



CENTRO DE INVESTIGACIONES EN OPTICA A.C.

**“PROPIEDADES LUMINESCENTES DE
NANOCRISTALES DE ZrO_2 DOPADOS CON
IONES DE Dy^{3+} Y Lu^{3+} ”**

Presenta:

Fis. Victor Hugo Romero Arellano

COMO REQUERIMIENTO PARA OBTENCION DEL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS (OPTICA)

ASESOR DE TESIS:

Dr. Elder De la Rosa Cruz (CIO)

CO-ASESOR DE TESIS

Dr. Pedro Salas Castillo (IMP)

Estoy de acuerdo con la versión presentada de tesis, incluye los cambios propuestos por los sinodales.

Asesor de Tesis

Dr. Elder de la Rosa
Investigador titular (CIO)

Comité de evaluación:

Dr. Modesto Antonio Sosa Aquino (IFUG)
Secretario

Dr. Luis Armando Díaz Torres (CIO)
Vocal

Dr. Elder de la Rosa Cruz (CIO)
Presidente

Diciembre de 2006, León Gto. México

Dedicatoria.

A mis Padres por apoyarme siempre:

José Luíz Romero Rivas.
Virginia Arellano Varela.

Agradecimientos:

Agradezco ampliamente a mi asesor Dr. Elder de la Rosa Cruz por su invaluable enseñanza, y a mi co-asesor el Dr. Pedro salas por su apoyo durante el desarrollo de la tesis.

A todas las autoridades y personal del CIO por haberme abierto sus puertas. A la Dirección de Formación Académica, en especial a la Lic. Guillermina Muñiz Palancares y a todos los maestros que fueron parte de mi formación.

Al CONACYT, por la beca otorgada y por el proyecto 43168F sin el cual no hubiera sido posible realizar este trabajo.

Al Dr. Luis Armando Díaz Torres por su apoyo incondicional, sus invaluable comentarios y sugerencias. Al Dr. Modesto Antonio Sosa Aquino por sus invaluable comentarios.

Un agradecimiento muy especial al Dr. Rubén Rodríguez Rojas por su colaboración en el análisis de los resultados

Estoy muy agradecido con el Dr. Marcelino Barbosa Flores por permitir el equipo para la medición de TL y OSL indispensable en la realización de esta tesis, al igual que al Dr. Rodrigo Meléndrez A. por su apoyo y sugerencias.

Al Dr. Carlos Angeles Chávez por su colaboración en las mediciones de TEM y HRTEM.

También agradezco a todos y cada uno de mis compañeros del CIO, en especial a David O. Solís Santana por ayudarme cada vez que lo necesité, así como a David Rodríguez C. por apoyarme en la elaboración de los programas que requerí.

Resumen.

Se presenta el estudio de nanocristales de ZrO_2 sin dopar y dopados con iones de Disprosio y Lutecio sintetizados bajo el proceso de Sol-Gel con el cual se logró obtener cristales en un rango de 45 a 65 nanómetros. La estructura cristalina fue investigada por difracción de rayos-X, se obtuvo una mezcla de fase monoclinica y tetragonal determinada por la concentración del ion dopante. Para las muestra dopada con Dy^{3+} bajo excitación UV (350 nm), se observó una emisión de una banda ancha de luz blanca correspondiente a la mezcla de la emisión de la matriz (~460 nm) así como una banda azul (488 nm) y otra en el amarillo (580 nm) estas últimas asociadas al Dy^{3+} . Además se presenta un estudio de Luminiscencia Térmicamente Estimulada (TL) y Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL), donde se pudo determinar que la emisión mas eficiente de TL y OSL corresponde a la muestra $ZrO_2:Lu$ a 0.1 mol%. Y finalmente se presentan el estudio de dosimetría y de decaimiento cuyos resultados ubican a la zirconia como un material candidato en aplicaciones de dosimetría.

Prefacio

Actualmente estamos en una sociedad donde cada vez es mas frecuente la interacción entre el ser humano y la radiación ionizante, esta radiación puede ser de una fuente natural como lo son los rayos UV provenientes del Sol o puede ser de una fuente controlada como por ejemplo los rayos X de un laboratorio o bien rayos γ en terapias médicas entre innumerables ejemplos mas. En cualquiera de estos ejemplos es de gran importancia tener los cuidados necesarios en el manejo de la radiación, un factor indispensable es el monitoreo de la dosis de radiación con la que se está interactuando.

En el monitoreo de radiación ionizante, la técnica mas utilizada es la Dosimetría por Luminiscencia Térmicamente Estimulada (DTL) y recientemente la Dosimetría por Luminiscencia Ópticamente Estimulada (DOSL), ambos procesos funcionan bajo el principio de la luminiscencia producida por un material que fue sometido a radiación ionizante, donde la intensidad de la señal emitida es proporcional a la dosis recibida por la muestra.

La sensibilidad y la eficiencia de un material dosimétrico depende de varios parámetros como por ejemplo tamaño de partícula, estructura cristalina, etc, debido a esto surge la necesidad y el interés de seguir investigando fósforos así como métodos de síntesis de materiales que ayuden a obtener resultados cada vez mas óptimos.

En los últimos años la zirconia ha sido reportada como un material viable en distintas aplicaciones, La presente tesis tiene como objetivo la síntesis y caracterización de las propiedades luminiscentes de nanocristales de dióxido de zirconio (zirconia) sin dopar y dopadas con iones de Disproso o Lutecio. En este trabajose realizó el estudio y caracterización del potencial que tiene como fósforo para producir luz blanca, así como el potencial como material con fines de dosimetría. En el **capítulo 1** se presenta las bases teóricas y los modelos que describen los fenómenos de Fotoluminiscencia, Termoluminiscencia (TL) y Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL). El **capítulo 2** describe el

método de preparación del material así como la caracterización del tamaño y estructura del cristal y la relación de la fase cristalina con la concentración de iones dopantes (Dy, Lu) en la matriz. En el **capítulo 3** se analizan las propiedades luminiscentes del material y su relación con el ion dopante, así mismo se presentan las coordenadas de color de emisión de la muestra, se estudia también la relación de la fotoluminiscencia con la estructura del cristal. En el **capítulo 4** se muestran resultados experimentales del proceso de TL, se analizan diferentes propiedades como intensidad, desvanecimiento de la señal, dosimetría, y se hace la comparación de las características de la muestra de zirconia sin dopar y las muestras dopadas. De igual manera el **capítulo 5**, presenta el estudio del fenómeno de OSL, se exponen los resultados experimentales y se hace un análisis de la dosimetría. Finalmente en el **capítulo 6** se discuten las conclusiones generales de la tesis.

CONTENIDO.

	PAGINA
CAPITULO 1: LUMINISCENCIA	01
1.1.- Introducción.	02
1.2.- Fotoluminiscencia (PL)	03
1.3.- Luminiscencia Térmicamente Estimulada (TL)	04
1.3.1.- Modelo Termoluminiscente	06
1.3.2.- Cinética de primer Orden (TL)	09
1.3.3.- Cinética de segundo y orden general (TL)	11
1.4.- Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL)	13
1.4.1.- Modelo OSL	14
1.4.2.- Cinética de primer orden (OSL)	16
1.4.3.- Cinética de segundo y orden general (OSL)	16
1.5.- Principales dosímetros polvo y bulto	19
1.5.1.- Dosímetros ZrO ₂ .	20
1.6.- Principales aplicaciones	21
1.7.- Referencias	25
CAPITULO 2: PREPARACION DE MUESTRAS Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL.	27
2.1.- Introducción	28
2.2.- Preparación por Sol-Gel	28
2.2.1.- Proceso Sol-Gel	29
2.2.2.- Preparación de las muestras	30
2.3.- Difracción de Rayos X. (DRX)	32
2.3.1.- DRX Dysprosio (Dy ³⁺)	32
2.3.2.- DRX Lutecio (Lu ³⁺)	33
2.4.- TEM y HRTEM	35
2.4.1.- TEM y HRTEM (Dy ³⁺)	35
2.4.2.- TEM y HRTEM (Lu ³⁺)	38
2.5.-Preparación de pastillas	39
2.6.- Conclusiones	41

2.7.- Referencias	42
CAPITULO 3: FOTOLUMINISCENCIA DE NANOCRISTALES DE ZrO₂: Dy	
3.1.- Introducción.	44
3.2.- Espectro de absorción	45
3.3.- Fotoluminiscencia	46
3.3.1.- Diagrama de Energía	49
3.3.2.- Intensidad de la Fotoluminiscencia	50
3.3.3.- Coordenadas de color	52
3.4.- PL y su Dependencia con la Estructura Cristalina	54
3.5.- conclusiones	55
3.6.-Referencias.	57
CAPITULO 4: CARACTERIZACION TL.	57
4.1.- Introducción.	58
4.2.- Análisis de la curva de brillo TL.	60
4.2.1 Modelo Teórico para Análisis de Curva de Brillo TL.	60
4.2.2.- Curva de Brillo TL de ZrO ₂ sin dopar.	64
4.2.3.- Curva de brillo TL de ZrO ₂ :Dy ³⁺ (0.1, 0.5, 1 mol %).	66
4.2.4.- Curva de brillo TL de ZrO ₂ :Lu ³⁺ (0.1, 0.5, 1 mol %).	68
4.2.5.- TL Vs % Dopante.	70
4.2.6.- TL vs Tierra Rara.	72
4.3.- Cinética de la señal TL.	74
4.4.- Dosimetría	77
4.4.1.- Respuesta Dosimétrica de los nanocristales de ZrO ₂ .	79
4.5.- Desvanecimiento.	86
4.5.1.- Desvanecimiento de los nanocristales.	87
4.6.- Conclusiones.	89
4.7.- Referencias.	91
CAPITULO 5: CARACTERIZACION OSL	92
5.1.- Introducción.	93
5.2.- Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL).	95
5.2.1.- OSL de nanocristales de ZrO ₂ sin dopar y dopados	95

5.3.- Dosimetría OSL	101
5.4.- TL antes y después de OSL	109
5.5.- Conclusiones.	111
5.6.- Referencias	112
CAPITULO 6: CONCLUSIONES	113
6.1.- Conclusiones Generales	114
6.2.- Trabajo a Futuro	116
6.3.- Trabajos Reportados	117

CAPITULO 1

Luminiscencia

1.1.- Introducción

1.2.- Fotoluminiscencia (PL)

1.3.- Luminiscencia Térmicamente Estimulada (TL)

1.3.1.- Modelo Termoluminiscente

1.3.2.- Cinética de primer Orden (TL)

1.3.3.- Cinética de segundo y orden general (TL)

1.4.- Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL)

1.4.1.- Modelo OSL

1.4.2.- Cinética de primer orden (OSL)

1.4.3.- Cinética de segundo y orden general (OSL)

1.5.- Principales dosímetros polvo y bulto

1.5.1.- Dosímetros ZrO_2 .

1.6.- Principales aplicaciones

1.7.- Referencias

CAPITULO 1

LUMINISCENCIA

1.1. - Introducción.

“Luminiscencia”, término dado por primera vez por Eilhard Wiedemann en 1888, quien introdujo esa palabra para describir la emisión de luz de algunas sustancias que tienen la capacidad de absorber energía bajo diversas formas y posteriormente emitirla en forma de radiación electromagnética. En particular, dicha emisión podría encontrarse en el rango visible del espectro, a diferencia de la incandescencia, la emisión no se debe al incremento de temperatura [1].

La luminiscencia se define como la des-excitación de un átomo, molécula, cristal o polímero que da por resultado la reemisión de la energía absorbida en forma de fotones, este fenómeno se presenta en cualquier estado de la materia, y puede ocurrir en materiales orgánicos e inorgánicos que en general son llamados fósforos. En la mayoría de los sólidos inorgánicos la luminiscencia está asociada a impurezas y defectos estructurales que actúan como activadores, como es el caso de metales de transición, actínidos, cristales iónicos puros, semiconductores, lantánidos o tierras raras.

Existen varios casos particulares del fenómeno de luminiscencia, como por ejemplo: Fotoluminiscencia, Catodoluminiscencia, Radioluminiscencia, Bioluminiscencia, Triboluminiscencia, etc, estos se distinguen según el tipo de energía de excitación usada para estimular la emisión [2]. La emisión de un material luminiscente es clasificada en fluorescencia o fosforescencia dependiendo del tiempo que tarda en des-excitarse un átomo que previamente a sido excitado, este tiempo es denominado “*tiempo de vida* (τ)”. Es llamada fluorescencia cuando $\tau \leq 10^{-8}$ s, es decir que el proceso luminiscente persiste solo



si continúa la excitación. Por otro lado si $\tau \geq 10^{-8}$ s, se tiene fosforescencia, en este caso la emisión de luz puede ser observada aun después de remover la fuente de excitación [3].

La fotoluminiscencia es la luminiscencia o señal luminiscente producida por un material después de haber sido excitado con luz. Existen otros materiales que después de haber sido irradiados, se mantienen excitados por tiempos muy largos y solo se des-excitan después de que se les entrega la energía necesaria para remover los electrones atrapados. Cuando esta energía entregada es en forma térmica el fenómeno se le conoce como luminiscencia térmicamente estimulada o también termoluminiscencia. Cuando la energía entregada es vía una señal óptica o luminiscente el fenómeno se le conoce como luminiscencia ópticamente estimulada. En este capítulo se describirá con detalle cada uno de estos tres fenómenos mencionados.

1.2. – Fotoluminiscencia.

Físicamente la luminiscencia puede ser explicada por medio de orbitas de electrones de algún átomo. Cuando incide radiación sobre un material, un electrón que es excitado pasa de su orbita original a una orbita mas lejana con respecto al centro del átomo. Posteriormente cuando el electrón regresa a su órbita original se produce emisión luminiscente pero de una frecuencia mas baja con respecto al haz de excitación, es decir se pierde energía. Dicho proceso se denomina “downversion”, pero también puede ocurrir un proceso en el que la energía de excitación es menor a la energía de emisión y se le denomina “upconversion”. Este concepto fue tratado matemáticamente por primera vez por Hippel en 1936 y después ampliado por Seitz en 1939.

El proceso de absorción óptica y emisión luminiscente es mostrado mediante el diagrama de energías de la figura 1.1.



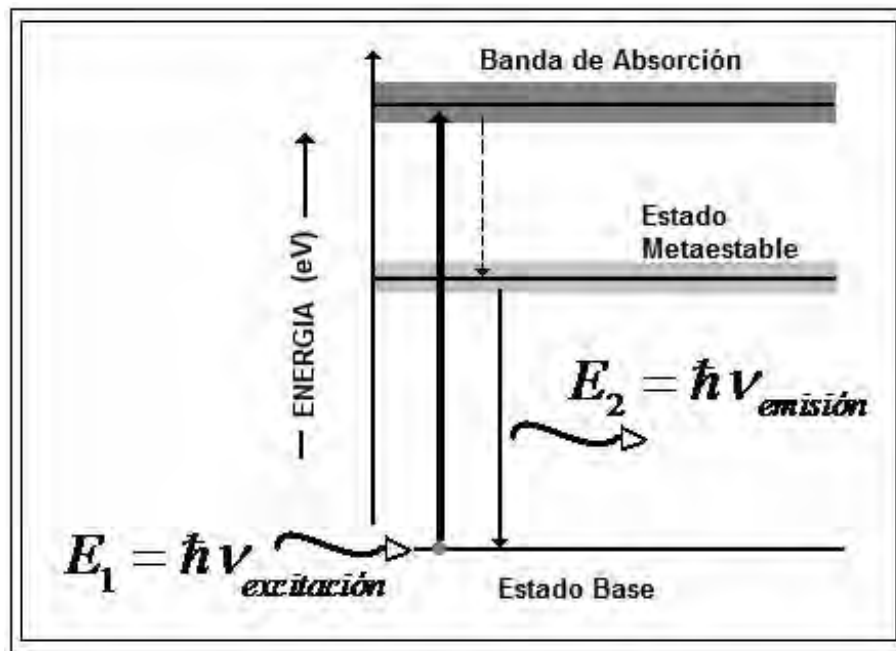


Figura 1.1. Diagrama de energías del proceso de luminiscencia.

Inicialmente se tienen los electrones libres en su estado base, si estos electrones son estimulados mediante un haz de una fuente externa con energía E_1 pasaran del estado base hacia una banda de absorción que corresponde a un nivel de energía igual a la que le fue transferida con el haz de excitación.

A partir de esa banda de absorción el electrón puede caer en forma fonónica a un nivel metaestable y posteriormente relajarse hasta el estado base emitiendo un fotón con una frecuencia menor a la del fotón que produjo la excitación. Es decir $E_1 > E_2$. En general el proceso de fotoluminiscencia se puede describir matemáticamente mediante las ecuaciones de razón.

1.3. - Luminiscencia Térmicamente Estimulada (TL).

Como ya se mencionó en párrafos anteriores, la luminiscencia tiene varios casos particulares, uno de ellos es la "Termoluminiscencia (TL)" que se define como la remoción de estados excitados por estimulación térmica. Cuando se utiliza el término termoluminiscencia es común que la emisión se asocie con la



temperatura, siendo esto incorrecto, por lo que una mejor manera de nombrar el fenómeno es: “*Luminiscencia Térmicamente Estimulada*”.

El fenómeno de la termoluminiscencia es mencionado desde el año 1280 por Alberto Magno, pero fue hasta el año 1663 cuando se realizó el primer trabajo reconocido científicamente. Este trabajo fue hecho por Robert Boyle quien describe el proceso termoluminiscente para el *Register of the Royal Society* de Londres en el cual menciona la extraña emisión de luz proveniente de un diamante al estimularlo térmicamente. A principios del siglo XX los pioneros en la investigación de la radiactividad relacionaron la termoluminiscencia con materiales que han sido expuestos a radiación. Como por ejemplo el trabajo doctoral de Marie Curie donde describe la termoluminiscencia de CaF_2 (1904). Posteriormente en 1953 Glyn Daniels y sus colaboradores proponen el fenómeno de la termoluminiscencia como un medio para medir la exposición a las radiaciones.

Si un cristal es sometido a radiación ionizante, se producen en éste distintos tipos de defectos tales como impurezas y vacancias, el fenómeno de termoluminiscencia puede ser explicado tomando el modelo simple de dos niveles de energía y haciendo la consideración de la existencia de estados metaestables ubicados en la banda prohibida que pueden ser clasificados como dos tipos de defectos. El defecto del cristal llamado “Trampa” (T) es capaz de atrapar portadores (electrones o huecos) y solo existen transiciones entre la trampa y la banda de conducción o banda de valencia respectivamente. El defecto cristalino donde portadores de signo opuesto son atrapados y en consecuencia se da una recombinación electrón-hueco, es llamado centro de recombinación (R) (Figura 1.2) [4].

Durante la radiación ionizante, en el cristal los electrones son transferidos de la banda de valencia a la banda de conducción, generando así pares de electrón-hueco los cuales viajan libremente por el cristal hasta que son atrapados por defectos llamados trampas (T) que se encuentran en la banda prohibida o bien se recombinan en un centro luminiscente (R). La recombinación del electrón-hueco



viene acompañada de la emisión de un fotón, aunque también es posible una recombinación no radiativa.

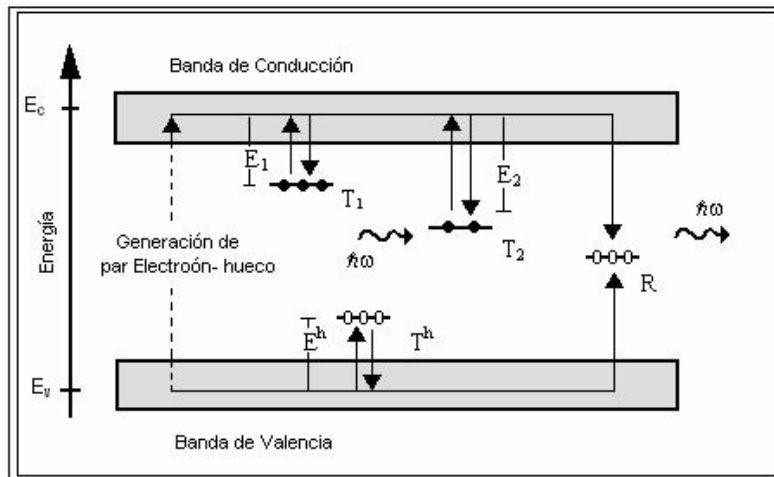


Figura 1. 2. Modelo de bandas para explicar el fenómeno de termoluminiscencia. En donde se observan defectos cristalinos llamados trampas T y centros de recombinación R.

1.3.1.- Modelo Termoluminiscente.

El modelo que describe la luminiscencia térmicamente estimulada (TL) es introducido por Randall y Willkins en 1945, el fenómeno lo describen relacionando la curva TL con los parámetros físicos de un sistema para un modelo de bandas de dos niveles. Figura 1.3.

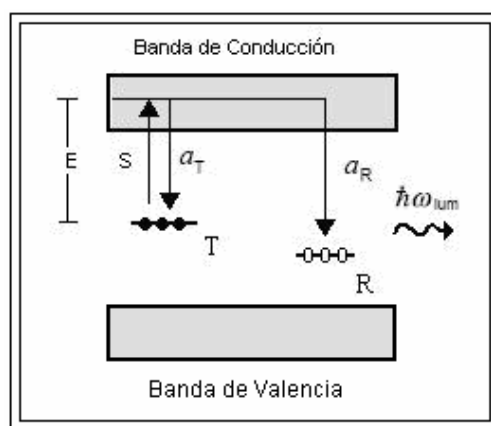


Figura 1.3. Diagrama esquemático del modelo de Randall y Willkins para un sistema de bandas de dos niveles. Se ilustra los centros de recombinación R y las trampas T.



En la figura 1.3, se observa la banda de conducción con un defecto o trampa T que se encuentra a cierta profundidad es decir con una energía de activación o energía necesaria para liberar un electrón atrapado E (eV) y concentración N , y un centro de recombinación radiativo R . La trampa T tiene una población de n electrones y n_c electrones para la banda de conducción, mientras que la población de huecos en el centro de recombinación R , es denotada por n_h .

El cambio de la concentración de los portadores de carga atrapados que son liberados por calentamiento térmico es $sn \exp(-E/kT)$ donde s (s^{-1}) es el factor de frecuencia, k (eV/°K) es la constante de Boltzmann y T (°K) la temperatura absoluta. La razón de atrapamiento en las trampas de electrones T y la razón de recombinación en el centro de recombinación R , están dadas por $a_T n_c (N - n)$ y $a_R n_c n_h$ respectivamente, donde a_T es un factor de probabilidad de atrapamiento de igual manera a_R es un factor de probabilidad de recombinación.

El Intercambio de electrones entre la banda de conducción y los defectos se puede describir mediante un sistema de ecuaciones de balance que se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} \frac{dn_c}{dt} &= sne^{-\frac{E}{kT}} - a_T n_c (N - n) - a_R n_c n_h \\ \frac{dn}{dt} &= -sne^{-\frac{E}{kT}} + a_T n_c (N - n) \\ \frac{dn_h}{dt} &= -a_R n_c n_h \end{aligned} \quad (1.1)$$



La población de portadores de carga debe de obedecer la condición de neutralidad, es decir la población total de huecos debe ser igual a la población total de electrones,

$$n_c + n = n_h. \quad (1.2)$$

Randall y willkins en su modelo proponen que la intensidad del fotón emitido en el proceso de TL, es proporcional a la razón de recombinación, esto es:

$$I(t) = -\frac{dn_h}{dt}. \quad (1.3)$$

Para obtener una solución analítica de las ecuaciones (1.1) es necesario hacer unas aproximaciones, una de esas es asumir la condición de cuasi-equilibrio, donde la población y cambio de población de electrones de conducción se hace el supuesto de que es mucho menor comparado con la población de electrones en las trampas T,

$$n_c \ll n \quad \text{y} \quad \left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|. \quad (1.4)$$

Esta condición nos lleva a la solución cuasi-estacionaria para la razón de escape o la razón de recombinación,

$$I(t) = -\frac{dn_h}{dt} \approx -\frac{dn}{dt} = sne^{-\frac{E}{kT}} \left(1 - \frac{a_T(N-n)}{a_R n_h + a_T(N-n)} \right). \quad (1.5)$$

Esta ecuación es conocida como "General One Trap" (GOT) y nos describe la señal TL emitida. El término que aparece dentro del paréntesis en la ecuación (1.5) representa la probabilidad de que un electrón libre que se encuentra en la



banda de conducción realice una transición a un centro de recombinación sin que sea reatrapado.

1.3.2.- Cinética de Primer Orden.

Si en el modelo de Randall y Wilkins se supone que la probabilidad de recombinación es mucho más alta que la probabilidad de reatrapamiento es decir

$$a_T (N - n) \ll a_R n_h, \quad (1.6)$$

entonces la expresión 1.5 se simplifica en

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = sne^{-\frac{E}{kT}}. \quad (1.7)$$

Si además se define la relación entre temperatura T y el tiempo t mediante la razón de calentamiento $\beta = \frac{dT}{dt}$ entonces se puede expresar la población **n** de portadores atrapados mediante

$$n(T) = n_0 \exp \left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{k\theta}} d\theta \right]. \quad (1.8)$$

Donde θ es una variable muda que representa la temperatura y n_0 es la población en $T=T_0$. Finalmente, insertando la ecuación 1.7 en 1.8 y dividiendo entre un factor de normalización $n_0\beta$, y para un valor de $T_0=0$ da por resultado la función de Randall-Wilkins.



$$I(T) = -\frac{1}{n_0\beta} \frac{dn}{dt} = \frac{s}{\beta} \exp\left[-\frac{E}{kT} - \int_0^T \frac{s(\theta)}{\beta(\theta)} e^{-\frac{E}{k\theta}} d\theta\right]. \quad (1.9)$$

La ecuación de Randall-Wilkins describe la intensidad de la luminiscencia de un material termalmente estimulado, las propiedades o comportamiento de esta función se muestra en la figura 1.4.

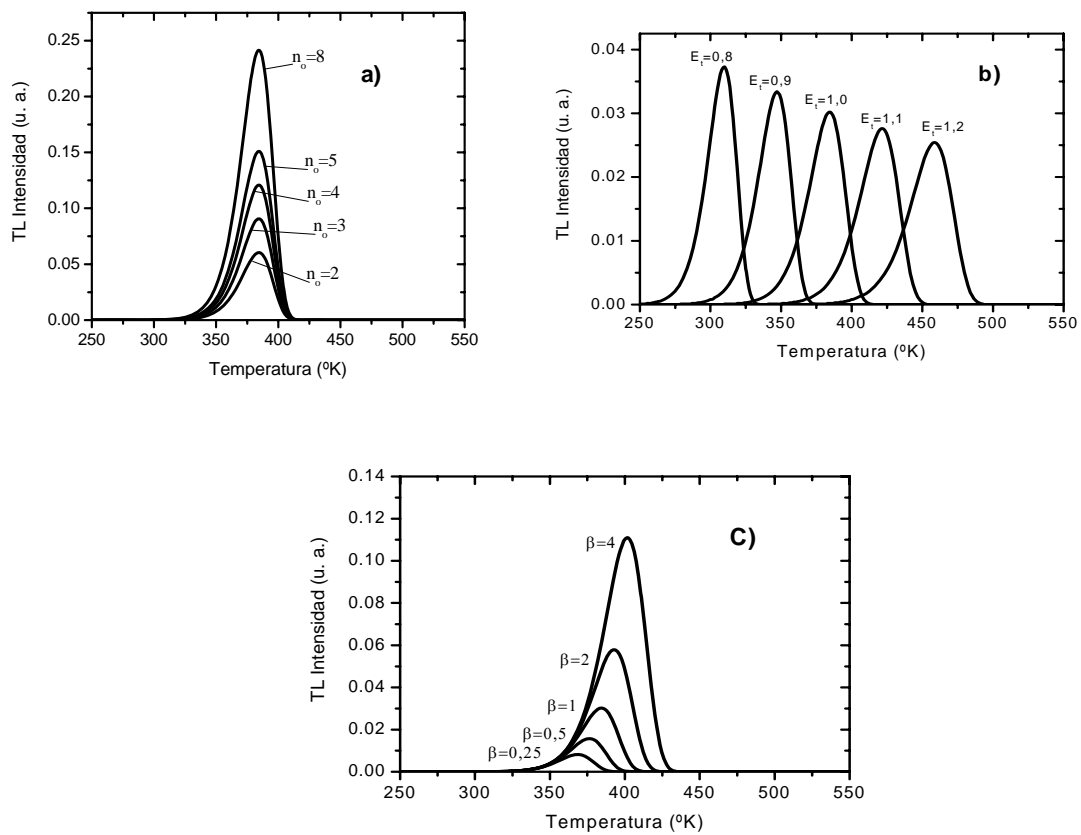


Figura 1.4. Curva de Brillo TL Randall-Willkins de primer orden. a) comportamiento de la curva al variar n_0 ; b) variación en E_t ; y c) variación de β .

En la curva de brillo de la cinética de primer orden podemos ver que como principal característica se tiene la asimetría de la curva, se observa que la curva es mas ancha en los puntos correspondientes a temperaturas mas bajas y



contrariamente para los puntos correspondientes a temperaturas mayores la curva es mas angosta. El análisis del material consiste en calentar gradualmente la muestra irradiada obteniendo así la curva de brillo en la que se pueden observar picos para distintas temperaturas, donde cada pico representa una trampa de distinto nivel. La temperatura T usualmente se incrementa de manera lineal con el tiempo, es decir $T=T_0+\beta t$ donde la razón de calentamiento β es constante y T_0 es la temperatura inicial.

1.3.3.- Cinética de Segundo y Orden General.

En 1948 Garlick y Gibson proponen una cinética de recombinación de segundo orden, en el cual se asume que el proceso de reatrapamiento de electrones es predominante, es decir $a_T(N-n) \gg a_R n_h$, simplificando $N \gg n$ y $n=n_h$ para la ecuación GOT 1.5, se obtiene:

$$I_2(T) = -\frac{dn}{dt} = s_2 \frac{n^2}{N} e^{-\frac{E}{kT}}, \quad s_2 = \frac{a_R}{a_T} s. \quad (1.10)$$

Cuya solución normalizada es la ecuación de segundo orden de Garlick-Gibson:

$$I_2(T) = -\frac{1}{n_0 \beta} \frac{dn}{dt} = \frac{s_2}{\beta} e^{-\frac{E}{kT}} \frac{n_0}{N} \left(1 + \frac{n_0}{N} \int_0^T \frac{s_2(\theta)}{\beta(\theta)} e^{-\frac{E}{k\theta}} d\theta \right)^{-2}. \quad (1.11)$$

La ecuación 1.9 para la cinética de primer orden y la ecuación 1.11 para la cinética de segundo orden, representan ambas la intensidad de la señal luminiscente producida por todos fotones que fueron emitidos debido a la recombinación de los portadores. Sin embargo el comportamiento de la curva de brillo que se obtiene es diferente para cada caso, el comportamiento entre una cinética y otra va estar relacionado con la probabilidad de atrapamiento y recombinación de los portadores.



En la figura 1.5 se puede ver el comportamiento de la curva de TL de la ecuación de Garlick-Gibson de segundo orden donde se puede apreciar que una de las principales características es que el pico de la curva de brillo es mas ancho y mas simétrico en comparación con el pico de la cinética de primer orden.

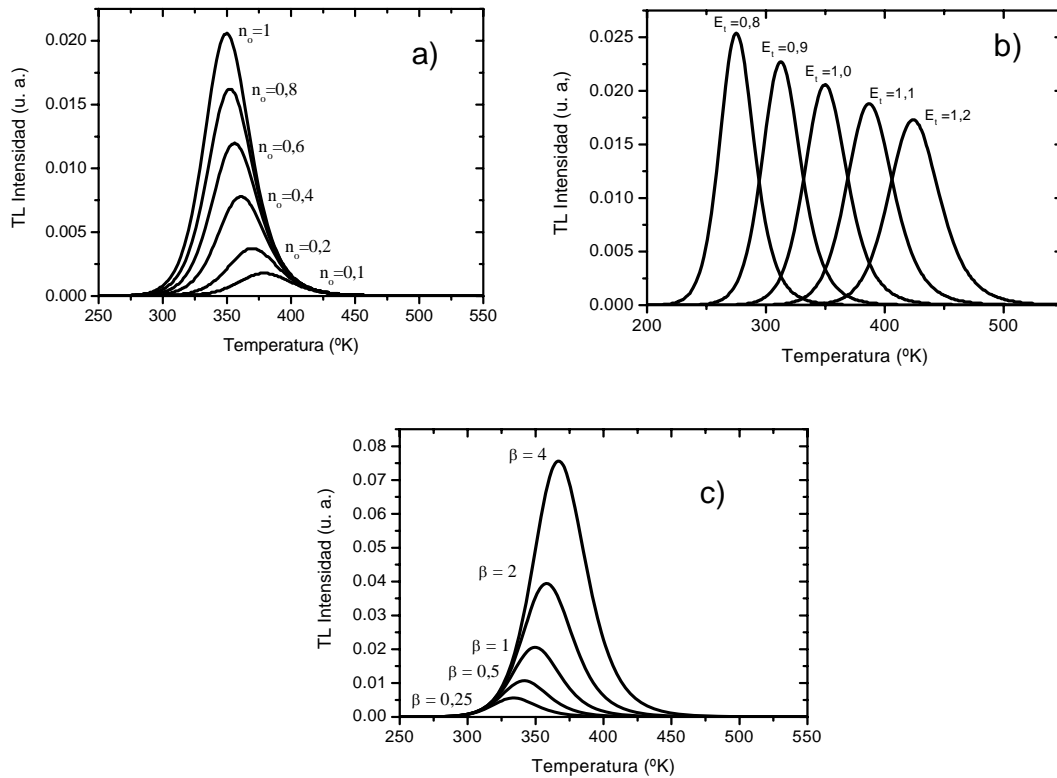


Figura 1.5. a) Curva de brillo TL cuando existe variación en n_0 con $s=10^{12}(s^{-1})$, $\beta=1(K/s)$ y $E=1(eV)$, Fig. (b) Curva de brillo de TL variando E con $n_0=N=1$, $s=10^{12}(s^{-1})$ Y $\beta=1 (K/s)$. y en la figura (c) se muestra la curva de brillo TL variando β , con $n_0=N=1$, $s=10^{12} (s^{-1})$ y $E= 1(eV)$.

Finalmente la **Cinética de orden general**, partiendo de las ecuaciones 1.7 y 1.10 la generalización nos queda:

$$I_p(T) = -\frac{dn}{dt} = s_p \frac{n^p}{N^{p-1}} e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (1.12)$$



Donde p es el orden de cinética para $p \neq 1$ la población es expresada mediante:

$$n(T) = n_0 \left(1 + (p-1) \left(\frac{n_0}{N} \right)^{p-1} \int_0^T \frac{s_p(\theta)}{\beta(\theta)} e^{-\frac{E}{k\theta}} d\theta \right)^{-\frac{1}{p-1}}. \quad (1.13)$$

Normalizando la razón de escape, la intensidad de la luminiscencia térmicamente estimulada es proporcional a la función normalizada de la cinética de p -orden, es decir:

$$I_p(T) = \frac{s_p}{\beta} e^{-\frac{E}{kT}} \left(\frac{n_0}{N} \right)^{p-1} \left(1 + (p-1) \left(\frac{n_0}{N} \right)^{p-1} \int_0^T \frac{s_p(\theta)}{\beta(\theta)} e^{-\frac{E}{k\theta}} d\theta \right)^{-\frac{p}{p-1}} \quad (1.14)$$

donde $p \neq 1$

Donde n_0 es la población inicial de electrones en la trampa T , al igual que cinética de segundo orden, la posición del pico de la curva de TL, en el orden general, la I_1 depende de la razón de población inicial n_0/N de electrones en las trampas T , a diferencia de la cinética el primer y segundo orden no existe una calara interpretación física para la cinética de orden general, sin embargo el modelo existe.

1.4.- Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL).

Un material que tiene almacenada energía de radiación ionizante puede ser estimulado térmicamente para relajar los electrones atrapados y provocar la luminiscencia como ya se describió en puntos anteriores. En 1985 Huntley et al [5], reportan un nuevo método con el que los electrones atrapados en un material después de la radiación ionizante son relajados por excitación óptica. Este proceso es llamado "Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL)". Con esta técnica existe la posibilidad de realizar una des-excitación con un haz de intensidad constante o bien mediante pulsos ópticos; en el presente trabajo se



limita únicamente a describir el fenómeno correspondiente a una excitación de intensidad constante. A diferencia de la señal de TL donde la curva de brillo muestra picos para distintas temperaturas y que cada uno de los picos indican distintas profundidades o niveles de trampa, en el fenómeno OSL durante la estimulación luminiscente se observa que la señal decrece generalmente de manera exponencial hasta que las trampas son vaciadas y la señal cesa. Una curva típica de OSL puede observarse en la figura 1.7.

1.4.1.- Modelo OSL.

El modelo que describe el método de OSL es de cierta manera análogo con el modelo de TL. En la figura 1.6 se observa la banda de conducción de un material que ha sido expuesto a radiación ionizante, en el que se han creado niveles metaestables llamados trampas (T) y centros de recombinación (R) con una energía de activación a_T y a_R respectivamente. Considerando una fuente de luz externa monocromática, la razón de transición de electrones capturados en la banda de conducción es proporcional a la intensidad del haz de estimulación externa y es denotada por $C=I_{estim}$.

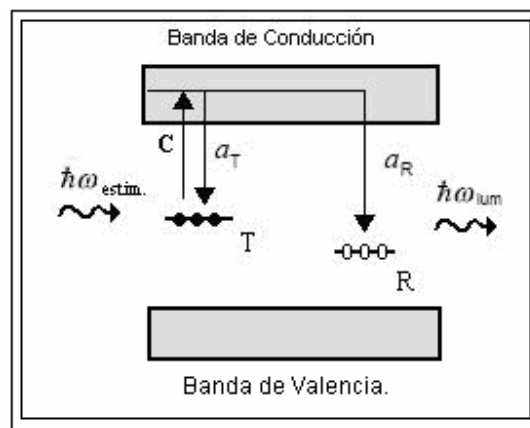


Figura 1.6.- Concepto básico del proceso OSL: Un electrón capturado en la trampa T es excitado ópticamente y llevado a la banda de conducción para después ser reatrapado recombinándose con un hueco en el centro de recombinación R por medio del cual ocurre la emisión del fotón.



En el fenómeno de luminiscencia ópticamente estimulada ocurre un intercambio de electrones entre las trampas y la banda de conducción, este proceso se describe mediante el sistema de ecuaciones de balance siguiente:

$$\begin{aligned}\frac{dn_c}{dt} &= cn - a_T n_c (N - n) - a_R n_c n_h \\ \frac{dn}{dt} &= -cn + a_T n_c (N - n) \\ \frac{dn_h}{dt} &= -a_R n_c n_h\end{aligned}\quad (1.15)$$

En el sistema debe existir la neutralidad de carga, la población total de huecos debe ser igual a la población total de electrones.

$$n_c + n = n_h \quad \text{Condición de Neutralidad.} \quad (1.16)$$

La razón de recombinación en los centros de recombinación R es igual a la intensidad de la luminiscencia ópticamente estimulada (OSL).

$$I_{OSL}(t) = -\frac{dn_h}{dt}. \quad (1.17)$$

Al igual que en el modelo de la luminiscencia térmicamente estimulada la ecuación 1.4 nos lleva a la ecuación llamada General One-Trap para OSL.

$$I_{OSL}(t) = -\frac{dn_h}{dt} \approx -\frac{dn}{dt} = cn \left(1 - \frac{a_T(N-n)}{a_R n_h + a_T(N-n)} \right). \quad (1.18)$$

La cual representa la intensidad de la luminiscencia debida a la recombinación de electrones que fueron liberados de las trampas por estimulación óptica.



1.4.2.- Cinética de Primer Orden.

Si en el sistema se cumple la ecuación 1.6, es decir la probabilidad de recombinación es mucho más alta que la probabilidad de reatrapamiento entonces las ecuación 1.18 se reduce a

$$I_{OSL}(t) = -\frac{dn}{dt} = cn. \quad (1.19)$$

La solución normalizada para la cinética de primer orden de la intensidad OSL es

$$I_{OSL}(t) = -\frac{dn}{n_0 dt} = c(t) \exp\left(-\int_0^t c(\theta) d\theta\right). \quad (1.20)$$

Donde n_0 es la población inicial. Para un haz de intensidad constante $c(t)=c_0$ se tiene la curva de decaimiento de OSL de primer orden.

$$I_{OSL}(t) = c_0 e^{-c_0 t}, \quad (1.21)$$

la cual es una curva de decaimiento exponencial donde el tiempo de decaimiento es $\tau = 1/c_0$, físicamente la curva representa la des-excitación de los portadores atrapados en una de las trampas que al momento de regresar a la banda de valencia emiten un fotón, la mayor parte de la población de electrones liberados se da en los primeros instantes y después disminuye obteniendo de esta manera una curva de brillo de decaimiento exponencial. Esto ocurre para cada una de las trampas, por tal motivo la curva de brillo será la suma de funciones de decaimiento exponencial de cada trampa. Una curva de brillo típica de OSL es mostrada en la figura 1.7.

1.4.3.- Cinética de Segundo Orden y Orden General.

En la cinética de segundo orden de manera contraria a la de primer orden, la probabilidad del proceso reatrapamiento es mayor que la probabilidad de recombinación es decir $a_R n_h \ll a_T(N-n)$, con esto la ecuación de cinética de segundo orden está dada por



$$I^2_{OSL}(t) = -\frac{dn}{dt} = c \frac{a_R}{a_T} \frac{n^2}{N}, \quad (1.22)$$

cuya solución normalizada es

$$I^2_{OSL}(t) = c(t) \frac{a_R}{a_T} \frac{n_0}{N} \left(1 + \frac{a_R}{a_T} \frac{n_0}{N} \int_0^t c(\theta) d\theta \right)^{-2}. \quad (1.23)$$

Donde n_0 es la población que se encuentra en las trampas T. Si tenemos una razón de transición $c(t)=c_0$, es decir la intensidad de iluminación es constante, entonces la curva de decaimiento OSL de segundo orden es

$$I^2_{OSL}(t) = c_0 \frac{a_R}{a_T} \frac{n_0}{N} \left(1 + \frac{a_R}{a_T} \frac{n_0}{N} c_0 t \right)^{-2}. \quad (1.24)$$

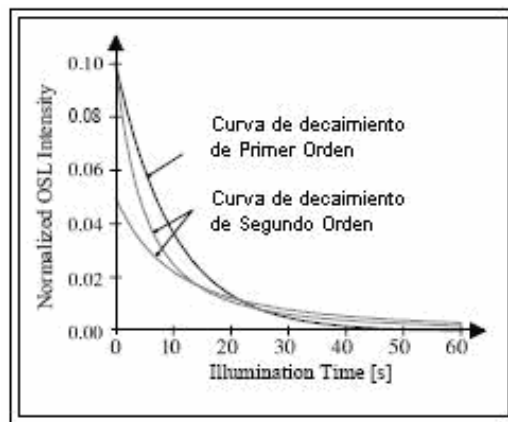


Figura 1.7. Curvas típicas de OSL de primer y segundo orden [1].

Finalmente, una generalización de cinética de p-orden

$$I^p_{OSL}(t) = -\frac{dn}{dt} = c \frac{n^p}{N^{p-1}}. \quad (1.25)$$



Donde la solución normalizada de la cinética de orden general se expresa

$$I^p_{OSL}(t) = c(t) \left(\frac{n_0}{N} \right)^{p-1} \left(1 + (p-1) \left(\frac{n_0}{N} \right)^{p-1} \int_0^t c(\theta) d\theta \right)^{-\frac{p}{p-1}}. \quad (1.26)$$

Ahora que ya se ha expuesto el modelo que describe el fenómeno de TL y de OSL, en el siguiente diagrama esquemático se muestra la relación que existe entre ambos procesos.

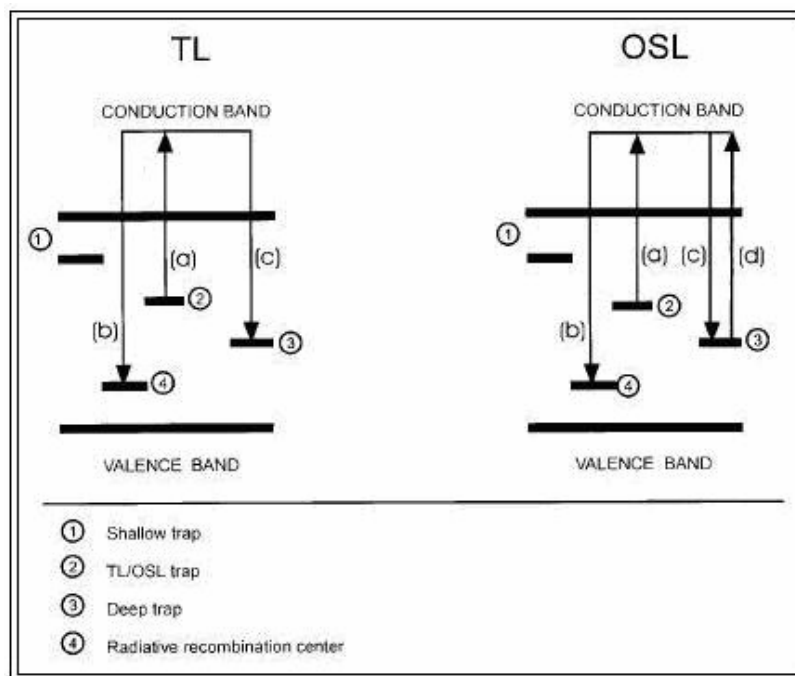


Figura 1.8. Representación de niveles de energía a) TL, y b) OSL [1].

(1) Shallow trap, (2) TL/OSL trap, (3) Deep trap, (4) Centros de recombinación.

En la figura 1.8, se muestra el esquema de los principales tipos de transición que ocurren durante el proceso de TL y OSL, en ambos casos existen trampas a distintas profundidades con respecto a la banda de conducción como por ejemplo las trampas marcadas con el número (1) son nombradas "Shallow trap" que se refieren a trampas de poca profundidad, las cuales no contribuyen a la



luminiscencia debido a que no pueden almacenar electrones atrapados por periodos largos. Las trampas marcadas con el número (2) van almacenar electrones que pueden ser liberados ya sea por excitación Óptica en el caso de OSL ó excitación termal en el caso de TL para después recombinarse en el centro de recombinación (4) y producir emisión OSL ó TL según sea el caso. Finalmente existen las trampas marcadas con el número (3) llamadas “Deep Trap” es decir trampas profundas, las cuales no pueden ser vaciadas mediante estimulación térmica en cambio una excitación óptica de longitudes de onda corta tienen la energía suficiente para poder relajar los electrones ahí atrapados [6].

1.5.- Principales dosímetros polvo y bulto.

Los avances más significativos que se han logrado en la dosimetría de TL y OSL, se deben más a la investigación de los fósforos empleados que a la ingeniería del aparato que realiza la medición. En general, físicamente los fósforos pueden ser en polvo o en bulto. En la tabla 1 se enlistan la forma física de los principales fósforos disponibles comercialmente [1] p. 95.

Tabla 1. Forma física de algunos Fósforos.

Fósforo	Forma disponible
LiF	Cristal, Polvo, microbarra, bulbo, PTFE-based
Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn	Polvo, bulbo, microbarra, PTFE-based
CaF ₂ (natural)	Cristal
CaF ₂ :Mn	Polvo, bulbo, microbarra, chip
CaF ₂ :Dy	Cristal, Polvo, bulbo, chips
CaF ₂ :Tm	Chips
CaSO ₄ :Mn	Polvo
CaSO ₄ :Dy	Polvo, Discs, chips
BeO	Ceramic



Los fósforos en bulto suelen tener buena sensibilidad, sin embargo la sensibilidad no es uniforme en todo el cristal, en cambio puede lograrse una mejor uniformidad de sensibilidad de TL teniendo el fósforo en polvo.

1.5.1. Dosímetros ZrO_2

Además de los materiales enumerados en la tabla 1, actualmente varios Institutos siguen una línea de investigación de síntesis y caracterización de fósforos para aplicación en dosimetría por lo que la lista de materiales sigue ampliándose. Uno de los materiales más importante en esta rama es la alumina (Al_2O_3), debido a su alta sensibilidad, costo relativamente bajo, buena respuesta tanto en el proceso TL como en OSL entre otras cualidades, la alumina es uno de los materiales de mayor uso en monitoreo de radiación en terapias médicas [8, 9]. Por otra parte, investigaciones recientes colocan a la zirconia (ZrO_2) como uno de los materiales que prometen grandes ventajas en aplicaciones de dosimetría. Investigaciones reportadas indican que la eficiencia de la zirconia como material de dosimetría está relacionada con la estructura molecular de la muestra, se han hecho estudios de la estructura molecular amorfa [11, 12], así como estructura cristalina en cada una de sus fases, los resultados indican que en términos generales la estructura monoclinica es la que presenta una mayor sensibilidad para una respuesta en TL [11,12]. Otro parámetro involucrado en la eficiencia de la señal TL y OSL está relacionado con el tamaño de la partícula, siendo los de mejor respuesta los materiales nanoestructurados en comparación con los de bulto. [11,13,14].

Las radiaciones ionizantes abarcan una amplia gama en el espectro electromagnético, mucho de los materiales en el campo de la dosimetría presentan respuestas distintas para cada tipo de radiación, en este sentido la zirconia pura es mayormente sensible para una radiación UV mientras que una matriz de zirconia dopada es más eficiente bajo una radiación γ [11]. En términos generales en el rango de radiaciones UV la zirconia muestra resultados que incluso son más eficientes que dosímetros comerciales de Al_2O_3 . [11-16].



Todos estos resultados provocan un interés para seguir estudiando la zirconia como posible material en aplicaciones de dosimetría, en este trabajo se analiza el efecto que tienen las tierras raras (Dy, Lu) en la matriz de zirconia para la señal TL y OSL, así como la influencia en la estructura cristalina y la fotoluminiscencia de nanocristales de $ZrO_2:Dy^{3+}$.

1.6.- Principales aplicaciones

A partir de que a mediados de los años cincuenta el fenómeno de termoluminiscencia es propuesto como un medio capaz de medir radiaciones expuestas y posteriormente a mediados de los años ochenta surge el proceso de OSL que también nos sirve como un medio para medir dosis de radiación, los avances que se ha dado en estas técnicas, han permitido que actualmente exista una gran variedad de aplicaciones que abarcan distintos campos. En los siguientes párrafos se hace una breve descripción de solo algunas de las principales aplicaciones de la dosimetría empleando la técnica de TL y OSL.

Monitoreo de personas

Entre los dosímetros de radiación el mas comercial es el utilizado para monitorear los niveles de radiación recibidas por las personas que debido a la disciplina que desempeñan están expuestas a radiación ionizante como por ejemplo, empleados e investigadores en plantas y aceleradores nucleares, o personal de laboratorios radiológicos entre otros.

Monitoreo de lugares

Así como es importante tener un monitoreo de la radiación de personas que son expuestas a radiación, de igual manera es importante tener un control de la cantidad de radiación existente en algún lugar en específico como lo son los ejemplos ya mencionados, laboratorios clínicos, hospitales, aceleradores y plantas nucleares etc.



Monitoreo ambiental

No solo los lugares en donde se trabaja con radiación son los únicos que son monitoreados también existen sitios abiertos donde también es necesario tener un control de la radiación existente en el lugar. Estos lugares pueden ser por ejemplo terrenos que se encuentran en la cercanía de alguna mina, sitios que en años anteriores fueron víctimas de armas nucleares, o simplemente lugar en donde de forma natural existe radiación en el subsuelo de manera considerable.

Monitoreo espacial

Los rayos cósmicos es una fuente importante de radiación, por razones obvias todo lo relacionado con la Industria espacial debe contar con un dosímetro desde un satélite, una nave espacial, y con mayor razón los astronautas.

Radiobiología y terapia.

En la industria de la medicina se realizan investigaciones biomédicas utilizando radiación ionizante por ejemplo en esterilización matando bacterias mediante radiación UV, al igual que en radioterapias aplicadas a pacientes y desde luego rayos x para imagen de diagnóstico.

Datación Arqueológica.

El subsuelo por naturaleza es una fuente de radiación ionizante, por tal motivo una pieza arqueológica almacena la radiación recibida durante el transcurso del tiempo que permanece enterrada, de esta manera puede calcularse el periodo transcurrido desde la última vez que la pieza estuvo expuesta al sol hasta el momento en que fue encontrada.

Industria alimenticia.

Muchos de los productos adquiridos en supermercados (principalmente vegetales) han pasado por un proceso de esterilización por radiación ionizante. Este tratamiento elimina gran cantidad de las bacterias presentes en el producto y debido a esto se alarga la vida útil del alimento. La radiación ionizante aplicada en



alimentos no afecta el sabor ni las propiedades del mismo, sin embargo una dosis mal aplicada provoca una decoloración del producto. Por tal motivo es evidente la importancia de tener un monitoreo de la dosis de radiación que recibe el alimento. [17,18].

La lista de aplicaciones de dosímetros podría seguir extendiéndose en el presente trabajo, sin embargo los ejemplos anteriores representan una muestra significativa de las principales aplicaciones [1].



1.7.- Referencias.

- [1] K Mahecsh, P. S. Weng. C Furetta, Thermoluminescence in Solids and Its Applications. Nuclear Technology Publishing (1989).
- [2] Weber, M. J., Selected Papers on Phosphors, Light Emitting Diodes, and Scintillators: Applications of Photoluminescence, Cathodoluminescence, Electroluminescence, and Radioluminescence, Washington, SPIE Optical Press, 1998. Vol. MS 151. pp.xv.
- [3] R.Chen, S.W.S. McKeever, Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena, World Scientific, Singapore, 1997.
- [4] Niels Agersnap Larsen, Tesis PH. D. Dosimetry Based on Thermally and Optically Stimulated Luminescence University of Copenhagen. Riso National Laboratory, Roskilde Denmark (1999).
- [5] D.J. Huntley, D.L. Godfrey-Smith and M.L.W. Thewalt, Nature 313 (1985) p. 105.
- [6] Lars Botter-Jensen, PH. D. Development Of Optically Stimulated Luminescence Techniques using Natural Mineral and ceramics, and their application to retrospective Dosimetry. University of Copenhagen. Riso National Laboratory, Roskilde Denmark (1999)
- [7] E G Yukihara, E M Yoshimura, T D Lindstrom, S Ahmad, K K Taylor, G. Mardirossian. 2005 *Phys. Med. Biol.* **50** 5619-5628
- [8] Marianne C. Aznar. PH. D. University of Copenhagen. Riso National Laboratory, Roskilde Denmark (1999).
- [9] T. Rivera Montalvo, L. Olvera Tenorio, J. Azorin Nieto, M. Barrera Salgado, A.M. Soto Estrada, C. Furetta. Radiation Effect & Defects in Solids, Vol. 160 No. 5. pp. 181-186 (2005)
- [10] J. Azorin Nieto. Rev. Int. Contam. Ambient. No 21. (supl. 1)97-100 (2005).



- [11] P. Salas Castillo. PH. D. "Síntesis y propiedades de nuevos materiales cerámicos termoluminiscentes". Universidad Autónoma de Querétaro, Facultad de Ingeniería. (2000).
- [12] P. Salas, E. De la Rosa, L.A. Diaz-Torres, V.M. Castaño, R. Melendrez, M. Barboza-Flores. *Radiation Measurements* 37 (2003)187-189.
- [13] T. Rivera Montalvo, C. Furetta, G. Kitis, J. Azorin, R. M. Vite. *Radiation Effect & Defects in Solids*, Vol. 159. pp. 217-222 (2004)
- [14] P. Salas, E. De la Rosa-Cruz, D. Mendoza-Anaya, P. González, R. Rodríguez, V.M. Castaño. *Materials Letters* 45(2000)241-245
- [15] Montalvo, T. Rivera; Tenorio, L. Olvera; Nieto, J. Azorin; Celis, A. Campero; Ordoñez, C. Velasquez; Fonseca, R. Sosa. *Radiation Effects & Defects in Solids*, Nov/Dec2004, Vol. 159 Issue 11/12, p645-649
- [16] Rivera, T.; Olvera, L.; Azorín, J.; Sosa, R.; Barrera, M.; Soto, A. M.; Furetta, C.. *Radiation Effects & Defects in Solids*, Feb2006, Vol. 161 Issue 2, p91-100
- [17] Atta S., Sattar A., Ahmad A., Ali I., Nagra S. A. y Ahmad, T. 2001. Suitability of thermoluminescence for the detection of irradiated chicken and fish. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 250(3):537-540.
- [18] Dvořák P., Kratochvíl B. y Grolichová M. 2004. Changes of colour and pH in fish musculature after ionizing radiation exposure. *Eur. Food Res. Technol.* 217(4):1036-9.



CAPITULO 2.

Preparación de muestras y caracterización estructural

- 2.1.- Introducción
- 2.2.- Preparación por Sol-Gel
 - 2.2.1.- Proceso Sol-Gel
 - 2.2.2.- Preparación de las muestras
- 2.3.- Difracción de Rayos X. (DRX)
 - 2.3.1.- DRX Dysprosio (Dy)
 - 2.3.2.- DRX Lutecio (Lu)
- 2.4.- TEM y HRTEM
 - 2.4.1.- TEM y HRTEM (Dy)
 - 2.4.2.- TEM y HRTEM (Lu)
 - 2.4.3. Distribución de tamaño de partícula
- 2.5.-Preparación de pastillas
- 2.6.- Conclusiones
- 2.7.- Referencias

CAPITULO 2

PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

2.1.- Introducción.

Desde hace varios años se han desarrollado una gran cantidad de métodos de síntesis de materiales como por ejemplo Sol-Gel, Precipitado, Glicolato, Melting, Hidrotermal, así como procesos modificados que han surgidos de cada uno de estos métodos [1-3].

Elegir entre uno u otro método de síntesis dependerá del propósito de la investigación, en cada proceso de síntesis se logran características específicas sobre el material que se estudia. Muchos de los parámetros involucrados en un material influyen en las propiedades ópticas del mismo, como por ejemplo la estructura cristalina, el tamaño de partícula. El proceso de síntesis conocido como Sol-Gel permite tener un control en los parámetros del material. En este trabajo se sigue un proceso de Sol-Gel que ha sido modificado en base a trabajos previos del grupo con los que se ha ido logrando un mayor control en la síntesis del material. [4-7]

2.2.- Preparación por Sol-Gel.

Cuando se realiza investigación en materiales, es de gran importancia tener un control sobre las propiedades y características del material con el que se está trabajando. El método de preparación de material llamado Sol-Gel tiene sus inicios en 1864 cuando Thomas Gram preparó Gel de Sílica [8]. El proceso Sol-Gel ofrece muchas ventajas con respecto a otros métodos de preparación de



materiales. Según las condiciones de preparación se puede lograr un control de características específicas como lo es la estructura, porosidad, pureza, textura, índice de refracción etc.

La palabra **Sol** nos indica partículas coloidales sólidas dispersas en una suspensión, cuyas dimensiones son del rango de 1-1000 nm aproximadamente. Cuando ocurre una pérdida de líquido la viscosidad del Sol aumenta y se convierte en un sólido poroso llamado **Gel**. [9-11].

El proceso Sol-Gel puede tomar distintas rutas según el producto final que se quiere obtener entre los que destacan xerogel, dense film, cerámicos, partículas, fibras etc.

2.2.1.- Proceso SOL-GEL.

Básicamente el proceso se debe a una serie de reacciones de hidrólisis y polimerización de alcóxidos que sirven como precursores. Para favorecer la reacción de hidrólisis se utiliza algún ácido mineral como catalizador, de igual forma los alcoholes sirven como agentes homogenizantes que promueven la hidrólisis. La hidrólisis ocurre por el ataque nucleofílico del oxígeno del agua. Los alcóxidos son altamente propensos a un ataque nucleofílico debido a la baja electronegatividad. Al mismo tiempo que ocurre la hidrólisis se da la reacción de condensación debido a una polimerización. Tanto la reacción de hidrólisis como la policondensación producen una serie de enlaces que dan como resultado la formación del gel al aumentar la viscosidad. En la figura 2.1 se representa la reacción química de los procesos involucrados en el método Sol-Gel. [12]



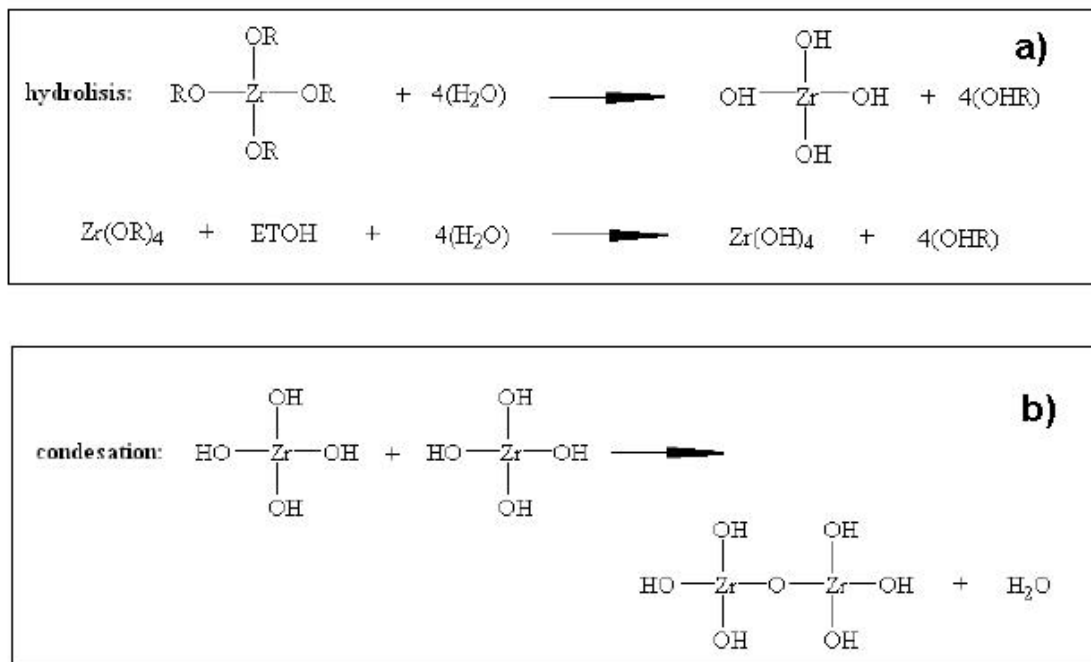


Figura 2.1. a) Representación del proceso de hidrólisis, b) Proceso de condensación [12].

Posteriormente se lleva a cabo el proceso de añejamiento y secado, con el añejamiento aún después de la gelación, la polimerización continua realizando enlaces en la red debido a la condensación lo que causa la contracción de la red. Sin embargo aún el material contiene líquido por lo que es necesario el proceso de secado.

2.2.2.- Preparación de las muestras.

En el presente trabajo se realizó la síntesis de ZrO_2 sin dopar y $\text{ZrO}_2\text{:RE}$ dopada con sales a distintas concentraciones, la preparación del material se hizo por el método de Sol-Gel, En la figura 2.2 se presenta el esquema de síntesis del material. La muestra de ZrO_2 sin dopar, se realizó disolviendo como precursor propóxido de zirconio en etanol, como catalizador se añade ácido nítrico (HNO_3) además de ácido clorídico (HCl) a una razón molar de 1:20:0.1:0.3



respectivamente, la mezcla se agita a temperatura ambiente y a la vez se agrega por goteo agua destilada a una razón molar de 1:4, el tiempo de agitación es de 30 minutos, posteriormente en un autoclave tapado, se deja en proceso de gelación por un tiempo de 24 horas a una temperatura de 80 °C, después el autoclave se le retira la tapa y el gel se deja secando por 8 horas a 80 °C, por último la muestra es molida hasta obtener un polvo fino para posteriormente realizar el proceso de calcinado a $T=1000$ °C utilizando la ruta que se muestra en la figura 2.1. Este mismo proceso se realiza en la preparación de las muestras de ZrO_2 dopadas con Dysprosio (Dy) y Lutecio (Lu) a concentraciones molares de (1, 0.5 y 0.1 mol%) por cada una de las sales.

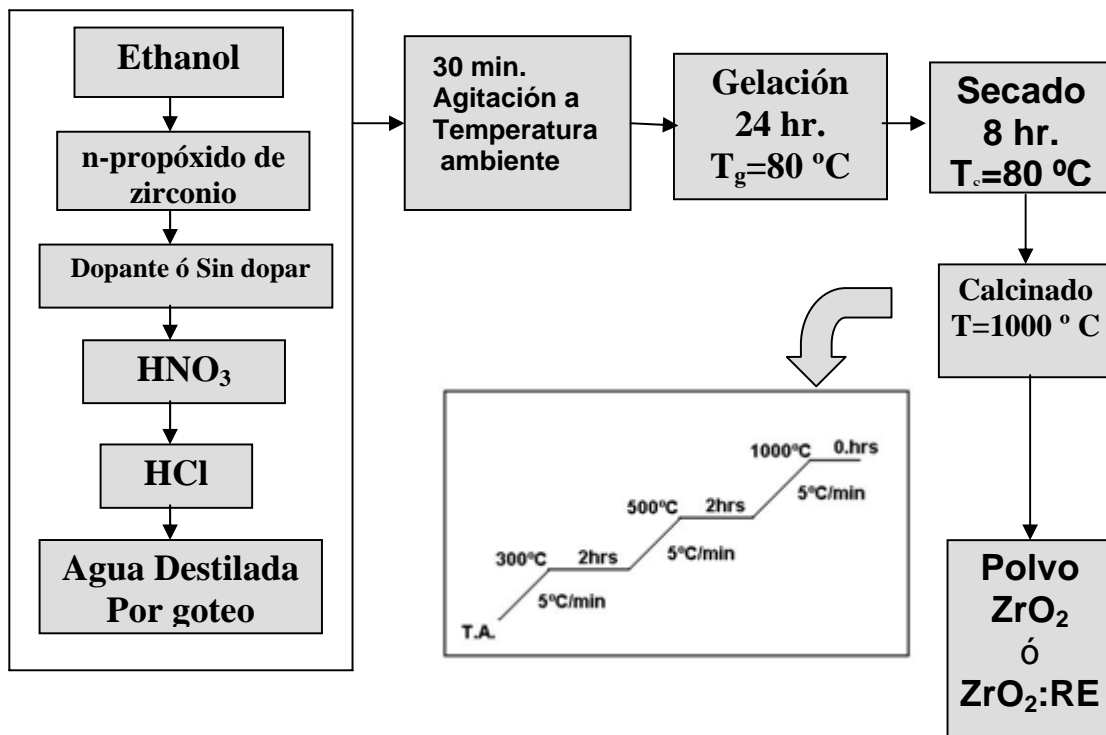


Figura 2.2 Esquema de preparación de muestras de ZrO_2 .



2.3.- Difracción de Rayos X. (DRX)

2.3.1 DRX Dysprosio (Dy).

Todas las muestras preparadas en este trabajo se realizaron utilizando la matriz de ZrO_2 , de igual manera todas fueron preparadas bajo el mismo proceso y calcinadas a la misma temperatura, la diferencia entre cada muestra radica en el ion dopante y la concentración del mismo. El efecto que tiene la concentración del ión en la fase cristalina es estudiado mediante difracción de rayos X (DRX), este estudio se realizó en un equipo Siemens D-500 con $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, con un rango de escaneo de 15° a 80° con incrementos de 0.05° y barrido de 3 s.

En la figura 2.3. se muestra el patrón de difracción de rayos X de ZrO_2 sin dopar y dopada a diferentes concentraciones. De acuerdo con tarjeta estándar JCPDS 37-1484 (monoclinic) y JCPDS 50-1089 (tetragonal) se puede observar que la fase cristalina está determinada por la concentración del ión dopante. Para la muestra de ZrO_2 sin dopar se tiene una estructura cristalina predominantemente monoclinica, de acuerdo al patrón de difracción los picos indican la no segregación de Dy_2O_3 lo cual sugiere que todos los iones Dy^{+3} son incorporados a la estructura del zirconio como una solución sólida, Para la muestra dopada al 0.1 mol% de Dy_2O_3 el patrón de difracción presenta picos $(-1,1,1)_m$ y $(1,1,1)_m$ característicos de la fase monoclinica, así como $(0,1,1)_t$ que es característico de una fase tetragonal metaestable, la cual fue mucho mas pequeña que la reflexión monoclinica para las muestras dopadas por debajo del 1 mol%, lo que indica una mezcla de fases cristalina con una presencia predominantemente de fase monoclinica en relación a la fase tetragonal.

Por otra parte, conforme aumenta la concentración del ion dopante Dy_2O_3 , los pico monoclinicos disminuyen y contrariamente los picos tetragonales aumentan, de esta manera para la muestra dopada al 2.0 mol% presenta una fase cristalina predominantemente tetragonal, este comportamiento concuerda con anteriores reportes de fases cristalinas de ZrO_2 estabilizadas con tierras raras [1] y [2]. Para



la muestra con 2.0 mol % de Dy_2O_3 , la fase tetragonal fue de 52.8 wt%, mientras que para la muestra dopada al 0.5 mol % de Dy_2O_3 la fase tetragonal fue solo de 8.7 wt% esto indica que la adición de impurezas incrementa el efecto de estabilidad de la fase tetragonal arriba de 1000 °C.

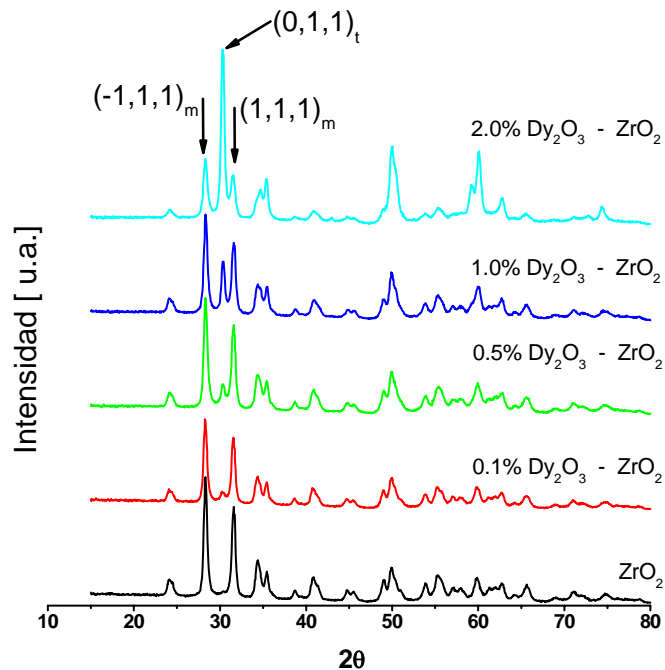


Figura 2.3 Patrón de DRX para nanocristales de ZrO_2 sin dopar y dopadas. Picos de reflexión denotados de acuerdo a JCPDS 37-1484 (monoclinic) y JCPDS 50-1089 (tetragonal).

2.3.2.- DRX Lutecio (Lu).

El estudio de la fase cristalina de las muestras dopadas con Lutecio puede ser analizado mediante el patrón de DRX mostrado en la figura 2.4.



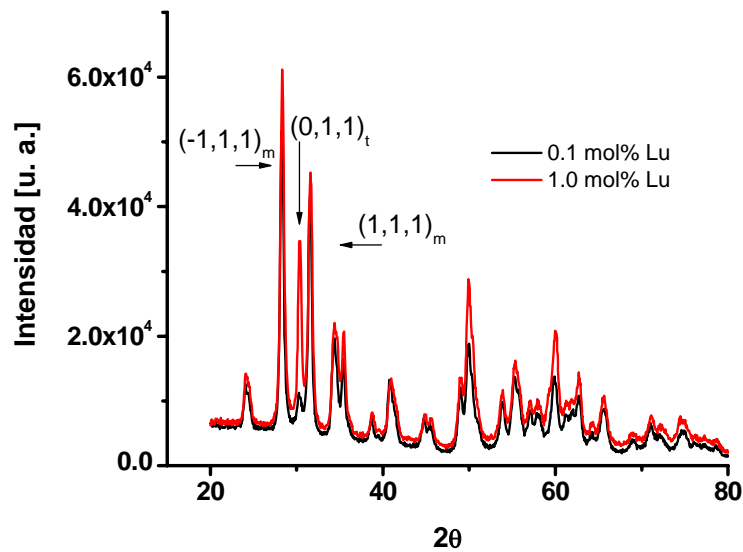


Figura 2.4 Patrón de DRX para nanocristales de ZrO₂: Lu³⁺

De las dos muestras dopadas con Lutecio que se analizaron, se puede apreciar que la fase cristalina sigue el mismo comportamiento que presentaron las muestras dopadas con Dysprosio, es decir inicialmente se tiene la zirconia sin dopar con una fase predominantemente monoclinica y conforme se aumenta la concentración del ion dopante la fase se hace predominantemente tetragonal. Esto puede verse claramente en la figura 2.4 donde el patrón de difracción de la muestra ZrO₂: Lu 0.1 mol% presenta un dominio en los picos típicos de una fase monoclinica, mientras que la muestra ZrO₂: Lu 1 mol% el pico típico de la fase tetragonal creció notoriamente.



2.4.- TEM y HRTEM.

2.4.1.-TEM y HRTEM (Dy).

Para caracterizar, la morfología, topografía y tamaño de partícula de las muestras se utilizó un microscopio de emisión de electrones de alta energía JEM-2200FS operado a 200 kV.

En la figura 2.5 se muestra algunas de las imágenes TEM (Transmisión Electron Microscopy) de las muestras a distintas concentraciones del ion Dy_2O_3 .

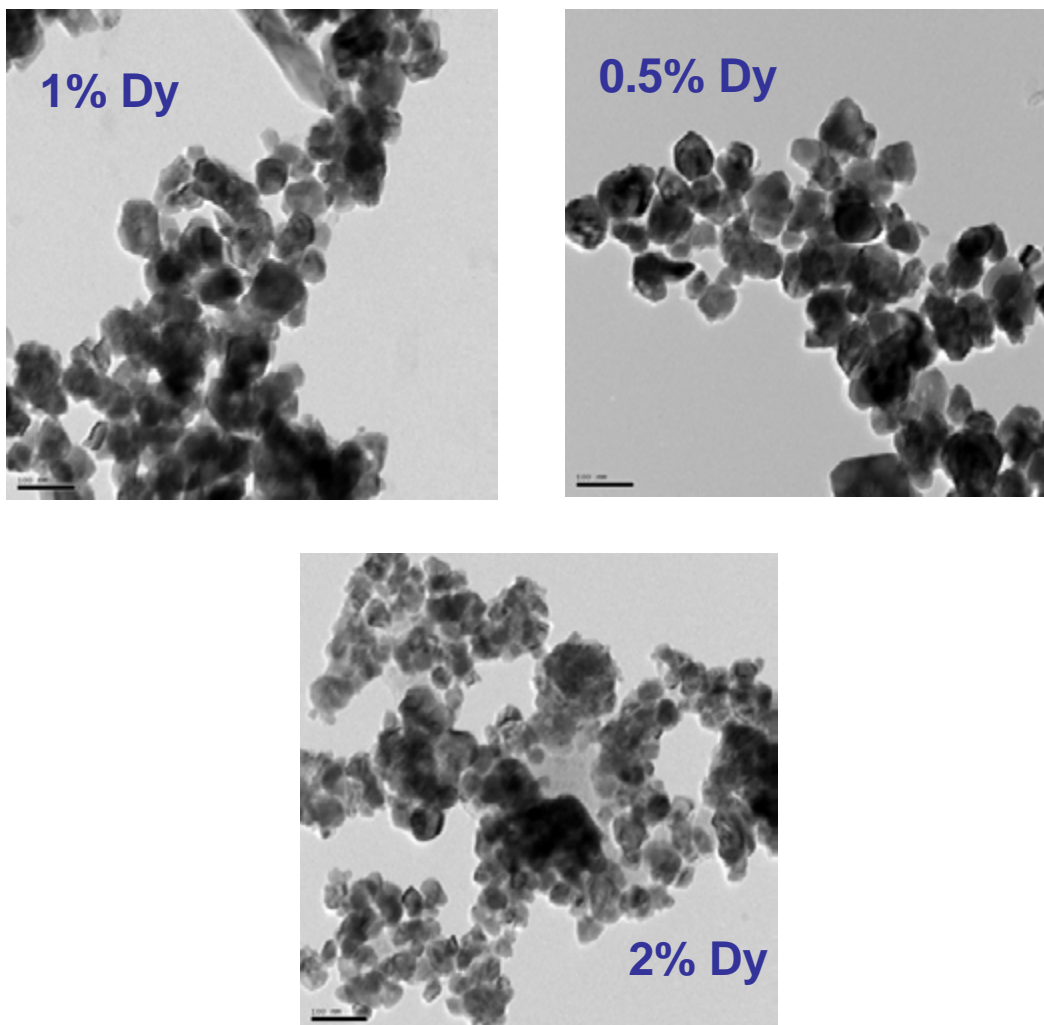


Figura 2.5. Imágenes TEM de muestras de $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$ a distintas concentraciones.

A partir de una serie de imágenes TEM se realizó el conteo y medida de tamaño de partícula para diferentes muestras, el resultado solo puede tomarse como un estimado y no como un valor exacto ya que la imagen presenta varias zonas de aglomeración de cristales que no permiten una medición precisa. Para cada muestra se midió el tamaño de aproximadamente 250 partículas, la distribución de tamaño es mostrada en la figura 2.6.

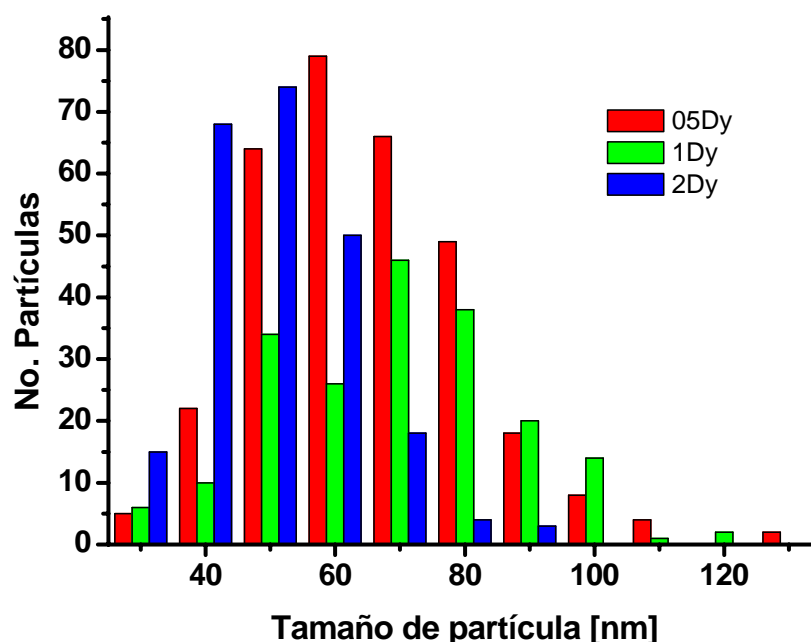


Figura 2.6. Distribución de tamaño de partícula de nuestras de $\text{ZrO}_2: \text{Dy}^{3+}$ (0.1, 0.5, 1 mol%)

El conteo de las partículas indican que el tamaño promedio del cristal de la muestra de $\text{ZrO}_2: \text{Dy}^{3+}$ 0.5 mol% es de 61 nm, sin mucha diferencia la muestra de $\text{ZrO}_2: \text{Dy}^{3+}$ 1 mol% tiene un tamaño promedio de partícula de 65 nm, finalmente los



cristales de la muestra $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$ 2 mol% presentan el tamaño promedio más pequeño del cristal que es de 46 nm.

En la figura 2.7 se presenta la imagen HRTEM y su transformada de Fourier de la muestra de $\text{ZrO}_2:\text{Dy}_2\text{O}_3$. La resolución atómica de HRTEM permite calcular las distancias interplanares de la estructura cristalina, en este caso se obtuvo 0.236 nm, 0.362 nm y 0.323 nm correspondientes a (-1, 1, 1), (-1, 2, 0), (0, 1, -1) en la dirección [2 1 1] para la fase monoclinica y las distancias 0.267 nm, 0.303 nm y 0.0302 nm que corresponden a (0, 1, 1), (0, 0, 2), (0, -1, 1), en la dirección [1 0 0] para la fase tetragonal.

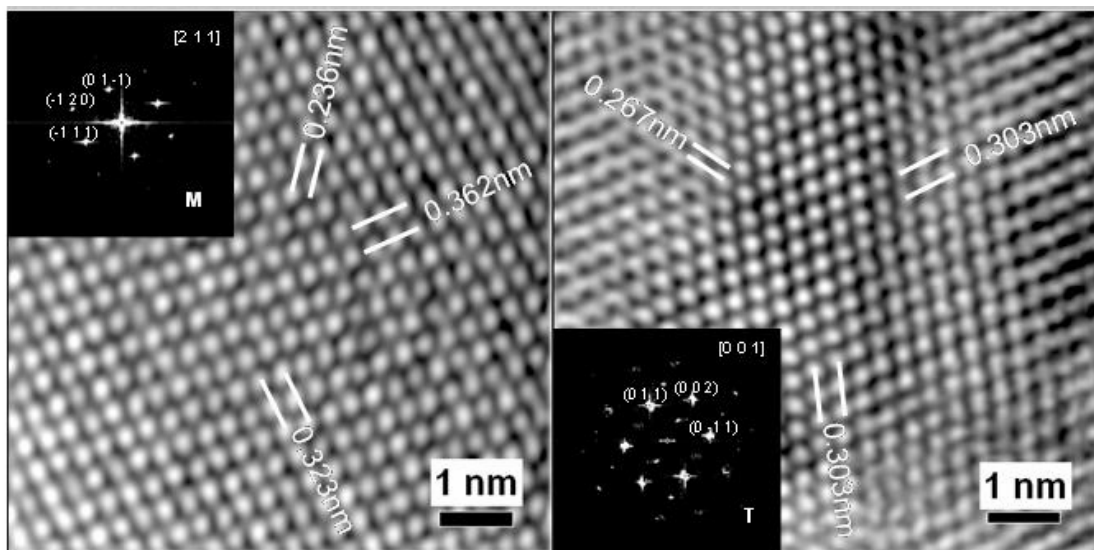


Figura 2.7. Imagen HRTEM muestra de $\text{ZrO}_2:\text{Dy}$

Se puede observar en las imágenes de la figura 2.7 que tanto en la fase monoclinica y la tetragonal no existe la presencia de Dy_2O_3 en la superficie, esto confirma que el ion se encuentra dentro de la red cristalina.



2.4.1.-TEM y HRTEM (LU).

De igual manera se llevó a cabo la caracterización de la morfología, topografía y tamaño de partícula de las muestras de zirconia dopadas con Lutecio de las cuales se muestra solo alguna de las imágenes TEM correspondiente a las muestras ZrO_2 :Lu 0.1 mol% y ZrO_2 :Lu 1 mol%. Figura 2.8

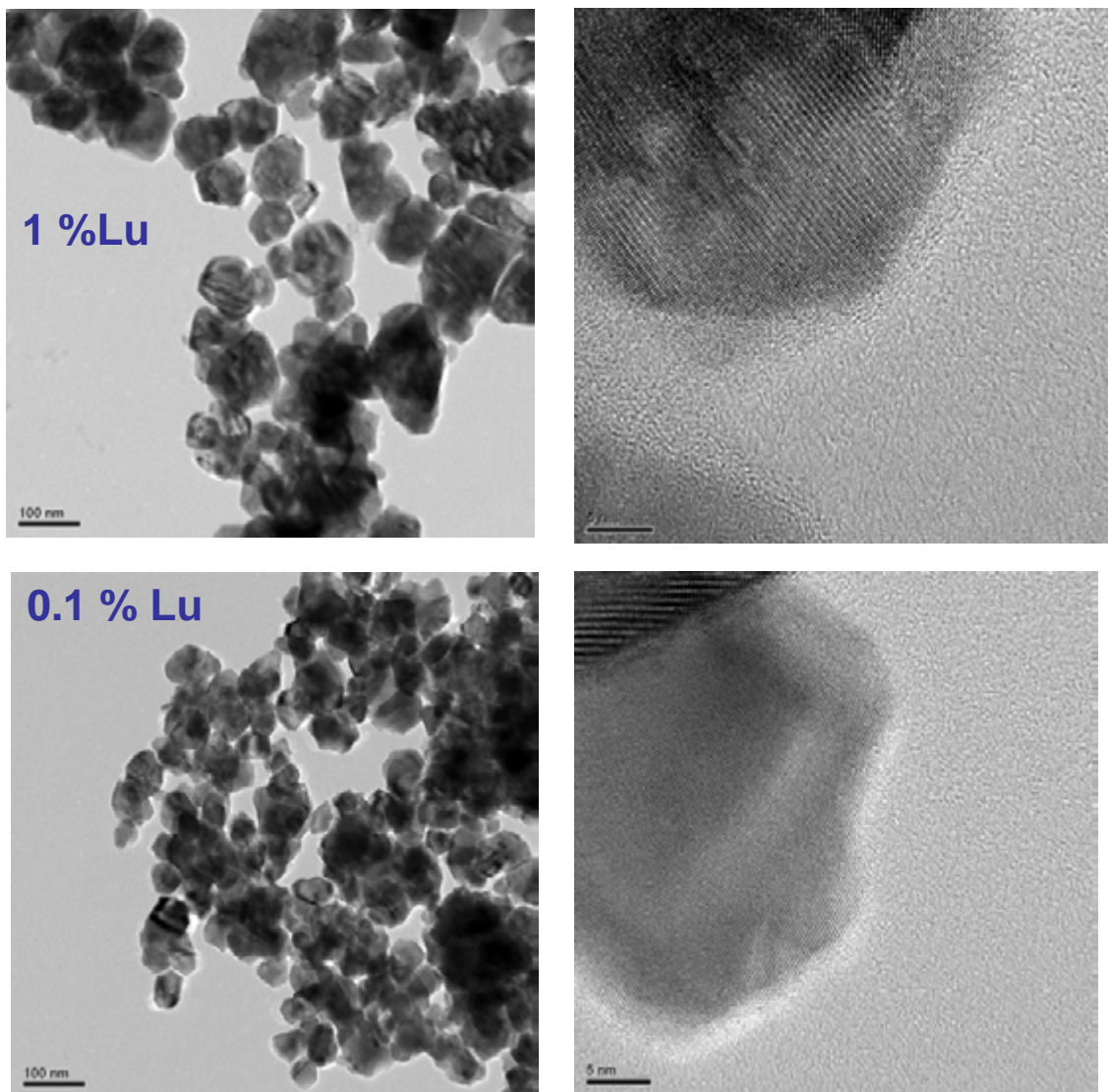


Figura 2.8. Imágenes TEM de muestras de ZrO_2 :Lu a distintas concentraciones.

Tomando una serie de imagenes TEM se midio la distribución de tamaño de partículas para las muestras de zirconia dopadas con Lutecio al 0.1 y 1 mol %. El número de partículas medidas para cada muestra es de aproximadamente 250.

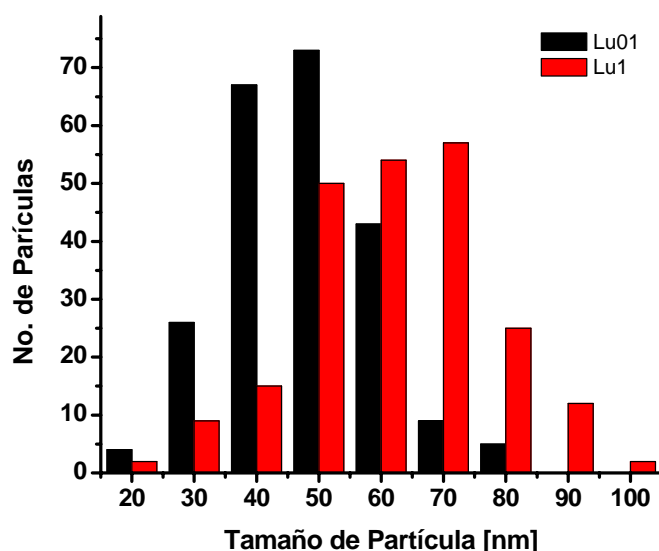


Figura 2.9. Distribución de tamaño de partícula de nuestras de $ZrO_2: Lu$ (0.1, 1 mol%)

Nuevamente se hace la aclaración que la figura 2.9 muestra solo una estimación de la distribución de tamaño de partícula. Para la muestra de $ZrO_2: Lu$ 1mol% se obtuvo un tamaño promedio de 67 nm, mientras que la muestra $ZrO_2: Lu$ 0.1 mol% tiene un tamaño promedio de 54 nm. El tamaño de cristal de estas muestras son comparables con los tamaños obtenidos con las muestras dopadas con Disprosio.

2.5.- Preparación de pastilla.

Para realizar el estudio del material sintetizado, se utilizó la muestra en forma de polvo para hacer la caracterización óptica como lo es el espectro de absorción, espectro de emisión. Sin embargo para hacer el estudio de TL y OSL, fue necesario tener la muestra en forma de pastilla ya que así lo demanda el equipo con que se trabajó, además de que a diferencia del polvo, en una pastilla nos



aseguramos que los cristales que intervienen en la luminiscencia siempre son los mismos.

La pastilla se elaboró con un troquel de acero con pistón de carbonato de tungsteno. La muestra es previamente molida en un mortero hasta tener un polvo fino para posteriormente colocar dentro de la cámara del troquel y someterlo a una presión de 12 toneladas por 10 minutos por medio de una prensa hidráulica. Finalmente la pastilla se le da un tratamiento térmico de 5 minutos a 80 ° C.

Las pastillas obtenidas miden 7 mm de diámetro y 0.5 mm de grosor y tienen un peso de 0.1 g. Figura 2.10

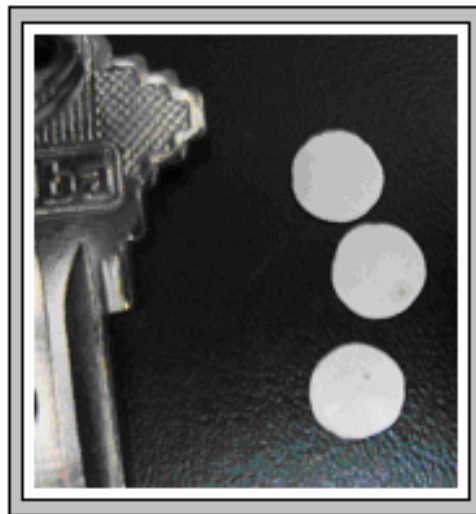


Figura 2.10 Muestras de pastillas de $ZrO_2:RE$

2.6.- Conclusiones.

El análisis de la fase cristalina del cristal, así como la distribución de tamaño de partícula nos permite concluir en cuanto a las características morfológicas del cristal la zirconia dopada con iones ya sea de Lutecio o Disprosio presenta el mismo comportamiento, es decir la fase cristalina de la muestra está determinada por la concentración del ión dopante, para una muestra sin dopar se tiene una fase cristalina predominantemente monoclinica y con el aumento de la concentración del ion la fase del cristal va cambiando a tetragonal, por otra parte se obtuvo en general que el tamaño de cristal está en un rango aproximado de 45 a 65 nm.



2.7.- Referencias.

- [1] Xun Wang, Jing Zhuang, Qing Peng, Yadong Li, Nature Vol. 437/1 (2005)
- [2] J. Daniel Bryan, Dana A. S. Daniel R. G. J. Nanosci. Nanotech (2005) Vol 5 No 9.
- [3] Clemens B. Xiaobo Chen, Radha Narayanan, Mostafa A., El-Sayed, Chem. Rev. 105, (2005)
- [4] P. Salas, E. De la Rosa-Cruz, D. Mendoza Anaya, P. González, R. Rodríguez, V.M. Castaño. Material Letters 45 (2000).
- [5] W. Córdova-Martínez, E. De la Rosa-Cruz, L.A. Díaz-Torres, P.Salas, A. Montoya, M. Avendaño, R.A. Rodríguez, O. Barbosa-García, Opt. Mat. 20, 263 (2002).
- [6] P. Salas, E. De la Rosa-Cruz, L.A. Diaz-Torres, V.M. Castaño, R. Meléndrez, M. Barboza-Flores. Radiation Measurements 37 (2003)
- [7] E. De la Rosa-Cruz, L.A. Diaz-Torres, P. Salas, D. Mendoza, J.M. Hernández, V.M. Castaño. Optical Materials 19 (2002).
- [8] J. D. Mackenzie, Proc. SPIE Sol-Gel Optics, 1328, (1990).
- [9] C.Jeffrey Brinker Sol-Gel Science, Academic Press, Inc. 1990.
- [10] Trejo Duran M. "Síntesis y caracterización Óptica de Materiales Tetraza en Sol-Gel", Tesis de Maestría. Centro de Investigaciones en Optica A.C. (2000).
- [11] M.K. Naskar, M. Chatterjee, D. Ganguli, Bull. Mater. Sci., 25 (5), 413 (2002).
- [12] D. Solis. "luminiscence properties of $ZrO_2:Yb^{3+}-Er^{3+}$ Nanocrustals" Tesis de Maestría. Centro de Investigaciones en Optica A. C. (2006)



CAPITULO 3

Fotoluminiscencia de nanocristales de $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$

- 3.1.- Introducción.
- 3.2.- Espectro de absorción
- 3.3.- Fotoluminiscencia
 - 3.3.1.- Diagrama de Energía
 - 3.3.2.- Intensidad de la Fotoluminiscencia
 - 3.3.3.- Coordenadas de color
- 3.4.- PL y su Dependencia con la Estructura Cristalina
- 3.5.- conclusiones
- 3.6.- Referencias.

CAPITULO 3

FOTOLUMINISCENCIA DE NANOCRISTALES DE $ZrO_2:DY^{3+}$

3.1.- Introducción.

Es evidente la gran importancia que tiene obtener un fósforo con el cual se puede producir emisión de luz blanca, este juega un papel importante en las aplicaciones optoelectrónicas como lo es iluminación de estado sólido (LEDs), lámparas fluorescentes bajo excitación UV, desplegados, etc. Desde hace ya varios años las tierras raras han sido objeto de investigación, se ha estudiado el efecto que tienen en varias matrices cristalinas y no cristalinas, cerámicos, vidrios, metales, semiconductores, etc.

El Óxido de Zirconia es una de las matrices potencialmente favorable debido a sus cualidades entre las que destacan, dureza, transparencia, alto índice de refracción, estabilidad química, excelentes propiedades ópticas, eléctricas fotoquímicas, entre otras más. Además de estas propiedades la Zirconia es un material que presenta una baja energía fonónica, lo que abre la posibilidad de ser un material con luminiscencia de alta eficiencia [1]. Aunado a esto es importante mencionar la dependencia entre el tamaño de la partícula y la eficiencia luminiscente [2,3]. Al incorporar iones a la matriz de ZrO_2 , la estructura cristalina puede sufrir algunos cambios. El efecto que tiene la incorporación de tierras raras en algunos casos puede favorecer en las propiedades luminiscentes del material [4-6]. Se reportado que la baja energía fonónica del zirconio aumenta la probabilidad y el número de transiciones radiativas [7], En este sentido, se analizaron muestras del ZrO_2 sin dopar y dopadas con Dy^{+3} en concentraciones de (0.1, 0.5, 1, 2 mol%).



3.2.- Espectro de absorción.

Para realizar la caracterización óptica de las muestras se obtuvo el espectro de absorción (figura 3.1) con un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer UV-VIS-NIR Lambda 900.

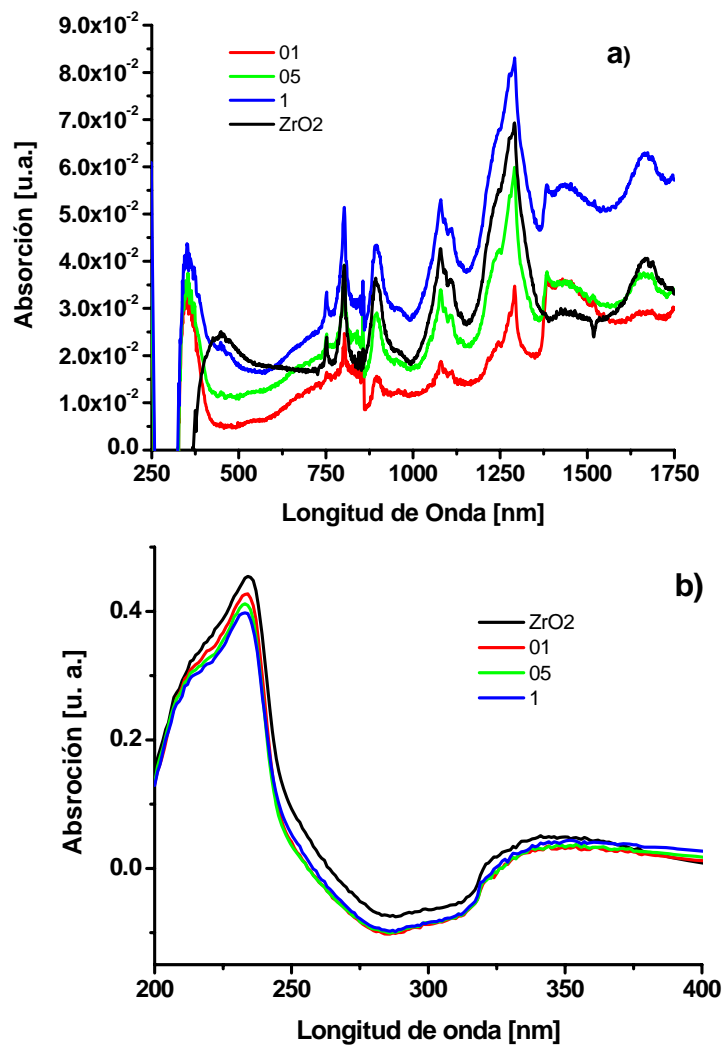


Figura 3.1. a) Espectro de absorción de ZrO_2 sin dopar y dopadas al (0.1, 0.5, 1, 2 mol% Dy^{3+}). b) Acercamiento en el rango de 200 a 400 nm del espectro de absorción de ZrO_2 .



Por lo general cuando un fósforo es activado con tierras raras presenta bandas anchas de absorción en la región UV. En la figura 3.1 a) se tiene el espectro de absorción de las muestras de ZrO_2 sin dopar y dopadas al (0.1, 0.5, 1, 2 mol% Dy), se observa una serie de picos que corresponden a las bandas de absorción del Dy_2O_3 sumados con las bandas de la matriz.

Enfocándonos únicamente a la región UV del espectro, en el rango de 250 nm a 400 nm (Figura 3.1 b)) se tiene una agrupación de picos que no están bien definidos, sin embargo se puede tomar la ubicación de las bandas de absorción a partir de reportes ya publicados para de esta manera tener indicios de los rango de longitud de onda con los que puede ser excitada la muestra [6-11].

3.3. Luminiscencia

En la caracterización de la luminiscencia se utilizo un espectrofluorómetro marca Acton Research modular 2300, con fuente de excitación de Xenon 75 W. En base al espectro de absorción se puede suponer que es posible obtener emisión excitando las muestras con un haz en el rango del UV. En la figura 3.2 se observa el espectro de emisión de la muestra $ZrO_2:Dy$ al 0.1 mol% excitada con diferentes longitudes de onda del rango UV relacionadas con algunas de las bandas de absorción.

El espectro de emisión esta formado por una banda ancha que corresponde a la emisión de la matriz (ZrO_2) y que va desde 450 nm hasta 600 nm. Cabe aclarar que en la medición se utiliza un filtro para boquear el haz de excitación, este filtro modula también el espectro de emisión en su parte inicial. La banda ancha dominante obtenida para las muestras dopadas y sin dopar coinciden pero se observa como cambia la intensidad al variar la longitud de onda de excitación. La banda de emisión de la matriz coincide con la reportada con anterioridad por nuestro grupo [13]. De la figura 3.2 se puede apreciar que la muestra excitada a $\lambda_{exc}=350$ nm, además de los picos de la luminiscencia característicos de la matriz presenta dos picos mas, uno de ellos centrado en 488 nm y el otro en 580 nm,



ambos con una luminiscencia relativamente alta. Estos picos corresponden a las transiciones (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$) y (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) características del Dy^{3+} .

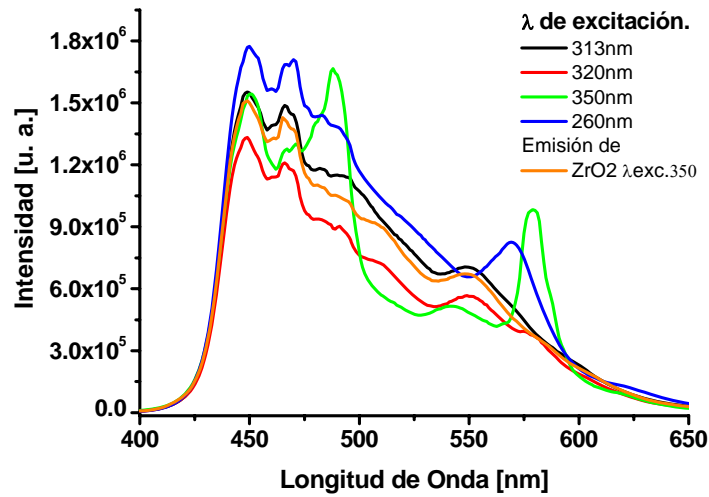


Figura 3.2 Espectro de emisión de $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$ al 0.1 mol%, para varias longitudes de onda de excitación.

Para analizar con más detalle los dos picos principales es necesario tener un espectro de excitación con el cual se puede determinar la longitud de onda de excitación adecuada para obtener la emisión más eficiente. (Figura 3.3)

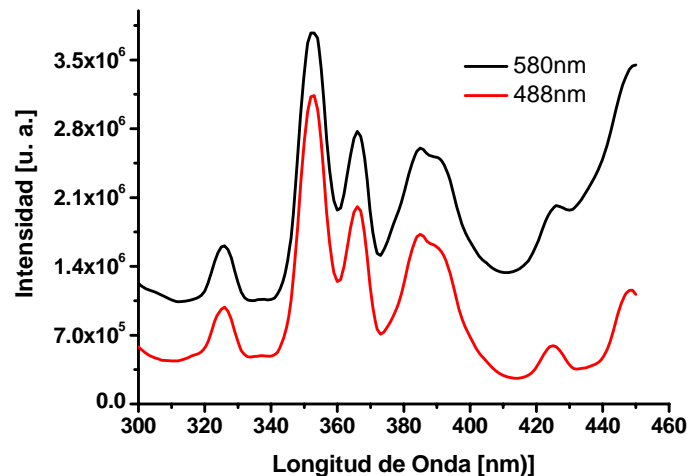


Figura 3.3 Espectro de excitación centrado en 488 nm y 580 nm, para muestra de $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$.



En la figura 3.3 se puede observar que tanto para la emisión en 488 nm y 580 nm el espectro de excitación presenta los mismos picos. Además se puede apreciar que el pico principal de excitación está centrado en 350 nm, es importante hacer notar que los picos del espectro de excitación se encuentran en correspondencia con las bandas del espectro de absorción. De esta manera, al excitar cada una de las muestras en $\lambda_{\text{exc}}=350$ nm, se obtiene los espectros de emisión mostrados en la figura 3.4

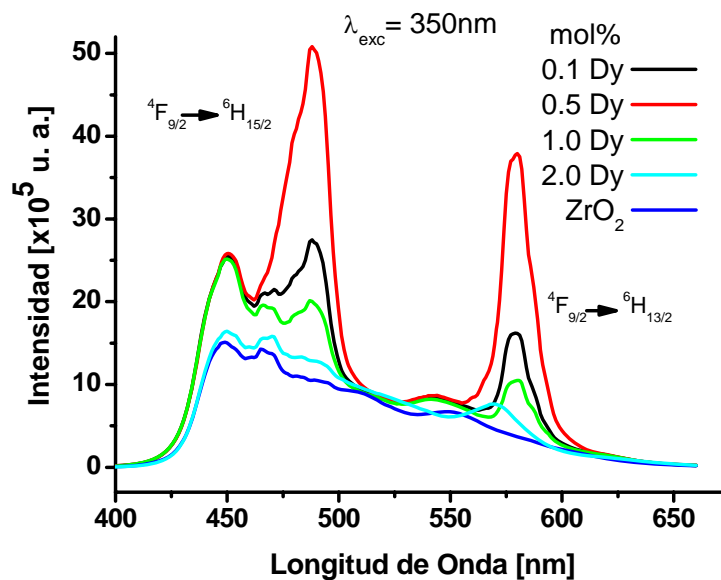


Figura 3.4 Espectro de emisión para muestras de ZrO_2 sin dopar y $\text{ZrO}_2:\text{Dy}$ a diferentes concentraciones, excitando a 350 nm.

Se puede ver que al excitar las muestras en $\lambda_{\text{exc}}=350$ nm, la fotoluminiscencia de la muestra sin dopar solo presenta los picos propios de la matriz. De manera contraria en cada una de las muestras dopadas además de la banda de la matriz se observa dos picos principales, uno en la región del azul centrado en 488 nm y otro en la región del amarillo centrado en 580 nm, que corresponden a las transiciones (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$) y (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) respectivamente cuya intensidad mas alta corresponde a la muestra dopada al 0.5 mol% de Dy.



3.3.1.- Diagrama de energías.

El proceso que describe la luminiscencia de las dos bandas de emisión características del Dy y la emisión característica de la matriz mencionadas en el punto anterior puede representarse mediante el diagrama de energía mostrado en la figura 3.5.

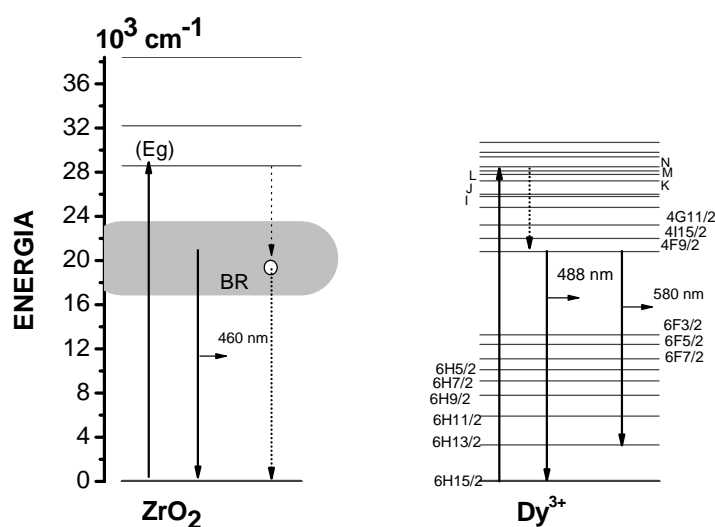


Figura 3.5 Diagrama de los niveles de energías correspondientes a la matriz y al Dy^{3+} . Se muestra el proceso de emisión excitando a 350 nm.

Al excitar las muestras a 350 nm, la emisión debida al Dy^{3+} es producida por una transición de los iones del estado base ${}^6\text{H}_{15/2}$ hacia una mezcla de niveles hipersensibles (${}^4\text{I}_{11/2} + {}^4\text{M}_{13/2} + {}^6\text{P}_{7/2}$). Desde estos niveles se relajan fonónicamente hasta el estado metaestable ${}^4\text{F}_{9/2}$, a partir del cual puede ocurrir una relajación hasta el estado base obteniendo una emisión en el rango del azul centrado en 488 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$), así como una emisión en el rango amarillo 580 nm que corresponde a la transición (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$).

Por otra parte también se tiene la emisión de la matriz, en la figura 3.5 se puede ver que cuando la muestra es excitada a 350 nm se da una transición de los



electrones en la banda de valencia (estado base) hacia la banda de conducción (estado excitado) con una banda de energía prohibida de 3.54 eV. Desde la banda de conducción se relajan de manera fonónica hasta una banda metaestable que en la figura es representada por la zona gris la cual simboliza una banda de recombinación (BR) donde electrones pueden estar atrapados por cierto tiempo para después relajarse fonónicamente o de manera luminiscente produciendo una banda de emisión centrada en 460 nm [13].

3.3.2. Intensidad de la Fotoluminiscencia.

A partir de la figura 3.4 se puede apreciar que la intensidad de la luminiscencia está relacionada con la concentración del ion dopante (Dy). Para analizar la relación que existe entre el porcentaje del ion y la intensidad de las bandas de emisión, primeramente a la emisión de las muestras dopadas se les substrajo la emisión de la muestra sin dopar para obtener solamente la emisión característica del Dy^{3+} . Posteriormente se realizó la integral de la luminiscencia de cada una de las muestras y se graficó con respecto al porcentaje del dopante. Esta relación es mostrada en la figura 3.6.

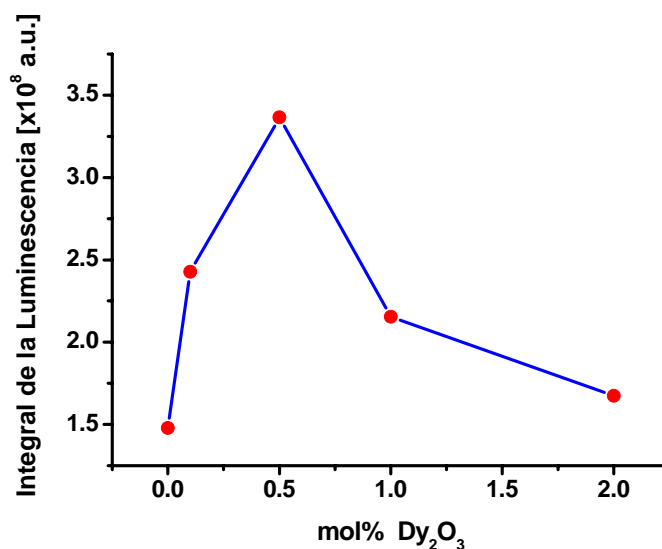


Figura 3.6. Intensidad de la luminiscencia con respecto a la concentración del Dy^{3+}



La fotoluminiscencia de $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$ aumenta conforme aumenta el porcentaje del ion dopante hasta llegar a su máximo valor correspondiente a 0.5 mol% de Dy_2O_3 . Después de este porcentaje la luminiscencia disminuye al aumentar la concentración del Dysprosio, es decir ocurre una disminución en la luminiscencia de la muestra. Esta reducción o comúnmente llamado quenching de la fluorescencia está normalmente asociada a la aglomeración de los iones dopantes. Es muy probable que se deba a la relajación cruzada de los iones, ya que al incrementar el porcentaje de la tierra rara, aumenta la densidad de iones y de igual manera aumenta la probabilidad de transición de energía entre iones los cuales se relajan de manera no radiativa. Esto se puede ilustrar tomando nuevamente el diagrama de energías mostrado en la figura 3.5. El quenching es principalmente debido a la transición $\text{Dy}^{3+} (^4\text{F}_{9/2}) + \text{Dy}^{3+} (^6\text{H}_{15/2}) \rightarrow \text{Dy}^{3+} (^6\text{F}_{3/2}) + \text{Dy}^{3+} (^6\text{H}_{9/2})$. Es decir al aumentar la concentración del ion se da una relajación cruzada entre pares de Dy^{3+} en niveles intermedios $\text{Dy}^{3+} (^6\text{F}_{3/2})$ y $\text{Dy}^{3+} (^6\text{H}_{9/2})$ de donde el ion decae de manera no radiativa o en emisión IR.

Finalmente es presentada la gráfica de fotoluminiscencia de la muestra mas eficiente que corresponde a $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$ al 0.5 mol%, en donde se le ha restado la luminiscencia de la matriz para únicamente mostrar los picos de emisión del ion Dy^{3+} . En el recuadro se hace una comparación de luminiscencia de muestra ZrO_2 sin dopar y $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$ al 0.5mol%. (Figura 3.7)



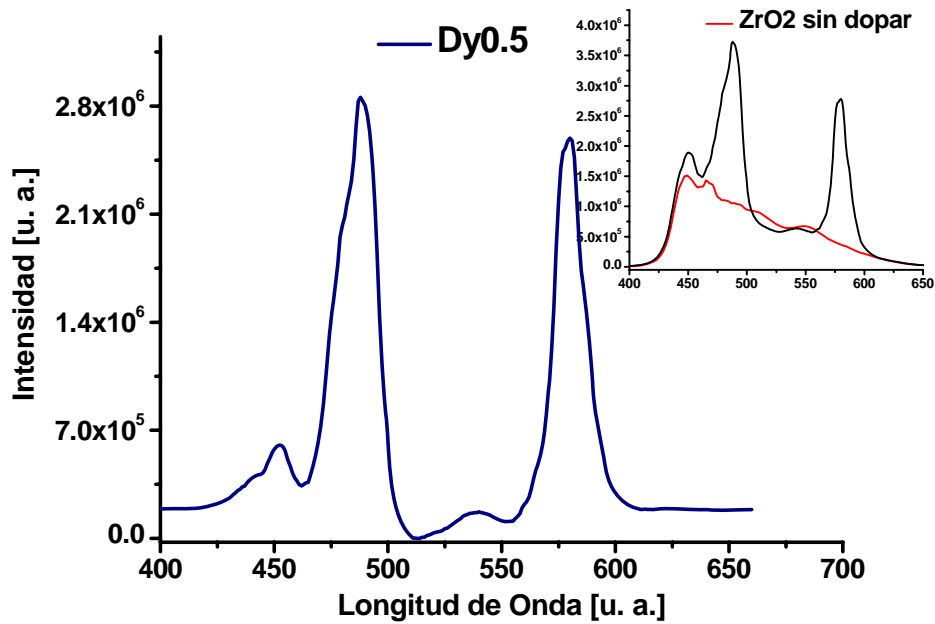


Figura 3.7. Luminiscencia de $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$ al 0.5 mol%.

3.3.3.- Coordenadas de color.

En los puntos anteriores se analizó y se discutió sobre los picos de emisión de las muestras de $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$. También se mencionó que la muestra mas eficiente en cuanto a luminiscencia es la dopada con Dy^{3+} al 0.5 mol% excitándola a 350 nm. Cada uno de los picos representa una emisión de una determinada longitud de onda que en su conjunto producen una luz blanca, esta combinación de colores corresponden tanto a la banda ancha de emisión de la matriz que está centrada en 460 nm, así como la emisión debida al ión que presenta una banda en el rango del azul 488 nm. y otra banda en el rango amarillo 580 nm.



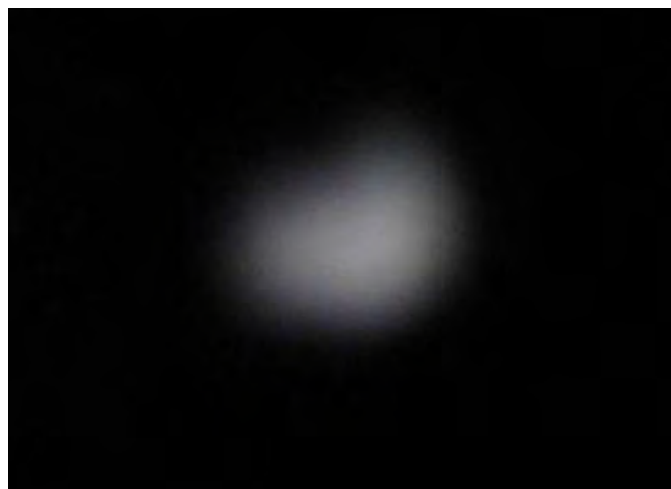


Figura 3.8.-Fotografía que muestra la emisión de luz blanca de los nanocristales de $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$ al 0.5 mol%.

En la figura 3.8 se presenta una foto de la emisión producida por una de las muestras. Mediante un colorímetro marca Minolta LS2000, se determinó las coordenadas de color CIE. Obteniendo los valores: $X= 0.36350$, $Y= 0.4077$ que corresponden a un color blanco con una ligera tendencia hacia el amarillo, como se muestra en el diagrama de color de la Figura 3.9, lo que lo hace atractivo para distintas aplicaciones optoelectrónicas. Considerando que los LEDs con emisión en el UV (340-380 nm) están en pleno desarrollo, este tipo de fósforos tienen una gran oportunidad para ser utilizados en el desarrollo de fuentes de iluminación de estado sólido.

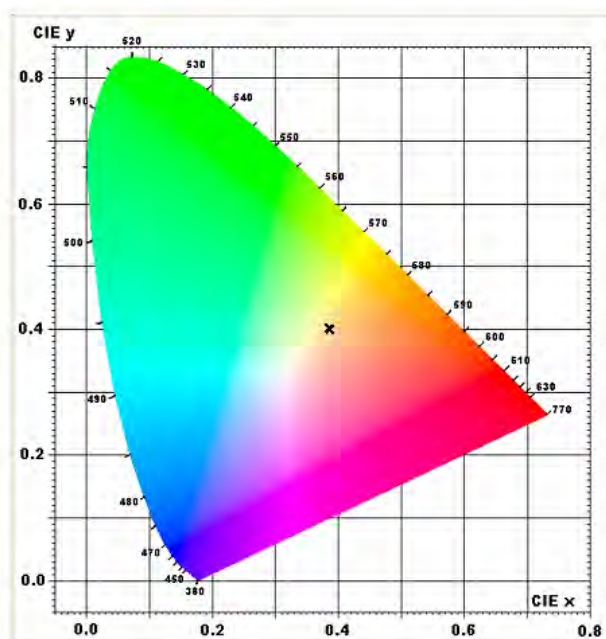


Figura 3.9 Diagrama de colores CIE (1931).

3.4.- PL y su Dependencia con la Estructura Cristalina.

De los resultados que fueron presentados en el capítulo anterior se pudo concluir que la fase cristalina está en función de la concentración del ion dopante. Se determinó que la estructura cristalina del nanofósforo es una mezcla de fase monoclinica y fase tetragonal. Cuando se tiene una concentración baja del dopante la fase dominante es monoclinica y de manera contraria al aumentar el porcentaje de la tierra rara presenta en mayor proporción fase tetragonal. También se discutió en puntos anteriores que la señal luminiscente de mayor intensidad se da en la muestra dopada al 0.5 mol% Dy_2O_3 la cual tiene una fase principalmente monoclinica. Se mencionó además que la luminiscencia presenta una emisión de dos picos principales, uno debido a la transición magnéticamente permitida (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$) y la otra una transición hipersensible (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$). Ambas transiciones son muy sensibles a la intensidad del campo cristalino, que varía al cambiar de fase monoclinica a fase tetragonal. Los resultados experimentales muestran que la intensidad de la señal emitida está relacionada con la concentración del ion dopante, dominada por los efectos de la aglomeración de los iones cuando se



tienen concentraciones altas. Sin embargo la razón entre las intensidades de ambas bandas permanece constante en un valor aproximado de 1.28 al incrementarse la concentración de iones dopantes. Esto hace suponer que la banda hipersensible esta censando el mismo grado de asimetría, lo que es opuesto a lo esperado ya que para concentraciones mayores se incrementa el contenido de fase tetragonal. La fase tetragonal presenta mayor simetría que la fase monoclinica, esta última promueve más eficientemente las transiciones radiativas, por lo que se esperaría que la razón entre las bandas cambiara. Ya que la razón es constante independientemente de la fase cristalina debido a la concentración del ion, los resultados experimentales sugieren que el grado de asimetría de la red se conserva.

Al aumentar la concentración de iones Dy^{3+} que sustituyen sitios de Zr^{4+} , la red se hace predominantemente tetragonal y en consecuencia aumenta la simetría de la celda y como consecuencia se esperaría que la razón entre las bandas cambiara. Sin embargo, es probable que la distorsión de la celda tetragonal debido a la diferencia entre el radio iónico del Dy y el Zr reduzca la simetría característica de la celda tetragonal. Además, es también probable que dicha distorsión de la celda tetragonal también sea debida a defectos en la superficie de los nanocrisales que son consecuencia de las dimensiones pequeñas. Esto hace suponer que los iones de Dy^{3+} se distribuyen principalmente en la superficie del nanocrisal sustituyendo algunos lugares de Zr^{4+} .

3.5.- Conclusiones.

Bajo el proceso de Sol-Gel ha sido posible obtener la síntesis de nanocrisales de $ZrO_2:Dy^{3+}$ con una alta eficiencia de luminiscencia. Se pudo determinar que los iones de Disprobio favorecen la luminiscencia de la matriz, obteniendo la emisión mas eficiente para la muestra de $ZrO_2: Dy^{3+}$ al 0.5 mol% bajo excitación a 350 nm. La luminiscencia del nanocrisal es una combinación de dos picos de emisión debidos a los iones Dy^{3+} , uno en el rango de longitudes de onda del azul 488 nm y el otro en el rango de longitudes del amarillo 580 nm, así como la banda de



emisión de la matriz que esta centrada en 460 nm. La combinación de estas longitudes de onda emitidas dan como resultado una luminiscencia de color blanco con una ligera tendencia hacia el amarillo. Este resultado sin duda alguna resulta muy importante debido a las múltiples aplicaciones optoelectrónicas que se le puede dar, especialmente para la fabricación de fuentes de iluminación de estado sólido.



3.6.- Referencias.

- [1] H.D.E. Harrison, N. T. McLamed, E.C. Subbarao, J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 23
- [2] P.K. Sharma, M. H. Jilavi, R. Nass, H. Schmidt, J. Lumin. 82, 187 (1999).
- [3] R.S. Meltzer, W. Yen, H. Zheng, S.P. Feofilov, M.J. Dejneka, B. Tissue, H.B. Yuan, J. Lumin. 94-95, 217 (2001).
- [4] A. Patra, C.S. Friend, R. Kapoor, P.N. Prasad, Appl. Phys. Lett. 83, 284 (2003).
- [5] E. De la Rosa-Cruz, L.A. Diaz-Torres, P. Salas, R.A. Rodríguez, G.A. Kumar, M.A. Meneses, J.F. Mosiño, J.M. Hernández and O. Barbosa-García, J. Appl. Phys. 94, 3509 (2003).
- [6] W. T. Carnali, P.R. Fields and K. Rajnak, The J. of Chemical Phys. Vol. 49 No 10 (1968).
- [7] K.K. Mahato, Anira Rai, S.B. Rai. Spectrochimica Acta Part A. 61 (2005).
- [8] G.H. Dieke, Soba S., J. of The Optical Society of America. Vol. 46 No. 7 (1956).
- [9] Donald C. Griffin, John S. Ross. J. of The Optical Society of America. Vol. 62 No. 4 (1956).
- [10] P. Salas, C. Angeles, J. A. Montoya, E. De la Rosa, L.A. Díaz-Torres, A. Martínez, M. A. Romero-Romo and J. Morales, Opt. Mat. 27, 1295 (2005).
- [11] R.N. Bhargava, D. Gallagher, Optical Properties of Manganese-Doped Nanocrystals of ZnS. Phys, Rev. 72 (1994) 416.
- [12] Feng Gu, Shu Fen Wang, Meng Kai Lu, Guang Jun Zhou, Su Wen Liu, Dong Xu, Duo Rong Yuan, Effect of Dy^{3+} doping and calcinations on the luminescence of ZrO_2 nanoparticles. Chemical Physics Letters 380 (2003).
- [13] L.A. Diaz-Torres, E. De la Rosa, P. Salas, V.H. Romero, C. Angeles-Chávez, enviado a J. Appl Phys. (2006)
- [14] Vineet Kumar Rair, S.B. Rai, D.K. Rai, Optical studies of Dy^{3+} doped tellurite glass: Observation of yellow-green upconversion. Optics Communications 257 (2006).
- [15] Vineet Kumar Rair, S.B. Rai, Optical transitions of Dy^{3+} in tellurite glass: observation of upconversion. Solid State Communications 132 (2004).



- [16] Xiaoyan Fu, Shuyun Niu, Hongwu Zhang, Qin Xin. Photoluminescence of Dy^{3+} ions in yttrium-stabilized zirconium oxide with different phases. *Materials Science & Engineering B* 129 (2006).
- [17] Garima Tripathi, Vineet Kumar Rai, S. B. Rai. Spectroscopy and upconversion of Dy^{3+} doped in sodium zinc phosphate glass. *Spectrochimica Acta Part A* 62 (2005).
- [18] Limiao Chen, Younian Liu, Yadong Li, Preparation and characterization of $ZrO_2:Eu^{3+}$ phosphors. *Journal of Alloys and Compounds* xxx (2004).
- [19] Urlacher C. Dumas J. Serughetti J. Mugnier J and Muñoz M, 1997 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8** 999



CAPITULO 4

Caracterización TL

4.1.- Introducción.

4.2.- Análisis de la curva de brillo TL.

4.2.1 Modelo Teórico para Análisis de Curva de Brillo TL.

4.2.2.- Curva de Brillo TL de ZrO_2 sin dopar.

4.2.3.- Curva de brillo TL de $ZrO_2:Dy^{3+}$ (0.1, 0.5, 1 mol %).

4.2.4.- Curva de brillo TL de $ZrO_2:Lu^{3+}$ (0.1, 0.5, 1 mol %).

4.2.5.- TL Vs % Dopante.

4.2.6.- TL vs Tierra Rara.

4.3.- Cinética de la señal TL.

4.4.- Dosimetría

4.4.1.- Respuesta Dosimétrica de los nanocristales de ZrO_2 .

4.5.- Desvanecimiento.

4.5.1.- Desvanecimiento de los nanocristales.

4.6.- Conclusiones.

4.7.- Referencias.

CAPITULO 4

CARACTERIZACION TL

4.1.- Introducción.

En los últimos años la Circonia u oxido de circonio se ha reportado como un buen candidato para ser utilizarlo en dosimetría [1-7]. Esta potencial aplicación hace importante seguir explorando algunas modificaciones utilizando diversas tierras raras como dopantes, así como diversos procesos de fabricación a fin de optimizar su eficiencia así como sus propiedades dosimétricas.

En el presente trabajo se hace un estudio de las muestras que fueron preparadas bajo el proceso que se describe en el capítulo 2. Este grupo de muestras consta de ZrO_2 sin dopar, así como ZrO_2 dopada con dos distintas concentraciones (0.1, 0.5 y 1 mol%) de iones de Dysprosio (Dy) y Lutecio (Lu). El estudio de TL se llevo a cabo en los laboratorios del Instituto de Física de la Universidad de Sonora. Se utilizó un equipo marca RISO System TL/OSL-DA-15 de Nacional Laboratory Roskilde Denmark, el cual cuenta con una fuente de radiación- β con Sr-90, Figura (4.1).

En el empleo de radiación ionizante se manejan varios tipos de unidades, por ejemplo en algunos productos comerciales suele utilizarse las siguientes unidades: Roentgen, Rad, rem, las unidades en el sistema internacional y las más utilizadas en la industria y en la investigación son Gray (Gy), Sievert (Sv). En este trabajo la unidad utilizada es el Gray (Gy). Un Gray es equivalente a la absorción de un Joule de energía ionizante por un kilogramo de material irradiado. Algunas de sus equivalencias se muestran a continuación:



1Gy =100 Rad.

1 Gy = 1 Sv

1 Gy = 100 rem

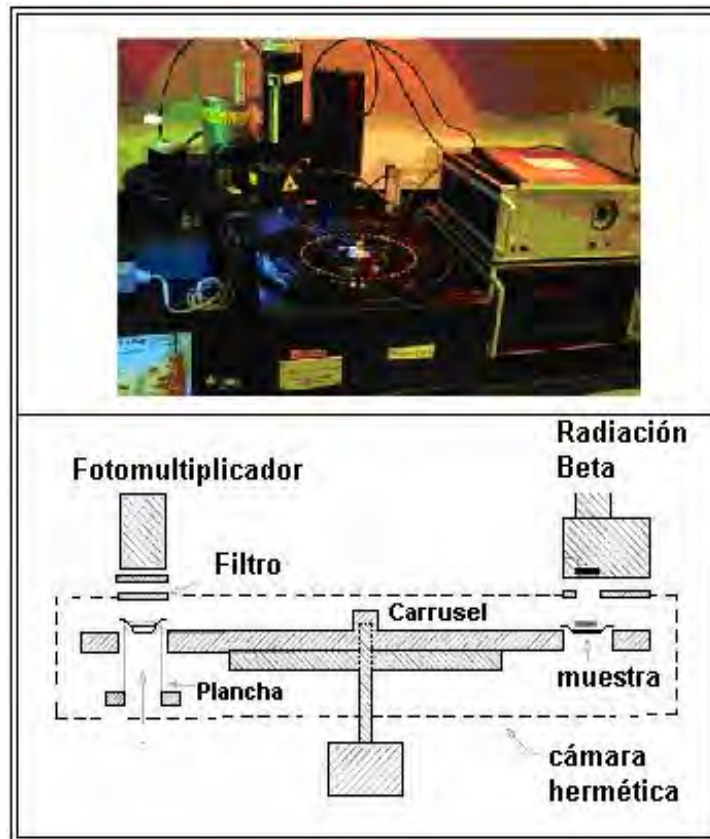


Figura 4.1 Equipo RISO System TL/OSL-DA-15 con fuente de radiación-β con Sr-90.

El equipo RISO. Mostrado en la figura 4.1 es un sistema automatizado que consta de un carrusel en el que se coloca la muestra (pastilla), posteriormente es cubierto herméticamente con el fin de tener una atmósfera inerte que se obtiene desalojando el oxígeno introduciendo nitrógeno. Por medio de software el carrusel gira hasta llevar la muestra a la fuente de radiación beta la cual irradia una dosis de 5 Gy/min. La pastilla es expuesta a la radiación durante el tiempo deseado para posteriormente girar nuevamente el carrusel y llevar la muestra a una plancha

donde es calentada a la temperatura programada a una razón de 5 °C/s. En ese mismo sitio se encuentra un fotomultiplicador que se encarga de detectar la luminiscencia que emite la pastilla conforme se le aumenta su temperatura, obteniendo de esta manera la curva de brillo de TL.

4.2 Análisis de la curva de brillo TL.

4.2.1 Modelo Teórico para Análisis de Curva de Brillo.

Al obtener la curva de brillo de TL pueden ocurrir tres situaciones con respecto a la curva obtenida. A) La curva consiste en un solo pico, o una serie de distintos picos, B) La curva es el resultado de una sobreposición de varios picos correspondientes a distintos niveles de energía. C) Una curva continua debido a una serie de niveles metaestables. El análisis de los picos de la curva de brillo determina el orden de la cinética, así como el número de trampas que intervienen en el fenómeno.

Para el análisis de la curva de brillo se toma en cuenta los parámetros de la energía de activación E_t (eV), el factor de frecuencia s (s^{-1}) y la razón de atrapamiento de cargas n_0 (m^{-3}) que están relacionados con las trampas responsables de la emisión. Existen varios métodos de análisis de la curva de brillo. En el presente trabajo el método de análisis es el de "Curve Fitting", es decir a la curva de datos experimentales se le aplica una deconvolución con alguna función que por lo general es Gaussiana. Este proceso es uno de los más utilizados debido a que puede realizarse fácilmente con técnicas de procesos numéricos por computadora, en este caso el paquete que se utilizó es el "Origin 7.0".

Una vez que se tiene la deconvolución de la curva de brillo, se puede observar con mayor facilidad el valor de la temperatura para cada una de los picos que a su vez corresponden a una trampa. Por lo general los picos situados a mayor



temperatura tienen trampas con mayor energía de activación E_t . Tanto la energía de activación E_t , como el factor de frecuencia s y la razón de atrapamiento de cargas n_0 , son evaluados por el método llamado "Peak Shape Methods" [8]. Con este método se tiene la ventaja de poder evaluar los parámetros de la cinética del proceso TL utilizando solo algunos puntos de la curva de brillo. Estos puntos corresponden al pico de máxima intensidad de Temperatura (T_m), así como la temperatura T_1 y T_2 asociadas con los puntos sobre la curva ubicados a la mitad de intensidad del pico máximo, además de los parámetros derivados $\omega = T_2 - T_1$, $\delta = T_2 - T_m$ y $\tau = T_m - T_1$, como se muestra en la Figura 4.2. En esta figura se esquematiza también un triángulo cuya área se asume es igual a la curva, esto puede ser expresado mediante [8]:

$$\delta I_m = \beta n_m . \tag{4.1}$$

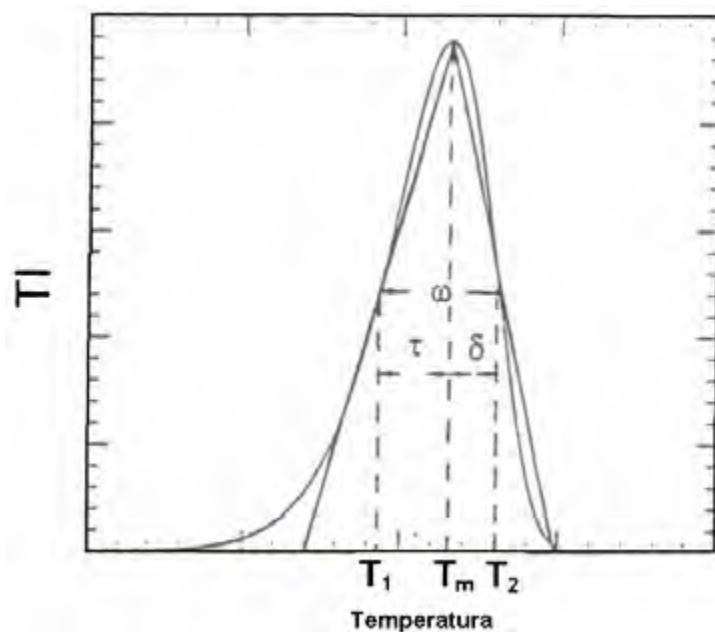


Figura 4.2 Esquema de pico termoluminiscente en el que se muestra la temperatura máxima T_m , temperaturas T_1 y T_2 correspondiente a la temperatura menor y mayor ubicados a la mitad de la temperatura máxima, y finalmente los parámetros derivados $\omega = T_2 - T_1$, $\delta = T_2 - T_m$ y $\tau = T_m - T_1$ [8].



Donde I_m es la máxima intensidad, β es la razón de calentamiento (que debe ser constante), y n_m es la concentración de portadores en la máxima intensidad. Esto implica que

$$n_m = \int_{t_m}^{\infty} I dt \quad (4.2)$$

De la ecuación 1.7 de la cinética de primer orden se obtiene la máxima intensidad.

$$\frac{I_m}{n_m} = s \exp \left\{ -\frac{E_T}{kT_m} \right\} \quad (4.3)$$

De manera análoga de la ecuación 1.11 para la cinética de segundo orden y además utilizando la condición asumida representada por la ecuación 4.1 se llega a la expresión general para la energía de activación.

$$\begin{aligned} E_i &= \frac{kT_m^2}{\delta} && \text{para cinética de primer orden} \\ E_i &= \frac{2kT_m^2}{\delta} && \text{para cinética de segundo orden} \end{aligned} \quad (4.4)$$

La condición asumida del triángulo expresada en la ecuación 4.1 puede también ser escrita

$$\frac{\delta I_m}{\beta n_m} = C_\delta \quad (4.5)$$



En donde c_δ es una constante que se obtiene por cálculos numéricos, Lushchik obtuvieron $c_\delta=1$, por otra parte para diferentes valores de s y de E_t , Chen [9] ha obtenido $c_\delta=0.976$ para cinética de primer orden y $c_\delta=0.85$ para segundo orden. De esta manera, tomando en consideración la ecuación 4.5, la ecuación 4.4 se expresa como

$$\begin{aligned}
 E_t &= c_\delta \frac{kT_m^2}{\delta} = 0.976 \frac{kT_m^2}{\delta} && \text{para cinética de primer orden} \\
 E_t &= c_\delta \frac{2kT_m^2}{\delta} = 1.7 \frac{kT_m^2}{\delta} && \text{para cinética de segundo orden}
 \end{aligned}
 \tag{4.6}$$

Halperin y Braner [10] desarrollaron un método basándose en T_m y τ de los picos de TL y haciendo la suposición

$$\beta(n_0 - n_m) \approx \tau I_m, \tag{4.7}$$

obtuvieron la siguiente expresión para la energía de activación para una cinética de primer orden:

$$\begin{aligned}
 E_T &= 1.72 \left(\frac{kT_m^2}{\tau} \right) (1 - 1.58\Delta) \\
 \Delta &= \frac{2kT_m}{E_t}
 \end{aligned}
 \tag{4.8}$$

Posteriormente, Chen [9] usando la consideración de Lushchik obtuvo una mejor versión de la fórmula de Halperin y Braner con la que obtiene resultados mas precisos.



$$\begin{aligned}
 E_t &= 2.52kT_m^2 / \omega - 2kT_m && \text{para cinética de primer orden} \\
 E_t &= 3.54kT_m^2 / \omega - 2kT_m && \text{para cinética de segundo orden}
 \end{aligned}
 \tag{4.9}$$

Una vez calculada la energía de activación E_t , se puede hacer el cálculo del factor de frecuencia s y finalmente el tiempo de vida τ que se refiere al tiempo de vaciado de las trampas en la temperatura T_m , esto mediante las siguientes ecuaciones [8]:

$$s = \frac{\beta E_T}{\exp\left\{\frac{E_T}{kT_m}\right\} (kT_m)^2} \quad \text{factor de frecuencia} \tag{4.10}$$

$$\tau = s^{-1} \exp\left(\frac{E_t}{kT_m}\right) \quad \text{tiempo de vida} \tag{4.11}$$

De esta manera, pueden ya conocerse los valores de los parámetros involucrados en las trampas responsables de la emisión TL así como el tipo de cinética de la curva de brillo TL.

4.2.2 Curva de brillo TL de ZrO₂.

La dosis de radiación utilizada en cada una de las muestras es de 0 a 100 Gy, esta dosis está muy por encima de las dosis empleadas en aplicaciones médicas que por lo general son del orden de mGy. Como ya se mencionó hay varios trabajos reportados por nuestro grupo y otros sobre el estudio de dosimetría de ZrO₂. En este trabajo a la matriz de circonia se le agregan tierras raras (Dy y Lu) y se analiza si la presencia del ion dopante favorece o en general como afecta a la señal luminiscente. Por tal motivo como punto de partida la primera muestra analizada es de ZrO₂ sin dopar, lo que sirve de base para hacer los comparativos con el resto de las muestras.



En la figura 4.3 se observa las curvas de brillo de TL de ZrO_2 sin dopar para seis dosis de radiación β . La estimulación térmica va de temperatura ambiente a 400 °C a una razón de calentamiento de 5 °C/s.

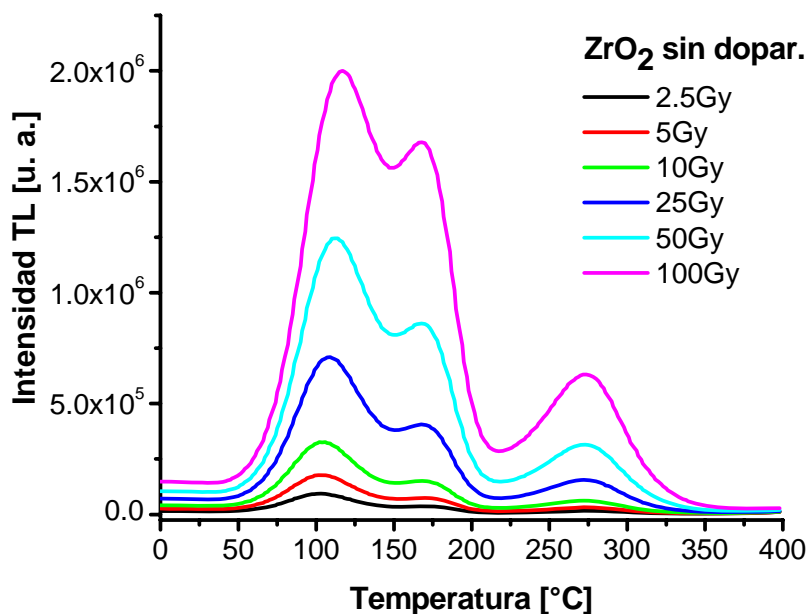


Figura 4.3. Curva de brillo TL de ZrO_2 sin dopar. Dosis de 0 a 100 Gy.

Se puede observar que todos los picos de la curva de brillo están por encima de la temperatura de 100 °C (figura 4.3), sin embargo puede darse el caso de picos que se encuentren por debajo de $T=100^\circ C$, los cuales corresponderían a trampas muy poco profundas que son muy inestables y que se borran fácilmente con la temperatura ambiente. El ligero corrimiento de los picos de la figura 4.3 da indicios de que se trata de una curva de brillo con un comportamiento de cinética de segundo orden esto en base a los criterios que fueron señalados en el capítulo 1. Para hacer el cálculo de los picos y los parámetros de cinética, se tomó la curva que corresponde a 100 Gy de radiación, los resultados se presentan mas adelante.



Trabajos ya reportados señalan que la respuesta TL está ligada a la influencia del tamaño de cristal así como a la estructura molecular del material, En el capítulo 2 se determinó que la muestra de zirconia sin dopar es predominantemente monoclinica. En particular para la ZrO_2 con estructura monoclinica se ha publicado que bajo radiación UV se obtiene un pico centrado alrededor de $130^\circ C$ que concuerda con el primer pico de la figura 4.3, mientras que los otros dos picos han sido reportados como característicos en muestras de zirconia con estructura monoclinica bajo radiación gama [2,3,5]. Esto permite afirmar que los picos de la figura 4.3 son propios de muestras de ZrO_2 con estructura monoclinica, las pequeñas diferencias que existen en la posición de los picos entre los trabajos publicados y los obtenidos en la presente tesis se deben a la diferencia de respuesta debida al tipo de radiación que recibe la muestra.

4.2.3.- Curva de brillo de $ZrO_2:Dy^{3+}$

Bajo el mismo procedimiento de preparación que se describió en el capítulo 2, se fabricaron muestras de ZrO_2 , dopadas con Dysprosio (Dy) en distintas concentraciones. Las pruebas que fueron realizadas a la muestra de ZrO_2 sin dopar fueron efectuadas bajo las mismas condiciones a las muestras Dopadas $ZrO_2:Dy^{3+}$ con el fin de analizar si el dopante favorece a la muestra. En este punto se analizan las muestras de $ZrO_2:Dy^{3+}$, a concentraciones de (0.1, 0.5, 1 mol%).



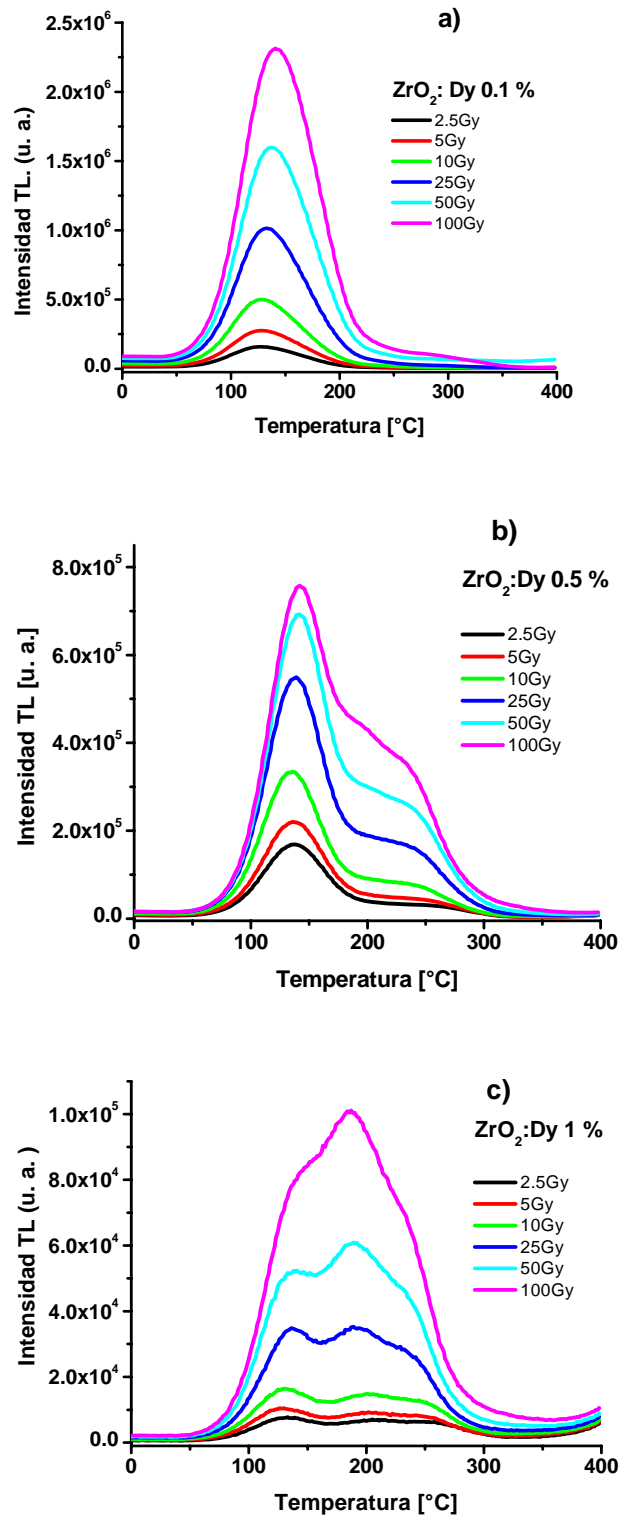


Figura 4.4. Curva de brillo TL, ZrO₂:Dy, a) 0.1 mol%, b) 0.5 mol%, c) 1 mol%



En la figura 4.4 se observa la curva de brillo para ZrO_2 : Dy 0.1, 0.5 y 1 mol %, Para cada una de las concentraciones del dopante se observa que la estructura de la curva es distinta, sin embargo como ya se ha mencionado estas curvas son la envolvente de una serie de curvas superpuestas que serán analizadas en puntos posteriores.

4.2.4.- Curva de brillo TL de ZrO_2 :Lu³⁺

Análogamente se realiza la curva de brillo TL para cada una de las muestras de ZrO_2 dopadas con Lutecio a distintas concentraciones, mismas que se muestran a continuación.

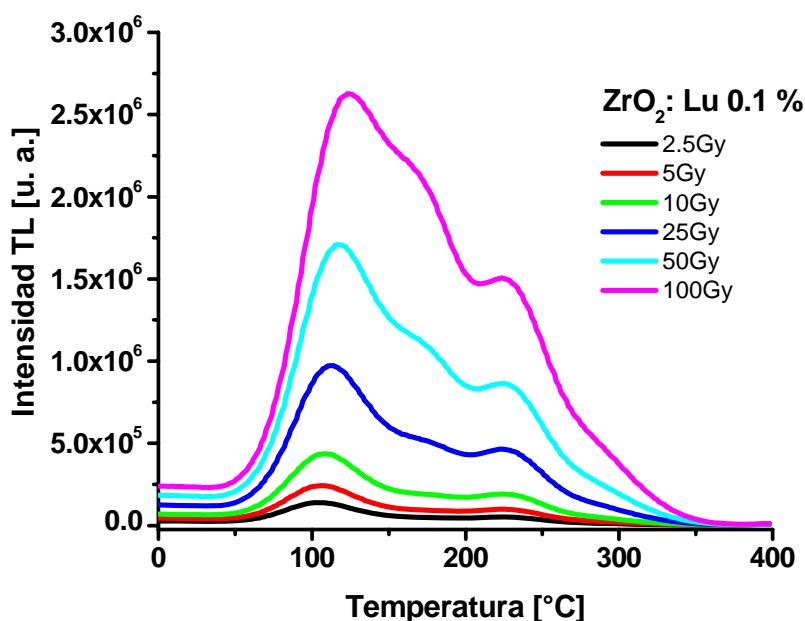


Figura 4.5. Curva de brillo TL, ZrO_2 : Lu 0.1 mol%.



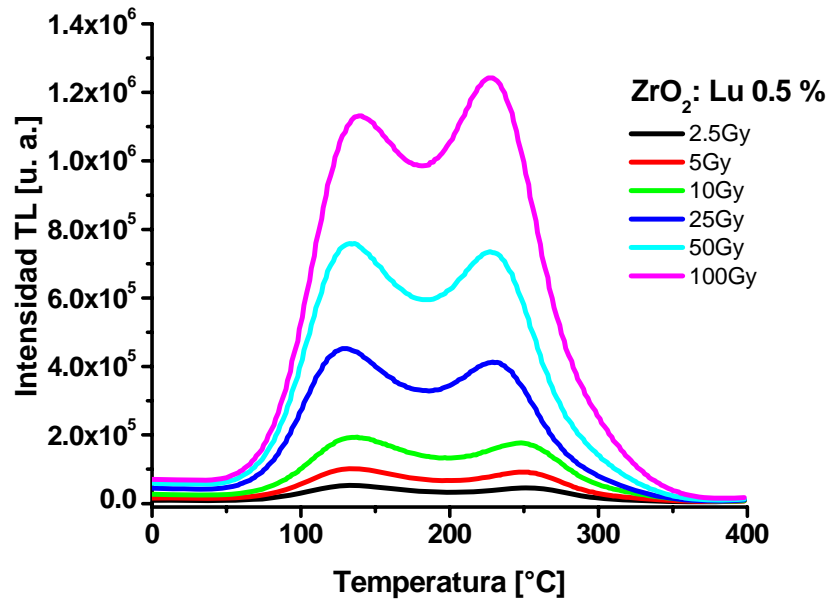


Figura 4.6. Curva de brillo TL, $ZrO_2: Lu$ 0.5 mol%.

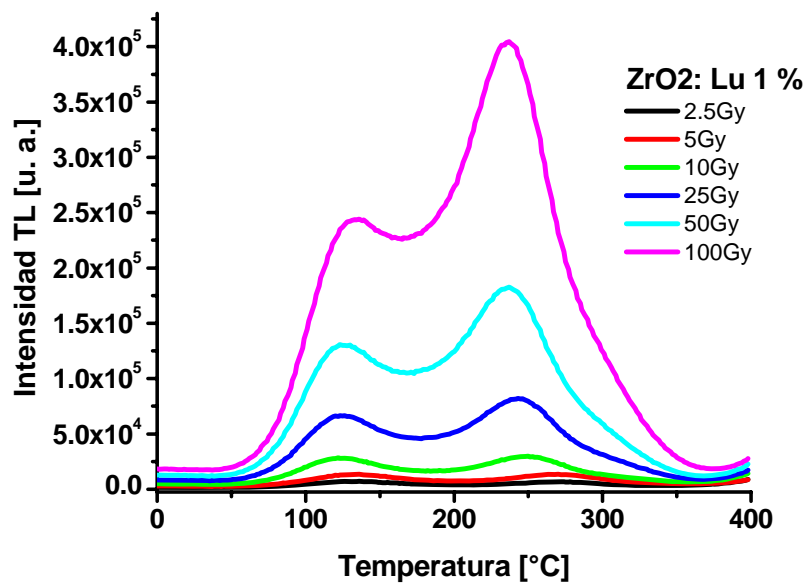


Figura 4.7. Curva de brillo TL, $ZrO_2: Lu$ 1 mol%.



Las figuras 4.5, 4.6 y 4.7 muestran las curvas de brillo TL de ZrO_2 dopadas con Lutecio, se puede observar que la concentración del dopante interviene en la intensidad de la luminiscencia de los picos.

El comportamiento de las curvas de brillo se discute de manera más amplia al final de este capítulo.

4.2.5.- TL vs % de dopante.

Para realizar una comparación de la intensidad de la señal TL de las muestras de $ZrO_2:TR$, se toma las curvas correspondientes a 100 Gy de radiación, de esta manera es posible analizar el efecto de la concentración del dopante en la señal de TL.

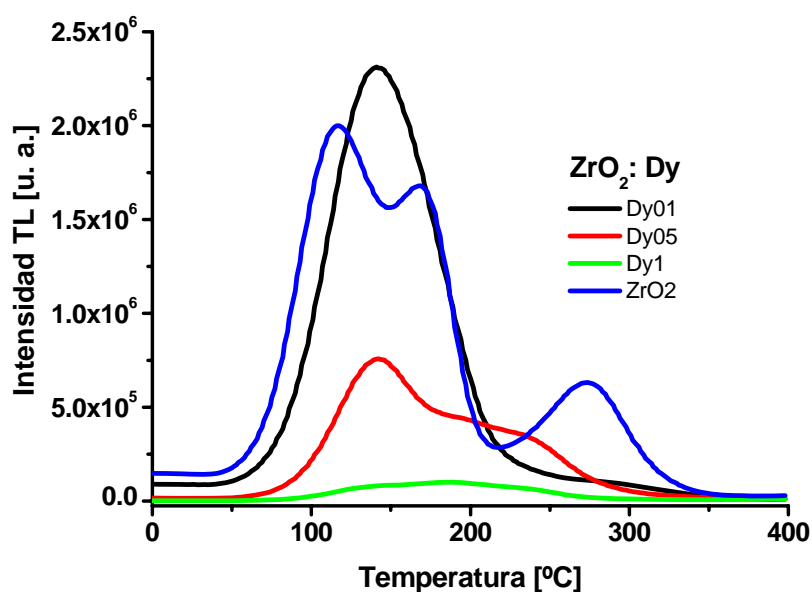


Figura 4.8 .Intensidad TL de $ZrO_2:Dy^{3+}$ a distintas concentraciones.todas las muestras fueros expuestas a 100 Gy de radiación.



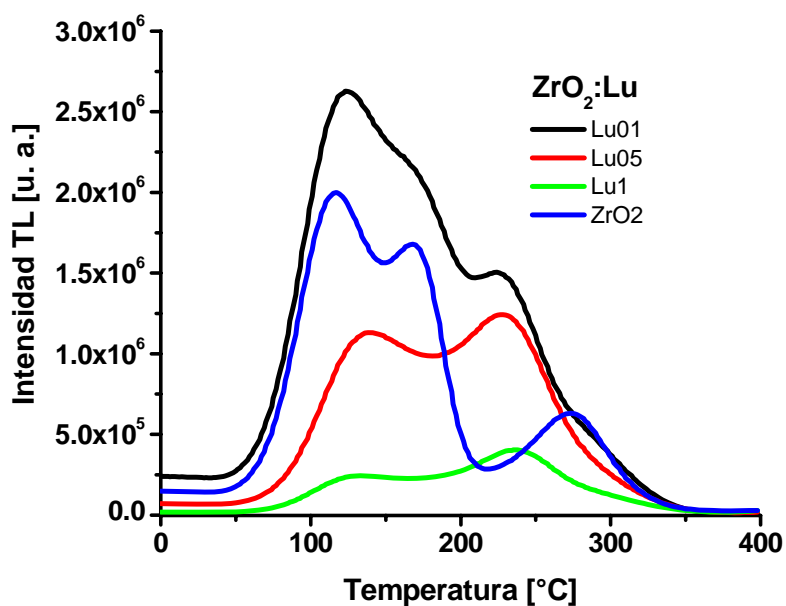


Figura 4.9 .Intensidad TL de $ZrO_2:Lu^{3+}$ a distintas concentraciones.todas las muestras fueros expuestas a 100 Gy de radiación.

En la figura 4.8 se muestra una comparación de intensidades de la curva de brillo TL de $ZrO_2:Dy^{3+}$ (0.1, 0.5, 1 mol %), donde se puede observar que la intensidad de la señal disminuye conforme aumenta la concentración del dopante (Disproseo), de esta manera solo la muestra con la menor concentración de dopante (Dy 0.1 mol%) presenta una señal de intensidad comparable con la muestra sin dopar.

La estructura de la curva de brillo de la muestra $ZrO_2:Dy$ 0.1 mol% pareciera ser un solo pico ancho centrado alrededor de $T=150$ °C con una intensidad que supera a la señal de la muestra sin dopar, sin embargo al realizar la integral del área bajo la curva correspondiente a cada una de las muestras, se tiene que la energía total es ligeramente mayor para la muestra sin dopar, sin embargo es necesario realizar la deconvolución de las curvas para analizar en particular cada pico que compone la curva de brillo.



Por otra parte en la figura 4.9 se compara la intensidad de la señal TL entre ZrO_2 sin dopar y $ZrO_2:Lu$ (0.1, 0.5, 1 mol %). De igual manera se puede apreciar que al aumentar la concentración del ion dopante (Lutecio) disminuye la señal TL, en este caso la señal TL de la muestra $ZrO_2:Lu$ a 0.1 mol% supera ampliamente la señal de la muestra sin dopar, es decir a esa concentración el ion influye de manera positiva en la señal TL.

En el caso de las muestras de Disprosio se observa que la forma de la curva va cambiando con la concentración del dopante, esto muy probablemente se debe a la fase cristalina. Recordando lo discutido en el capítulo 2 la zirconia sin dopar tiene una fase monoclinica y conforme aumenta la concentración del ion dopante la fase tetragonal va aumentando y por tal motivo las trampas van cambiando.

Otra característica puede ser observada fácilmente en el caso de las muestras dopadas con Lutecio, los picos presentes en la curva de brillo disminuyen a diferente razón. Al aumentar la concentración del dopante, los picos centrados en temperatura menores decaen mas rápido que los picos centrados en temperaturas mas elevadas, este comportamiento es importante y será discutido en puntos posteriores en la sección de “decaimiento”.

4.2.6 .- TL vs Tierra Rara.

Del punto anterior se pudo deducir que las muestras mas eficientes en la señal TL corresponden a las de menor concentración de dopante es decir las muestras con una concentración de 0.1 mol %, En la figura 4.7 se compara la intensidad de la señal TL con respecto al ion dopante.



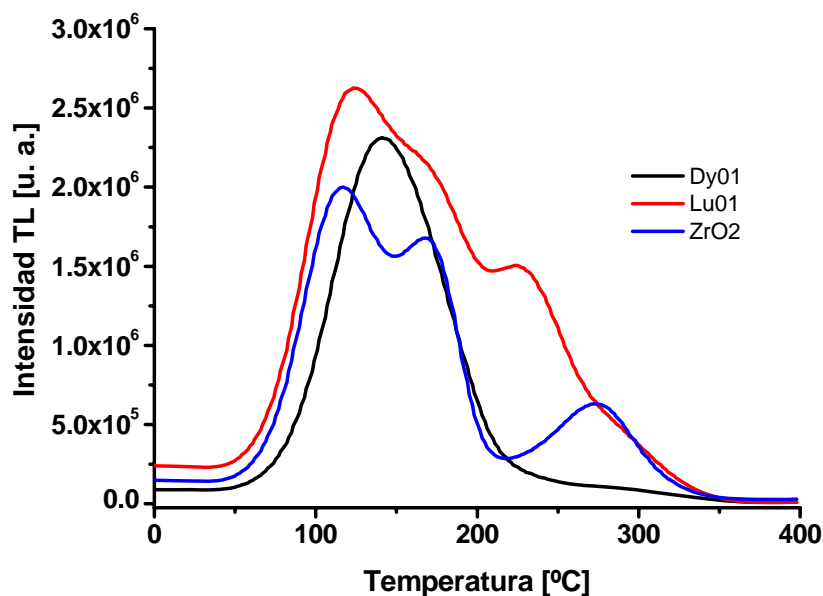


Figura 4.10 Intensidad TL con respecto a ión dopante. (Dosis 100 Gy)

En la figura 4.10 se tiene una comparación de la curva de brillo de ZrO₂ sin dopar, ZrO₂:Dy a 0.1 % y ZrO₂:Lu a 0.1 %, en la que se puede observar que la luminiscencia de mayor intensidad corresponde a la muestra dopada al 0.1 % del ión Lutecio. De esta manera aunque ambos iones favorecen a la luminiscencia, se deduce que el ión del lutecio tiene un mayor efecto en la señal TL con respecto al Dy y a la muestra sin dopar.

En cuanto a la estructura de la curva de brillo se puede notar que para cada caso es distinta en relación a la muestra sin dopar, como ya se mencionaba la muestra dopada con Dy aparenta ser un solo pico ancho centrado a una temperatura aproximada de T=150 °C, también en esta muestra se puede apreciar la ausencia del pico centrado aproximadamente en T= 270 °C que está presente en la muestra sin dopar.



Al comparar la muestra sin dopar y la dopada con Lutecio, además de la diferencia en la intensidad de la señal, puede verse que la estructura de la curva es parecida sin embargo en la muestra dopada con Lutecio se ha generado un pico centrado aproximadamente en $T=230\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El análisis completo de cada pico presente en la curva de brillo se discute en el siguiente punto.

4.3. Cinética de la señal TL.

Para no saturar de información el presente trabajo el análisis de las curvas de brillo se limitará exclusivamente a las muestras que presentaron una mayor intensidad en la señal, es decir ZrO_2 sin dopar, $\text{ZrO}_2:\text{Dy}$ a 0.1 % y $\text{ZrO}_2:\text{Lu}$ a 0.1 %. Cabe hacer mención que las otras muestras no dejan de ser importante y debe hacerse un análisis completo de todas las muestras en un trabajo futuro.

En cualquiera de las figuras de las curvas de brillo TL mostradas en puntos anteriores, como primera aproximación se pueden distinguir claramente algunos picos centrados a cierta temperatura, sin embargo es muy posible que la curva sea una envolvente de una serie de picos superpuestos. Por tal motivo y como ya se explico en párrafos anteriores, es necesario hacer un análisis de la curva de brillo. Al realizar la deconvolución de las curvas experimentales se propone un conjunto de gaussianas, cada una de las cuales estará asociada a una trampa que ocurre a una temperatura máxima y a un ancho medio determinado. La envolvente de este conjunto de curvas propuesto será ajustada por mínimos cuadrados a la curva experimental. La posición, intensidad y ancho medio de cada una de las bandas propuestas serán variados hasta lograr el mínimo error en el ajuste de la curva envolvente y la curva experimental.



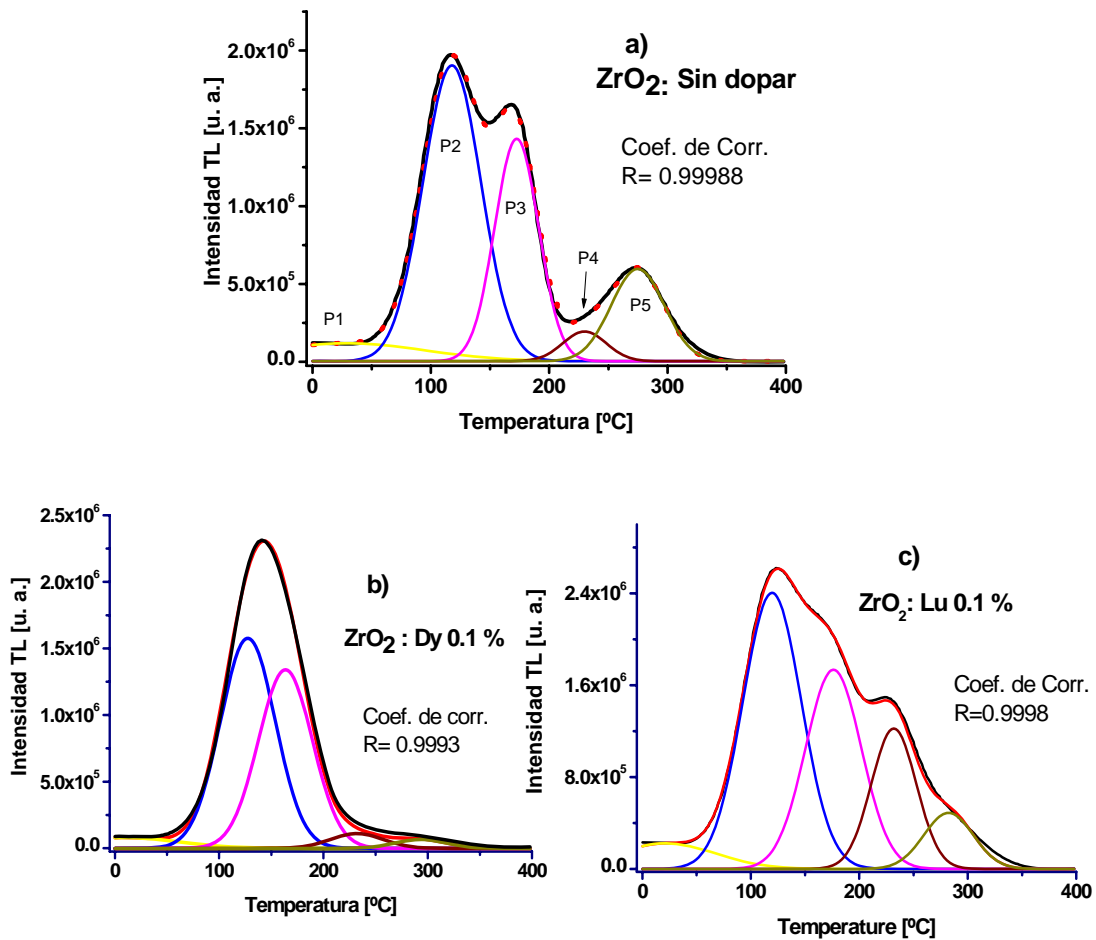


Figura 4.11- Deconvolución de las curvas de brillo de muestras irradiadas a una dosis de 100 Gy a) ZrO_2 sin dopar, b) $ZrO_2:Dy^{3+}$ al 0.1 mol% , c) $ZrO_2:Lu^{3+}$ al 0.1 mol%. En un rango de temperatura de 0 a 400 °C

Para la curva de brillo de la muestra ZrO_2 sin dopar mostrada en la figura 4.11 a), se puede observar que corresponde a una superposición de 5 picos centrados a distintas temperaturas, es decir existen 5 estados metaestables o trampas que fueron formadas por la radiación ionizante que recibió la muestra. Sin embargo uno de los picos está centrado a una temperatura por debajo de los 100 °C (P1), lo



cual implica que es una trampa de poca profundidad y puede ser muy inestable. Por tal motivo el estudio estará dirigido solo a los otros cuatro picos restantes. De igual manera en la figura 4.11 b) y c) se muestra la deconvolución de la curva de brillo de $ZrO_2:Dy^{3+}$ al 0.1 mol% y $ZrO_2:Lu^{3+}$ al 0.1 mol% respectivamente en las que se aprecian cinco picos cuyos parámetros se presentan en la tabla 4.1,

Tabla 4.1. Parámetros de cinética de cada uno de los cuatro picos mas importantes que componen la curva de brillo TL de las diferentes muestras nanocristalinas.

MUESTRA	PARAMETRO	PICOS				
		P1	P2	P3	P4	P5
ZrO₂	T(°C)	-	120	176	241	282
	E _t (eV)	-	0.8133	1.4001	1.8781	1.7761
	s(s ⁻¹)	-	4.5717e11	1.1645e17	5.9673e19	2.5015e17
	τ(s)	-	0.0589	0.0446	0.0436	0.0538
	ZrO₂:Dy³⁺ 0.1mo%	T(°C)	-	128	164	232
ZrO₂:Lu³⁺ 0.1mol%	E _t (eV)	-	0.7920	0.9562	1.3205	1.6877
	s(s ⁻¹)	-	1.4298e11	1.7223e12	2.5204e14	1.8129e16
	τ(s)	-	0.0629	0.0619	0.0599	0.0588
	T(°C)	-	119	176	231	282
ZrO₂:Lu³⁺ 0.1mol%	E _t (eV)	-	0.7332	1.0094	1.5842	1.7761
	s(s ⁻¹)	-	4.1118e10	3.4556e12	1.3975e17	2.5015e17
	τ(s)	-	0.0650	0.0619	0.0497	0.0538

Para la muestra de ZrO₂ sin dopar se tiene que los picos de la curva de brillo están centrados en las temperaturas 120 °C, 176 °C, 241 °C, 282 °C. Los picos que corresponden a la curva de brillo de las muestras dopadas están centrados en valores alrededor de las temperaturas antes señaladas, esto es señal de que se tratan de las mismas trampas, es decir que los estados metaestables de la muestra sin dopar no se ven afectados en la posición al añadir iones dopantes, Pero si se ven afectados en la intensidad de cada trampa, como se observa al cambiar la razón entre las diferentes bandas que componen cada curva de brillo. Es probable que la pequeña variación en la temperatura de cada banda en las muestras dopadas respecto a la posición en la muestras sin dopar, también este



relacionada con los cambios en los parámetros de la red debido a los diferentes tamaños de los iones dopantes.

Otra característica importante que se puede apreciar en la tabla 4.1, es que el valor de la energía de activación E_t va aumentando conforme el pico esta centrado a mayor temperatura. Una energía de activación mayor significa mayor profundidad del estado metaestable. Por obvias razones para fines prácticos de dosimetría es conveniente tener trampas con alta energía de activación debido a su estabilidad.

En general las muestras dopadas al 0.1 mol% presentan un ligero incremento de la señal TL. Un comportamiento importante ocurre con el pico 4 y 5 que están centrados a 241 °C y 282 °C respectivamente. En la muestra ZrO_2 sin dopar se puede ver que son los picos de menor intensidad luminiscente. Sin embargo, para la muestra $ZrO_2:Dy$ al 0.1 mol% el ión inhibe la señal del pico 4 y 5 En cambio, para la muestra $ZrO_2:Lu$ al 0.1 mol% el ión de lutecio funciona como activador de dichas trampas favoreciendo de esta manera la señal luminiscente de los picos 4 y 5 que corresponden a los de mayor energía de activación. Además cabe mencionar que en la muestra dopada con lutecio también se incrementa la señal de los picos 2 y 3. Es decir, a esta concentración la presencia de iones de Lu^{3+} no solo incrementa la señal TL sino también incrementa la respuesta de las bandas mas profundas, con mayor energía de activación. Sin embargo, es importante hacer notar que para concentraciones mayores la señal TL total disminuye pero se incrementa la respuesta de las trampas mas profundas lo que es importante para la aplicación de estos nanofósforos en dosimetría.

4.4.- Dosimetría

La intensidad de la señal luminiscente está ligada a la dosis de radiación acumulada por el material, esto puede ser fácilmente visualizado en las figuras de las curva de brillo antes expuestas. En las que se observa el aumento de la señal luminiscente conforme se aumenta la dosis de radiación. Aunque es un hecho que



la señal luminiscente aumenta conforme aumenta la dosis de radiación, es necesario conocer a que razón aumenta la señal TL. Esto se puede hacer calculando el área bajo la curva para cada dosis de radiación, obteniendo de esta manera la relación de la señal TL con respecto a la dosis. Establecer esta relación es importante ya con ella será posible calcular la dosis de radiación a la que ha sido expuesto el material a partir de la señal TL obtenida, es decir, esta relación es la base de las posibles aplicaciones dosimétricas del fósforo nanocristalino.

La razón de cambio entre el área bajo la curva de la señal y la dosis (dS/dD) no siempre tiene un comportamiento lineal, existen varios casos del comportamiento de esta razón de cambio y pueden ser clasificados en *superlinealidad*, *sublinealidad* y *supralinealidad* [8]. Tomando la derivada del área bajo la curva dS/dD así como el incremento de la derivada que es denotado por d^2S/dD^2 , se tiene que para $d^2S/dD^2 > 0$ representa el rango de *superlinealidad*, cuando $d^2S/dD^2 < 0$ entonces es característico del rango de *sublinealidad*, y si $d^2S/dD^2 = 0$ se tiene el rango de *linealidad*. Una manera de detectar más fácilmente la *superlinealidad* se puede hacer graficando el resultado en escala log-log, de esta manera puede utilizarse la ecuación

$$S(D) = mD^k \quad (4.11)$$

Donde k es la pendiente y representa una medida directa del grado de *superlinealidad* o *sublinealidad* y puede ser evaluado numéricamente mediante el índice de *superlinealidad* $g(D)=k$ que se expresa

$$g(D) = \left[\frac{DS''(D)}{S'(D)} \right] + 1 \quad (4.12)$$

De esta manera, cuando $g(D) > 1$ indica *superlinealidad*, $g(D) < 1$ para el caso de *sublinealidad* y $g(D) = 1$ para *linealidad*. Si se utiliza escala log-log, los datos



experimentales pueden ser adaptados o transformados a una expresión lineal mediante la ecuación

$$S_I = kx + c \quad (4.13)$$

Donde

$$S_I = \log(S(D)), \quad x = \log(D) \quad y \quad c = \log(m)$$

Además de los tres casos expuestos anteriormente, existe la posibilidad de tener una combinación de estos, es decir la función puede ser inicialmente un rango de linealidad seguido de un rango de *superlinealidad*, a este tipo de caso se le denomina *supralinealidad* y la función de respuesta a la dosis ó índice de *supralinealidad* se expresa

$$f(D) = \left[\begin{array}{c} \frac{S(D)}{D} \\ \frac{S(D_1)}{D_1} \end{array} \right] \quad (4.14)$$

Donde D1 es la dosis normalizada correspondiente al rango lineal inicial. Esta función es válida únicamente cuando el rango lineal existe en un intervalo de dosis bajo.

4.4.1.- Respuesta Dosimétrica de los nanocristales de ZrO₂ .

A partir de la figura 4.3, se calcula la integral o el área bajo la curva de la señal TL para cada dosis de radiación y se grafica como función de la dosis de radiación. La figura 4.9 muestra la grafica dosimétrica de ZrO₂.



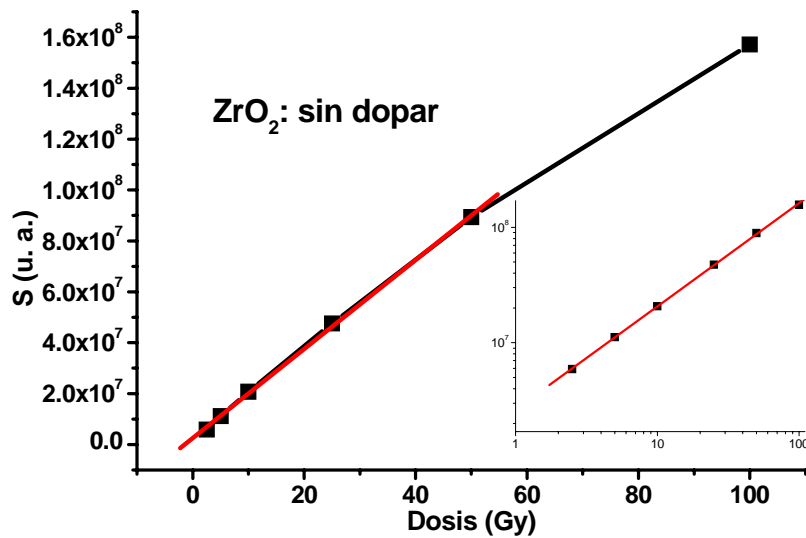


Figura 4.12 Integral de Señal TL ZrO₂ sin dopar.

En la figura 4.12 se puede observar que la señal tiene un comportamiento lineal de 0 a 100 Gy, cuya ecuación de ajuste es

$$\begin{aligned}
 S &= A + B * D \\
 A &= 2.57706e6 \\
 B &= 1.74815e6 \\
 \text{coeficiente de correlación del ajuste } R &= 0.99962
 \end{aligned}
 \tag{4.15}$$

Al añadir iones a la matriz puede cambiar el comportamiento dosimétrico de la muestra, por tal motivo es necesario realizar el mismo análisis a cada una de las muestras para así determinar si el efecto de ion favorece o perjudica a la matriz como un material dosimétrico.

En este sentido en la figura 4.13, 4.14 y 4.15 se presentan las gráficas correspondientes a las muestras dopadas con el ion Disprosio.



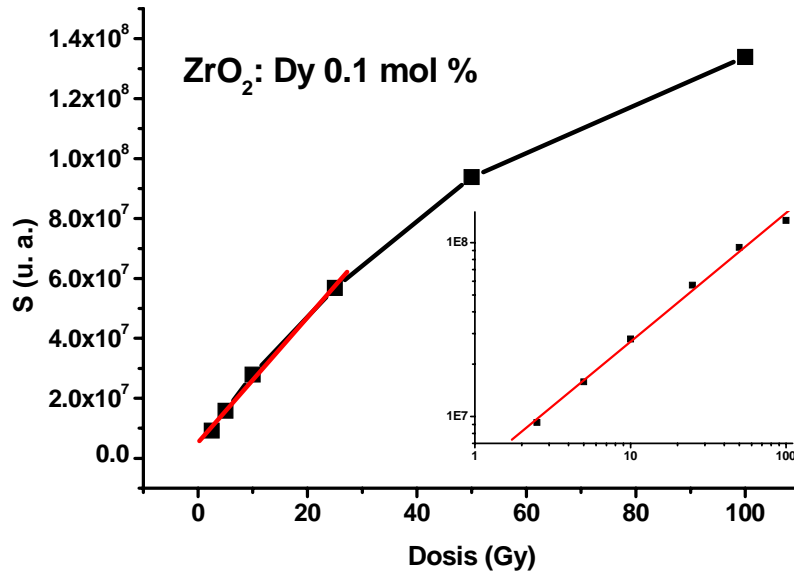


Figura 4.13 Integral de Señal TL ZrO₂:Dy a 0.1 mol% en escala lineal, y en el recuadro en escala log-log.

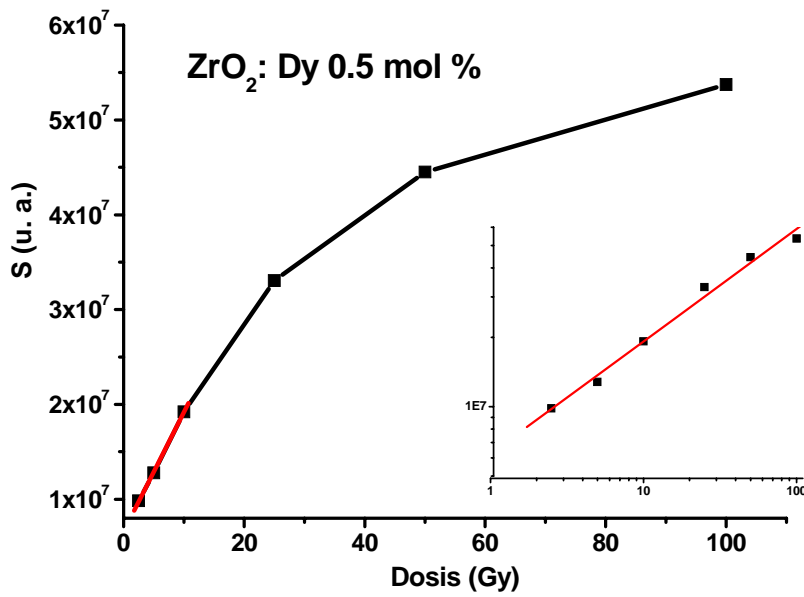


Figura 4.14 Integral de Señal TL ZrO₂:Dy a 0.5 mol% en escala lineal, y en el recuadro en escala log-log.



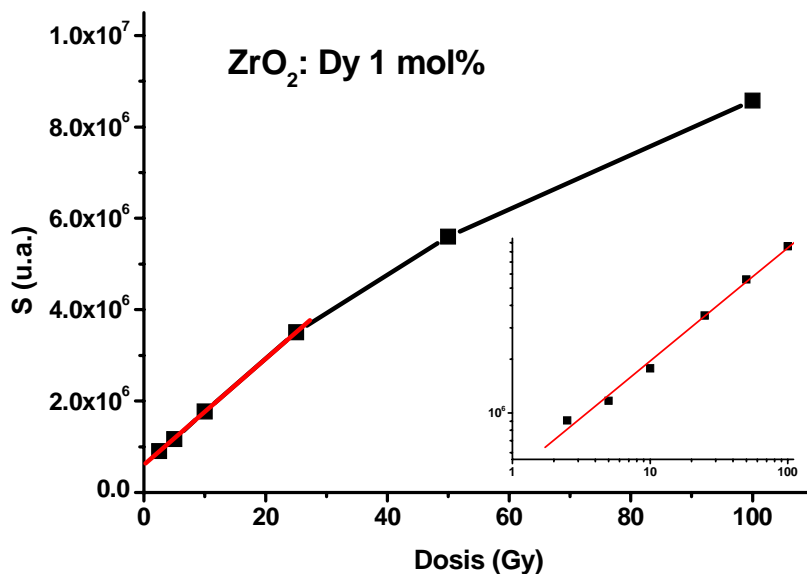


Figura 4.15 Integral de Señal TL ZrO₂:Dy a 1 mol% en escala lineal, y en el recuadro en escala log-log.

Al añadir a la matriz el ion de Disprosio se puede observar en la figura 4.13 que la linealidad se reduce en comparación con la muestra sin dopar, es decir la muestra ZrO₂:Dy a 0.1 mol% tiene un comportamiento dosimétrico lineal en el rango de dosis de 0 a 25 Gy. Al aumentar la concentración del ion Dy 0.5 mol% la linealidad se reduce aun mas a un rango de dosis de 0 a 10 Gy (Figura 4.14). Y finalmente la muestra ZrO₂:Dy a 1 mol% nuevamente presenta una linealidad en el rango de dosis de 0 a 25 Gy (Figura 4.15). Los parámetros de la línea de ajuste se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Parámetros de ecuación de ajuste lineal, para ZrO₂:Dy³⁺.

MUESTRA	S=A+B*D			RANGO
	A	B	Coef. de correlación R	
ZrO ₂ :Dy 0.1 mol%	5.28595e6	2.08576e6	0.99809	0-25 Gy
ZrO ₂ :Dy 0.5 mol%	6.61202e6	1.25772e6	0.99980	0-10 Gy
ZrO ₂ :Dy 1 mol%	60.6422.44	116004.57	0.99994	0-25 Gy



Finalmente en la figura 4.16 se compara la curva dosimétrica de la muestra de zirconia sin dopar y las dopadas con Lutecio en sus tres concentraciones.

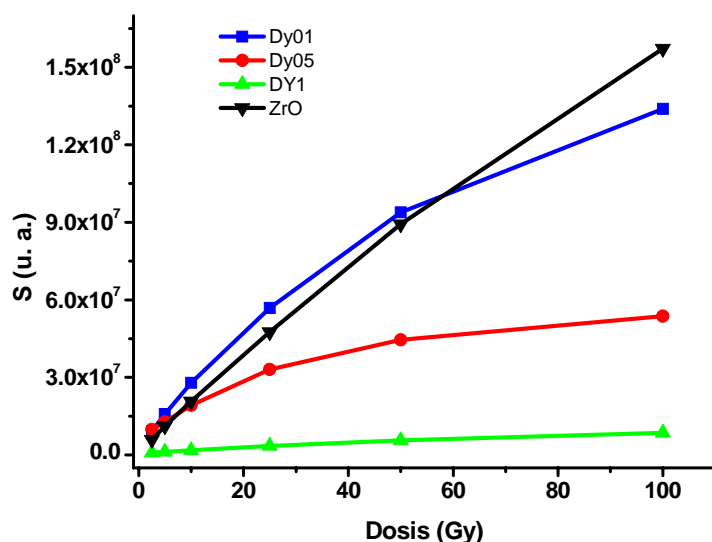


Figura 4.16 Integral de Señal TL ZrO_2 sin dopar y $ZrO_2:Dy$ (0.1, 0.5, 1 mol%).

En la figura 4.16 además de observar la comparación de la linealidad de las curvas dosimétricas de cada una de las muestras, también se puede comparar la pendiente de las mismas que puede ser traducida en intensidad de la señal TL, es decir a mayor pendiente mayor crecimiento de la señal.

Aunque en puntos anteriores ya se realizó el estudio de la señal TL, en la figura 4.16 se puede ver que a pesar de que la muestra sin dopar tiene una linealidad en un rango de 0 a 50 Gy, la muestra dopada con Dy 0.1 mol%, tiene un comportamiento lineal en el rango de 0 a 25 Gy en el cual tiene una intensidad superior a la muestra sin dopar, por lo que se puede concluir que en aplicaciones que están dentro de ese rango de dosis, el ión Disprosio en la concentración de 0.1 mol% favorece a la matriz en cuestiones de dosimetría.



De igual manera se hace un análisis de dosimetría para las muestras dopadas con el ion Lutecio en sus distintas concentraciones, y que puede ser observado en las figura 4.17, 4.18 y 4.19.

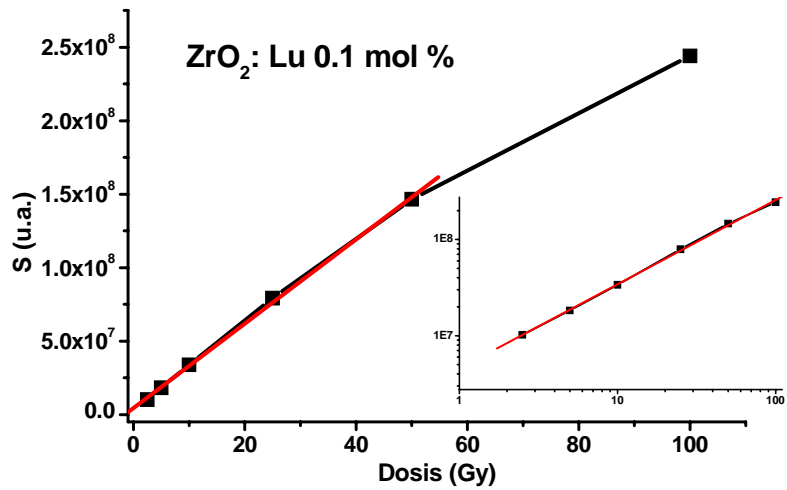


Figura 4.17 Integral de Señal TL ZrO₂:Lu a 0.1 mol% en escala lineal, y en el recuadro en escala log-log.

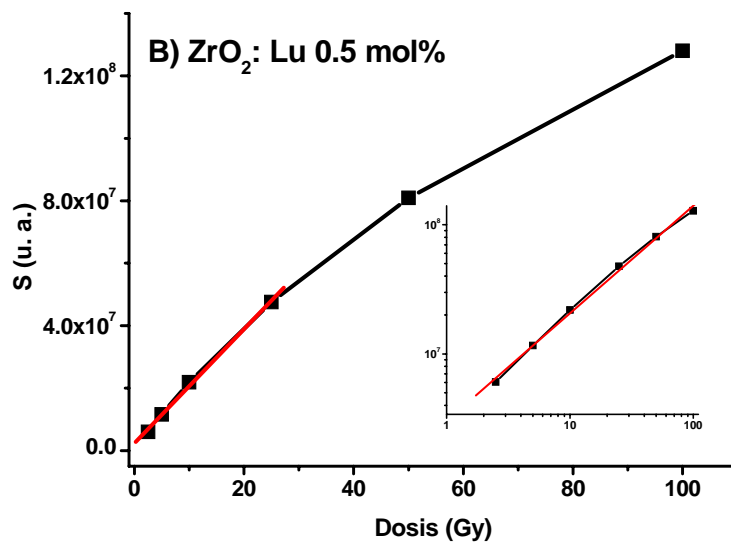


Figura 4.18 Integral de Señal TL ZrO₂:Lu a 0.5 mol% en escala lineal, y en el recuadro en escala log-log.



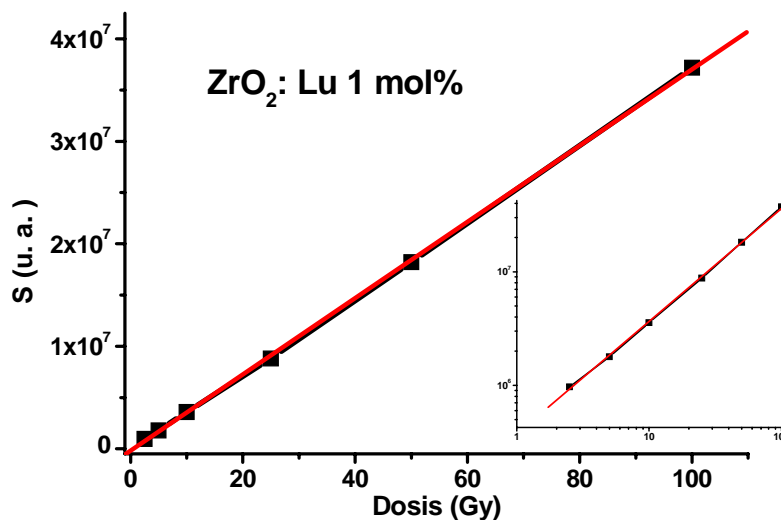


Figura 4.19 Integral de Señal TL ZrO₂:Lu a 1 mol% en escala lineal, y en el recuadro en escala log-log.

Un comportamiento lineal en el rango de 0 a 100 Gy es observado en la muestra ZrO₂:Lu a 1 mol% (Figura 4.19) sin embargo la intensidad de la señal esta muy por debajo de las otras muestras, la muestra ZrO₂:Lu a 0.1 mol% reduce el rango de linealidad a una dosis de 0 a 50 Gy (Figura 4.17) pero la intensidad es mas alta que cualquier otra muestra. Y finalmente para la muestra ZrO₂:Lu a 1 mol% el rango de linealidad se reduce a solo una dosis de 0 a 25 Gy (Figura 4.18). Los parámetros de la ecuación de ajuste se presentan en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Parámetros de ecuación de ajuste lineal, para ZrO₂:Lu.

MUESTRA	S=A+B*D			
	A	B	Coef. de correlación R	RANGO
ZrO ₂ :Lu 0.1 mol%	4.54746e6	2.86752e6	0.99946	0-50 Gy
ZrO ₂ :Lu 0.5 mol%	2.38598e5	1.8253e6	0.99874	0-25 Gy
ZrO ₂ :Lu 1 mol%	-177149.868	371909.497	0.99989	0-100 Gy



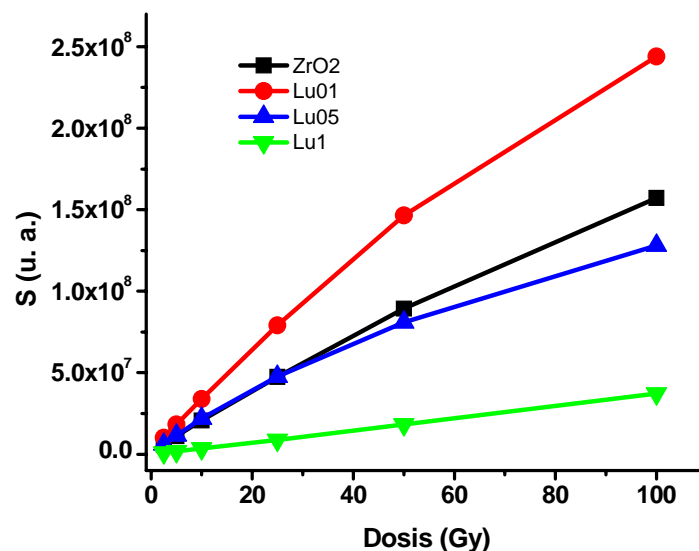


Figura 4.20 Integral de Señal TL ZrO_2 sin dopar y $ZrO_2:Lu$ (0.1, 0.5, 1 mol%).

La muestra de $ZrO_2:Lu$ 0.1 mol% presenta la mayor pendiente que a su vez quiere decir la de mayor señal TL, y además como dosímetro tiene un comportamiento lineal en un rango de 0 a 50 Gy. Esto quiere decir que cubre el mismo rango que la muestra sin dopar y además tiene una señal TL mas intensa.

4.5. Desvanecimiento

Un material que ha sido expuesto a radiación ionizante retiene electrones atrapados en los defectos creados por la radiación, los cuales pueden ser liberados mediante estimulación térmica como ya se explico en capítulos anteriores, sin embargo hay trampas (defectos) poco profundas que liberan los electrones atrapados fácilmente a temperatura ambiente en determinado lapso de tiempo. Para que un material pueda usarse en dosimetría es importante conocer la capacidad de retener la información de la dosis recibida de radiación, es decir es necesario medir cuanta información pierde el material de manera natural o con el tiempo.



En pequeños intervalos de tiempo se pierde gran parte de la señal hasta que después de un lapso llega a un punto de estabilización y la señal se mantiene mas o menos constante. El comportamiento típico de desvanecimiento, es una curva que decae de manera exponencial.

Para medir el desvanecimiento, las muestras fueron expuestas a una dosis de 50 Gy de radiación β , posteriormente a un tiempo t se estimuló térmicamente para así obtener la curva de brillo, repitiendo el proceso para ($t= 0, 0.5, 1, 3, 5, 10, 30, 60, 120, 300$ min). Para cada uno de los tiempos empleados, se calcula el área bajo la curva de la señal TL y se grafica con respecto al tiempo, obteniendo la curva de desvanecimiento del nanofósforo bajo estudio como se muestra en la Figura 4.21.

4.5.1.- Desvanecimiento de los nanocristales.

Para la muestra de ZrO_2 sin dopar mostrada en la figura 4.21 a), se observa que el 50% de la señal se pierde después de 1 hora con 5 minutos. A las 3 horas se tiene solo un 42 % de la señal inicial, aunque el 42 % es una señal con intensidad suficiente para aplicaciones dosimétricas, se observa que la señal aun no esta completamente estabilizada. Sin embargo, de acuerdo al comportamiento de la curva pareciera que después de estabilizarse aun hay señal remante lo suficiente alta para poder cuantificar la dosis de radiación recibida. De acuerdo al estudio realizado por P. Salas [4], en el caso de radiación UV la estabilidad de la señal se logra después de 24 horas.



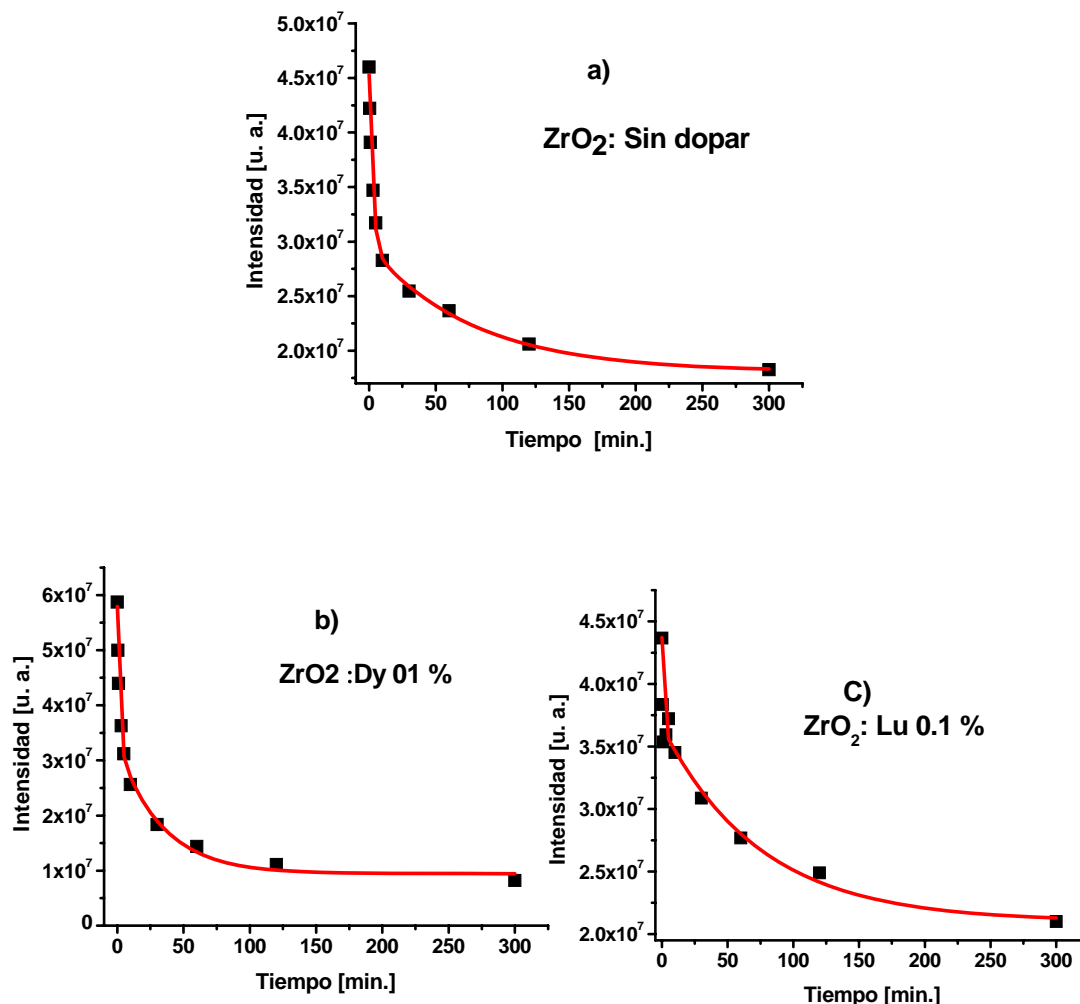


Figura 4.21 Curva de desvanecimiento para la muestra ZrO₂ sin dopar y dopada después de recibir una dosis de irradiación acumulada de 50 Gy.

Como se observa en la Figura 4.21 b). La muestra ZrO₂:Dy al 0.1 mol% presenta una curva de desvanecimiento que pierde el 50 % de la señal después de 7 minutos de haber sido irradiada. La estabilización de la señal ocurre a los 95 minutos con el 19 % de la señal inicial. Es decir, la presencia de los iones de Dy a esta concentración estabiliza más rápidamente la señal aunque la señal remanente es más bien baja. La curva de desvanecimiento de la figura 4.21 c)



corresponde a la muestra $ZrO_2:Lu$ al 0.1 mol %. En este caso la señal pierde el 50 % de intensidad a las 3 horas con 44 minutos y no parece estar estable. Pero pareciera que la señal ya no decae tan rápido.

La muestra de $ZrO_2:Lu$, tarda en estabilizarse solo unos minutos mas en comparación con la muestra sin dopar pero en cambio la señal mantiene el 50% de intensidad con respecto a la señal inicial, y de manera contraria el ion Dy tiene el efecto de estabilizar la señal de la muestra con mayor rapidez pero pierde gran porcentaje de la intensidad luminiscente. Un estudio de desvanecimiento mas completo debe hacerse con un rango mayor de tiempo, en este trabajo solo fue posible analizar en un rango de 5 horas, sin embargo los resultados pueden ser representativos del comportamiento del efecto del ión sobre la matriz.

En resumen se tiene que la muestra que presenta una señal mas intensa tarda mas en estabilizar el decaimiento de su señal y contrariamente la muestra que estabiliza mas rápido el decaimiento de la señal presenta menor intensidad. Este comportamiento es típico en varios materiales por tal motivo elegir el material adecuado dependerá del propósito que se le quiera dar al material.

4.6.- Conclusiones.

El estudio de Termoluminiscencia se realizó para una serie de 7 muestras distintas correspondientes a una muestra de ZrO_2 sin dopar así como muestras de ZrO_2 dopadas con Disproso y Lutecio a diferentes concentraciones. En lo que respecta a la intensidad de la señal TL se determinó que la estructura cristalina de las muestras está ligada a la respuesta TL, y que las muestra sin dopar y las dopadas a menor concentración (0.1 mol%) fueron la que presentaron una señal mas intensa de TL las cuales corresponden a una estructura monoclinica.

En cuanto el efecto del dopante sobre la matriz, al comprar entre las muestras de mayor intensidad se pudo deducir que entre la muestra sin dopar y la dopada con Dy^{3+} 0.1 mol% la intensidad de la señal varia solo ligeramente, mientras que la



muestra dopada con Lutecio 0.1 mol% la intensidad de la señal TL supera por completo a la intensidad producida por la muestra sin dopar. En consecuencia se tiene que al incorporar iones de Lutecio en la matriz de zirconia la eficiencia termoluminiscente aumenta.

Para aplicaciones dosimétricas se pudo determinar que la zirconia sin dopar tiene un comportamiento dosimétrico lineal en un rango de 0 a 50 Gy, y que al añadir iones de Dy 0.1 mol% se reduce el rango de linealidad de 0 a 25 Gy, pero se incrementa la intensidad de señal TL. Por otra parte la incorporación de iones Lu 0.1 mol% además de aumentar la intensidad de la señal TL, conserva la linealidad dosimétrica en el rango de 0 a 50 Gy.

Finalmente se pudo concluir que el desvanecimiento de la intensidad de la señal TL se estabiliza relativamente rápida al incorporar iones de Dy pero se tiene una señal baja, y con el Lutecio ocurre lo contrario, el desvanecimiento de la señal tarda en estabilizarse pero se tiene una señal con más intensidad.



4.7.- Referencias.

- [1] Wen-Ching Hsieh and Ching-Shen Su. J. Phys: Appl. Phys, 27 (1994).
- [2] P. Salas, E. De la Rosa-Cruz, D. Mendoza Anaya, P. González, R. Rodríguez, V.M. Castaño. Material Letters 45 (2000).
- [3] E. De la Rosa-Cruz, L.A. Diaz-Torres, P. Salas, D. Mendoza, J.M. Hernández, V.M. Castaño. Optical Materials 19 (2002).
- [4] P. Salas Castillo. PH. D. “Síntesis y propiedades de nuevos materiales cerámicos termoluminiscentes”. Universidad Autónoma de Querétaro, Facultad de Ingeniería. (2000).
- [5] V. Chernov, A. Velykh, R. Meléndrez, M. Barboza-Flores, Journal of Non-Crystalline Solids. xxx (2006)
- [6] T. Rivera Montalvo, L. Olvera Tenorio, J. Azorin Nieti, A. Campero Celis, C. Velásquez Ordoñez, R. Sosa Fonseca. Radiation Effects & Defects in Solids. 159 (2004).
- [7] P.Salas, E. De la Rosa-Cruz, L.A. Diaz-Torres, V.M. Castaño, R. Meléndrez, M. Barboza-Flores. Radiation Measurements 37 (2003)
- [8] R. Chen, S.W.S. McKeever, “Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena, World Scientific”, Singapore, 1997.
- [9] R. Chen, J. Appl. Phys. 40 (1969) 570.
- [10] A. Halperin and A. A. Braner, Phys. Rev. 117 (1960) 408.
- [11] R.A. Rodríguez-Rojas, E. De la Rosa-Cruz, L.A. Díaz-Torres, P. Salas, R. Meléndrez, M. Barboza-Florez, M.A. Meness-Nava, O. Barbosa-García. Optical Materials 25 (2004)
- [12] R.A. Rodríguez, E. De la Rosa, R. Meléndrez, P. Salas, J. Castañeda, M. V. Felix, M. Barbosa-Flores. Optical Materials 27 (2005)
- [13] R.A. Rodríguez, E. De la Rosa, L. A. Díaz-Torres, P. Salas, R. Meléndrez, M. Barbosa-Flores. Optical Materials 27 (2004)



CAPITULO 5

Caracterización OSL

5.1.- Introducción.

5.2.- Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL).

5.2.1.- OSL de nanocristales de ZrO_2 sin dopar y dopados

5.3.- Dosimetría OSL

5.4.- TL antes y después de OSL

5.5.- Conclusiones.

5.6.- Referencias

CAPITULO 5

CARACTERIZACION OSL.

5.1.- Introducción

A mediados de los años ochenta se da el desarrollo de una nueva técnica para realizar dosimetría a partir de Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL). Aunque el proceso de OSL tiene algunos principios análogos a la teoría de Dosimetría Térmicamente estimulada (DTL), la técnica OSL utiliza un haz de luz para estimular el material radiado y así producir la luminiscencia, lo que representa muchas ventajas sobre la técnica de DTL.

En el presente capítulo se hace un estudio de OSL, a los mismos materiales que fueron analizados por el proceso de TL en el capítulo anterior. Teniendo de esta manera una posibilidad de realizar un comparativo entre los resultados de ambos procesos. El equipo RISO System TL/OSL-DA-15, utilizado en el estudio de TL, tiene la dualidad de desempeñarse también como un equipo de OSL. Para este caso, el equipo cuenta con dos fuentes de luz LED uno que emite en el rango de longitudes de onda del azul y el otro en el rango de longitudes de onda del rojo que se elige a conveniencia. Una vez que la muestra ha sido radiada (rayos- β), el carrusel gira y lleva la pastilla hasta el fotomultiplicador y en esa misma posición se encuentra el LED con el que se excita la muestra para promover la luminiscencia. Figura 5.1

El equipo cuenta con un par de LEDs para la estimulación óptica del material, uno de ellos es un LEDs GaAl/As IR (Telefunken TSHA 6503: $\lambda=875$ nm) de 40 mW/cm². y el otro es LED NSPB-500S de $\lambda=470$ nm de 2.5 mW/cm². En este trabajo únicamente se utilizó el LED de emisión $\lambda=875$ nm.



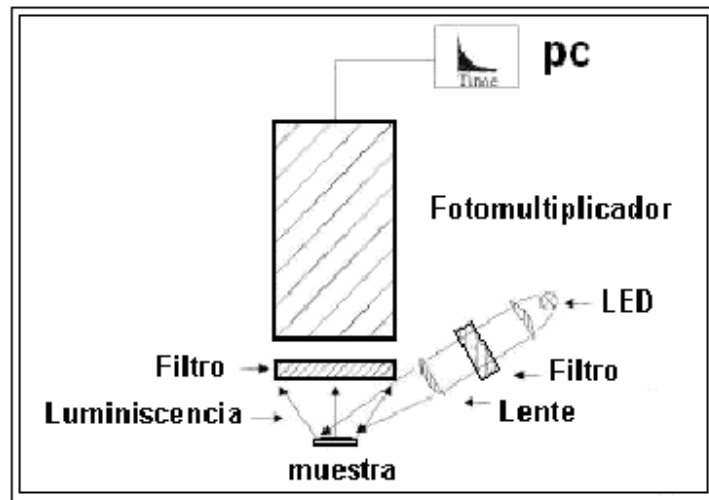


Figura 5.1 Diagrama de equipo RISO System TL/OSL-DA-15 [1]

La estimulación óptica se realiza al mismo tiempo y en el mismo sitio en donde el fotomultiplicador está detectando la luminiscencia, debido a esto es necesario utilizar un filtro para proteger al fotomultiplicador y eliminar la luz de excitación reflejada hacia el fotomultiplicador. En la figura 5.2 se muestra el espectro de transmisión del filtro, junto con la curva de emisión del LED.

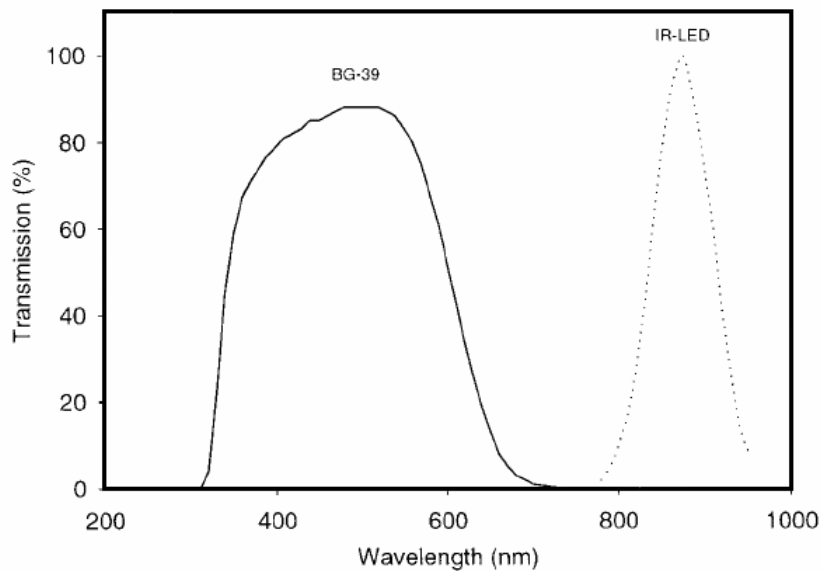


Figura 5.2. Espectro de transmisión del filtro BG-39, y emisión del LED IR [1].



El uso del filtro para proteger al fotomultiplicador limita el rango de longitudes de ondas detectadas. En este caso es de aproximadamente 300-750 nm, además la intensidad de la luminiscencia detectada se reduce hasta un 50%, sin embargo a pesar de estas limitaciones pueden obtenerse análisis con buenos resultados dentro de ese rango.

5.2.- Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL)

El análisis consiste en aplicar radiación β con seis distintas dosis que van de 0 a 100 Gy. Posteriormente mediante el LED-IR se estimula con un haz continuo por un lapso de 10 minutos. El rango de longitud de onda que emite el LED solo estimula algunas trampas presentes en el material, la estimulación óptica provoca una liberación de electrones atrapados que se recombinan, lo que se traduce en luminiscencia que es detectada por el fotomultiplicador. En los primeros instante en que se realiza la estimulación óptica son liberados la mayor parte de electrones atrapados, posteriormente va disminuyendo la población de electrones liberados, de esta manera la gráfica de luminiscencia que se obtiene es una curva que decae exponencialmente.

5.2.1 OSL de nanocristales de ZrO_2 sin dopar y dopados.

Los datos experimentales de la luminiscencia ópticamente estimulada se pueden observar en las gráficas de la figura 5.3, donde se aprecia el decaimiento en forma exponencial de la luminiscencia para cada una de las muestras. Cabe hacer la aclaración que únicamente se presentan las gráficas de la muestra que presentaron la señal con mayor intensidad es decir: ZrO_2 sin dopar, $ZrO_2:Dy^{3+}$ dopada al 0.1 mol% y $ZrO_2:Lu^{3+}$ dopada al 0.1 mol%. Un análisis mas completo con el resto de las muestras deberá hacerse en un trabajo futuro.



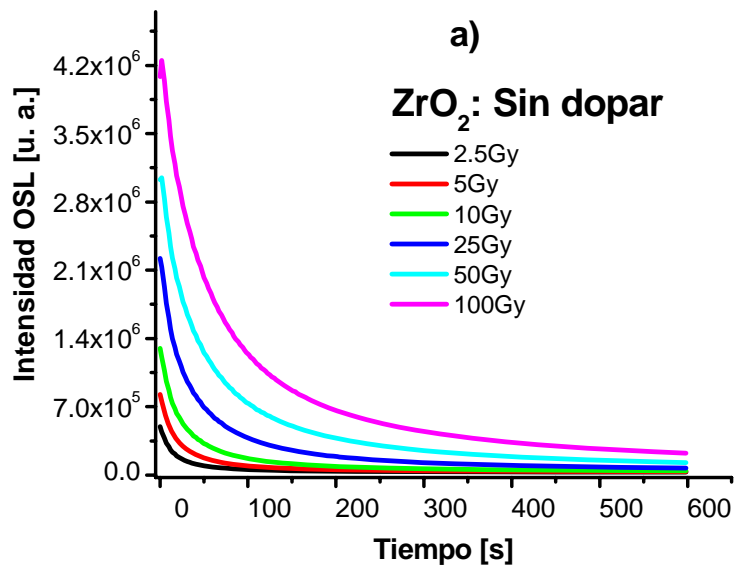


Figura 5.3 Curva de decaimiento OSL. ZrO₂ sin dopar, excitando a $\lambda= 875 \text{ nm}$

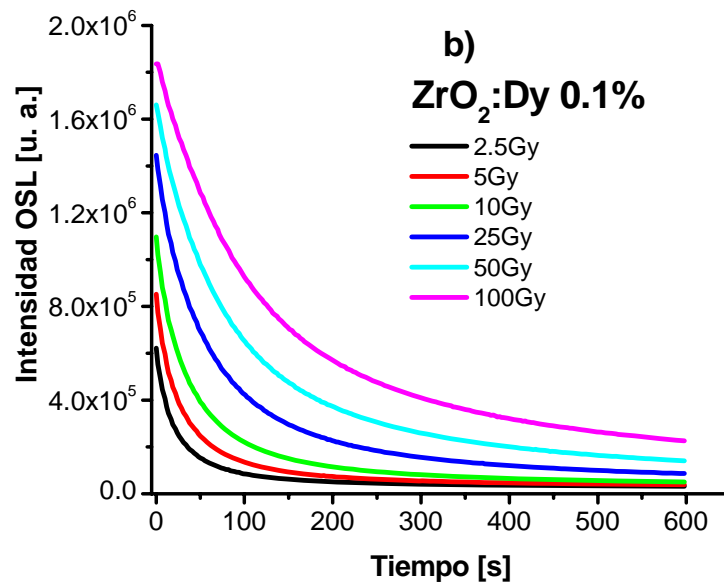


Figura 5.4 Curva de decaimiento OSL. ZrO₂: Dy³⁺ 0.1 mol %, excitando a $\lambda=875\text{nm}$



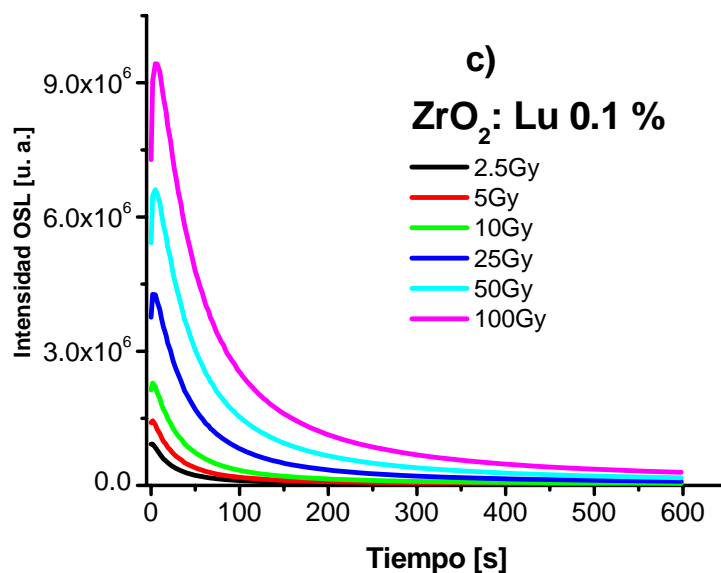


Figura 5.5. Curva de decaimiento OSL. $\text{ZrO}_2:\text{Lu}^{3+}$ a 0.1 mol %. Excitando a $\lambda=875\text{nm}$

Las figuras 5.3, 5.4 y 5.5 muestran la emisión óptica de los electrones que fueron liberados de las trampas mediante el haz de excitación y posteriormente recombinados en los centros de recombinación. Se puede ver que la intensidad de la señal OSL decae de manera exponencial con el tiempo, esto debido a la disminución de población de portadores de las trampas excitadas. La ecuación que modela este comportamiento fue expuesto en el capítulo 1 en la sección 1.4.

El decaimiento de la señal puede ser analizado mediante los datos presentados en la tabla 5.1 obtenido de las curvas experimentales. En dicha tabla se puede observar que el tiempo que transcurre para que la señal pierda el 50% de la intensidad inicial va aumentando conforme aumenta la dosis de radiación, esto ocurre en las tres muestras analizadas. Esto nos indica que la razón de decaimiento de la señal disminuye al aumentar la dosis, esto ocurre debido al



incremento de la probabilidad de reatrapamiento es decir la población de electrones atrapados aumenta con el incremento de la dosis.[2, 3]

Tabla 5.1. Tiempo de decaimiento de la señal al 50% de su intensidad inicial con relación a la dosis de radiación aplicada.

Dosis (Gy)	Tiempo que transcurre para que la señal decaiga al 50% de la intensidad inicial.		
	ZrO ₂ : sin dopar	ZrO ₂ :Dy 0.1%	ZrO ₂ : Lu 0.1%
2.5	12.2 s	18.0 s	19.5 s
5	14.0 s	21.3 s	21.3 s
10	17.6 s	28.5 s	28.5 s
25	24.4 s	47.0 s	37.3 s
50	34.3 s	68.7 s	44.2 s
100	46.5 s	101.1 s	51.2 s

De igual manera se puede observar que al añadir a la matriz iones de Lutecio la razón de decaimiento de la señal también disminuye y lo mismo ocurre al dopar la muestra con iones de Disprosio donde la señal decae a una razón mucho menor que las otras muestras. Es importante hacer notar que en el caso del Lutecio la intensidad de la señal es aproximadamente el doble de la muestra sin dopar, sin embargo el tiempo que tarda en decaer la señal al 50% es comparable. Esto indica que la velocidad de relajación del Lutecio es mucho mayor que la muestra sin dopar y, por supuesto que la muestra dopada con Disprosio. Tener una señal alta y un tiempo de relajación elevado es una buena combinación que brinda un mayor potencial para hacer dosimetría OSL. Mayor tiempo significa recuperar más rápidamente la información de interés.

Por otra parte, el haz de luz que estimula la muestra puede excitar electrones correspondientes a distintas trampas. De esta manera la emisión producida en la relajación crea una curva de brillo de decaimiento exponencial que en realidad es una sobreposición de la emisión de cada una de las trampas excitadas. Para



hacer el análisis de las trampas responsables de la emisión OSL de las figuras 5.3, 5.4 y 5.5 se toman las curvas correspondientes a una dosis de 100 Gy y se realiza un ajuste mediante funciones exponenciales.

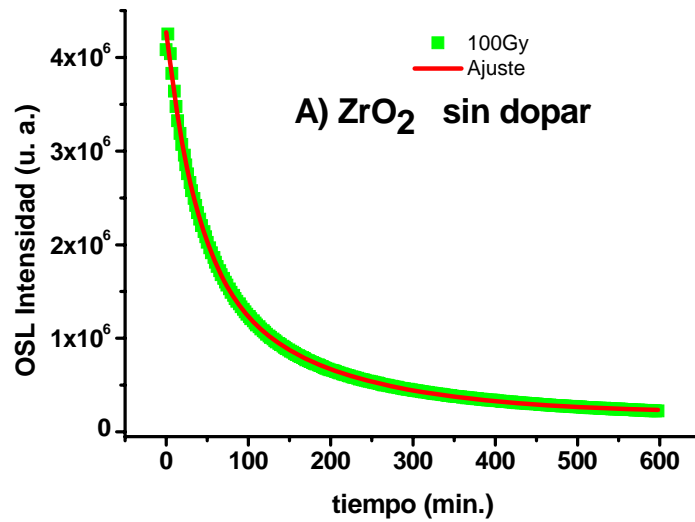


Figura 5.6 Curva de emisión OSL de la muestra ZrO₂ sin dopar,

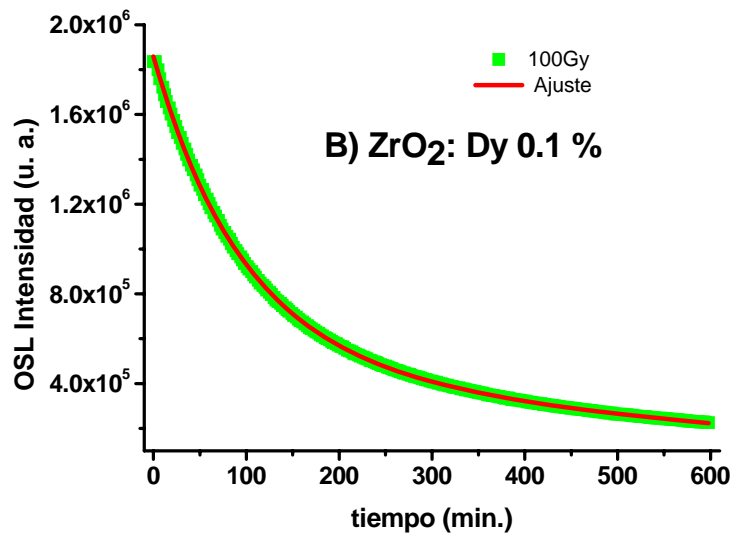


Figura 5.7. Curva de emisión OSL de la muestra ZrO₂: Dy 0.1 mol%.



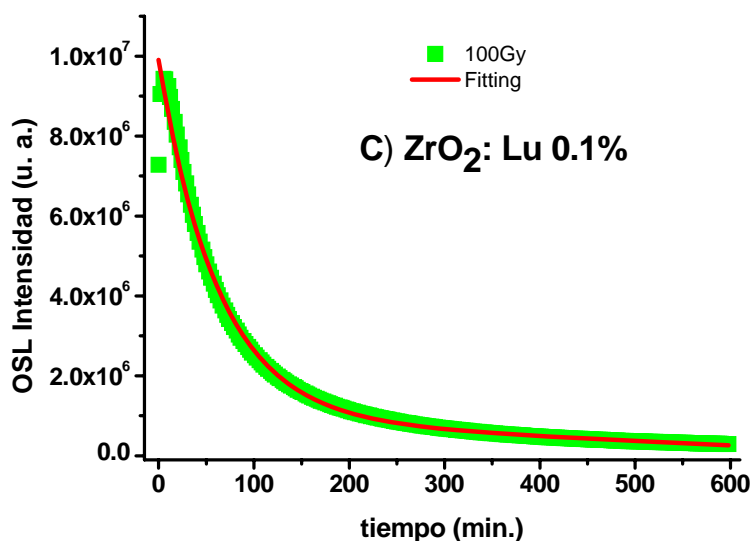


Figura 5.8. Curva de emisión OSL de la muestra ZrO₂: Lu 0.1 mol%.

En las tres figuras anteriores (figura 5.6 a 5.8) se muestran los datos experimentales junto con la curva de ajuste cuyos parámetros son mostrados en la tabla 5.2. En este caso la curva de ajuste está compuesta de la suma de dos funciones exponenciales lo cual sugiere la presencia de dos trampas involucradas en el proceso de OSL. Cabe hacer mención que las funciones exponenciales relativas al ajuste están en correspondencia con la ecuación del modelo teórico expuesto en el capítulo 1.

Tabla 5.2 Parámetros de curva de ajuste para la curva de emisión OSL.

Función de ajuste.					
$Y = n_1 f_1 \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) + n_2 f_2 \exp\left(-\frac{t}{t_2}\right) + y_0$					
MUESTRA	$n_1 f_1$	$n_2 f_2$	t_1	t_2	y_0
ZrO ₂	2453504.79	1617338.52	37.61	159.63	196417.70
ZrO ₂ :Dy ³⁺ 0.1 mol%	1289060.02	579408.60	93.62	649.73	-9167.87
ZrO ₂ : Lu 0.1 mol%	9896564.25	8955694.86	8286.24	62.53	-8949323.81



En el proceso OSL la curva de ajuste solo nos puede dar un indicio de cuantas trampas están involucradas en la emisión, pero a diferencia del proceso TL aquí no es posible determinar la posición de dichas trampas. Sin embargo se puede estimar indirectamente cuales son las trampas involucradas haciendo una comparación de emisión TL antes y después del proceso OSL. Esta comparación se analiza en el punto 5.4

5.3.- Dosimetría OSL.

En la figura 5.3 se puede ver que para cada dosis de radiación la intensidad de la curva de brillo es distinta. Para conocer la relación entre la dosis de radiación y la señal OSL, en forma análoga al proceso de TL, se calcula el área bajo la curva y se grafica con respecto a la dosis de radiación.

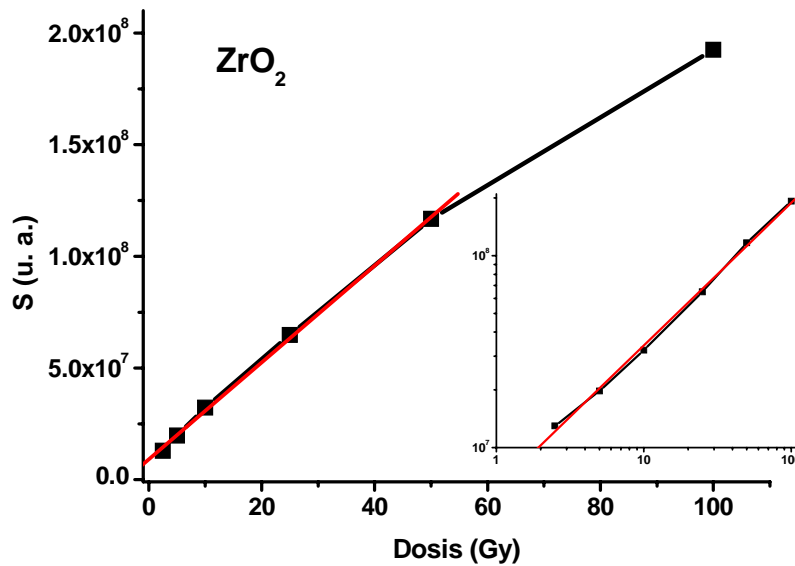


Figura 5.9. Integral de Señal OSL de los nanocristales de ZrO₂ en escala lineal y en el recuadro en escala log-log.



La Figura 5.9 se presenta la integral de la señal OSL para la muestra ZrO_2 sin dopar, en donde se puede apreciar una linealidad en un rango de dosis de 0 a 50 Gy. Cuya ecuación de ajuste es

$$\begin{aligned}
 S &= A + B * D \\
 A &= 1.38879e7 \\
 B &= 1.84718e6 \\
 \text{coeficiente de correlación del ajuste} \quad R &= 0.99567
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

A continuación se realiza el análisis de dosimetría OSL en un rango de 0 a 100 Gy para las muestras dopadas con Dy^{3+} a diferentes concentraciones.

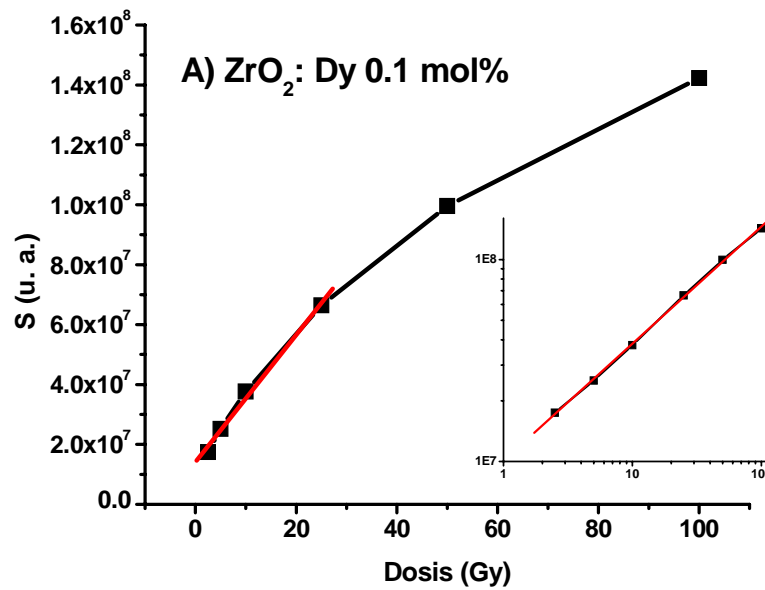


Figura 5.10 Integral de Señal OSL para la muestra ZrO_2 : Dy 0.1 mol% en escala lineal, y en el recuadro en escala log-log.



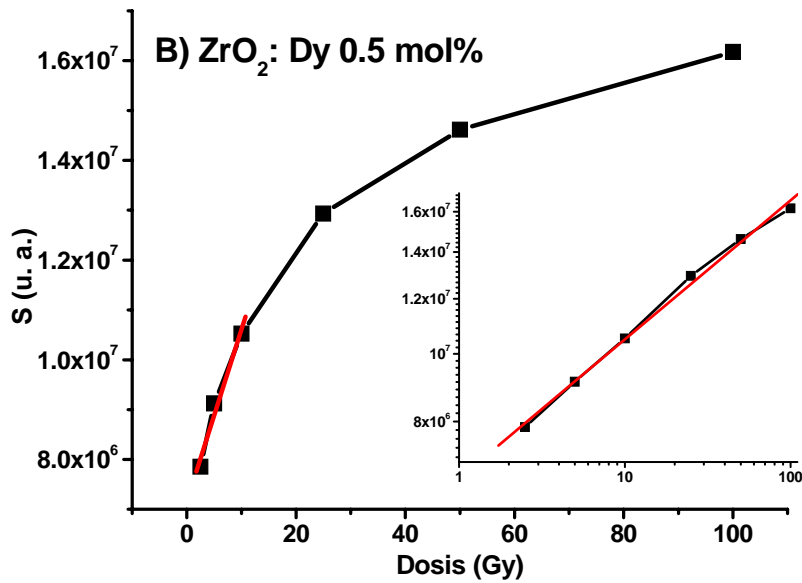


Figura 5.11 Integral de Señal OSL para la muestra ZrO₂: Dy 0.5 mol% en escala lineal, y en el recuadro en escala log-log.

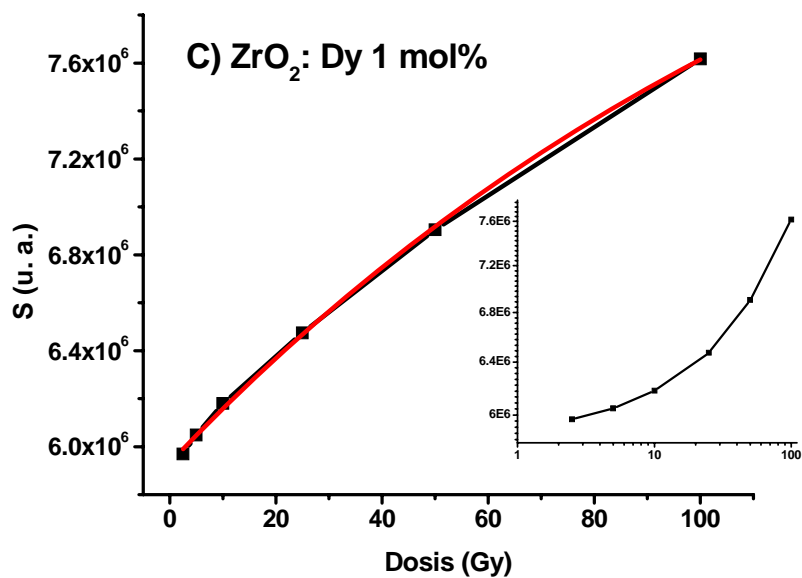


Figura 5.12 Integral de Señal OSL para la muestra ZrO₂: Dy 1 mol% en escala lineal, y en el recuadro en escala log-log.



La incorporación de iones de Disprosio en la matriz en el caso de la muestra ZrO_2 : Dy 0.1 mol% (Figura 5.10) reduce la linealidad de la curva dosimétrica a solo un rango de 0 a 25 Gy y al aumentar la concentración a Dy 0.5 mol% (Figura 5.11) se reduce aun mas y la linealidad de la curva solo se da en un rango de 0 a 10 Gy. Y finalmente en la figura 5.12 correspondiente a la muestra ZrO_2 : Dy 1 mol% el comportamiento lineal se pierde por completo y la curva dosimétrica que se obtiene es ajustada a una función exponencial.

De acuerdo en lo expuesto en el capitulo anterior en el punto 4.4. la respuesta dosimetrica de la muestra ZrO_2 : Dy 1 mol% corresponde a un comportamiento llamado superlineal es decir $d^2S/dD^2 < 0$. por lo que es evidente que la presencia de los iones de Disprosio en esa concentración perjudica de manera significativa la respuesta de la muestra para propósitos de dosimetía

Los parámetros de la línea de ajuste se muestran en la tabla 5.3

Tabla 5.3 Parámetros de ecuación de ajuste, para ZrO_2 : Dy³⁺.

ECUACIÓN DE AJUSTE (LINEAL)				
S=A+B*D				
MUESTRA	A	B	Coef. de correlación R	RANGO
ZrO ₂ :Dy 0.1 mol%	1.40811e7	2.12512e6	0.99631	0-25 Gy
ZrO ₂ :Dy 0.5 mol%	7.1548e6	454002.85	0.98686	0-10 Gy
ECUACION DE AJUSTE (EXPONENCIAL)				
$S = A_1 \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) + y_0$				
MUESTRA	A ₁	t ₁	y ₀	RANGO
ZrO ₂ :Dy 1 mol%	-3364519.7	144.2	9296838.91	0-100 Gy



Una comparación de la curva dosimétrica de las distintas concentraciones de Disproseo (0.1, 0.5 y 1 mol%) es mostrada en la figura 5.13.

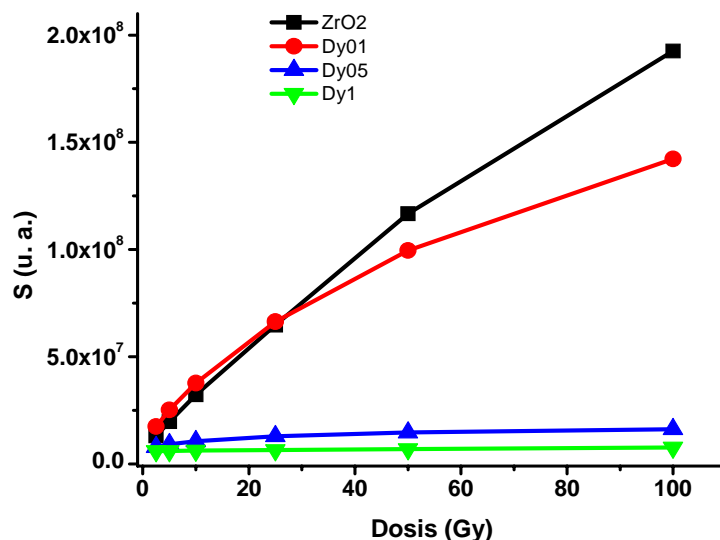


Figura 5.13 Integral de Señal OSL, ZrO₂ sin dopar y ZrO₂:Dy³⁺ (0.1, 0.5, 1 mol%).

Utilizando la técnica de OSL, se puede ver en la figura 5.13 que la zirconia dopada con Disproseo a una concentración de 1 mol %, además de no tener una linealidad la señal que presenta es demasiado baja por otra parte la muestra ZrO₂: Dy 0.5 mol% además de presentar una señal débil el comportamiento lineal se reduce a solo un rango de 0 a 10 Gy es decir se satura muy rápido a mayores dosis de radiación. Finalmente la muestra ZrO₂: Dy 0.1 % presenta un comportamiento lineal en el rango de dosis de 0 a 25 Gy cuya señal OSL tiene una intensidad ligeramente superior a la muestra sin dopar. En base a estos resultados se puede concluir que al utilizar el proceso OSL, con fines de dosimetría no resulta favorable añadir iones de Disproseo a la matriz de zirconia ya que no existen ventajas significativas con respecto a la muestra sin dopar.

Un análisis análogo se realiza para las muestras dopadas con Lutecio. Al igual que el caso anterior se calcula el área bajo la curva de la señal OSL para distintas dosis para la muestra sin dopar y las muestras ZrO₂: Lu (0.1, 0.5, 1 mol%). Figura 5.14.



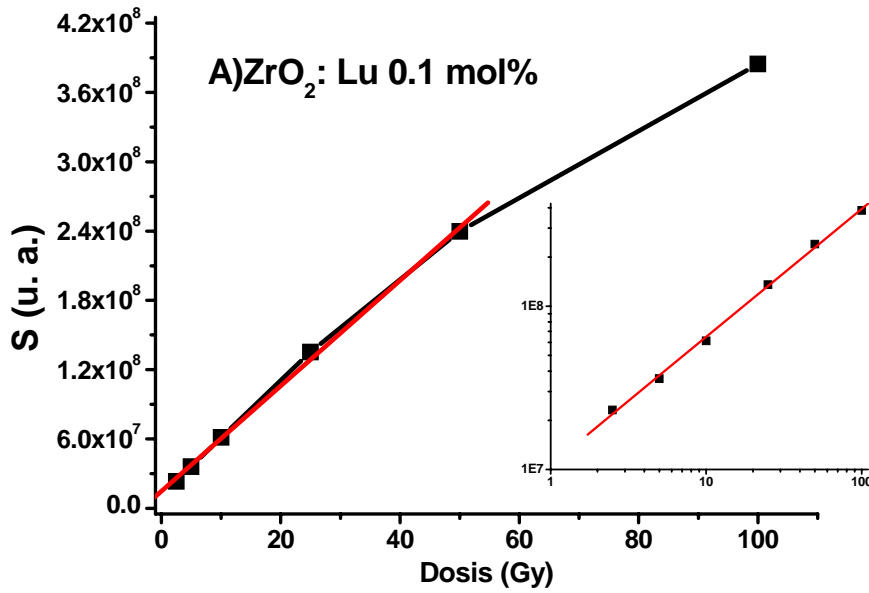


Figura 5.14 Integral de Señal OSL. ZrO_2 : Lu 0.1 mol% en escala lineal, y en el recuadro en escala log-log.

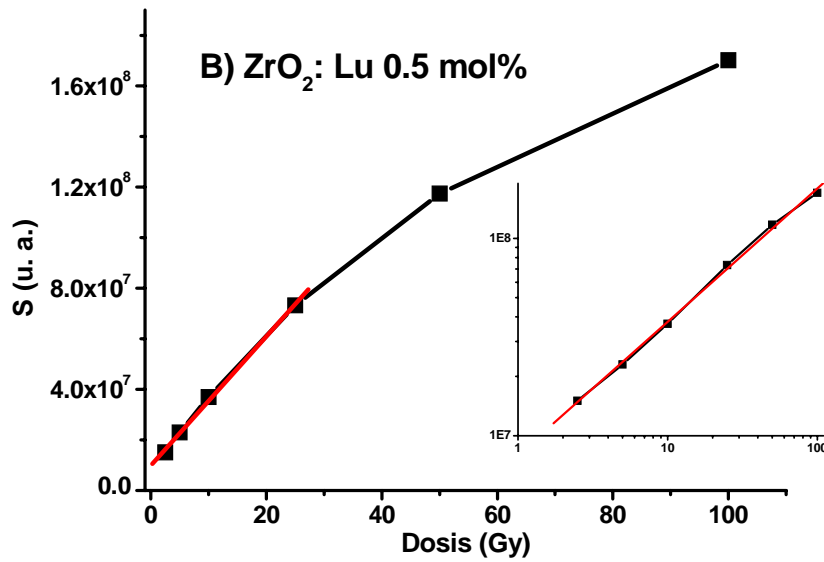


Figura 5.15 Integral de Señal OSL. ZrO_2 : Lu 0.5 mol% en escala lineal, y en el recuadro en escala log-log



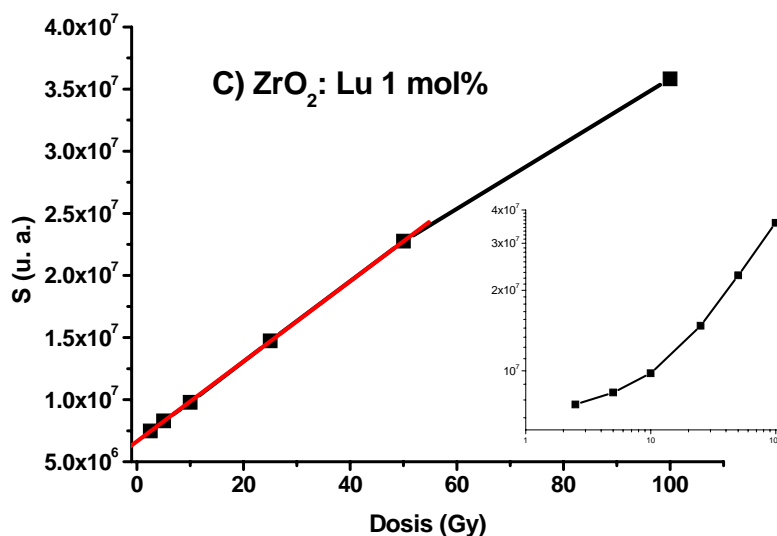


Figura 5.16 Integral de Señal OSL. ZrO₂: Lu 1 mol% en escala lineal, y en el recuadro en escala log-log

De la figura 5.14 se desprende que el comportamiento dosimétrico de la muestras ZrO₂:Lu³⁺ a 0.1 mol% es lineal en un rango de dosis de 0 a 50 Gy, al aumentar la concentración de lutecio ZrO₂:Lu³⁺ a 0.5 mol% (figura 5.15) el comportamiento lineal se reduce a un rango de 0 a 25 Gy, y finalmente en la figura 5.16 se tiene la muestra ZrO₂:Lu³⁺ a 1 mol% donde el rango de linealidad nuevamente esta en el rango de dosis de 0 a 50 Gy. Los parámetros de la línea de ajuste se presentan en la tabla 5.4.

Tabla 5.4 Parámetros de ecuación de ajuste lineal, para ZrO₂:Lu³⁺.

MUESTRA	ECUACION DE AJUSTE (LINEAL)			
	S=A+B*D			
	A	B	Coef. de correlación R	RANGO
ZrO ₂ :Lu 0.1 mol%	1.46046e7	4.56614e6	0.99899	0-50 Gy
ZrO ₂ :Lu 0.5 mol%	9.91177e6	2.55178e6	0.99894	0-25 Gy
ZrO ₂ :Lu 1 mol%	6.64134e6	322298.47	0.99865	0-50 Gy



La comparación entre las curvas dosimétricas de la muestra sin dopar y las dopadas con Lutecio se presenta en la figura 5.17.

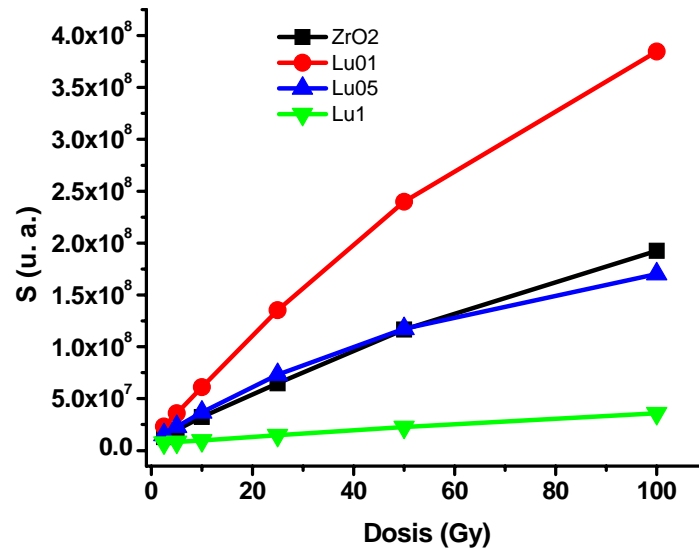


Figura 5.17 Integral de Señal OSL, ZrO₂: sin dopar y ZrO₂:Lu³⁺ (0.1, 0.5, 1 mol%).

Se puede deducir de la figura 5.17 que cuando a la matriz de zirconia se le añade iones de lutecio en una concentración de 0.1 mol% se tiene un comportamiento lineal dosimétrico en el rango de dosis de 0 a 50 Gy cuya intensidad de señal OSI es mucho mas intensa que la señal de la muestra sin dopar, por tal motivo para aplicaciones dosimétricas que se encuentran dentro de ese rango de radiación, la incorporación de iones de 0.1 mol% de lutecio favorece en la eficiencia de la matriz de zirconia. Para las muestras ZrO₂:Lu 0.5 mol% aunque la señal OSL es ligeramente mas intensa que la muestra sin dopar el rango de linealidad dosimétrica se reduce, y la muestra ZrO₂: Lu 1 mol% el comportamiento lineal dosimétrico cubre el rango de 0 a 50 Gy, sin embargo la señal OSL es inferior a la señal de la muestra sin dopar. En este caso aun cuando no se mejora la linealidad si se mejora la señal.



5.4.- TL antes y después de OSL

En el punto 5.2 se menciona que la estimulación óptica tiene la capacidad de estimular solo ciertas trampas, por tal motivo algunos otros estados metaestables continúan almacenando electrones atrapados aún después de que se realizó la estimulación óptica. Una manera de conocer cuales trampas fueron liberadas por estimulación óptica es midiendo la termoluminiscencia antes y después de OSL. Esto es, a la muestra que va a ser analizada se somete a una cierta radiación beta y se obtiene la curva de brillo TL, después la muestra vuelve a someterse a la misma dosis de radiación para después estimularla ópticamente (OSL). Inmediatamente después se vuelve a realizar el proceso de estimulación térmica.

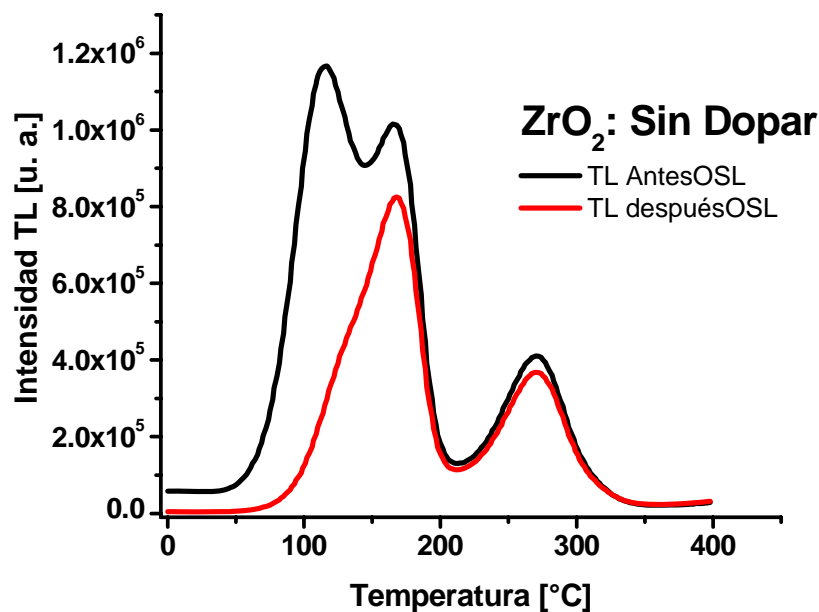


Figura 5.18 TL antes y después de realizar OSL. ZrO₂ sin dopar.



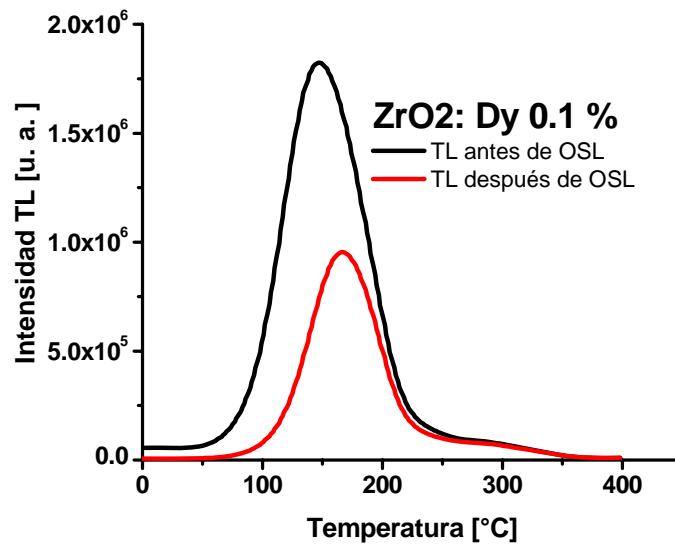


Figura 5.19 TL antes y después de realizar OSL. $ZrO_2:Dy^{3+}$ a 0.1 mol %.

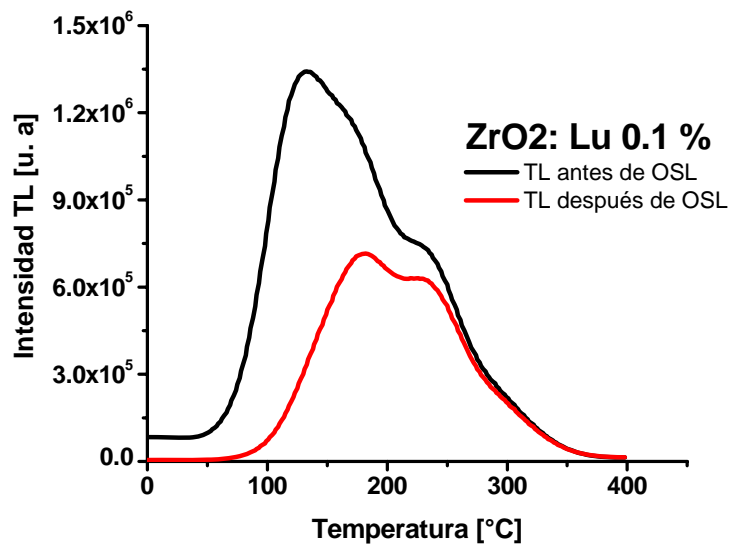


Figura 5.20 TL antes y después de realizar OSL. $ZrO_2:Lu^{3+}$ a 0.1 mol %.

Las gráficas mostradas en las figuras 5.18, 5.19 y 5.20 corresponden a las curvas de brillo TL antes y después de realizar estimulación óptica a las muestras. La dosis empleada fue de 100 Gy mientras que la estimulación óptica fue por 10 minutos. Al comparar la curva TL antes y después de la estimulación óptica, se



puede apreciar que los picos centrados en las temperaturas más bajas desaparecen mientras que los picos centrados en temperaturas mayores se conservan. Estos resultados indican que la estimulación óptica libera solo los electrones atrapados de las trampas de menor profundidad, esto ocurre de igual manera para las tres muestras analizadas, lo cual no es favorable ya que las trampas con menor energía de activación son las menos estables.

Cabe hacer la observación que las trampas liberadas concuerdan con la estimación del número de trampas en el análisis de ajuste de curva en la sección 5.2.1

5.5.- Conclusiones.

En cuestiones de dosimetría se pudo determinar que en el proceso OSL la matriz de zirconia puede cubrir aplicaciones donde se utilizan dosis de radiación dentro del rango de 0 a 50 Gy. En este rango de dosis la muestra mas eficiente corresponde a $ZrO_2: Lu$ 0.1 mol% ya que presenta una señal mas intensa en relación a la muestra sin dopar además de tener un comportamiento lineal dosimétrico, de manera contraria se pudo determinar que las muestras dopadas con Disprosio no son favorables para aplicaciones de dosimetría bajo el proceso OSL.

También se pudo determinar que utilizando un haz de $\lambda=875$ nm se excitan y se liberan electrones de solo dos trampas y las cuales corresponden a las que tienen menor energía de activación es decir las menos profundas que a su vez son las mas inestables en cuestiones de dosimetría, por lo que se puede concluir que el haz de excitación que se utilizó no es el mas indicado para utilizarlo en el proceso de OSL en matrices de zirconia.

En un trabajo futuro se deberá explorar otras longitudes de onda que exciten electrones atrapados en trampas mas profundas.



5.6.- Referencias.

- [1] Lars Botter-Jenssen, PH. D. "Development Of Optically Stimulated Luminescence Techniques using Natural Mineral and ceramics, and their application to retrospective Dosimetry". University of Copenhagen. Riso National Laboratory, Roskilde Denmark (1999).
- [2] E. De la Rosa. R.A. Rodríguez. L. A Diaz-Torres, P. Salas, R. Melendrez, M. Barboza-Flores. Optical Materials 27 (2005).
- [3] Rodriguez Rojas R. Tesis de Doctorado, "Preparation and Characterization of Rare Earths YAG Doped Nanocrystals for the Detection of Ionizing and Non-Ionizing Radiation". Centro de Investigaciones en Optica A. C. (2004).



CAPITULO 6

Conclusiones

- 6.1.- Conclusiones generales
- 6.2.-Trabajo futuro
- 6.3.-Trabajos reportados

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

6.1 Conclusiones Generales

Investigaciones de los últimos años han reportado a la zirconia como un material con una gran cantidad de características favorables en distintos campos. En esta tesis se realizó la síntesis de zirconia bajo el proceso modificado de Sol-Gel; este proceso así como la ruta de calcinado es un seguimiento de una serie de investigaciones previas de nuestro grupo, y con la cual se ha logrado obtener el control de alguno de los parámetros del material.

De la serie de muestras que se realizaron se obtuvo que la zirconia sin dopar calcinada a $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ presenta una estructura predominantemente monoclinica, de igual manera fueron preparadas muestras de zirconia dopadas con Disprosio (Dy^{3+}) y Lutecio (Lu^{3+}) a distintas concentraciones ($\text{ZrO}_2:\text{Dy}$ ó Lu a 0.1, 0.5 y 1 mol%). La caracterización mediante difracción de rayos X permitió concluir que el porcentaje del ion dopante determina la fase cristalina del material, este comportamiento se obtuvo tanto para las muestras dopadas con lutecio como las dopadas con Dysprosio. Conforme se aumentó la concentración del ión la fase monoclinica fue disminuyendo mientras que la fase tetragonal aumentaba, hasta llegar a la muestra dopada al 2 mol% con una estructura predominantemente tetragonal.

Con la caracterización de TEM y HRTEM se pudo estimar el tamaño de las partículas del material preparado, se obtuvo cristales de un tamaño promedio de 61 nm para la muestra $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$ a 0.5 mol% y 65 nm para $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$ a 1 mol%, la muestra que presenta los cristales de menor dimensión son los de la muestra



ZrO₂:Dy³⁺ a 2 mol% cuyo tamaño promedio es de 46 nm. Por otra parte debido a que el comportamiento de las muestras dopadas con Lutecio es similar a las muestras dopadas con Disproseo, fueron caracterizadas únicamente las concentraciones extremas es decir ZrO₂:Lu³⁺ a 0.1 mol% y ZrO₂:Lu³⁺ a 1 mol%, en este caso se obtuvo un tamaño aproximado de cristal de 54 nm para Lu a 0.1 mol% y 67 nm para Lu a 1 mol%.

Los resultados de la caracterización de la luminiscencia de las muestras dopadas con Disproseo indican que la presencia del ion dopante (Dy³⁺) favorece en la eficiencia de la emisión del material. Se obtuvo una emisión de una banda ancha de luz blanca que es el resultado de la mezcla de emisión de la matriz (~460 nm) así como dos bandas de emisión debidas al ion, una en el rango del azul centrado en 488 nm y otra en el rango del amarillo centrado en 580 nm. La emisión mas eficiente correspondió a la muestra ZrO₂:Dy³⁺ a 0.5 mol%. Este resultado es de gran importancia debido a las aplicaciones que se puede obtener como por ejemplo el desarrollo de fuentes de iluminación de estado sólido.

Además de las propiedades luminiscentes antes mencionadas, también se hizo el estudio del potencial que tiene la zirconia como material dosimétrico. Los resultados indican que la estructura cristalina del material está relacionada con la intensidad de la señal TL. Se obtuvo la respuesta mas eficiente para las muestras dopadas a menor concentración (0.1 mol%) cuya fase cristalina es monoclinica. También fue posible determinar que la incorporación de iones de Lutecio favorece en gran medida la emisión TL. En cambio, la muestra dopada con Disproseo solo hay una ligera diferencia en la intensidad de la señal de la muestra sin dopar.

En cuestiones de dosimetría, la concentración de dopante con resultados mas eficiente corresponde a las muestras dopadas en menor concentración es decir ZrO₂:Dy³⁺ a 0.1 mol% y ZrO₂:Lu³⁺ a 0.1 mol%, en ambas muestras se obtuvo una señal con intensidad superior a la muestra sin dopar y con un comportamiento



lineal en el rango de dosis de 0 a 50 Gy que está muy por encima de aplicaciones en terapias médicas.

Se obtuvo además que en las muestras dopadas con Disprosio, el desvanecimiento de la señal TL se estabiliza relativamente rápido sin embargo se obtiene una señal baja. Contrariamente, el desvanecimiento de la señal TL de las muestras dopadas con Lutecio tarda mas en estabilizarse pero la señal remanente es mas intensa

Finalmente del proceso de OSL la incorporación de iones de Disprosio en la matriz de zirconia no resultó favorable, por otra parte de las muestras dopadas con Lutecio en cuestiones de dosimetría resultó mas eficiente la muestra $ZrO_2:Lu$ 0.1 mol% la cual mantuvo un comportamiento lineal en el rango de dosis de 0 a 50 Gy además de presentar una señal mucho mas intensa que la muestra sin dopar.

A pesar de que en el proceso de OSL, la muestra dopada con Lutecio favoreció a la matriz de zirconia, se pudo determinar que las trampas que intervienen en el fenómeno corresponden a temperaturas menos inestables por lo que se puede concluir que la longitud de onda utilizada para excitar las muestras no fue la mas adecuada para este tipo de material.

6.2.-Trabajo a Futuro:

No obstante de haber obtenido una gran cantidad de resultados, la investigación realizada puede complementarse y ampliarse en varios sentidos. Por tal motivo queda como trabajo a futuro realizar las siguientes investigaciones:

- En TL y OSL ampliar las mediciones a un rango de dosis superior a los 100 Gy.
- Explorar el comportamiento de la zirconia bajo otro tipo de radiación ionizante (rayos X, γ , α).
- En OSL encontrar la longitud de onda idónea de excitación.



- Explorar posibles aplicaciones de este nanofósforo para producir luz blanca.
- Estudiar la emisión de luz blanca como función de la fase cristalina y tamaño de cristal.

6.3.- Trabajos Reportados.

En esta tesis se presentó un amplio estudio de algunas de las propiedades ópticas del dióxido de zirconio y los efectos que tiene al incorporarle iones de tierra rara (Disproseo, Lutecio). Los resultados obtenidos permitieron la presentación y elaboración de trabajos presentados en reuniones científicas y trabajos que han sido enviados para su publicación en revistas especializadas internacionales y con arbitraje riguroso, mismos que se enumeran a continuación:

1. L.A. Diaz-Torres, E. De la Rosa. P. Salas, V.H. Romero, C. Angeles-Chávez, "Efficient Photoluminescence of Dy^{3+} at low concentrations in nanocrystalline ZrO_2 ", enviado, Agosto del 2006.
2. V. H. Romero, E. De la Rosa, R. A. Rodríguez, R. Meléndrez, P. Salas, L.A. Diaz-Torres and M. Barboza-Flores, "Thermoluminescence properties of undoped and Dy^{3+} doped ZrO_2 nanophosphor under β -ray irradiation", enviado, Noviembre del 2006.
3. Participación en el congreso de Optics and Photonics (SPIE), San Diego California USA. Agosto 2006. en la sesión de Murales, "Structural and luminescence characterization of $ZrO_2:Dy^{3+}$ and $ZrO_2:Eu^{3+}$ nanophosphor", V. H. Romero, P. Salas, Luis A. Diaz Torres, E. De La Rosa.
4. Participación en el congreso de Optics and Photonics (SPIE), San Diego California USA. Agosto 2006. en la sesión simultanea, "Thermoluminescence and optically stimulated luminescence under β -



irradiation of Eu, Dy and Lu doped ZrO₂ nanocrystals”, R. A. Rodriguez, V. H. Romero, L. A. Díaz-Torres, E. de la Rosa, P. Salas, R. Melendrez, M. Barboza-Flores.

5. Participación en el congreso Nanotech-2006 celebrado en Septiembre de 2006, Puebla, Pue., sesión simultanea, “TL and OSL Dosimetric Characterization of Dy³⁺ and Lu³⁺ Doped Nanocrystalline ZrO₂ Exposed to β -ray Irradiation”, V.H. Romero, R. A. Rodríguez, E. de la Rosa, P. Salas, R. Meléndrez, M. Barboza-Flores.
6. Participación en el congreso Nanotech-2006 celebrado en Septiembre de 2006, Puebla, Pue. Sesión mural, “Structural and Luminescence Characterization of ZrO₂:Dy³⁺ Nanocrystals”, Victor H. Romero, Luis A. Díaz-Torres, Elder De la Rosa, P. salas, Carlos Angeles Chavez.

