*

Nótese, que los gráficos muestran un corrimiento de la posición del pico, a temperaturas mayores a medida que se realiza la lectura de TL1, TL2 y TL3, respectivamente. Esto se puede asociar, al hecho de por ser fósforos que poseen una duradera y persistente fosforescencia, esto es, poseen considerable AG, y, por ende, se desplaza a zonas de mayor temperatura el pico de las bandas obtenidas en cada medición, puesto que, TL2 no tiene la contribución del AG y TL3 no posee AG ni OSL.

Para determinar con exactitud la cantidad de defectos involucrados en la luminiscencia registrada para las cuatro muestras, es necesario realizar una deconvolución de las curvas de TL, teniendo en cuenta que cada banda se relaciona directamente con un defecto o trampa de electrones, a su vez, realizar un proceso de deconvolución para las técnicas de AG y OSL.

3.3. Dosis - Respuesta variando la temperatura

Este experimento se dividió en dos etapas, la primera de ellas consistió en realizar las mediciones de AG y OSL para las cuatro muestras, variando la temperatura en el rango de 25 a 100 °C, dicho rango debido a la capacidad que el equipo RISO TL/OSL DA20 nos ofrecía, para una dosis de irradiación fija. La dosis escogida, debía pertenecer al rango lineal común encontrado para las muestras, por consiguiente, la dosis se fijó en 2.8 Gy.

La segunda parte del experimento, se llevó a cabo, acorde a los resultados obtenidos en la primera etapa, esto es, las curvas de calibración obtenidas. Ya que, permitieron hacerse una idea, de las tendencias que presentaron las distintas mediciones, y poder ver la pertinencia o no, de realizar el experimento para todas las dosis empleadas en el intervalo de 0.09 a 56 Gy, de donde, finalmente se obtuvieron las superficies de calibración, en las que se puede relacionar, la intensidad de AG u OSL, según sea el caso, la temperatura a la que se realiza la medida y la dosis de radiación empleada.

3.3.1. Luminiscencia persistente

Curvas de Intensidad Integrada del AG respecto a la Temperatura

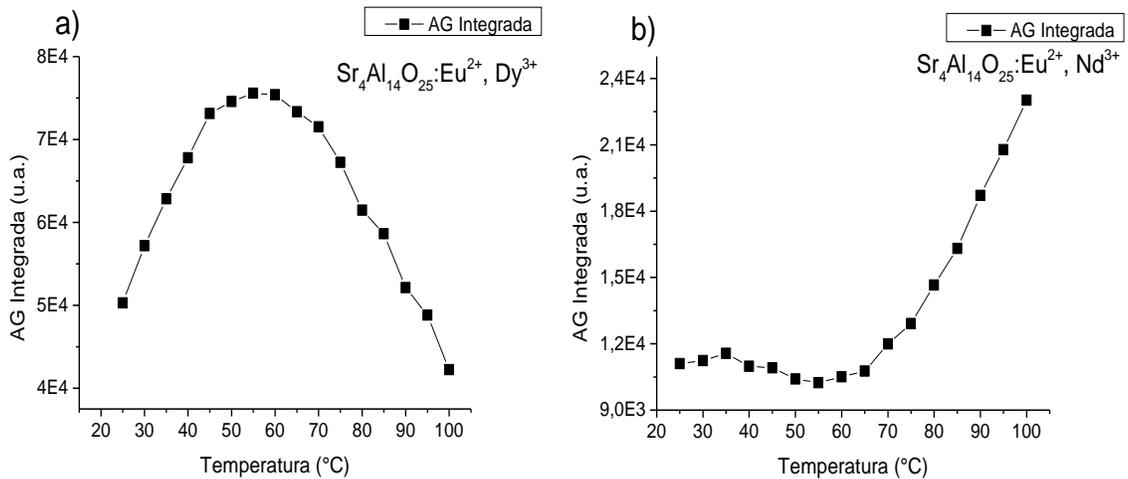


Figura 31. Curvas de Calibración de Luminiscencia Persistente (AG) en relación a la variación de la temperatura, en el rango de 25 a 100 °C donde a) es el gráfico de M1 y b) el gráfico correspondiente a M2.

Claramente, se observa en la *figura 31a*) que el comportamiento de la luminiscencia persistente, al tomar la medida a diferentes temperaturas para M1, mostró un inicial incremento de la señal hasta llegar a un punto máximo, temperatura de 55°C, y seguidamente exhibir un decrecimiento de la señal. A su vez, en la *figura 31b*) se observó que, la señal de M2 en general presentó un ligero decaimiento hasta los 55 °C, donde empezó a crecer la intensidad, de una forma casi lineal hasta los 100 °C, sin embargo, se obtuvo un comportamiento atípico para el valor de la intensidad en 35 °C, ya que, en ese punto la señal aumentó en relación al dato registrado inmediatamente anterior.

De los resultados obtenidos para la matriz ortorrómbica, se puede concluir que no presentaron un comportamiento afín al propósito del presente trabajo, en primer lugar, porque no fueron comportamientos monótonos, ya sea, estrictamente crecientes o decrecientes y, en segundo lugar, porque el estudio está enfocado a proponer las muestras de aluminatos de estroncio, como nanotermómetros, con los que se pueda medir la temperatura biológica, y en ambos casos, no se obtiene una apropiada región lineal que contenga dicha temperatura, razón por la cual, no se realizó la medida para las diferentes dosis. Por otro lado, llama la atención el hecho de que, ambas curvas presentan puntos de inflexión en la temperatura de 55 °C y que los comportamientos sean inversos, M1, aumenta y luego disminuye, mientras que M2, hace lo contrario.

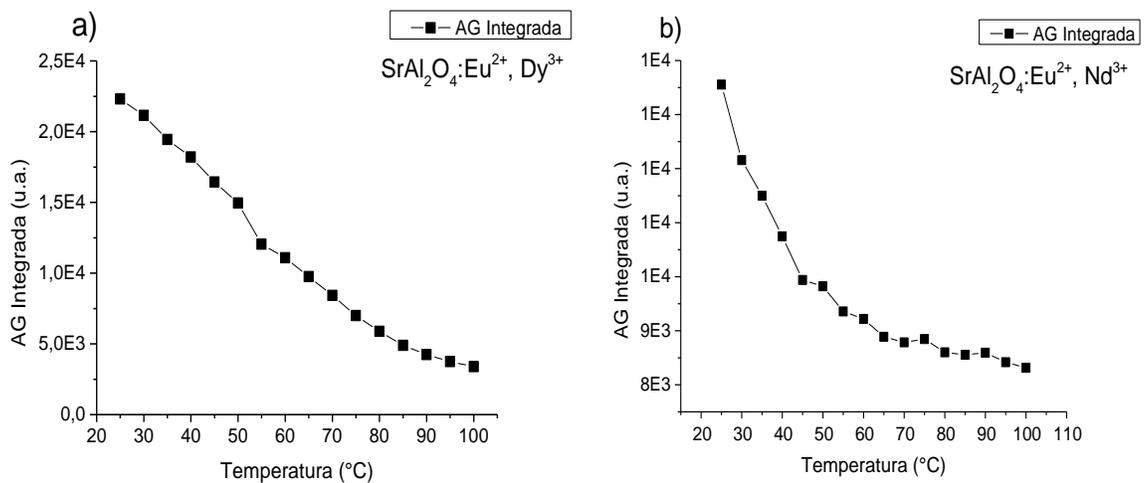


Figura 32. Curvas de Calibración de Luminiscencia Persistente (AG) en relación a la variación de la temperatura, en el rango de 25 a 100 °C donde a) es el gráfico de M3 y b) el gráfico correspondiente a M4.

A diferencia de los resultados obtenidos para, M1 y M2, en la *figura 32*, se presentan las curvas de calibración para M3 y M4, en las cuales, se evidencian decaimientos de ambas señales de AG, a medida que se aumenta la temperatura. Cabe precisar, que el comportamiento más lineal lo presentó M3 a lo largo de todo el rango de temperaturas.

De las cuatro curvas de calibración para la medida de AG, la única muestra que mostró un comportamiento lineal fue M3, de donde, se podría esperar que, al realizar el estudio para todas las dosis de irradiación, sería posible encontrar una región (plano) lineal, que nos permitiera relacionar intensidad de AG, temperatura y dosis de irradiación. A su vez, nos permite concluir que la medición del AG con fósforos de aluminatos de estroncio, no resulta ser adecuada para el propósito fijado en el presente trabajo. Sin embargo, se decidió, realizar la segunda etapa del experimento para la medida de AG de M3.

3.3.2. Luminiscencia ópticamente estimulada

Curvas de Intensidad Integrada de OSL (IRSL) respecto a la Temperatura

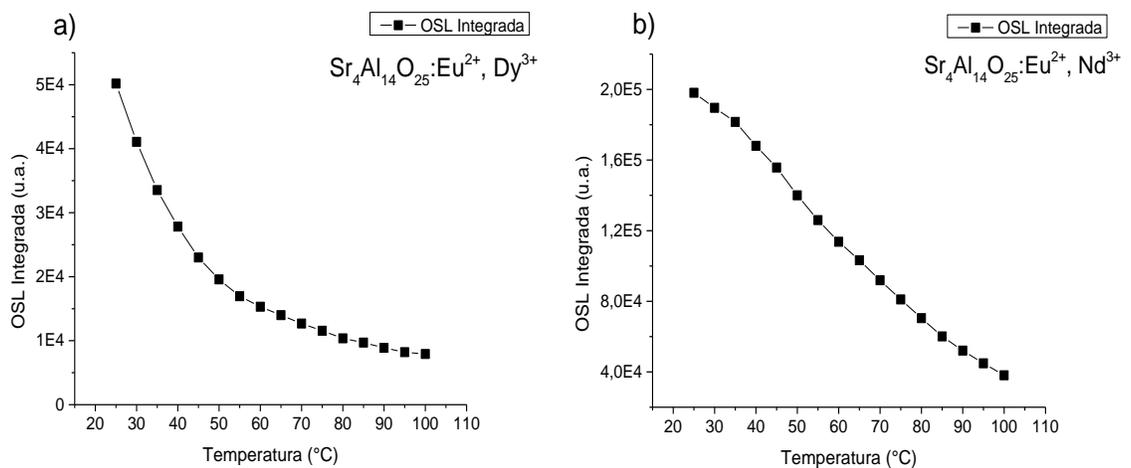


Figura 33. Curvas de Calibración de la Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL) en relación a la variación de la temperatura, en el rango de 25 a 100 °C donde a) es el gráfico de M1 y b) el gráfico correspondiente a M2.

Por su parte, la medición de OSL variando la temperatura mostró un comportamiento común para las cuatro muestras, esto es, las curvas obtenidas son estrictamente decrecientes, la señal disminuye conforme la temperatura aumenta en el rango de 25 a 100°C.

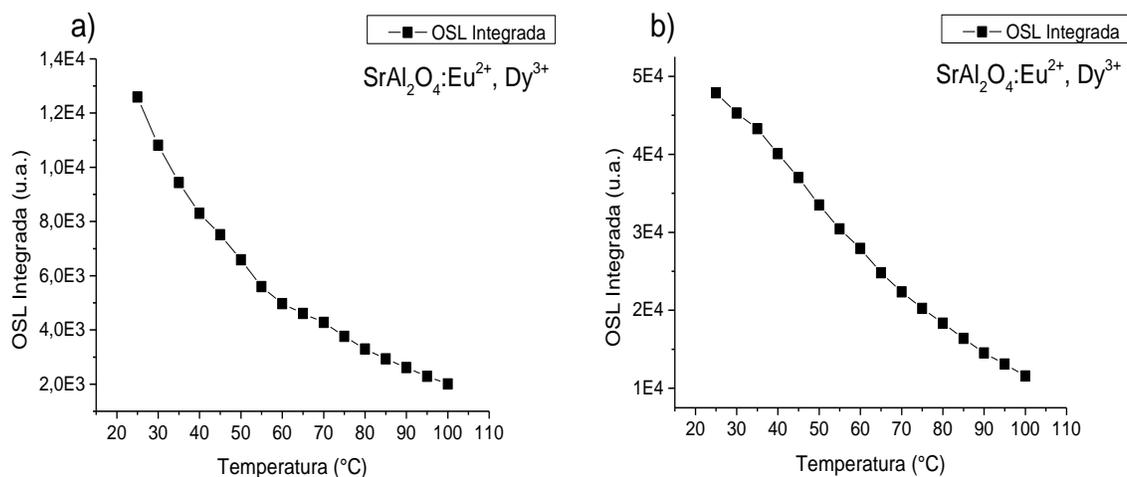


Figura 34. Curvas de Calibración de la Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL) en relación a la variación de la temperatura, en el rango de 25 a 100 °C donde a) es el gráfico de M3 y b) el gráfico correspondiente a M4.

Sin embargo, en ambas matrices las muestras M1 y M3, que comparten el mismo dopante (Dy³⁺), muestran un decaimiento poco pronunciado aproximado a un tipo exponencial, mientras que, M2 y M4, que poseen al Nd³⁺ como dopante, tienen una tendencia similar y un poco más lineal que las presentadas por M1 y M3.

En cuanto, al objetivo del trabajo y la propuesta del mismo, la medida de OSL, inicialmente parece presentar la respuesta esperada para obtener una superficie de calibración para M2, M3 y M4. Merece la pena resaltar que, para ambas técnicas (AG-OSL) la muestra M3, exhibe un comportamiento positivo, para la propuesta de dicha muestra como nanotermómetro. Razón por la que, se procedió con la siguiente etapa, la cual consistió en rehacer el experimento con todas las dosis y con ambas técnicas (AG y OSL) para M3, nuestro mejor candidato. Sin embargo, de los resultados obtenidos parece tener un comportamiento confiable las mediciones de OSL para M2 y M4.

Como se comentó anteriormente, la finalidad de ésta segunda parte del experimento buscaba determinar superficies de calibración para determinar la relación entre Intensidad AG u OSL, dosis de radiación y temperatura. Inicialmente, se esperaba poder determinar en dichas superficies, un rango lineal que pudiese ser descrito o ajustado por un plano. Los resultados registrados se presentan en las *figuras 35-37*.

M3: $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ (Fase Monoclínica)

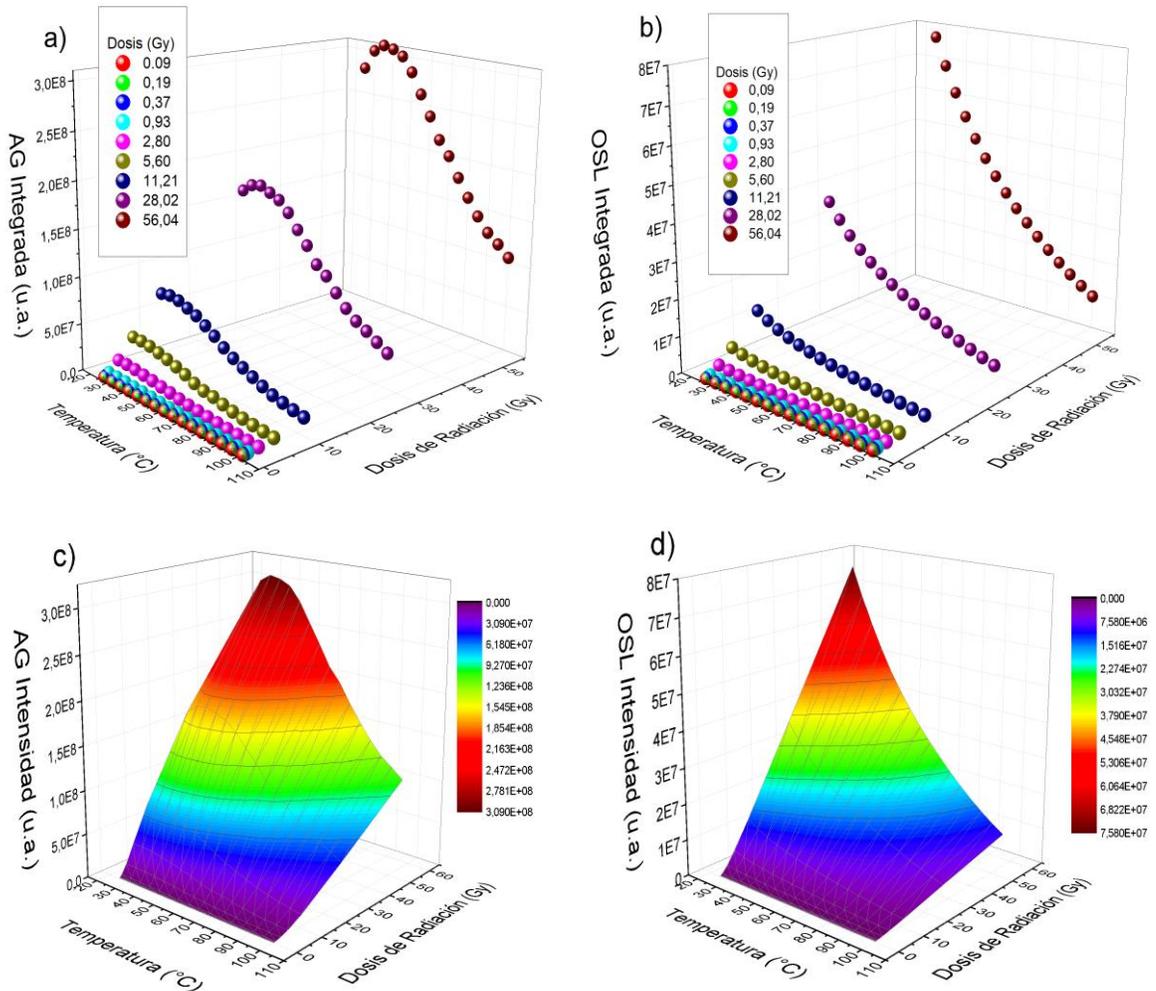


Figura 35. Superficies de calibración para las mediciones de AG y OSL de M3, en términos de la dosis de radiación y la temperatura, en los rangos de 0.09 a 56 Gy, y de 25 a 100 °C, respectivamente. Donde a) es la respuesta para la intensidad de AG, mientras que, b) es la respuesta luminiscente para la OSL. Por su parte c) y d) son las superficies descritas por los puntos obtenidos en a) y b), respectivamente.

Una diferencia marcada entre las medidas de AG y OSL, que se evidenció fue el comportamiento ascendente que presentó la medida de AG conforme aumentaba la temperatura, aproximadamente desde 25 °C hasta 35°C, ya que posterior a dicha región de temperaturas, se observó un decaimiento de la señal al igual que en las medidas de OSL para las muestras M2, M3 y M4. A su vez, se observa que a medida que la dosis de radiación aumenta, los aumentos de la señal a bajas temperaturas y los decaimientos son mucho más

pronunciados. Algo similar sucede en la lectura de OSL, sin embargo, la señal luminiscente de OSL en todo su rango es decreciente.

M2: $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Nd^{3+}$ (Fase Ortorrónica)

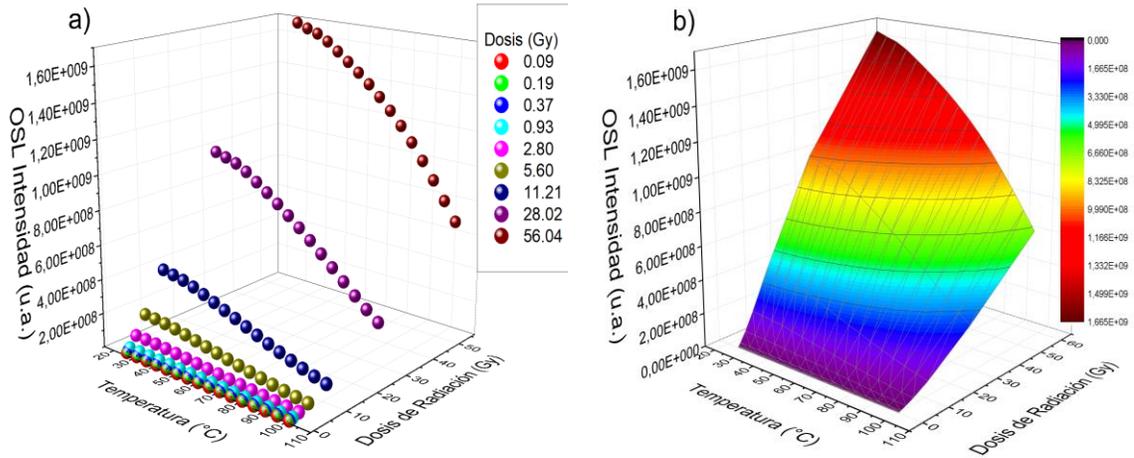


Figura 36. Superficie de calibración para la medición de OSL de M2, en términos de la dosis de radiación y la temperatura, en los rangos de 0.09 a 56 Gy, y de 25 a 100 °C, respectivamente. Donde a) es la respuesta para la intensidad de OSL, mientras que, b) es la superficie descrita por los puntos obtenidos en a).

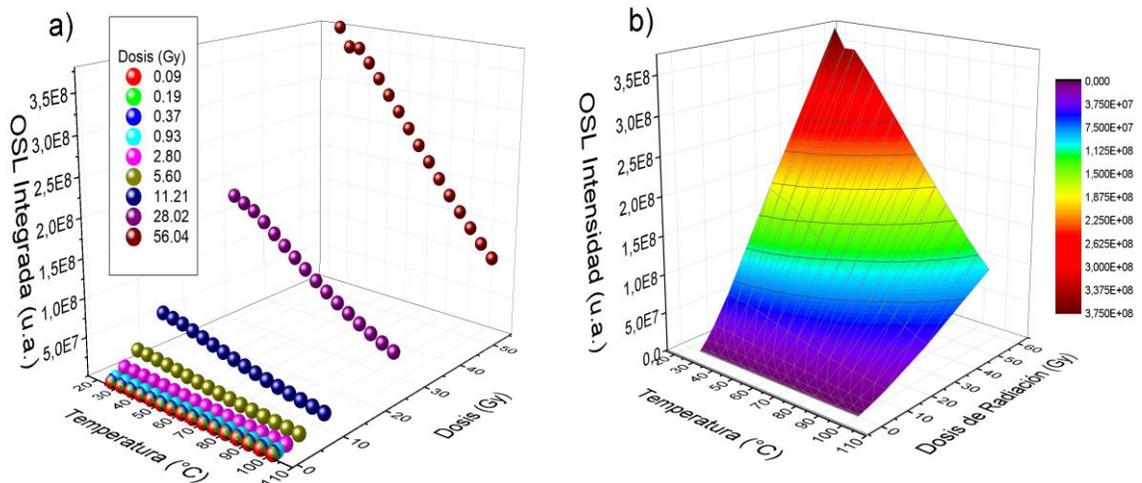


Figura 37. Superficie de calibración para la medición de OSL de M4, en términos de la dosis de radiación y la temperatura, en los rangos de 0.09 a 56 Gy, y de 25 a 100 °C, respectivamente. Donde a) es la respuesta para la intensidad de OSL, mientras que, b) es la superficie descrita por los puntos obtenidos en a).

Al observar las superficies obtenidas, da la impresión de haber una parte de las mismas, a bajas dosis de radiación, en las que se podría encontrar el plano mencionado anteriormente o ajustar uno en el cual el comportamiento de la relación entre intensidad de la medida, la

temperatura y la dosis sea lo más lineal posible, por obvia simplicidad. Sin embargo, como se observa en las gráficas de la *figura 38*, no se puede ajustar un plano, ni siquiera en las tres primeras dosis utilizadas (0.09, 0.19 y 0.37 Gy) aun cuando en las *figuras 35-37* parecía haber un comportamiento lineal hasta la dosis de 2.80 Gy. Razón por la cual, no fue posible, ajustar un plano a las superficies de calibración obtenidas para las medidas de OSL y AG.

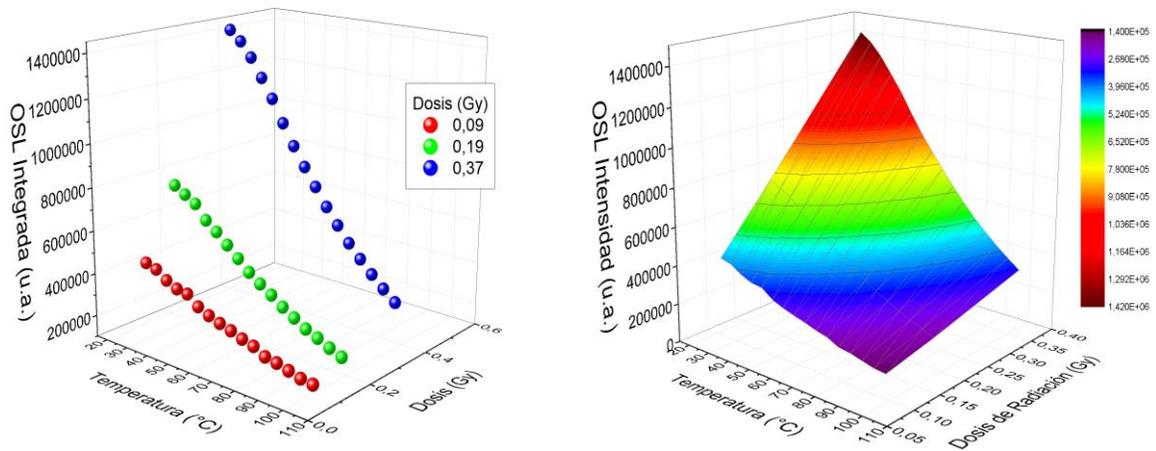


Figura 38. Superficie de calibración para la medición de OSL de M4, en términos de la dosis de radiación y la temperatura, en los rangos de 0.09 a 0.37 Gy, y de 25 a 100 °C, respectivamente. Donde a) es la respuesta para la intensidad de OSL, mientras que, b) es la superficie descrita por los puntos obtenidos en a).

En resumen, referente a los resultados de dosis – respuesta variando la temperatura tenemos que:

- La técnica de AG no presenta en general un comportamiento adecuado para la propuesta de los fósforos de aluminatos de estroncio estudiados, como nanotermómetros. Sin embargo, M3, fue la única muestra que presentó una tendencia aceptablemente lineal y monótona decreciente, según aumentaba la temperatura, en el rango de 25 a 100 °C. *Ver figura 32a*).
- La técnica de OSL, resultó ser la más indicada para el estudio propuesto, debido a que, el comportamiento lineal esperado de la señal de OSL respecto a la variación de la temperatura, se obtuvo para M2, M3 y M4. *Ver figuras 33b) y 34*.

- De acuerdo a la técnica de OSL, la mejor respuesta se obtuvo para M2 y M4, esto es, los fósforos superluminiscentes dopados con Eu^{2+} y dopados con Nd^{3+} , permitiendo suponer que la eficiencia se debe al dopante Nd.
- Se lograron obtener las superficies de calibración para las muestras M2, M3 y M4 con la técnica de OSL y para M3 con la técnica de AG, sin embargo, no fue posible encontrar una región que pudiese ser modelada o a la que se le pudiese ajustar un plano.

3.4. Espectro de Excitación y Emisión del AG

Este experimento se llevó a cabo mediante el uso del equipo Fluorolog 3-221 Horiba, empleando una lámpara como fuente de estimulación de 450-W Xe en una región UV-VIS, específicamente con longitudes de onda desde 240 a 460 nm, con un paso de 10 nm, entre mediciones y tiempos de integración de 0.5 seg. Las mediciones del AG, se aplicaron únicamente a M2. Inicialmente se irradió la muestra con las longitudes de onda en cuestión durante 1 min (60 seg) y, seguidamente, se determinó la emisión del AG de la muestra mediante un monocromador de emisión de rejilla doble a temperatura ambiente.

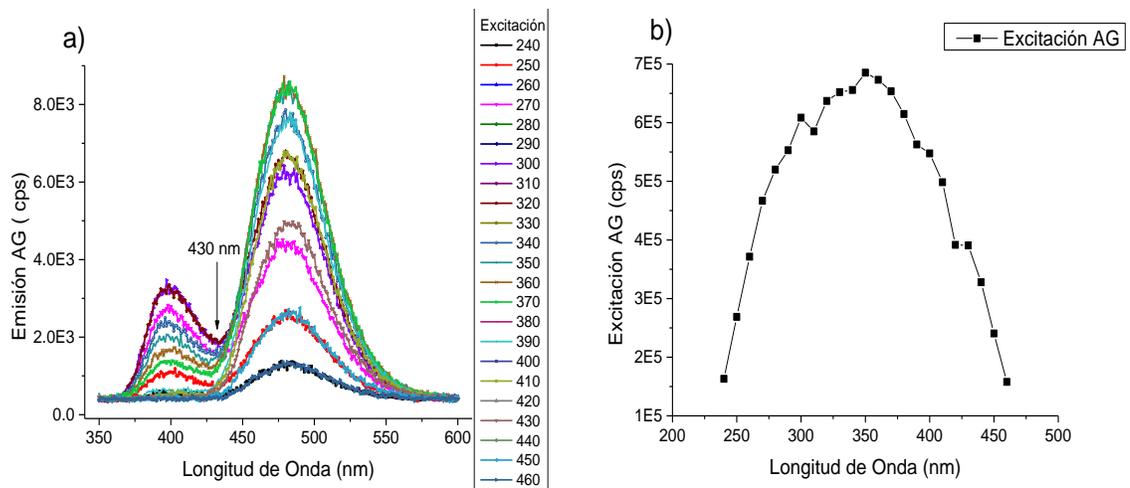


Figura 39. Gráficos de excitación y emisión de M2 mediante el equipo Fluorolog 3-221 Horiba, empleando un rango de longitudes de onda desde 240 a 460 nm, con pasos de 10 nm y tiempo de integración de 0.5 seg. EL tiempo de irradiación para todas las medidas fue de 60 seg. a) Espectro de emisión y b) Espectro de excitación para todos los datos.

Como se observa en la *figura 39a*) el gráfico obtenido para la emisión del AG, es similar en cuanto a forma y posición de los máximos al espectro de emisión de fotoluminiscencia (PL) de M2, al ser excitado con una longitud de onda de 321 nm, dado que, dicho espectro de

emisión está conformado por dos bandas con máximos respectivamente en 403 y 484 nm. Ver figura 14a). Por lo tanto, éste resultado permite suponer que M2 involucra en las mediciones de PL y AG, los mismos centros de recombinación, que, a su vez, en la literatura reportada se le atribuye al Eu^{2+} en sus dos posiciones no equivalentes en la estructura cristalina del fósforo en cuestión [16,26,32,57,59].

Por otro lado, en la figura 39b) se presenta el espectro de excitación encontrado para M2 al ser irradiado con UV-VIS, en el rango de longitudes de onda de 240 a 460 nm. En este, se aprecia una banda ancha con intensidad máxima de $6,5\text{E}5$ cuentas por segundo (cps) aproximadamente y correspondiente a la longitud de 350 nm. Por lo tanto, en primera instancia se podría suponer que, al irradiar la muestra con 350 nm (UV) se generan la mayor cantidad de defectos en el material. Sin embargo, al observar un poco en detalle el espectro de emisión del AG, presentado en la figura 39a) se puede identificar que, aun cuando, con 350 nm y 360 nm se alcanza la mayor intensidad en la segunda banda (la cual comprende el rango de 430 a 600 nm) no sucede lo mismo para la primera banda (ubicada desde 350 a 430 nm), la cual alcanza sus máximos valores de intensidad con las longitudes de 300 y 320 nm. Ver figura 40.

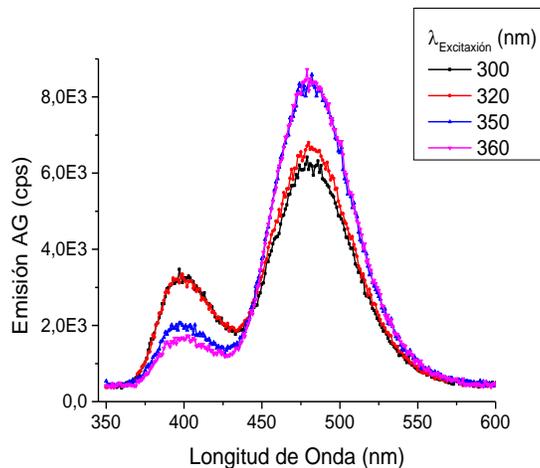


Figura 40. Espectro de emisión del AG, para las longitudes de onda con las que se alcanza el mayor valor de respuesta luminiscente en cada banda, para la muestra M2. Siendo la primera banda más sensible a la excitación con 300 y 320 nm, y la banda principal con 350 y 360 nm.

De acuerdo a lo ilustrado en la figura 40, se decidió determinar el espectro de excitación del AG para M2, por bandas, es decir, por separado calcular el espectro de excitación para la primera banda y luego para la banda principal, debido a que se observa claramente que, cada

banda es sensible de forma distinta a una misma longitud de onda de excitación. Para ello, se escogió $\lambda = 430$ nm, como punto de inflexión, en donde termina la primera banda y empieza el incremento de la señal que da lugar a la banda principal.

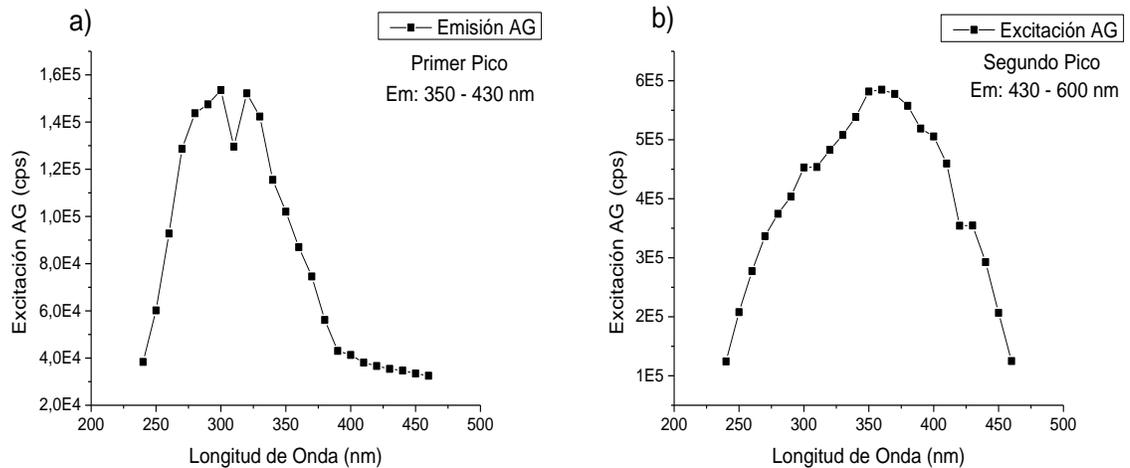


Figura 41. Espectros de excitación para cada uno de los picos. Se fijó a 430 nm, como la longitud donde termina y comienza la primera y segunda banda, respectivamente. Paso utilizado 10 nm y tiempo de integración de 0.5 seg. a) espectro para la primera banda y b) para la banda principal.

Finalmente se obtuvieron los espectros de excitación para ambas bandas, ilustrados en las gráficas de la *figura 41*. Referente a la primera banda (*figura 41a*), inicialmente se pensó, que el espectro estaba compuesto posiblemente por dos picos, lo que llevó a recrear la medición con pasos de 5 nm y 3 nm, y un mayor tiempo de integración en la medida, buscando resultados más finos.

Sin embargo, los resultados no fueron concluyentes, debido a que, en todas las medidas se obtuvo un solo dato, similar al registrado en la *figura 41a*) para $\lambda = 310$, además de que dichos datos presentaron un corrimiento hacia longitudes de onda mayores, alrededor de 5 nm cada vez. También es evidente que, después de $\lambda = 390$ nm el efecto de la estimulación con UV es mínimo y que las longitudes de onda a las que presenta mayor sensibilidad la primera banda son 300 y 320 nm.

Por su parte, el espectro de excitación para la banda principal fue similar al ilustrado en la *figura 39b*), compuesto por una banda ancha con máximo de intensidad alrededor de 6E5 cps correspondiente a 360 nm.

3.5. Dosis respuesta del AG con UV

Mediante el uso del equipo Fluorolog 3-221 HORIBA, se decidió realizar un breve análisis de la relación dosis-respuesta de las cuatro muestras, irradiando con luz UV. Para ello, se estipuló como longitud de onda de excitación $\lambda_{exc} = 360$ nm, conforme a los resultados obtenidos en la medición de los espectros de excitación y emisión del AG realizados para M2, y además de ellos, se realizó una previa excitación para las otras muestras con longitudes de onda de 350 y 360 nm, para determinar con cuál de éstas se obtenía la mayor eficiencia luminiscente, y así justificar la elección realizada.

M1: $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}, Dy^{3+}$

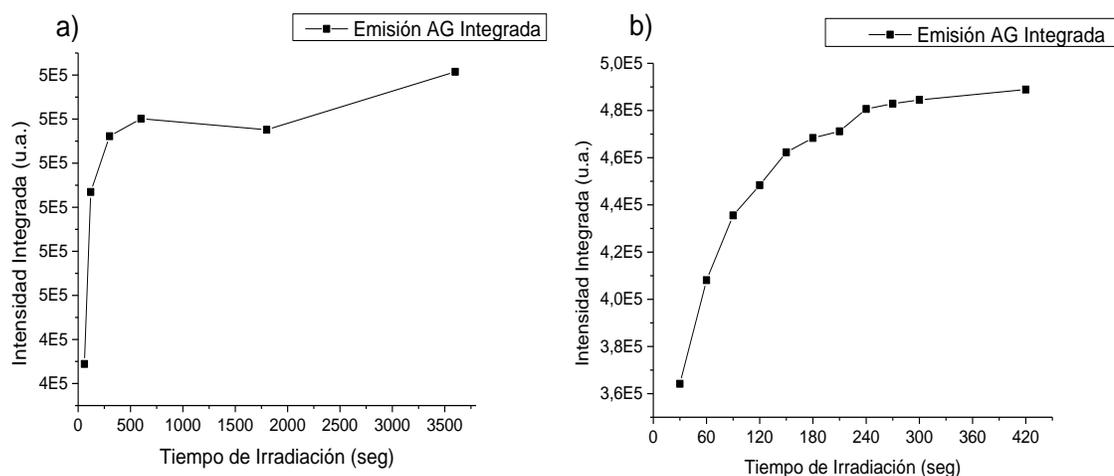


Figura 42. Gráficos de dosis respuesta para M1, esto es emisión de AG integrada, al irradiar con luz UV de 360 nm a RT. Tiempos de exposición: a) 1, 2, 5, 10, 30 y 60 min.; b) desde 30 seg hasta 300 seg, con paso de 30 seg.

El experimento se diseñó de tal forma que, se pudieran observar dos aspectos, el primero donde iniciaba la saturación de la muestra y el segundo, identificar un posible rango donde la relación dosis-respuesta pudiese ser lineal. Por lo anterior, la primera medición se realizó con los siguientes tiempos: 1,2, 5,10, 30 y 60 min, todas las mediciones se realizaron a RT. La segunda parte, consistió en hacer un poco más fino el experimento, en la región lineal que se haya encontrado en la primera medida.

Como se aprecia en las *figuras 42a)* y *43a)*, los comportamientos de M1 y M2 son similares al irradiar con 360 nm, esto es, que preliminarmente pareció haber saturación después de 300 seg (5 min). Dando así, la idea de indagar desde tiempos inferiores a los 300 seg, en busca de una posible región lineal de dosis-respuesta. Por consiguiente, se realizó una segunda medida con pasos de 30 seg, desde 30 a 300 seg de exposición.

Como se observa en las *figuras 42b)* y *43b)* aparentemente la región lineal que se buscaba se podría proponer con base a los resultados obtenidos, aproximadamente entre 30 y 60 seg o entre 30 y 90 seg, sin embargo, queda abierta la posibilidad de trabajar con tiempos de exposición menores a 30 seg.

M2: $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Nd^{3+}$

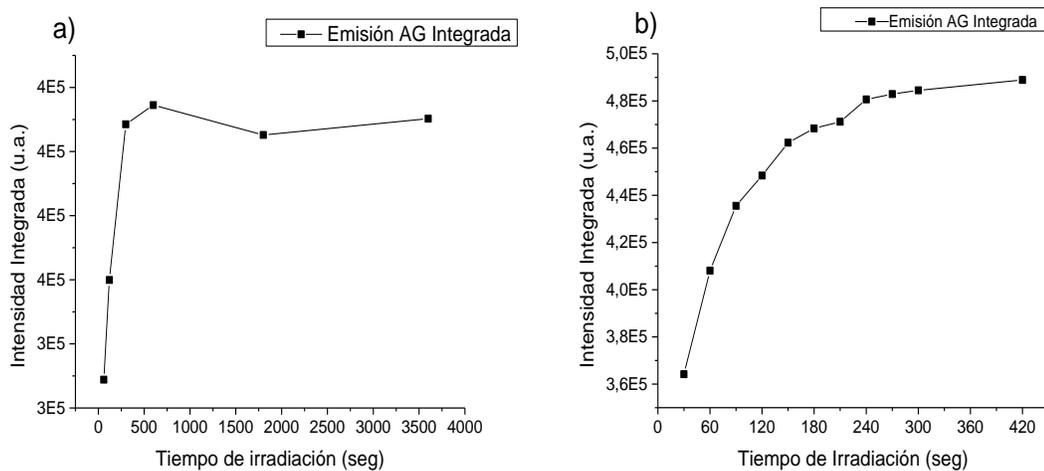


Figura 43. Gráficos de dosis respuesta para M2, esto es emisión de AG integrada, al irradiar con luz UV de 360 nm a RT. Tiempos de exposición: a) 1, 2, 5, 10, 30 y 60 min.; b) desde 30 seg hasta 300 seg, con paso de 30 seg.

Por otro lado, haciendo un análisis de los resultados obtenidos no parece haber una diferencia en la respuesta luminiscente en función de la dosis, para las muestras Ortorrómicas, ya que, la intensidad luminiscente obtenida es prácticamente igual, además de su comportamiento y tiempos de donde inicia o se alcanza a apreciar la saturación para las muestras (M1 y M2).

M3: $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$

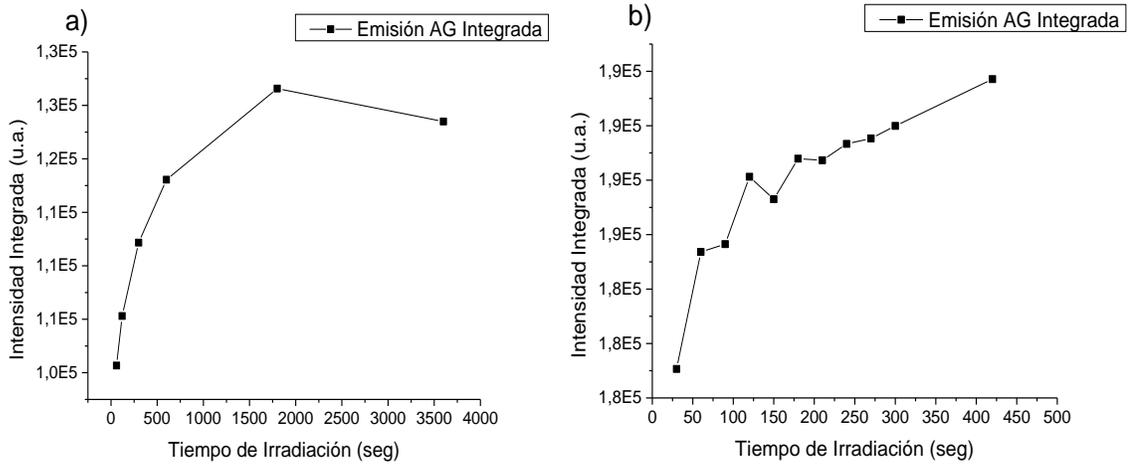


Figura 44. Gráficos de dosis respuesta para M3, esto es emisión de AG integrada, al irradiar con luz UV de 360 nm a RT. Tiempos de exposición: a) 1, 2, 5, 10, 30 y 60 min.; b) desde 30 seg hasta 300 seg, con paso de 30 seg.

M4: $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Nd^{3+}$

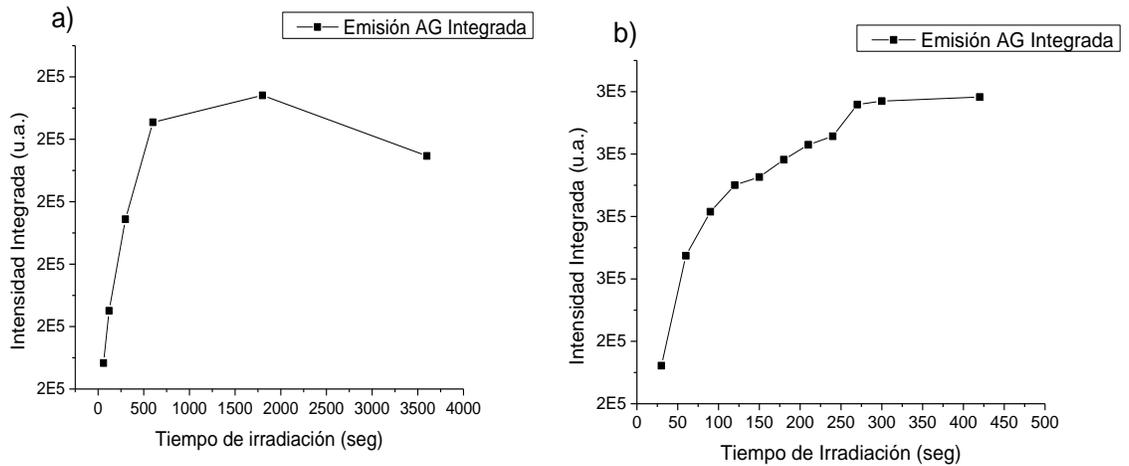


Figura 45. Gráficos de dosis respuesta para M4, esto es emisión de AG integrada, al irradiar con luz UV de 360 nm a RT. Tiempos de exposición: a) 1, 2, 5, 10, 30 y 60 min.; b) desde 30 seg hasta 300 seg, con paso de 30 seg.

Referente a los espectros de emisión integrada de las muestras de matriz monoclinica, M3 y M4, se utilizaron los mismos tiempos de excitación que para M1 y M2, igualmente a RT. Como se observa en las figuras 44a) y 45a) los espectros obtenidos son similares en cuanto a forma y posible región de saturación, la cual, aparentemente se encuentra después de 1800

y 600 seg (respectivamente para M3 y M4), a diferencia de los registrado por las muestras ortorrómbicas, los cuales coincidieron y se encontraron después de 300 seg. Sin embargo, al realizar la segunda parte del estudio, rehaciendo el experimento para tiempos de exposición antes de 600 segundos y con paso de 30 seg, se logra observar que, para ambas muestras dicha región lineal no excede los 60 seg de irradiación. Por otro lado, los gráficos obtenidos en las *figuras 44b)* y *45b)* no coinciden en lo absoluto, aun cuando se realizaron sus respectivas mediciones bajo las mismas condiciones.

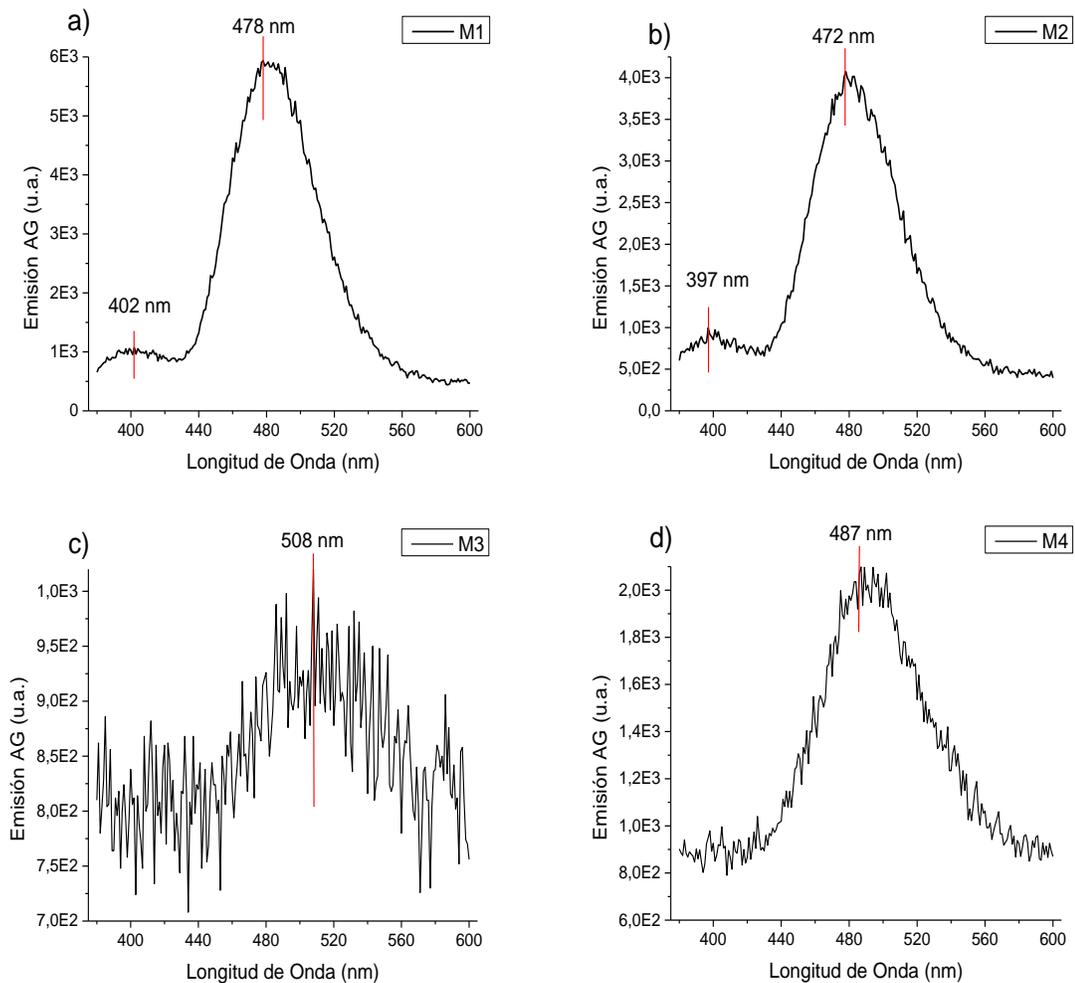


Figura 46. Gráficos de Emisión del AG, luego de irradiar las muestras con Luz UV, específicamente de 360 nm a RT. Los cuatro gráficos mostrados corresponden a un tiempo de irradiación de 420 seg (7 min) y la respectiva medida se realizó después de 30 seg, mediante el equipo Fluorolog 3-221 HORIBA. a) M1; b) M; c) M3 y d) M4.

Como se observa en las gráficas de la *figura 46*, referente a las emisiones del AG para todas las muestras, la eficiencia luminiscente para M1 y M2 (Matrices Ortorrómbicas) es muy superior a la exhibida por las muestras de matriz monoclinica. También se resalta que, aun cuando las cuatro mediciones se realizaron con la misma cantidad de muestra (5.7 - 6 mg) la respuesta de la muestra M3, es bastante deficiente, tanto así, que difícilmente se distingue la banda que conforma su emisión. *Ver figura 46c*).

Al comparar las gráficas de las *figuras 39a)* y *46b)* que corresponden a la emisión del AG de la muestra M2, las posiciones para los máximos se mantienen en la banda menor y en la principal hay un ligero corrimiento de 7 nm, es decir, ambos gráficos exhiben una banda pequeña con pico en 397 nm y la banda principal con máximo en 479 y 472 nm, respectivamente.

Cabe resaltar, que las mediciones de los espectros de excitación y emisión del AG, así como las curvas de calibración registradas para la dosis absorbida de radiación UV-VIS, fueron estudios que se decidieron realizar adicionalmente en el presente trabajo, con la intención de caracterizar y conocer un poco más la respuesta y comportamiento de las cuatro muestras de aluminato de estroncio, mediante este tipo de radiación no ionizante, ya sea con el fin de validar la posibilidad de un estudio posterior, mucho más profundo y específico.

CAPÍTULO IV

4. CONCLUSIONES

- El rango lineal de dosis vs respuesta, determinado fue desde 0.09 Gy hasta 56.04 Gy, para todos los fósforos estudiados.
- La muestra $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ (M3) fue la más estable de los cuatro fósforos caracterizados en sus rangos lineales de AG, OSL y TL. Debido a que, para todas las mediciones realizadas, el rango lineal obtenido fue el mismo.
- Utilizar Nd^{3+} en lugar de Dy^{3+} como dopante en ambas fases cristalinas, se mantiene o aumentan los rangos de linealidad de dosis Beta (β).
- La matriz Ortorrónica en general presenta mejor comportamiento dosimétrico que la matriz monoclinica, dados los rangos de linealidad obtenidos.
- Con base a los resultados de PL y emisión de AG, se podría pensar que ambas técnicas involucran en su respuesta luminiscente los mismos centros de recombinación, en consonancia con lo reportado por *Arellano-Tanori et al.* en [10], los cuales vendrían a estar representados por los iones de Eu^{2+} , ubicados en dos sitios no equivalentes en la red cristalina originalmente ocupados por iones de Sr^{2+} .
- La técnica de PL, exhibió un buen comportamiento con rangos lineales desde los 25 °C hasta los 70°C, con valores de R- square de 0.97, 0.93 y 0.99 para M1, M2 y M3, respectivamente. Por su parte, M4 presentó un comportamiento atípico, donde inicialmente disminuye la señal y a partir de 40°C empieza un incremento de ésta, hasta los 100 °C. Razón por la cual, M4 no sería un adecuado candidato para proponerlo como nanotermómetro.
- La técnica de AG no presenta en general un comportamiento adecuado para la propuesta de los fósforos de aluminatos de estroncio estudiados, como nanotermómetros. Sin embargo, M3, fue la única muestra que presentó una tendencia aceptablemente lineal y decreciente, según aumentaba la temperatura, en el rango de 25 a 100 °C.

- La técnica de OSL, resultó ser la más indicada para el estudio propuesto, debido a que, el comportamiento lineal esperado de la señal de OSL respecto a la variación de la temperatura, se obtuvo en tres de las cuatro muestras (M2, M3 y M4).
- De acuerdo a la técnica de OSL, la mejor respuesta se obtuvo para M2 y M4, esto es, los fósforos superluminiscentes dopados con Eu^{2+} y Nd^{3+} , permitiendo suponer que el dopamiento de la muestra con Nd, potencializa la respuesta luminiscente de la OSL, puesto, se registró más sensible a la estimulación con IR.
- Conforme al objetivo principal de la investigación, se determinaron las superficies de calibración de intensidad luminiscente, dosis de irradiación y temperatura, para los mejores candidatos con la técnica de OSL (M2, M3 y M4). Sin embargo, no fue posible determinar una región lineal en dicha superficie, a la que se le pudiese ajustar un plano (por simplicidad matemática) que nos permitiera así, conocer la temperatura o dosis en función de las otras dos variables. La dificultad radicó en la creciente respuesta de la señal a medida que la dosis absorbida aumenta a bajas temperaturas.
- Como trabajo pendiente se podría intentar determinar una expresión matemática que describa las superficies encontradas para la medición de OSL de M2, M3 y M4. Además de una más profunda caracterización de la técnica OSL para dichas muestras.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Ruiz, D., Del Rosal, B., Acebrón, M., Palencia, C., Sun, C., Cabanillas-González, J., López-Haro, M., Hungría, A. B., Jaque, D. y Juárez, B. H. Ag/Ag₂S Nanocrystals for High Sensitivity Near-Infrared Luminescence Nanothermometry. *Advanced Science News* 27, 1604629, (2017).
- [2]. Del Rosal, B., Ximendes, E., Rocha, U. y Jaque, D. In Vivo Luminescence Nanothermometry: from Materials to Applications. *Advance Optical Materials* 5, 1600508. (2017).
- [3]. Martín Rodríguez, E., López-Peña, G., Montes, E., Lifante, G., García Solé, J., Jaque, D., Díaz-Torres, L. A. y Salas, P. Persistent luminescence nanothermometers. *Applied Physics Letters*. 111, 081901, (2017).
- [4]. Jaque, D. y Vetrone, F. Luminescence nanothermometry. *Nanoscale* 4, 4301, (2012).
- [5]. Rojas Hernández, Rocío Estefanía. Diseño y Síntesis de materiales nanoestructurados basados en aluminatos de estroncio con propiedades fotoluminiscentes. [Tesis Doctoral]. Universidad Politécnica de Madrid. (2015).
- [6]. Pereyda-Pierre, C., Melendrez, R., García, R., Pedroza-Montero, M. y Barboza-Flores, M. Persistent luminescence and thermoluminescence of UV/VIS –irradiated SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphor. *Radiation Measurements*. 46, 1417-1420, (2011).
- [7]. Zúñiga-Rivera, N.J., Salas-Castillo, P., Chernov, V., Díaz-Torres, L.A., Melendrez, R., García, R., Carrillo-Torres, R.C. y Barboza-Flores, M. Thermally and optically stimulated luminescence in long persistent orthorhombic strontium aluminates doped with Eu, Dy and Eu, Nd. *Optical Materials*. 67, 91-97, (2017).
- [8]. Hang, S-D., Singh, K.C., Cho, T-Y., Lee, H-S, Jakhar, D., Hulme, J.P., Han, C-H, Kim, J-D, Chun, I-S y Gwak, J. Preparation and characterization of long persistence strontium aluminate phosphor. *Journal of luminescence*. 128, 301-305, (2008).
- [9]. Nakasawa, E. y Mochida, T. Traps in SrAl₂O₄:Eu²⁺ phosphor with rare-earth ion doping. *Journal of luminescence*. 72-74, 236-237, (1997).
- [10]. Arellano-Tánori, O., Melendrez, R., Pedroza-Montero, M., Castañeda, B., Chernov, V., Yen, W. M. y Barboza-Flores, M. Persistent luminescence dosimetric properties of

- UV-irradiated $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor *Journal of luminescence*. 128, 173-184, (2008).
- [11]. Yamamoto, H. y Matsuzawa, T. Mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ y $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$. *Journal of luminescence*. 72-74, 287-289, (1997).
- [12]. Matsuzawa, T., Aoki, Y., Takeuchi, N. y Murayama, Y. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. *J. Electrochem. Soc.*, Vol 143, No 8, (1996).
- [13]. Dorenbos. P. Absolute location of lanthanide energy levels and the performance of phosphors. *Journal of luminescence*. 122-123, 315-317, (2007).
- [14]. Dejene, F. B., Kebede, M. A., Redi-Abshiro, M. y Kgrebe, B. V. Structural and Photoluminescence Properties of Dy^{3+} Co-Doped and Eu^{2+} Activated MAI_2O_4 (M=Ba,Ca,Sr) Nanophosphors. *Optical Materials* 35, 1927-1931, (2013).
- [15]. Katsumata, T., Toyomane, S., Tonegawa, A., Kanai, Y., Kaneyama, U., Shakuno, K., Sakari, R., Komuro, S. y Morikawa, T. Characterization of Trap Levels in Long-Duration Phosphor Crystals. *Journal of Crystal Growth* 237-239, 361-366, (2002).
- [16]. Aitasalo, T., Derén, P., Hölsä, J., Jungner, H., Krupa, J. C., Lastusaari, M., Legendziewicz, J., Niittykoski, J. y Strek, W. Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. *Journal of Solid State Chemistry* 171, 114 – 122, (2003).
- [17]. Chernov, V., Meléndrez, R., Pedroza-Montero, M., Yen, W. M. y Barboza-Flores, M. the behavior of thermally and optically stimulated luminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ long persistent phosphor after blue light illumination. *Radiation Measurements* 43, 241 – 244, (2008).
- [18]. Melendrez, R., Arellano-Tánori, O., Pedroza-Montero, M., Yen, W. M. y Barboza-Flores, M. Temperature dependence of persistent luminescence in b-irradiated $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor *Journal of luminescence*. 129, 679-685, (2009).
- [19]. Zurba, N. K. y Fonte Ferreira, J. M. Luminescence and Host Lattice Structure of Crystalline Micro and Nanoparticles Co-Doped with Lanthanide Ions. 56° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1° Congresso Latino-Americano de Cerâmica, IX Brazilian

- Symposium on Glass and Related Materials, Curitiba, PR, Brasil. 03 a 06 de junio de (2012).
- [20]. Dorenbos, P. Mechanism of Persistent Luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} Codoped Aluminate and Silicate Compounds. *Journal of Electrochemical Society*, 152 (7) H107-H110, (2005).
- [21]. Pedroza-Montero, M., Castañeda, B., Gil-Tolano, M. I., Arellano-Tánori, O., Melendrez, R. y Barboza-Flores, M. Dose effects on the long persistent luminescence properties of beta irradiated $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphor Radiation Measurements. 45, 311-313, (2010).
- [22]. Dutczak, D., Jüstel, T., Ronda, C. y Meijerink, A. Eu^{2+} luminescence in strontium aluminates. *The Royal Society of Chemistry* 17, 15326, (2015).
- [23]. Zúñiga-Rivera, N.J., García, R., Rodríguez-Mijangos, R., Chernov, V., Melendrez, R., Pedroza-Montero, M., y Barboza-Flores, M. Persistent luminescence, TL and OSL characterization of beta irradiated $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} combustion synthesized phosphor. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 326, 99-102, (2014).
- [24]. Zúñiga Rivera, Nancy Jovaana. Síntesis por Combustión y Caracterización de Aluminato de Estroncio dopado con Europio y Disprosio $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} . [Tesis de Maestría]. Centro de Investigación En Materiales Avanzados. (2012).
- [25]. Diaz del Castillo, R. F. Tecnología de Materiales. Curso de laboratorio de Tecnología de Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México. Cuautitlán Izcalli, México. (2015).
- [26]. Rojas – Hernandez, R. E., Rubio – Marcos, F., Rodriguez, M. A. y Fernandez, J. F. Long lasting phosphors: $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy as the most studied material *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81, 2759–2770, (2018).
- [27]. Marchal, M., Escribano, P., Carda, J. B., Cordoncillo, E., Vallet-Regí, M., Conde, F., Sánchez, J. y De Andrés, A. Long – lasting phosphorescent Pigments of the Type $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, R^{3+} ($\text{R}=\text{Dy}$, Nd) Synthesized by the Sol – Gel Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26, 989 – 992, (2003).
- [28]. Shafia, E., Aghaei, A., Bodaghi, M. y Tahriri, M. Combustion synthesis, structural and photo-physical characteristics of Eu^{2+} y Dy^{3+} co-doped SrAl_2O_4 phosphor

- nanopowders. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 22, 1136 – 1142, (2011).
- [29]. Chernov, V., Salas-Castillo, P., Díaz-Torres, L. A., Zuñiga-Rivera, N. J., Ruiz-Torres, R., Meléndrez, R. y Barboza-Flores, M. Thermoluminescence and infrared stimulated luminescence in long persistnet monoclinic $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ nanophosphors. *Optical Materials* 92, 46 – 52, (2019).
- [30]. Peng, T., Yang, H. Pu, X., Hu, B., Jiang, Z. y Yan, C. Combustion Synthesis and photoluminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$ phosphor nanoparticles. *Materials Letters* 58, 352 – 356, (2004).
- [31]. Qiu, Z., Zhou, Y., Lü, M., Zhang, A. y Ma, Q. Combustion synthesis of long – persistent luminescent $\text{MAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ (M=Sr, Ba, Ca; R= Dy, Nd y La) nanoparticles and luminescence mechanism research. *Acta Materialia* 55, 2615 – 2620, (2007).
- [32]. Fu, Z., Zhou, S., Yu, Y. y Zhang, S. Combustion synthesis and luminescence properties of nanocrystalline monoclinic $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$. *Chemical Physics Letters* 395, 285 – 289, (2004).
- [33]. Brink, M. G., Nazarov, M., Tsukerblat, B., Calyn, S. C. M., Nazida, A. N. y Ahmad-Fauzi, M. N. Ab-initio Calculations and Theoretical Study of the Electronic Structure of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$.
- [34]. Thompson, N. An approach to the Synthesis of Strontium Aluminate Based Nanophosphor [Tesis Doctoral]. RMIT University. (2007)
- [35]. Castro, Claudio Silvestre. Estudio de termoluminiscencia ópticamente estimulada con radiación UV en películas de SRO fabricadas por el método LPCVD para el desarrollo de dosímetros. [Tesis de Maestría]. Universidad de Sonora. (2012)
- [36]. Botter-Jensen, L., Mckeever, S. y Wintle, A., *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*, ELSEVIER, Amsterdam, (2003).
- [37]. CHEMISTRY LIBRETEXTS Photoluminescence Spectroscopy. Disponible en: <https://chem.libretexts.org> [consultado el 10 de mayo de 2019].
- [38]. Chen, R. y Mckeever, S., *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. World Scientific, Singapur, (1997).

- [39]. Bos, A. J. J., Theory of Thermoluminescence, Radiation Measurements, 41, 45 – 56, (2007).
- [40]. Pereyda Pierre, Carlos Alberto. Luminiscencia persistente, termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada en aluminatos de estroncio dopados con Eu^{2+} y Dy^{3+} . [Tesis de Maestría]. Universidad de Sonora. (2009).
- [41]. Clabau, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., Deniard, P., Whangbo, M. H., Garcia, A. y Mercier, T. L. Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu^{2+} -Doped SrAl_2O_4 with Codopants Dy^{3+} and B^{3+} . Chem. Mater. 17.3904-3912, (2005).
- [42]. Clabau, F., Rocquefelte, X. Jobic, S., Deniard, P., Whangbo, M-H, Garcia, A. y Le Mercier, T. On the phosphorescence mechanism in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ and its codoped derivatives. Solid State Sciences 9, 608 – 612, (2007).
- [43]. Li, Y., Gecevicius, M. y Qiu, J. Long persistent phosphors—from fundamentals to applications. Chem. Soc. Rev. 45, 2090, (2016).
- [44]. Murthy, K. V. R. y Virk, H. S., Luminescence Phenomena: An Introduction. Defect and Diffusion Forum, 347, 1 – 34, (2013).
- [45]. Manual de operación para Fluorolog-3 con FluorEssence™. JOBIN YVON Technology. HORIBA Scientific. (02 de Mayo del 2014). Disponible en: <https://www.horiba.com/en/en/products/by-segment/scientific/> [consultado el 06 de junio del 2019].
- [46]. Catalogo de producto 1803a. The Riso TL/OSL Reader. Model TL/OSL – DA-20. Center for Nuclear Technologies. Universidad Técnica de Dinamarca (DTU Nutech). Disponible en: https://www.nutech.dtu.dk/english/products-and-services/radiation-instruments/tl_osl_reader [consultado el 06 de junio del 2019].
- [47]. Akmehmet, G. I., Sturm, S., Boucher, L., Kociak, M., Ambrozic, B. y Ow-Yang, C. Structure and Luminescence in Long Persistence Eu, Dy, and B Copoded Strontium Aluminate Phosphors: The Boron Effect. J. Am. Ceram. Soc. 1-6, (2016).
- [48]. Li, F., Li, Z., Wang, X., Zhang, M., Shen, Y., Cai, P. y He, X. Crystal Structure and Luminescent Property of Flaky-Shaped $\text{Se}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphor Doped With Er^{3+} Ions. Journal of Alloys and Compounds 692, 10-21, (2017).

- [49]. Lin, Y., Tang, Z., Zang, Z. y Nan, C. W. Anomalous luminescence in $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$ Phosphors. *Appl. Phys. Lett.* 81, 996, (2002).
- [50]. Zhao, C., Chen, D., Yuan, Y. y Wu, M. Synthesis of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor nanometer powders by combustion processes and its optical properties. *Materials Science Engineering B* 133, 200 – 204, (2006).
- [51]. Yuan, Z-X., Chang, C-K., Mao, D-L. y Ying, W. Effect of composition on the luminescent properties of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors. *Journal of Alloys and Compounds* 377, 268 – 271, (2004).
- [52]. Singh, V., Zhu, J., Tiwari, M., Soni, M., Aynayas, M., Hyun, S., Narayanan, R., Mohopatra, M. y Natarajan, V. Characterization, luminescence and EPR investigations of Eu^{2+} activated Strontium Aluminate Phosphor. *Journal of Non-Crystalline Solids* 355, 2491-2495, (2009).
- [53]. Botterman, J., Joos, J. J. y Smet, P. F. Trapping and Detrapping in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ Persistent Phosphors: Influence of Excitation Wavelength and Temperature. *Physical Review B* 90, 085147, (2014).
- [54]. Mothudi, B. M., Ntwaeaborwa, O. M., Kumar, A., Sohn, K. y Swart, H. C. Phosphorescent and thermoluminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor prepared by solid state reaction method. *Physica B* 407, 1679 – 1682. (2012).
- [55]. Swart, H. C., Terblans, J. J., Ntwaeaborwa, O. M., Kroon, R. E. y Mothudi, B. M. PL and CL degradation and characteristics of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor. *Physica B* 407, 1664 – 1667, (2012).
- [56]. Huang, Y. M. y Ma, Q. Long Afterglow of Trivalent Dysprosium Doped Strontium Aluminate. *Journal of Luminescence* 160, 271-275, (2015).
- [57]. Pardhi, S. A., Nair, G., Sharma, R. y Dhoble, S. J. Investigation of Thermoluminescence and Electron-Vibrational Interaction Parameters in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphors. *Journal of Luminescence* 187, 492-498, (2017).
- [58]. Sahu, I. P., Bisen, D. P. y Sharma, R. UV excited green luminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nanophosphor. *Research on Chemical Intermediates* 42 (4), 2791 – 2804, (2016).

- [59]. Zhang, B., Liu, Q., Yan, W., Shen, A. y Zhang, H. Relation between structure conversion and spectra-tuning properties of Eu^{2+} -doped strontium aluminate phosphor. *Journal of Materials Science* 52, 8188 – 8199, (2017).
- [60]. Ryu, H. y Bartwal, K. S. Defect structure and its relevance to photoluminescence in $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$. *Physica B* 404, 1714 – 1718, (2009).
- [61]. Katsumata, T., Sasajima, K., Nabae, T., Komuro, S. y Morikawa, T. Characteristic of Strontium Aluminate Crystals Used for Long-Duration Phosphors. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [2] 413-16, (1998).
- [62]. Peng, T., Huanjun, L., Yang, H. y Yan, C. Synthesis of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$ phosphor nanometer powders by sol- gel processes and its optical properties. *Materials Chemistry and Physics* 85, 68 – 72, (2004).
- [63]. Chernov, V., Pipers, T. M., Meléndrez, R., Yen, W. M., Zaragoza, E. C. y Barboza-Flores, M. Photoluminescence, Afterglow and Thermoluminescence in $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ irradiated with Blue and UV light. *Radiation Measurements* 42, 668-671, (2007).