

---

Propiedades Termoluminiscentes del Nanofósforo  
 $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) Dopado con  $Pr^{3+}$  Expuesto a  
Radiación Beta

---



TESIS

José Alejandro Jiménez Acosta

Departamento de Física  
División de Ciencias Naturales y Exactas  
Universidad de Sonora

Julio del 2014

# 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

*Para mis papás, José y Carmen.*

*Para mis hermanas, Lizeth y Denisse.*

*Para mi familia, que ha estado conmigo dándome su apoyo todo este tiempo.*



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



Propiedades termoluminiscentes del nanofósforo  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG)  
dopado con  $Pr^{3+}$  expuesto a radiación beta

TESIS

Para obtener el grado de:

Licenciado en Física

Presenta:

José Alejandro Jiménez Acosta

Hermosillo, Sonora, México

Julio del 2014

# Agradecimientos

*La gratitud da sentido a nuestro pasado, trae paz al presente y crea una visión para el mañana.*

Autor desconocido

Un sentimiento no es algo sencillo de describir. El haber llegado hasta este día ha sido algo que sería imposible de no haber contado con el apoyo de muchas personas que conocí antes y durante éste camino. No encuentro una mejor palabra o frase que decirles a todos ustedes que la palabra “gracias”.

A la primera persona que quiero dar gracias es a mi madre. Ella, que con su amor y su ejemplo durante toda mi vida ha sabido educarme y formarme en valores para ser una persona de bien. De igual manera, quiero agradecer a mi padre. Él con su ejemplo de trabajo me ha enseñado que las cosas importantes de la vida sólo se consiguen si se lucha y trabaja día a día por ellas. A los dos, gracias por toda la motivación y la confianza que han depositado en mí. También quiero agradecer el apoyo de mis hermanas Lizeth y Denisse, pues ambas me han hecho ver que con dedicación y esfuerzo es posible alcanzar toda meta. A mis abuelas, tíos y primos les agradezco su interés por mí y ser parte de mi vida.

Quiero agradecer a todos aquellos amigos que me han acompañado de diferentes formas a lo largo de mis estudios. A mis amigos de Pto. Peñasco, a Andrea, Benny, Carlos, Cheche, Dulce, y Samanta, les agradezco que a pesar de la distancia y que tengamos muy poco tiempo para vernos en el año se ha preservado la amistad tal cual y han estado siempre para mí. A Papá Fredy y Mamá Betty les agradezco la hospitalidad y cariño que me han mostrado a lo largo de estos años que llevo de conocerlos, en verdad no miento cuando digo que los veo como mis segundos padres. A mis amigos y compañeros de carrera les agradezco el haber compartido conmigo estos años en mí transitar por la universidad. En especial, quiero agradecer a Ale, Cristopher, Eddy, Edgar, Héctor, Ivan, Joan, Valeria y Yasel. Cada uno de ustedes a su manera ha contribuido en mi formación, tanto profesional como personal, les agradezco haber estado conmigo tanto en las horas de estudio como en las horas de distracción.

Al Departamento de Física y a la Universidad de Sonora les agradezco ser los pilares en mi formación profesional. Agradezco a cada uno de los profesores con los cuales tuve la oportunidad de llevar mis cursos, por haberme compartido sus conocimientos y su labor para la institución. Quiero hacer un agradecimiento especial al Dr. Amir Maldonado y a la Dra. Karla Santacruz por su interés particular en mi formación y por haberme brindado su apoyo cada vez que se los solicité.

Por último, quiero agradecer a las personas clave que hicieron posible culminar esta tesis. Nuevamente, a la Dra. Karla Santacruz por haberme invitado a realizar este trabajo bajo su asesoría, al Dr. Rodrigo Meléndrez por haberme guiado y explicado cada uno de los pasos que tuve que realizar para llevar a cabo este trabajo, y al Dr. Gustavo Hirata del CNyN por facilitar las muestras que se estudiaron, así como las imágenes de PL y RDX.

En verdad, le doy gracias a la vida por haber puesto en mi camino a todos ustedes. Espero hacer valer su confianza puesta en mí, pueden estar seguros de que siempre haré lo posible por no defraudarla.

# Índice

Índice de Figuras	III
Índice de Tablas	V
Abreviaciones	VI
Resumen	IX
Abstract	X
Objetivos	XI
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. El material YAG y sus propiedades . . . . .	1
1.1.1. Estructura del YAG . . . . .	1
1.1.2. Nanopolvos de YAG dopado con tierras raras . . . . .	4
1.1.3. Defectos en la red cristalina del YAG . . . . .	5
1.1.4. Propiedades ópticas del YAG . . . . .	8
1.2. Antecedentes Teóricos en Termoluminiscencia . . . . .	13
1.2.1. Fenómenos Luminiscentes y Métodos de Excitación . . . . .	13
1.2.2. Termoluminiscencia . . . . .	15
1.2.3. Principios fundamentales de la emisión termoluminiscente . . . . .	15
1.2.4. Bandas de Energía y Niveles Localizados . . . . .	15
1.2.5. Trampas y Centros de Recombinación . . . . .	19
1.2.6. Modelos de TL . . . . .	22
1.2.7. Método de Mckeever . . . . .	31



1.3. Dosimetría Termoluminiscente (TLD) . . . . .	36
1.3.1. Requerimientos del material en TLD . . . . .	36
1.3.2. YAG a nanoescala en TLD . . . . .	39
<b>2 Metodología</b>	<b>41</b>
2.1. Síntesis de YAG:Pr <sup>3+</sup> por el Método de Combustión . . . . .	41
2.2. Caracterización termoluminiscente . . . . .	41
2.2.1. Dosimetría (Linealidad) . . . . .	42
2.2.2. Reproducibilidad . . . . .	43
2.2.3. Fading TL . . . . .	43
2.3. Modelo de energía (Método de McKeever) . . . . .	44
<b>3 Resultados y discusiones</b>	<b>45</b>
3.1. Evaluación de la linealidad de los nanofósforos YAG:Pr <sup>3+</sup> . . . . .	45
3.2. Estudio de la reproducibilidad TL . . . . .	52
3.3. Análisis del fading y estabilidad de las muestras . . . . .	56
3.4. Explicación de la TL a través del Método de McKeever . . . . .	62
<b>Conclusiones</b>	<b>67</b>
<b>A Descripción de la muestra</b>	<b>68</b>
<b>B Lector de Luminiscencia Risø TL/OSL</b>	<b>70</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>72</b>

# Índice de Figuras

1.1. Celda unitaria del cristal YAG. Los sitios verdes, blancos y rojos están ocupados por itrio, aluminio y oxígeno, respectivamente. El praseodimio ocupa sitios itrio sustitucionalmente. [9] . . . . .	3
1.2. Figura ilustrativa de la banda prohibida y los estados electrónicos [22]. . . . .	11
1.3. Forma de una curva TL típica [28]. . . . .	17
1.4. Bandas de energía para un material cristalino en equilibrio en el cero absoluto [28].	18
1.5. Transiciones electrónicas comunes en materiales semiconductores y aislantes [28].	21
1.6. Comportamiento de $T(t)$ , $n_h(t)$ e $I(t)$ como funciones del tiempo en una muestra TL bajo una razón de calentamiento lineal [28]. . . . .	23
1.7. Picos TL para primer y segundo orden con $E$ , $s$ y $n_0$ constantes [32]. . . . .	27
1.8. Picos TL para primer y segundo orden según las expresiones (1.11), (1.12) para diferentes valores de $n_0$ con $E$ , $s$ y $n_0$ constantes [32]. . . . .	28
1.9. Picos TL para cinética de primer orden según la ecuación (1.11) para: (a) diferentes valores de $s$ con $E$ constante y (b) diferentes valores de $E$ con $s$ constante [32]. .	29
1.10. Picos TL para cinética de orden general según la ecuación (1.13) para diferentes valores de $b$ con $E$ , $s$ y $n_0$ constantes [32]. . . . .	30
1.11. Gráfica representativa para $T_{STOP}$ [28]. . . . .	34
1.12. Forma de una gráfica $T_M - T_{STOP}$ para cinética de primer orden (renglón B) y segundo orden (renglón C) [28]. . . . .	35
3.1. Curvas TL de las muestras con concentración (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5 y (d) 2.0 de $Pr^{3+}$ (% at.) correspondientes a distintas exposiciones a radiación beta. . . . .	47
3.2. Relación dosis-respuesta por parte de cada una de las muestras en el rango de exposición de 1 a 100 Gy de radiación beta. . . . .	48

3.3.	Curva dosimétrica producto del ajuste lineal de los registros en la relación dosis-respuesta de las muestras en el rango de exposición de 1 a 20 Gy de radiación beta. . . . .	50
3.4.	Curvas de intensidad TL de las muestras con concentraciones (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5 y (d) 2.0 (% at.) de $\text{Pr}^{3+}$ obtenidas en cada uno de los 12 ciclos. . . . .	53
3.5.	Intensidad TL correspondiente a los ciclos de cada una de las muestras. . . . .	54
3.6.	Curvas de intensidad TL de las muestras con concentraciones (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5 y (d) 2.0 (% at.) de $\text{Pr}^{3+}$ para distintos tiempos de espera después de la irradiación. . . . .	58
3.7.	Evolución temporal de la intensidad TL para las muestras en estudio. . . . .	59
3.8.	Gráficas de $T_M$ como función de la $T_{\text{STOP}}$ para las muestras con concentraciones (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5 y (d) 2.0 (% at.) de $\text{Pr}^{3+}$ . . . . .	63
3.9.	Levantamientos de las curvas TL referidas a cada $T_{\text{STOP}}$ para la muestra con concentración 1.0 (% at.) de $\text{Pr}^{3+}$ . De izquierda a derecha se presentan de menor a mayor valor $T_{\text{STOP}}$ . . . . .	64
3.10.	Conjunto de rectas asociadas a cada trampa en la muestra con concentración 1.0 (% at.) de $\text{Pr}^{3+}$ . De derecha a izquierda se asocian a las trampas de menor a mayor temperatura. . . . .	65
A.1.	Difracción de Rayos X (XRD) de la muestra $\text{YAG:Pr}^{3+}$ al 1% (0.010) en % at. . . . .	68
A.2.	TEM del $\text{YAG:Pr}^{3+}$ . . . . .	69
B.1.	Equipo Risø TL/OSL (modelo TL/OSL DA-20). [39] . . . . .	71

# Índice de Tablas

1.1. Centros de color más frecuentes en sólidos cristalinos [17]. . . . .	7
1.2. Propiedades físicas y ópticas del material YAG [25]. . . . .	12
1.3. Fenómenos luminiscentes observados en diversos materiales [17]. . . . .	14
1.4. Constantes utilizadas en las ecuaciones de descripción cinética [32]. . . . .	26
3.1. Coeficiente de determinación $R^2$ producto del ajuste para cada una de las muestras en el rango de exposición de 1 a 100 Gy de radiación beta. . . . .	49
3.2. Coeficiente de determinación $R^2$ producto del ajuste para cada una de las muestras en el rango de exposición de 1 a 20 Gy de radiación beta. . . . .	51
3.3. Resultados del análisis estadístico de la intensidad TL de cada una de las muestras. . . . .	55
3.4. Valores asintóticos asociados a las curvas de la figura 3.7. . . . .	60
3.5. Resultados del análisis del decaimiento de la intensidad TL de cada una de las muestras en estudio. . . . .	61
3.6. Parámetros característicos de las trampas en cada una de las muestras YAG:Pr <sup>3+</sup> . . . . .	66

# Abreviaciones

AG	Afterglow
Al	Aluminio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alúmina (óxido de aluminio)
BCC	Estructura cúbica centrada en el cuerpo
Ca	Calcio
Ce	Cerio
Cr	Cromo
DE	Desviación estándar
DER	Desviación estándar relativa
DER %	Desviación estándar relativa porcentual
Er	Erbio
Eu	Europio
eV	Electrón-volt
Fe	Hierro
GaAs	Arseniuro de galio
GaN	Nitruro de galio
Gy	Gray

$h$	Constante de Planck
ICRP	International Commission on Radiological Protection (Comisión Internacional de Protección Radiológica)
ISO	International Organization for Standardization (Organización Internacional de Normalización)
LED	Light-emitting diode (diodo emisor de luz)
LiF	Fluoruro de litio
Ln	Elemento lantánido
MeV	Mega electrón-volt
Mg	Magnesio
Mn	Manganeso
Nb	Niobio
$\nu$	Frecuencia de onda
O	Oxígeno
OSL	Optically stimulated luminescence (luminiscencia ópticamente estimulada)
POE	Personal ocupacionalmente expuesto
Pr	Praseodimio
$R^2$	Coefficiente de determinación
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silicio
SSL	Solid state lighting (iluminación de estado sólido)
Tm	Tulio
TL	Termoluminiscencia/Termoluminiscente
TLD	Thermoluminescent dosimeter (Dosimetría termoluminiscente)
TR	Tierra rara

u.a.	Unidades arbitrarias
UV	Radiación ultravioleta
Y	Itrio
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de itrio (III)
YAG	Yttrium aluminium garnet (granate de itrio y aluminio)
YAM	Yttrium aluminium monoclinic (monoclínica de itrio y aluminio)
YAP	Yttrium aluminium perovskite (perovskita de itrio y aluminio)
Yb	Iterbio
<sup>60</sup> Co	Cobalto-60
<sup>90</sup> Y	Itrio-90
<sup>90</sup> Sr	Estroncio-90
<sup>206</sup> Pb	Plomo-206
<sup>226</sup> Ra	Radio-226
<sup>238</sup> U	Uranio-238
<sup>234</sup> Th	Torio-234
<sup>241</sup> Am	Americio-241
°C	Grados Celsius
□ <sup>2+</sup>	Catión bivalente
□ <sup>3+</sup>	Catión trivalente
□ <sup>2-</sup>	Anión bivalente
□ <sup>4-</sup>	Anión tetravalente
% at.	Porcentaje atómico

# Resumen

*No podemos engañar a la naturaleza, pero  
sí podemos ponernos de acuerdo con ella.*

Albert Einstein

Una de las técnicas más utilizadas en dosimetría de estado sólido se basa en el fenómeno de la termoluminiscencia (TL), el cual es propio de los materiales cristalinos. En este trabajo se investigan las propiedades TL de polvos nanocristalinos  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) dopados con diferentes concentraciones de Praseodimio ( $Pr^{3+}$ , 0.5, 1.0 1.5 y 2.0 en % at.). Las muestras fueron producidas por el método de síntesis por combustión y expuestas a diferentes dosis de radiación beta. En base a los estudios realizados se encontró que todos los nanofósforos presentan buenas propiedades dosimétricas en el rango de exposición de 1 a 20 Gy, y algunos hasta 100 Gy. La reproducibilidad de la señal TL presenta una desviación relativa muy por debajo del límite solicitado en aplicaciones comerciales y se estabiliza notablemente luego de 24 horas de la irradiación. Así también, de los resultados del método de McKeever se tiene que los procesos involucrados en trampas de las muestras no corresponden a cinética de primer orden, por lo que pueden ser asociados a cinética de segundo orden o a trampas múltiples con energías muy próximas entre sí.

De esta manera, los nanofósforos YAG:Pr<sup>3+</sup> expuestos a radiación beta tienen buenas propiedades para proponerlos como dosímetros dentro del rango de exposición de 1 a 20 Gy, y algunos hasta 100 Gy, dependiendo en donde se requiera aplicarlos.



# Abstract

*We still do not know one thousandth of one percent of what nature has revealed to us.*

Albert Einstein

One of the most widely used techniques in solid state dosimetry are based on the phenomenon of the thermoluminescent (TL), which is typical in crystalline materials. In this work, the TL properties of nanocrystalline powders  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) doped with different concentrations of praseodymium ( $Pr^{3+}$ , 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 at. %) are investigated. The samples were produced by combustion synthesis method and were exposed to various doses of beta radiation. Based on our studies we found that all have good dosimetric properties in the exposure range of 1-20 Gy, and some up to 100 Gy. The reproducibility of the TL signal has a relative deviation well below the limit applied in commercial applications and it significantly stabilizes after 24 hours of irradiation. Also, the results of the method McKeever tell us that the processes involved in the samples do not correspond to first-order kinetics, so that they can be associated with second-order kinetics or multiple traps with closely spaced energies.

For all this, the nanophosphors  $YAG:Pr^{3+}$  exposed to beta radiation can be proposed as TL dosimeters given its good dosimetric properties within the exposure range of 1-20 Gy, and some up to 100 Gy, depending on where it is required to apply.

# Objetivos

## General:

Estudiar las propiedades termoluminiscentes del nanomaterial  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) dopado con  $\text{Pr}^{3+}$  expuesto a radiación beta.

## Particulares:

1. Estudiar las características TL del nanomaterial  $\text{YAG:Pr}^{3+}$ .
  - a) Evaluar la linealidad del  $\text{YAG:Pr}^{3+}$ .
  - b) Determinar la reproducibilidad del  $\text{YAG:Pr}^{3+}$ .
  - c) Observar el Fading y la estabilidad del  $\text{YAG:Pr}^{3+}$ .
2. Explicar el comportamiento TL del  $\text{YAG:Pr}^{3+}$  a través de un modelo de energía basado en el Método de McKeever.

El YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) es un material óxido de gran importancia tecnológica dadas sus múltiples aplicaciones. Su alta estabilidad térmica lo hace útil para aplicaciones cerámicas de alta temperatura [1]. El interés por emplear el material YAG en aplicaciones que implican temperaturas elevadas surgió en los años 80, cuando la Fuerza Aérea de los E.U.A. tuvo la iniciativa de desarrollar un material resistente a altas temperaturas para usarse en turbinas de gas [2]. Por un periodo en la historia, el material YAG fue utilizado en joyería como un simulador de piedras preciosas. En este contexto, características como claridad, durabilidad y alto índice de refracción y dispersión lo llevaron a ser considerado un material apreciable [3].

## 1.1. El material YAG y sus propiedades

### 1.1.1. Estructura del YAG

Los granates son un grupo de silicatos minerales utilizados desde hace varios siglos como piedras preciosas, abrasivos u otras actividades dadas sus propiedades de transmisión de luz, dureza y gran variedad de colores. Los silicatos forman minerales basándose en la repetición de la unidad tetraédrica  $\text{SiO}_4^{4-}$ . La presencia de cargas negativas en esta unidad generalmente es compensada por la presencia de iones de metales alcalinos o alcalinotérreos, u otros metales como el aluminio.

Desde el punto de vista químico, el grupo granate está compuesto por minerales que siguen la forma general  $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ , donde el sitio X es usualmente ocupado por cationes bivalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) y el sitio Y por cationes trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ). Los sitios X y Y forman estructuras dodecaédricas y octaédricas, respectivamente, mientras que el silicio forma una estructura de cuatro coordenadas (tetraédrica). Entonces, la estructura tipo granate puede ser vista como un conjunto de redes con simetría octaédrica, tetraédrica y dodecaédrica interconectadas por medio de átomos de oxígeno compartidos en las esquinas. Cada oxígeno es miembro

de dos dodecaedros, un octaedro y un tetraedro [4].

El granate de aluminio e itrio o YAG es un material cristalino sintético del grupo granate. Dentro del sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  (compuesto aluminio-itrio), del cual el YAG forma parte, existen otras dos fases para dicho compuesto las cuáles se conocen como compuestos YAP ( $\text{YAlO}_3$ ) y YAM ( $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ). Estos materiales presentan estructuras tipo perovskita y tipo monocónica, respectivamente [5].

La distancia constante entre celdas unitarias en una estructura cristalina es llamada parámetro de red o parámetro reticular. En general, las estructuras o redes tridimensionales presentan tres parámetros de red. Sin embargo, en el caso de redes cúbicas todos los parámetros son iguales, por lo que solo se refiere a ellos con un solo parámetro [6]. El material YAG es un óxido mixto de itrio y aluminio que adopta una estructura tipo BCC, característica propia de un material granate. Según los trabajos de Euler y Bruce, el parámetro de red para la estructura YAG es de  $12 \times 10^{-10}$  m [7].

La porción más simple de una estructura cristalina que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal es definida como celda unitaria. La celda unitaria del YAG contiene 160 átomos. Cada átomo de itrio está coordinado con los átomos de oxígeno en forma de dodecaedros, mientras que los átomos de aluminio se encuentran dispuestos con simetría octaédrica o tetraédrica en la red. Esto conduce a la fórmula molecular  $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{-Al}_3\text{O}_{12}$ , o  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [8].

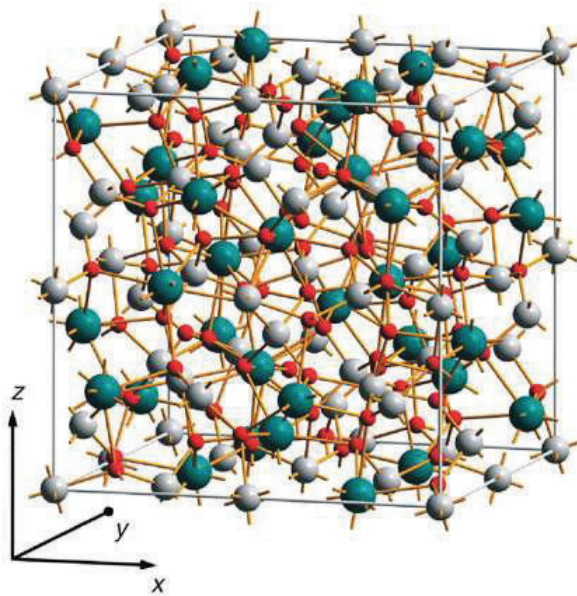


Figura 1.1: Celda unitaria del cristal YAG. Los sitios verdes, blancos y rojos están ocupados por itrio, aluminio y oxígeno, respectivamente. El praseodimio ocupa sitios itrio sustitucionalmente. [9]

### 1.1.2. Nanopolvos de YAG dopado con tierras raras

Los compuestos surgidos a partir del sistema  $Y_3Al_2-Al_3O_{12}$  son materiales prometedores para la óptica, la electrónica y las aplicaciones estructurales. Cuando se introducen tierras raras a la estructura del YAG, el compuesto resultante presenta nuevas funcionalidades, entre ellas la activación láser. Entre las propiedades físicas que destacan a este nuevo compuesto se encuentran la alta transparencia óptica, baja expansión térmica, dureza, alta conductividad térmica, estabilidad general ante cambios químicos y mecánicos, por lo que éste material muestra ser un candidato perfecto en múltiples aplicaciones [10]. Entre las tierras raras empleadas en el dopaje del YAG se destaca el  $Yb^{3+}$  (Yb:YAG) empleado como diodo láser, el  $Er^{3+}$  (Er:YAG) empleado ampliamente en aplicaciones médicas y el  $Eu^{3+}$  (Eu:YAG) empleado como tubo catódico [11].

Los iones trivalentes de tierras raras  $TR^{3+}$  se presentan como dopantes y co-dopantes del YAG al sustituir los iones  $Y^{3+}$  en los sitios con simetría local diédrica  $D_2$ . Cada ion  $TR^{3+}$  está rodeado por 8 iones  $O^{2-}$  en la configuración dodecaédrica que se asemeja a un cubo deformado. Un ion trivalente de tierras raras puede sustituir al  $Y^{3+}$  con independencia de la compensación de carga. Sin embargo, debido a la diferencia de los radios iónicos puede ocurrir una compensación local de carga [12]. Uno de los materiales láser más conocidos es el YAG dopado con  $Nd^{3+}$ . En esta aplicación, cerca del 1% de los iones itrio son remplazados por iones de neodimio. La longitud de onda característica de este dispositivo es de 1064 nm, en el infrarrojo. Los láseres Nd-YAG se encuentran entre los dispositivos láser de mayor empleo, con aplicaciones comerciales, médicas (oftalmología, cosmética, dental), militares e industriales (tratamientos de superficie y mecanizados). El YAG dopado con  $Ce^{3+}$  (YAG:Ce) es utilizado como un fósforo en tubos de rayos catódicos y diodos emisores de luz blanca. También es utilizado como un material centellador [13].

En años recientes, la preparación de materiales dieléctricos nanoestructurados dopados con tierras raras y la investigación de sus propiedades físicas y ópticas se ha desarrollado rápidamente. Esto dado a las aplicaciones ópticas que presentan dichos materiales. Se han publicado una gran diversidad de artículos donde se discute la influencia del tamaño de las partículas en las propiedades eléctricas y ópticas del material dieléctrico. Recientemente, se ha investigado el efecto del tamaño en las propiedades luminiscentes de materiales nanoestructurados dopados con tierras raras [14].

Algunos grupos de investigación han centrado su atención en la luminiscencia de nanomateriales a base de óxido, esto dada su excelente estabilidad y bajo costo. Entre los materiales

a base de óxido, los correspondientes al grupo granete han destacado debido a sus interesantes propiedades físicas y químicas. Por otra parte, las investigaciones enfocadas a las aplicaciones ópticas de los granetes dopados con  $\text{Ln}^{3+}$  demostraron que los nanogranetes correspondientes pueden ser empleados como fósforos o cristales láser, entre ellos los nanocristales YAG [15].

### 1.1.3. Defectos en la red cristalina del YAG

En sólidos cristalinos, un defecto se define como una perturbación a la periodicidad que presenta la red microscópica de un cristal, contrastando con lo que se considera un cristal perfecto. Sin embargo, en la realidad todos los cristales presentan defectos [16]. Se les denomina defectos puntuales a aquellos que se dan a nivel atómico, es decir, a nivel de las posiciones de los átomos individuales. Los defectos puntuales de un material pueden ser clasificados en tres tipos generales:

1. Defectos intrínsecos o naturales.

Pueden ser:

- a) Vacancias o falta de átomos (defectos Schottky).
- b) Defectos intersticiales (defectos Frenkel). Consiste en insertar un átomo X en un sitio no apropiado de la red que forma un cierto cristal X.
- c) Defectos de sustitución. Por ejemplo iones haluro en sitios alcalinos.

2. Defectos extrínsecos o impurezas (como impurezas químicas).

Pueden darse debido a:

- a) Sustitución con impurezas: un átomo Y toma el lugar de un átomo X.
- b) Inserción de impurezas: un átomo X es insertado en un sitio adicional no perteneciente al cristal perfecto.

3. Defectos producidos por radiación ionizante en haluros alcalinos.

Son llamados centros de color pues suelen absorber luz en el rango del visible, dando con ello un color al material cristalino que en un principio era transparente. Son generados por la introducción de impurezas o iones metálicos, por radiación X o  $\gamma$ , por bombardeo de electrones y neutrones, o por electrólisis.

De los defectos puntuales ya mencionados, los comúnmente observados en sólidos son los defectos debidos a sustituciones con impurezas, las vacancias o defectos Schottky (referidos a sitios usualmente ocupados por un átomo que es extraído y no remplazado), y los átomos intersticiales o defectos Frenkel (átomos que ocupan un lugar en la red cristalina que en principio debe estar vacío). En cuanto a los centros de color, los más comunes se presentan en la tabla 1.1 [17, 18].

Cuando la banda prohibida de materiales óxidos es dopada por metales de transición (Cr, Fe y Mn) sus propiedades se ven afectadas. La aplicación potencial de este material en gran medida es determinada por sus propiedades ópticas, que a su vez, son determinadas no sólo por su estructura, sino también por la presencia de defectos. Por lo tanto, es importante determinar los defectos presentes en el material y el efecto en sus propiedades [19].

La luminiscencia estimulada térmicamente es una herramienta experimental eficiente para el estudio de defectos puntuales extrínsecos e intrínsecos en una red cristalina. En ella se observan los procesos de atrapamiento y recombinación electrónica, fenómenos en los cuales los defectos son actores importantes [20].

El material YAG dopado con  $\text{Ce}^{3+}$  (Ce:YAG) es un fósforo bien conocido utilizado en dispositivos de iluminación de estado sólido con luz blanca (SSL) debido a su capacidad de convertir a amarilla  $\lambda \sim 570 - 590$  nm parte de la luz azul  $\lambda \sim 450 - 495$  nm emitida por un diodo emisor de luz (LED) a base de GaN (nitruro de galio). La absorción en el azul y la emisión en el amarillo por parte del material se deben a las transiciones  $4f \rightarrow 5d$  y  $5d \rightarrow 4f$  del  $\text{Ce}^{3+}$ , lo cual depende de la estructura local del defecto por sustitución Ce. Por ejemplo, en un intento para controlar el color del fósforo, el cambio en la estructura local de los defectos activos a través del co-dopaje ha sido utilizado como un medio práctico para identificar el corrimiento al azul y el corrimiento al rojo de la emisión  $5d \rightarrow 4f$ , cuestión que se considera una de las claves de las tecnologías SSL [21].

Los defectos más comunes encontrados en YAG irradiado por neutrones son vacancias aniónicas. La vacancia de aniones ocurre en dos estados de carga: centros tipo  $\text{F}^+$  y  $\text{F}$ , que corresponden a vacancias de oxígeno con uno y dos electrones, respectivamente. El segundo tipo de defecto más común son los centros tipo V. El más simple de estos consiste de un hueco atrapado en la vacancia del ion metálico huésped, con el hueco siendo compartido con el oxígeno de junto [19].



Centro de color	Definición
F	Es el más simple. Consiste en un electrón ligado a la vacancia de un ion negativo.
V	Es similar al centro F, con la diferencia que la vacancia es de un ion positivo. Representa una trampa de huecos.
$V_K$	Se obtiene cuando un hueco es atrapado por un par de iones negativos.
$V_3$	Consiste en una molécula de halógeno neutra que ocupa el sitio de un ion halógeno.
R	También es llamado centro $F_3$ . En él tres vacancias de ion negativo atrapan tres electrones.

Tabla 1.1: Centros de color más frecuentes en sólidos cristalinos [17].

#### 1.1.4. Propiedades ópticas del YAG

Las propiedades ópticas de un material se refieren a las manifestaciones físicas que presenta cuando es expuesto a radiación electromagnética (luz). Algunas propiedades ópticas de interés que pueden distinguirse son brillo, color, transparencia, luminiscencia, índice de refracción, birrefringencia, reflectividad y polarización.

Brillo. Se refiere al aspecto general de la superficie de un material cuando se refleja la luz. El brillo de los materiales puede ser metálico y no metálico.

Color. Cuando la luz incide en la superficie de un mineral, parte de ella se refleja y parte se refracta. Si la luz no sufre absorción, el material es incoloro. Los materiales son coloreados dado a la absorción de radiación en cierto rango de longitudes de onda, donde el color es el resultado de la superposición de aquellas ondas electromagnéticas que llegan al ojo. Los iones de ciertos elementos absorben la luz muy intensamente y su presencia en cantidades pequeñas, aun en trazas, puede ser la causa de que el material tenga un color intenso. Estos elementos son denominados cromóforos.

Transparencia. Según el comportamiento que presenten los materiales ante la luz, pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- Materiales transparentes: Son aquellos que dejan pasar la luz a través de ellos sin ninguna dificultad. Un objeto visto a través de un material transparente, puede observarse perfectamente con todos sus detalles.
- Materiales translúcidos: Son aquellos que dejan pasar la luz a través de ellos, pero transmiten una imagen difusa. Un objeto visto a través de un material translúcido, es probable que solo se le distingan su contorno.
- Materiales opacos: Son aquellos que no dejan pasar la luz a través de ellos.

Luminiscencia. Puede definirse como cualquier emisión de luz por parte de un material que no es resultado directo de la incandescencia. Normalmente, la luminiscencia suele ser débil y puede observarse únicamente en la oscuridad. Son fenómenos luminiscentes la fluorescencia, la fosforescencia, la termoluminiscencia, etc. (Este punto será discutido con mayor detalle en la sección 1.2).

Índice de Refracción. Cuando un haz de luz pasa de un medio a otro pierde energía y, en consecuencia, cambia su velocidad. Esto se traduce en un cambio de dirección del haz de luz. La velocidad relativa de la luz que atraviesa un medio se expresa por medio de una propiedad óptica llamada índice de refracción ( $n$ ). El valor de  $n$  se define como el cociente de la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en el medio considerado, es decir:

$$n = \frac{c}{v} \quad (1.1)$$

Los índices de refracción para la luz que pasa de un medio con índice  $n_1$  a otro con índice  $n_2$  están relacionados con los ángulos de incidencia y refracción según la ley de Snell.

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (1.2)$$

Si la luz transita entre dos medios tales que  $n_1 > n_2$ , el ángulo de refracción se hace más pequeño. La apariencia del material es una consecuencia de la magnitud del índice de refracción. El centelleo característico asociado a los diamantes y a ciertas piezas de arte de vidrio es resultado de un elevado valor de  $n$ , lo cual permite que se produzcan múltiples reflexiones internas de la luz en el material.

Birrefringencia. También es conocida como doble refracción. Es la posesión de más de un índice de refracción por parte de un material.

Reflectividad. Se define como la fracción de luz reflejada y está relacionada con el índice de refracción a través de la ecuación de Fresnel, donde si  $\theta_i \approx 0$ , se tiene:

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (1.3)$$

Esta ecuación es una buena aproximación en un amplio intervalo para  $\theta_i$  (ángulo de incidencia). Los materiales con un alto índice de refracción son también altamente reflectantes.

Polarización de la luz. La luz puede ser considerada como un movimiento ondulatorio cuyas vibraciones tienen lugar en todas las direcciones que forman ángulo recto con la dirección de propagación. Cuando el movimiento ondulatorio se reduce a vibraciones en un solo plano, se dice que la luz está polarizada en un plano [22,23].

En materiales semiconductores la absorción de luz se da de manera selectiva. La absorción de luz por parte de los electrones en el material sólo ocurre si la energía  $h\nu$  del fotón incidente es mayor que cierta cantidad de energía  $E_{gap}$ , la cuál es asociada a la “banda prohibida” de la muestra y está directamente relacionada a la longitud de onda de emisión/absorción del dispositivo óptico [19,22].

Experimentalmente se ha encontrado que los materiales para los cuales  $E_{gap}$  es menor a 1.8 eV absorben completamente la radiación, por lo que su color es negro (por ejemplo, Si y GaAs); los materiales con  $E_{gap}$  mayor a 3.1 eV no presentan absorción, por lo que tienen la característica de ser transparentes (por ejemplo, el diamante); y finalmente los materiales con un valor de  $E_{gap}$  en la región intermedia de las ya mencionadas presentan absorción parcial, por lo que presentarán un color característico [22].

El material YAG posee una amplia banda prohibida, la cual es de aproximadamente 7 eV, con un nivel de Fermi de 1.9 eV. Su banda prohibida decrece con el incremento de la temperatura. Estas características lo hacen atractivo tanto óptica como electrónicamente [19].

Se sabe que el ambiente de crecimiento de los cristales ejerce una influencia sustancial en sus propiedades. Aunque hay un número considerable de trabajos dedicados a los centros de color en cristales YAG, la naturaleza de los centros todavía no está claramente entendida. Un tipo particular de centros se observa a menudo en cristales YAG cultivados en una atmósfera reductora, los cuales presentan una banda de absorción principal en 370 nm y la banda luminiscente correspondiente en 400 nm. Además de esta banda principal, hay otras bandas en la región de longitud de onda más corta del espectro de excitación. Una condición necesaria para obtener una concentración considerable de los centros mencionados es la deficiencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (o exceso de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) en los cristales de YAG. En principio, el constituyente principal del centro podría ser un catión intersticial o un vacante aniónico con uno o dos electrones atrapados [24].

Típicamente, el YAG exhibe una longitud de onda de emisión/absorción en la región entre el verde y el ultravioleta, dentro del espectro electromagnético [19]. El material YAG es un cristal activo láser cuando dopantes tales como Nd, Tm, Er o Cr son usados. Siendo cúbico no presenta doble refracción y se utiliza algunas veces como un material de ventana sustituto al zafiro. En la tabla 1.2 se presentan las propiedades del YAG importantes en la descripción óptica del mismo [25–27].

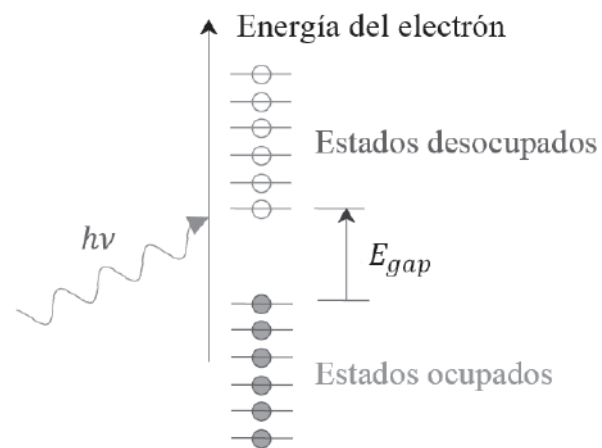


Figura 1.2: Figura ilustrativa de la banda prohibida y los estados electrónicos [22].

Propiedad físicas y ópticas	Magnitud
Rango de transmisión	0.21 a 5.5 $\mu\text{m}$
Índice de refracción	1.81523 en 1.06 $\mu\text{m}$
Perdidas por reflexión	16.7% en 1.06 $\mu\text{m}$
Coefficiente de absorción (atenuación)	n/a
Pico de Reststrahlen	n/a
Densidad	4.56 $\text{g}/\text{cm}^3$
Punto de fusión	1940 $^{\circ}\text{C}$
Conductividad térmica	12.9 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$
Dureza	1215 (Escala Knoop)
Calor específico	590 $\text{J}\cdot\text{Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
Constante dieléctrica	11.7
Módulo de Young	300 GPa
Módulo de cizalladura	n/a
Módulo de compresibilidad	n/a
Límite elástico aparente	280 MPa
Coefficiente de Poisson	0.28

Tabla 1.2: Propiedades físicas y ópticas del material YAG [25].

## 1.2. Antecedentes Teóricos en Termoluminiscencia

La luminiscencia es un fenómeno físico caracterizado por la emisión de luz por parte de ciertos tipos de materiales sólidos, donde dicha emisión es debida a la liberación de energía almacenada dentro del material proveniente de excitaciones previas por luz visible, infrarroja, ultravioleta y radiaciones ionizantes [17]. La luz emitida por parte del material tiene una mayor longitud de onda que la radiación incidente (Ley de Stokes) y ella es característica del material luminiscente, no de la radiación incidente [28].

### 1.2.1. Fenómenos Luminiscentes y Métodos de Excitación

Para observar el fenómeno de luminiscencia es necesario contar con una fuente de radiación externa la cual promueva la excitación de los electrones en el material. La emisión de luz tiene lugar en un tiempo característico  $\tau_c$  después de la absorción de radiación, esto es, el tiempo que toma a los electrones regresar de un nivel excitado a un nivel de menor energía. Este parámetro hace posible subclasificar el fenómeno de luminiscencia como fluorescencia ( $\tau_c < 10^{-8}$  s) y fosforescencia ( $\tau_c > 10^{-8}$  s), siendo cada una considerada como un proceso independiente y dependiente de la temperatura, respectivamente [28].

La fosforescencia puede ser subclasificada como fosforescencia de periodos cortos ( $\tau_c < 10^{-4}$  s) y de periodos largos ( $\tau_c > 10^{-4}$  s). Este tiempo de retraso en el caso de la fosforescencia es asociado a la existencia de estados metaestables (defectos e impurezas) en el material, los cuales son considerados como trampas electrónicas.

La luminiscencia de un material, ya sea orgánico o inorgánico, se describe mediante la emisión de luz del mismo. Así, algunos tipos de fenómenos luminiscentes y los métodos de excitación utilizados en los mismos son presentados en la tabla 1.3 [17].

<b>Fenómeno Luminiscente</b>	<b>Método de Excitación</b>
Bioluminiscencia	Energía de reacciones bioquímicas
Catodoluminiscencia	Rayos catódicos (haces de electrones)
Quimioluminiscencia	Energía de reacciones químicas
Electroluminiscencia	Campos eléctricos
Fotoluminiscencia	Fotones (radiación UV, visible e IR)
Piezoluminiscencia	Presión
Triboluminiscencia	Fricción
Radioluminiscencia	Radiación ionizante
Sonoluminiscencia	Ondas de sonido
Fluorescencia	Radiación ionizante, UV y luz visible
Fosforescencia	Radiación ionizante, UV y luz visible
Termoluminiscencia	Radiación ionizante, UV y luz visible

Tabla 1.3: Fenómenos luminiscentes observados en diversos materiales [17].



### 1.2.2. Termoluminiscencia

La luminiscencia térmicamente estimulada o termoluminiscencia (TL) es la emisión de luz por parte de un material aislante o semiconductor cuando este es calentado luego de haber sido previamente expuesto a radiación, lo cual no debe ser confundido con la emisión espontánea de luz de una sustancia cuando esta es calentada hasta la incandescencia [28]. El primer registro de emisión TL fue realizado en 1663 por Robert Boyle. El fenómeno fue reportado por la Royal Society of London asegurando haber observado luminiscencia en un diamante luego de haber sido calentado en la oscuridad [29].

### 1.2.3. Principios fundamentales de la emisión termoluminiscente

Es posible enunciar tres principios fundamentales para la producción del fenómeno de la termoluminiscencia:

1. El material debe ser aislante o semiconductor. Los metales no exhiben propiedades luminiscentes.
2. El material debe absorber energía durante algún tiempo en el cual sea expuesto a radiación.
3. La emisión luminiscente debe ser provocada por el calentamiento del material.

Para que un material exhiba termoluminiscencia es necesaria, obligadamente, una exposición previa a la radiación. El material no puede presentar TL por simple calentamiento y enfriamiento. Si la intensidad de la luz se grafica como función de temperatura o tiempo el resultado es llamado curva TL (figura 1.3). La curva TL presenta uno o más máximos llamados picos TL [28].

### 1.2.4. Bandas de Energía y Niveles Localizados

La solución de la ecuación de Schrödinger para electrones sujetos a un potencial periódico muestra que los niveles energéticos permitidos se encuentra en cierto rango de valores conocidos como zonas permitidas. Otros posibles valores de energía constituyen lo que se conoce como zonas o bandas prohibidas (band gaps). La ocupación de cada zona o banda es descrita por la función de densidad de estados

$$N(E) = Z(E) f(E) \quad (1.4)$$

donde  $N(E)$  es la densidad de niveles de energía ocupados,  $Z(E)$  es la densidad de estados de energía disponibles y  $f(E)$  es la función de distribución de Fermi-Dirac dada por

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/kT} + 1} \quad (1.5)$$

donde  $E_f$  es el nivel de Fermi o potencial químico. En el cero absoluto, los niveles de energía por debajo de  $E_f$  están completamente llenos, mientras que los que están por arriba están completamente vacíos. Para materiales cristalinos (semiconductores o aislantes)  $E_f$  se encuentra por encima de la energía de valencia superior, por lo que la banda de valencia se encuentra completamente llena. Esto significa que no puede haber conductividad eléctrica. La conductividad eléctrica se presenta únicamente cuando a los electrones de valencia se les da la suficiente energía para superar cierto valor  $E_{gap}$  y así alcanzar la siguiente banda vacía, usualmente conocida como banda de conducción. La conductividad  $\sigma$  de estos tipos de materiales está caracterizada por una dependencia con la temperatura en la forma  $\exp(-E_{gap}/kT)$ , por lo que la conductividad va a cero cuando la temperatura va a cero. Cuando un material cristalino presenta defectos estructurales o impurezas, la falta de periodicidad en su estructura hace posible que los electrones posean energías que son prohibidas en un cristal perfecto. Un resultado de esto es la generación de nuevas bandas de absorción óptica.

Los defectos presentes en un material cristalino dan lugar a niveles de energía permitidos dentro de la banda prohibida. Las bandas de valencia y conducción se extienden por todo el cristal, mientras que los estados de defectos se centran en ellos mismos, por lo tanto se denominan “niveles de energía localizados”. La posición de los niveles localizados dentro de la banda prohibida es determinada por la energía requerida para liberar al electrón. El nivel energético referido a la vacancia de cationes esta debajo del nivel de equilibrio de Fermi, siendo este una potencial trampa de huecos. Por otro lado, el nivel energético referido a la vacancia de aniones está por arriba del nivel de la energía de Fermi, lo que significa que el nivel está vacío de electrones y el defecto es una potencial trampa de electrones. En la figura 1.4 se muestra un diagrama de bandas de energía para un material cristalino en equilibrio en el cero absoluto. En este diagrama los niveles debajo de  $E_f$  están llenos de electrones, mientras los niveles que se encuentra por arriba están vacíos. [28].

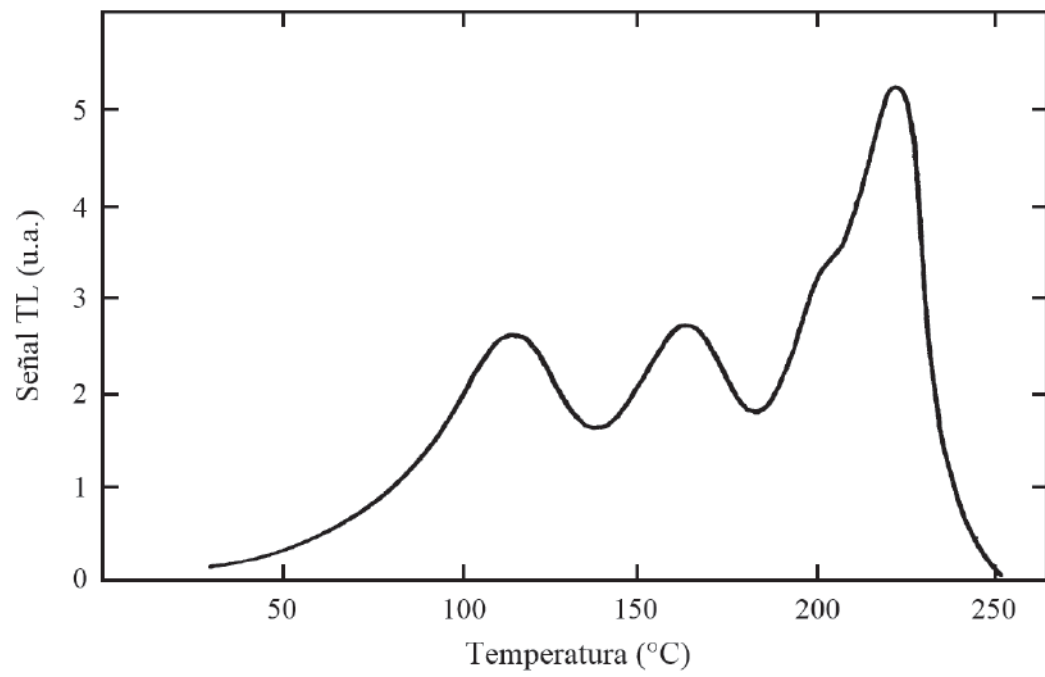


Figura 1.3: Forma de una curva TL típica [28].

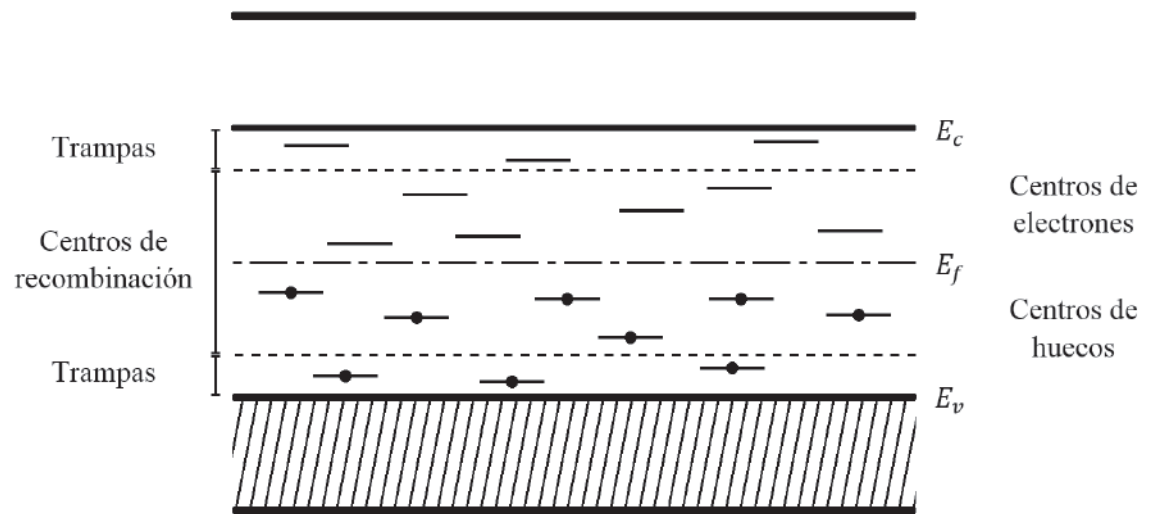


Figura 1.4: Bandas de energía para un material cristalino en equilibrio en el cero absoluto [28].

### 1.2.5. Trampas y Centros de Recombinación

Una característica fundamental de todo proceso luminiscente es el cambio en la ocupación de los varios estados localizados de energía, lo cual es implementado por las transiciones electrónicas de un estado de energía a otro. Algunos tipos de transición se muestran en la figura 1.5 [30].

Cuando incide radiación en el material, los electrones excitados pasan de la banda de valencia a la de conducción (a), aquí pueden desplazarse hasta ceder la energía suficiente para regresar a la banda de valencia. Cuando ocurre esto, los electrones pueden ser atrapados en defectos o impurezas del material (b), los cuales son conocidos como trampas. Por otra parte, mientras los electrones se desplazan por la banda de conducción los huecos lo hacen a través de la banda de valencia hasta ser atrapados por trampas para huecos, los cuales se encuentran ubicados en niveles cercanos a la banda de valencia (e).

Los electrones atrapados en materiales termoluminiscentes pueden ser retenidos en las trampas por períodos prolongados de tiempo hasta la aplicación de energía externa conocida como estimulación térmica. Cuando la estimulación térmica es suficiente ella logrará liberar a los electrones (c) y huecos (f) de las trampas [31–34]. Una segunda opción para la liberación de los electrones y huecos es que ellos pueden recombinarse con una carga del signo opuesto, ya sea directamente (h) o indirectamente por recombinación con una carga previamente atrapada. Si cualquiera de estos mecanismos de recombinación es acompañado por la emisión de luz (es decir, de un fotón), entonces el resultado es el fenómeno de la luminiscencia [28].

La intensidad de la luz emitida por el material cristalino depende considerablemente del tipo y concentración de impurezas o dopantes en el mismo [31]. La clasificación usada para distinguir entre una trampa y un centro de recombinación se basa en la probabilidad relativa de recombinación y excitación térmica. Si la transición (c) es más probable que la transición (d), el centro de atrapamiento de electrones es considerado una trampa, e inversamente, si la transición (d) es más probable que la transición (c), el nivel de energía corresponde a un centro de recombinación. Similarmente para los centros de atrapamientos de huecos y las transiciones (g) y (f).

La probabilidad de que un portador de carga se libere térmicamente de su trampa está exponencialmente relacionada a  $E/kT$ , donde  $E$  es la profundidad de la trampa, es decir, la diferencia de energía entre el nivel de la trampa y el borde de la banda correspondiente. Así, para una temperatura dada aquellos centros con  $E$  pequeña tienen mayor probabilidad de ser trampas

---

que los centros con  $E$  grande. Por esta razón, los centros de recombinación están localizados hacia el centro de la banda prohibida y las trampas están localizadas hacia los bordes. Además, con esto es posible observar como un centro considerado una trampa en una temperatura puede llegar a ser un centro de recombinación cuando se lleva a una temperatura más baja, y viceversa [28].

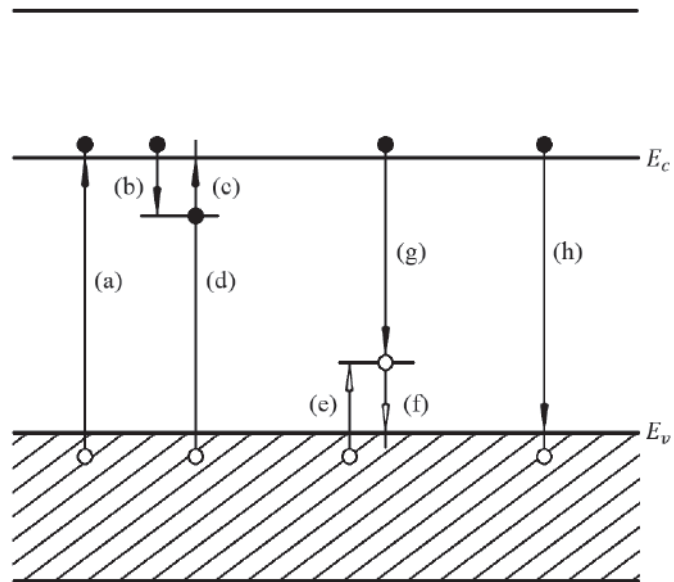


Figura 1.5: Transiciones electrónicas comunes en materiales semiconductores y aislantes [28].

### 1.2.6. Modelos de TL

#### Modelo simple de termoluminiscencia

A partir de la teoría de bandas, el proceso por el cual los materiales emiten luz al ser calentados puede ser entendido considerando el modelo más simple posible, es decir, el compuesto solamente dos niveles localizados: una trampa aislada T y un centro de recombinación CR. Se denota por  $N$  la concentración total de trampas en el cristal (por unidad de volumen  $m^{-3}$ ), por  $n(t)$  la concentración de llenado de las trampas en el cristal (en  $m^{-3}$ ) y por  $n_h(t)$  la concentración de huecos atrapados en los centros de recombinación (en  $m^{-3}$ ). La concentración inicial de llenado de las trampas, es decir, al tiempo  $t = 0$  se denota por  $n_0$ .

En un experimento termoluminiscente típico la temperatura  $T$  de la muestra es elevada mediante un calentamiento lineal  $T = T_0 + \beta t$ , donde  $T_0$  es la temperatura inicial y  $\beta$  es la razón de calentamiento.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (1.6)$$

Al incrementar la temperatura de la muestra los electrones atrapados en T son liberados en la banda de conducción. Estos electrones en la banda de conducción pueden recombinarse con los huecos en CR, o bien, pueden ser atrapados nuevamente en T. La intensidad de la luz emitida (intensidad TL) es igual a la tasa de recombinación de los huecos y electrones en CR, y está dada por

$$I(t) = -\frac{dn_h}{dt} \quad (1.7)$$

En la figura 1.6 se muestra un diagrama esquemático para el perfil de temperatura  $T(t)$ , la concentración de huecos  $n_h(t)$  atrapados en el centro de recombinación y la intensidad termoluminiscente  $I(t)$  como funciones del tiempo  $t$  para un experimento realizado con una razón lineal de calentamiento  $\beta$  [28, 32].



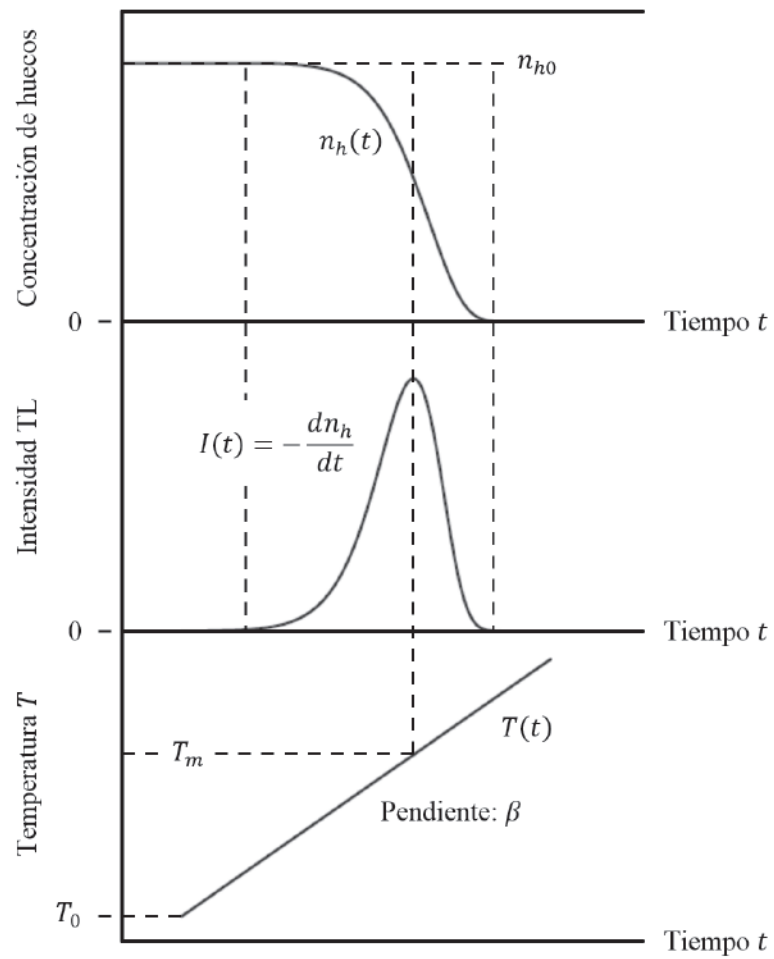


Figura 1.6: Comportamiento de  $T(t)$ ,  $n_h(t)$  e  $I(t)$  como funciones del tiempo en una muestra TL bajo una razón de calentamiento lineal [28].

**Expresiones para cinéticas TL de primer orden, segundo orden y orden general**

Las ecuaciones que gobiernan los procesos termoluminiscentes han sido dadas por los modelos de Randall-Wilkins, Garlick-Gibson y May-Partridge para primer orden, segundo orden y orden general, respectivamente. En ese orden, las expresiones para la intensidad termoluminiscente  $I(t)$  que presenta cada modelo son:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = nse^{-E/kT} \quad (1.8)$$

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^2}{N}se^{-E/kT} \quad (1.9)$$

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^b s' e^{-E/kT} \quad (1.10)$$

donde  $E$  es la energía de activación (profundidad de la trampa),  $k$  es la constante de Boltzmann,  $t$  es el tiempo y  $T$  la temperatura absoluta (en K). Como ya se mencionó, en un experimento típico se presenta una razón de calentamiento lineal  $\beta$  dada por (1.6). El resto de los términos en las ecuaciones anteriores se explican en la tabla 1.4. Debe notarse que aunque las ecuaciones (1.8) y (1.9) pueden ser derivadas del modelo simple de termoluminiscencia asumiendo ciertas simplificaciones, la ecuación (1.10) es completamente empírica.

Las ecuaciones (1.8), (1.9) y (1.10) pueden ser integradas asumiendo una razón de calentamiento dada por (1.6). Así, las siguientes ecuaciones pueden ser obtenidas:

$$I(t) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (1.11)$$

$$I(t) = \frac{n_0^2}{N} s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{n_0 s}{\beta N} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-2} \quad (1.12)$$

$$I(t) = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{s''(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (1.13)$$

En las ecuaciones anteriores,  $n_0$  denota el número de electrones inicialmente atrapados (por unidad de volumen,  $m^{-3}$ ) y  $s'' = s' n_0 (b-1)$  es un parámetro empírico que actúa como un factor de frecuencia “efectivo” para cinética de orden general. Debe notarse que las integrales que aparecen en estas expresiones sólo pueden ser calculadas con métodos numéricos.

Usando el criterio de la primera derivada en las ecuaciones (1.8), (1.9) y (1.10) se pueden obtener las expresiones para calcular el valor máximo de la curva TL. Haciendo esto, se obtienen las siguientes expresiones para primer orden, segundo orden y orden general:

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \quad (1.14)$$

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \left[1 + \left(\frac{2kT_M}{E}\right)\right] \quad (1.15)$$

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \left[1 + (b-1) \left(\frac{2kT_M}{E}\right)\right] \quad (1.16)$$

Aquí,  $T_M$  denota la temperatura correspondiente al punto de intensidad TL máxima. El análisis de los picos TL puede involucrar más de tres parámetros. Pueden analizarse los picos TL individualmente usando diversas técnicas para determinar los parámetros cinéticos ( $E$ ,  $s$ ,  $b$ ). En un experimento, las cantidades de mayor interés son la temperatura  $T_M$  y el ancho de dicho pico, aunque calcular los puntos de inflexión en la curva TL también puede resultar útil.

En la figura 1.7 se muestra una comparación de las curvas TL para primer y segundo orden, con  $E = 1$  eV,  $s = 10^{12}$  s<sup>-1</sup> y  $n_0 = N = 10^3$  m<sup>-3</sup>. En el caso de la curva TL de segundo orden se observa un retardo debido al reatrapamiento de electrones en las trampas, lo cual se observa mayormente en la parte descendente de la curva.

En la figura 1.8 se presentan los picos TL para primer y segundo orden calculados a partir de las ecuaciones (1.11) y (1.12) para diferentes concentraciones iniciales  $n_0$  de electrones atrapados, con  $E = 1$  eV,  $s = 10^{12}$  s<sup>-1</sup>,  $n_0 = N = 10^{10}$  m<sup>-3</sup>. Aquí se observa que para cinética de primer orden  $T_M$  no depende de  $n_0$ , mientras que para cinética de segundo orden cuando  $T_M$  se desplaza hacia temperaturas más altas  $n_0$  decrece.

En la figura 1.9 se presenta las gráficas de algunos picos TL según la ecuación (1.11) para cinética de primer orden. En las gráficas (a) se toman diferentes valores para el factor de frecuencia  $s$  con  $E = 1$  eV y en las gráficas (b) se toman diferentes valores para la energía de activación  $E$  con  $s = 10^{12}$  s<sup>-1</sup>. En ellas se observa que la curva TL se desplaza hacia las temperaturas más altas con el incremento de  $E$  o la disminución de  $s$ .

En la figura 1.10 se muestra las gráficas de algunos picos TL en cinética de orden general según la ecuación (1.13), para diferentes valores del parámetros de orden cinético  $b$ , con  $E = 1$  eV,  $s = 10^{12}$  s<sup>-1</sup>,  $n_0 = N = 1$  m<sup>-3</sup> [32].

Constante	Descripción física
$s$	Factor de frecuencia. Es característico de cada trampa y es interpretado como el número de electrones por segundo que son liberados de dicha trampa. Típicamente presenta valores en el rango de $10^{12}$ a $10^{14} \text{ s}^{-1}$ .
$b$	Orden cinético. Típicamente con valor entre 1 y 2.
$s'$	Factor de frecuencia pre exponencial efectiva para cinética de orden general.

Tabla 1.4: Constantes utilizadas en las ecuaciones de descripción cinética [32].

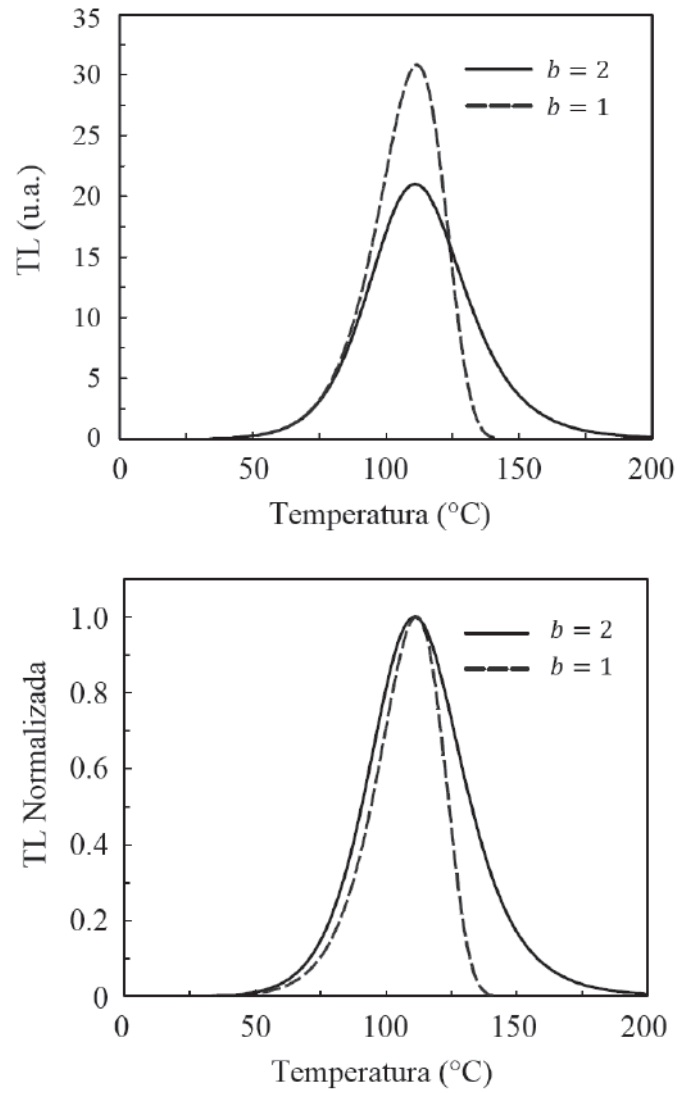


Figura 1.7: Picos TL para primer y segundo orden con  $E$ ,  $s$  y  $n_0$  constantes [32].

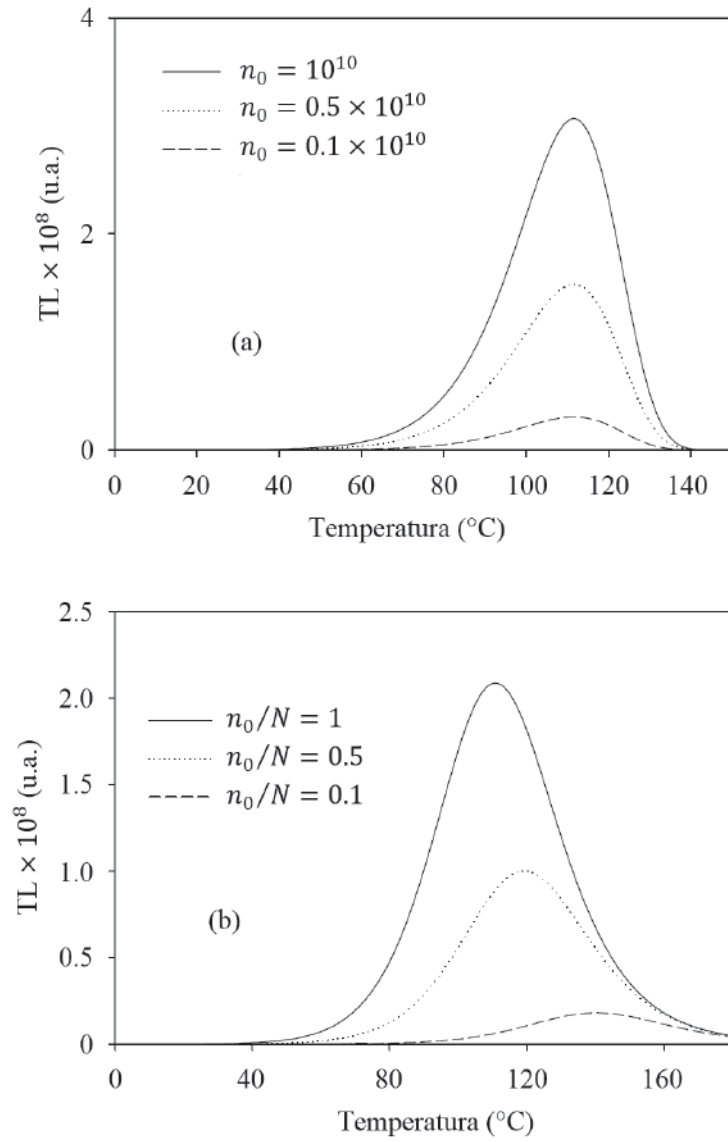


Figura 1.8: Picos TL para primer y segundo orden según las expresiones (1.11), (1.12) para diferentes valores de  $n_0$  con  $E$ ,  $s$  y  $n_0$  constantes [32].

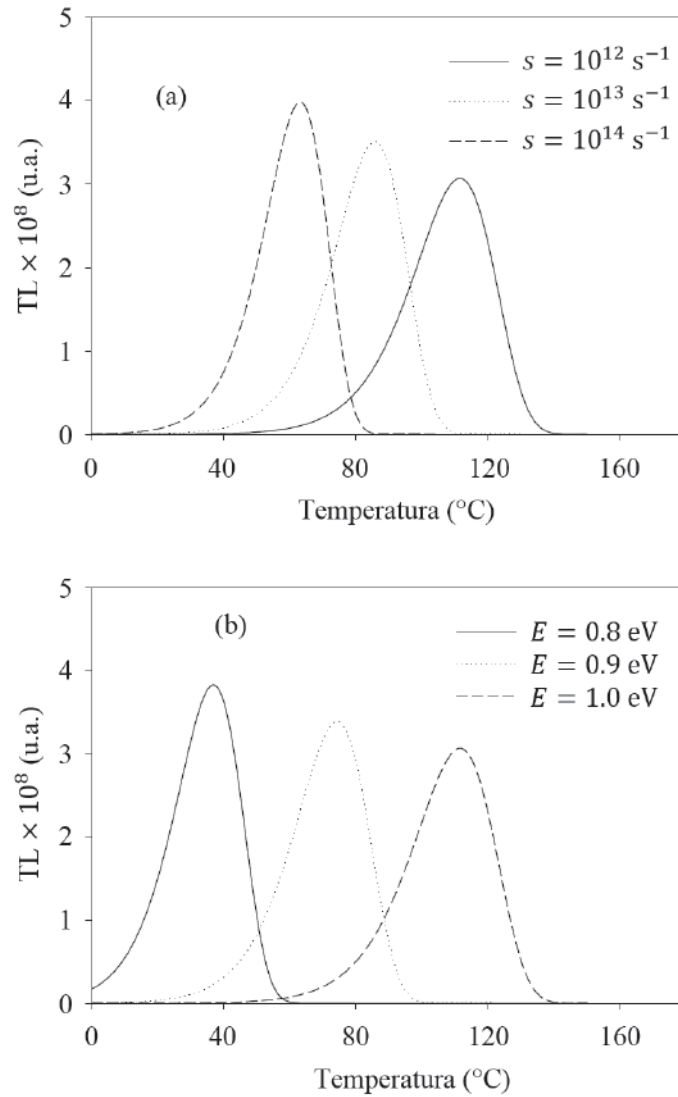


Figura 1.9: Picos TL para cinética de primer orden según la ecuación (1.11) para: (a) diferentes valores de  $s$  con  $E$  constante y (b) diferentes valores de  $E$  con  $s$  constante [32].

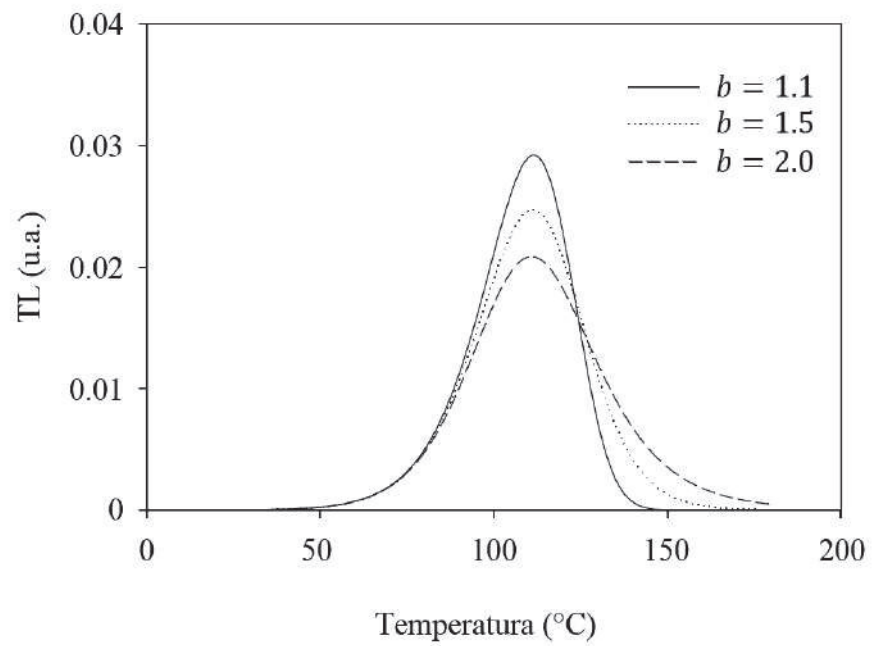


Figura 1.10: Picos TL para cinética de orden general según la ecuación (1.13) para diferentes valores de  $b$  con  $E$ ,  $s$  y  $n_0$  constantes [32].



### 1.2.7. Método de Mckeever

EL método de análisis parcial o total de la curva TL se deriva de los trabajos realizados en 1948 por parte de Garlick & Gibson. Ellos encontraron que el aumento inicial de la curva termoluminiscente depende de la temperatura en forma exponencial de acuerdo a la siguiente expresión:

$$I(t) = \text{constante} \times e^{-\frac{E}{kT}} \quad (1.17)$$

Esta expresión puede ser entendida al examinar cualquiera de las expresiones asociadas cualquier orden cinético si se considera que la temperatura a la cual el espécimen es calentado es lo suficientemente baja para que  $n$  sea aproximadamente constante. Claramente, si se realiza una gráfica de  $\ln(I)$  como función del inverso de la temperatura,  $1/T$ , sobre la región limitada por la consideración ya mencionada se obtendrá una línea recta con pendiente  $-E/k$ , a partir de la cual puede ser fácilmente determinada la energía de activación  $E$  asociada algún defecto de la muestra. Este procedimiento es comúnmente denominado el método de “ascenso inicial”.

El requerimiento importante en el análisis anterior es que  $n$  sea aproximadamente constante. Esta suposición deja de ser válida únicamente para un aumento de la temperatura más allá de cierto valor crítico  $T_c$ . Haake analizó este hecho concluyendo que la línea producto de haber graficado  $\ln(I)$  como función de  $1/T$  no es el criterio que debe usarse para analizar la aplicabilidad de la técnica. El demostró que  $T_c$  es un factor considerablemente menor que la temperatura del valor máximo  $T_M$  de pico asociado al defecto en cuestión. Kivits & Hagebeuk fueron más allá para demostrar que la temperatura  $T_c$  no debe corresponder a una intensidad más grande que el 10 % o 15 % de la intensidad máxima.

Claramente, la técnica de ascenso inicial puede ser usada únicamente cuando el pico TL está bien definido y separado de los otros picos, es decir, cuando se considera un pico TL aislado. En una curva TL real esto es un fenómeno inusual. Por ello, para solucionar este problema se han ideado varios métodos de separación de picos.

Posiblemente el proceso de separación de picos TL más popular es la técnica de “limpieza térmica” descrita por Nicholas & Woods. En este método el espécimen es calentado hasta una temperatura justo más allá del máximo del primer pico en la curva TL, con lo cual es vaciada sustancialmente la trampa responsable de este pico. La muestra es luego enfriada rápidamente y recalentada a una temperatura justo más allá del siguiente pico, y así sucesivamente a lo largo de la curva TL. Así, mediante la eliminación por etapas de los picos asociados a temperaturas

más bajas, se obtiene una curva de ascenso TL más limpia para el siguiente pico. Sin embargo, cuando hay una estrecha superposición entre dos picos el referido a una temperatura más baja no será completamente removido, lo que afectará el cálculo de  $E$  en el segundo pico.

Nahum & Halperin y Creswell & Perlman desarrollaron un principio para solucionar este problema. Ellos propusieron la realización de muchos ciclos de limpieza térmica, cada vez aumentando un poco la temperatura y calculando con ello un nuevo valor de  $E$  asociado a la curva TL en cada calentamiento. Si se realiza una gráfica de la energía de activación contra la temperatura  $T_{STOP}$  a la cual fue calentado se encontrará una gráfica en forma de “escalera”. Sin embargo, existen algunos problemas con este método. Los errores involucrados en los cálculos de la energía de activación son a menudo mayores que las diferencias en el valor de  $E$  para los picos individuales (especialmente cuando las diferencias del valor de  $E$  son muy pequeñas o hay una continuidad de trampas en el materia). En esta situación, la forma de escalera de la gráfica  $E - T_{STOP}$  no es obtenida.

Un método alternativo para obtener una mayor resolución en cuanto a los picos y, por ende, del número de trampas asociadas a ellos fue sugerido por McKeever. El método consiste principalmente en el monitoreo o seguimiento del pico termoluminiscente conforme  $T_{STOP}$  incrementa. En un pico TL asociado a cinética de primer orden, el valor de  $T_M$  es independiente de la concentración de portadores de carga atrapados. Para cinéticas diferentes a primer orden esto no es así, pues se observa un cambio en la posición del pico (hacia temperaturas más altas) cuando la concentración inicial de portadores de carga atrapados es reducida.

Considerando cinética de primer orden, McKeever utilizó la insensibilidad de  $T_M$  ante pequeñas variaciones de la concentración de portadores de carga atrapados como parámetro para seguir el cambio en la posición del primer máximo en la curva TL conforme  $T_{STOP}$  es incrementada. La técnica comienza por el calentamiento a una razón lineal de una muestra previamente irradiada hasta una temperatura  $T_{STOP}$  correspondiente a una posición dentro de la cola de la curva TL (figura 1.11). Enseguida, la muestra es enfriada rápidamente hasta alcanzar la temperatura ambiente y recalentada, con la misma razón lineal, para registrar la curva TL restante. Entonces, la posición  $T_M$  del primer máximo es determinada. Todo el proceso anterior es repetido usando un nuevo valor de  $T_{STOP}$  ( $T_{STOP}$  es incrementada en pasos pequeños de 3 a 5 °C).

El análisis se realiza a partir de la gráfica de  $T_M$  como función de la  $T_{STOP}$ . La gráfica de  $T_M$  como función de  $T_{STOP}$  muestra únicamente los picos más dominantes, los picos pequeños

permanecen ocultos por sus vecinos. Este análisis solo da una estimación de la posición de los picos verdaderos. Los valores de  $T_M$  de los picos verdaderos son usualmente más altos que la posición dada por la superposición de los picos. La resolución de la técnica se estima que es de 5 °C.

Gobrecht & Hofmann promovieron la idea de que un ciclo repetido de limpieza térmica produce un método de análisis que permite determinar la distribución de energías referidas a las trampas y, al mismo tiempo, conocer que parámetros del análisis de levantamientos iniciales se satisfacen. Si se eleva la temperatura unos pocos grados será muy pequeño el cambio de  $n$  durante el calentamiento. Así, si la intensidad luminiscente es monitoreada durante el enfriamiento habrá poca diferencia en la intensidad entre los ciclos de calentamiento y enfriamiento. Toda la termoluminiscencia puede ser excitada por pequeños ciclos repetidos de calentamiento y enfriamiento. El promedio de la profundidad de las trampas que están siendo estudiadas durante cada ciclo puede ser determinada mediante la pendiente de las curvas TL obtenidas cada ciclo. Entre más pequeño sea el aumento en la temperatura durante cada ciclo será más preciso el cálculo de  $E$ .

Los principales problemas relacionados a esta técnica son puramente experimentales. La razón de calentamiento debe ser muy alta para que los ciclos tengan un intervalo corto de repetición. Esto implica que se debe tener un excelente contacto térmico entre la muestra y la fuente que lo calienta, pues de no ser así podría generarse un gradiente de temperatura en la muestra [28].

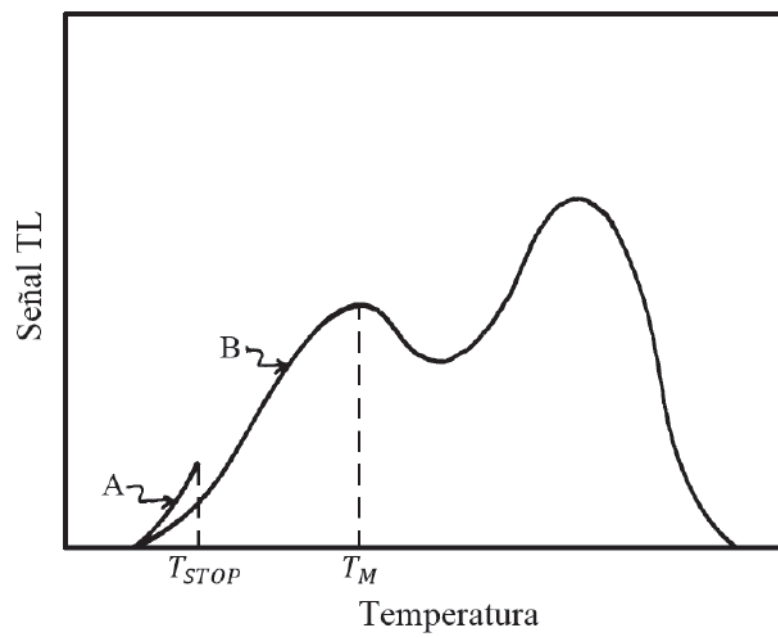


Figura 1.11: Gráfica representativa para  $T_{STOP}$  [28].

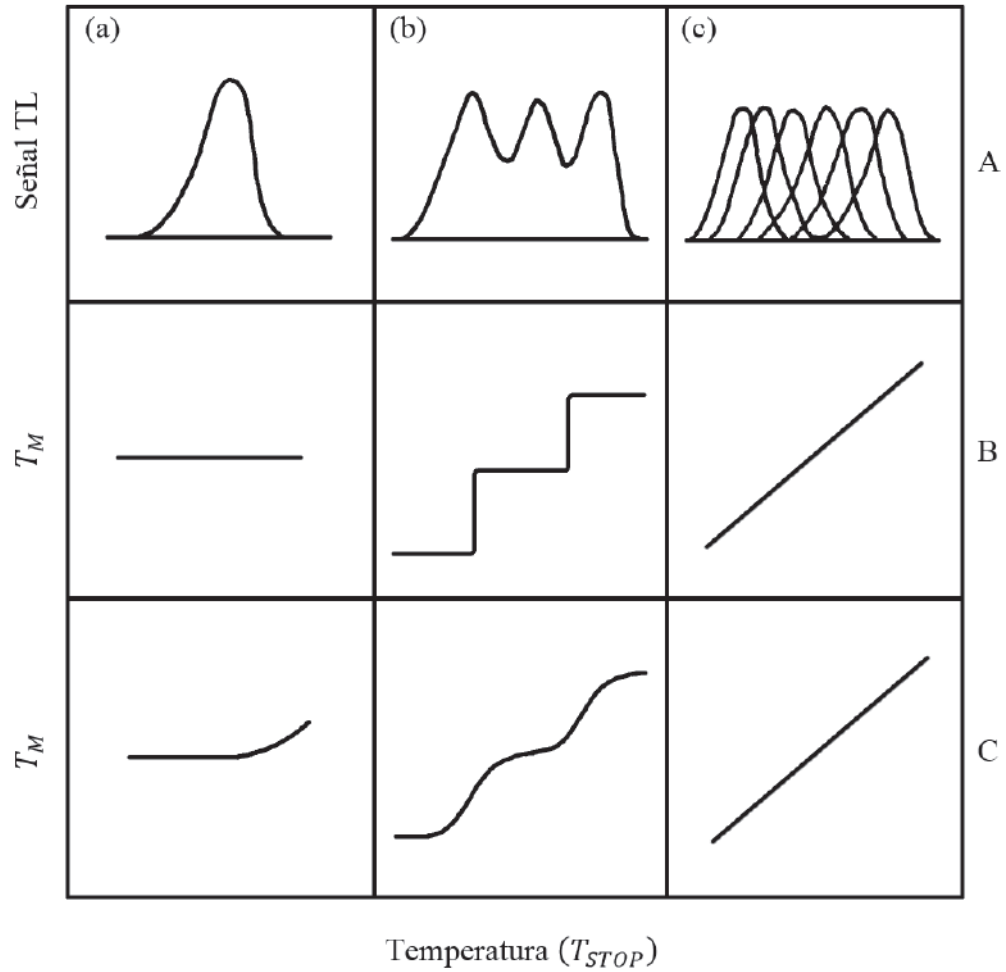


Figura 1.12: Forma de una gráfica  $T_M - T_{STOP}$  para cinética de primer orden (renglón B) y segundo orden (renglón C) [28].

### 1.3. Dosimetría Termoluminiscente (TLD)

La aplicación del fenómeno de la TL para medir la dosis de radiación absorbida ha ido progresando a lo largo del tiempo. En dosimetría de personal es común el empleo de detectores de estado sólido (semiconductores o aislantes), los cuales cuantifican la energía total depositada en un material previamente expuesto a radiación [33].

Los materiales TLD son cristalinos y al ser calentados, luego de haber sido expuestos a radiación, liberan los portadores de carga atrapados dentro de estados localizados en la banda prohibida del material para después presentar el fenómeno de recombinación radiativa. [30].

#### 1.3.1. Requerimientos del material en TLD

La selección de un material TLD para su uso en un dosímetro termoluminiscente requiere el preciso conocimiento de la aplicación particular en la cual será empleado. Las aplicaciones en las cuales puede ser utilizados dichos dosímetros se clasifican convenientemente en dos grupos: las aplicaciones para dosimetría de personal y las aplicaciones para monitoreo ambiental, con especial consideración en aplicaciones médicas y dosimetría en los reactores. Para hacer las mediciones con un límite de incertidumbre aceptable es esencial escoger el dosímetro correcto. La Organización Internacional de Normalización (ISO) es la organismo encargado de establecer los requisitos de desempeño para que los distintos tipos de dosímetros sigan las recomendaciones hechas por la Comisión Internacional de Protección Radiológica (ICRP) con respecto a limitación de dosis. El rendimiento de un dosímetro es evaluado examinando sus propiedades tales como linealidad, rango de dosis, respuesta TL en función de la dosis, respuesta TL en función de la longitud de onda (energía), reproducibilidad, estabilidad de la información almacenada, isotropía, efectos ambientales en el desempeño del dosímetro, homogeneidad por segmentos, entre otros. Además, el dosímetro debe ser económico y de lectura rápida y sencilla [17].

#### Respuesta TL en función de la dosis

Una propiedad deseable de un detector TLD es que exhiba una relación lineal entre la intensidad termoluminiscente y la dosis a la cual fue expuesto. Sin embargo, la mayoría de los materiales no exhiben esta propiedad sobre ciertos rangos de dosis. A pesar de ello, esta característica no lo excluye para que pueda ser empleado como dosímetro TL si se realiza una cuidadosa calibración.

La exposición previa a radiación y los tratamientos térmicos pueden afectar la linealidad y

por tanto la reutilización de un dosímetro, pues el material puede modificar su respuesta TL en función de la dosis. La dosis más baja que puede ser detectada por el material corresponde a aquella intensidad termoluminiscente que es significativamente más grande que la intensidad de la muestra no irradiada. Para propósitos de normalización, ésta es tomada como tres veces la desviación estándar de la lectura a dosis cero. Esta cantidad es variable y no sólo depende de la sensibilidad intrínseca del material sino también del tamaño del detector, la sensibilidad del equipo a lecturas bajas y la previa exposición a radiación y tratamientos térmicos por parte del material [17].

### Fading (desvanecimiento) y estabilidad

Al escoger un detector TLD es importante considerar la estabilidad de la señal para el medio en el cual va a operar. Esto hace necesario evaluar las pérdidas de carga en las trampas del material por calentamiento (fading térmico), luz (fading óptico) u otro factor.

Un punto importante es que si la profundidad de la trampa  $E$  es demasiado pequeña ocurrirá un gran fading en la señal. Para propósitos dosimétricos, es deseable caracterizar el detector mediante una curva TL con un pico en el rango de 200 a 250 °C (que  $E$  sea lo suficientemente pequeña para que el vaciado de la trampa no sea apreciable pero lo suficientemente grande para evitar ruido de fondo). Ocasionalmente puede ser requerido un dosímetro que opere en un medio ambiente con temperaturas altas. En este caso, es necesario seleccionar particularmente picos de temperatura alta.

Con respecto al fading óptico, para aplicaciones dosimétricas un material es normalmente examinado exponiendo la muestra irradiada a una fuente de luz con longitud de onda conocida y, después de un cierto tiempo, comparando su señal termoluminiscente con la de una muestra similar puesta en un lugar oscuro (libre de la fuente de luz mencionada). Idealmente, no deben presentarse efectos ópticos.

Un error en la estimación puede ser resultado de lo que se conoce como fading anómalo de la señal. El fading anómalo es más difícil de detectar que el térmico y el óptico, pero generalmente ocurre en un número de casos mucho menor [17].

### Tratamiento térmico de borrado

El borrado térmico de un material puede cambiar la distribución de defectos en dicho espéci-

men, alterando con ello su sensibilidad. Es conocido en el tratamiento del LiF un procedimiento de borrado para el pico dosimétrico característico del mismo, lo cual se realiza para reducir el tamaño de los picos de temperaturas más bajas mediante cierto tratamiento térmico que evita su interferencia indeseable. Llevar a cabo el procedimiento de borrado luego de cada irradiación permite reestablecer el equilibrio de defectos para así permitir la reutilización del material [17].

#### **Otros factores.**

Hay muchas otras características que deberían ser consideradas al seleccionar un detector, y entre ellas están los efectos ambientales. Un dosímetro no debe experimentar cambios físicos o químicos durante su uso, por lo que debe encapsularse adecuadamente. Otro factor relevante es la medición de alguna TL espuria (no resultante de la irradiación de la muestra), la cual puede deberse a distintas causas. Una posibilidad puede ser que la carga sea transferida sin intención de una trampa profunda a una de las trampas TL durante la exposición a luz. Otras posibles causas que originan la TL espuria son la tribo-termoluminiscencia debida a la agitación o vibración entre los granos de la muestra (movimientos mecánicos) o la quimioluminiscencia debida a la energía que surge de posibles reacciones químicas. Una forma de suprimir la TL espuria es realizar las lecturas TL de las muestras en una atmósfera inerte [17].



### 1.3.2. YAG a nanoescala en TLD

Las características dosimétricas de los materiales TL dependen principalmente de los portadores de carga atrapados después de la exposición a irradiación y de la eficiencia de la recombinación radiativa de estas cargas liberadas por estimulación térmica. La emisión de luz térmicamente estimulada es ampliamente utilizada en prácticas de evaluación de dosis para medir niveles de radiación de diferentes tipos. La relación entre la intensidad de la señal TL y la dosis de irradiación proporciona la potencial aplicación en dosimetría de la muestra.

Recientemente se ha reportado la posibilidad de sintetizar nanofósforos YAG en una sola fase a baja temperatura, controlando tanto el tamaño como la morfología. Cuando el tamaño del fósforo se aproxima a la escala nanométrica, el material presenta un aumento en la emisión fluorescente, lo que incrementa su potencial en distintas aplicaciones. Recientemente se ha estudiado la aplicación dosimétrica de nanofósforos YAG, los cuales presentan defectos y trampas en su superficie tales que mejoran la emisión TL [34,35].

Basado en sus excelentes propiedades ópticas y luminiscentes, se ha demostrado que los materiales cristalino y nanocristalino YAG no dopados y dopados por alguna tierra rara poseen buenas propiedades de almacenamiento de radiación que los hacen adecuados en aplicaciones dosimétricas de radiación ionizante X,  $\beta$  e incluso la radiación UV [17,20].

E. De la Rosa y colaboradores han reportado la caracterización dosimétrica de los materiales nanocristalinos YAG:Ce<sup>3+</sup>, YAG:Tb<sup>3+</sup> y YAG no dopado expuestos a radiación X, UV y  $\beta$ . Experimentalmente, encontraron que los nanofósforos YAG dopados y no dopados muestran ser altamente sensibles a la irradiación X, UV y  $\beta$ . Sin embargo, para irradiación UV la sensibilidad de las muestras mostró una dependencia exponencial. En relación a los nanofósforos no dopados, observaron una respuesta no lineal a la dosis bajo exposición a irradiación X y  $\beta$ . E. De la Rosa y colaboradores también encontraron una excelente característica dosimétrica para los nanofósforos YAG dopados en el rango de 0.019 a 1.024  $\mu$ Gy y de 10 a 600 Gy para irradiación X y  $\beta$ , respectivamente. Sus resultados experimentales muestran que la presencia de iones dopantes modifica la estructura de la curva TL, la eficiencia TL y la sensibilidad. Todo esto lo asocian como una consecuencia de la distorsión del parámetro de celda en las vacancias de oxígeno que aplacan la eficiencia TL y la sensibilidad, pero no afectan la estabilidad TL. También reportan que el fading de la señal de sus muestras fue fuerte al principio, pero se estabilizó luego de 48 horas, siendo la señal remanente lo suficientemente alta para su posible aplicación en dosimetría [35].

Las propiedades TL y OSL y el comportamiento dosimétrico de los materiales nanocristalinos YAG:Er<sup>3+</sup> y YAG:Yb<sup>3+</sup> con una concentración del 5 % de impurezas han sido recientemente estudiadas. Se ha reportado que estos nanofósforos son apropiados para para la medición de radiación ionizante bajo las técnicas TL u OSL. Los nanocristales YAG no dopados expuestos a radiación  $\beta$  muestran fuerte intensidad OSL cuando son estimulados por luz de 470 nm. Se ha reportado que la sensibilidad OSL del YAG no dopado expuesto a radiación  $\beta$  es más alta que la sensibilidad TL [34].

Las respuestas TL y OSL del YAG (tanto dopado como no dopado) y sus aplicaciones dosimétricas son temas de interés para futuras investigaciones [24]. En base a todo esto, es aconsejable el estudio de la respuesta OSL y TL del YAG dopado con otras tierras raras como impurezas [34].

Una vez estudiados los elementos ilustrados en el capítulo 1 se tienen los elementos necesarios para comprender la estructura del material estudiado en este trabajo y la importancia de su posible aplicación como detector de radiación. En el presente capítulo se realizará una breve descripción de las técnicas utilizadas para evaluar sus propiedades de interés en esta tesis.

### 2.1. Síntesis de YAG:Pr<sup>3+</sup> por el Método de Combustión

Los polvos de YAG se produjeron por el método de síntesis por combustión, tal como se describe por E.J. Bosze y colaboradores [36–38]. Los materiales de partida fueron nitrato de aluminio [Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O, Alfa Aesar 99.99 %], nitrato de itrio [Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O, Alfa Aesar 99.99 %] y nitrato de praseodimio [Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O, Alfa Aesar 99.99 %]. Estos precursores fueron disueltos en 30 ml de agua desionizada en un vaso de precipitados de cuarzo, luego se añadió carbohidrazida [CH<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O, Alfa Aesar 98 %] formando así una solución homogénea reductora. Los precursores químicos se ajustaron a fin de obtener (Y<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> con  $x$  igual a 0.005, 0.010, 0.015 o 0.020 (en moles). Los vasos de precipitados con las mezclas con diferentes concentraciones Pr<sup>3+</sup> se colocaron individualmente en un horno pre-calentado (~530 °C) con el fin de inducir la reacción. Después de 3 a 5 minutos, la reacción se llevó a cabo y se obtuvo un producto esponjoso de color blanco que se trituroó con un mortero antes del tratamiento de post-recocimiento a 1200 °C durante 2 horas.

Posteriormente, la estructura y composición del material fue confirmada por difracción de rayos X (DRX) (apéndice A) y fotoluminiscencia (PL), respectivamente.

### 2.2. Caracterización termoluminiscente

Los experimentos TL se realizaron en un lector Risø TL/OSL Modelo TL/OSL DA-20 (apéndice B) equipado con una fuente de irradiación beta <sup>90</sup>Sr que produce una tasa de do-

sis de 0.1 Gy/s. Las dosis a las cuales fueron expuestas las muestras estuvieron en el rango de 1 a 500 Gy. Las curvas de decaimiento se registraron a temperatura ambiente. La velocidad de calentamiento de las lecturas TL fue 5 °C/s desde la temperatura ambiente. Se realizaron pastillas de las muestras en polvo (100 mg, 5 mm de diámetro, 1 mm de espesor) [39]. La caracterización TL consistió en evaluar las mejores características de los materiales para dosimetría: linealidad, reproducibilidad y bajo fading, cuyos métodos se describirán a continuación.

### 2.2.1. Dosimetría (Linealidad)

El estudio de dosimetría se realizó exponiendo las muestras YAG:Pr<sup>3+</sup> a distintas dosis de radiación en el rango de 1 a 500 Gy de radiación beta. Primeramente, se tomó una de las muestras y se realizó una lectura TL con el objetivo de recombinar los posibles defectos asociados a bajas temperaturas, es decir, próximas a la temperatura ambiente. Enseguida, la muestra fue expuesta a 1 Gy, obteniendo con ello una lectura TL bajo una razón de calentamiento lineal desde la temperatura ambiente hasta 400 °C. Después de dicho registro TL y una vez disminuida la temperatura lo suficiente, la muestra fue nuevamente expuesta a 1 Gy. Se realizó la lectura AG (Afterglow) en un ambiente oscuro a temperatura ambiente por un tiempo de 5 minutos. Una vez transcurrido este tiempo se realizó otra lectura TL, observando en ella únicamente el efecto de las trampas presentes en la muestra. El procedimiento se repitió para 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 y 500 Gy en cada una de las muestras. Como en este trabajo interesa únicamente el estudio TL de las muestras, se trabajó con la curva de intensidad TL obtenida después del AG.

Una relación gráfica dosis-respuesta describe el cambio en un material causado por diferentes niveles de exposición a un factor de estrés después de un cierto tiempo. En este caso, la relación dosis-respuesta se representa gráficamente mediante puntos dados por el área bajo la curva TL (intensidad TL, integral de la curva de intensidad TL como función de la temperatura) en función de la dosis. El ajuste lineal sobre los datos correspondientes a la relación dosis-respuesta se conoce como curva dosimétrica. El análisis estadístico de dicho ajuste hace posible determinar rangos de dosis altamente lineales deseables en aplicaciones dosimétricas. En este trabajo se determinó la relación dosis-respuesta para cada una de los nanofósforos sobre el rango de dosis ya mencionado. Así también, se realizó un análisis de sus curvas dosimétricas con el fin de determinar el rango de dosis en el cual son buenos candidatos en aplicaciones dosimétricas.

### 2.2.2. Reproducibilidad

Para evaluar la reproducibilidad de las curvas TL de las 4 muestras YAG:Pr<sup>3+</sup>, se realizó un procedimiento similar al llevado a cabo para evaluar dosimetría. Se tomó una de las muestras y se realizó una lectura TL con el objetivo de recombinar los posibles defectos asociados a bajas temperaturas. Enseguida, fue expuesta a 10 Gy de radiación beta para luego obtener la primera lectura TL bajo una razón de calentamiento lineal desde la temperatura ambiente hasta 450 °C. Después, la muestra fue nuevamente expuesta a la misma dosis y, luego de haber disminuido su temperatura lo suficiente, se obtuvo la lectura AG a temperatura ambiente por un tiempo de 5 minutos. Una vez transcurrido este tiempo se realizó otra lectura TL, observando en ella únicamente el efecto de las trampas presentes en la muestra. A este proceso le llamaremos ciclo. En total, se realizaron 12 ciclos para cada una de las muestras sin modificar la dosis aplicada.

Un material tiene la característica de ser reproducible desde el punto de vista de la termoluminiscencia si presenta la misma curva TL cada vez que es expuesto a una misma dosis. Entonces, para evaluar esta propiedad se integró cada una de las curvas TL como función de la temperatura obtenidas después del AG, obteniendo así la intensidad TL correspondiente a cada uno de los ciclos de las muestras. El valor numérico de la intensidad TL es una característica propia del material, por lo que obtener su desviación al valor promedio y la desviación relativa porcentual permite evaluar la similitud de las curvas TL correspondientes a cada uno de los ciclos de cada muestra, es decir, si la curva TL es reproducible.

### 2.2.3. Fading TL

Para realizar el estudio del fading TL (desvanecimiento de la señal termoluminiscente) se tomó una de las muestras y se expuso a 20 Gy, luego de haber realizado una lectura TL con el objetivo de recombinar los posibles defectos asociados a bajas temperaturas. Enseguida, se obtuvo la curva TL bajo una razón de calentamiento lineal desde la temperatura ambiente hasta 500 °C sin esperar un tiempo después de la irradiación. Este proceso se repitió para cada una de las muestras incrementando el tiempo de espera después de la irradiación para obtener el fading TL en el rango de 0 a 24 horas. Enseguida, se determinó la intensidad TL de las curvas TL asociadas a cada uno de los tiempos  $t$ . Si se realiza una gráfica de la intensidad TL como función del tiempo se espera que sea de la forma exponencial negativa tendiendo a algún valor asintótico para tiempos muy grandes. Cuando la muestra alcanza este valor se considera que se encuentra

estable, lo cual se espera suceda cuando el tiempo de espera tienda a infinito. La manera de estimar este valor es en base a un estudio estadístico del decaimiento del área TL.

### 2.3. Modelo de energía (Método de McKeever)

El método de McKeever es comúnmente utilizado para determinar con precisión el número de trampas presentes en un material dosimétrico, así como la posición de su máximo en la curva TL. Por ello, se realizó el análisis de energías utilizando el método en el estudio de las muestras YAG:Pr<sup>3+</sup>.

Para realizar el análisis, se tomó una de las muestras y se realizó una lectura TL con el objetivo de recombinar los posibles defectos asociados a bajas temperaturas. Enseguida, la muestra en cuestión se irradió bajo la dosis fija de 10 Gy, obteniendo de ello una lectura TL bajo una razón de calentamiento de 5 °C/s desde la temperatura ambiente hasta 450 °C. Posteriormente, la muestra fue nuevamente expuesta a 10 Gy para así realizar la lectura AG a una temperatura ambiente durante 5 minutos. Una vez transcurrido este tiempo, se realizó la lectura TL parcial seguida de una TL total hasta 450 °C, observando únicamente el efecto de las trampas presentes en el material. La primera lectura TL parcial (también llamada curva TL<sub>STOP</sub>) se realizó hasta una temperatura T<sub>STOP</sub> de 30 °C, obteniendo con ello el registro de las trampas poco profundas y comúnmente responsables de la aparición del AG. El proceso descrito se realizó con cada una de las muestras y se repitió aumentando 5 °C la T<sub>STOP</sub> cada vez hasta alcanzar 350 °C.

El método sólo es válido cuando se considera que las trampas pueden ser descritas por cinética de primer orden. Aunque en el caso de las muestras en estudio no se sabe concretamente si las trampas presentes corresponden a cinética de primer orden, hacer un estudio en base a este método constituye un buen acercamiento a su descripción física.

*E*

n este capítulo se presentan los resultados en relación al desarrollo experimental planteado en el capítulo 2, dando con ello respuesta a cada uno de los objetivos planteados para este trabajo en la página XI.

## 3.1. Evaluación de la linealidad de los nanofósforos YAG:Pr<sup>3+</sup>

En las figuras 3.1 se muestran las curvas de intensidad TL registradas después de la prueba AG para cada una de las muestras en estudio, donde dichas curvas TL corresponden a 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 y 500 Gy de exposición a radiación beta (en la gráfica 3.1 (a) sólo se presentan las curvas hasta 100 Gy ya que, para exposiciones mayores en la muestra con concentración 0.5 (% at.) de Pr<sup>3+</sup>, el equipo lector TL presentó saturación).

Enseguida, se calculó la intensidad TL de cada una de las curvas TL correspondientes a las distintas dosis de exposición que se trabajaron en cada una de las muestras a fin de calcular la relación dosis-respuesta de cada una. El resultado se presenta gráficamente en la figura 3.2 en el rango de exposición de 1 a 100 Gy (para mantener homogeneidad dado el inconveniente con la muestra ya mencionada).

La curva dosimétrica es representada por el ajuste lineal de los datos correspondientes a la relación dosis-respuesta. En la tabla 3.1 se presentan los resultados obtenidos con base al ajuste de los datos en el rango de 1 a 100 Gy, donde se observa que, a excepción de la muestra con concentración 0.5 (% at.) de Pr<sup>3+</sup>, las muestras presentan buen coeficiente de correlación lineal.

Posteriormente se realizó un análisis estadístico para algunos intervalos dentro del rango de exposición trabajado con el objetivo de determinar regiones fuertemente lineales. Se encontró que los cuatro nanofósforos presentaron un buen comportamiento lineal en el rango de exposición de 1 a 20 Gy, siendo la muestra con concentración 1.0 (% at.) de praseodimio la que presenta mejor curva dosimétrica. Los resultados se presentan en la figura 3.3 y en la tabla 3.2.

Entonces, del análisis estadístico se encontró que la curva dosimétrica de las muestras con concentraciones 1.0, 1.5 y 2.0 (% at.) presentan alta linealidad en el rango de exposición de 1 a 100 Gy, mientras que la muestra con concentración 0.5 (% at.) lo presenta en el rango de 1 a 20 Gy. Para rangos diferentes no se encontró buen comportamiento lineal por parte de las curvas dosimétricas de las muestras.



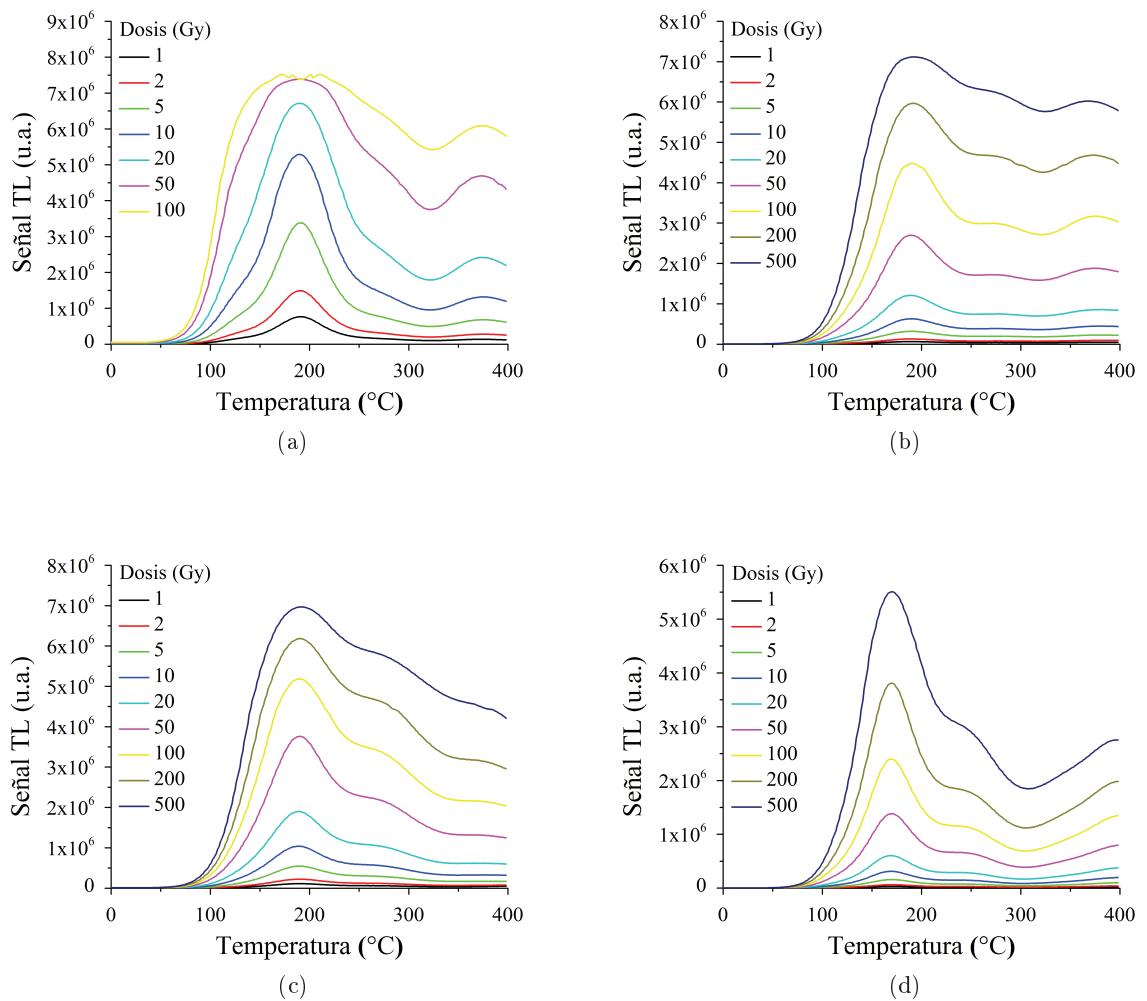


Figura 3.1: Curvas TL de las muestras con concentración (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5 y (d) 2.0 de  $\text{Pr}^{3+}$  (% at.) correspondientes a distintas exposiciones a radiación beta.

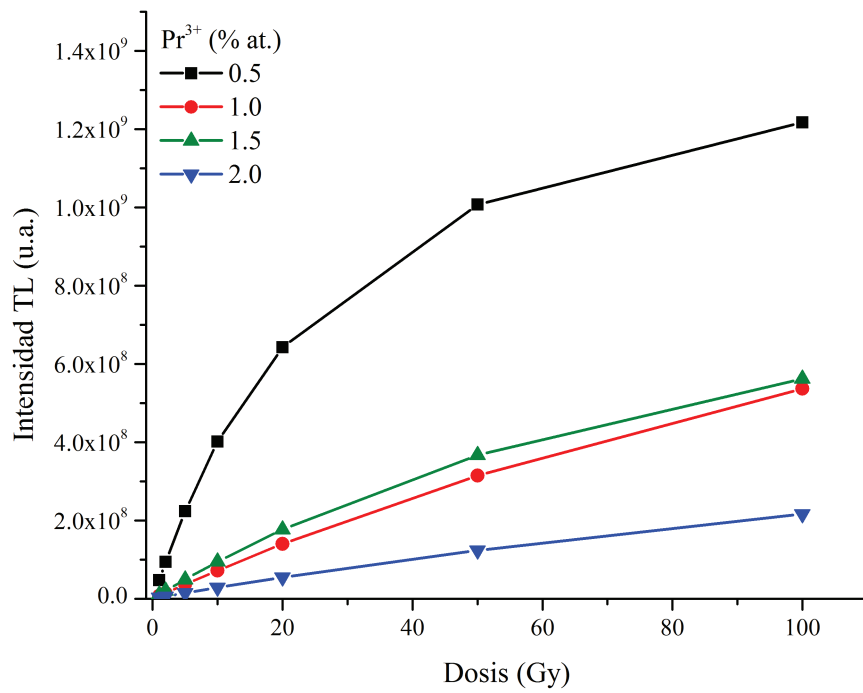


Figura 3.2: Relación dosis-respuesta por parte de cada una de las muestras en el rango de exposición de 1 a 100 Gy de radiación beta.

---

Concentración de Pr <sup>3+</sup> (% at.)	Dispersión (R <sup>2</sup> )
0.5	0.83804
1.0	0.99053
1.5	0.97030
2.0	0.99317

Tabla 3.1: Coeficiente de determinación R<sup>2</sup> producto del ajuste para cada una de las muestras en el rango de exposición de 1 a 100 Gy de radiación beta.

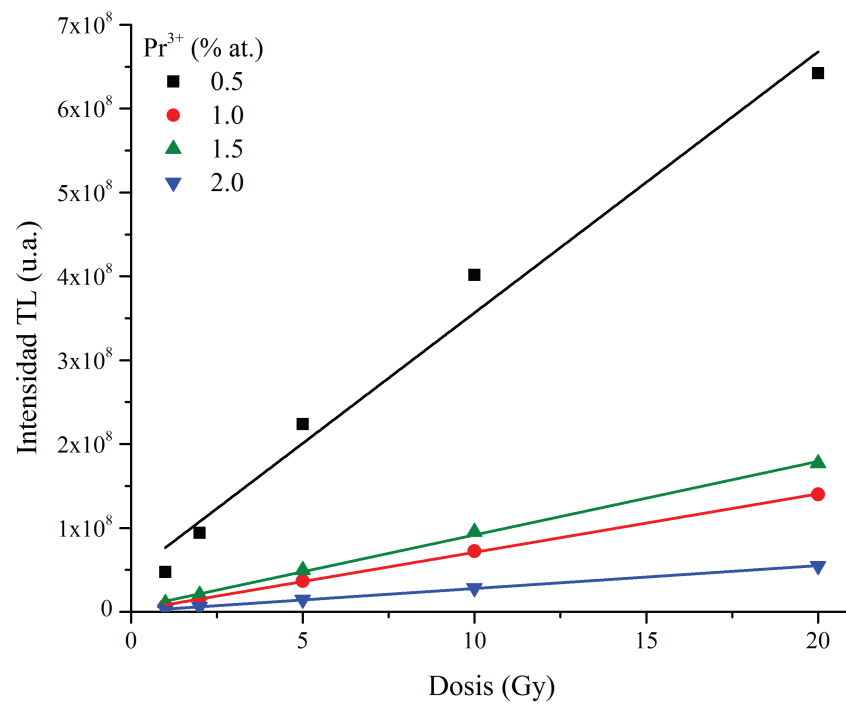


Figura 3.3: Curva dosimétrica producto del ajuste lineal de los registros en la relación dosis-respuesta de las muestras en el rango de exposición de 1 a 20 Gy de radiación beta.

Concentración de Pr <sup>3+</sup> (% at.)	Dispersión (R <sup>2</sup> )
0.5	0.97642
1.0	0.99962
1.5	0.99802
2.0	0.99959

Tabla 3.2: Coeficiente de determinación R<sup>2</sup> producto del ajuste para cada una de las muestras en el rango de exposición de 1 a 20 Gy de radiación beta.

### 3.2. Estudio de la reproducibilidad TL

En la figura 3.4 se presentan las gráficas de las curvas TL correspondientes a cada ciclo y obtenidas para cada una de las muestras. En general, las curvas de intensidad TL mostraron un buen comportamiento con respecto al pico centrado alrededor de los 177-190 °C. Las curvas TL para la muestra con concentración 0.5 (% at.) de Pr<sup>3+</sup> fueron las que mostraron mayor similitud en cada uno de los ciclos llevados a cabo. Prosiguiendo con el análisis de reproducibilidad, se determinó la intensidad TL de las curvas TL correspondientes a cada ciclo. Esto se muestra en la figura 3.5.

Para evaluar la reproducibilidad de la curva TL de cada material en estudio se tomó como criterio el análisis estadístico de la intensidad TL asociada a dicha curva TL, es decir, se calculó su valor promedio, desviación estándar (DE), desviación relativa (DER) y la desviación relativa porcentual (DER %). Los resultados se presentan en la tabla 3.3.

La curva TL de un material se considera reproducible si cumple la relación:

$$100 \times \frac{DE}{Promedio} = DER\% \leq 5\% \quad (3.1)$$

De esta manera, a partir de la información de la tabla 3.3 se observa buena reproducibilidad por parte de la curva TL de los nanofósforos analizados, ya que el cálculo de la desviación relativa porcentual de la intensidad TL asociada a cada uno de ellos se encuentra muy por debajo del margen límite establecido para fines dosimétricos (menor al 5%).

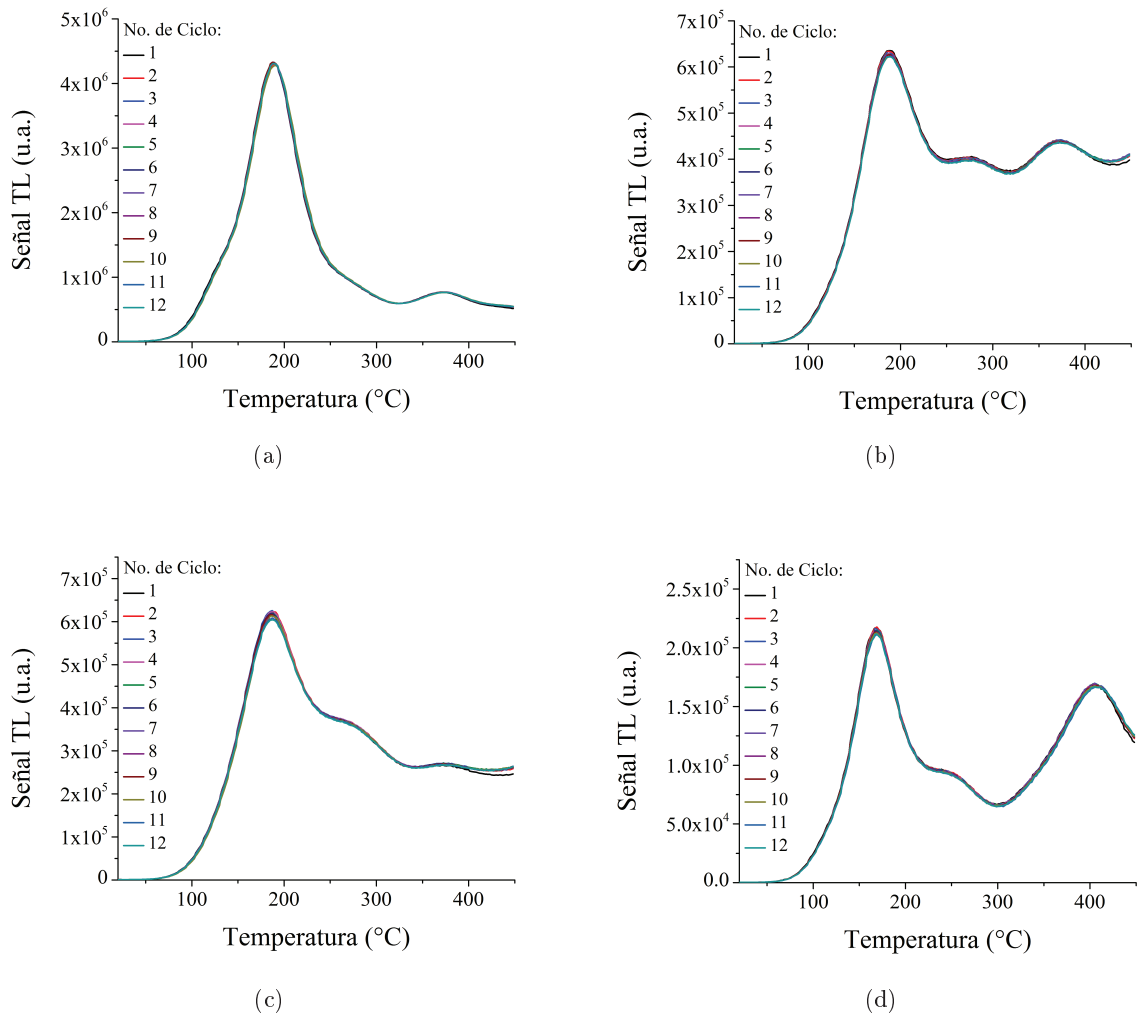


Figura 3.4: Curvas de intensidad TL de las muestras con concentraciones (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5 y (d) 2.0 (% at.) de Pr<sup>3+</sup> obtenidas en cada uno de los 12 ciclos.

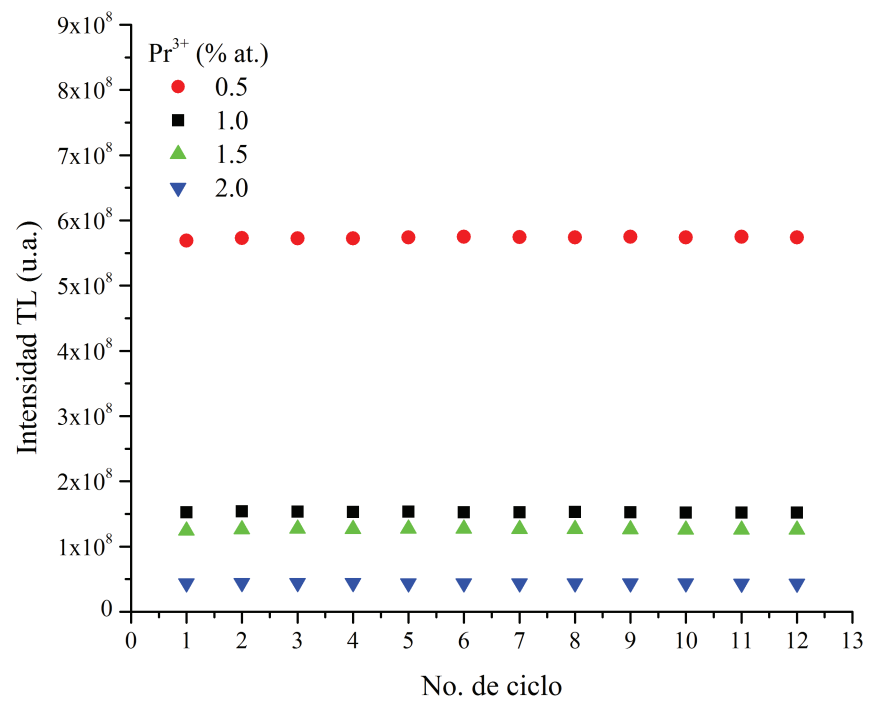


Figura 3.5: Intensidad TL correspondiente a los ciclos de cada una de las muestras.



Ciclo	Intensidad TL de las muestras			
	0.5 (% at.)	1.0 (% at.)	1.5 (% at.)	2.0 (% at.)
<b>1</b>	$5.6905 \times 10^8$	$1.5242 \times 10^8$	$1.2448 \times 10^8$	$4.3957 \times 10^7$
<b>2</b>	$5.7298 \times 10^8$	$1.5404 \times 10^8$	$1.2637 \times 10^8$	$4.4171 \times 10^7$
<b>3</b>	$5.7256 \times 10^8$	$1.5362 \times 10^8$	$1.2750 \times 10^8$	$4.4112 \times 10^7$
<b>4</b>	$5.7245 \times 10^8$	$1.5295 \times 10^8$	$1.2696 \times 10^8$	$4.4101 \times 10^7$
<b>5</b>	$5.7388 \times 10^8$	$1.5321 \times 10^8$	$1.2719 \times 10^8$	$4.3987 \times 10^7$
<b>6</b>	$5.7477 \times 10^8$	$1.5256 \times 10^8$	$1.2727 \times 10^8$	$4.3935 \times 10^7$
<b>7</b>	$5.7419 \times 10^8$	$1.5251 \times 10^8$	$1.2692 \times 10^8$	$4.3865 \times 10^7$
<b>8</b>	$5.7381 \times 10^8$	$1.5289 \times 10^8$	$1.2667 \times 10^8$	$4.3760 \times 10^7$
<b>9</b>	$5.7477 \times 10^8$	$1.5229 \times 10^8$	$1.2658 \times 10^8$	$4.3706 \times 10^7$
<b>10</b>	$5.7414 \times 10^8$	$1.5204 \times 10^8$	$1.2575 \times 10^8$	$4.3583 \times 10^7$
<b>11</b>	$5.7489 \times 10^8$	$1.5217 \times 10^8$	$1.2593 \times 10^8$	$4.3482 \times 10^7$
<b>12</b>	$5.7404 \times 10^8$	$1.5189 \times 10^8$	$1.2567 \times 10^8$	$4.3490 \times 10^7$
<b>Promedio</b>	$5.7346 \times 10^8$	$1.5272 \times 10^8$	$1.2644 \times 10^8$	$4.3846 \times 10^7$
<b>DE</b>	$1.6144 \times 10^6$	$6.5060 \times 10^5$	$8.5858 \times 10^5$	$2.4078 \times 10^5$
<b>DER</b>	$2.82 \times 10^{-3}$	$4.26 \times 10^{-3}$	$6.79 \times 10^{-3}$	$5.49 \times 10^{-3}$
<b>DER %</b>	0.282 %	0.426 %	0.679 %	0.549 %

Tabla 3.3: Resultados del análisis estadístico de la intensidad TL de cada una de las muestras.

### 3.3. Análisis del fading y estabilidad de las muestras

En las figuras 3.6 se presentan las curvas TL calculadas para los diferentes tiempos de espera en las muestras con concentraciones 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 (% at.) de  $\text{Pr}^{3+}$ .

En la figura 3.6 (a) se tiene desvanecimiento y desplazamiento hacia temperaturas más altas por parte de al menos tres picos en la muestra con concentración 0.5 (% at.) de  $\text{Pr}^{3+}$ , posicionados en 200, 275 y 375 °C. Es posible observar un cuarto pico TL al tiempo cero asociado a una trampa superficial situada en el rango de temperaturas menores a 100 °C que logra recombinarse rápidamente. En general, es posible observar un desvanecimiento progresivo de cada uno de los picos.

En la figura 3.6 (b) se muestra el desvanecimiento y desplazamiento hacia temperaturas más altas por parte de al menos tres picos en la muestra con concentración 1.0 (% at.) de  $\text{Pr}^{3+}$ , posicionados en 200, 275 y 375 °C. Es posible observar un cuarto pico TL al tiempo cero asociado a una trampa superficial situada en el rango de temperaturas menores a 100 °C el cual logra recombinarse rápidamente. Además, se observa un desvanecimiento progresivo en cada uno de los picos TL, donde el pico asociado a la temperatura de 200 °C presenta una rapidez de desvanecimiento marcadamente mayor al caso de los otros dos picos. Un comportamiento similar ocurre cuando se compara el pico TL asociado a 275 °C con el asociado a 375 °C.

La figura 3.6 (c) muestra el desvanecimiento y desplazamiento hacia temperaturas más altas por parte de al menos tres picos en la muestra con concentración 1.5 (% at.) de  $\text{Pr}^{3+}$ , posicionados en 196, 275 y 375 °C. Comparando con el caso de las muestras con concentración 0.5 y 1.0, la muestra con 1.5 de  $\text{Pr}^{3+}$  no presentan un pico TL al tiempo cero en el rango de temperaturas menores a 100 °C. El pico asociado a 196 °C presenta una rapidez de desvanecimiento marcadamente mayor al compararse al caso de los otros dos picos. Una situación similar se da cuando se compara el pico TL asociado a 275 °C con el asociado a 375 °C.

En la figura 3.6 (d) se muestra el desplazamiento hacia temperaturas más altas y el desvanecimiento de al menos tres picos en la muestra con concentración 2.0 de  $\text{Pr}^{3+}$ , posicionados en 174, 250 y 402 °C. Al igual que en el caso de las muestras con concentración 0.5 y 1.0, en la muestra con concentración 2.0 de  $\text{Pr}^{3+}$  es posible observar un cuarto pico TL al tiempo cero asociado a una trampa superficial situada en el rango de temperaturas menores a 100 °C el cual logra recombinarse rápidamente. Es posible observar un desvanecimiento progresivo en cada uno de los picos TL, donde el pico asociado a la temperatura de 174 °C presenta una rapidez de

desvanecimiento mayor a la de los otros dos picos. Lo mismo ocurre cuando se compara el pico TL asociado a 250 °C con el asociado a 402 °C.

Enseguida, se procedió a calcular la intensidad TL de cada una de las curvas TL correspondientes a cada uno de los tiempos de espera. La figura 3.7 presenta la gráfica de la intensidad TL para cada uno de los tiempos de espera como función de la temperatura de cada muestra. Las gráficas de cada una de ellas son de la forma exponencial negativas, lo cual es la forma típica de la señal fading TL. Dada la forma funcional de las curvas presentadas en la figura 3.7, para tiempos de espera muy grandes puede suponerse que el área TL se estabilizará en un valor, es decir, presentará variaciones muy pequeñas en el tiempo. La manera de analizar esto es con base a un estudio estadístico del decaimiento de la intensidad TL, por lo que si se realiza un ajuste tipo exponencial negativo puede determinarse el valor asintótico para el cual se dá la estabilidad de la señal. Estos resultados se presentan en la tabla 3.4.

Finalmente, el estudio del fading o desvanecimiento de su señal TL se lleva a cabo haciendo un análisis de la evolución temporal de la intensidad TL de cada una de las muestras. En términos generales, se tiene que la mayor parte del fading TL de las muestras se presenta durante la primera hora transcurrida luego de haber sido irradiadas. Así también, 24 horas después de la irradiación prácticamente la totalidad del fading TL se lleva a cabo, por lo que para análisis prácticos puede considerarse que la muestra alcanza su estabilidad en ese momento. Los responsables de la caída del fading TL son, principalmente, los picos TL que se recombinan a temperatura ambiente y el asociado a la temperatura dentro del rango 174-200 °C para cada muestra. En menor medida, se considera responsable al pico TL asociado a la temperatura dentro del rango 250-275 °C. Los resultados completos del análisis estadístico se presentan en la tabla 3.5.

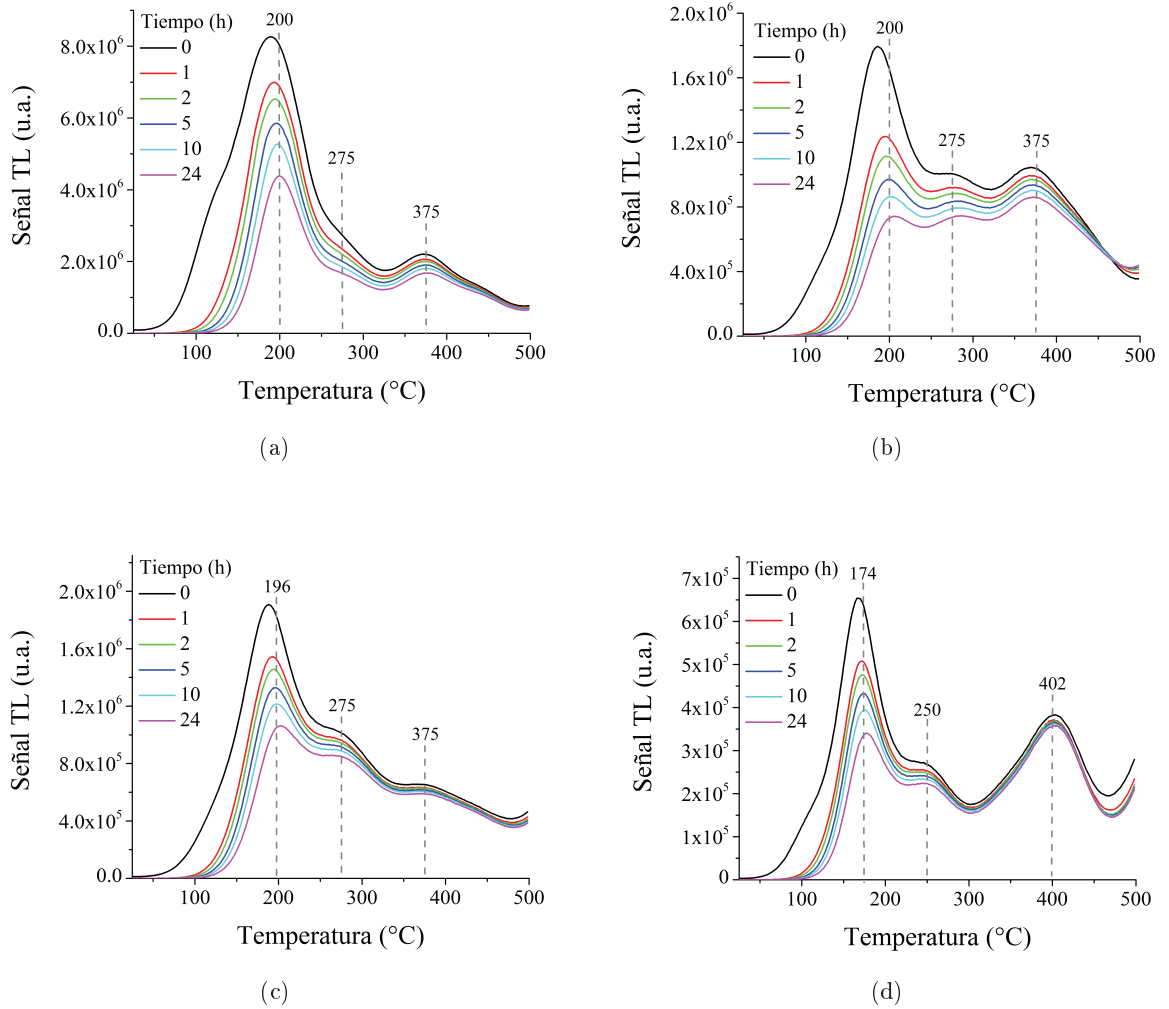


Figura 3.6: Curvas de intensidad TL de las muestras con concentraciones (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5 y (d) 2.0 (% at.) de  $\text{Pr}^{3+}$  para distintos tiempos de espera después de la irradiación.

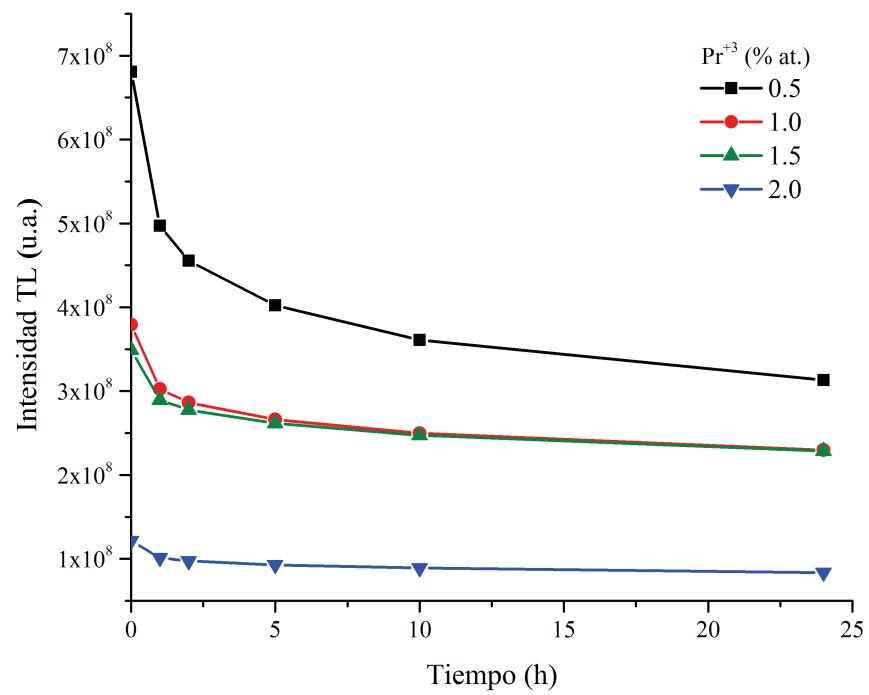


Figura 3.7: Evolución temporal de la intensidad TL para las muestras en estudio.

Muestra (% Pr <sup>3+</sup> )	Valor estable para la intensidad TL	% del área TL
<b>0.5</b>	$3.1213 \times 10^8$	45.84
<b>1.0</b>	$2.29232 \times 10^8$	60.41
<b>1.5</b>	$2.28243 \times 10^8$	65.34
<b>2.0</b>	$8.37092 \times 10^7$	68.83

Tabla 3.4: Valores asintóticos asociados a las curvas de la figura 3.7.

Tiempo (h)	0.5 (% Pr <sup>3+</sup> )		1.0 (% Pr <sup>3+</sup> )	
	Intensidad TL	% Intensidad TL	Intensidad TL	% Intensidad TL
0	$6.81 \times 10^8$	100	$3.79 \times 10^8$	100
1	$4.97 \times 10^8$	73.02	$3.02 \times 10^8$	79.69
2	$4.55 \times 10^8$	66.90	$2.86 \times 10^8$	75.46
5	$4.02 \times 10^8$	59.07	$2.66 \times 10^8$	70.17
10	$3.61 \times 10^8$	53.01	$2.50 \times 10^8$	65.79
24	$3.13 \times 10^8$	46.01	$2.30 \times 10^8$	60.53
Tiempo (h)	1.5 (% Pr <sup>3+</sup> )		2.0 (% Pr <sup>3+</sup> )	
	Intensidad TL	% Intensidad TL	Intensidad TL	% Intensidad TL
0	$3.49 \times 10^8$	100	$1.22 \times 10^8$	100
1	$2.90 \times 10^8$	82.91	$1.01 \times 10^8$	83.29
2	$2.78 \times 10^8$	79.47	$9.74 \times 10^7$	80.09
5	$2.61 \times 10^8$	74.84	$9.29 \times 10^7$	76.41
10	$2.47 \times 10^8$	70.82	$8.90 \times 10^7$	73.22
24	$2.29 \times 10^8$	65.48	$8.38 \times 10^7$	68.92

Tabla 3.5: Resultados del análisis del decaimiento de intensidad TL de cada una de las muestras en estudio.

### 3.4. Explicación de la TL a través del Método de McKeever

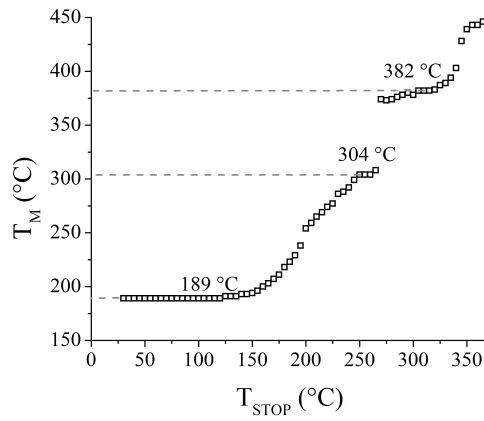
En la figura 3.8 se muestran las gráficas de la temperatura del pico máximo  $T_M$  como función de la temperatura  $T_{STOP}$  propia de cada una de las curvas TL para las muestras con diferentes concentraciones de  $Pr^{3+}$ . Considerando las zonas de mayor estabilidad de  $T_M$ , se tiene evidencia de la existencia de al menos tres trampas en cada una de las muestras, las cuales están referidas a sus picos TL. Enseguida, con el objetivo de calcular cada uno de los parámetros característicos ( $E$ ,  $s$ ,  $T_M$ ), se realizó un análisis de los levantamientos de las curvas TL referidas a cada  $T_{STOP}$ . En la figura 3.9 se presenta gráficamente los datos tomados en cuenta para el análisis de la muestra con concentración 1.0 (% at.) de  $Pr^{3+}$ .

Siguiendo con el análisis propuesto por McKeever para cinética de primer orden, si se toma el rango de datos presentados en la figura 3.9 (tomando las temperaturas en la escala absoluta) y, con base a la ecuación (1.8), se gráfica  $\ln(I(t))$  en función de  $1/kT$ , se espera como resultado un conjunto de rectas con pendientes negativas cuya magnitud puede ser asociada a la energía de activación de las trampas presentes en la muestra. Tomando de la gráfica (b) de la figura 3.8 los valores de las temperaturas donde se encontró estabilidad por parte de  $T_{STOP}$ , del conjunto de rectas ya mencionadas (una vez realizado el ajuste lineal) puede extraerse tres regiones asociadas a cada trampa según su temperatura, esto se muestra en la figura 3.10.

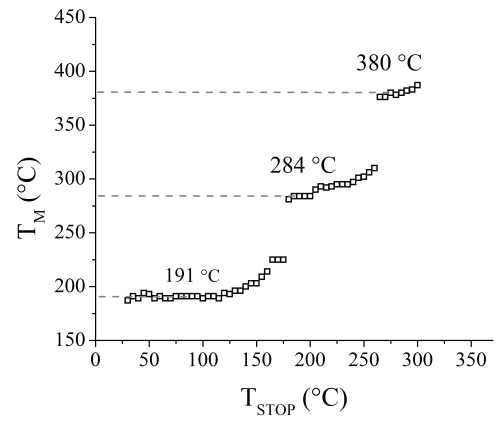
De la información de la gráfica 3.10 puede determinarse el resto parámetros característicos de las trampas del material, esto es, calcular la pendiente promedio de las rectas asociadas a cada trampa para así determinar la energía de activación  $E$  y utilizar la ecuación (1.14) para determinar el factor de frecuencia  $s$  una vez calculados  $E$  y  $T_M$ . De la misma manera, siguiendo el procedimiento descrito para la muestra con concentración 1.0 de  $Pr^{3+}$  (% at.), pueden ser determinados los parámetros característicos de las muestras restantes. Los resultados obtenidos para todas las muestras se presentan en la tabla 3.6.

Con estos resultados podemos observar que existen variaciones de las posiciones de los picos de TL observados experimentalmente. Esto nos hace pensar en la existencia de varias trampas asociadas a este nanofósforo que son amplificadas en función de la concentración de  $Pr^{3+}$ . Las rectas con una determinada pendiente obtenidas por el método de McKeever pueden estar asociadas a cinéticas de segundo orden, a trampas con un fuerte re-atrapamiento o a múltiples trampas tan juntas que este método no puede resolverlas y las observamos como una sola pendiente. Se tendrán que realizar más trabajos para poder definir de mejor manera que es lo que está pasando.

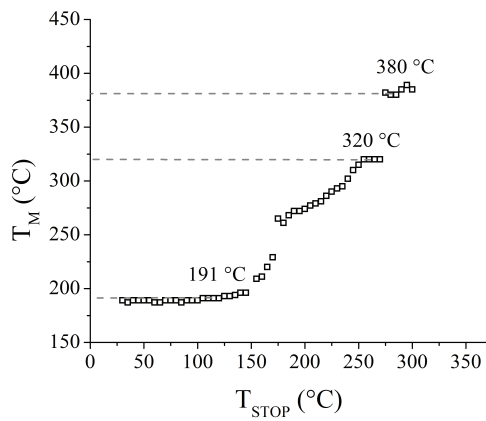




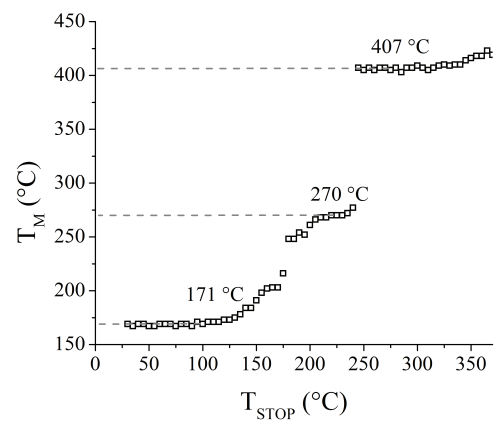
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.8: Gráficas de  $T_M$  como función de la  $T_{STOP}$  para las muestras con concentraciones (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5 y (d) 2.0 (% at.) de  $\text{Pr}^{3+}$ .

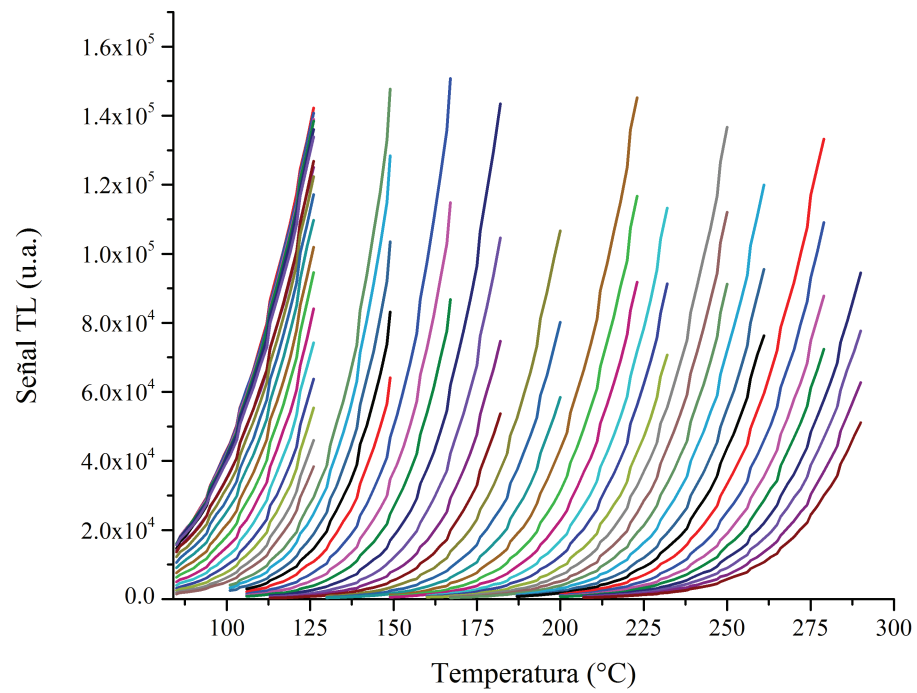


Figura 3.9: Levantamientos de las curvas TL referidas a cada  $T_{STOP}$  para la muestra con concentración 1.0 (% at.) de  $Pr^{3+}$ . De izquierda a derecha se presentan de menor a mayor valor  $T_{STOP}$ .

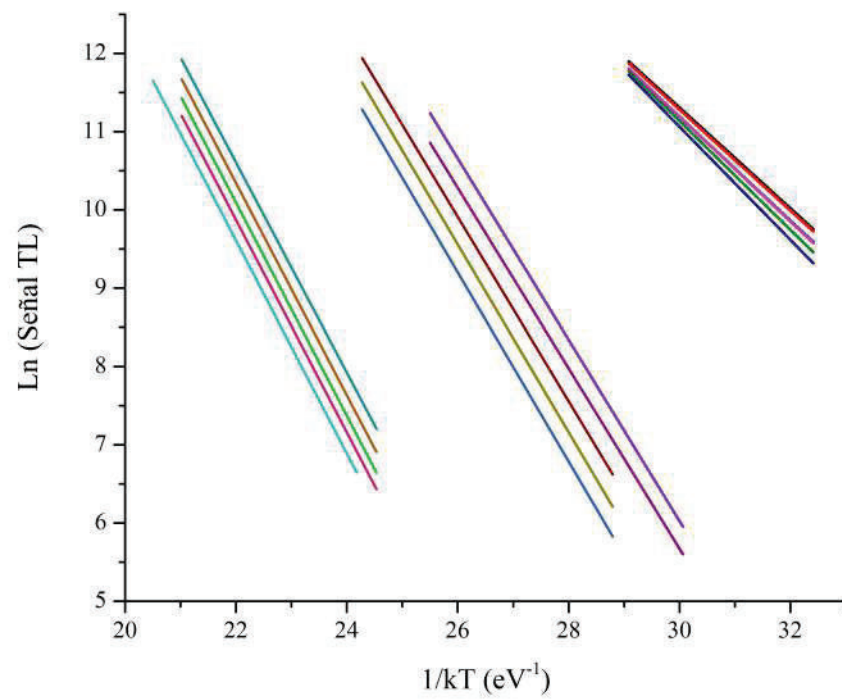


Figura 3.10: Conjunto de rectas asociadas a cada trampa en la muestra con concentración 1.0 (% at.) de  $\text{Pr}^{3+}$ . De derecha a izquierda se asocian a las trampas de menor a mayor temperatura.

$\text{Pr}^{3+}$ (% at.)	Posición de $T_M$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Energía (eV)	Factor de frecuencia ( $\text{s}^{-1}$ )
<b>0.5</b>	189	0.7573	$3.76 \times 10^7$
	304	1.0734	$8.72 \times 10^8$
	382	1.1816	$1.97 \times 10^8$
<b>1.0</b>	191	0.7753	$5.51 \times 10^7$
	284	1.1990	$5.70 \times 10^9$
	380	1.3645	$2.27 \times 10^9$
<b>1.5</b>	191	0.8863	$1.01 \times 10^9$
	320	1.3372	$5.11 \times 10^{10}$
	380	1.3493	$3.91 \times 10^9$
<b>2.0</b>	171	1.0432	$2.43 \times 10^{11}$
	270	1.2772	$1.80 \times 10^{11}$
	407	1.3996	$3.85 \times 10^9$

Tabla 3.6: Parámetros característicos de las trampas en cada una de las muestras YAG:Pr<sup>3+</sup>.

# Conclusiones

- Se presenta una técnica novedosa para la sintetización del material YAG a escala nanométrica: síntesis por el método de combustión. La estructura y composición del material fue confirmada por difracción de rayos X (DRX) y fotoluminiscencia (PL), lo cual se reporta en la tarjeta JCPDS No. 3300
- Todas las muestras presentan buenas propiedades dosimétricas dentro del rango de exposición de 1 a 20 Gy, donde la muestra con concentración 0.5 (% at.) de  $\text{Pr}^{3+}$  presenta la más alta sensibilidad y linealidad. Las muestras con concentraciones 1.0, 1.5 y 2.0 (% at.) presentan alta linealidad en el rango de dosis de 1 a 100 Gy. Para rangos diferentes no se encontró buen comportamiento lineal por parte de las curvas dosimétricas de las muestras.
- La reproducibilidad de la señal TL presenta una desviación relativa porcentual del orden del 1%, por lo que está debajo del límite 5% solicitado en aplicaciones comerciales.
- Se tiene un fuerte fading TL durante la primera hora de irradiación. Luego de 24 horas la señal TL se estabiliza, quedando una señal remanente lo suficientemente alta para posibles aplicaciones. Los responsables de la caída del fading TL son, principalmente, los picos TL que se recombinan a temperatura ambiente y los asociados al rango de temperaturas 174-200 °C.
- De los resultados del método de McKeever se tiene que los procesos involucrados en las muestras no corresponden a cinética de primer orden, ya que se observan rectas con pendientes que pueden ser asociadas a cinética de segundo orden o a trampas múltiples con energías muy próximas entre sí.
- Por tal motivo, los nanofósforos de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) dopado con  $\text{Pr}^{3+}$  expuesto a radiación beta, tiene buenas propiedades para proponerlos como dosímetros dentro del rango de 1 a 20 Gy, y algunos hasta 100 Gy, dependiendo en donde se requiera aplicarlos (irradiación de alimentos, esterilización de materiales, accidentes con material radiactivo, etc.).

# Apéndice A

## Descripción de la muestra

En este anexo se presenta la figura producto del análisis mediante Difracción de Rayos X (XRD) de la muestra YAG:Pr<sup>3+</sup> al 1% (0.010) en % at. En la figura A.1 se confirma la presencia del YAG sin fases secundarias. Los picos de difracción del patrón son los que se reportan en la tarjeta JCPDS No. 330040.

En la figura A.2 se presenta la imagen del TEM realizado a la muestra. La morfología que muestra el TEM del YAG:Pr<sup>3+</sup> revela una gran cantidad de cristales irregulares entre el rango de 5 a 50 nm.

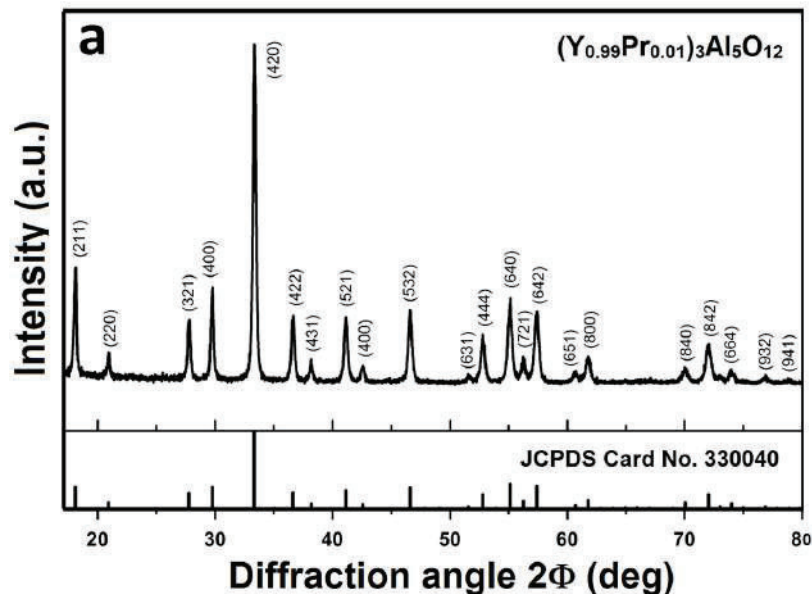


Figura A.1: Difracción de Rayos X (XRD) de la muestra YAG:Pr<sup>3+</sup> al 1% (0.010) en % at.

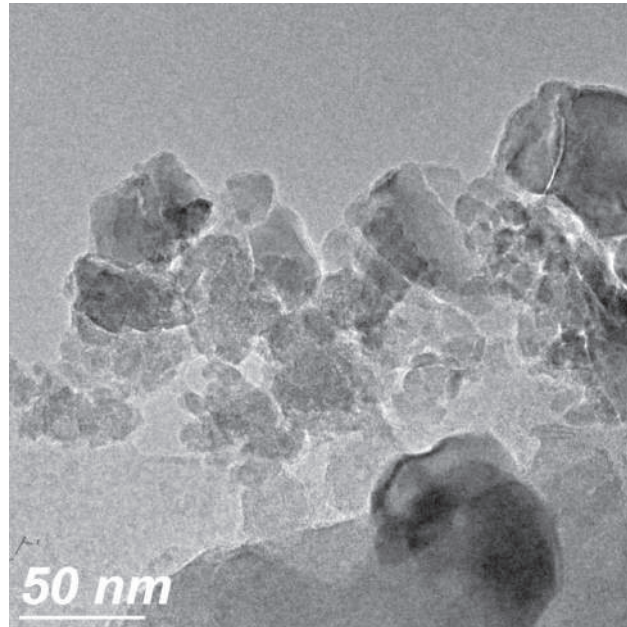


Figura A.2: TEM del YAG:Pr<sup>3+</sup>.

# Apéndice B

*Lector de Luminiscencia Risø TL/OSL*



El equipo Risø TL/OSL (modelo TL/OSL DA-20) consta de un sistema automático de medición que permite realizar lecturas de termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada. El sistema permite que hasta 48 muestras sean:

- a) Calentadas individualmente a cualquier temperatura entre la temperatura ambiente y 700 °C.
- b) Estimuladas ópticamente usando varias fuentes de luz en las modalidades de onda continua (CW), linealmente modulada (LM-OSL) y de pulsos (POSL).
- c) Irradiadas individualmente por fuentes radioactiva beta y alfa ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y  $^{241}\text{Am}$ ) o pequeños generadores de rayos X.

La estimulación térmica se logra mediante un sistema de calentamiento situado directamente debajo del tubo fotomultiplicador estándar del equipo. El calentamiento se lleva a cabo por la alimentación de una corriente alterna controlada a través del sistema. Las lecturas TL se llevan a cabo por medio de una resistencia formada de la aleación de níquel y kanthal (una aleación compuesta principalmente por hierro y cromo (20 % - 30 %), aluminio (4 % - 7.5 %) que logra alcanzar temperaturas de hasta 700 °C. El sistema de calentamiento es capaz de aumentar la temperatura de las muestras con una razón de calentamiento entre 0.1 y 10 °C/s. El control de la temperatura se lleva a cabo mediante el uso de un termopar soldado a la resistencia ya mencionada. Dado que las placas de calentamiento se enfrían rápidamente, no es necesario un sistema de enfriamiento.

Esta unidad tiene una fuente de radiación beta  $^{90}\text{Sr}$  con una actividad radiactiva de 1.48 GBq (40 mCi), la cual emite partículas beta con una energía máxima de 2.27 MeV. La razón de dosis en cuarzo es de aproximadamente 0.1 Gy/s. La fuente de radiación está almacenada en una cámara de vacío y cuenta con un intercambiador automático de muestras que evita la irradiación de otras muestras dentro del equipo. La distancia entre la fuente y la muestra es de



5 mm, con una ventana de 0.125 mm de berilio se localizada entre el irradiador y la cámara. El equipo está fabricado a base de acero y está recubierto de plomo para minimizar el nivel de radiación externo. El equipo cuenta con un software que permite programar y hacer más eficiente el diseño de las secuencias en los experimentos [39].



Figura B.1: Equipo Risø TL/OSL (modelo TL/OSL DA-20). [39]

# Bibliografía

- [1] X. Li, H. Liu, J.Y. Wang, H.M. Cui, F. Han, X.D Zhang, R.I. Boughton, *Rapid Synthesis of YAG nano-sized powders by a novel method*, Materials Letters, 58 2377-2380 (2004).
- [2] T.I. Mah, T.A. Parthasarathy, H.D. Lee, *Polycrystalline YAG; structural of functional?*, Journal of Ceramics Processing Research, 5 [4] 369-379 (2004).
- [3] D.A. Lepore, F. Park, R.C. Puttbach, *Simulated Emerald Gemstone*. United States Patent Office. 3 761-292 (1973).
- [4] E. Guesic, et al., Applied Physics Letters, 4 [1] 182 (1964).
- [5] W.Y. Ching, X.N. Xu, *Nonscalability and nontransferability in the electronic properties of the Y-Al-O system*, Physical Review B, 59 [20] 12815-12821 (1999).
- [6] William D. Callister JR., *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Editorial Reverté, S.A. España (1995).
- [7] F. Euler, J.A. Bruce, *Acta Crystallographyca*, 19 971 (1965).
- [8] S.M. Sim, K.A. Keller, T.I. Mah, *Phase formation in yttrium aluminum garnet powders synthesized by chemical methods*, Journal of Material Science, 35 713 (2000).
- [9] R. Kolesov, et al., *Optical detection of a single rare-earth ion in a crystal*, Nature Communications 3 1029 (2012).
- [10] R.C. Powell, *Physics of Solid State Laser Material*, AIP, New York (1998).
- [11] M. Suárez, *Materiales cerámicos policristalinos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y YAG con funcionalidad óptica*, Universidad de Oviedo (2009).

- [12] P. Cárcamo, *Síntesis, morfología, y propiedades luminiscentes de YAG:TR (TR: Er, Yb) por el método de Sol-Gel*, IPN (2008).
- [13] J. Lu, et al., *Neodymium doped yttrium aluminum garnet (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) nanocrystalline ceramics a new generation of solid state laser and optical materials.*, Journal of Alloys and Compounds, 341 220-225 (2002).
- [14] G. Ozen, J. Collins, M. Bettinelli, B. Di Bartolo, *Luminescence of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nano-particles doped with praseodymium ions*, Optical Materials 35 1360-1365 (2013).
- [15] V. Venkatramu, et al., *Structural and Luminescence Properties of Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Doped Lu<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Nano-Garnets for Phosphor Applications*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 12, 4495-4501 (2012).
- [16] F. Agullo-López, C. Catlow, P. Townsend, *Point defects in materials*. Academic Press. Harcourt Brace Javanovich, Publishers (1988).
- [17] Claudio Furetta, Pao-Shaw Weng, *Operational Thermoluminescence Dosimetry* (1998).
- [18] Claudio Furetta, *Handbook of Thermoluminescence*, World Scientific Publishing (2003).
- [19] V. Skvortsova, N. Mironova-Ulmane, L. Trinkler, D. Riekstina, *Impurity Defects in Wide Gap Inorganic Materials*, Institute of Solid State Physics University of Latvia.
- [20] Y.A. Zhydachevski, *Crystal structure and luminescent properties of nanocrystalline YAG and YAG:Nd synthesized by sol-gel method*.
- [21] A.B. Muñoz, Z. Barandirán, L. Seijo, *Antisite defects in Ce-doped YAG (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>): first-principles study on structures and 4f-5d transitions*. J. Mater. Chem., 22, 19888-19897 (2012).
- [22] M. Bizarro Sordo, *Propiedades ópticas*, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.
- [23] Centro de Biología Estructural "Humberto Fernández-Morán", *Propiedades ópticas de los materiales*.
- [24] M.S. Kulkarnia, et al., *Carbon doped yttrium aluminum garnet (YAG:C) - A new phosphor for radiation dosimetry*, Radiation Measurements 43 492-496 (2008).

- [25] Keith Matthews, *Handbook of Optical Materials*, Crystran Ltd. Edición electrónica (2012).
- [26] *Handbook of Optical Constants*, ed. Palik, V3, ISBN 0-12-544423-0.
- [27] Wilson, *Thermo-Optic Coefficients*, PhD dissertation, University of Southern California (1980).
- [28] S.W.S. McKeever, *Thermoluminescence of solids*, (1985)
- [29] R. Chen, Y. Kirsh, *Analysis of thermally stimulated process*, Pergamon press (1981).
- [30] Reuven Chen, S.W.S. McKeever, *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena* (1997).
- [31] A.X. Ortega, J.J. Bisbal, *Rediaciones ionizantes: Utilización y Riesgos I*, Ed. UPC. (1994).
- [32] V. Pagonis, G. Kitis, C. Furetta, *Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence*, Ed. Springer Science+Business Media, Inc. (2006).
- [33] Lewellen Thomas K, *Radiation detector counting statistics*, Radiology residents basic science course, University of Washington 2007.
- [34] R. A. Rodríguez, et al., *Thermoluminescence and optically stimulated luminescence properties of nanocrystalline  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  exposed to  $\beta$ -rays..*
- [35] E. De La Rosa, et al., *Thermoluminescence properties of undoped and  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  doped YAG nanophosphor under UV, X and  $\beta$ -ray irradiation*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 255 357-364 (2007).
- [36] J. Ganem, W.M. Dennis, W.M. Yen, *One-Color Sequential Pumping of the 4f 5d Bands in Pr-Doped Yttrium-Aluminum-Garnet*, Journal of Luminescence, 54 79-87 (1992).
- [37] O.A. Lopez, J. McKittrick, L.E. Shea, *Fluorescence properties of polycrystalline  $\text{Tm}^{3+}$  activated  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Li}^+$  co-activated  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  in the visible and near IR ranges*, Journal of Luminescence, 71 1-11 (1997).
- [38] E.J. Bosze, J. McKittrick, G.A. Hirata, *Investigation of the physical properties of a blue-emitting phosphor produced using a rapid exothermic reaction*, Mater. Sci. Eng. B: Sol. Stat. Mater. Adv. Technol., 97 265-274 (2003).

- [39] RISØDTU - National Laboratory For Sustainable Energy, *The Risø TL/OSL Luminescence Reader Model TL/OSL-DA-20*, Radiation Research Division.
- [40] Clínica del Noroeste, *Manual de protección y seguridad radiológica para rayos X y medicina nuclear*, (2013).
- [41] Mónica Córdoba, *Radiación Ionizante*, Radiobiología y Radioprotección (2012).