



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales



**“SÍNTESIS, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES
LUMINISCENTES DE ALUMINATOS DE LANTANO
DOPADOS CON TIERRAS RARAS”**

TESIS

Que para obtener el grado de

Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencia de los Materiales

P R E S E N T A

M. C. Alfredo Morales Hernández

ASESOR

Dr. Juan Zárate Medina

CO-ASESOR

Dr. Teodoro Rivera Montalvo

Morelia, Michoacán México

Agosto del 2017

Of. Núm. IIM-ST-062-2017.

Morelia, Mich., Julio 14 del 2017.

M. C. ALFREDO MORALES HERNÁNDEZ
Presente

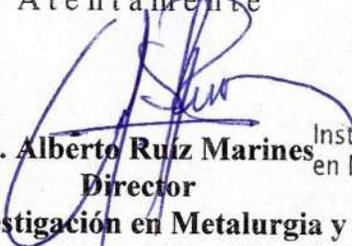
Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales, con la tesis titulada **“SÍNTESIS, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES LUMINISCENTES DE ALUMINATOS DE LANTANO DOPADOS CON TIERRAS RARAS”**, le ha sido asignado la siguiente mesa sinodal:

9700358-1	DR. JUAN ZARATE MEDINA	(Presidente)
1090019-1	DR. TEODORO RIVERA MONTALVO	(Vocal)
7600546-1	DRA. MARIA EUGENIA CONTRERAS GARCÍA	(Vocal)
0100153-1	DR. JOSÉ LEMUS RUIZ	(Vocal)
0200033-4	DR. ARIOSTO MEDINA FLORES	(Vocal)
8600380-1	DR. JUAN SERRATO RODRÍGUEZ	(Suplente)

Agradeciendo de antemano las atenciones que se sirva prestar a la presente, aprovecho para enviarle un cordial saludo.

U. M. S. N. H.

Atentamente


Dr. Alberto Ruiz Marín
Director


Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

ARM/cea

Dedicatorias.

A Dios y mis padres, M. Olga y Leonardo, a quienes agradezco por haberme dado vida y sobre todo, por tanta ayuda y paciencia que me han brindado en toda mi vida, ellos que desde niño me dieron buenos principios, me hicieron responsable y perseverante para lograr mis metas. A ellos principalmente dedico este triunfo que sin su apoyo incondicional no habría podido lograr.

A mis Hermanas, Mayra y Alejandra quienes siempre estuvieron a mi lado para ayudarme, animarme y sobre todo darme paciencia, para no dejarme vencer ante cualquier adversidad. Con ustedes he compartido momentos de poca alegría, sin embargo, hemos disfrutado de muchas alegrías juntos. Les dedico esta tesis y agradezco, por siempre estar para mí cada momento de flaqueza y me hayan alentado a seguir adelante.

A mis amigos casi hermanos, Maqui, Chena, Fanny, Zue, Kuguito, Peetha, Guanpa, Elio, Wilson, Zalapa, Cris, Yare, el Ropero, el Chino, la vida y el destino siempre dan la dicha de coincidir con personas maravillosas, los momentos alegres y no tan alegres compartidos con ustedes, siempre me dieron sonrisas en mi vida, lamentablemente también el destino nos forzó a tomar caminos diferentes, sin embargo, cada vivencia y aprendizaje con ustedes me hicieron mejor persona, agradezco y dedico este pequeño párrafo.

Agradecimientos

Cada proyecto tienen un inicio y un final, con esta tesis se llega al final de esta gran aventura que tuve en el posgrado, en el cual me encontré con la fortuna de trabajar con personas muy ilustres y nobles, quienes siempre me apoyaron para poder culminar mi trabajo.

A mi asesor, Dr. Juan Zárate Medina, quien desde un inicio, siempre me apoyo y guio mi trabajo, gracias a su confianza brindada pude realizar este trabajo, permitiéndome alcanzar los resultados que en esta tesis se plasman.

A mi co-asesor, Dr. Teodoro Rivera Montalvo, quien me apoyó mucho, siempre me dio buenos consejos y se preocupó porque yo comprendiera lo mejor posible los fenómenos que presentan mis muestras.

Agradezco mucho a mi comité tutorial, Dra. María Eugenia Contreras G., Dr. José Lemus Ruiz, Dr. Ariosto Medina Flores y Dr. Juan Serrato Rodríguez, por sus buenas recomendaciones y buena orientación para culminar satisfactoriamente este proyecto.

Mi gratitud infinita a los Técnicos del Instituto, gracias a su apoyo pude obtener excelentes resultados que se reflejan en este trabajo que se realizó durante estos 4 años, le agradezco a la Sra. Vicky, al Ing. Sayil, Ing. Antonio, Ing. Francisco y M.C. Héctor.

Mi agradecimiento a CONACYT por su beca brindada durante mi doctorado, a los proyectos CONACYT 223069, 254932 y 177912-Y, de igual forma agradezco a los apoyos de CIC-UMSNH.

Resumen

En el presente trabajo, se reportan los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización del aluminato de lantano (LaAlO_3 o LAO) dopados con tierras raras, en este caso: Eu^{3+} , Pr^{3+} y Dy^{3+} , debido a que tienen un gran potencial en aplicaciones a altas temperaturas o como dosímetros, como consecuencia de sus propiedades estructurales y luminiscentes. Se usó el método de Pechini como ruta de síntesis, sin embargo, se propuso una modificación del método, secando la solución por secado por pulverización (Spray Dryer), posteriormente se calcinaron las muestras en un intervalo de temperaturas de 700°C hasta 1600°C . La caracterización estructural y morfológica de los polvos obtenidos se llevó a cabo por DRX, MEB y MET. Por medio de DRX se encontró que desde 800°C se obtiene la fase romboédrica con grupo espacial R-3c del LaAlO_3 en cada compuesto puro y dopado, con ayuda del método Rietveld y MET se pudo corroborar la presencia de dicha fase. Con la técnica de MEB se observó la formación de aglomerados esféricos con tamaño de alrededor de $2\ \mu\text{m}$, compuestos por partículas submicrónicas, por MET se observó que el tamaño de cristalita de las muestras es de alrededor de $50\ \text{nm}$. El estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los materiales, nos dice que el material presenta transiciones electrónicas características de las tierras raras con que fueron dopadas. Por medio de la caracterización termoluminiscente se obtuvieron curvas de brillo TL bajo la influencia de radiación UV, la muestra LaAlO_3 presenta un pico bien definido aproximadamente en 113°C ; la muestra dopada con Eu^{3+} presenta una curva de brillo con un pico bien definido alrededor de 150°C ; el $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ también presenta un pico, el cual se encuentra aproximadamente a 157°C ; el dopante Dy^{3+} en la matriz de LaAlO_3 , muestra una curva de brillo con dos picos intensos a 185°C y 254°C . El estudio de la respuesta termoluminiscente para rayos X de los polvos de LaAlO_3 , dieron como resultado una curva con dos máximos aproximadamente a 204°C y 303°C ; para el $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ dio una curva de brillo con un máximo a 232°C , la muestra $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ al 2% atómico, presentó una curva de brillo TL con dos máximos, el primero a 184°C y el segundo a 280°C ; por último, para la muestra $\text{LaAlO}_3:\text{Dy}^{3+}$ dopada al 5% atómico, presentó dos picos, el primero a 197°C y el segundo se presenta a 268°C aproximadamente. La técnica de síntesis es de relativamente bajo costo, más rápida y produce partículas homogéneas. Los resultados de la caracterización TL

sugieren que las muestras son buenos candidatos para ser usados como dispositivos termoluminiscentes.

Palabras Clave: Método Pechini Modificado, $\text{LaAlO}_3:\text{TR}^{3+}$, Aluminato de Lantano, Fotoluminiscencia, Termoluminiscencia.

Abstract

In the present work, the results from the synthesis and characterization of lanthanum aluminate (LaAlO_3 or LAO) doped with rare earth are reported, in this case: Eu^{3+} , Pr^{3+} and Dy^{3+} , because they have a great potential in applications at high temperatures or as dosimeters, this as a consequence of their structural and luminescent properties. The Pechini method was used as a synthesis route, however a modification was proposed, drying the solution by Spray Dryer. Then, the samples were annealed in a temperature range from 700°C to 1600°C . The structural and morphological characterization of the obtained powders was done by XRD, SEM and TEM. By XRD it was found that from 800°C the rhombohedral phase with space group R-3c of LaAlO_3 is obtained in both pure and doped samples, with the support of Rietveld method and TEM, it was possible to corroborate the presence of this phase. With SEM technique we observed the formation of spherical agglomerates with a size of about $2\ \mu\text{m}$, composed of submicron particles, by TEM it was observed that the crystallite size of the samples is around $50\ \text{nm}$. The photoluminescent properties study of materials tells us that the material presents characteristic electronic transitions of the rare earths with which the samples were doped. By thermoluminescent characterization the TL glow curves were obtained under the influence of UV radiation, the LaAlO_3 sample shows a defined peak at approximately 113°C ; the sample doped with Eu^{3+} has a brightness curve with a peak around 150°C ; $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ also has a peak which is at approximately 157°C ; The Dy^{3+} dopant in LaAlO_3 matrix shows a glow curve with two intense peaks at 185°C and 254°C . The thermoluminescent X-ray response study of LaAlO_3 powders resulted in a curve with two maxima at approximately 204°C and 303°C ; For $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ was given a brightness curve with a maximum at 232°C ; the sample $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ at 2% atomic, presented a TL glow curve with two maxima, the first at 184°C and the second at 280°C ; Finally, for the sample $\text{LaAlO}_3:\text{Dy}^{3+}$ doped at 5% atomic, presented two peaks, the first at 197°C and the second is showed at approximately 268°C . The synthesis technique is relatively inexpensive, faster and it produces homogeneous particles. The TL characterization results suggest that the samples are good candidates to be employed as a thermoluminescent devices.

Keywords: Modified Pechini Method, $\text{LaAlO}_3:\text{TR}^{3+}$, Lanthanum Aluminate, Photoluminescence, Thermoluminescence.

Índice

Introducción	18
Objetivos	20
Justificación	21
Hipótesis	22
Capítulo 1	
1.1 Luminiscencia	24
1.1.1. Fenómenos de Luminiscencia.	24
1.1.1.1. Fluorescencia.	25
1.1.1.2. Fosforescencia.	26
1.1.2. Termoluminiscencia (TL).	27
1.1.2.1. Cristales y defectos.	27
1.1.2.1.1. Defectos intrínsecos o nativos.	28
1.1.2.1.2. Defectos extrínsecos o impurezas.	29
1.1.2.2. Antecedentes de la TL.	30
1.1.2.3. Proceso de TL.	31
1.1.3. Métodos de análisis basados en la forma de la curva de brillo.	35
1.1.4. Radiación no ionizante.	38
1.1.5. Radiación ionizante.	39
1.1.5.1. Radiación Alfa (α).	39
1.1.5.2. Radiación Beta.	40
1.1.5.3. Rayos X.	40
1.1.6. Dosimetría.	40
1.2. Cerámicos	
1.2.1. Cerámicos (definición).	42
1.2.2. Cerámicos Avanzados.	42
1.2.3. Estructura tipo perovskita.	43
1.2.3.1. Las Perovskitas y su fórmula general ABX_3 .	44
1.2.3.2. Estabilidad química.	46
1.2.3.3. Distorsiones Cristalinas En Perovskitas.	47

1.2.4. Aluminato de lantano.	48
1.2.5. Síntesis de cerámicos.	48
1.2.5.1. Métodos no convencionales.	49
1.2.5.1.1. Reacción en estado sólido.	49
1.2.5.1.2. Hidrólisis y Precipitación.	49
1.2.5.1.3. Co-precipitación.	50
1.2.5.1.4. Fusión/cristalización	50
1.2.5.2. Métodos no convencionales.	50
1.2.5.2.1. Sol-gel.	51
1.2.5.2.2. Método Pechini.	54
1.2.5.2.3. Síntesis de LaAlO_3 .	55
1.2.6. Métodos de Secado.	58
1.2.6.1 Secado convencional y por aspersion.	58
Capítulo 2.	
2. Metodología Experimental	
2.1. Síntesis de LaAlO_3 .	63
2.1.1. Preparación de la solución.	64
2.1.2. Secado de la solución.	66
2.1.3 Proceso de calcinación y sinterizado.	67
2.2. Técnicas de caracterización microestructural.	69
2.2.1. Difracción de rayos X.	69
2.2.2. Refinamiento Rietveld.	71
2.2.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).	71
2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET).	73
2.3. Caracterización de propiedades funcionales.	74
2.3.1. Caracterización de Fotoluminiscencia.	74
2.3.2. Caracterización de Termoluminiscencia (TL).	74
Capítulo 3.	
3. Resultados y análisis	
3.1. Caracterización Estructural.	77
3.2.1. Difracción de rayos X de polvos y refinamiento Rietveld.	77
3.1.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MET).	91

3.1.3. Microscopía electrónica de Transmisión (MET).	103
3.2. Caracterización de Propiedades Funcionales.	118
3.2.1. Fotoluminiscencia.	118
3.2.2. Termoluminiscencia.	122
3.2.2.1. TL en función de la temperatura de calcinación.	122
3.2.2.2. Respuesta TL en función de la longitud de onda.	124
3.2.2.3. Respuesta TL en función del tiempo.	126
3.2.2.4. Reproducibilidad TL.	129
3.2.2.5. Respuesta TL a rayos X.	132
3.2.2.6. Respuesta TL-RX bajo diferentes dosis.	132
3.2.3. Análisis de la curva de brillo TL de las mejores muestras.	138
3.2.3.1. TL en función de la temperatura de calcinación.	138
3.2.3.2. TL en función de la longitud de onda de irradiación.	138
3.2.3.3. TL en función del tiempo.	140
3.2.3.4. Reproducibilidad.	140
3.2.3.5. Análisis de las curvas de brillo TL.	141
3.2.3.6. Intensidad en función de la dosis aplicada.	142
3.2.3.7. Análisis de las curvas de brillo TL	142
3.2.3.8. Análisis cinético del $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ para UV y RX.	144
3.2.3.9. Análisis cinético del $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ para UV y RX.	148
Conclusiones	154
Trabajo paralelo y a futuro	156
Referencias	157
Productividad	168

Índice de Figuras

Figura 1.1. Fenómeno de fluorescencia.	26
Figura 1.2. Fenómeno de fosforescencia.	26
Figura 1.3. Estructura de un cristal real y defectos intrínsecos.	29
Figura 1.4. Catión divalente de Mg^{2+} en un material de iones monovalentes como impureza.	30
Figura 1.5. Ejemplo de Curva de brillo. A cada pico bien definido corresponde una trampa.	32
Figura 1.6. Proceso producido en la estructura cristalina por la irradiación.	33
Figura 1.7. Proceso producido por calentamiento en el cristal irradiado	33
Figura 1.8. El perfil de temperatura $T(t)$, intensidad de la termoluminiscencia $I(t)$ y la concentración de huecos atrapados $n_h(t)$ en los centros de recombinación RC en función de un tiempo t . Durante el calentamiento se usa una rampa de calentamiento lineal β	34
Figura 1.9. Forma de las curvas de brillo de Primer orden (I) y de segundo orden (II). La diferencia más grande entre las dos curvas está relacionada con la caída de la curva.	36
Figura 1.10. Parámetros τ , δ y ω de la forma geométrica.	37
Figura 1.11. Representación esquemática del arreglo cristalino tipo perovskita para las manganitas $LaMnO_3$ (a) ordenamiento con respecto al número de coordinación del manganeso (esfera azul) rodeado por los iones de oxígeno (esferas rojas) (b) ordenamiento de acuerdo al ion de M o A (esfera amarilla) que se encuentra rodeado por los octaedros formados por los iones oxígeno con grupo espacial Pm-3m.	44
Figura 1.12. Distorsión ortorrómbica resultante de un giro de octaedros. (a) Sin distorsión (b) distorsión en fase (c) Distorsión en anti-fase (d) vista de distorsión para una red.	47
Figura 1.13. Muestra un diagrama de flujo del proceso sol-gel.	52
Figura 1.14. Reacción de formación del citrato metálico (quelación del metal).	54
Figura 1.15. Reacción de poliesterificación del citrato metálico con el etilenglicol.	55
Figura 1.16. Proceso de reacción en el método Pechini para la obtención de $LaAlO_3$ (a) solución acuosa de cationes, (b) formación de cadenas tipo poliméricas y (c) gel, (d) sólido amorfo formado al secar el gel, (e) sólido cristalino formado al sinterizar el compuesto	57
Figura 1.17. Spray dryer a escala de laboratorio.	60
Figura 2.1. Diagrama esquemático de las etapas de Síntesis y obtención del Aluminato de lantano y praseodimio.	64

Figura 2.2. Se muestra la preparación de la solución por el método Pechini.	65
Figura 2.3. En la imagen se muestra el equipo de secado Spray Dryer en (a), ciclón en la imagen (b) y el recipiente donde se captura el polvo en (c).	66
Figura 2.4. Proceso térmico de calcinación para la muestra calcinada a 700°C.	68
Figura 2.5. Proceso térmico de sinterización a 1600°C.	68
Figura 2.6. Difractómetro Siemens D5000 (a) y Bruke D8 Advance (b).	70
Figura 2.7. Metalizadora de cobre.	72
Figura 2.8. Microscopio JEOL JSM-6400 (a) y microscopio de emisión de campo JEOL JSM-7600F (b).	72
Figura 2.9. Microscopio Electrónico de Transmisión Philips Tecnai F20.	73
Figura 2.10. Acelerador lineal de Elekta Synergy (a) y Equipo lector TL3500 (b).	75
Figura 3.1. Espectros de difracción de la muestra LaAlO_3 , calcinada a diferentes temperaturas.	78
Figura 3.2. Resultados del refinamiento Rietveld de la muestra base LaAlO_3 calcinada a 1600°C. Los datos experimentales se muestran con puntos rojos y el ajuste con línea continua azul.	79
Figura 3.3. Espectros de difracción de la muestra $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$, calcinada a diferentes temperaturas.	80
Figura 3.4. Resultados del refinamiento Rietveld de la muestra base $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinada a 1600°C. Los datos experimentales se muestran con puntos rojos y el ajuste con línea continua azul.	81
Figura 3.5. Espectros de difracción de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$, calcinada a diferentes temperaturas.	82
Figura 3.6. Donde se muestra el acomodo atómico del Aluminato de Lantano (a) y la estructura de acomodo atómico del Europio (b).	83
Figura 3.7. Resultados del refinamiento Rietveld de la muestra base $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinada a 1600°C. Los datos experimentales se muestran con puntos rojos y el ajuste con línea continua azul.	83
Figura 3.8. Espectros de difracción de la muestra $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$, calcinada a diferentes temperaturas.	84
Figura 3.9. Resultados del refinamiento Rietveld de la muestra base $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinada a 1600°C. Los datos experimentales se muestran con puntos rojos y el ajuste con línea continua azul.	85
Figura 3.10. Espectros de difracción de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$, calcinada a diferentes temperaturas.	86

Figura 3.11. Resultados del refinamiento Rietveld de la muestra base $\text{La}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinada a 1600°C . Los datos experimentales se muestran con puntos rojos y el ajuste con línea continua azul.	87
Figura 3.12. Espectros de difracción de la muestra $\text{La}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{AlO}_3$, calcinada a diferentes temperaturas.	88
Figura 3.13. Resultados del refinamiento Rietveld de la muestra base $\text{La}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinada a 1600°C . Los datos experimentales se muestran con puntos rojos y el ajuste con línea continua azul.	88
Figura 3.14. Espectros de difracción de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$, calcinada a diferentes temperaturas.	89
Figura 3.15. Resultados del refinamiento Rietveld de la muestra base $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinada a 1600°C . Los datos experimentales se muestran con puntos rojos y el ajuste con línea continua azul.	89
Figura 3.16 Estructuras de las muestras de Dy y Pr, donde el acomodo estructural de los átomos para: a) Dy y b) Pr.	90
Figura 3.17. a) La micrografía muestra el precursor secado por Spray Dryer LaAlO_3 . En b) se observa que las partículas son huecas.	91
Figura 3.18. Muestra los aglomerados esféricos del LaAlO_3 de alrededor de $2 \mu\text{m} \pm 1.6 \mu\text{m}$. a) 700°C , b) 800°C , c) 900°C y d) 1200°C .	92
Figura 3.19. Micrografía del LaAlO_3 calcinada y sinterizada a 1600°C .	93
Figura 3.20. Muestra los aglomerados esféricos del $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ de alrededor de $2 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$. a) 700°C , b) 800°C , c) 900°C y d) 1200°C .	94
Figura 3.21. Muestra los aglomerados esféricos del $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ de alrededor de $2 \mu\text{m} \pm 1.2 \mu\text{m}$. a) 700°C , b) 800°C , c) 900°C y d) 1200°C .	95
Figura 3.22. $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinada y sinterizada a 1600°C durante 5 horas.	96
Figura 3.23. Muestra los aglomerados esféricos del $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ de alrededor de $1.4 \mu\text{m} \pm 0.8 \mu\text{m}$. a) 700°C , b) 800°C , c) 900°C y d) 1200°C .	97
Figura 3.24. Muestra las micrografías de $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinada y sinterizada a 600°C .	98
Figura 3.25. Muestra los aglomerados esféricos del $\text{La}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ de alrededor de $2.1 \mu\text{m} \pm 0.7 \mu\text{m}$. a) 700°C , b) 800°C , c) 900°C y d) 1200°C .	99
Figura 3.26. Los Aglomerados esféricos del $\text{La}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{AlO}_3$ de alrededor de $2 \mu\text{m} \pm 1.1 \mu\text{m}$. a) 700°C , b) 800°C , c) 900°C y d) 1200°C .	100
Figura 3.27. Muestra los aglomerados esféricos del $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ de alrededor de $2 \mu\text{m} \pm 1.1 \mu\text{m}$. a) 700°C , b) 800°C , c) 900°C y d) 1200°C .	101
Figura 3.28. En la imagen se muestran las micrografías del $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinado y sinterizado a 1600°C .	102

Figura 3.29. Muestran las micrografías obtenidas por TEM de la muestra $\text{La}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{AlO}_3$ obtenida a 800°C , el análisis de HRTEM, planos y distancias interplanares.	104
Figura 3.30. Imágenes de MET del polvo de LaAlO_3 calcinado a 1200°C , de campo claro, campo oscuro y alta resolución.	105
Figura 3.31. Muestran las Imágenes de MET del polvo de $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinado a 1200°C , de campo claro, campo oscuro y alta resolución.	106
Figura 3.32. Se muestran las imágenes de $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinado a 1200°C , de campo claro, campo oscuro y alta resolución, donde podemos observar la distancia característica de los planos de la fase LAO	107
Figura 3.33. Imágenes de MET de $\text{La}_{0.95}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinado a 1200°C , de campo claro, campo oscuro y alta resolución. Se determinaron las distancias interplanares característica de la fase LAO para ambos compuestos	109
Figura 3.34. Se muestran las imágenes de MET del polvo de $\text{La}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinado a 1200°C , de campo claro, campo oscuro y alta resolución.	110
Figura 3.35. Se muestran las imágenes de MET del polvo de $\text{La}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinado a 1200°C , de campo claro, campo oscuro y alta resolución.	111
Figura 3.36. Imágenes de MET del polvo de $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinado a 1200°C , de campo claro, campo oscuro y alta resolución.	112
Figura 3.37. Imágenes de MET del polvo de LaAlO_3 calcinado a 1600°C por 5 horas, de campo claro, campo oscuro y alta resolución.	113
Figura 3.38. Imágenes de MET del polvo de $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinado a 1600°C por 5 horas, de campo claro, campo oscuro y alta resolución.	114
Figura 3.39. Imágenes de MET del polvo de $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinado a 1600°C por 5 horas, de campo claro, campo oscuro y alta resolución.	115
Figura 3.40. Imágenes de MET del polvo de $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinado a 1600°C por 5 horas, de campo claro, campo oscuro y alta resolución.	117
Figura 3.41. Se muestra los espectros obtenidos por fotoluminiscencia de $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$, en (a) el espectro de excitación ($\lambda_{\text{em}} = 594\text{nm}$) y en (b) el espectro de emisión ($\lambda_{\text{ex}} = 340\text{nm}$).	119
Figura 3.42. Espectros de fotoluminiscencia de $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$, en (a) se presenta el espectro de excitación ($\lambda_{\text{em}} = 492\text{nm}$) y en (b) se muestra el espectro de emisión ($\lambda_{\text{ex}} = 264\text{nm}$).	120
Figura 3.43. Espectros de fotoluminiscencia de $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$, en (a) se presenta el espectro de excitación ($\lambda_{\text{em}} = 493\text{nm}$) y en (b) el espectro de emisión ($\lambda_{\text{ex}} = 261\text{nm}$).	121
Figura 3.44. Curvas de brillo TL de las muestras calcinadas a 1000°C por 3 h, irradiadas con UV.	122

Figura 3.45. Muestra las curvas de brillo TL de las muestras calcinadas a 1200°C por 3 h, irradiadas con UV por un minuto.	123
Figura 3.46. Muestra 5 curvas de brillo TL de las muestras con menor intensidad, las muestras fueron calcinadas a 1600°C por 5 h.	124
Figura 3.47. Curvas de brillo TL en función de la longitud de onda del haz UV del $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$.	125
Figura 3.48. Curvas de brillo TL en función de la longitud de onda del haz UV del $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$.	126
Figura 3.49. Comportamiento de las curvas de brillo TL en función del tiempo de la muestra LaAlO_3 .	127
Figura 3.50. Muestra las curvas de brillo TL en función del tiempo de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$.	127
Figura 3.51. Curvas de brillo TL en función del tiempo de la muestra $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$.	128
Figura 3.52. Curvas de brillo TL en función del tiempo de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$.	129
Figura 3.53. Reproducibilidad de las curvas de brillo TL del LaAlO_3 .	130
Figura 3.54. Presenta las curvas de brillo TL del $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$.	130
Figura 3.55. Diferentes lecturas de las burvas de brillo TL del $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$.	131
Figura 3.56. Muestra las curvas de brillo TL de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$.	131
Figura 3.57. Muestra las curvas de brillo TL-RX de las muestras calcinadas a 1600°C por 5 h.	132
Figura 3.58. Curvas de brillo TL-RX a diferentes dosis del LaAlO_3 . En a) se muestra la respuesta TL de muestras irradiadas a dosis bajas y en b) la respuesta TL a altas dosis.	133
Figura 3.59. Muestra las curvas de brillo TL-RX de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$. En a) se muestra la respuesta TL de muestras irradiadas a dosis bajas y en b) la respuesta TL a altas dosis.	134
Figura 3.60. Gráficas con las curvas de Brillo TL-RX bajo diferentes dosis del $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$. En a) se presenta las curvas de brillo de las muestras irradiadas a bajas dosis y b) respuesta TL de las muestras irradiadas a altas dosis.	136
Figura 3.61. Presenta las curvas de brillo TL-RX bajo diferentes dosis del $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$. En a) se muestra la respuesta TL de muestras irradiadas a dosis bajas y en b) la respuesta TL a altas dosis.	137
Figura 3.62. Curva de desvanecimiento de intensidad en función del dopante, la concentración y la temperatura de calcinación.	138
Figura 3.63. Variación de la intensidad TL en función de la longitud de onda de irradiación.	139

Figura 3.64. Muestra forma de las curvas de brillo TL en función del tiempo de irradiación.	40
Figura 3.65. Reproducibilidad TL de a) $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ y b) $\text{LaAlO}_3:\text{Dy}^{3+}$.	141
Figura 3.66. Muestra las curvas de brillo TL de las muestras LAO, $\text{LAO}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ y $\text{LAO}:\text{Dy}^{3+}$.	142
Figura 3.67. Intervalo de linealidad de la respuesta TL en función de la dosis de R-X .	143
Figura 3.68. Muestra la comparativa de las curvas de brillo TL de las muestras LaAlO_3 , $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ y $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$.	144
Figura 3.69. Parámetros τ , δ y ω de la forma geométrica.	145
Figura 3.70. Deconvolución de la curva de brillo TL de $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ irradiada con UV.	146
Figura 3.71. Deconvolución de la curva de brillo TL de $\text{LAO}:\text{Pr}^{3+}$ irradiada con rayos X.	146
Figura 3.72. Deconvolución de la curva de brillo TL de $\text{LAO}:\text{Dy}^{3+}$ irradiada con UV.	148
Figura 3.73. Deconvolución de la curva de brillo TL de $\text{LAO}:\text{Dy}^{3+}$ irradiada con rayos X.	149

Índice de tablas

Tabla 1.1: Fenómenos de luminiscencia y métodos de excitación.	25
Tabla 3.1. Parámetros cinéticos obtenidos de $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ bajo radiación UV.	147
Tabla 3.2. Parámetros cinéticos obtenidos de $\text{LaO}:\text{Pr}^{3+}$ para RX .	147
Tabla 3.3. Parámetros cinéticos obtenidos de $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ radiada con UV.	150
Tabla 3.4. Parámetros cinéticos obtenidos $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ radiada con RX.	150

INTRODUCCIÓN

El aluminato de lantano (LaAlO_3 o LAO) es conocido como una perovskita pseudocúbica, la cual tiene una estructura romboédrica estable con grupo espacial R-3c, los iones La^{3+} tiene un sitio de simetría D_3 y se transforma a una cúbica (Pm-3m) a temperaturas por arriba de 530°C , esta estructura ha ganado gran importancia en años recientes debido a las propiedades de ésta [1]. El LaAlO_3 tiene aplicaciones principalmente como substratos para semiconductores, películas delgadas magnéticas y ferromagnéticas. También como material luminiscente, tiene una elevada estabilidad térmica y un buen carácter dieléctrico [2-8].

Debido a su gran área superficial y la actividad catalítica, los polvos de LaAlO_3 también se han utilizado como catalizador para el acoplamiento oxidativo del metano y la hidrogenación e hidrólisis de hidrocarburos [9].

Los principales dosímetros comercialmente disponibles son óxidos, fluoruros, y sulfatos dopados con impurificantes específicos, que proporcionan a estos materiales trampas electrónicas, las cuales son las responsables de la emisión termoluminiscente (TL) [10]. El incremento en el interés de los materiales dosimétricos TL para radiación ultravioleta (UV), se da como resultado debido a la facilidad de lectura de estos materiales en comparación con otras técnicas, el ZrO_2 puro y dopado (dosímetro TL para UV y BETA) [11-15], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (dosímetro PTTL) [16, 17], radiación gamma en $\text{CaSO}_4\text{:Dy}^{3+}$ (dosímetro TL) [17, 18], sodio enriquecido ($(\text{Na,K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) (caracterizado por TL) [19]. El ion Pr^{3+} es un activador óptico muy atractivo, debido su emisión simultánea en un amplio rango del espectro de luz visible, que va desde el Azul hasta infrarrojo cercano [20, 21], éstas propiedades luminiscentes puede favorecer la formación de trampas en la matriz LAO para el fenómeno TL. El LaAlO_3 se ha estudiado por técnicas como luminiscencia ópticamente estimulada, así como fotoluminiscencia del $\text{LaAlO}_3\text{:Eu}^{3+}$, sin embargo, la caracterización del LaAlO_3 por TL es relativamente poca y debido a esto, en este proyecto nos motivamos a estudiar las características TL del LaAlO_3 dopado con tierras raras [22, 23].

Tradicionalmente, el LAO se ha preparado por reacciones en estado sólido convencionales, partiendo de Al_2O_3 y La_2O_3 en un rango de temperatura de 1300 a 1700°C . Pero este método tradicional, presenta varios inconvenientes inherentes a la reacción. Por ejemplo, tratamientos térmicos a altas temperaturas, el cual tiene el principal efecto negativo en el

gran tamaño de grano, homogeneidad química limitada y alta temperatura de sinterizado [24].

Muchos métodos de baja temperatura (750-900°C) se han usado para obtener polvos de aluminato de lantano más finos y homogéneos, por ejemplo: co-precipitación [25], citrato precursor [4, 26], reacciones inducidas mecánicamente [27], sales fundidas [27-29] y rutas de combustión [26, 30].

El método de síntesis Pechini, también llamado proceso precursor polimérico, es una preparación de polvos simple, basada en la capacidad de ácidos alfa-hidroxicarboxílicos para formar cadenas poliméricas de quelatos, con un amplio número de cationes. El ácido cítrico es el precursor más ampliamente usado para formar los quelatos. Sin embargo, el proceso puede modificarse utilizando otros tipos de ácidos, como el láctico o glicol. Después de la formación de los quelatos entre cationes complejos y ácido cítrico, la poliesterificación se da por un exceso de ácido carboxílico con glicol a un calentamiento ligero de la solución, formando una resina viscosa. El óxido final se obtiene al secar la resina y calcinarla. Existe una gran controversia para identificar los parámetros que proveen una morfología homogénea y regular de la partícula. Para evitar fases secundarias indeseables después del calentamiento, debe cuidarse la relación total de cationes entre etilenglicol y el ácido involucrados en la síntesis [31-33]. En este trabajo se utiliza este método, con la variante de secado por Spray Dryer, debido a que la eliminación del agua en el método Pechini es lenta, lo que se propone es reducir el tiempo de síntesis modificando el secado de la síntesis y susceptibles a caracterizarse por TL.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar aluminatos de lantano dopados con tierras raras mediante el método de Pechini, modificado por secado por pulverización (Spray dryer) y caracterizar sus propiedades funcionales.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar mediante el método Pechini modificado con Spray Dryer y obtener precursores de aluminatos de lantano dopados con Eu, Dy y Pr.
- Calcinar las muestras a diferentes temperaturas.
- Estudiar características estructurales de los materiales sintetizados (fases presentes, estructura cristalina, composición química y características morfológicas).
- Determinar las propiedades fotoluminiscentes de las muestras con mejor respuesta.
- Analizar las propiedades termoluminiscentes de los materiales dopados y sin dopar, en función del dopante y la concentración del dopante.

JUSTIFICACIÓN

En el campo de los materiales se han explorado muchas posibles combinaciones de tipos de materiales durante las últimas décadas, desde los luminiscentes, magnéticos, hasta los superconductores. Los materiales tipo perovskita presentan propiedades físico-químicas muy interesantes que se han estudiado en años recientes. Por un lado, los cerámicos multifuncionales en base a Lantano-Aluminio **LaAlO₃** muestran el fenómeno de termoluminiscencia y baja conductividad térmica, esto ha atraído considerable atención, en parte debido a las posibles aplicaciones tecnológicas en dosimetría y barreras térmicas. Es por esto que se vuelve de gran interés el estudio de éstos materiales para desarrollo de nuevas tecnologías. Debido a la gran gama de propiedades que pueden presentar los **LaAlO₃**, en este trabajo se estudiará la síntesis, estructura y propiedades de los aluminatos de lantano dopados con tierras raras (TR).

HIPÓTESIS

El Método Pechini permitirá controlar la estequiometría y composición del material **LaAlO₃** puro y dopado, garantizando una mezcla homogénea de los iones. Por medio de Spray Dryer se reducirá el tiempo de síntesis de los precursores y se controlará la distribución del tamaño de aglomerado de partículas nanométricas. Por lo tanto, el estudio detallado de las propiedades luminiscentes y termoluminiscentes del LaAlO₃ dopado con TR, permitirá proponer el uso de estos cerámicos como materiales sensores a la radiación ionizante (RI).

Capítulo 1:

1. Marco Teórico

1.1. LUMINISCENCIA

En el presente capítulo se abordara un tema importante de esta tesis, ya que se tocará la teoría que engloba el fenómeno de la luminiscencia, sobre todo se aborda principalmente la teoría la luminiscencia térmicamente estimulada, conocido mejor como termoluminiscencia. Además, también se aborda el tipo de trampas o centros de carga que se pueden tener en los materiales que da origen a la emisión de luz en dichos materiales. Dichas propiedades son muy importantes e interesantes en el mundo de los materiales semiconductores luminiscentes, ya que, hoy en día se busca obtener nuevos materiales que presenten estas características para diversas aplicaciones. También se analiza la teoría que engloba el aluminato de lantano considerando algunas rutas de síntesis y de igual forma el proceso de secado por aspersión ó Spray Dryer.

1.1.1. Fenómenos de Luminiscencia.

La luminiscencia es la emisión de luz de un sólido, el cual es llamado fósforo. Esta emisión, es la liberación de energía almacenada dentro del sólido mediante algún tipo de excitación previa, ya sea por luz visible, infrarroja (IR) o ultravioleta (UV), no incluye la radiación de cuerpo negro. La luz emitida tiene una longitud de onda más grande que la radiación incidente (Ley de Stoke). Además, la longitud de onda de la luz emitida es característica de cada material luminiscente. La habilidad de mantener estados metaestables es importante en la dosimetría de luminiscencia y estos estados metaestables son generalmente asociados con la presencia de activadores (átomos dopantes y defectos puntuales). En la tabla 1.1 se muestran algunos tipos de fenómenos luminiscentes y sus métodos de excitación [34].

En los tres últimos fenómenos, la diferencia entre ellos se da por la escala de tiempo en el que la emisión de luz se lleva a cabo.

Tabla 1.1. Fenómenos de luminiscencia y métodos de excitación [1].

Fenómenos de luminiscencia	Métodos de excitación
Bioluminiscencia	Luminiscencia por reacciones bioquímicas
Catodoluminiscencia	Luminiscencia por rayos catódicos
Quimioluminiscencia	Luminiscencia por rayos catódicos
Electroluminiscencia	Luminiscencia por la presencia de campo eléctrico
Fotoluminiscencia	Luminiscencia estimulada por fotones (UV, luz visible etc.)
Piezoluminiscencia	Luminiscencia por presión (10 ton·m ⁻²)
Triboluminiscencia	Luminiscencia por fricción
Radioluminiscencia	Luminiscencia por radiación ionizante
Sonoluminiscencia	Luminiscencia por ondas sonoras
Fluorescencia	Se emite luz solamente mientras se mantiene la excitación
Fosforescencia	La luz persiste cuando se elimina la excitación
Termoluminiscencia (TL)	Luminiscencia térmicamente estimulada, debido a una previa irradiación ionizante, UV ó luz visible

1.1.1.1. Fluorescencia

La Fluorescencia puede ser definida como el fenómeno luminiscente donde la luz es emitida en un tiempo menor a 10^{-8} s después de la absorción de la radiación. Esto quiere decir que la fluorescencia es un proceso luminiscente el cual persiste solamente el tiempo en que continúa la excitación [34, 35]. El tiempo del decaimiento de la fluorescencia es independiente de la temperatura: es determinado por la probabilidad de transición de un nivel E_e de excitación al estado base E_0 . Este proceso se muestra en la Fig. 1.1.

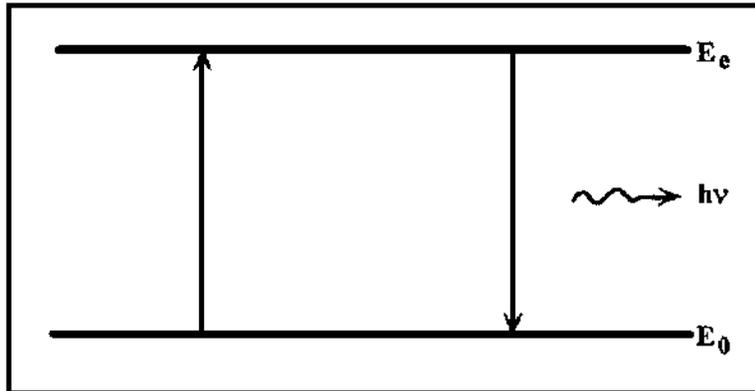


Figura 1.1. Fenómeno de fluorescencia [34].

1.1.1.2. Fosforescencia

La fosforescencia se lleva a cabo por tiempos mayores a 10^{-8} s, y además, éste se observa después de remover la fuente de excitación. El tiempo de decaimiento de la fosforescencia depende de la temperatura. En la Fig. 1.2 se puede observar que esta situación surge cuando un electrón es excitado (radiación ionizante), de un estado base E_0 a un estado metaestable E_m (trampa de electrones). Al regresar el electrón a su nivel basal hay una emisión de un fotón, lo cual se conoce como una transición del nivel E_m al nivel E_0 [34-36].

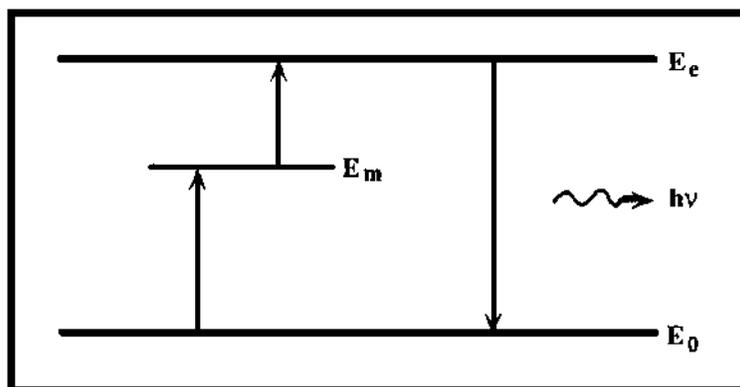


Figura 1.2. Fenómeno de fosforescencia [34].

Se puede observar que esta situación es muy similar a la anterior, sin embargo, en este caso se tiene la presencia de un estado metaestable E_m , el material se encuentra en un estado excitado (E_e); es decir, si lo vemos de una forma simple, un electrón se encuentra excitado, para posteriormente descender a un nivel metaestable (E_m), que en este caso se trata de una trampa, de la cual no puede liberarse. En este nivel o trampa, el electrón puede permanecer atrapado hasta que se proporcione la energía suficiente, que se conoce como energía de activación para sacarlo de ese estado metaestable. Si el electrón desciende hasta su estado basal; es decir, no es recapturado por la trampa, entonces pasa a emitir un fotón de luz, con lo que se produce el fenómeno de fosforescencia. Y es por esta razón que, el material emite aún incluso después de quitar la fuente de excitación. La emisión continuará con la disminución de intensidad hasta que no haya ninguna carga en el estado metaestable. Durante un tiempo corto de retardo, digamos menores a 10^{-4} s, es difícil distinguir entre fluorescencia y fosforescencia. La única forma de comprobar es si el fenómeno depende o no de la temperatura. Si el material es calentado a temperaturas elevadas, la transición de E_m a E_e se producirá a un ritmo mayor [34-36].

1.1.2. Termoluminiscencia (TL).

El fenómeno de Termoluminiscencia (TL) es, cuando un material sólido que previamente fue irradiado y tiene la propiedad de que emite luz, si a éste se le eleva la temperatura lo suficiente, pero, sin llegar a su temperatura de incandescencia. A este fenómeno también se le conoce como radioluminiscencia térmicamente estimulada; sin embargo, por razones históricas [37-38] se le llama radiotermoluminiscencia o simplemente termoluminiscencia.

1.1.2.1 Cristales y defectos.

Dentro de la dosimetría termoluminiscente, los materiales de mayor interés principalmente son cerámicos semiconductores o aislantes, en estos materiales la conducción electrónica, se debe principalmente a la energía de la radiación que fue absorbida. Un ejemplo de materiales dosimétricos son el fluoruro de litio LiF o el cloruro de sodio NaCl, los cuales poseen una estructura cubica.

Un cristal es un agregado de átomos o moléculas caracterizado por su periodicidad en las tres dimensiones [34, 35]. Para describir un cristal se puede decir que es un motivo más una red; es decir, un conjunto de puntos, conocidos como puntos de red que están organizados siguiendo un patrón periódico, de tal forma que el entorno de cada punto en la red es idéntico [39]. También, se tiene que definir la posición de los átomos dentro de una celda unitaria, construido por tres vectores de origen arbitrario \vec{a}_i ($i = 1, 2, 3$). Todos los nodos de un cristal pueden ser obtenidos desde los nodos de una celda unitaria por toda la traslación \vec{t} [34].

$$\vec{t} = \sum_i \alpha_i \vec{a}_i \quad 1.2$$

donde α_i representa todo numero entero positivo o negativo.

Un cristal definido por la ecuación 1.1 es conocido como ideal. A temperatura ambiente hay vibraciones térmicas que interrumpen la periodicidad y hacen imposible que un material obedezca la ecuación 1.1, por tanto, el cristal se le llama imperfecto. También, los cristales están limitados por superficies, las cuales se consideran como el primer tipo de defecto que pueden tener los cristales [34].

Un cristal real posee defectos puntuales, los cuales, básicamente pueden ser divididos en dos categorías, aquellos inherentemente presentes en el material (defectos intrínsecos o nativos) y aquellos producidos por agentes externos (defectos extrínsecos o impurezas) [34, 39].

1.1.2.1.1. Defectos intrínsecos o nativos.

Los defectos intrínsecos se presentan esquemáticamente en la Figura 1.7a) Defecto intersticial o Frenkel es un par de defectos, intersticio-vacancia formado cuando un ion salta de un punto normal de la red a un punto intersticial, dejando detrás una vacancia [39].

b) Vacantes o átomos ausentes (defecto Schottky). Un defecto Schottky es un par de vacantes en un material de un enlace iónico, deben ausentarse dos iones de diferentes cargas, es decir

un anión y un catión, para preservar la neutralidad eléctrica en el cristal. Este tipo de defectos se presenta principalmente en materiales cerámicos iónicos [39].

c) Defectos sustitucionales, éstos se crean cuando se reemplaza un átomo por otro de un tipo distinto. El átomo sustitucional en la posición del átomo original, cuando estos átomos de impureza son mayores que los normales de la red, los átomos circundantes se comprimen; si son más pequeños, los átomos circundantes quedan en tensión [39]. Un ejemplo de este defecto es un ion haluro en un sitio alcalino.

d) Una combinación de los defectos anteriores.

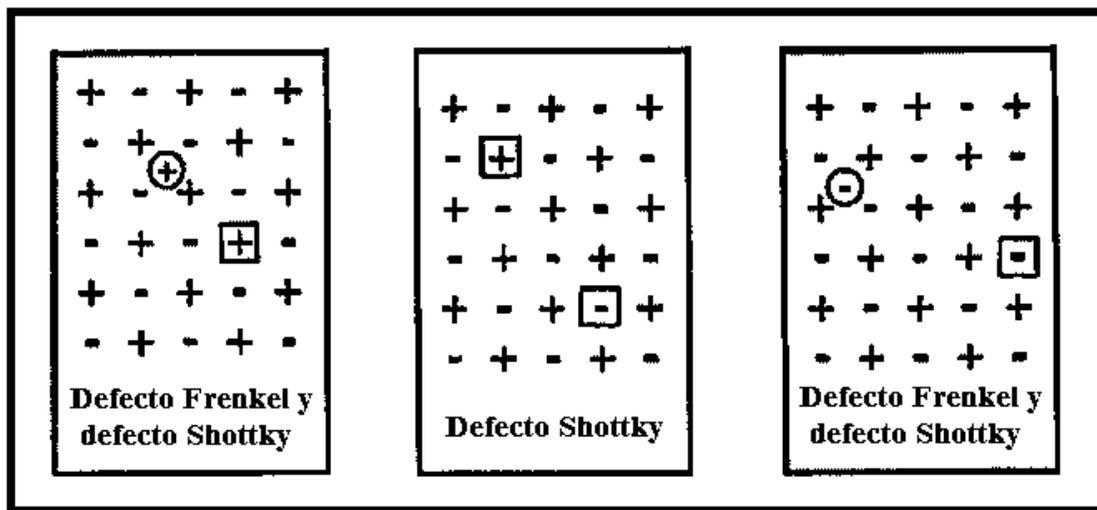


Figura 1.3. Estructura de un cristal real y defectos intrínsecos [34].

1.1.2.1.2. Defectos extrínsecos o impurezas.

a) Impureza sustitucional: La Figura 1.8 muestra un defecto extrínseco por impureza sustitucional en la que un átomo Y que toma el lugar de un átomo X.

b) Impureza intersticial: Un átomo Y introducido en un sitio adicional que no pertenece al cristal perfecto.

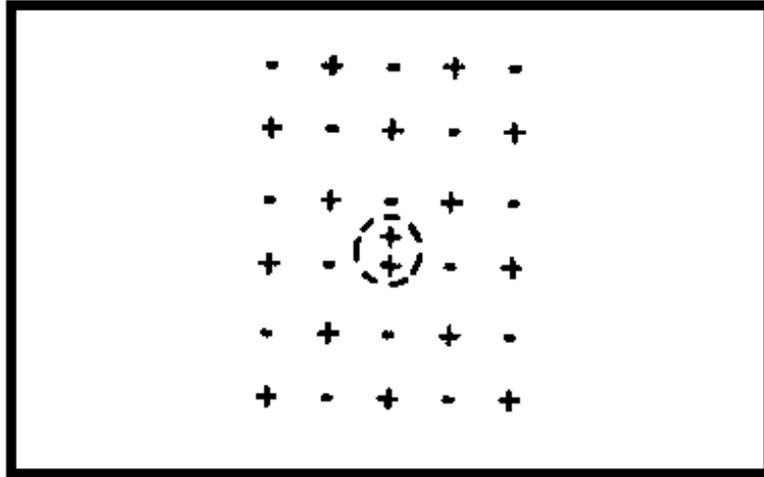


Figura 1.4. Cation divalente de Mg^{2+} en un material de iones monovalentes como impureza [34].

1.1.2.2. Antecedentes de la TL.

El fenómeno de termoluminiscencia (TL) fue descubierto por Sir Robert Boyle quien reportó a la Royal Society of London el 28 de octubre de 1663, él observó una luz parpadeante cuando guardaba un diamante “en la parte cálida de su cuerpo desnudo por un buen rato en la oscuridad de su dormitorio” [40]. La primera comprensión clara de esta observación fue hecha por Du Fay, quien mostró que este tipo de emisión fue en efecto una fosforescencia retrasada [41]. Henri Becquerel detectó la aparición de este fenómeno en ciertas muestras fosforescentes hacia finales del siglo XIX y descubrió la capacidad de ciertos minerales para retener el efecto de la irradiación de sustancias radiactivas durante un largo período [42]. Wiedemann y Schmidt usaron este fenómeno por primera vez para detectar rayos catódicos y luz UV [43]. Una definición científica se encuentra en el trabajo de Marie Curie sobre la introducción de la TL en el mineral fluorita por exposición a la radioactividad, ésta generó un gran interés en el campo de la luminiscencia [38]. Durante el periodo de 1925-1928, Wick y colaboradores examinaron el efecto de rayos X sobre el efecto TL de muchas sustancias [44]. Prizibram realizó por primera vez mediciones de TL en forma de curvas de brillo en su laboratorio durante 1925-1930 [36-45].

1.1.2.3. Proceso de TL.

Como ya se mencionó la TL o emisión de luz térmicamente estimulada, se da después de quitar la radiación de excitación, es un caso de fosforescencia que se observa bajo condiciones del incremento de temperatura constante. En los experimentos habituales de termoluminiscencia, el material es irradiado a temperatura ambiente; en ese instante, la intensidad de fosforescencia es baja y después de quitar la radiación el material es calentado en un rango de temperatura donde se libera la energía retenida en forma de brillo, el material se sigue calentando hasta llegar a la temperatura a la cual se liberan todas las cargas de sus niveles metaestables y la luminiscencia o brillo desaparece completamente [34].

Si la intensidad de la luz se grafica como función de la temperatura (o tiempo) el resultado es una gráfica llamada curva de brillo, en la Figura 1.3 se muestra un ejemplo de curva de brillo TL. Las curvas de brillo pueden estar constituidas por uno o más máximos llamados picos de brillo y están en función de trampas de varios niveles energéticos. Un material termoluminiscente eficiente tiene una alta concentración de trampas para electrones y huecos, proporcionados por defectos puntuales e impurezas.

El proceso de termoluminiscencia puede ser comprendido en términos del modelo de estructura de bandas de semiconductores. En un semiconductor, hay dos bandas de energía relevantes: una banda de valencia (BV) casi completamente llena y una banda de conducción (BC) casi completamente vacía. Las bandas de energía por una banda gap prohibida (BG), lo cual quiere decir, que entre estas dos bandas no hay niveles electrónicos de energía. Se permiten transiciones de electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción, que producen electrones libres en la banda de conducción y agujeros libres en la banda de valencia. La diferencia de energía entre las dos bandas se denomina como energía band-gap o E_g [46].

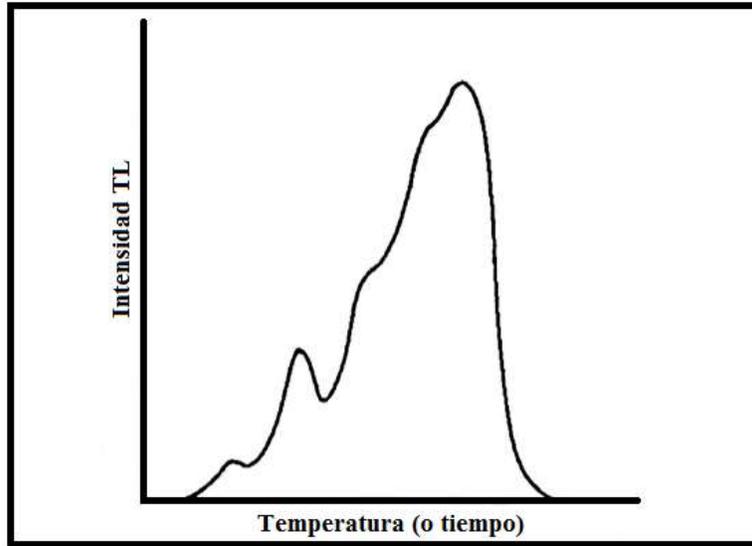


Figura 1.5. Ejemplo de Curva de brillo. A cada pico bien definido corresponde una trampa [34].

Los detalles de los mecanismos para describir el fenómeno de termoluminiscencia como resultado de la recombinación, aún no se comprende completamente. El mecanismo de luminiscencia en semiconductores implica al menos dos pasos:

Primer paso: Irradiación

Al ser irradiado el material, se produce electrones libres y huecos como consecuencia de la ionización. Los electrones son liberados para viajar a través del sólido en la banda de conducción durante un corto tiempo y a la vez, generando agujeros, ambos son entes móviles y portadores de carga. Los electrones pueden ser atrapados en el defecto como se observa en la Figura 1.4a, al ser atrapados los electrones se generan centros de color, también los electrones pueden retroceder a la banda de valencia recombinándose en forma de radiación (fluorescencia) o no radiativamente con los huecos (Fig. 1.4b), o ser capturados en centros luminiscentes ya activados por huecos como un resultado de la irradiación (probablemente trampas muy profundas), y desactivar los centros con emisión de luz (Fig. 1.4c): este proceso se llama radioluminiscencia [34].

Segundo paso: Calentamiento.

Cuando los electrones y agujeros permanecen atrapados en estados metaestables hasta que obtienen suficiente energía para escapar de las trampas y regresar al estado basal hasta antes de la irradiación, en la Figura 1.5 se muestra el fenómeno. En éste proceso, los electrones pueden ser reatrapados en defectos (a), regresar a la banda de valencia y recombinarse radiativa o no radiativamente con los huecos, también pueden recombinarse radiativamente como un hueco activado como centro luminiscente (c). La energía necesaria para liberar los entes atrapados se le llama energía de activación o profundidad de la trampa. Si la energía que se proporciona al cristal para que los entes móviles vuelvan a su estado original es térmica, se produce el fenómeno de TL [47].

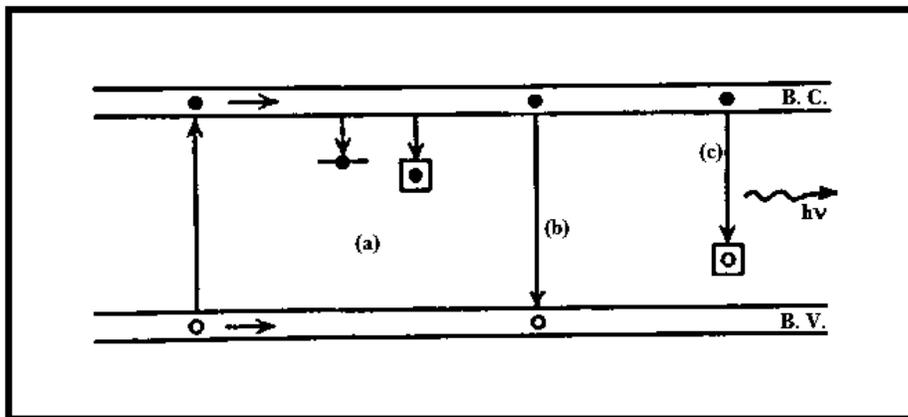


Figura 1.6. Proceso producido en la estructura cristalina por la irradiación [34].

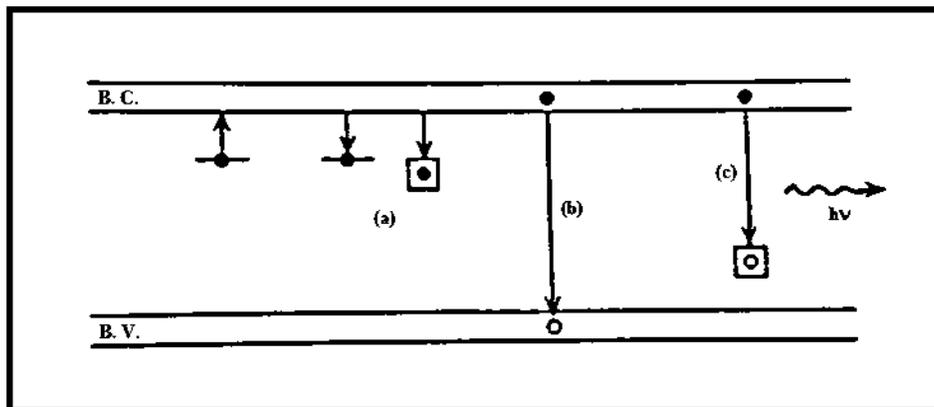


Figura 1.7. Proceso producido por calentamiento en el cristal irradiado [34].

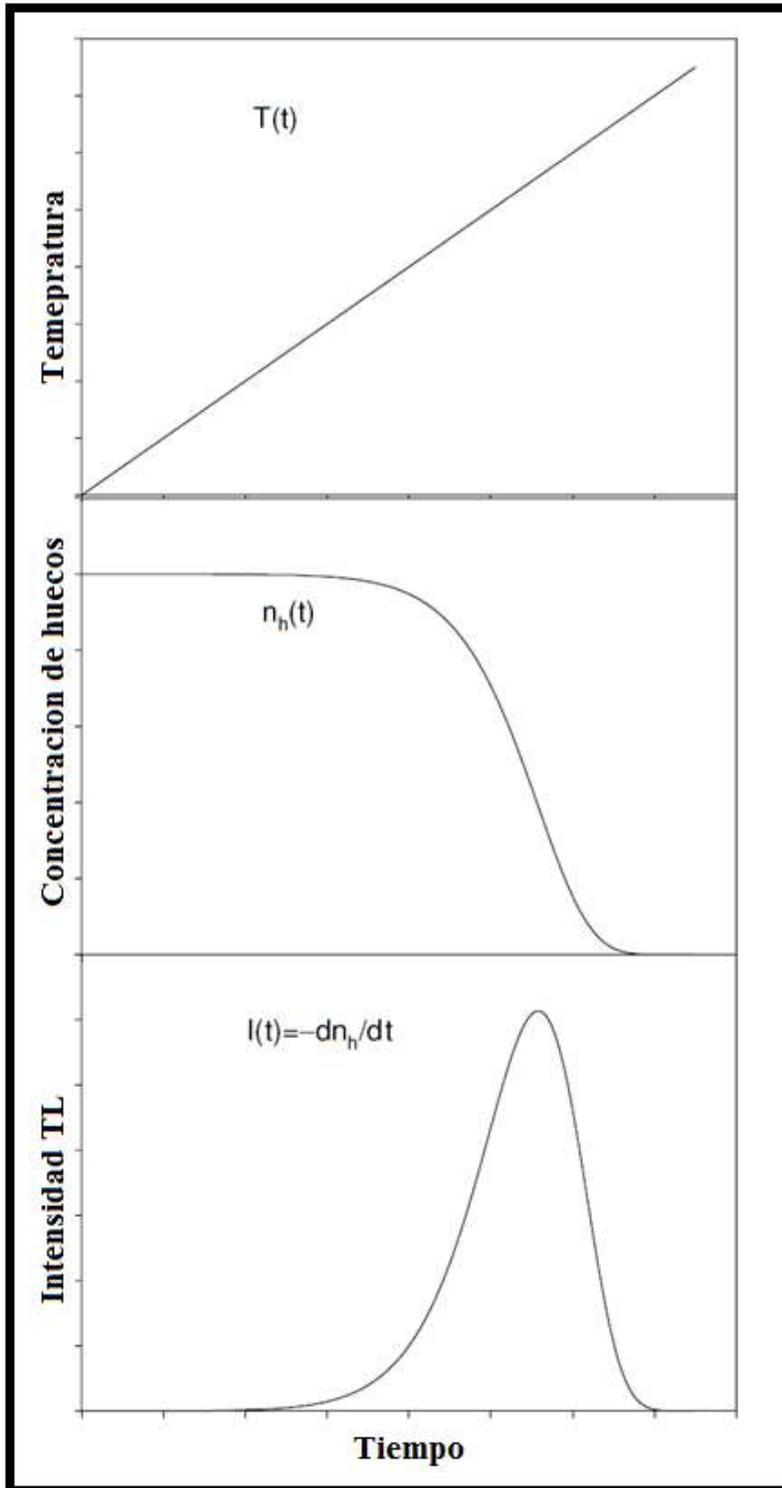


Figura 1.8. El perfil de temperatura $T(t)$, intensidad de la termoluminiscencia $I(t)$ y la concentración de huecos atrapados $n_h(t)$ en los centros de recombinación RC en función de un tiempo t . Durante el calentamiento se usa una rampa de calentamiento lineal β [36].

En un experimento típico de termoluminiscencia la muestra es calentada con una rampa lineal de calentamiento $\beta = dT/dt$ desde temperatura ambiente hasta altas temperaturas, usualmente alrededor de 500°C . Como ya se mencionó anteriormente, a medida que se incrementa la temperatura, los electrones atrapados son térmicamente liberados dentro de la banda de conducción. En esta banda de conducción los electrones pueden recombinarse con los huecos en los centros de recombinación o pueden ser reatrapados en una trampa electrónica (Fig. 1.5). La intensidad de luz emitida es igual a la razón de recombinación de huecos y electrones en los centros de recombinación, y está dado por la siguiente ecuación:

$$I(t) = -\frac{dn_h}{dt} \quad 1.1$$

En la Figura 1.6 se muestra un diagrama esquemático del incremento de la temperatura T en una muestra, la emisión de luz simultánea $I(t)$, y la disminución correspondiente en la concentración de huecos atrapados n_h [34, 36]

1.1.3. Métodos de análisis basados en la forma de la curva de brillo.

Un método de análisis popular para la curva de brillo TL con el fin de determinar los parámetros cinéticos E , s , y b , es considerando la forma geométrica y propiedades del pico. En la Figura 1.9 se muestran los picos de brillo TL correspondientes a la cinética de primer y segundo orden, los picos de segundo orden (II) se caracterizan por una forma casi simétrica, mientras que los picos de primer orden son asimétricos (I). En la Figura 1.10 se definen los parámetros que caracterizan una curva de brillo TL [34-36].

T_M es la temperatura en el punto máximo del pico.

T_1 y T_2 son, respectivamente, la temperatura de ambos lados, correspondiente a la mitad de la intensidad.

$\tau = T_M - T_1$ es el ancho medio en el lado de baja temperatura del pico.

$\delta = T_2 - T_M$ es el ancho medio hacia el lado de la caída del pico.

$\omega = T_2 - T_1$ es el ancho medio total.

$\mu = \delta/\omega$ es la llamada forma geométrica o factor de simetría.

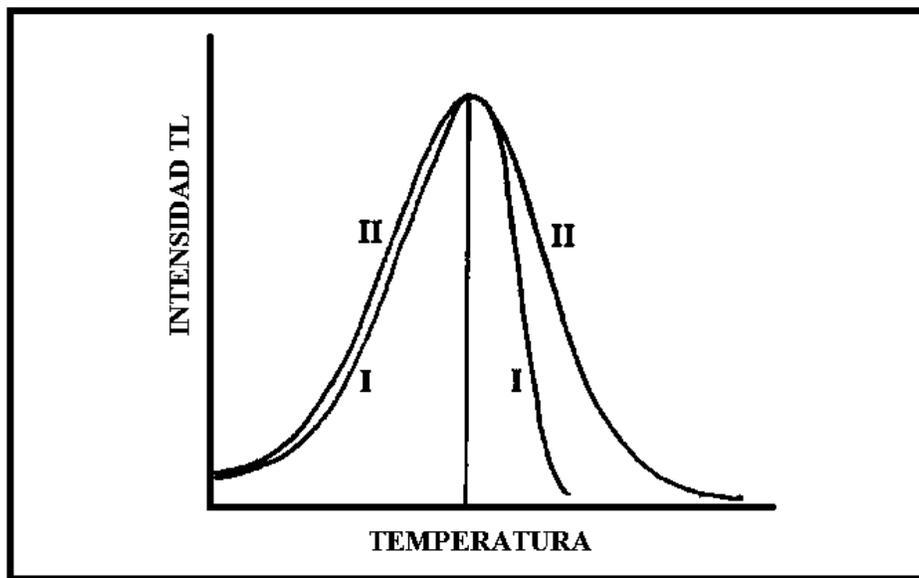


Figura 1.9. Forma de las curvas de brillo de Primer orden (I) y de segundo orden (II). La diferencia más grande entre las dos curvas está relacionada con la caída de la curva [34].

Grossweiner fue el primero en usar la forma del pico de brillo para determinar la profundidad de trampa E . Este método se basa en la temperatura en el punto máximo del pico T_M y la temperatura baja del pico medio T_1 . Asumiendo una cinética de primer orden, obtuvo la siguiente ecuación:

$$E = 1.51k \frac{T_M T_1}{T_M - T_1} \quad 1.3$$

Esta expresión fue modificada empíricamente por Chen con un factor de 1.41, que reemplazo el factor 1.51 de Grossweiner, con el fin de calcular con mayor precisión el valor de E [48]. Las ecuaciones de Grossweiner y Chen sufrieron varias modificaciones. Las expresiones finales para cinética de primer y segundo orden obtenidas por Chen, son las siguientes:

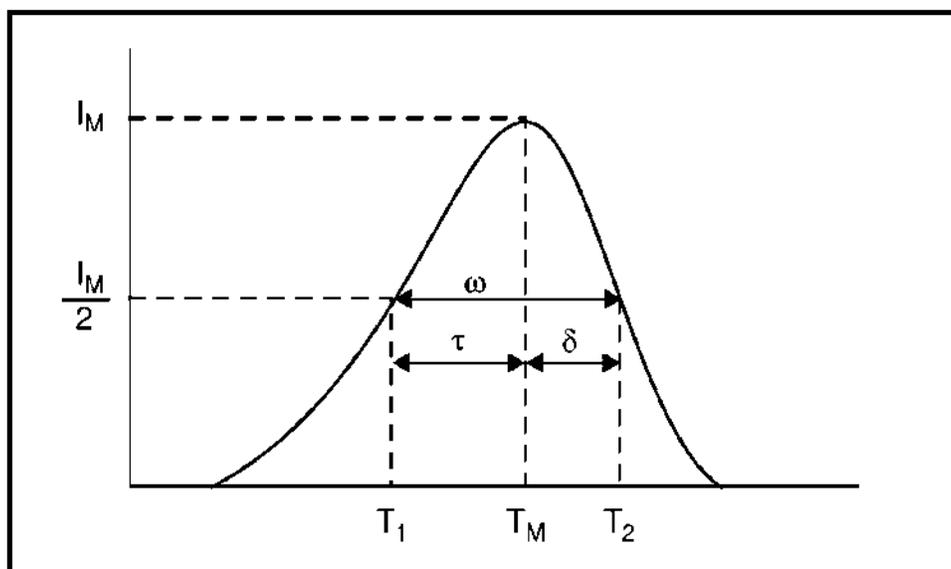


Figura 1.10. Parámetros τ , δ y ω de la forma geométrica [34].

$$E = 2kT_M \left(1.25 \frac{T_M}{\omega} - 1 \right) \text{ para primer orden} \quad 1.4$$

$$E = 2kT_M \left(1.76 \frac{T_M}{\omega} - 1 \right) \text{ para segundo orden} \quad 1.5$$

Chen también derivó una expresión general para evaluar E . Su método es útil para un amplio rango de energías, entre 0.1 eV a 2.0 eV y para valores de los factores preexponencial entre 10^5 s^{-1} y 10^{23} s^{-1} . Además, el método de Chen no hace uso de procedimientos iterativos y no es necesario saber el orden cinético, el cual se encuentra el factor de simetría μ de la forma del pico. La ecuación se resume como:

$$E_{\alpha} = c_{\alpha} \left(\frac{kT_M^2}{\alpha} \right) - b_{\alpha}(2kT_M) \quad 1.6$$

Donde α e τ , δ y ω . Los valores de b_{α} y c_{α} se resumen a continuación:

$$\begin{aligned} c_{\tau} &= 1.510 + 3.0(\mu - 0.42) & b_{\tau} &= 1.58 + 4.2(\mu - 0.42) \\ c_{\delta} &= 0.976 + 7.3(\mu - 0.42) & b_{\delta} &= 0 \\ c_{\omega} &= 2.52 + 10.2(\mu - 0.42) & b_{\omega} &= 1 \end{aligned} \quad 1.7$$

Con $\mu = 0.42$ para el caso de curvas de brillo TL de cinética de primer orden y $\mu = 0.52$ para el caso de picos de segundo orden. Sin embargo, algunas curvas de brillo son bastante complejas, una curva puede estar compuesta por varios picos de menor intensidad; lo cual provoca que su forma no se ajuste al primer o segundo orden. Para estos casos, es necesario el uso de softwares que permitan hacer una deconvolución a la curva de brillo [36, 48].

Deconvolución es el proceso de descomposición de una curva de brillo TL en picos individuales. Se ha desarrollado un relativamente nuevo programa computacional, GlowFit, para deconvolucionar en curvas de brillo TL de cinética de primer orden.

1.1.4. Radiación no ionizante

La radiación no ionizante tiene menor energía que la radiación ionizante reescribir; ya que ésta, no posee la suficiente energía para producir iones. Un ejemplo de la radiación no ionizante es la luz visible, infrarroja, ondas de radio, microondas y luz solar.

Los sistemas de posicionamiento global, teléfonos celulares, estaciones de televisión, sistemas de radio AM y FM, etc. usan radiación no ionizante, de igual forma, los campos magnéticos de la tierra también es un tipo de radiación no ionizante [49].

Sin embargo, la luz ultravioleta (UV) que es una radiación electromagnética que está comprendida dentro de las longitudes de onda de 15-400 nm, es de interés particular debido a que la población humana está expuesta a ésta diariamente que puede provocar posibles daños a la salud del ser humano, la variación de estos daños a la salud depende de las condiciones como el lugar y las condiciones geográficas.

Todo personal que labora en el exterior se encuentra en riesgo por sobreexposición a la radiación ultravioleta solar. Sin embargo, no solo existe la radiación UV natural, los arcos eléctricos en la soldadura pueden emitir radiación UV, por lo tanto, el personal que trabaja en la soldadura también sufre riesgo por exposición [50].

1.1.5. Radiación ionizante

La radiación ionizante es aquella que es capaz de extraer electrones de los orbitales alrededor del átomo, perturbando el balance del electrón/protón y dando al átomo una carga positiva. Átomos y moléculas eléctricamente cargados son llamados iones. La radiación ionizante incluye la radiación que proviene tanto de la naturaleza y materiales radiactivos que el hombre produce.

La radiación ionizante actúa sobre los sistemas vivos mediante efectos directos e indirectos, cuando la energía de un fotón o de un electrón secundario ioniza macromoléculas biológicas, se denomina efecto directo. Por el contrario, el fotón puede ser absorbido por el agua de un organismo, ionizando las moléculas de ésta [50].

Hay varios tipos de radiación ionizante:

1.1.5.1. Radiación Alfa (α)

Las partículas alfa, que constituyen la *radiación alfa*, son partículas compuestas formadas por dos protones y dos neutrones. La partícula alfa es idéntica al núcleo del Helio, es decir, un átomo de Helio menos dos electrones en los orbitales, a medida que una partícula alfa pierde energía, disminuye su velocidad; entonces atrae electrones a su capa K y se transforma en un átomo de Helio [51]. Debido a su carga y masa relativamente grandes tienen una habilidad extremadamente limitada para penetrar la materia. Esta radiación puede ser

detenida por una hoja de papel o la capa superior muerta de la piel. Debido a esto, la radiación alfa no representa gran peligro [52].

1.1.5.2. Radiación Beta

Los rayos beta, son electrones de alta velocidad que son emitidos por núcleos radiactivos. Las partículas beta de muy alta velocidad penetran la materia hasta un máximo de 1.5 cm en los tejidos. Las partículas beta son más pequeñas, ligeras y transportan una sola carga negativa o positiva. Al atravesar la materia la ionizan, éstas partículas se utilizan en radioterapia para tratar lesiones cutáneas [53].

1.1.5.3. Rayos X

En la práctica un haz de rayos X está compuesto de diferente energía, con una gran variedad de longitudes de onda, por lo que se puede decir que se tienen haces polienergéticos, policromáticos o heterogéneos [54]. Son una radiación electromagnética de la misma naturaleza que las ondas de radio, microondas, rayos infrarrojos, luz visible, y UV. Sin embargo, la diferencia principal es que los rayos X tienen mayor energía. La energía de los rayos X, dentro del espectro electromagnético, se encuentra entre la radiación ultravioleta y los rayos gamma [53].

1.1.6. Dosimetría

La dosimetría es la determinación de la cantidad de exposición a la radiación o dosis que se recibe, el término dosis se emplea para describir la cantidad de energía absorbida por unidad de masa en el sitio de interés. La exposición es una medida de radiación basada en la capacidad para producir ionización en el aire en condiciones estándar de presión y temperatura [50]

Es importante conocer los efectos de la radiación ionizante en el material biológico, y específicamente en el ser humano, a través de la medición de la dosis absorbida en

determinados estudios radiológicos; esta medida es esencial en radioprotección: la medida de la dosis de radiación absorbida por el cuerpo se le denomina Gray (Gy) y es equivalente a un Julio por kilogramo de materia. Dependiendo de la dosis absorbida se presentan diversas manifestaciones.

Radiaciones de 1 a 2 Gy provocarán síntomas desde los primeros minutos a horas siguientes a la radiación de todo el cuerpo y se pueden producir síntomas característicos de trastornos del sistema gastrointestinal, tales como anorexia, náuseas, vómito y diarrea, además de fatiga y debilidad.

De 2 a 4 Gy comienzan a lesionar las células madre hematopoyéticas convirtiendo a la médula ósea en un tejido muy sensible. Que lleva a una rápida y profunda disminución de glóbulos blancos, plaquetas y glóbulos rojos.

De 7 a 15 Gy causan problemas gastrointestinales, que normalmente no se observan en los días 5, en los cuales, el paciente se siente bien. Sin embargo, tal exposición produce considerables lesiones en células epiteliales basales, estas lesiones se desarrollan en un periodo de 3-5 días; durante este cambio, se produce pérdida de plasma y electrolitos, una mala absorción intestinal, ulceraciones, hemorragias intestinales, diarrea, deshidratación y pérdida de peso [50].

1.2. CERÁMICOS

1.2.1 Cerámico (definición)

La palabra cerámica deriva del vocablo griego k ramos, cuya raíz s nskrita significa quemar. En su sentido estricto se refiere de forma general a la arcilla. Tradicionalmente, se comprendía como producto cerámico cualquier pasta a base de materia terrosa [55]. Sin embargo, el uso actual de este término incluye a todos los materiales inorgánicos no metálicos. Hoy en día el concepto de cerámico abarca no solamente a aquellas en las cuales, la arcilla es un elemento indispensable, comprende un sentido más amplio, a todo material elaborado a partir de sustancias inorgánicas, que fueron endurecidas por el fuego [56]. Sin embargo, también un cerámico es un material inorgánico constituido por átomos metálicos y no metálicos unidos por enlaces iónicos y/o covalentes.

1.2.2. Cerámicos Avanzados.

Los cerámicos son compuestos o soluciones complejas que pueden presentar estructuras cristalinas muy complejas y que contienen elementos metálicos y no metálicos, usualmente se usa el método cerámico para obtenerlos, sin embargo, hoy en día, hay muchas otras rutas más eficientes para obtener las fases puras y tamaños de granos más homogéneos. Un ejemplo de cerámico es la zirconia (ZrO_2) y el aluminato de lantano ($LaAlO_3$), estos son cerámicos que tienen átomos metálicos o tierras raras (zirconio, aluminio, tierras raras) y átomos no metálicos. Sin embargo, también se puede encontrar mucha tecnología desarrollada con cerámicos compuestos por átomos de semiconductores con no metálicos, como es el caso de los cerámicos derivados del óxido de silicio, para la cual se han desarrollado muchos métodos de síntesis.

Estos cerámicos pueden poseer estructuras muy complejas, como pueden ser las perovskitas, perovskita doble, pirocloro, etc. Las perovskitas tienen como fórmula general ABX_3 , donde el ión X regularmente es muy electronegativo (por ejemplo el oxígeno), por lo que una fórmula más específica puede escribirse como ABO_3 . Las perovskitas pueden presentar estructuras cristalinas diversas, tales como cúbicas,

ortorrómbicas o romboédricas dependiendo de los cationes presentes. En algunos casos puede contener un solo catión con diferentes estados de oxidación, lo que se conoce como óxidos de valencia mixta. Por ejemplo, en el compuesto Eu_3O_4 , el europio por ejemplo, se encuentra en los estados de oxidación II y III, los cuales tienen una coordinación de 8 y 6, respectivamente [57, 58]. La estructura perovskita también se le conoce como pseudocúbica, teniendo una estructura estable a 300 K conocida como romboédrica, la cual se caracteriza por la rotación de los átomos de oxígeno de los octaedros alrededor del triple eje y la compresión de estos octaedros paralelos al mismo eje. A medida que la temperatura aumenta, hay una dilatación en la estructura, haciendo que el ángulo de rotación y la compresión disminuyan, dando lugar a la simetría cúbica de la perovskita ideal [59]. La síntesis de compuestos con estructura perovskita se puede realizar por varios métodos, usualmente se realiza por reacción en estado sólido, partiendo de una mezcla de óxidos que son sometidos a altas temperaturas para llevar a cabo la reacción (1800-2000 K) [60]. Sin embargo, se pueden utilizar métodos como coprecipitación, o sol-gel [61, 62].

2.2.3. Estructura tipo perovskita.

Las perovskitas son materiales cerámicos, formados por elementos metálicos y no metálicos constituidos principalmente por enlaces iónicos y/o covalentes; en general, son frágiles con baja ductilidad. Se comportan usualmente como buenos aislantes eléctricos y térmicos debido a la ausencia de electrones conductores a temperatura ambiente, poseen altas temperaturas de fusión y, así mismo, una estabilidad relativamente alta en la mayoría de los medios agresivos, por causa de la estabilidad de sus enlaces fuertes. Al realizar ligeras modificaciones de la arquitectura ideal de la perovskita a menudo se producen nuevas propiedades. Esta familia de materiales cubre parte de aislantes (no conductores), semiconductores, conductores súper-iónicos, conductores metálicos y superconductores de alta temperatura. No existe una correlación exacta entre las características estructurales y la respuesta eléctrica del material, ya que una determinada modificación estructural, no genera un grado particular de conductividad eléctrica. Cada vez que se altera la estructura ideal surge la posibilidad de nuevas propiedades [63, 64].

1.2.3.1 Las Perovskitas y su fórmula general ABX_3 .

La fórmula ABX_3 incluye una importante familia de cerámicos que poseen la estructura de la perovskita original $CaTiO_3$, a la que se debe su descubrimiento y nombre [10, 15, 64].

En su forma ideal las perovskitas que se describen por la fórmula química ABX_3 constituyen una celda cúbica con tres elementos químicos diferentes (A, B y X), presentes en una proporción de 1:1:3. Los átomos A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva) y los átomos X son aniones no metálicos (iones con carga negativa). Un catión A está en el centro de cada cubo. Los cationes B ocupan los ocho vértices y los aniones X están en los puntos medios de las doce aristas del cubo [65-67], esta configuración la podemos observar en la Figura 1.11, donde tenemos dispuesta la estructura tipo perovskita en dos perspectivas para poder apreciarla mejor.

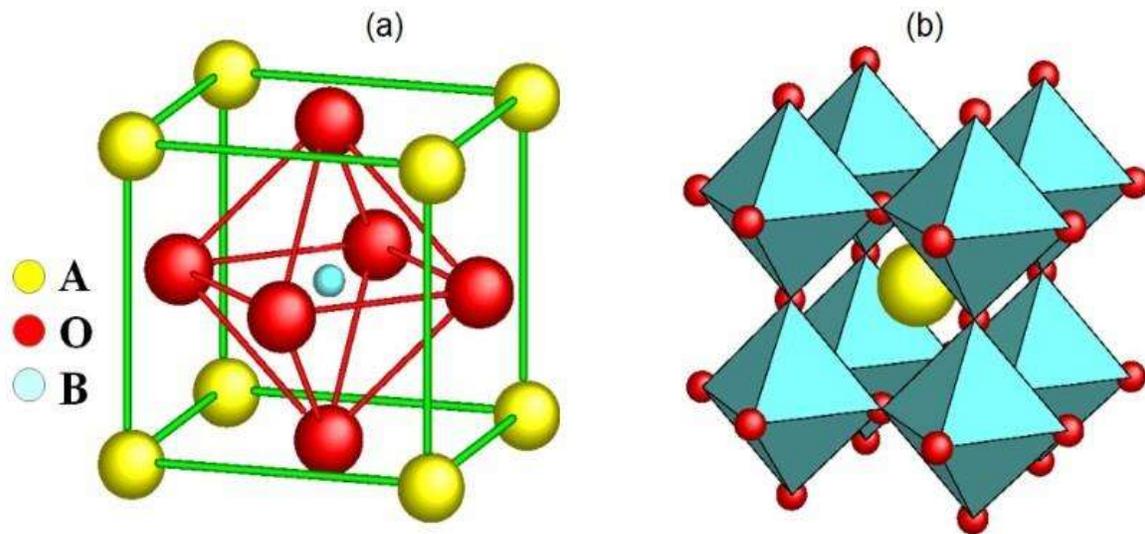


Figura 1.11. Representación esquemática del arreglo cristalino tipo perovskita para las manganitas $LaMnO_3$ (a) ordenamiento con respecto al número de coordinación del manganeso (esfera azul) rodeado por los iones de oxígeno (esferas rojas) (b) ordenamiento de acuerdo al ión de M o A (esfera amarilla) que se encuentra rodeado por los octaedros formados por los iones oxígeno con grupo espacial $Pm\bar{3}m$. [67].

Con respecto a la ubicación de los cationes A y B en la estructura cúbica podemos encontrar varios tipos de Grupos espaciales, tales como $Fm\bar{3}m$ cuando el catión B se ubica en el centro

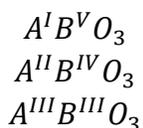
del cubo y Pm m cuando el catión A se ubica en dicho lugar, como se muestra en la Figura 1.11.

Cada catión B, que define el vértice de los cubos vecinos, está enlazado a los seis aniones que lo rodean pertenecientes a cada una de las seis aristas del cubo que convergen en el vértice. Los aniones definen los vértices de un octaedro. El catión A, anteriormente visto como el centro de un cubo, se considera ahora rodeado por ocho octaedros con vértices compartidos, cada uno de los cuales contiene un catión B en el centro. Cuando el catión A es demasiado pequeño con relación a los cationes B, los octaedros, cuyos ejes están alineados en una perovskita ideal, se inclinan y giran; la estructura cambia alrededor de los cationes A, reduciendo la simetría y alterando las propiedades ópticas, elásticas y eléctricas, entre otras [67].

La característica de algunas perovskitas de ser buenos aislantes térmicos y eléctricos, lo cual se debe a que todos sus sitios atómicos están ocupados y los enlaces iónicos retienen en su sitio a los átomos y a los electrones. Puesto que las perovskitas cúbicas poseen enlaces semejantes en los tres ejes, son isótropos y lo manifiestan en propiedades tales como compresibilidad y conductividad eléctrica, entre otras.

Algunas perovskitas difieren de la forma y composición ideales; en ocasiones el catión central A es demasiado pequeño comparado con los cationes B que hay en los vértices, lo que provoca un desplazamiento de las posiciones de equilibrio de los aniones X y los cationes B. Estos movimientos pueden representarse asociando la celda unidad ideal a un cúmulo de poliedros y no a un cubo sencillo.

La flexibilidad de la estructura de la perovskita permite acomodar un gran número de iones diferentes en las posiciones A y B, lo que da como resultado un gran número de óxidos mixtos con diferentes propiedades en cada combinación. Las perovskitas pueden ser clasificadas en tres categorías de acuerdo a la valencia de los elementos que ocupan los sitios A y B:



1.8

En algunas perovskitas ABX_3 los cationes B permanecen en el centro de los octaedros, sin embargo, en otras, los cationes B se desplazan produciendo cristales polarizados eléctricamente, puesto que éstos tienen carga positiva. Un extremo se carga positivamente y el otro negativamente [69].

1.2.3.2 Estabilidad química.

La estabilidad de la estructura de la perovskita depende de los tamaños relativos de los elementos en A y B así como de la condición electrónica de los iones en la posición B. Atendiendo a consideraciones puramente geométricas, el llamado *factor de tolerancia* nos indica si un conjunto dado de iones puede acomodarse de tal manera que se forme una perovskita con estructura cúbica ideal [63].

Este *factor de tolerancia* ideado por Goldschmidt [70], para la perovskita ideal ABO_3 , viene determinado por la relación:

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad 1.9$$

donde r_A , r_B y r_O son los radios iónicos de los elementos en posición A, B y del oxígeno, respectivamente. Para valores de τ comprendidos entre 0.95 y 1, aparece la estructura cúbica ideal descrita anteriormente, aunque también se forman estructuras del tipo perovskita para valores de τ comprendidos entre 0.7 y 0.95. Sin embargo, para este caso surgen otras condicionantes ya que los iones en A y B deben ser estables en sus coordinaciones 12 y 6, respectivamente; en los óxidos esto limita sus radios a $r_A > 0.9 \text{ \AA}$ y $r_B > 0.51 \text{ \AA}$ [60].

1.2.3.3. Distorsiones cristalinas en Perovskitas.

Cuando el catión A es demasiado pequeño con relación a los cationes B, los octaedros, cuyos ejes están alineados en una perovskita ideal, se inclinan, giran y la estructura colapsa alrededor de los cationes A bajando la simetría, hecho que también depende de la temperatura y la composición; esto altera las propiedades ópticas, elásticas y eléctricas entre otras. Lo anterior también se conoce como distorsión estructural, la cual puede ser en fase o antifase dependiendo de la energía del sistema y que se ilustra en la figura 1.12 [71-74].

Finalmente, el factor de tolerancia se relaciona con lo anterior como un indicador que muestra la porción de espacio, donde la especie A llena los intersticios cubo-octaédricos creados por los arreglos de B con los aniones.

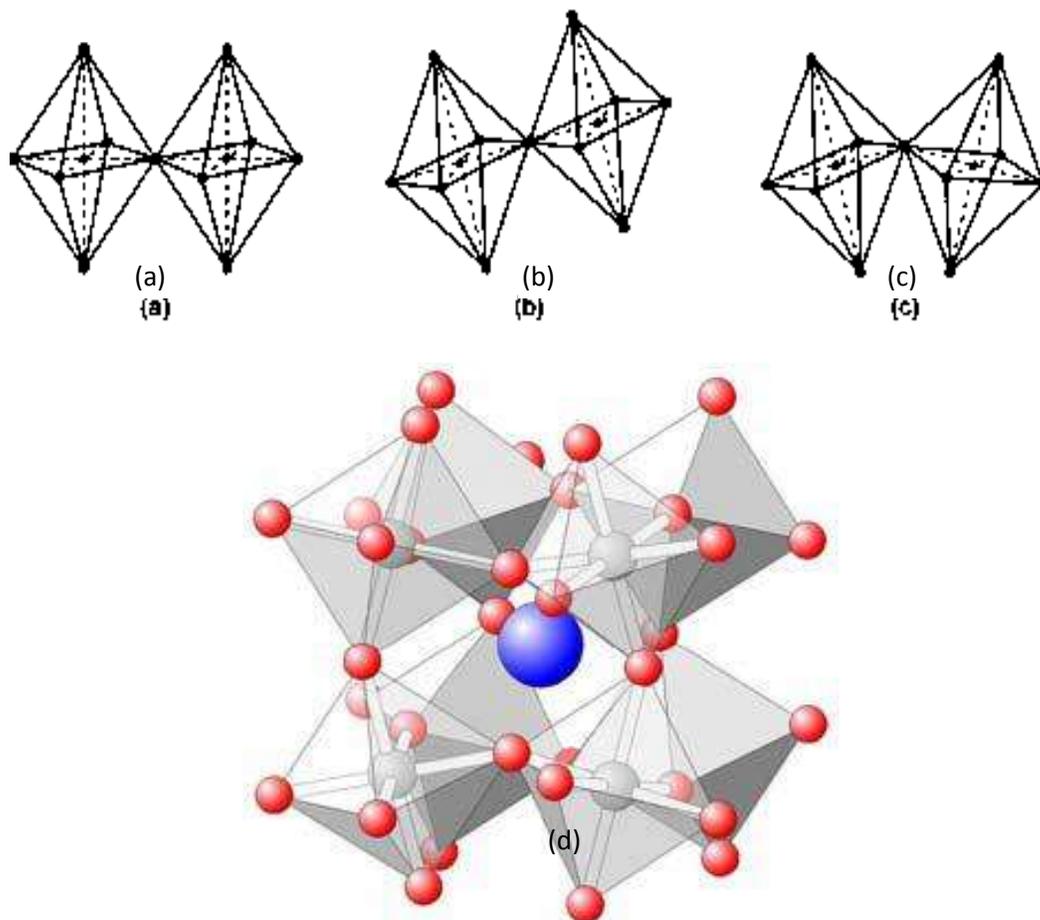


Figura 1.12. Distorsión ortorrómbica resultante de un giro de octaedros. (a) Sin distorsión (b) Distorsión en fase (c) Distorsión en anti-fase (d) Vista de distorsión para una red [74].

1.2.4. Aluminato de Lantano.

El aluminato de Lantano (LaAlO_3 o LAO) con estructura tipo perovskita, debido a sus propiedades, ha atraído mucha atención en recientes años por sus múltiples aplicaciones. En efecto, el material tiene buena estabilidad térmica con un alto punto de fusión, $2180\text{ }^\circ\text{C}$, el cual puede disminuir dislocaciones interfaciales. Tradicionalmente, el LAO se ha preparado por reacciones en estado sólido convencional de Al_2O_3 y La_2O_3 en un rango de temperaturas de $1500\text{ }^\circ\text{C} - 1700\text{ }^\circ\text{C}$.

El LAO es una perovskita llamada pseudocúbica, la cual tiene una estructura cristalina estable a 300 K llamada romboedral con un grupo espacial $R-3m$ y estructura cúbica con un grupo espacial $Pm-3m$ a temperaturas por arriba de $800\text{ }^\circ\text{K}$ [1, 75]. La estructura romboédrica se caracteriza por la rotación de los átomos de oxígeno en octaedros alrededor del triple eje y la compresión de estos octaedros paralelos al mismo eje. A medida que la temperatura aumenta, el ángulo de rotación y la compresión disminuyen, que es indicativo de una aproximación a la simetría cúbica de la perovskita ideal. Esta descripción sugiere que la transición es continua del orden de $820\text{ }^\circ\text{K}$. Este material tiene excelentes propiedades dieléctricas y coeficiente de expansión térmica y es un material prometedor, huésped de iones de tierras raras que mejoran las propiedades termoluminiscentes [4, 59].

1.2.5. Síntesis de cerámicos.

En la síntesis de polvos cerámicos se pueden establecer dos grandes grupos de métodos clasificados en convencionales y no convencionales. Son considerados métodos convencionales la reacción en estado sólido o vía cerámica convencional, la precipitación y la fusión/cristalización. Son considerados no convencionales el método sol-gel, reacciones en fase gaseosa, síntesis hidrotermal, reacciones en fase líquida no acuosa, la reacción de combustión y el método Pechini (o de citratos) [76, 77]. Y de acuerdo con A. A. Bhattacharyya et al [78], proponen la siguiente clasificación de los principales métodos de obtención de materiales con aplicaciones ingenieriles:

1.2.5.1. Métodos no convencionales.

1.2.5.1.1. Reacción en estado sólido.

El principal proceso que se usa para preparar muestras es el método cerámico, reacción de estado sólido o síntesis por vía convencional. La síntesis por vía cerámica convencional consiste en la mezcla de óxidos, carbonatos o hidróxidos de los cationes precursores, seguido de calcinación y molienda hasta aumentar la conversión de los reactivos en la fase deseada. Las desventajas de este método son la contaminación debido a la molienda (Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , Fe, etc.), la heterogeneidad de los polvos, ya que es difícil obtener una mezcla íntima y homogénea a nivel molecular. La formación de fases se lleva a cabo por una la reacción de difusión de los átomos cuando la mezcla de polvos es calentada a altas temperaturas en un medio controlado [79].

Los reactivos que se utilizan para la síntesis de perovskitas son óxidos binarios (La_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , Sc_2O_3 o Co_3O_4) o carbonatos (MnCO_3 , Li_2CO_3 , CoCO_3 o ZnCO_3). Se deben tomar la cantidad estequiométrica de los productos de partida, en forma de polvo de tamaño de partícula lo más pequeño posible. Los polvos se mezclan en un mortero para después calcinar la muestra. Típicamente, por esta ruta las temperaturas de síntesis son mayores a 1000°C durante al menos 24 horas, dependiendo del cerámico que se busque [80, 81].

Este es el método más recurrido para la preparación de óxidos de metales de transición y tierras raras. Sin embargo, en algunos compuestos es difícil obtener fases puras (baja homogeneidad estequiométrica), además de obtener un tamaño grande de partícula y una distribución de tamaño de partícula grande.

1.2.5.1.2. Hidrólisis y precipitación

La síntesis por precipitación es uno de los procesos utilizados para la obtención de diversos materiales y consiste de forma general en la producción de hidróxidos mediante la reacción entre una disolución precursora de iones y un agente precipitante. Esta precipitación se ve afectada por factores tales como el pH y la habilidad que tienen los iones para combinarse con los grupos hidroxilo (OH^-) en solución para formar complejos.

Por ejemplo, el aluminio (Al) además de ser el metal más abundante en la superficie terrestre, exhibe únicamente el estado trivalente en sus compuestos y en solución. El radio del ion Al^{+3} de 0.5 Å tiene un número de hidratación de 6, es decir, el ion se encuentra rodeado por 6 moléculas de agua polares. En una solución acuosa con un pH arriba de 3, el Aluminio forma complejos fuertes con ligandos hidróxido y fluoruro. Basados en lo anterior, se puede decir que el mecanismo que domina el proceso de hidrólisis-precipitación es un proceso de nucleación [82]. En condiciones determinadas de concentración y cuando la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente con un pH de 9, aparecen $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ o gibbsita y $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ o bayerita. A más altas temperaturas aparecen dos formas deshidratadas: $\alpha\text{-AlO(OH)}$ o diásporo y $\gamma\text{-AlO(OH)}$ o boehmita [83].

1.2.5.1.3. Co-precipitación

Para el proceso de co-precipitación el mecanismo es similar al proceso anterior, pero considerando dos especies hidrolizables en competencia, cuyos tamaños de catión de diámetro atómico sean cercanos, los cuales en condiciones favorables de concentración, temperatura y pH pueden evolucionar hacia partículas con una composición definida, dando lugar a estructuras tipo espinela u otros óxidos mixtos [84].

1.2.5.1.4. Fusión/cristalización

La fusión/cristalización consiste en la mezcla de óxidos y/o carbonatos que se calienta hasta que se da la fusión completa, siguiendo la solidificación/cristalización y posteriormente se lleva a cabo la molienda. Este método es utilizado para materiales cerámicos tradicionales y avanzados. La gran desventaja de este método es la necesidad de emplear temperaturas demasiado altas para que se dé la fusión, y esto puede provocar la volatilización de alguno o varios de los precursores [78].

1.2.5.2. Métodos no convencionales.

Dentro de estos métodos está el de reacciones en estado gaseoso, utilizadas principalmente para la preparación de materiales cerámicos no óxidos de gran pureza, se basan en la reacción

entre gases o entre sólidos y gases, alimentada por “calentamiento” eléctrico. Este tipo de “calentamiento” no garantiza unos polvos homogéneos, es decir, no garantiza el control de la nucleación, crecimiento y agregación de partículas. Por lo que son más eficaces otros métodos de “calentamiento” caracterizados por un rápido calentamiento y enfriamiento, con tiempos de reacción realmente cortos, por ejemplo, el “calentamiento” por láser de alta potencia o por radio frecuencia inductiva.

La síntesis hidrotermal es utilizada para preparar polvos monodispersos a través del calentamiento de soluciones de sales en condiciones hidrotérmicas, con condiciones de presión y temperatura del orden de 100 MPa y 600 K. El mecanismo de la reacción consiste en una hidrólisis de los precursores, donde las especies hidrolizables son la fuente de nucleación [73, 76].

1.2.5.2.1. Sol-gel

Un sol es un fluido, una dispersión de partículas coloidales sólidas en una fase líquida, en donde las partículas son lo suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento browniano. Un gel es un sólido consistente en dos fases, en donde la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la fase líquida.

El punto de gelación es el tiempo (o grado de reacción) en el cual se forma el último enlace que completa esta molécula gigante, cambiando del estado líquido (sol) a un estado semisólido (gel), dando lugar este procedimiento al método sol-gel [85] como se muestra en la Figura 1.13.

El proceso se encuentra entre las nuevas tecnologías de desarrollo más rápido para la fabricación de vidrios y cerámicas. Para las cerámicas, este método permite la formación de partículas uniformes y finas de alta pureza a temperaturas relativamente bajas. Estos polvos pueden ser sinterizados subsecuentemente con una densidad muy alta y buenas propiedades mecánicas. Con tales técnicas la cualidad esencial es la formación de una solución órgano-metálica. La fase dispersa sol es convertida después en un gel rígido, el cual a su vez, es reducido a su composición final mediante varios tratamientos térmicos [85].

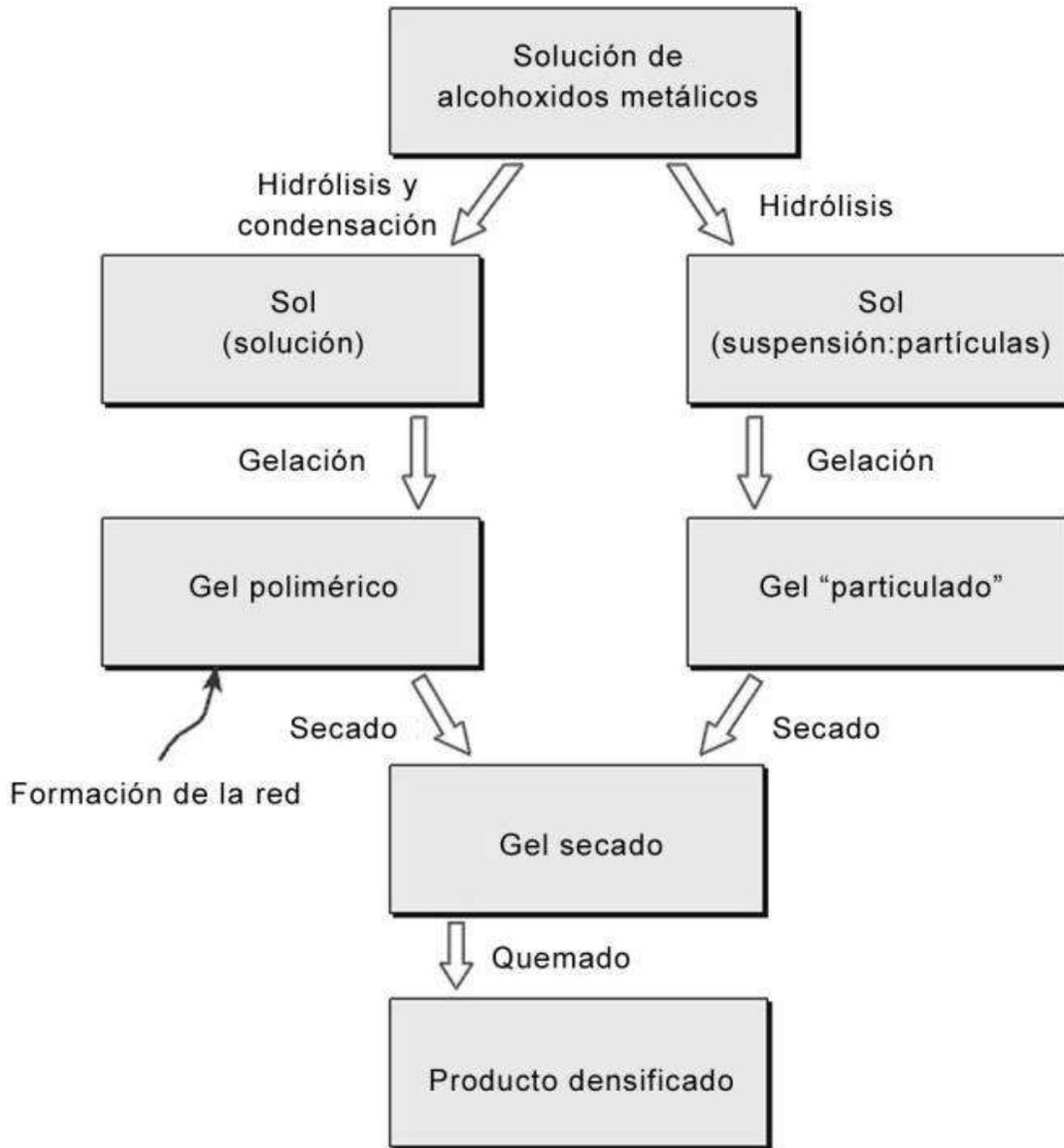


Figura 1.13. Muestra un diagrama de flujo del proceso sol-gel [85].

Al ser una técnica vía húmeda para elaborar materiales cerámicos y vítreos permite, mediante una suspensión de partículas coloidales que puede ser gelificada para formar un sólido, sintetizar materiales de alta pureza y homogeneidad aplicando una técnica diferente a la mezcla convencional de óxidos. El proceso de síntesis vía sol-gel se puede dividir en tres grandes etapas fundamentales, que son:

- Preparación de Sol.
- Gelación.
- Envejecimiento.
- Secado y tratamiento térmico.

Existen dos vías básicas para obtener los soles: los sistemas acuosos y los sistemas orgánicos. En los sistemas acuosos se utilizan como precursores óxidos coloidales, hidróxidos y sales tanto orgánicas (acetatos) como inorgánicas (nitratos), estos compuestos se dispersan o se disuelven en agua. Los sistemas orgánicos se obtienen a partir de compuestos metal-orgánicos (principalmente alcóxidos) disueltos en un solvente orgánico, que generalmente es un alcohol [86].

Las reacciones de hidrólisis y condensación del proceso anterior conducen a la formación de agregados (clusters) que se enlazan hasta formar un único agregado denominado gel. En el momento de formación del gel hay muchos clusters en el sol que se unen entre sí para formar una red sólida responsable de la elasticidad, y ocurre un cambio abrupto de la viscosidad.

Existen dos teorías que tratan de explicar la gelación; la teoría clásica y la teoría de especies que forman el sol. La teoría clásica podría resultar errónea porque no considera la formación de estructuras cíclicas en el crecimiento de los agregados. La segunda permite predecir la evolución de las propiedades del sistema de manera consistente con los resultados experimentales, explicando la transición sol-gel a densidad constante.

Luego de la gelación, el sistema continua reaccionando, produciendo cambios químicos y estructurales; el envejecimiento. Los siguientes son conceptos fundamentales para el proceso:

- Polimerización: este proceso aumenta la interconexión del esqueleto sólido, y en consecuencia un aumento de la densidad y la resistencia mecánica del sólido.
- Sinéresis: es la contracción del esqueleto sólido del gel, acompañada de la expulsión de fase líquida contenida en el polvo.
- Crecimiento: este proceso se debe a la disolución y precipitación producida por la diferencia de solubilidad entre las partículas.

➤ Cambios de fases: en todo el proceso de envejecimiento pueden ocurrir otros cambios de fases además de la síntesis, por ejemplo: la fase líquida se puede dividir en dos, también puede ocurrir una cristalización de las sales utilizadas.

El secado es la separación de fase líquida que constituye la mayor parte (70- 90%) del volumen del gel húmedo y cuando ésta se evapora, se observa una contracción acompañada del endurecimiento del gel [87]. Durante el tratamiento térmico ocurren una serie de cambios físicos y químicos que pueden ser medidos mediante análisis de TGA y dilatometría que pueden ayudar a describir mejor el proceso.

1.2.5.2.2. Método Pechini.

Por su parte, el método Pechini (variante del método sol-gel) consiste en la formación de quelatos con cationes metálicos (Figura 1.14), en soluciones salinas de los cationes metálicos por medio de un ácido carboxílico (ácido cítrico) y es un método diseñado para síntesis de cerámicos densos con propiedades electrónicas [88]. Los complejos que se forman pueden experimentar poliesterificación al calentarlos en presencia de un polialcohol (etilenglicol) para favorecer la polimerización de la solución por medio de la reacción de poliesterificación (Figura 1.15) [89]. Esto permite obtener un polímero homogéneo órgano-metálico en el cual el catión metálico se ubica en la cadena principal del polímero. Este método nos permite controlar la estequiometría y composición de un sistema, garantizando una mezcla homogénea de los iones, además de controlar el tamaño de grano. Posteriormente se evapora lentamente la solución para obtener un sólido amorfo [88].

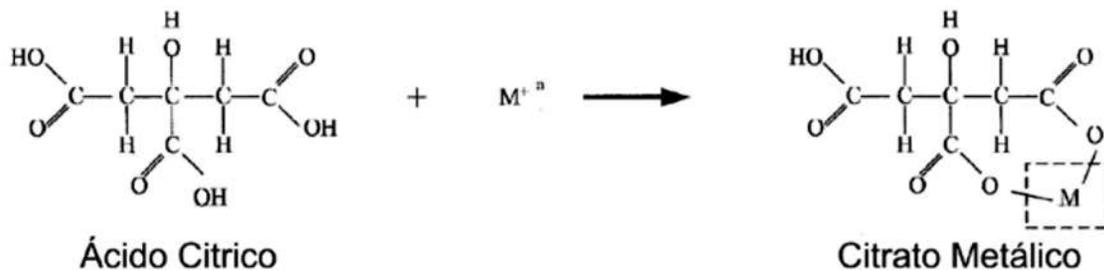


Figura 1.14. Reacción de formación del citrato metálico (quelación del metal).

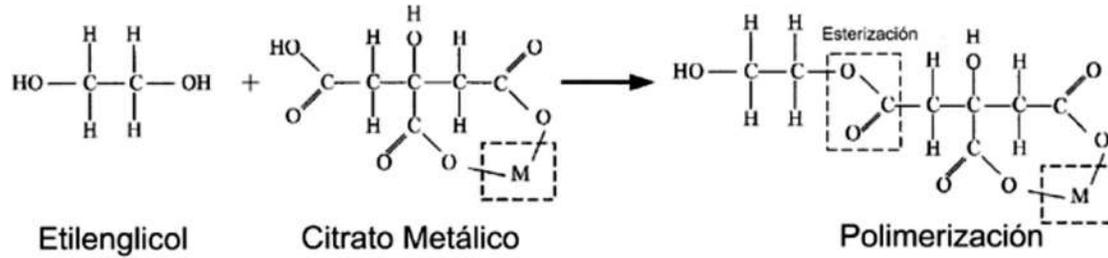


Figura 1.15. Reacción de poliesterificación del citrato metálico con el etilenglicol.

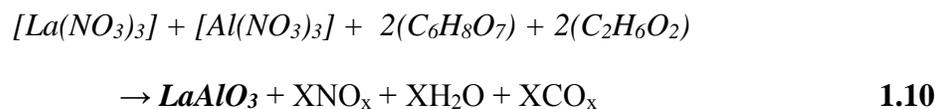
1.2.5.2.3. Síntesis de LaAlO_3 .

La síntesis de LaAlO_3 normalmente se ha preparado por el método de reacción en estado sólido a partir de las mezclas de óxidos, seguido por la reacción a alta temperatura (generalmente en el rango de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ - $1700\text{ }^\circ\text{C}$) [60]. Aunque este proceso es muy sencillo, presenta varios inconvenientes graves, tales como temperatura de reacción alta, tamaños de partículas grandes, homogeneidad química baja y la capacidad de sinterización baja. En los últimos años, se han realizado numerosos procesos químicos en húmedo para preparar polvos más finos y más homogéneos a temperaturas más bajas [61]. Se han sintetizado polvos de LaAlO_3 puro a $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas, usando el método de autocombustión, también sintetizaron mediante precipitación homogénea a $850\text{ }^\circ\text{C}$. Por polimerización “in situ” se ha obtenido la fase a $700\text{ }^\circ\text{C}$, por el método sol gel a $900\text{ }^\circ\text{C}$ [62]. Desafortunadamente, estos métodos son complejos o caros si se parte de materiales grado reactivo, lo cual limita su aplicación a escalas mayores. Por otra parte, también es muy difícil la densificación, ya que se necesitan altas temperaturas de sinterización ($1650\text{ }^\circ\text{C}$ - $1700\text{ }^\circ\text{C}$). Hasta ahora, pocas investigaciones se han realizado en el comportamiento de sinterización de nano polvos de LAO sintetizados a baja temperatura. El método de coprecipitación es una vía simple para sintetizar nanopulvos. Recientemente, Nair y colaboradores sintetizaron por coprecipitación polvos de LaAlO_3 puro a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, y Li y colaboradores obtuvieron la fase entre $700\text{ }^\circ\text{C}$ - $800\text{ }^\circ\text{C}$, se investigó el comportamiento de la sinterización, donde alcanzaron una densidad relativa de 97 % después de 4 horas a $1550\text{ }^\circ\text{C}$ [89]. También se ha preparado la fase por síntesis sol-gel combinado, donde se logró tener la fase nanométrica a $600\text{ }^\circ\text{C}$ cuando el gel fue redispersado mediante ultrasonido y centrifugado para separar los iones remanentes [90]. Como una ruta alterna a las que se mencionan anteriormente, J. Zárate y colaboradores

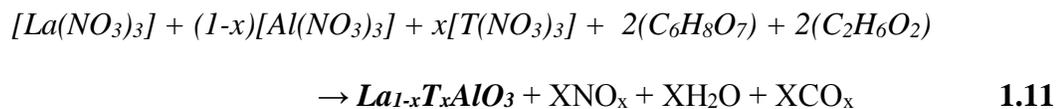
usaron la ruta de obtención de Pseudoboehmita que es un monohidróxido de aluminio mal cristalizado [91] que mediante tratamiento mecanoquímico con ácido nítrico se dispersa a nivel coloidal, y aprovechando este estado precipitar el hidróxido de lantano, o durante la precipitación de la Pseudoboehmita coprecipitar el hidróxido de lantano y, posteriormente, obtener los polvos homogéneos con morfología de aglomerados controlada. Zhongqing Tian y colaboradores obtuvieron nanopartículas esféricas a 800 °C con tamaño promedio de partícula de 50 nm, por medio de una ruta de síntesis húmeda, partiendo de nitratos de aluminio y lantano, se controló el pH con hidróxido de amonio, como surfactantes se usaron Tween-20 y Span-80, n-butanol se usó como cosurfactante y ciclohexano como fase lubricante [92].

La síntesis de los compuestos $LaAlO_3$ se realiza de acuerdo a la siguiente metodología:

La solución inicial se prepara con base en la cantidad de reactivos de acuerdo a la reacción siguiente II.1, donde la proporción molar de ácido cítrico-etilenglicol se lleva a cabo a partir de lo reportado en [93, 94].



De igual manera para el compuesto $La_{1-x}T_xAlO_3$ se calcula la siguiente metodología.



Los reactivos que contienen los cationes que forman el compuesto deseado se pesan en una balanza analítica. Con la ayuda de un vidrio de reloj pequeño, se pesan y agregan uno a uno los reactivos en un vaso de precipitado que contenía 1 litro de agua desionizada. Mediante la Figura 1.16 se ilustran las etapas que se presentan en la reacción del método Pechini.

En la Figura 1.16a se forma una solución conteniendo los cationes para cada composición de LaAlO_3 con agitación continua, ácido cítrico y etilenglicol se agregan a la solución de los cationes metálicos como precursores para formar el gel (Figura 1.16b). Durante la evaporación del disolvente que se realizará por medio de un Spray Dryer (para eficientar el método Pechini sin llegar a formar el gel) (Figura 1.16c).

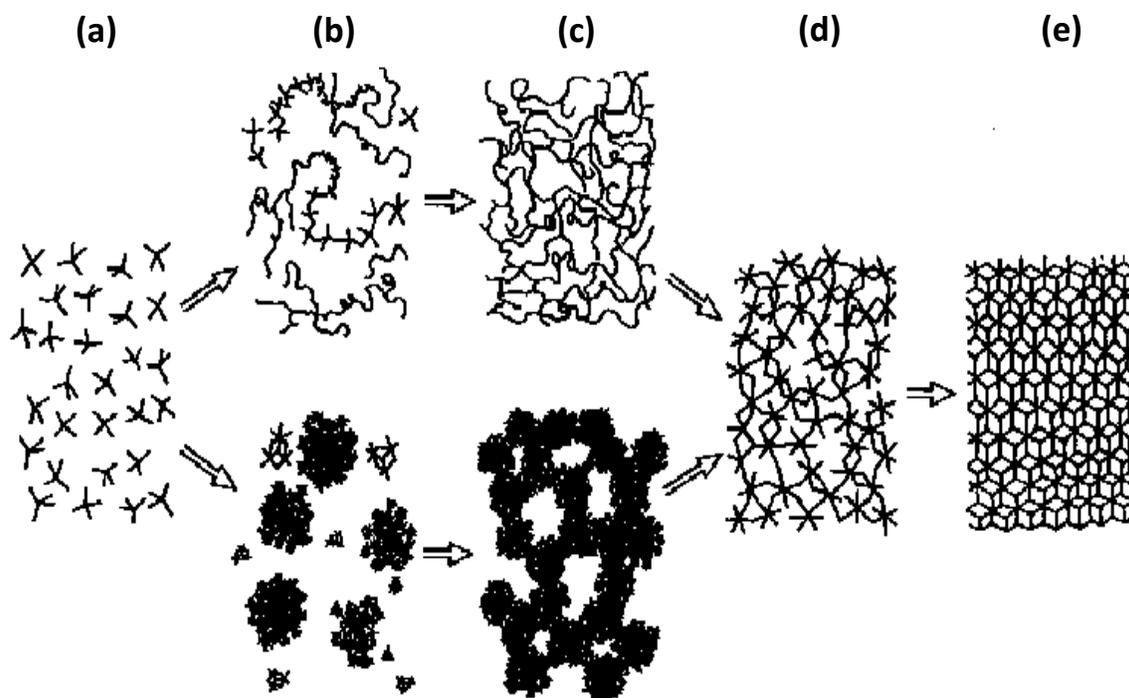


Figura 1.16. Proceso de reacción en el método Pechini para la obtención de LaAlO_3 (a) solución acuosa de cationes, (b) formación de cadenas tipo poliméricas y (c) gel, (d) sólido amorfo formado al secar el gel, (e) sólido cristalino formado al sinterizar el compuesto [93].

Este es un método de síntesis en gran medida generoso, debido a las bajas temperaturas bajo tiempos pequeños de permanencia en el horno, con dichas condiciones puedes obtener las fases deseadas, la estequiometría de la muestra obtenida es homogénea, al igual que tamaños de partícula pequeños y homogéneos. Sin embargo, una gran desventaja en el proceso, es la etapa en la que se elimina la humedad, es un proceso lento y tardado.

1.2.6. Métodos de Secado

El secado es la operación de expulsar la humedad de una sustancia por medio de calor para convertirse en productos sólidos. El término humedad incluye todo líquido volátil que es eliminado en la operación de secado. Se efectúa la operación de secado en la mayoría de los procesos químicos de fabricación; es una de las principales operaciones de fabricación del celofán, de pigmentos, colorantes, insecticidas, productos químicos finos, textiles, cuero, productos de madera y de cerámica, artículos comestibles secos, y del jabón y papel. El costo del secado es a menudo una fracción considerable de la inversión total de los costos de elaboración. El objeto de extraer un líquido de un sólido, ya sea para facilitar su manejo en la operación o por el inconveniente del agua en alguna operación subsiguiente de elaboración, es que el producto final debe estar seco para ser utilizado o para eliminar costos de transporte.

El propósito de secado de materiales cerámicos es la eliminación de la mayor parte de agua del cuerpo cerámico antes de ser sinterizado. Generalmente, la eliminación del agua se lleva a cabo a menos de 100°C y puede tardar alrededor de 24 horas.

El secado es un proceso que debe controlarse estrictamente. El grado de eliminación del agua varía según el proceso y el tipo de artículo; en algunos casos debe ser total mientras que en otros se produce hasta que la masa alcance un grado de humedad en equilibrio con la atmósfera que la rodea.

El agua se encuentra en distintas formas; agua que llena poros y cavidades entre las partículas, agua absorbida en la superficie de las partículas y agua unida químicamente en el interior de las partículas. La dificultad de la eliminación va creciendo en el orden indicado y no siempre está distribuida homogéneamente. Hay varios métodos de secado de polvos y entre los más empleados se encuentran el secado convencional y el secado por pulverización o aspersión.

1.2.6.1. Secado convencional y por aspersión.

El proceso convencional se divide en varias etapas. Primera, el cuerpo se encoge en una cantidad igual al volumen del líquido que se evapora, y la interfase líquido-vapor permanece

en la superficie exterior del cuerpo. La segunda etapa comienza cuando el cuerpo comienza a endurecerse y el líquido se aleja del interior dejando poros llenos de aire cerca de la superficie. A medida que el aire invade los poros, la película de líquido fluye al exterior continuando la evaporación. Finalmente, el secado procede sólo por evaporación del líquido en la interface líquido-vapor produciendo un gran esfuerzo de tensión superficial que ocasiona la ruptura o colapso del gel, provocando la disminución considerablemente de su tamaño [95].

Donde:

A. Solución o suspensión a ser secada.

B. Gas de atomización de entrada.

1. Gas de secado de entrada.

2. Calentamiento del gas de secado.

3. Atomizado de solución o suspensión.

4. Cámara de secado

5. Parte entre cámara de secado y ciclón.

6. Ciclón.

7. El gas de secado es extraído.

8. Vaso colector del producto.

El secado por pulverización o aspersión es comúnmente usado para farmacéuticos, químicos finos, alimentos, químicos orgánicos, detergentes y materiales cerámicos. El secado por aspersión consta de una cámara cilíndrica grande, como se observa en la Figura 1.17, casi siempre vertical, en la cual se atomiza el material que se va a secar en forma de pequeñas gotas y dentro de la cual se alimenta un gran volumen de gases calientes que basta para abastecer el calor necesario para completar la evaporación del líquido. La transmisión del calor y la transferencia de masa se logran mediante el contacto directo con el gas caliente y

posterior al secado. El gas enfriado y los sólidos se separan en ciclones externos sobre los colectores de bolsa [95].

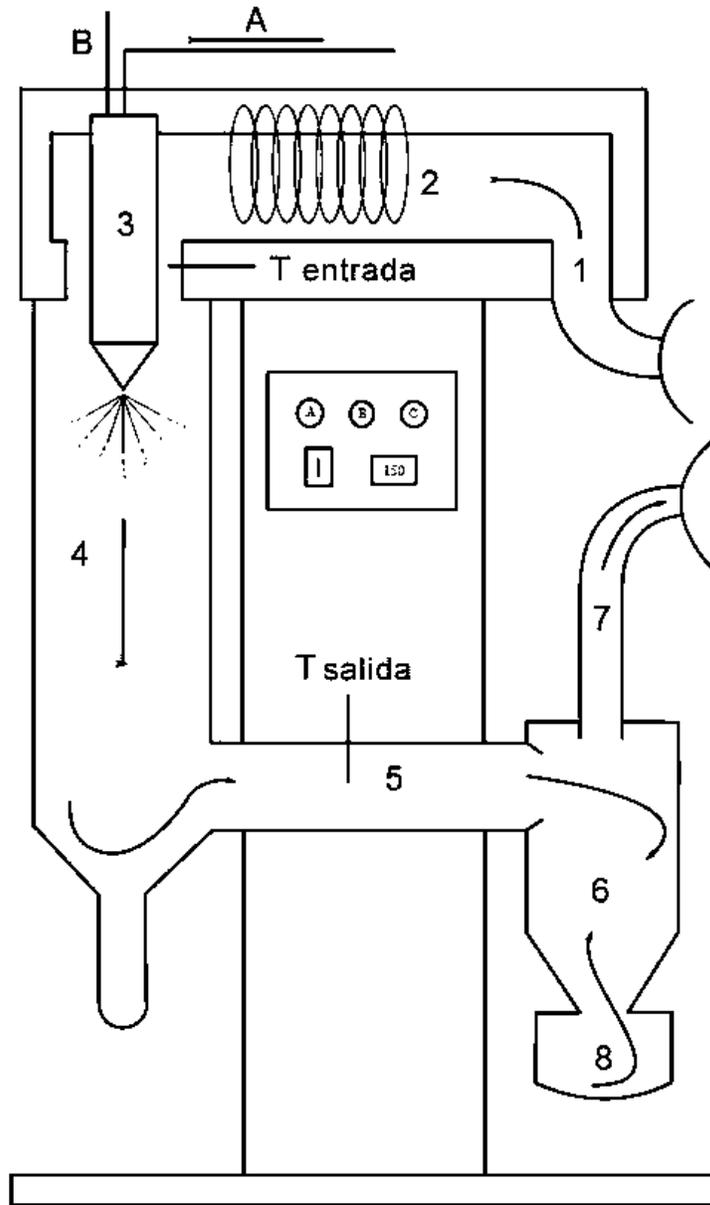


Figura 1.17. Spray dryer a escala de laboratorio [95].

La Figura 1.17 muestra las partes de un Spray Dryer a escala laboratorio [93]:

El equipo más utilizado para el secado por pulverización es el Spray Dryer, debido al tamaño y morfología del polvo resultante del proceso, que es del orden de las micras y de forma esférica y que son características ideales para los procesos de conformado de materiales cerámicos avanzados. El secado por aspersion es un método de producción de polvos secos de un líquido o solución mediante un secado rápido con gas a media temperatura. Este es el método por excelencia de distintos materiales térmicamente sensibles como la comida, los farmacéuticos y los materiales cerámicos, presentando una distribución de tamaño de partículas homogénea [95, 96].

El medio de secado es el aire caliente, sin embargo, si el solvente de la solución es flamable, como el etanol, o el producto es sensible al oxígeno, entonces es utilizado nitrógeno en su lugar. Todos los Spray dryers usan algún tipo de atomizador o boquilla de spray para dispersar el líquido a un tamaño de gota controlado, aunque para algunas aplicaciones son usadas dos boquillas ultrasónicas y dependiendo de las necesidades del proceso, se pueden alcanzar tamaños de partícula entre 10 y 500 μm [95].

El principio importante del método de secado por pulverización (Spray Drying) es calentar y llevar una solución o suspensión en formas de pequeñas gotas rápidamente. Usando el método de Spray típicamente son generadas partículas con forma esférica. La forma esférica tiene la mayor estabilidad estructural, esta es la razón fundamental de por qué se generan principalmente estas formas por el método de spray drying. Una variación en la cantidad inicial del precursor, viscosidad de la solución o cuando se usan nanopartículas o coloides como precursor líquido, pueden producir partículas esféricas con superficies rugosas diferentes [96].

Capítulo 2:

2. Metodología

Experimental

En el presente capítulo, se explicará extensamente la ruta de síntesis utilizada (método Pechini) en la obtención de los polvos de aluminato de lantano puro y dopado con Eu^{3+} , Pr^{3+} y Dy^{3+} , con una concentración de 2% y 5% atómico; cabe destacar que, para el proceso de síntesis hubo una modificación importante, ya que fue usado un equipo de secado por pulverización pudiendo secar la solución en menor tiempo y obteniendo polvos esféricos compuestos de partículas submicrónicas. De igual forma, se explican brevemente las condiciones de trabajo de los equipos utilizados para caracterizar microestructuralmente los polvos y pastillas obtenidas; sin olvidar, los parámetros utilizados para la caracterización de propiedades luminiscentes de los polvos obtenidos a diferentes temperaturas de calcinación, también se muestran los equipos y modelos de los mismos.

2.1. Síntesis de LaAlO_3 .

En esta sección se muestran las etapas principales para la obtención del LaAlO_3 (Aluminato de Lantano) y del $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{AlO}_3$. Como se puede ver en el diagrama que a continuación se muestra en la Figura 2.1. El proceso experimental consta de varias etapas, las cuales consisten de tres gestiones principalmente. Siendo así la primera etapa - La síntesis de los polvos precursores, en donde se utilizó el método Pechini el cual se utiliza para obtener materiales cerámicos con propiedades electrónicas, donde es necesario tener una estequiometría lo más exacta y homogénea que se pueda, ya que se controla la concentración de cationes así como la temperatura de nucleación. Posteriormente, en la Etapa II los polvos se secaron por pulverización en Spray Dryer para controlar de forma primaria la morfología, aumentando los puntos de contacto para engrandecer la energía de nucleación y favorecer la difusión de materia, logrando así la estabilización de la fase. Una vez secados los polvos, pasan a un secado secundario, el cual se lleva a cabo en una estufa para la estabilización de la fase. Finalmente, se pasa a la tercera etapa, que es la calcinación de los polvos, a temperatura de 400°C ya que es necesario remover la materia orgánica resultado de la síntesis por el método Pechini, para posteriormente calcinar a temperaturas por arriba de 700°C . Y finalmente la caracterización donde se observa la morfología por las técnicas de MEB y TEM, la identificación de fases por XRD, así como la caracterización de propiedades funcionales como son la Termoluminiscencia y Fotoluminiscencia. Propiedades que se

distinguen por emitir luz cuando se calienta el material al ser previamente irradiado y por emitir luz al ser excitado, respectivamente.

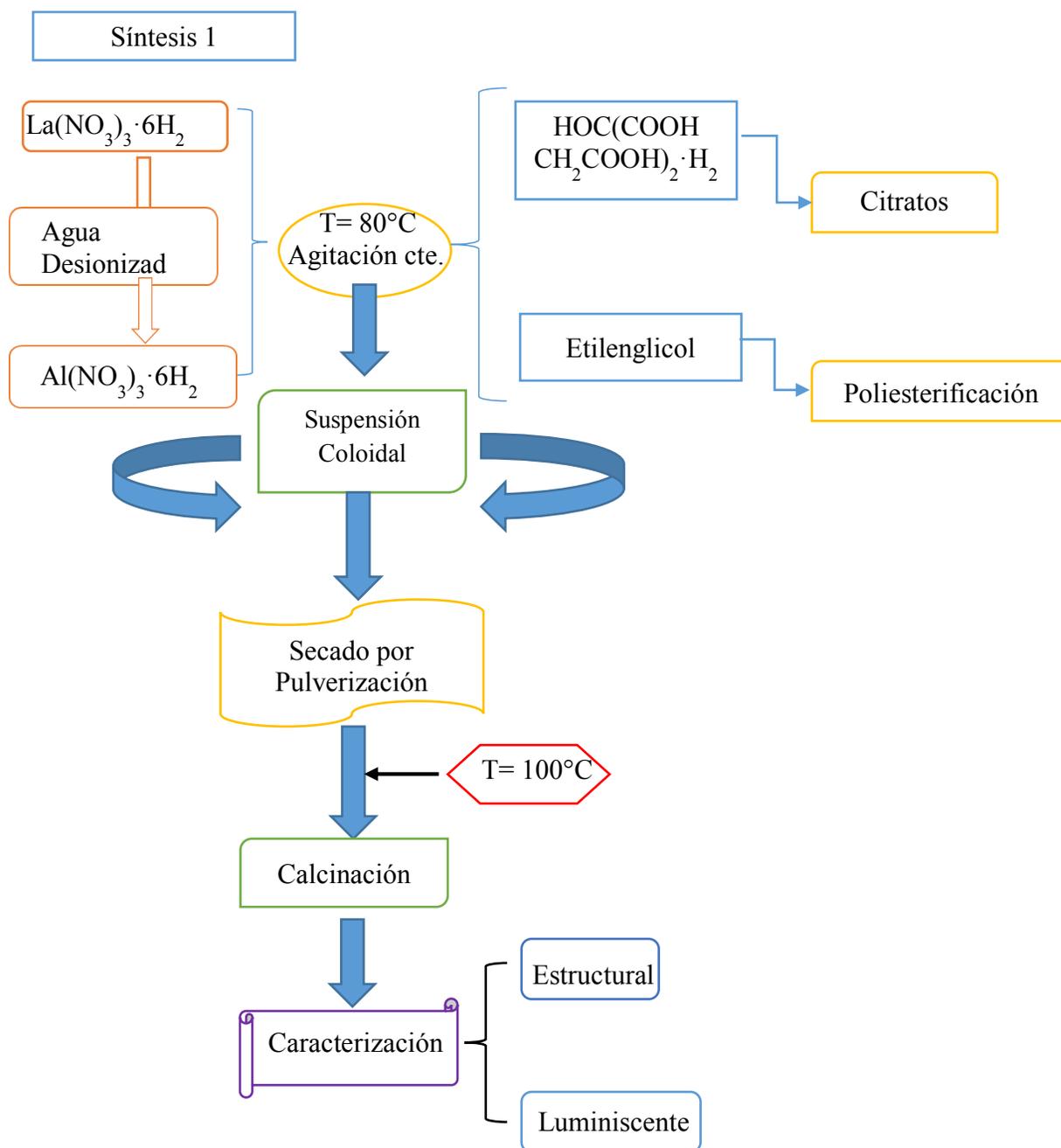


Figura 2.1. Diagrama esquemático de las etapas de Síntesis y obtención del Aluminato de lantano.

2.1.1. Preparación de la solución.

ETAPA I

El Aluminato de lantano se preparó iniciando con una solución en agua desionizada, que contiene la cantidad estequiométrica de cationes necesarios para obtener la fase pura LaAlO_3 . Lo cual consta de la siguiente preparación; En un vaso de precipitado con 1 litro de agua desionizada, se disolvió nitrato de lantano [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, $\geq 99\%$)], y nitrato de aluminio [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (J. T. Baker, $\geq 99\%$)], la solución resultante se calentó alrededor de 80°C en agitación continua (Figura 2.2). A la solución de nitratos metálicos se agregó ácido cítrico [$\text{HOOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (J. T. Baker 99.9%)], para permitir la formación de los citratos metálicos en la solución, se dejó media hora en agitación y a temperatura constante. Finalmente, se agregó a la solución el etilenglicol para que se llevara a cabo la reacción de poliesterificación. A la solución se le dejó envejecer a 80°C con agitación para promover la formación de las cadenas poliméricas. En el caso de la síntesis de $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{AlO}_3$ ($x = 0.02$ y 0.05) se utilizó nitrato de praseodimio [$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, $\geq 99.9\%$)], nitrato de disprosio [$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, $\geq 99\%$)] y óxido de europio III [Eu_2O_3 (Aldrich, $\geq 99\%$)] disuelto en ácido nítrico. Los cálculos estequiométricos se hicieron con una relación molar 1:2:2 de nitratos metálicos:ácido cítrico:etilenglicol.



Figura 2.2. Se muestra la preparación de la solución por el método Pechini.

2.1.2. Secado de la solución.

Al momento del término del tiempo de envejecimiento de la solución, se realizó el secado, el cual se hizo por medio de Spray Dryer o secado por pulverización en un equipo marca YAMATO modelo ADL31, evaporando principalmente el agua. Las condiciones de secado en el Spray Dryer fueron: temperatura de entrada 200 °C y temperatura de salida 90 °C, flujo de alimentación $1.6 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{min}$ (16 ml/min), flujo de aire de secado $0.5 \text{ m}^3/\text{min}$ y presión de aspersión 0.2 MPa. Al final se obtiene un aerogel blanco que aún contiene cierta cantidad de humedad, como se muestra en la Figura 2.3.

La humedad restante que contienen los polvos obtenidos del Spray Dryer, fue eliminada en una estufa de secado a 100 °C durante una hora. Se obtuvo un gel seco de tono beige, el cual se molió en un mortero de alúmina.



Figura 2.3. En la imagen se muestra el equipo de secado Spray Dryer en (a), ciclón en la imagen (b) y el recipiente donde se captura el polvo en (c).

2.1.3. Proceso de calcinación y sinterizado

El polvo obtenido del secado de la solución, es un gel amorfo que contiene materia orgánica en exceso, resultado del método de síntesis (método Pechini), por lo cual es necesario calcinar los polvos para eliminar la materia orgánica y obtener un polvo cristalino. Cabe mencionar, que un modo para garantizar que los resultados sean homogéneos y hacer posible la reproducción del experimento, la calcinación y sinterización se realizaron en los mismos hornos, y se siguieron ciclos térmicos con las mismas rampas de calentamiento.

En el presente trabajo se realizó un estudio de temperaturas de calcinación, desde 700°C hasta 1600°C; el calentamiento se realizó a una velocidad de 3°C/min hasta llegar a 400°C con una hora de permanencia, la velocidad de calentamiento de la segunda rampa fue de 5°C/min hasta llegar a la temperatura máxima del ciclo térmico. Cabe mencionar que se sinterizaron polvos prensados a 1600°C por 5 horas; con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, para esta prueba, solo se sinterizaron algunas muestras, como son las dopadas con europio al 5% atómico, así como las de disprosio al 5% y praseodimio al 2%. Este análisis fue específico en muestras ya que presentaron el mejor rango de termoluminiscencia, para hacer fotoluminiscencia en pastillas.

El proceso de calcinación se realizó de acuerdo al diagrama de tratamiento térmico que se muestra a continuación en la Figura 2.4. El tratamiento térmico que se ilustra, fue para una muestra calcinada a 700°C durante 3 horas, sin embargo, se realizó un ciclo térmico similar para las muestras que se calcinaron a 700°C, 800°C, 900°C, 1200 °C y 1600°C.

Para el sinterizado fue necesario un pre-calcinado a 400°C, para eliminar la materia orgánica, se obtuvo un polvo negro amorfo, el cual se prensó en forma cilíndrica, con diámetro de 7 mm y 3 mm de altura aproximadamente. En la Figura 2.5 se presenta el ciclo térmico de sinterización a 1600°C por 5 horas.

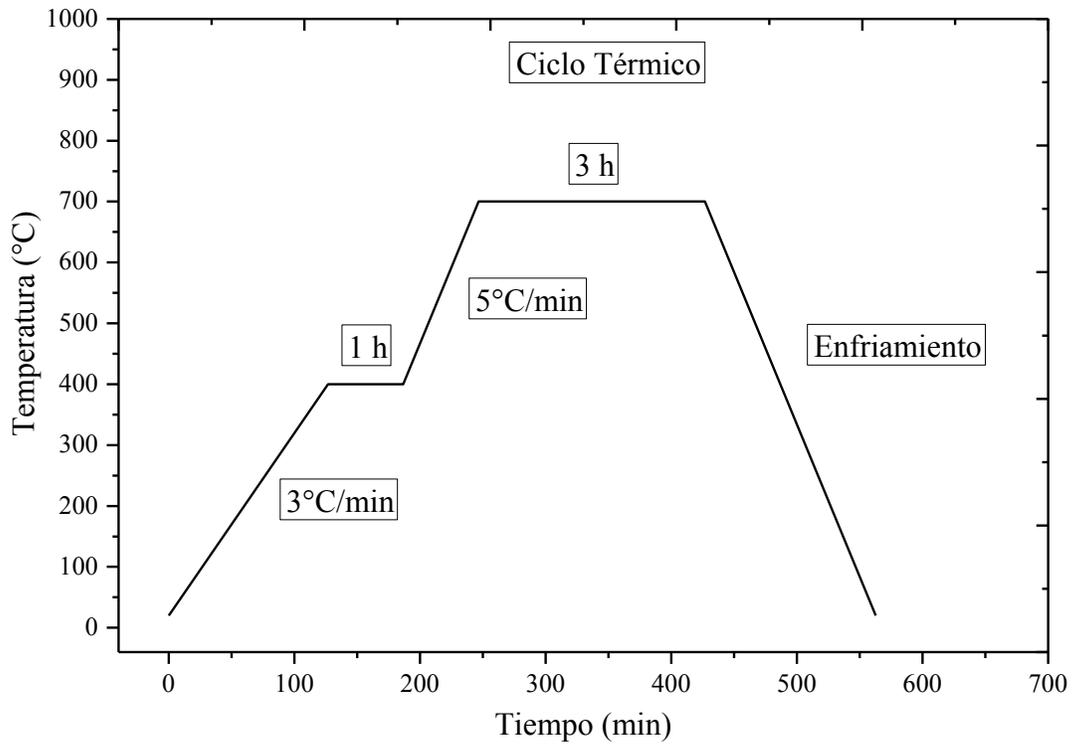


Figura 2.4. Proceso térmico de calcinación para la muestra calcinada a 700°C.

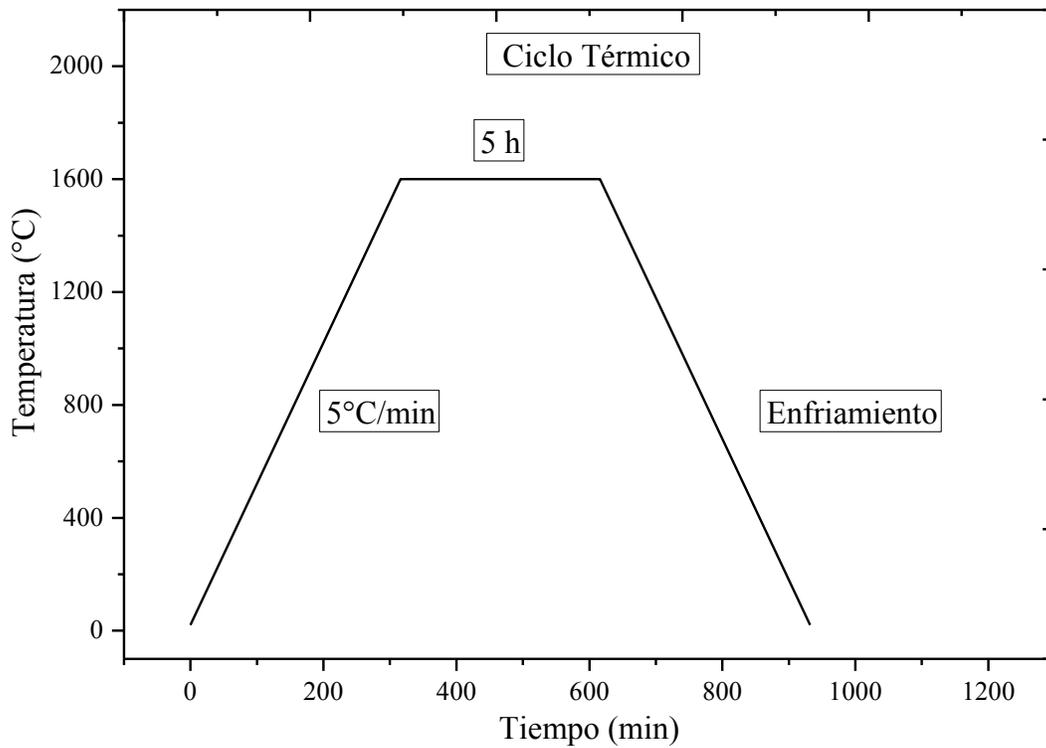


Figura 2.5. Proceso térmico de sinterización a 1600°C.

2.2. Técnicas de caracterización microestructural.

En la segunda etapa del desarrollo experimental, se realizó la caracterización estructural de las muestras obtenidas a diferentes temperaturas de calcinación, de igual forma, las muestras sinterizadas fueron caracterizadas.

2.2.1. Difracción de rayos X.

La ley de Bragg, relaciona las posiciones de los picos con distancias interplanares. Esto sirve como “huella digital” de un compuesto. Indexando los picos se obtiene la celda unidad. La difracción de rayos X (DRX) de polvos consiste en barrer a diferentes ángulos con un haz de rayos X una muestra en polvo y por medio de la ecuación 2.1 conocida como Ley de Bragg determinar la distancia interplanar a la cual se encuentran los planos correspondientes de la fase presente en las muestras.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 2.1$$

Donde:

n = Índice de refracción

λ = Longitud de onda (nm)

d = Distancia interplanar (nm)

θ = Ángulo de refracción (°)

Consideremos un polvo micrométrico orientado al azar. Si una familia de planos (hkl) difracta la radiación incidente en un ángulo de Bragg θ , habrá cristales que difractarán en este ángulo, formándose un cono. El método de polvos se basa en intersectar los conos barriendo el ángulo 2θ (2θ es el ángulo entre el haz incidente y el difractado). Suponiendo que el polvo son cristales micrométricos orientados al azar. Esto nos asegura que siempre habrá cristales en posición de difractar si θ corresponde a un ángulo de Bragg, de tal forma que tendrán datos de mejor estadística de la muestra. La muestra debe molerse hasta tener

partículas alrededor de $50\ \mu\text{m}$ de diámetro, la muestra se deposita en un porta muestras concavo, ésta debe estar a la misma altura de la superficie del portamuestras para evitar desplazamientos del espectro. Para caracterizar estructuralmente las muestras obtenidas, se utilizó la técnica de difracción de rayos X , con dos equipos diferentes, uno marca Siemens modelo D5000 (Figura 2.6a) y un D8 Advance marca Bruker (Figura 2.6b), usando la técnica de análisis de polvos para determinar las fases presentes en cada muestra. Esta caracterización se realizó bajo las siguientes condiciones de operación ángulo 2θ de entre 20° - 90° con un tamaño de paso de 0.020° y una duración de 1 segundo por paso para el equipo D5000 y de 0.5 segundos para el D8, a presión y temperatura ambiente.



Figura 2.6. Difractómetro Siemens D5000 (a) y Bruker D8 Advance (b).

2.2.2. Refinamiento Rietveld.

Como apoyo en la caracterización microestructural se usó el método de refinamiento Rietveld [23], la cual es una técnica que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental mediante el método de mínimos cuadrados. En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales como son: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, etc. Así mismo, en el modelo teórico se incluyen factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y microdeformaciones. Como herramienta se usó el software **Materials Studio 8**.

2.2.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Una vez determinada la fase presente en los polvos y pastillas mediante *DRX*. Las muestras se caracterizaron microestructuralmente por medio de Microscopía Electrónica de Barrido y microanálisis *EDS*, de igual forma, se estudió la morfología del precursor; con este equipo, es posible observar imágenes donde se puede apreciar profundidad. Para poder observar con mejor calidad las muestras, los polvos se recubrieron previamente con una capa de cobre delgada con el fin de hacer a la muestra conductora (Figura III.7), debido a que los óxidos metálicos se caracterizan por ser aislantes y dicha capa hace que sea posible la conducción de electrones. La finalidad del uso de esta técnica es determinar el tamaño, morfología y distribución de las partículas en las muestras. Se usó un microscopio JEOL JSM-6400 para caracterizar los polvos precursores, los cuales se muestran en la Figura III.8a y un microscopio de emisión de campo JEOL JSM-7600F para caracterizar los polvos calcinados y pastillas sinterizadas, en la Figura III.8b se muestran. También por medio del *SEM* se hizo análisis *EDS* para determinar puntualmente la composición química elemental de los polvos obtenidos.



Figura 2.7. Metalizadora de cobre.



Figura 2.8. Microscopio JEOL JSM-6400 (a) y microscopio de emisión de campo JEOL JSM-7600F (b).

2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET).

Mediante la técnica MET es posible observar partículas nanométricas en alta resolución, de igual manera es posible observar planos cristalinos pertenecientes a las muestras observadas. Por medio de MET se estudiaron muestras de relativa importancia, es decir, muestras que presentaron las mejores propiedades luminiscentes. Para poder observar las muestras, es

necesario moler los polvos hasta llegar a tamaños de partícula que contengan espesores menores a 100 nm. Se preparó una suspensión del polvo en alcohol isopropílico, por medio de agitación ultrasónica por 30 minutos, asegurando una mejor dispersión del polvo. Se depositó una gota pequeña sobre una rejilla de cobre (previamente preparada) y se sometió a vacío durante mínimo un día para garantizar un secado óptimo de la muestra. En la Figura III.9 se muestra el microscopio utilizado Philips Tecnai F20.



Figura 2.9. Microscopio Electrónico de Transmisión Philips Tecnai F20.

2.3. Caracterización de propiedades funcionales.

Los semiconductores tienen una energía gap en el rango de 0-6 eV [95]. Un fotón con la energía necesaria puede excitar electrones de la banda de valencia totalmente llena a la banda de conducción totalmente vacía. En la mayoría de los semiconductores, los fotones pueden interactuar con vibraciones de la red y con electrones pertenecientes a defectos, por lo tanto,

las técnicas ópticas de caracterización pueden ser útiles para estudiar excitaciones relacionadas con impurezas o dopantes. Las propiedades ópticas de los semiconductores son la base de muchas aplicaciones importantes. En el presente trabajo se determinaron algunas propiedades ópticas del material; como es fotoluminiscencia y termoluminiscencia. Estas propiedades fueron determinadas gracias a los equipos que se nos facilitaron en CICATA-Legaria que se encuentra en la Ciudad de México [96].

2.3.1. Caracterización de Fotoluminiscencia.

Para caracterizar las propiedades fotoluminiscentes (FT), se determinaron por medio de un espectrómetro FluoroMax-P Jobin Yvon Horiba. 50 mg de muestra en polvo fue prensado para obtener una pastilla, para después ser analizada en el espectrómetro. Se usó una lámpara de xenón como fuente de excitación de banda ancha, también se usó un monocromador doble Czerny-turner para seleccionar la longitud de onda de excitación apropiada para obtener el espectro fotoluminiscente.

2.3.2. Caracterización de Termoluminiscencia (TL).

Para estudiar las características termoluminiscentes (TL) a radiación no ionizante, las muestras fueron irradiadas con Luz UV de diferente longitud de onda, en un intervalo de 200-260 nm con incrementos de 10 nm. La irradiación se hizo con un iluminador Newport Oriel Apex modelo 70510, lámpara de xenón modelo 6263 y el monocromador modelo 7412 de la misma marca. De igual forma, para estudiar el comportamiento TL a radiación ionizante, las muestras se irradiaron con rayos X a diferentes dosis, desde 10-1000 cGy. La irradiación se hizo con un acelerador lineal de rayos-X Elekta Synergy, se muestra en la Figura 2.10a. Posteriormente, las muestras fueron leídas en el equipo lector TLD3500 Figura 2.10b. El estudio de la respuesta termoluminiscente de los materiales está en función de la naturaleza de los iones, debido a la presencia de las tierras raras como dopantes, las cuales se caracterizan por tener transiciones características en los electrones del salto de una capa a otra por excitación externa, la cual se puede ser cuantificada, se irradiaron las muestras a diferentes dosis conocidas.



Figura 2.10. Acelerador lineal de Elekta Synergy (a) y Equipo lector TL3500 (b).

Capítulo 1:

3. Resultados y Discusión.

3.1. Caracterización Estructural.

En esta sección del capítulo cuarto de la presente tesis, se presentarán los resultados obtenidos de la caracterización estructural de material, se utilizaron diversas técnicas de caracterización, como lo son: Difracción de rayo X (DRX), refinamiento Rietveld, Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Microscopía electrónica de transmisión. Estas técnicas se usaron en ese orden respectivamente, después de haber obtenido los polvos calcinados a diferentes temperaturas de calcinación, por DRX se determinó su estructura cristalina; por medio de método de Rietveld se pudo confirmar de forma más precisa la estructura cristalina de las muestras que presentaron mejores propiedades luminiscentes. Por medio de MEB se pudo observar la morfología de los polvos en verde y calcinados que fueron obtenidos, por TEM se pudieron observar algunos planos característicos de la fase LaAlO_3 y mediante la técnica de campo oscuro se observó el tamaño de cristalita y parte de la morfología presente en los polvos.

3.1.1. Difracción de rayos X de polvos y refinamiento Rietveld.

Para la caracterización estructural es necesario utilizar la técnica de DRX, ya que debido al método de síntesis, se pueden presentar fases secundarias, que pueden impedir la buena fotoluminiscencia, en nuestro caso al tener diferentes temperaturas de calcinación es necesario llevar a cabo un análisis óptimo de las fases de LaAlO_3 . Cabe mencionar que por efectos de comparación química a nivel atómico, es necesario presentar una muestra sin dopar con respecto a las otras muestras dopadas.

En la Figura 3.1 se presentan, los espectros obtenidos por difracción de rayo X, de las muestras del aluminato de lantano sin dopar calcinadas a diferentes temperaturas. En el primer difractograma se puede observar la difracción de Rayos X correspondientes a la muestra calcinada a 700°C . Los picos presentan bajo intensidad para ángulos bajos, esto se debe a que aún no hay ordenamiento atómico periódico, ya que aún no se presenta ningún pico relacionado con la fase del LaAlO_3 o el pico de algún óxido de lantano o aluminio, mientras que en el segundo difractograma de la muestra calcinada a 800°C , los picos que se encuentran en 23 y 31° aumentan la intensidad de pico hasta un 200% con el incremento de

la temperatura de calcinación, en ángulos altos de 80° se detecta un desplazamiento de la gaussiana en un doble pico. Sin embargo, podemos observar que se tiene la formación de la fase de LAO. El difractograma de la muestra calcinada a 900°C muestra que ese desplazamiento de la gaussiana se elimina, formándose un pico definido, lo cual indica que a mayor temperatura, mayor es la estabilidad termodinámica de la fase de aluminato de lantano. En el último difractograma correspondiente a la muestra calcinada a 1200°C , el aumento de la intensidad de pico es inminente, sin embargo, a los ángulos mayores de 80° se detecta que los picos se encuentran bien definidos debido a la alta cristalinidad. Los picos principales del LaAlO_3 tienen una fase romboedral de la perovskita con un grupo espacial R-3c. Dichos datos se corroboran con la tarjeta de difracción LaAlO_3 - PDF01-085-1071 y no presentan algún pico relevante que indique la formación de fases secundarias en los polvos.

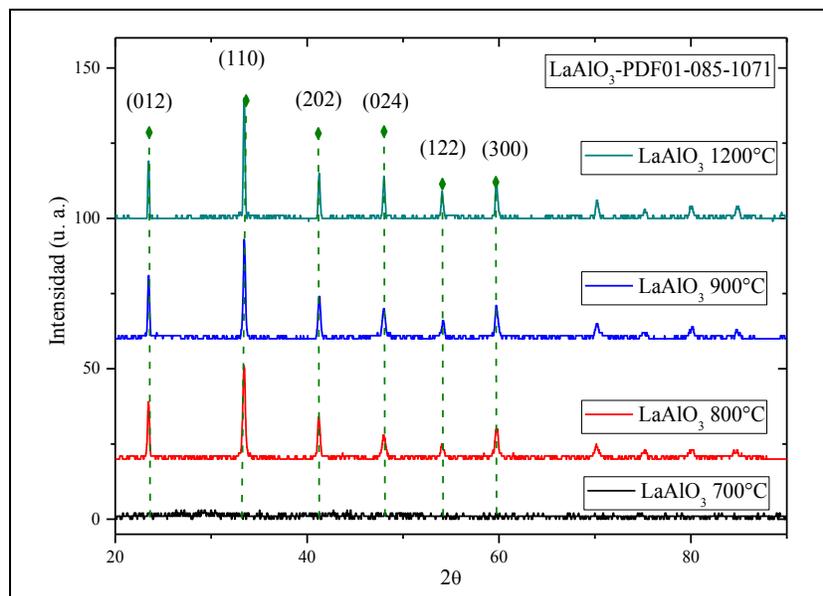


Figura 3.1. Espectros de difracción de la muestra LaAlO_3 , calcinada a diferentes temperaturas.

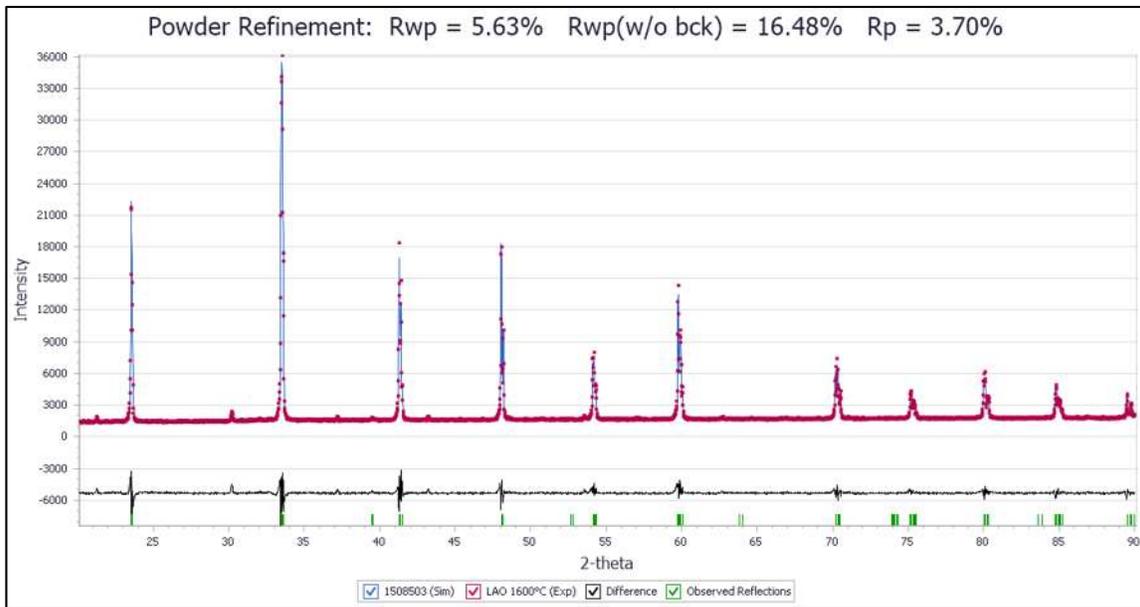


Figura 3.2. Resultados del refinamiento Rietveld de la muestra base LaAlO_3 calcinada a 1600°C . Los datos experimentales se muestran con puntos rojos y el ajuste con línea continua azul.

Por medio del método de refinamiento Rietveld se corroboró que el aluminato de Lantano base LaAlO_3 de la muestra calcinada a 1600°C pertenece a la fase cristalina y grupo espacial antes mencionados, además de comparar y obtener los parámetros de red experimentales con los teóricos, donde $a = 5.38641 \text{ \AA}$ y $b = 13.1907 \text{ \AA}$. En la Figura 3.2 se muestra el refinamiento de la muestra base LaAlO_3 . Se observa como ajustan bien los datos experimentales (puntos) con los teóricos (línea continua), las líneas verticales debajo del difractograma indican las reflexiones esperadas, mientras que la gráfica de la parte inferior representa la diferencia entre los datos experimentales y el ajuste. Se obtuvieron así los siguientes parámetros: $a = 5.39193 \text{ \AA}$ y $c = 13.17714 \text{ \AA}$ con un error de 1.8×10^{-4} y 4.4×10^{-4} respectivamente, además de un índice R_w . (%) = 5.63%. Estos parámetros de red ajustados coinciden bien con los datos reportados en la tarjeta de difracción PDF01-085-1071: $a = 5.386 \text{ \AA}$ y $c = 13.191 \text{ \AA}$.

En la Figura 3.3, se muestran los espectros DRX de las muestras $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinadas a diferentes temperaturas que varían de 700°C a 1200°C por efectos de comparación con el aluminato de Lantano puro. En las mismas se puede apreciar que a la temperatura de 700°C la muestra se encuentra completamente amorfa, al no apreciar picos intensos, para la

temperatura de 800°C, los picos ubicados en ángulos de 22.5°, 33.5° y 41° aumenta su intensidad significativamente, lo que indica que el calentamiento influye en la estabilidad de la fase principal, cabe mencionar que en el pico que se encuentra a 42°, se observa un ligero desplazamiento del pico hacia la derecha, esto se debe principalmente a la presencia del dopante en la estructura cristalina, de acuerdo con M. Maćzka y colaboradores el pico pertenece a la familia de planos (202) [99]. Caso contrario a 900°C donde los picos a 42° sufren un detrimento, es decir ya no se observan, y, el pico a 22.5° queda en el máximo de la gaussiana. Para la temperatura de 1200°C el 94% de los picos están en el máximo de la gaussiana, lo que indica la estabilidad de la fase. La fase presente en el rango de temperatura, es la fase cristalina perovskita romboédrica con grupo espacial R-3m. Los datos de la fase fueron corroborados en la ficha técnica LaAlO₃ - PDF01-085-1071.

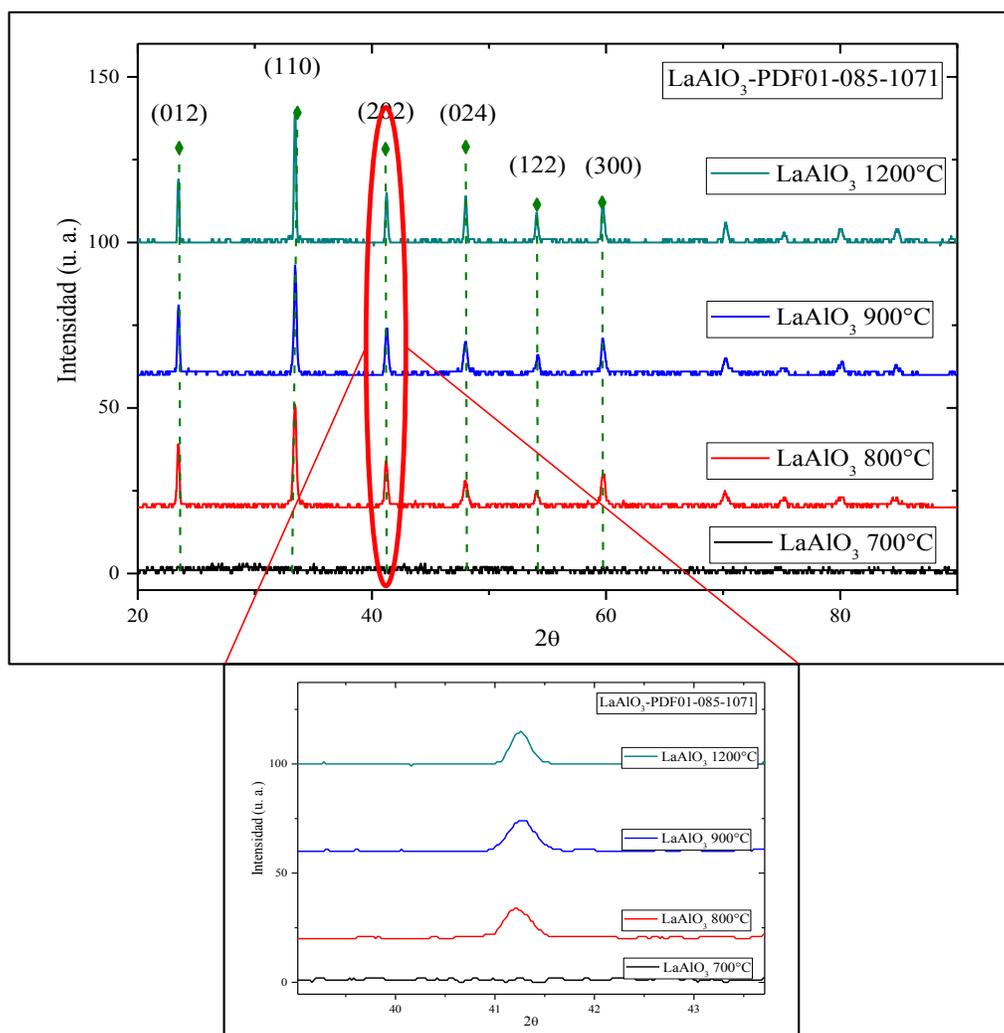


Figura 3.3. Espectros de difracción de la muestra La_{0.98}Eu_{0.02}AlO₃, calcinada a diferentes temperaturas.

En la Figura 3.4 se ilustra la gráfica obtenida del refinamiento para la muestra $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinada a 1600°C . Se observa como ajustan bien los datos con los siguientes parámetros de red experimentales: $a = 5.38218 \text{ \AA}$ y $c = 13.15181 \text{ \AA}$ con un error de 1.3×10^{-4} y 3.3×10^{-4} respectivamente e índice $R_w (\%) = 4.28\%$. Estos parámetros de red ajustados coinciden bien con los datos reportados en la tarjeta de difracción PDF01-085-1071: $a = 5.386 \text{ \AA}$ y $c = 13.191 \text{ \AA}$.

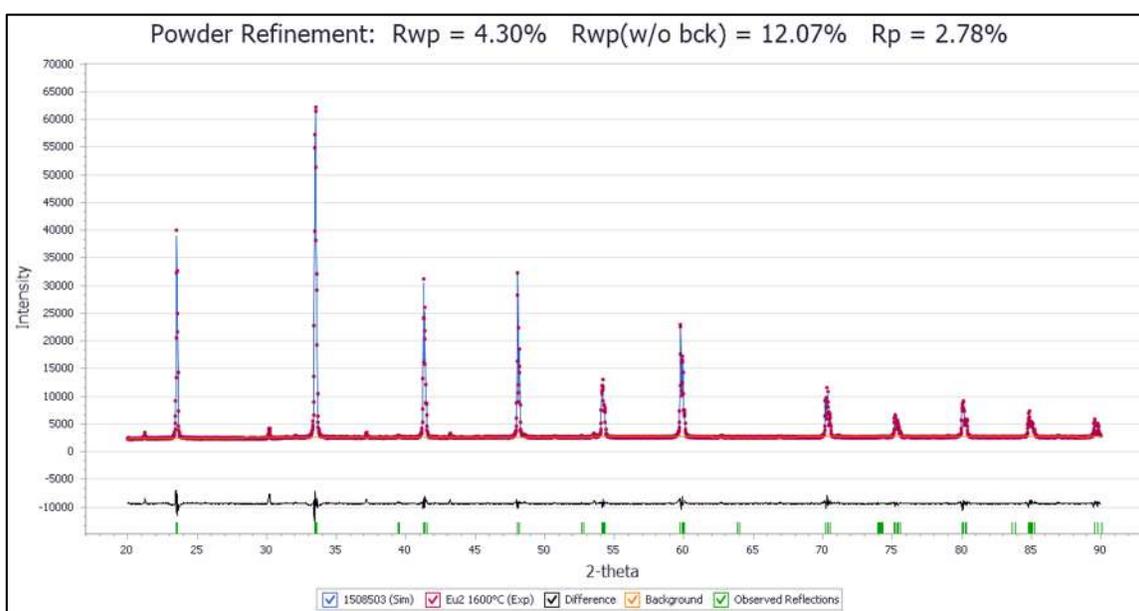


Figura 3.4. Resultados del refinamiento Rietveld de la muestra base $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinada a 1600°C . Los datos experimentales se muestran con puntos rojos y el ajuste con línea continua azul.

La adición del ion Europio en las muestras de Aluminato de Lantano, permite cambios en las propiedades fotoluminiscentes, sin embargo, a nivel estructural este cambio no fue significativo ya que permanece la fase principal, como se puede observar en la Figura 3.5. Las cuales fueron calentadas bajo las mismas condiciones de temperatura para efectos de comparación. Podemos observar que los picos de los ángulos a 22.5 , 32.5 , 41.5 en 2θ , tienen el mismo desplazamiento hacia la derecha debido al cambio de posición atómica del Lantano con el Europio, ya que la diferencia de radio atómico es menor del 1% (250 pm , 245 pm ,

respectivamente) lo cual no permite el cambio de estructura, como se puede ver en Figura 3.6. Regresando a la Figura 3.5, al aumentar la temperatura de 700 a 800°C, prevalece la fase de aluminato de lantano, pero en la muestra calcinada a 1200°C, en el pico que se encuentra en el ángulo a 70.5° con baja intensidad que indican que podría haber la presencia de Europio en solución solida ocupando los sitios del lantano, sin embargo también se puede observar que se define mejor el pico a mayores temperaturas lo cual indica que el tamaño de cristalita aumenta de acuerdo con lo reportado en [99].

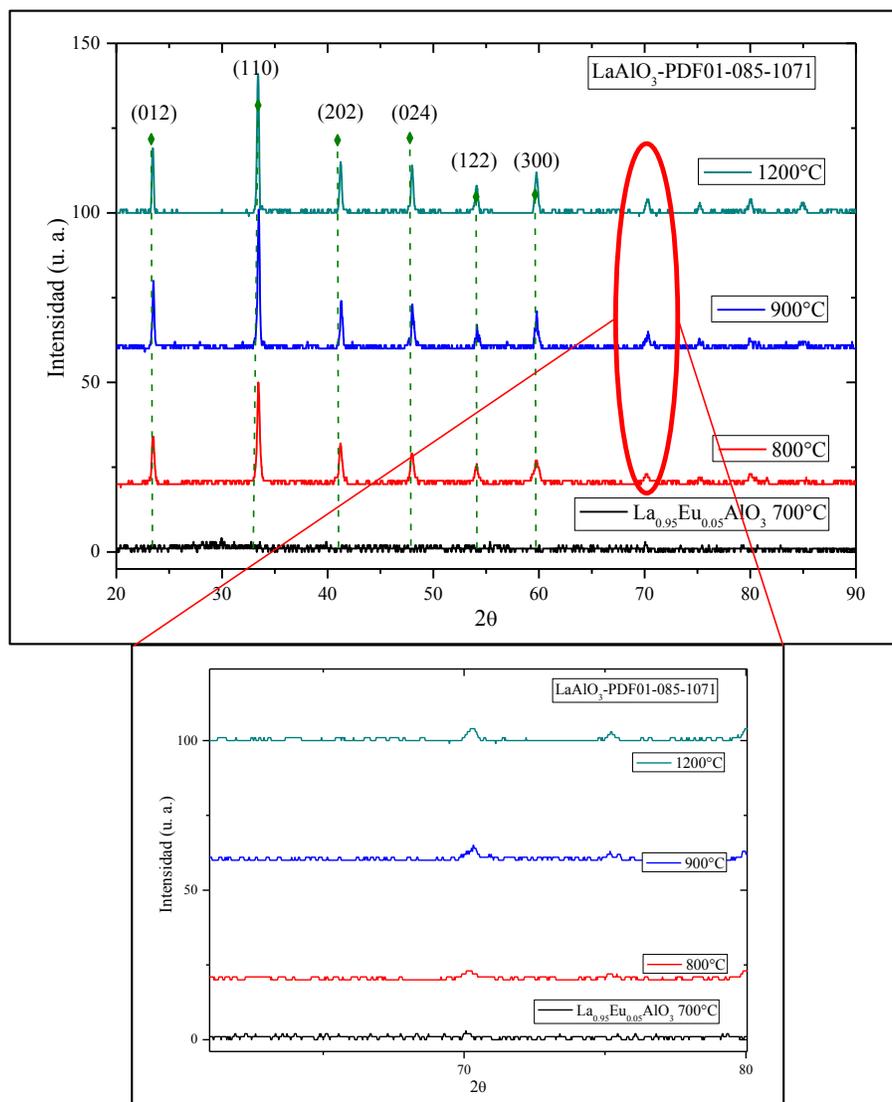


Figura 3.5. Espectros de difracción de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$, calcinada a diferentes temperaturas.

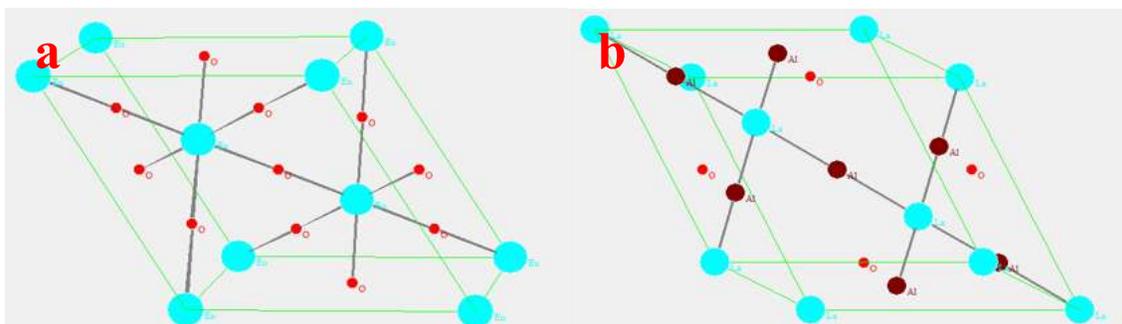


Figura 3.6 Donde se muestra el acomodo atómico del Aluminato de Lantano (a) y la estructura de acomodo atómico del Europio (b).

En la Figura 3.7 se ilustra la gráfica obtenida del refinamiento para la muestra La_{0.95}Eu_{0.05}AlO₃ calcinada a 1600°C. Se observa como ajustan bien los datos con los siguientes parámetros de red experimentales: $a = 5.38218 \text{ \AA}$ y $c = 13.15181 \text{ \AA}$ con un error de 1.3×10^{-4} y 3.3×10^{-4} , respectivamente, e índice $R_w (\%) = 3.45\%$. Estos parámetros de red ajustados coinciden bien con los datos reportados en la tarjeta de difracción PDF01-085-1071: $a = 5.386 \text{ \AA}$ y $c = 13.191 \text{ \AA}$.

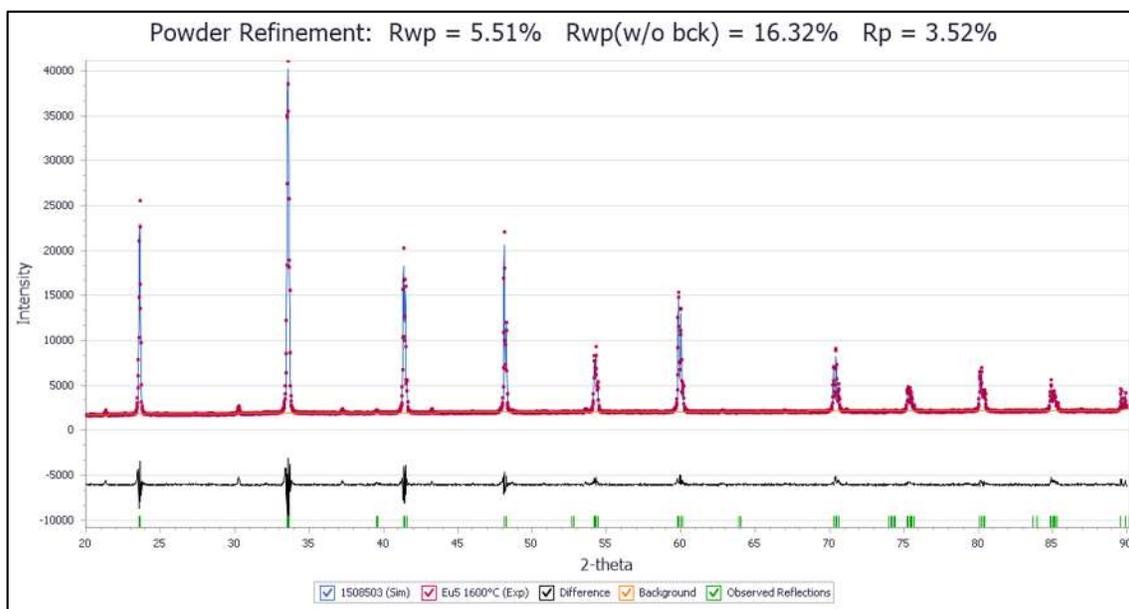


Figura 3.7. Resultados del refinamiento Rietveld de la muestra base La_{0.95}Eu_{0.05}AlO₃ calcinada a 1600°C. Los datos experimentales se muestran con puntos rojos y el ajuste con línea continua azul.

Continuando con el análisis de las muestras dopadas de Aluminato de Lantano, ahora toca mencionar a las muestras dopadas con Praseodimio al 2%, en la Figura 3.8 se muestra los difractogramas de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas. Cabe mencionar que, el radio atómico guarda una diferencia del 1.5% menor que el Lantano, por lo cual el desplazamiento hacia la derecha en las temperaturas de 800 y 900°C se debe principalmente al cambio de posición dentro de la estructura de Aluminato de Lantano por praseodimio, acercándose en el máximo a los 900°C. A diferencia de las Figuras 3.3 y 3.5 de las muestras dopadas con Eu^{3+} calcinadas a la temperatura de 700°C, se muestra la formación del pico al ángulo de 32.5, el cual es el pico principal y característico del Aluminato de Lantano. A temperaturas de 900 y 1200°C se muestra un aumento en la intensidad del pico de 70° disminuyendo el ancho, debido a la mayor cristalinidad (aumento de tamaño de cristal) por efecto de la temperatura.

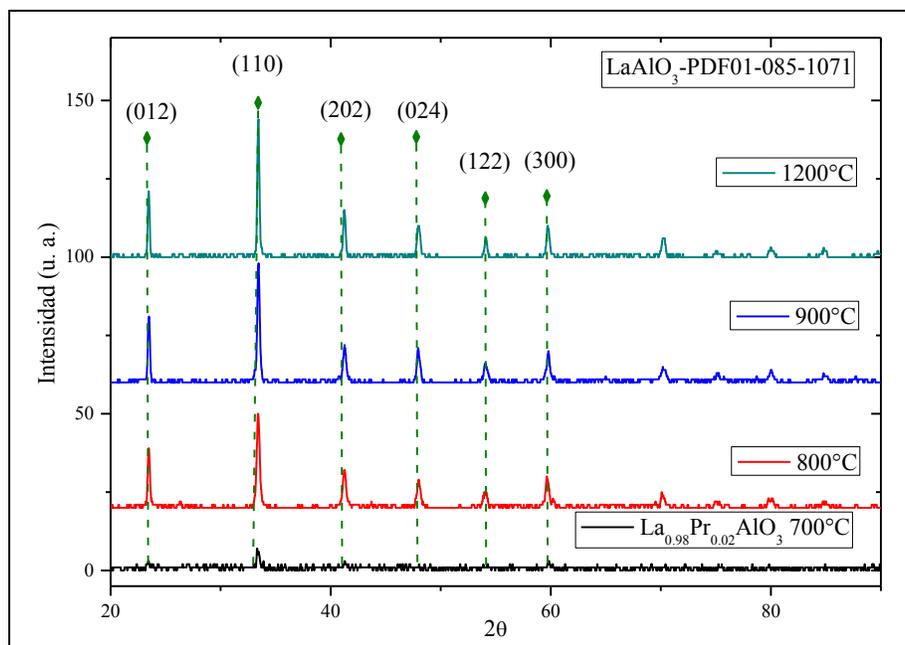


Figura 3.8. Espectros de difracción de la muestra $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$, calcinada a diferentes temperaturas.

En la Figura 3.9 se ilustra la gráfica obtenida del refinamiento para la muestra $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinada a 1600°C. Se observa como ajustan bien los datos con los siguientes parámetros de red experimentales: $a = 5.38218 \text{ \AA}$ y $c = 13.15181 \text{ \AA}$ con un error de

1.3×10^{-4} y 3.3×10^{-4} , respectivamente, e índice R_w (%) = 4.28%. Estos parámetros de red ajustados coinciden bien con los datos reportados en la tarjeta de difracción PDF01-085-1071: $a = 5.386 \text{ \AA}$ y $c = 13.191 \text{ \AA}$.

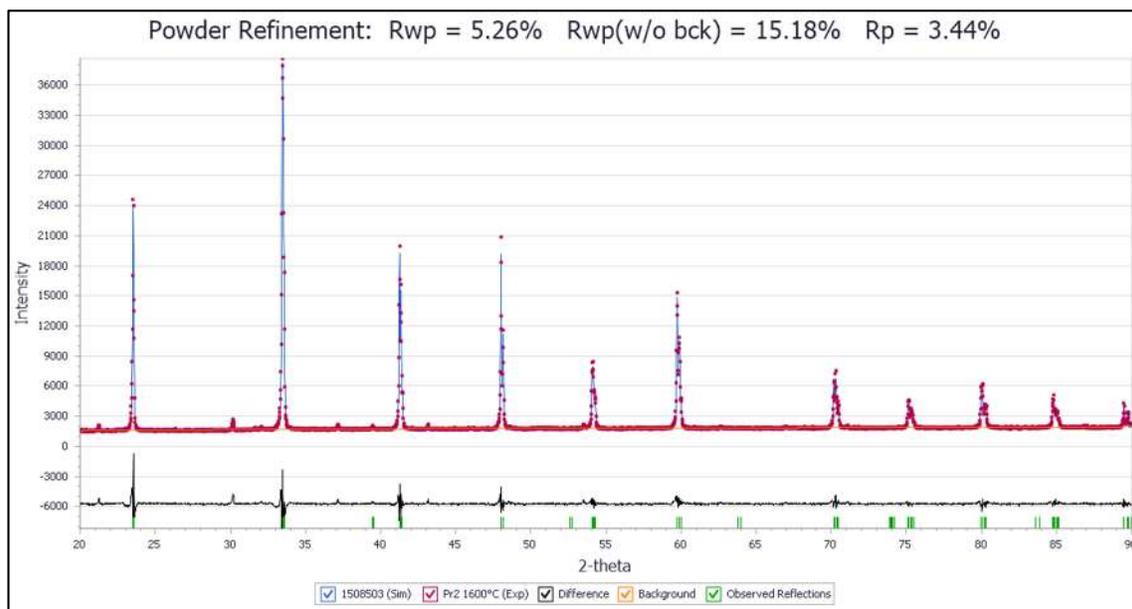


Figura 3.9. Resultados del refinamiento Rietveld de la muestra base $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinada a 1600°C . Los datos experimentales se muestran con puntos rojos y el ajuste con línea continua azul.

En la Figura 3.10 se observa la segunda muestra de praseodimio ahora con un aumento de 5% en peso del elemento, el cual no afecta al cambio de estructura significativamente. Por otro lado, se puede observar que a la temperatura de 700°C en el pico de 42.5° , el máximo coincide con la fase principal de Aluminato de Lantano. Los DRX de las temperaturas consecutivas llevan el mismo comportamiento, mencionado anteriormente. cabe mencionar que, el radio atómico guarda una diferencia del 1.5% menor que el Lantano, por lo cual, el desplazamiento hacia la derecha en las temperaturas de 800 y 900°C se debe principalmente al cambio de posición dentro de la estructura de Aluminato de Lantano por praseodimio, acercándose en el máximo a los 900°C . A diferencia de las Fig. 3.3 y 3.5 a la temperatura de calentamiento de 700°C se muestra el pico de 32.5° característico del Aluminato de Lantano. A temperaturas de 900 y 1200°C se muestra un aumento en la intensidad del pico de 70° , disminuyendo el ancho, debido al crecimiento cristalino por el efecto de la temperatura.

Seguindo la misma logística, en la Figura 3.11 se muestran el análisis por Rietveld de la muestra calcinada a 1600°C. El refinamiento presenta un error del 2.31×10^{-4} con un valor de $R = 2.33\%$.

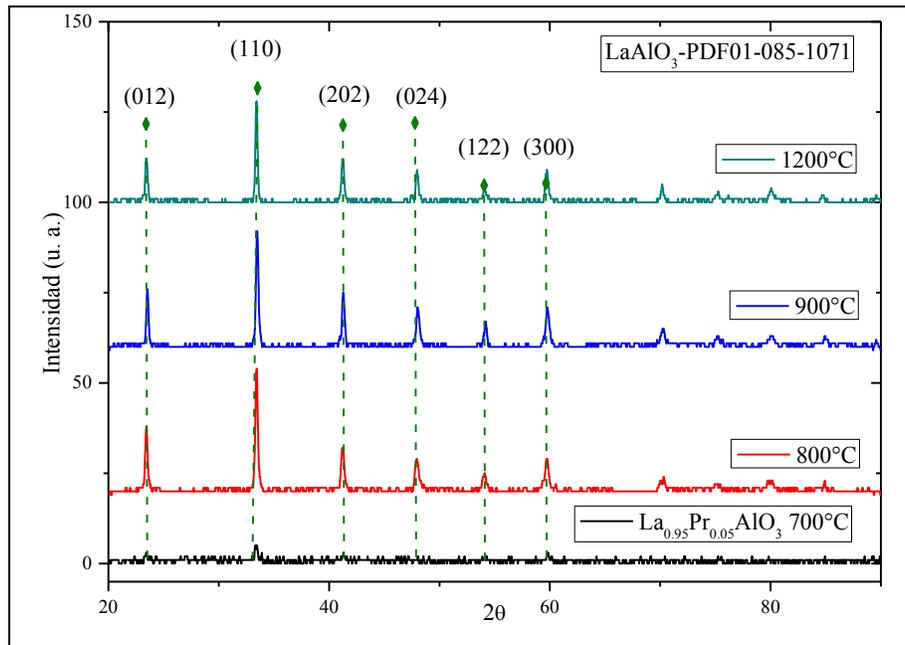


Figura 3.10. Espectros de difracción de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$, calcinada a diferentes temperaturas.

Para los DRX de las Figuras 3.12 y Figura 3.14 muestran las figuras dopadas con Disprosio al 2 y 5%, respectivamente, donde podemos observar que las muestras fueron calcinadas desde 700°C a 1200°C, y el análisis de DRX se llevó a cabo con una condición de 0.02° por paso en un rango de 2θ de 20-90°. Es claro que la intensidad de los picos aumenta conforme aumenta la temperatura. Por otro lado se observa que la intensidad de los picos cambia con respecto a la composición del elemento dopante, a la temperatura de 800°C, el aumento de la muestra de praseodimio a la muestra de disprosio el pico tiene un aumento del 25% debido a la difusión por volumen durante la coalescencia de los granos. Esta difusión es por volumen lo que permite la mayor movilidad de materia.

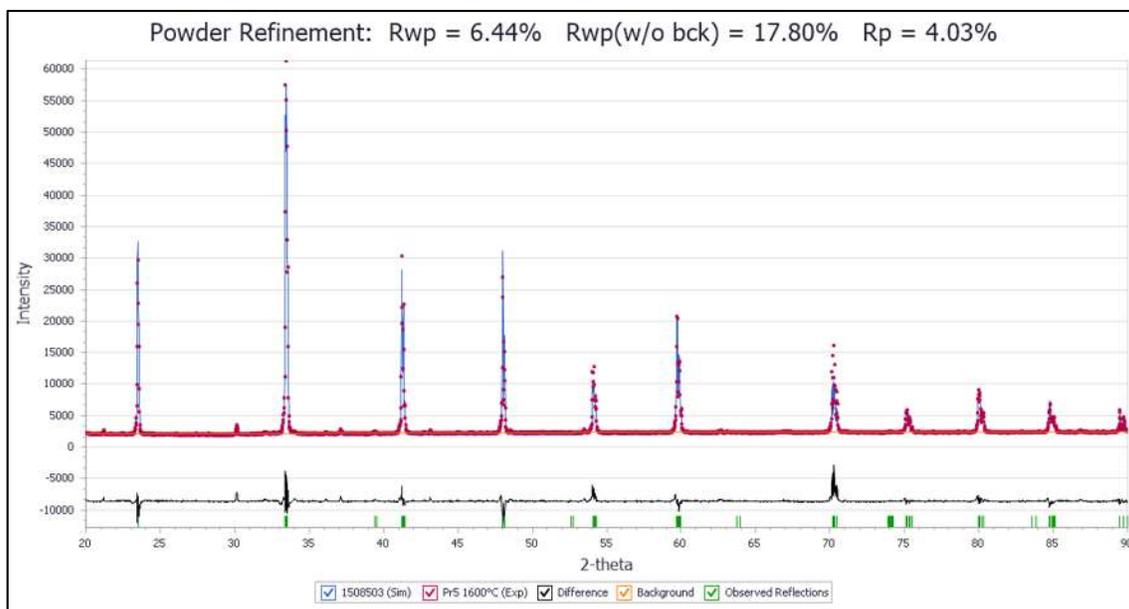


Figura 3.11. Resultados del refinamiento Rietveld de la muestra base $\text{La}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinada a 1600°C .

Los datos experimentales se muestran con puntos rojos y el ajuste con línea continua azul.

A partir de los 1200°C , el máximo coincide con la extensión del pico, logrando así un acoplamiento del 92% con respecto a la fase del Aluminato de Lantano.

De igual forma, por el método de refinamiento Rietveld se corroboró que el aluminato de lantano base $\text{La}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{AlO}_3$ de la muestra calcinada a 1600°C . En la Figura 3.13 se observa como ajustan bien los datos experimentales (puntos) con los teóricos (línea continua). Se obtuvieron así los siguientes parámetros: $a = 5.36347 \text{ \AA}$ y $c = 13.10554 \text{ \AA}$ con un error de 1.8×10^{-4} y 4.5×10^{-4} , respectivamente, además de un índice R_w . (%) = 5.22%. Estos parámetros de red ajustados coinciden bien con los datos reportados en la tarjeta de difracción PDF01-085-1071: $a = 5.386 \text{ \AA}$ y $c = 13.191 \text{ \AA}$.

Por último, la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ también fue estudiada por el método de refinamiento Rietveld y se pudo corroborar que el aluminato de lantano dopado con disprosio al 5%, ajusta considerablemente bien con los parámetros de red de los datos reportados en la tarjeta de difracción PDF01-085-1071. En la Figura 3.15 se observa a simple vista que ajustan bien los datos experimentales (puntos) con los teóricos (línea continua). Se obtuvieron los siguientes parámetros de red experimentales: $a = 5.36342 \text{ \AA}$ y $c = 13.10185 \text{ \AA}$ con un error de 2×10^{-4} y 4.9×10^{-4} , respectivamente, además de un índice R_w . (%) = 5.81%.

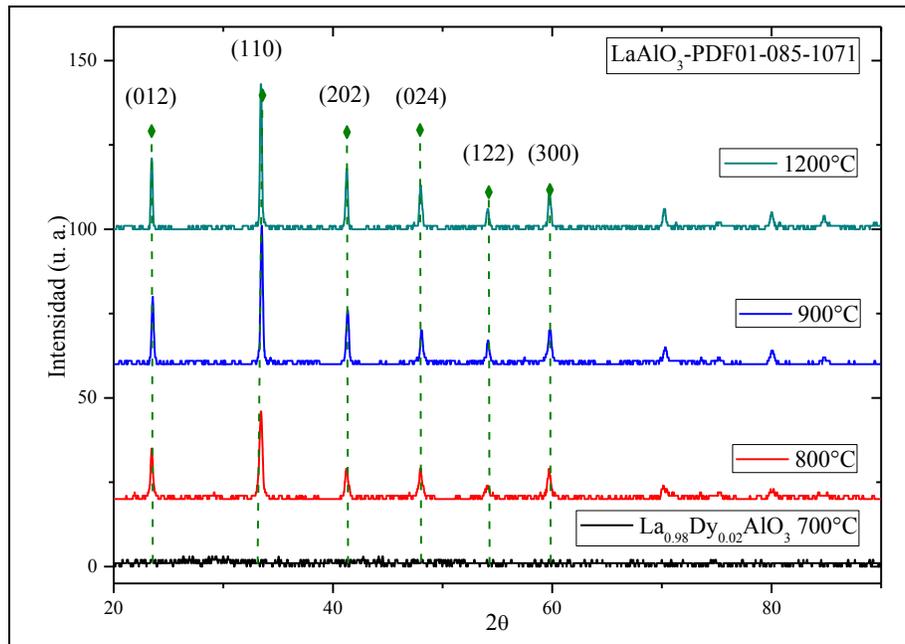


Figura 3.12. Espectros de difracción de la muestra $\text{La}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{AlO}_3$, calcinada a diferentes temperaturas.

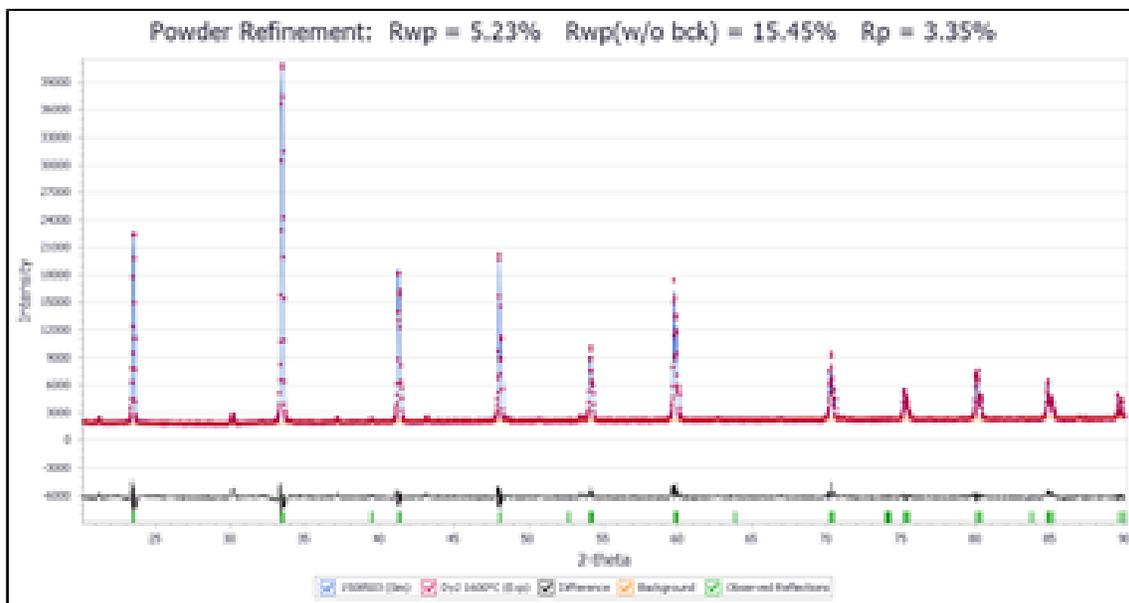


Figura 3.13. Resultados del refinamiento Rietveld de la muestra base $\text{La}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinada a 1600°C.

Los datos experimentales se muestran con puntos rojos y el ajuste con línea continua azul.

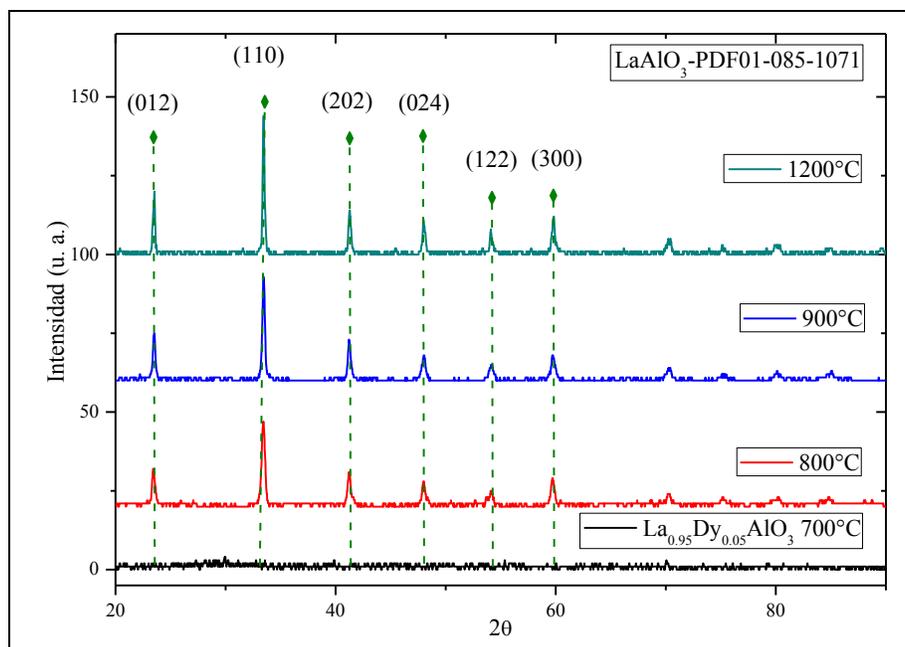


Figura 3.14. Espectros de difracción de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$, calcinada a diferentes temperaturas.

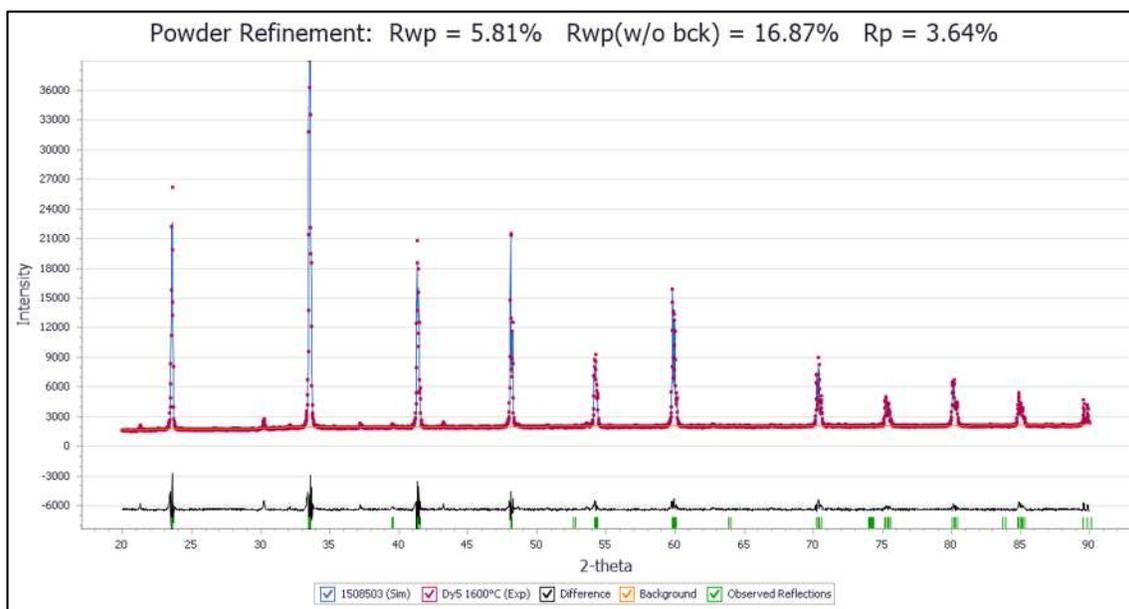


Figura 3.15. Resultados del refinamiento Rietveld de la muestra base $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinada a 1600°C .

Los datos experimentales se muestran con puntos rojos y el ajuste con línea continua azul.

Los átomos de Oxígeno en la estructura de Disproseo guardan una posición de 4a (0, 0, 1) y el Dy^{3+} como es equivalente en el tamaño de radio al lantano, ocupa una posición de 8e (0,

0, U) [100, 101]. A diferencia del Pr^{3+} al guardar la misma simetría que el Dy cambia de posición a D_{2d} y C_{2u} , respectivamente, por lo que la estructura se describe usualmente como un compuesto de cadenas ortohedricas distorsionadas en los vértices. Figura 3.16

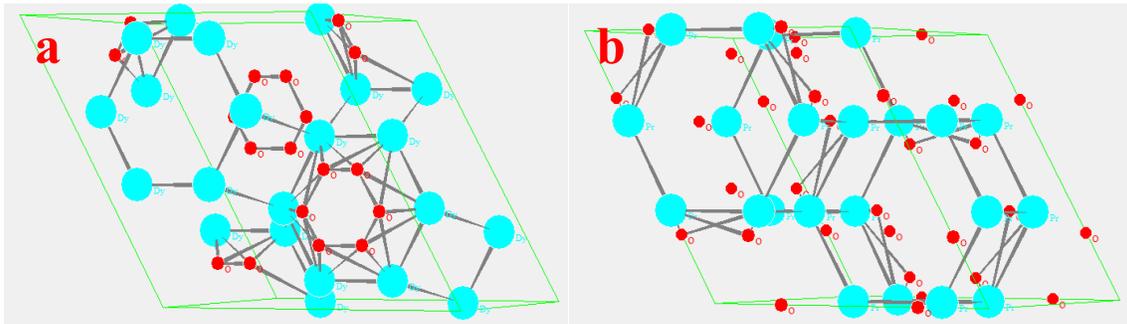


Figura 3.16 Estructuras de las muestras de Dy y Pr, donde el acomodo estructural de los átomos para: a) Dy y b) Pr.

Sin embargo, los resultados de DRX de las muestras de LaAlO_3 puro y dopado con Eu^{3+} presentan su pico máximo que pertenece a la familia de planos (110) en el mismo valor de 2θ . Pero, para las muestras dopadas con Pr^{3+} y Dy^{3+} , su pico perteneciente a la familia de planos (110) sufre un ligero desplazamiento a la derecha, lo cual nos indica que hay un cambio en los parámetros de red modificando su simetría.

3.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Una vez sintetizado el compuesto se caracterizará microestructuralmente por medio de Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión (MEB, MET) y Análisis por espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS). La finalidad del uso de estas técnicas es determinar el tamaño, morfología y distribución de los granos en las muestras, además de su estudio estructural por medio de MET.

En la Figura 3.17a se observa la micrografía de los precursores de LaAlO_3 secados por Spray Dryer, de igual forma, en 3.17b se presenta a mayor aumento la imagen donde se aprecia la presencia de esferas huecas y por medio del método de intersecciones se determinó el tamaño promedio del diámetro de cada aglomerado esférico, midiendo la distancia mayor entre extremos de la partícula, se hizo un barrido de 5 micrografías tomadas en diferentes zonas. Se observa una distribución de formas esféricas. Por su parte, los datos obtenidos, muestran que el tamaño de esferas se encuentra alrededor de $2.5 \mu\text{m} \pm 1.7 \mu\text{m}$.

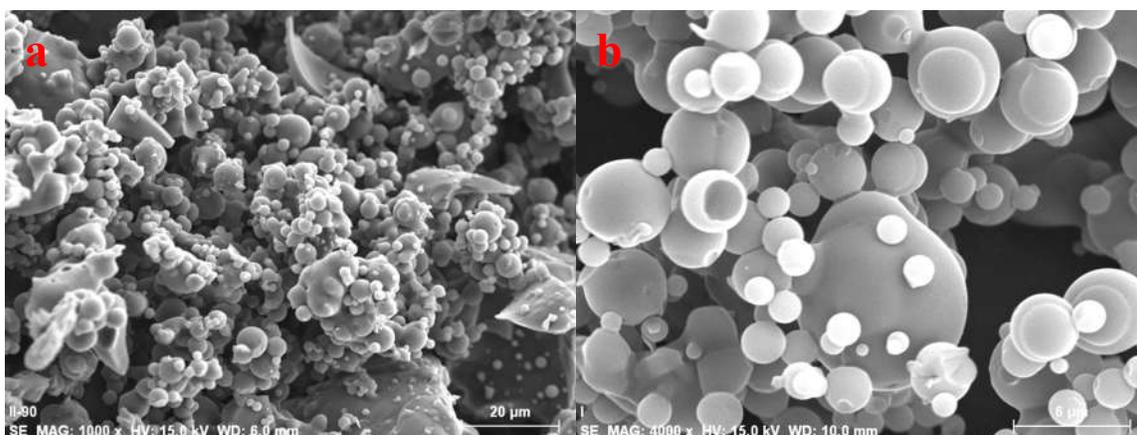


Figura 3.17. a) La micrografía muestra el precursor secado por Spray Dryer LaAlO_3 . En b) se observa que algunas de las partículas son huecas.

Las micrografías de la Figura 3.18 muestran las morfologías de LaAlO_3 calcinada a diferentes temperaturas. En 3.16a se observa la morfología de agregados de partículas esféricas lisos, la muestra fue calcinada a 700°C . La micrografía de la Figura 3.16b corresponde a la muestra que fue calcinada a 800°C y la Figura 3.18b corresponde a la

muestra de LaAlO_3 calcinada a 900°C , se nota la morfología esférica, típica del Spray Drying, sin embargo, en las esferas no se observa gran formación de cuello (inicio de sinterización) entre los aglomerados esféricos, Figura 3.18a, b, c; con el aumento de la temperatura, los cuellos comienzan a cerrarse como se observa en la Figura 3.16d que expone la muestra calcinada a 1200°C , en ésta existen zonas donde no se lleva a cabo una densificación del polvo debido a la temperatura de calcinación, teniendo poros en los aglomerados. La temperatura no afecta a la morfología, sin embargo, se alcanza a ver un crecimiento en el tamaño de las partículas que conforman los aglomerados debido al incremento de la temperatura de calcinación, como se observa en las imágenes, esto concuerda con lo reportado por Nandiyanto y colaboradores, donde ellos describen la formación de partículas esféricas huecas, y esto depende principalmente de la concentración de la solución alimentada al Spray Dryer y a la viscosidad de la misma [96, 102, 103].

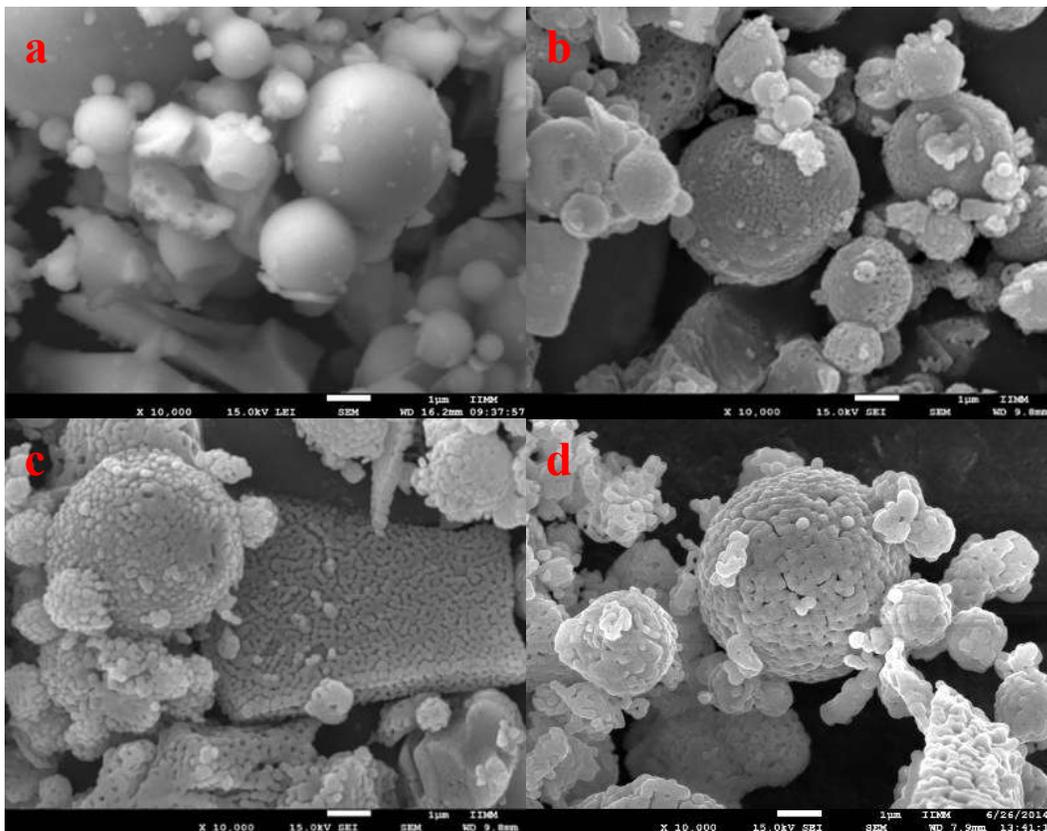


Figura 3.18. Muestra los aglomerados esféricos del LaAlO_3 de alrededor de $2\ \mu\text{m} \pm 1.6\ \mu\text{m}$. a) 700°C , b) 800°C , c) 900°C y d) 1200°C .

En la Figura 3.19 se muestra la micrografía del LaAlO_3 calcinado y sinterizado a 1600°C por 5 horas, en 3.19a se observa la formación de aglomerados compuestos por partículas de alrededor $5\mu\text{m} \pm 2\mu\text{m}$. Se puede observar que los aglomerados de partículas esféricas obtenidos por Spray Drying se perdieron por la deformación al momento de prensar el polvo y por difusión durante el crecimiento de los granos, esto se debió a la alta temperatura de calcinación usada. Sin embargo, las muestras que son sinterizadas tienen un aumento en el tamaño de grano, y esto se debe al mayor contacto superficial que hay entre las partículas al ser prensadas. El tamaño de los granos en la pastilla es de alrededor de $9\mu\text{m} \pm 2\mu\text{m}$.

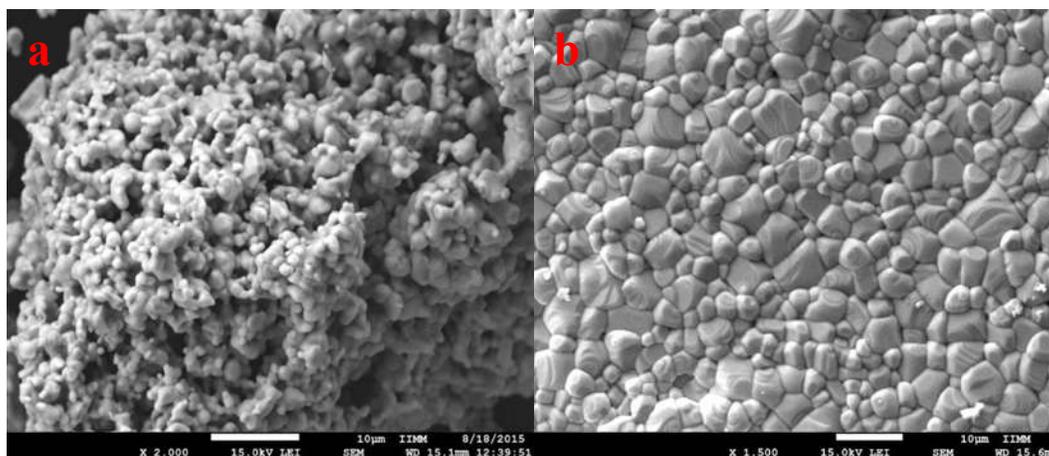


Figura 3.19. Micrografía del LaAlO_3 calcinada y sinterizada a 1600°C .

En la Figura 3.20 se presentan las micrografías de las muestras de LaAlO_3 dopadas al 2% con Eu^{3+} y calcinadas a diferentes temperaturas. A simple vista se puede observar en la muestra calcinada a 700°C , se tienen aglomerados esféricos lisos mayores a una micra, Figura 3.20a. De igual forma, en la Figura 3.18b se observa que se tienen aglomerados esféricos de tamaños de micras, compuestos por partículas de tamaño submicrónico, la muestra fue calcinada a 800°C . En la muestra calcinada a 900°C también se nota una morfología esférica, típica del Spray Drying, sin embargo, en las esferas no se alcanza a observar en detalle la difusión y coalescencia de formación de cuellos entre las partículas,

esto puede ser debido a la calidad de la imagen. Sin embargo, con el aumento de la temperatura, los cuellos comienzan a formarse debido a la temperatura de 1200°C, también existen zonas donde la densificación del polvo fue menor, es decir, se observa mayor porosidad, como se puede observar en 3.20d. El aumento de la cantidad de europio no afecta a la morfología, como se observa en las micrografías, esto se debe principalmente a que la ruta de síntesis fue la misma y no se variaron los parámetros del secado por pulverización y de igual forma, tampoco existe un cambio estructural por la adición de Eu^{3+} como se comprobó por DRX.

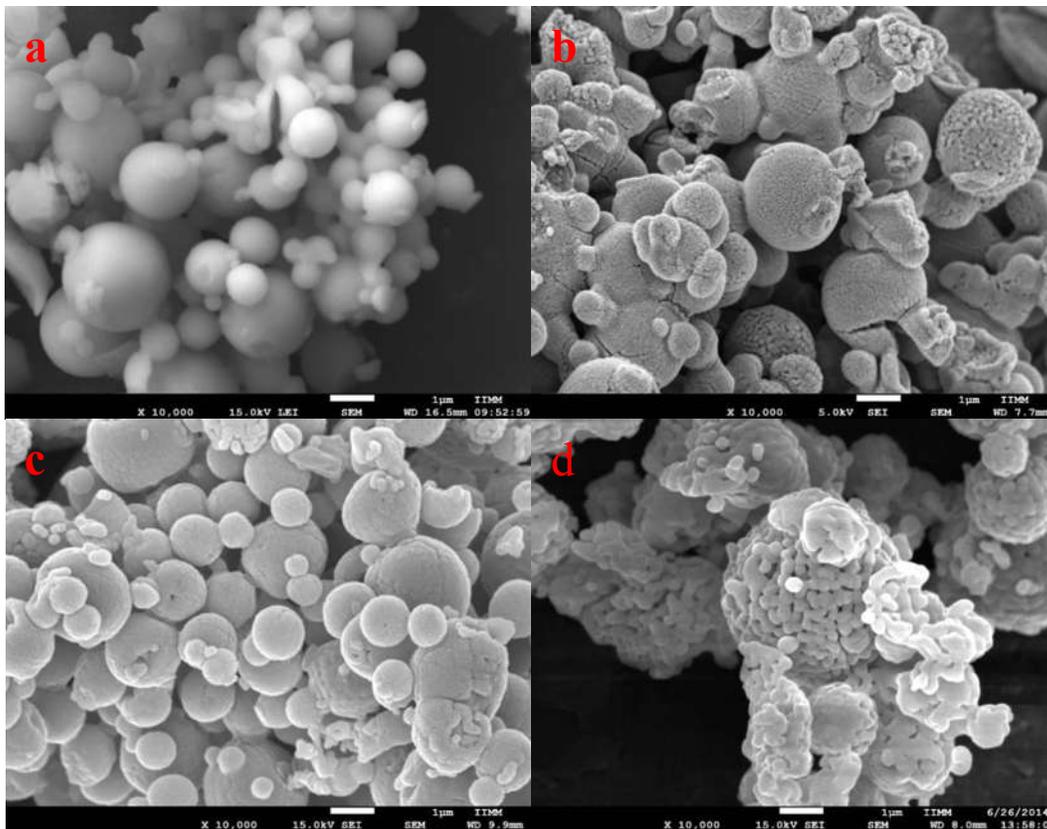


Figura 3.20. Muestra los aglomerados esféricos del $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ de alrededor de $2 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$. a) 700 °C, b) 800 °C, c) 900 °C y d) 1200 °C.

La muestra $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ que fue calcinada a diferentes temperaturas, se presenta en la Figura 3.21, donde en 3.21a se puede apreciar la muestra calcinada a 700°C, se obtuvieron aglomerados esféricos lisos de alrededor de $2 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$, en las micrografías 3.21b y 3.21c

se aprecian a simple vista que, la forma esférica se conserva, las muestras fueron calcinadas a 800°C y 900°C, respectivamente. Sin embargo, las esferas son rugosas con tamaño promedio de $2 \mu\text{m} \pm 1.2 \mu\text{m}$ y están conformadas por partículas submicrónicas. En los polvos calcinados a 1200°C existen zonas donde no lleva a cabo la consolidación del polvo, pero, hay formación de cuellos entre las partículas submicrónicas, como se observa en la Figura 3.21d, debido al inicio de la sinterización entre los aglomerados. El aumento de la cantidad de Eu^{3+} no afecta a la morfología, debido a que se usó la misma ruta de síntesis y parámetros de secado.

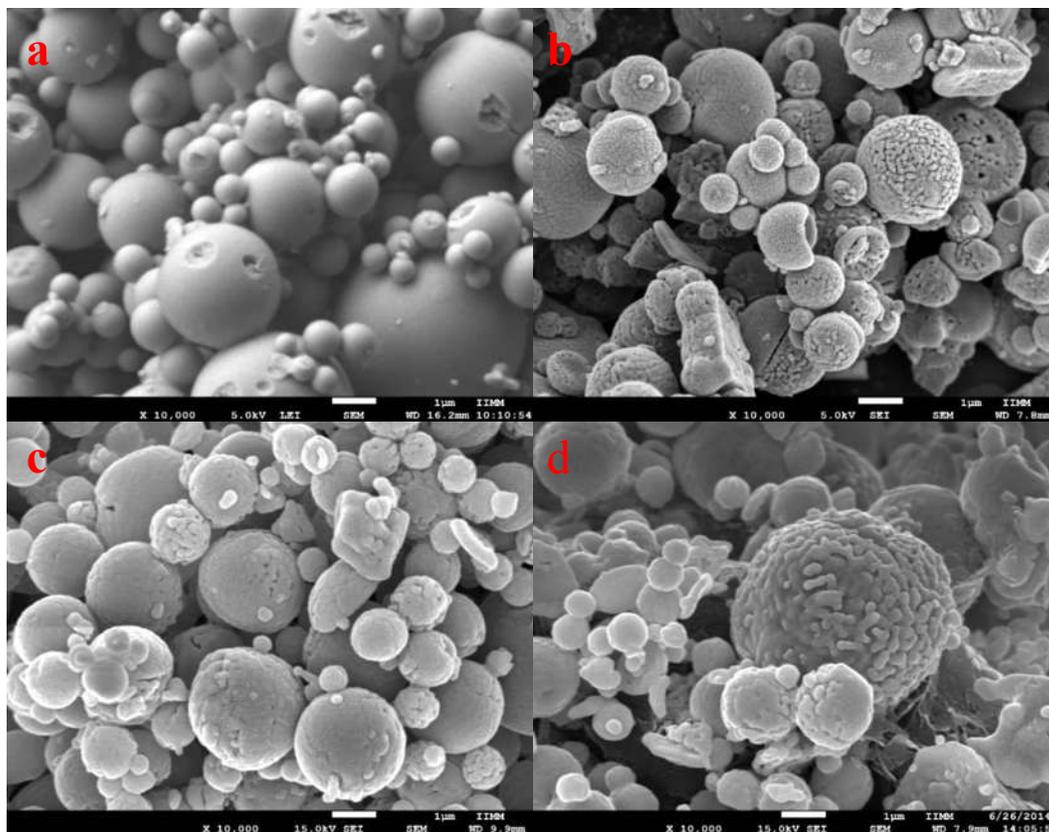


Figura 3.21. Muestra los aglomerados esféricos del $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ de alrededor de $2 \mu\text{m} \pm 1.2 \mu\text{m}$. a) 700 °C, b) 800 °C, c) 900 °C y d) 1200 °C.

La muestra de LaAlO_3 que fue impurificada con Eu^{3+} al 5% también se calcinó y sinterizó a 1600°C durante 5 horas, con el fin de estudiar sus propiedades termoluminiscentes, en la Figura 3.22 se muestran ambas micrografías. Se puede observar que en la muestra que solo

fue calcinada a 700°C (Figura 3.22a), presenta un tamaño de aglomerado alrededor de $5.5 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$, estos aglomerados aparentemente son sólidas compactas y no están compuestas por partículas submicrónicas, esto debido a que sus partículas son altamente amorfas. Sin embargo, en 3.22b al analizar la muestra que fue sinterizada a 1600°C por 5 horas, el tamaño de grano crece aún más, ya que tiene un tamaño promedio de $9 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$, también, de acuerdo con lo reportado Hsuan-Fu Yu y colaboradores, A. Suresh Kumar y col. y Cristiane A. da Silva que reportan que el tamaño de cristalita se incrementa considerablemente con el aumento de la temperatura de calcinación, en los aglomerados tenemos ese mismo crecimiento [3, 104, 105].

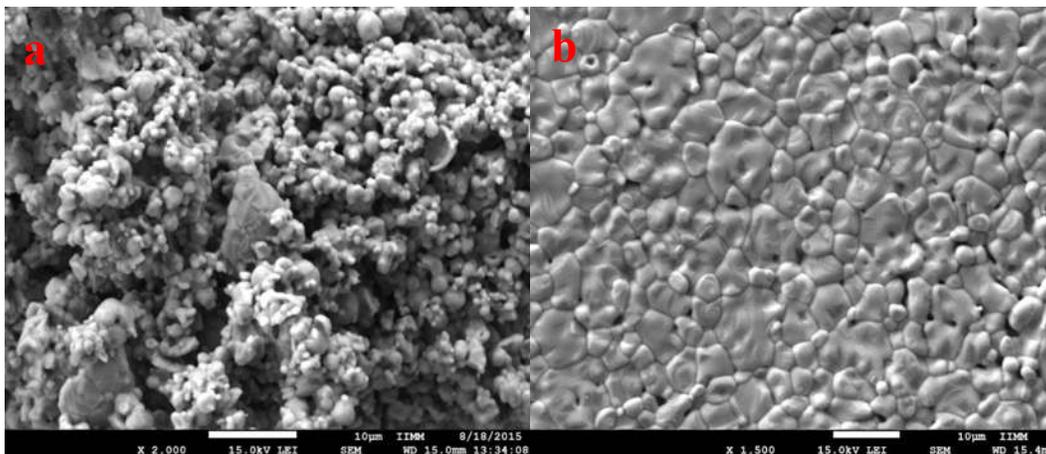


Figura 3.22. $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinada y sinterizada a 1600°C durante 5 horas.

Se estudió el comportamiento de la microestructura de los polvos cuando el aluminato de lantano es dopado con Praseodimio, en la Figura 3.23 se pueden apreciar las micrografías de la muestra LaAlO_3 dopado al 2% con Pr^{3+} . Se puede ver que, también se tiene la formación de aglomerados esféricos y que al aumentar la temperatura revela más que las esferas y estructuras están compuestas por partículas submicrónicas, debido a la cristalización y crecimiento grano. Las muestras calcinadas a 700°C y 800°C se observan en las Figuras 3.23a y 3.23b, respectivamente, vemos aglomerados esféricos, sin embargo, en las muestras calcinadas a 900°C y 1200°C Figuras 3.23c y 3.23d se nota la morfología de los aglomerados es laminar, esto se debe a que mucho de precursor al secarse en el Spray Drying se adhiere a las paredes de la cámara de secado y al ciclón, y de ahí provienen la morfología

laminar, sin embargo, también vemos la formación de aglomerados esféricos, estas estructuras son típica del Spray Drying.

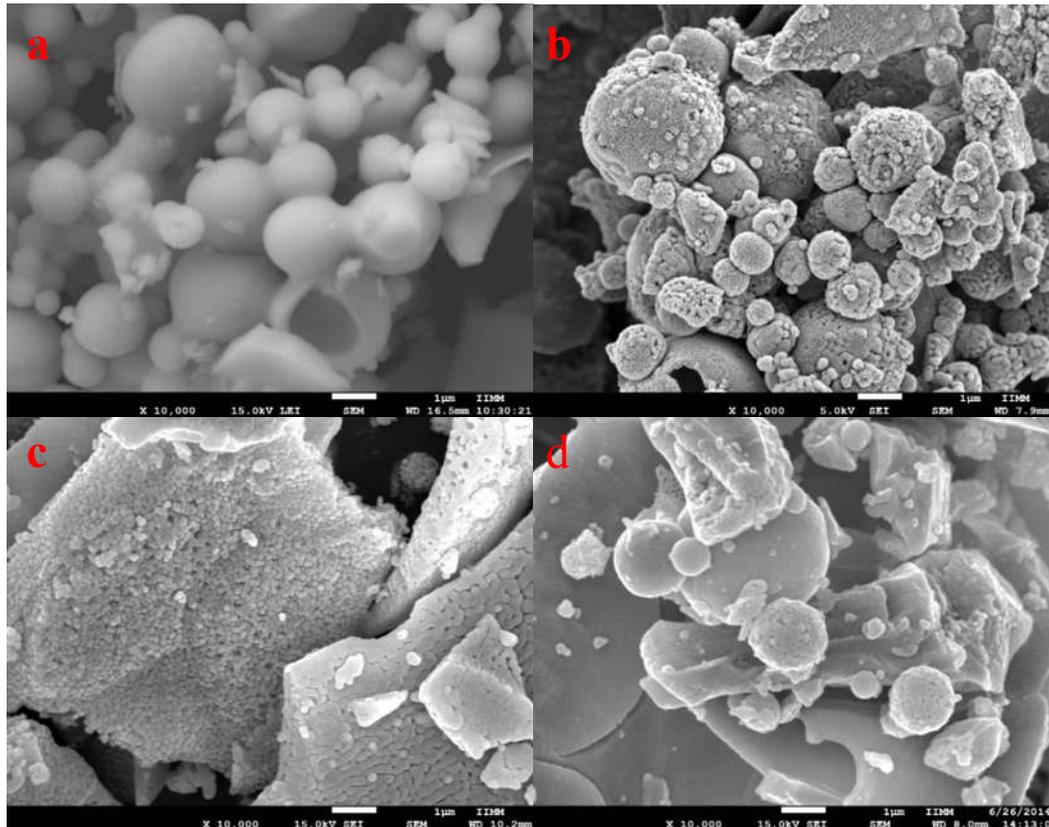


Figura 3.23. Muestra los aglomerados esféricos del $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ de alrededor de $1.4 \mu\text{m} \pm 0.8 \mu\text{m}$. a) 700 °C, b) 800 °C, c) 900 °C y d) 1200 °C.

Para la muestra de aluminato de lantano dopada con Pr^{3+} al 2%, también se presenta la formación de aglomerados de partículas con tamaño de $4 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$ (Fig. 3.24a). Este comportamiento similar se debe principalmente a la ruta de obtención. La Figura 3.24b muestra la micrografía superficial del compacto después de la sinterización, se observa que el crecimiento de grano es mayor que en los polvos. El tamaño de grano fue estimado mediante el análisis de imágenes en varias micrografías y se encontró un tamaño promedio de $6 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$.

En la Figura 3.25 se muestra el estudio del comportamiento de la microestructura de los polvos cuando el aluminato de lantano es dopado con Praseodimio al 5% y calcinados a diferentes temperaturas. En la Figura 3.25a se pueden apreciar la micrografía de la muestra calcinada a 700°C, la cual presenta aglomerados de esferas lisas. Se puede ver que, también tenemos la formación de aglomerados esféricos rugosos, los cuales están formados por partículas submicrónicas, este comportamiento se presenta al calcinar las muestras a 800°C y 900°C en las Figuras 3.25b y 3.25c, respectivamente. Sin embargo, en la muestra que fue calcinada a 900°C tienen polvos en forma laminar, que puede venir del polvo que se adhiere a las paredes de la cámara de secado del Spray Dryer. También, su puede observar en la Figura 3.25d correspondiente a la muestra calcinada a 1200°C, las partículas submicrónicas que componen los aglomerados crecen de tamaño y existe el fenómeno de coalescencia entre estas partículas debido a la sinterización localizada dentro de cada aglomerado.

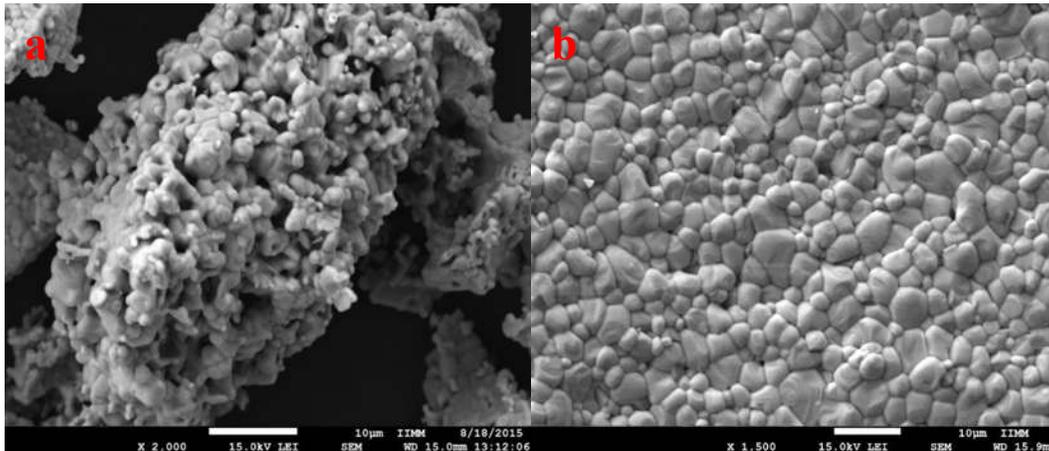


Figura 3.24. Muestra las micrografías de $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinada y sinterizada a 1600°C.

Las micrografías de la Figura 3.26 se muestran la morfología de los polvos de LaAlO_3 dopado al 2% con Dy, a simple vista se observa que la muestra está constituida por aglomerados esféricos. Teniendo en 3.24a aglomerados esféricos lisos, calcinados a 700°C durante 3 horas. Sin embargo, en las imágenes 3.26b y 3.26c de las muestras calcinadas a mayor temperatura, se observan estructuras rugosas compuestas por partículas

submicrónicas, cabe mencionar que los aglomerados de partículas esféricas tienen un tamaño promedio alrededor de $2.2 \mu\text{m} \pm 1.3 \mu\text{m}$. La muestra que fue calcinada a 1200°C , se observa en la Figura 3.26d, se aprecia la difusión y los cuellos de partículas submicrónicas que las componen comienzan a cerrarse. Se tiene la formación de láminas con poca presencia de partículas esféricas, las esferas tienen un tamaño promedio de $1.5 \mu\text{m} \pm 0.8 \mu\text{m}$. El dopar aluminato de lantano con Dy^{3+} no afecta a la morfología ya que el cambio estructural de la simetría R-3c a Pm-3m no existe, como reportan M. Mączka y colaboradores en [99].

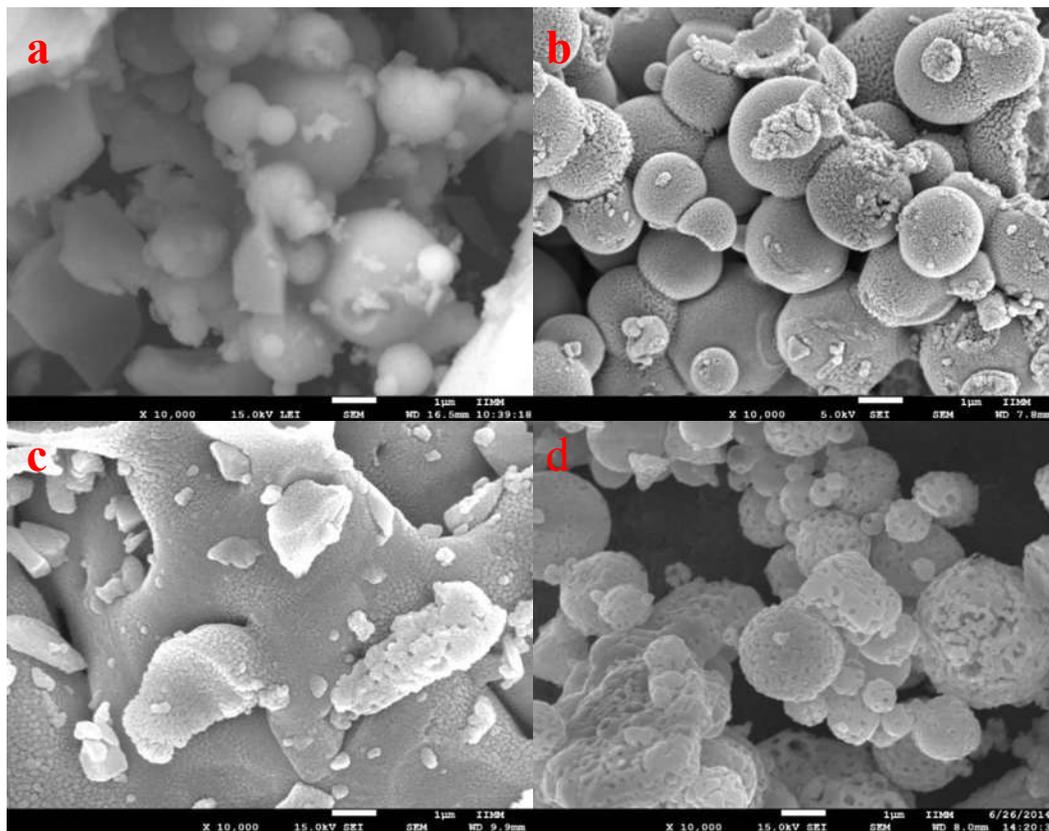


Figura 3.25. Muestra los aglomerados esféricos del $\text{La}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ de alrededor de $2.1 \mu\text{m} \pm 0.7 \mu\text{m}$. a) 700°C , b) 800°C , c) 900°C y d) 1200°C .

En la Figura 3.27 se muestra el estudio de la morfología del LaAlO_3 dopado con Dy^{3+} al 5%, las muestras fueron calcinadas a 700°C , 800°C , 900°C y 1200°C por 3 horas y se muestran en las Figuras 3.27a, 3.27b, 3.27c y 3.27d, respectivamente. En 3.27a se observa la morfología de partículas esféricas lisas. En las micrografías se nota una morfología esférica,

con tamaño promedio del alrededor de $2 \mu\text{m} \pm 1.1 \mu\text{m}$, esta morfología es típica del secado Spray Drying, sin embargo, en las esferas no se observa gran formación de cuello de las partículas Figura 3.27a, b, c; con el aumento de la temperatura, los cuellos comienza a cerrarse como se observa en la Figura 3.27d que expone la muestra calcinada a 1200°C , en ésta existen zonas donde no lleva a cabo la consolidación del polvo, teniendo poros en los aglomerados. La temperatura afecta a la morfología, se aprecia un crecimiento en el tamaño de partícula como se observa en las imágenes, lo cual se debe principalmente a la temperatura de calcinación. El aumento de la cantidad de Dy^{3+} no afecta a la morfología ya que el cambio estructural no existe.

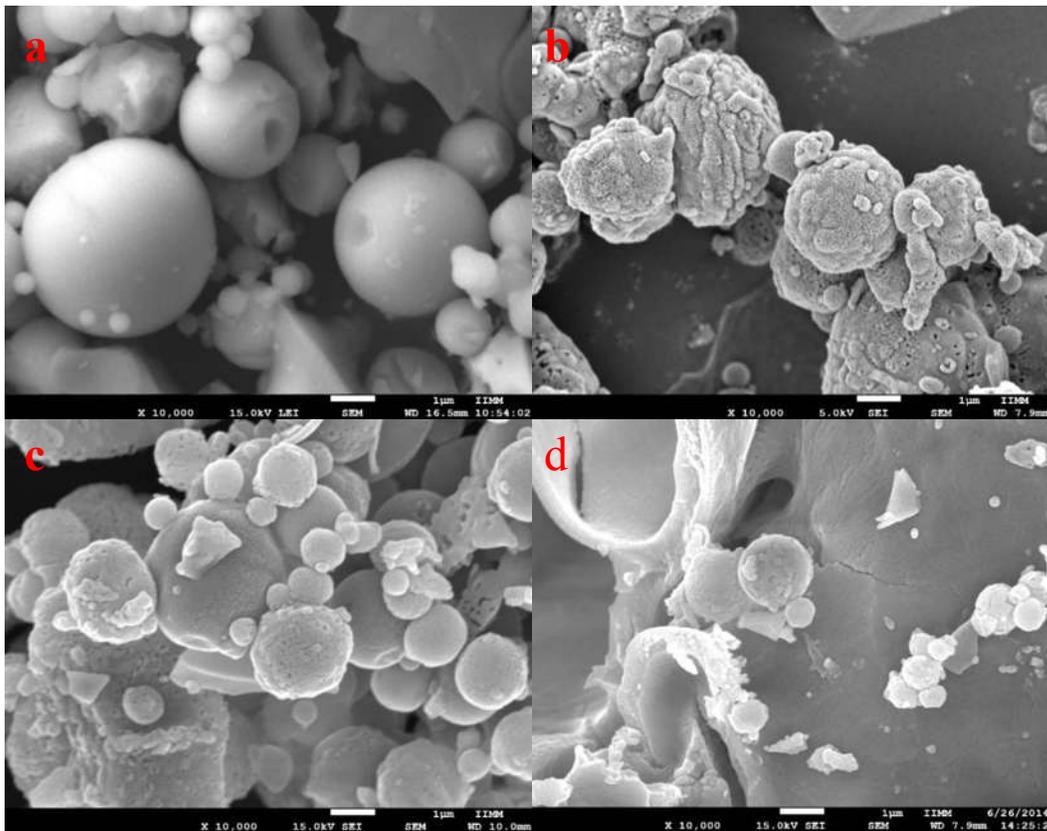


Figura 3.26. Los Aglomerados esféricos del $\text{La}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{AlO}_3$ de alrededor de $2 \mu\text{m} \pm 1.1 \mu\text{m}$. a) 700°C , b) 800°C , c) 900°C y d) 1200°C .

En la Figura 3.28 se muestra las micrografías del LaAlO_3 calcinado y sinterizado a 1600°C por 5 horas, en 3.28a se observa la formación de aglomerados compuestos por partículas de

alrededor de $4\mu\text{m} \pm 2\mu\text{m}$. Se puede observar que las partículas esféricas obtenidas por Spray Drying se perdieron por difusión para formar granos, esto se debió a la alta temperatura de calcinación usada. Sin embargo, las muestras que son sinterizadas tienen un aumento en el tamaño de grano, y esto se debe al mayor contacto superficial que hay entre las partículas al ser prensadas. El tamaño de los granos en la pastilla es de alrededor de $8\mu\text{m} \pm 2\mu\text{m}$. En las cuatro muestras de diferente composición que fueron calcinadas a 1600°C se presentan aglomerados muy similares, compuestos por partículas de alrededor de $2\mu\text{m}$, esto debido principalmente a que no se modifican los parámetros en la ruta de síntesis, por tanto es de esperar que sean similares en su microestructura.

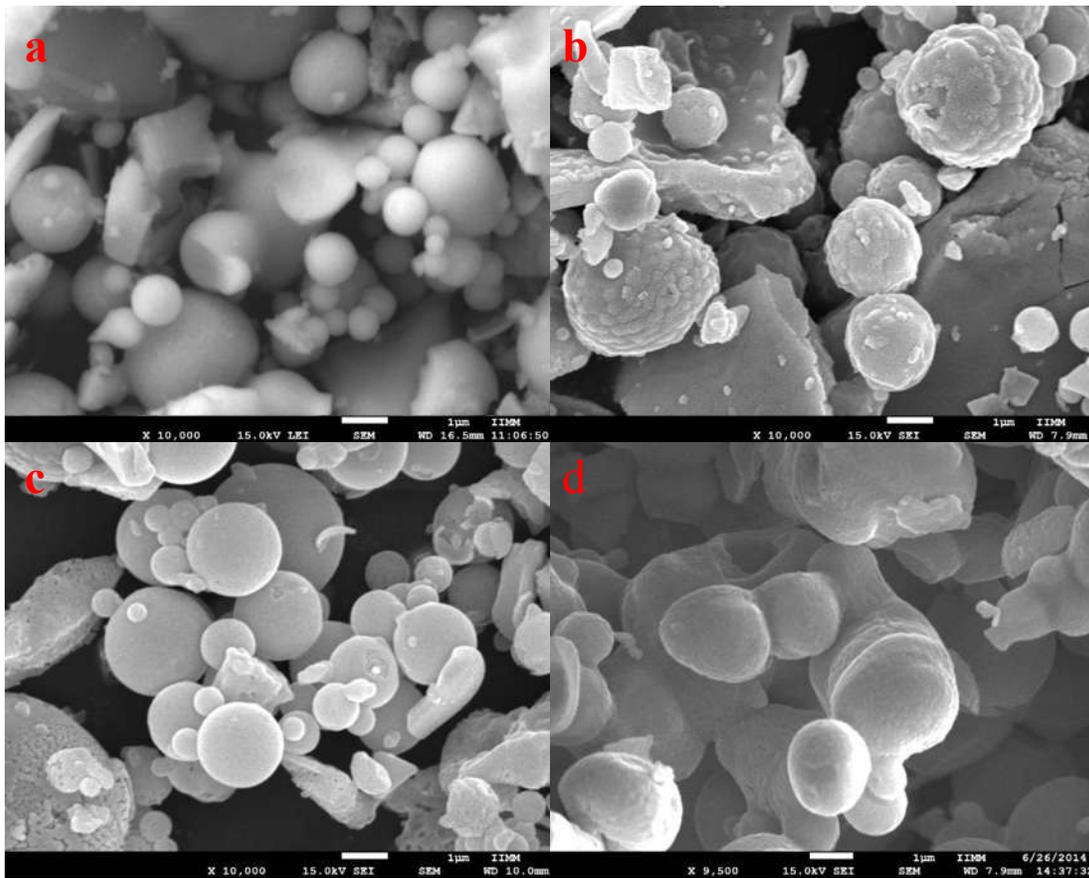


Figura 3.27. Muestra los aglomerados esféricos del $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ de alrededor de $2\mu\text{m} \pm 1.1\mu\text{m}$. a) 700°C , b) 800°C , c) 900°C y d) 1200°C .

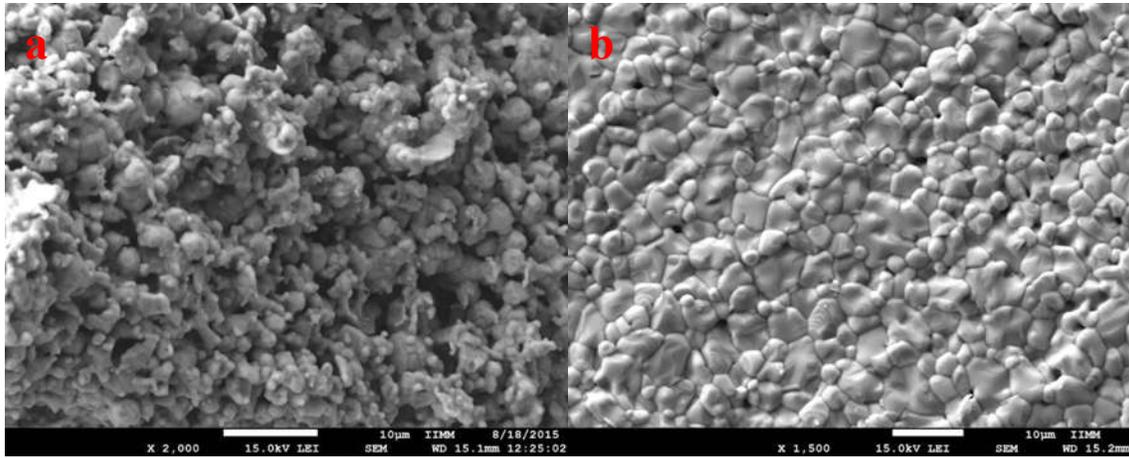


Figura 3.28. En la imagen se muestran las micrografías del $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinado y sinterizado a 1600°C

3.1.3 Microscopía electrónica de Transmisión (MET)

Las imágenes de campo claro, campo oscuro y de alta resolución, HRTEM por sus siglas en inglés, se observa con más detalle en la Figura 3.29. Los planos y las distancias interplanares encontrados en HRTEM coinciden con las referidas en los análisis obtenidos mediante Difracción de Rayos X. Así, los planos corresponden a la fase $\text{La}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{AlO}_3$ (Romboedral, PDF01-085-1071), de acuerdo a esta tarjeta el plano (110) tiene una distancia interplanar de 2.68255 Å que concuerda con la distancia interplanar de 2.6 Å y 2.69 Å obtenida del análisis. En base al patrón generado del filtrado de la transformada FFT que corresponde a una estructura romboédrica con los planos, se puede concluir que se encuentra la fase deseada.

En la Figura 3.30 se muestran las micrografías de campo claro, campo oscuro y de alta resolución obtenidas por medio de microscopía electrónica de transmisión (MET) de la fase LaAlO_3 obtenida a 1200°C. Se observa en la imagen de campo claro un aglomerado de partículas de morfología irregular; de forma similar, en la imagen de campo oscuro la presencia de cristalitas de tamaño nanométrico en el aglomerado y por medio de la imagen de alta resolución se aprecian los planos, se determinó la distancia interplanar de 2.68 Å y 2.63 Å. Las distancias calculadas corresponden a la estructura romboédrica de la fase LAO pertenecientes al plano (110) y (101) que corresponden respectivamente a las distancias mencionadas estos planos tienen un eje de zona [1-1-1] y un ángulo de 49.117° entre ellos.

En la Figura 3.31, se muestran las micrografías de campo claro, campo oscuro y de alta resolución obtenidas por medio de microscopía electrónica de transmisión, se presentan las imágenes que fueron obtenidas de $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinada a 1200°C.

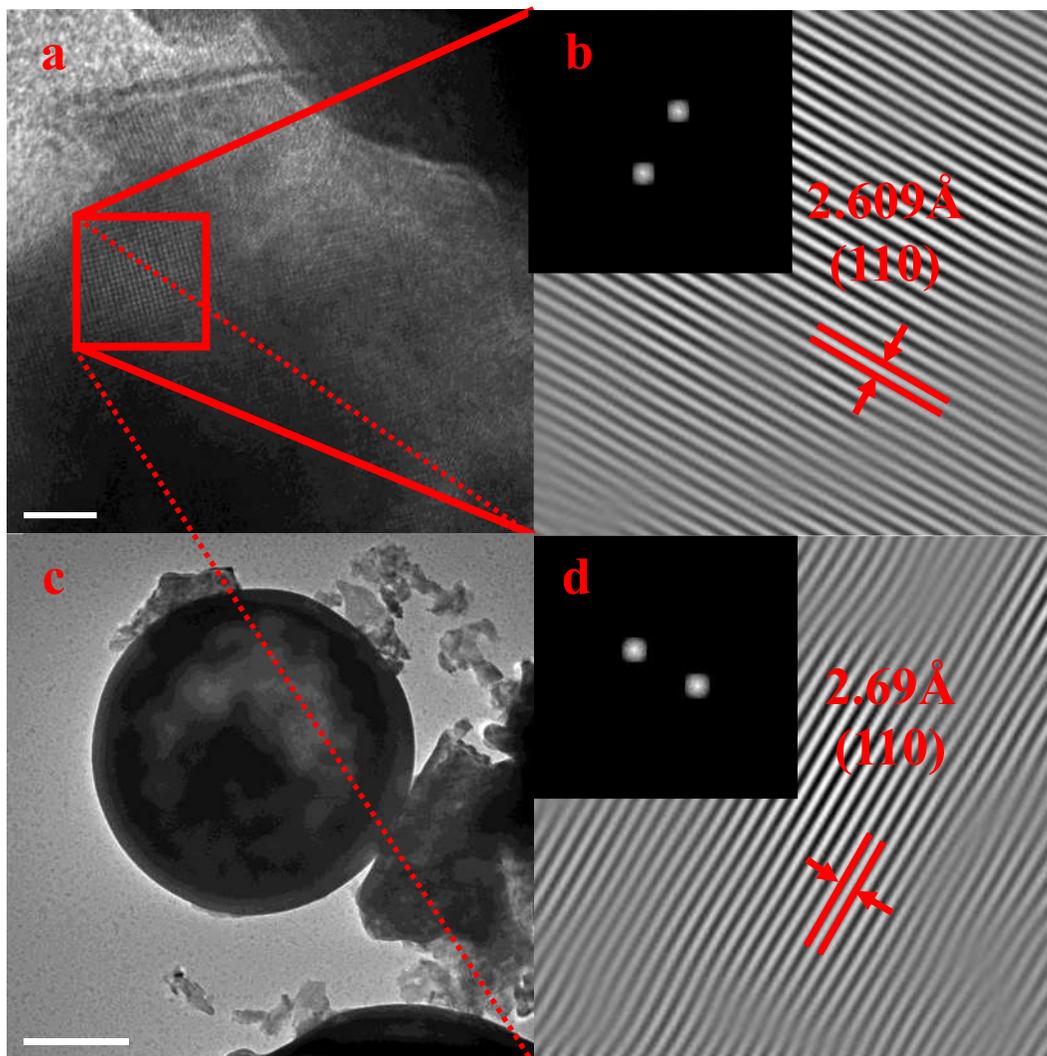


Figura 3.29. Muestran las micrografías obtenidas por TEM de la muestra $\text{La}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{AlO}_3$ obtenida a 800°C , el análisis de HRTEM, planos y distancias interplanares.

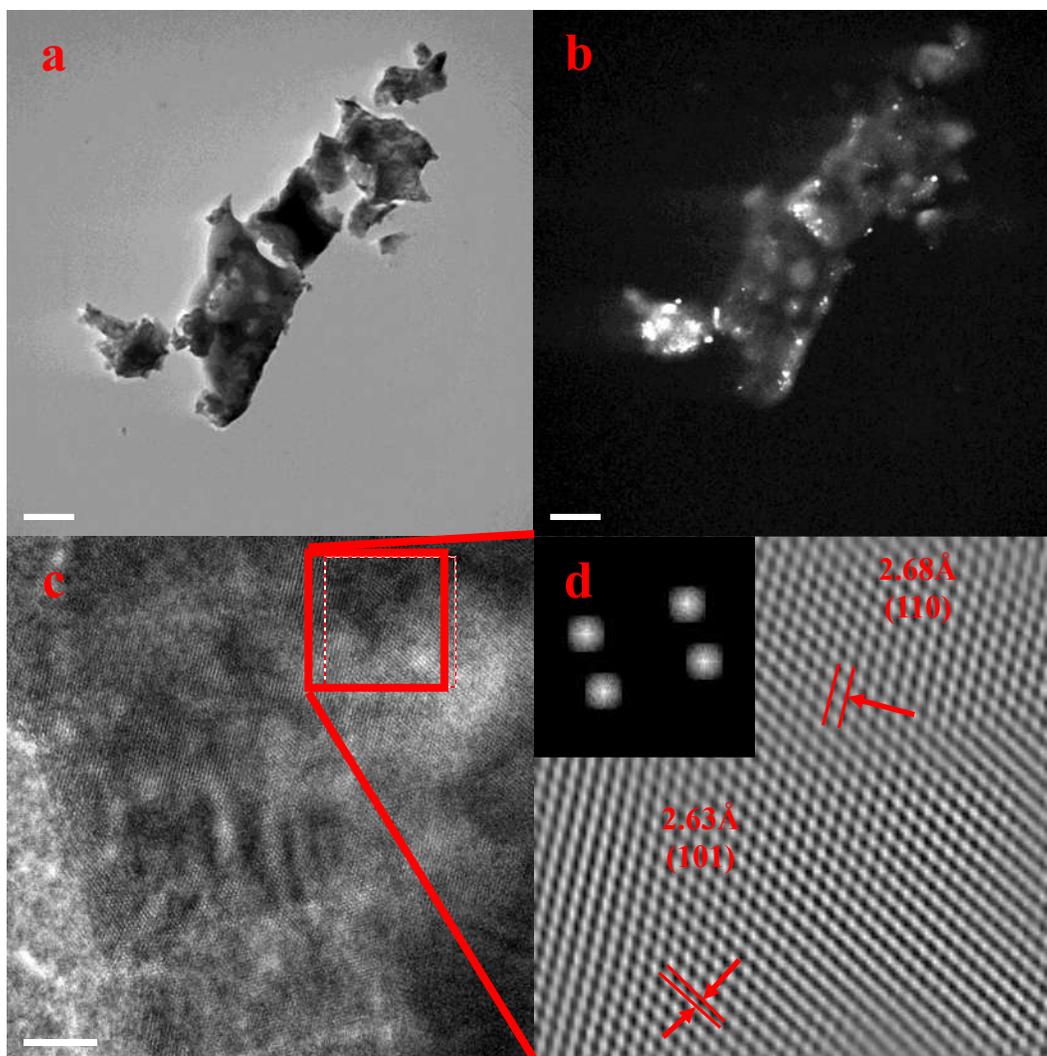


Figura 3.30. Imágenes de MET del polvo de LaAlO_3 calcinado a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, de campo claro, campo oscuro y alta resolución.

En la imagen de campo claro, Figura 3.31b, se puede observar un aglomerado de partículas de morfología irregular; en la imagen de campo oscuro se observa la presencia de cristales de tamaño nanométrico y por medio de la imagen de alta resolución se aprecian los planos cristalográficos de un cristal, por medio de ésta, se determinaron las distancias interplanares de 2.61 \AA y 2.14 \AA , correspondientes a la familia de plano (012) y (202), respectivamente, las distancias calculadas corresponden a la estructura romboédrica de la fase LaAlO_3 . Estos planos tienen un eje de zona de $[2,-2,2]$.

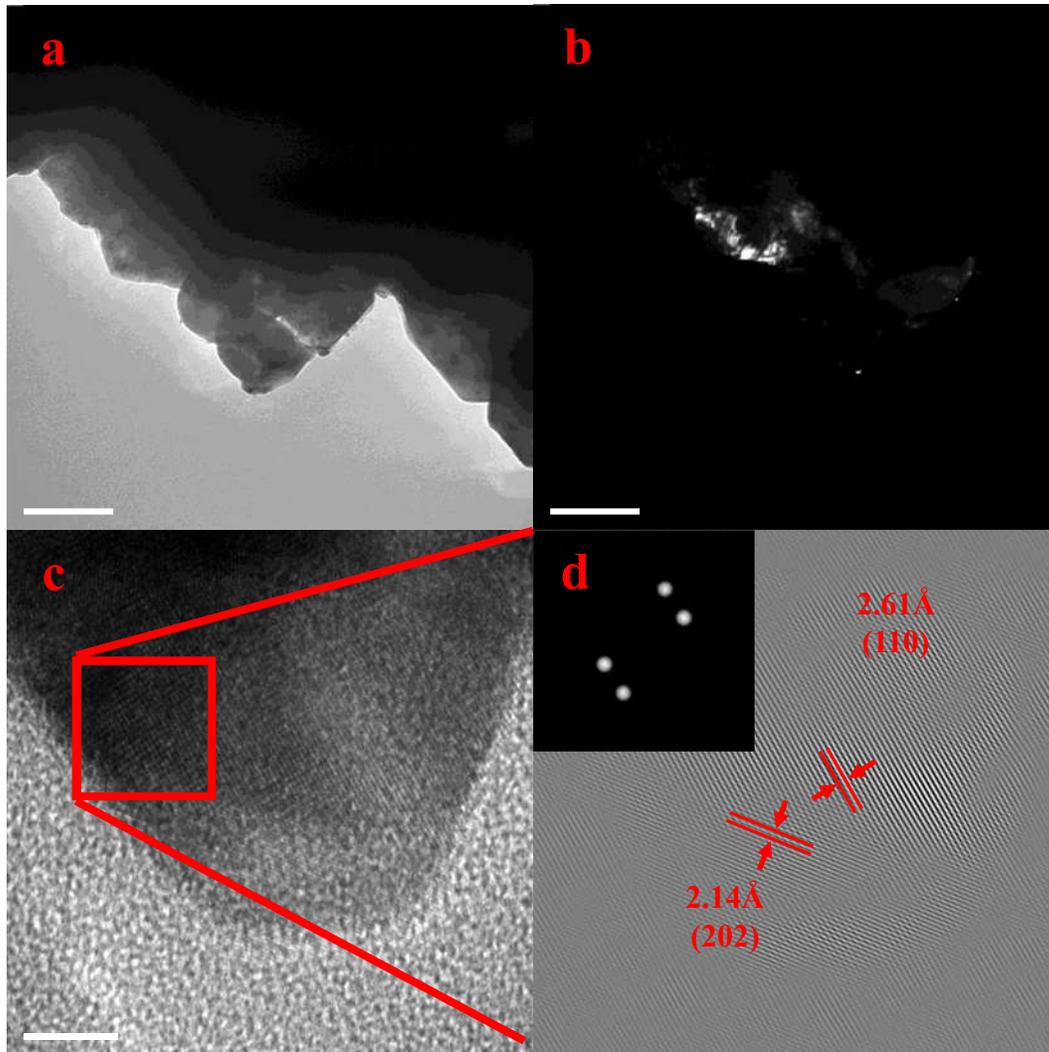


Figura 3.31. Muestran las Imágenes de MET del polvo de $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinado a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, de a) campo claro, b) campo oscuro c) alta resolución y d) imagen de FTT inversa.

En 3.32, se muestran las micrografías de campo claro, campo oscuro y de alta resolución obtenidas por medio de microscopía electrónica de transmisión (MET), se presentan las imágenes que fueron obtenidas de $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. En la imagen de campo claro se puede observar un aglomerado de partículas de morfología irregular; en la imagen de campo oscuro se observa la presencia de cristalitas de tamaño nanométrico y por medio de la imagen de alta resolución se aprecian los planos cristalográficos de un cristal, por medio de ésta, se determinó la distancia interplanar de 3.61 \AA , correspondiente a la familia de plano (012).

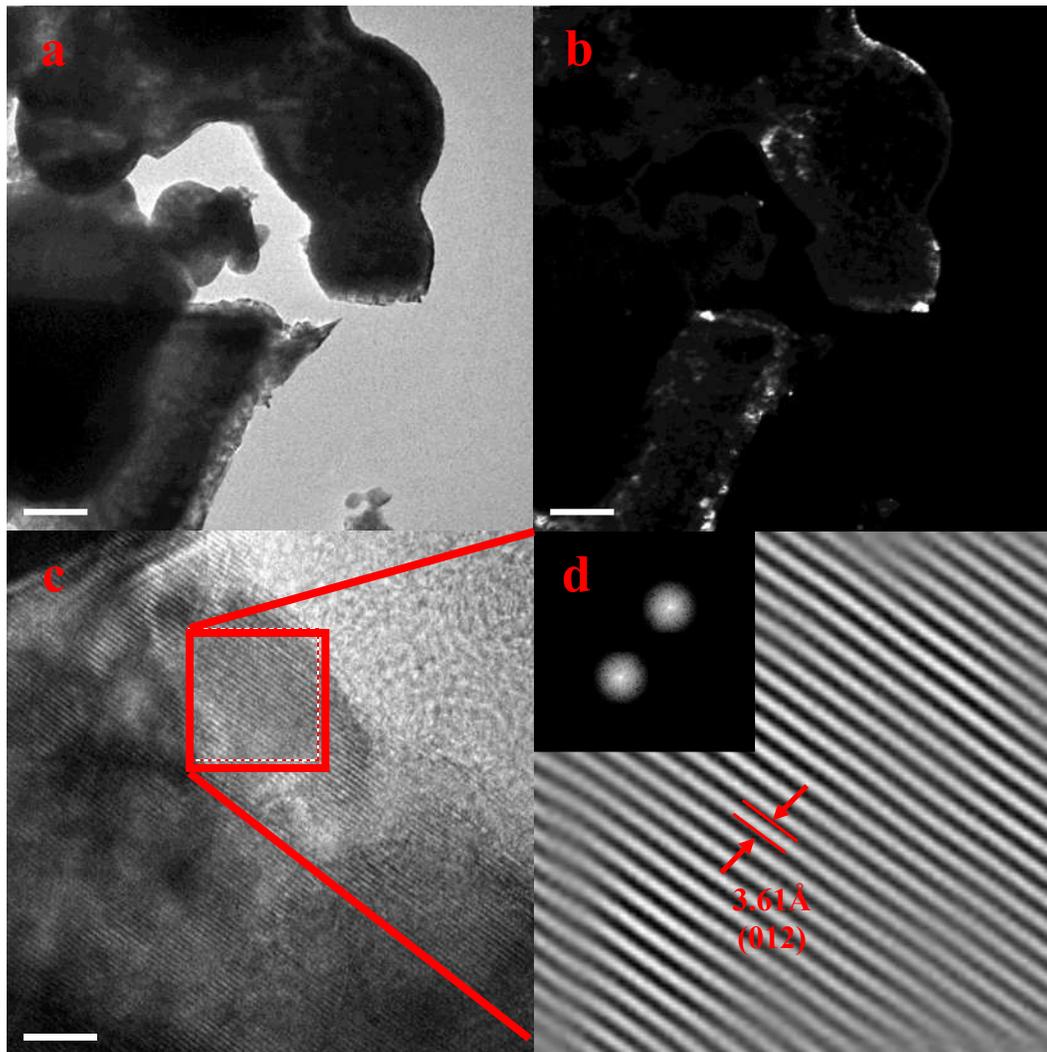


Figura 3.32. Se muestran las imágenes de $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinado a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, de a) campo claro, b) campo oscuro, c) alta resolución y d) imagen de FTT inversa, donde podemos observar la distancia característica de los planos de la fase LAO.

En la Figura 3.33, se muestran las micrografías de campo claro, campo oscuro y de alta resolución obtenidas por medio de microscopía electrónica de transmisión (MET), se presentan las imágenes que fueron obtenidas de $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. En la imagen de campo claro en (a), se puede observar un aglomerado de morfología irregular; en la imagen de campo oscuro en (b), se observa la presencia de cristalitas de tamaño nanométrico y por medio de la imagen de alta resolución en (c), se aprecian los planos

cristalográficos de un cristal. La micrografía de alta resolución, se observan los planos y las distancias interplanares encontradas en HRTEM, las cuales coinciden con las referidas en los análisis obtenidos mediante DRX. Así, los planos corresponden a la fase $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ (Romboedral, PDF01-085-1071), (012) y (102) con distancia interplanar de 3.60 Å y 3.59 Å respectivamente. Con un eje de zona [22-1] y un ángulo de 66.37° entre los planos.

Las micrografías de la figura 3.34 muestran imágenes de campo claro, campo oscuro, así como la de alta resolución, las cuales fueron obtenidas mediante MET de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinada a 1200°C, con un tiempo de calcinación de 3 horas. Se observa en la imagen de campo claro en (a), un aglomerado de partículas y por medio de la imagen de campo oscuro en (b), se observa que el aglomerado está formado por cristales de orden nanométrico. En la imagen de alta resolución se aprecian los planos correspondientes a la estructura romboédrica de la fase LAO pertenecientes al plano (012) y (110) con distancias interplanares de 3.61 Å y 2.61 Å, respectivamente. Con un eje de zona [-22-1] y un ángulo de 65.504° entre los planos. Lo cual nos demuestra la presencia de la fase romboédrica esperada.

En la Figura 3.35, se muestran las micrografías de campo claro, campo oscuro y de alta resolución obtenidas por medio de microscopía electrónica de transmisión (MET), se presentan las imágenes que fueron obtenidas de $\text{La}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinada a 1200°C. En la imagen de campo claro en (a), se puede observar un aglomerado de morfología irregular; en la imagen de campo oscuro en (b), se observa la presencia de cristalitas de orden nanométrico y por medio de la imagen de alta resolución en (c), se aprecian los planos cristalográficos de un cristal.

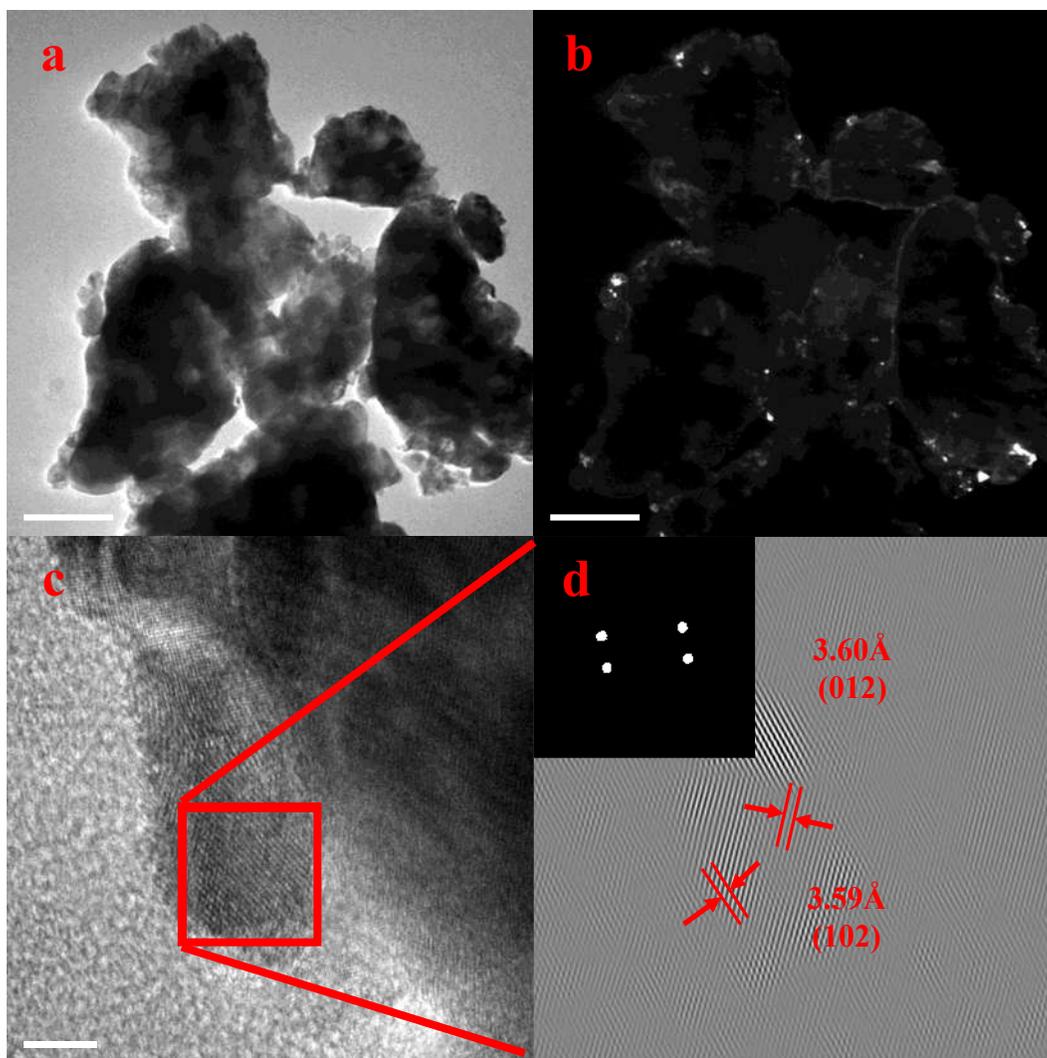


Figura 3.33. Imágenes de MET de $\text{La}_{0.95}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinado a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, de a) campo claro, b) campo oscuro, c) alta resolución y d) imagen de FTT inversa. Se determinaron las distancias interplanares característica de la fase LAO para ambos compuestos.

La micrografía de alta resolución se observa con más detalle con el análisis hecho en la Figura 3.35d, los planos y las distancias interplanares encontrados en HRTEM coinciden con las referidas en los análisis obtenidos mediante DRX. Así, los planos corresponden a la fase $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ (Romboedral, PDF01-085-1071), (012) y (110) con distancia interplanar de 3.61 \AA y 2.61 \AA , respectivamente. Con un eje de zona $[-22-1]$ y un ángulo de 65.504° entre los planos. En base al patrón generado del filtrado de la transformada FFT que corresponde

a una estructura romboédrica con los planos, se puede concluir que se encuentra la fase deseada.

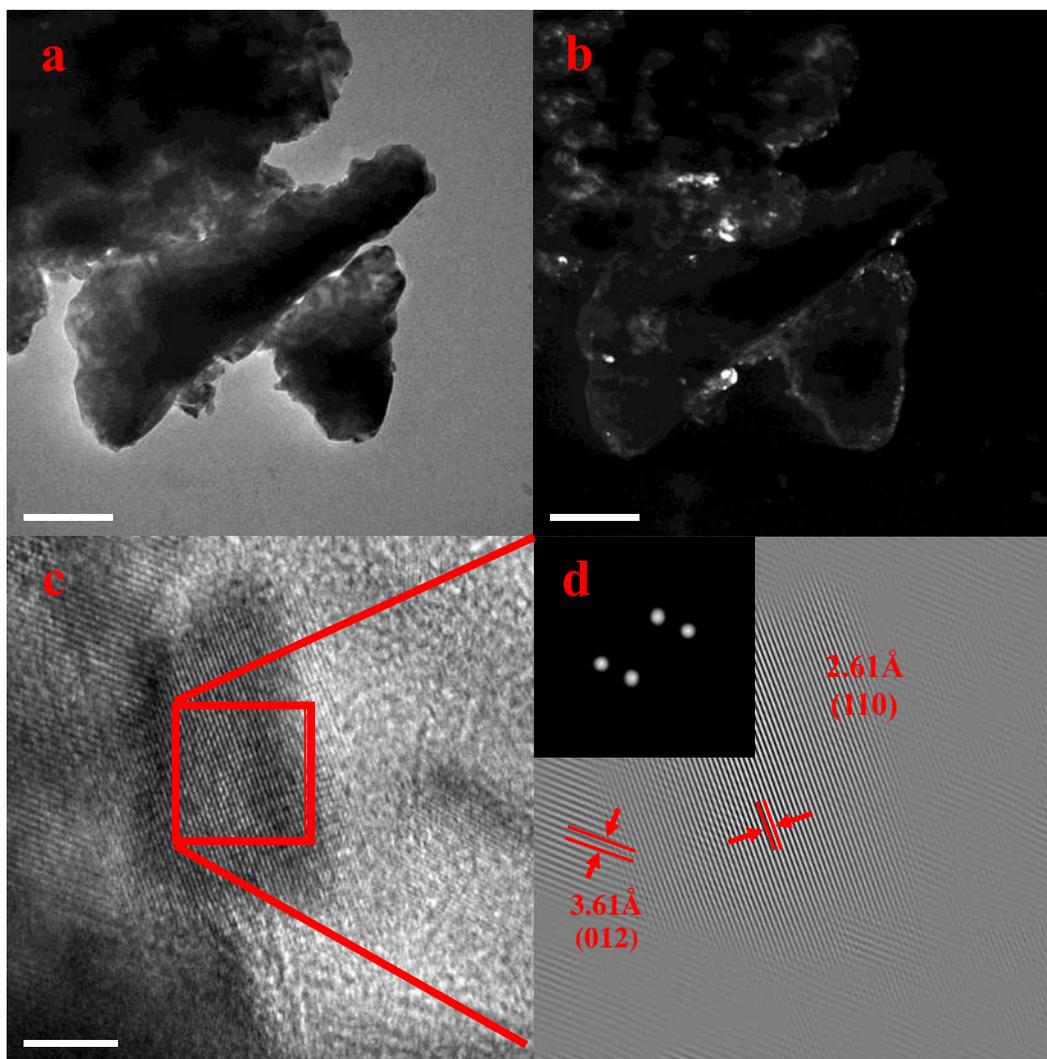


Figura 3.34. Se muestran las imágenes de MET del polvo de $\text{La}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinado a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, de a) campo claro, b) campo oscuro, c) alta resolución y d) imagen de FTT inversa.

En la Figura 3.36 se muestran las imágenes de campo claro, campo oscuro, así como la imagen de alta resolución obtenida mediante MET de $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, con un tiempo de calcinación de 3 horas. Se observa en la imagen de campo claro un aglomerado de partículas y por medio de la imagen de campo oscuro se observa que el aglomerado está formado por cristalitas de orden nanométrico. En la imagen de alta

resolución se aprecian los planos correspondientes a la estructura romboédrica de la fase LaAlO_3 pertenecientes a los planos (012) y (102) con distancias interplares de 3.71 Å y 3.69 Å, respectivamente. Con un eje de zona [22-1] y un ángulo de 66.378° entre los planos. Esto indica la presencia de la fase romboédrica esperada.

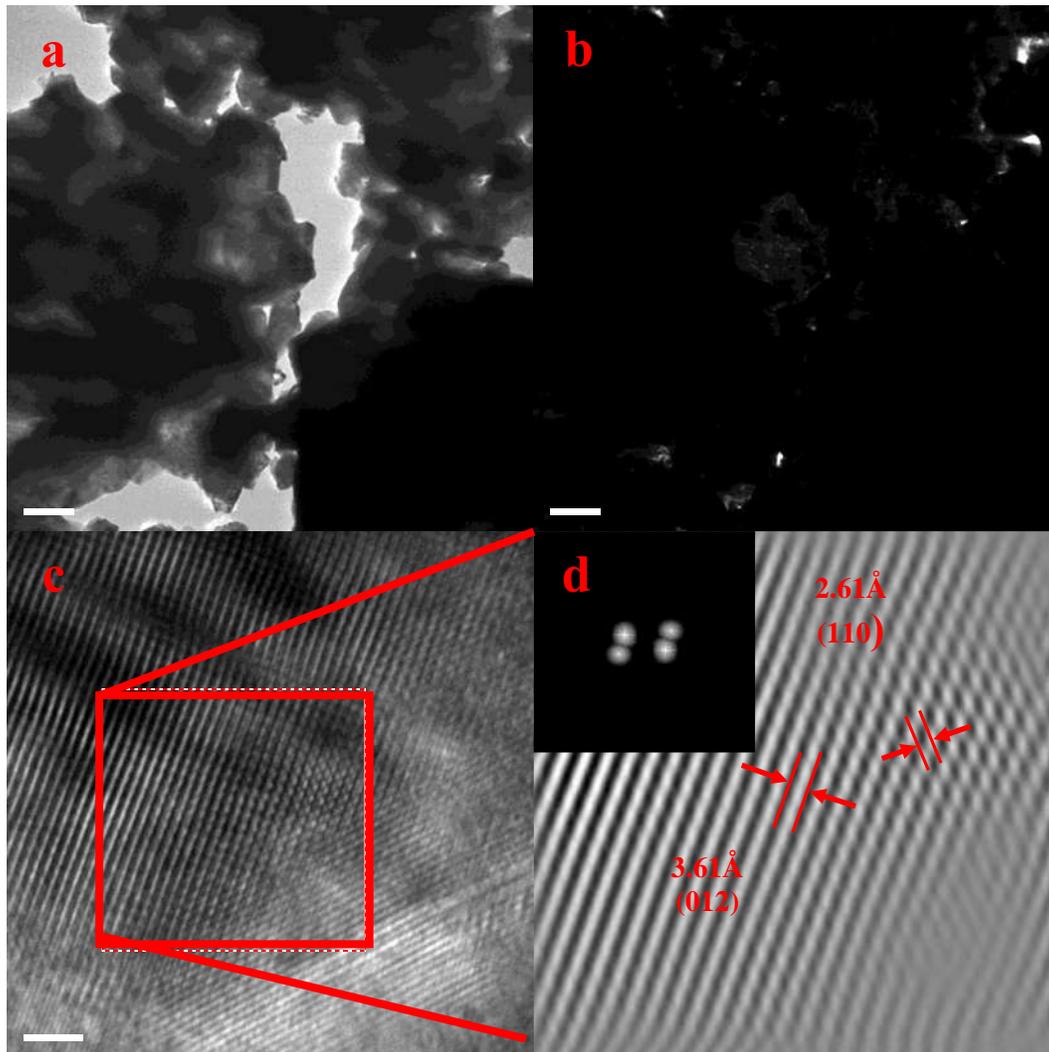


Figura 3.35. Se muestran las imágenes de MET del polvo de $\text{La}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinado a 1200 °C, de a) campo claro, b) campo oscuro, c) alta resolución y d) imagen de FTT inversa.

Las muestras que dieron mejor respuesta en las propiedades luminiscentes se estudiaron por MET, y se pudo encontrar que pueden tener cambios estructurales, como se pudo corroborar con el refinamiento Rietveld. Las imágenes obtenidas de la muestras LaAlO_3 calcinada a

1600°C por 5 horas, las micrografías de campo claro, campo oscuro y de alta resolución obtenidas se presentan en la Figura 3.37. Por otra parte, en la Figura 3.37a, se observa en la imagen de campo claro un aglomerado de partículas de morfología irregular; en la imagen de campo oscuro, que se presenta en la Figura 3.37b, se aprecia la presencia de pequeños cristales en la superficie del aglomerado y en la imagen de alta resolución (Fig. 3.37c), se aprecian los planos correspondiente a la estructura romboédrica de la fase LAO pertenecientes a la familia (110) y (012).

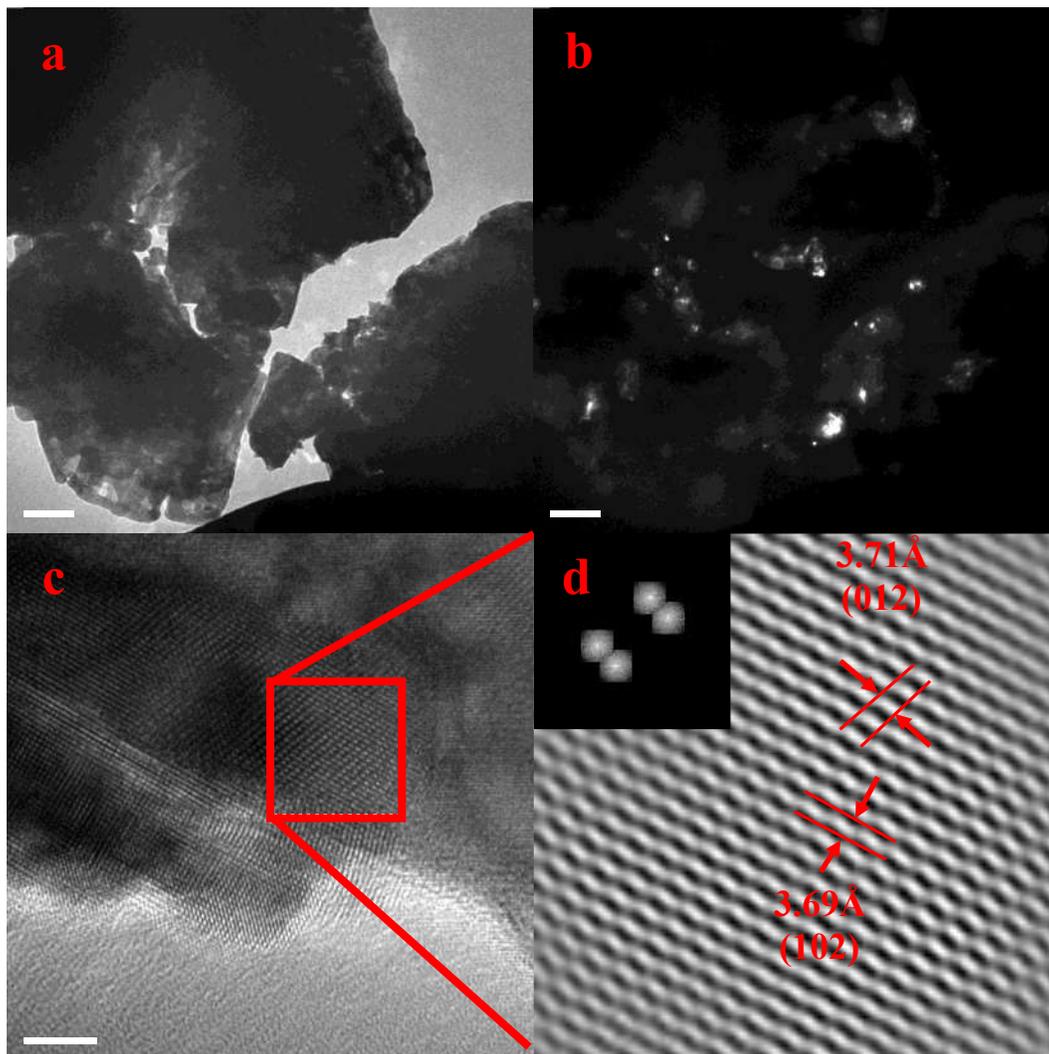


Figura 3.36. Imágenes de MET del polvo de $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinado a 1200 °C, de a) campo claro, b) campo oscuro, c) alta resolución y d) imagen de FTT inversa.

La micrografía de alta resolución, HRTEM, se observa con más detalle en la Figura 3.37d. Los planos y las distancias interplanares encontrados en HRTEM coinciden con las referidas en los análisis obtenidos mediante Difracción de Rayos X. Así, los planos corresponden a la fase LaAlO_3 (Rombohedral, PDF01-085-1071), (110) y (012) con distancia interplanar de 2.44 Å y 3.69 Å, respectivamente, con un eje de zona $[-22-1]$ y un ángulo de 65.504° entre planos. En base al patrón generado del filtrado de la transformada FFT que corresponde a una estructura rombohedral, se puede concluir que se encuentra la fase deseada.

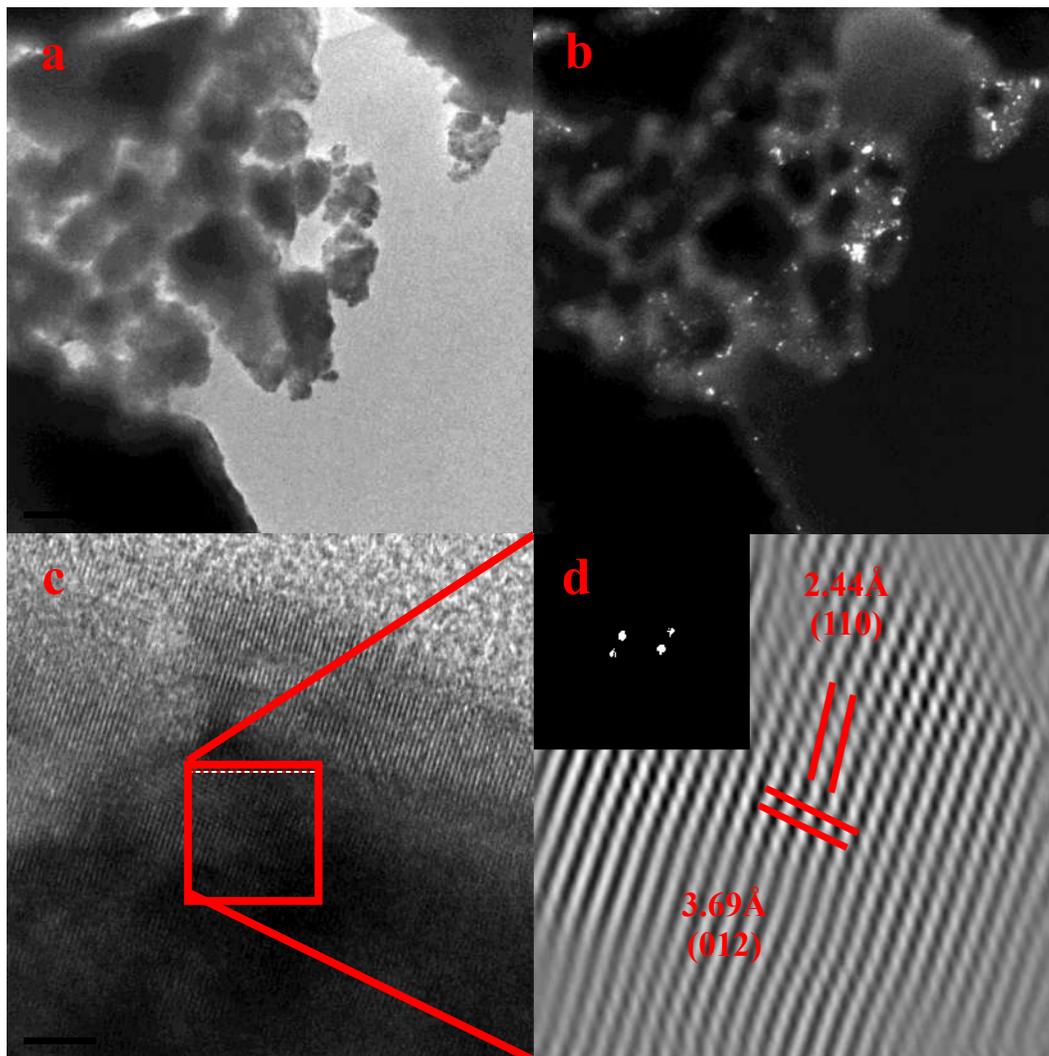


Figura 3.37. Imágenes de MET del polvo de LaAlO_3 calcinado a 1600°C por 5 horas, de a) campo claro, b) campo obscuro, c) alta resolución y d) imagen de FFT inversa.

Las micrografías de la Figura 3.38 muestran imágenes de campo claro en (a), campo oscuro en (b), así como la de alta resolución en (c), las cuales fueron obtenidas mediante MET de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinada a 1600°C durante 5 horas, con un tiempo de calcinación de 3 horas. Se observa en la imagen de campo claro un aglomerado de partículas y por medio de la imagen de campo oscuro se observa que el aglomerado está formado por cristalitas de orden nanométrico.

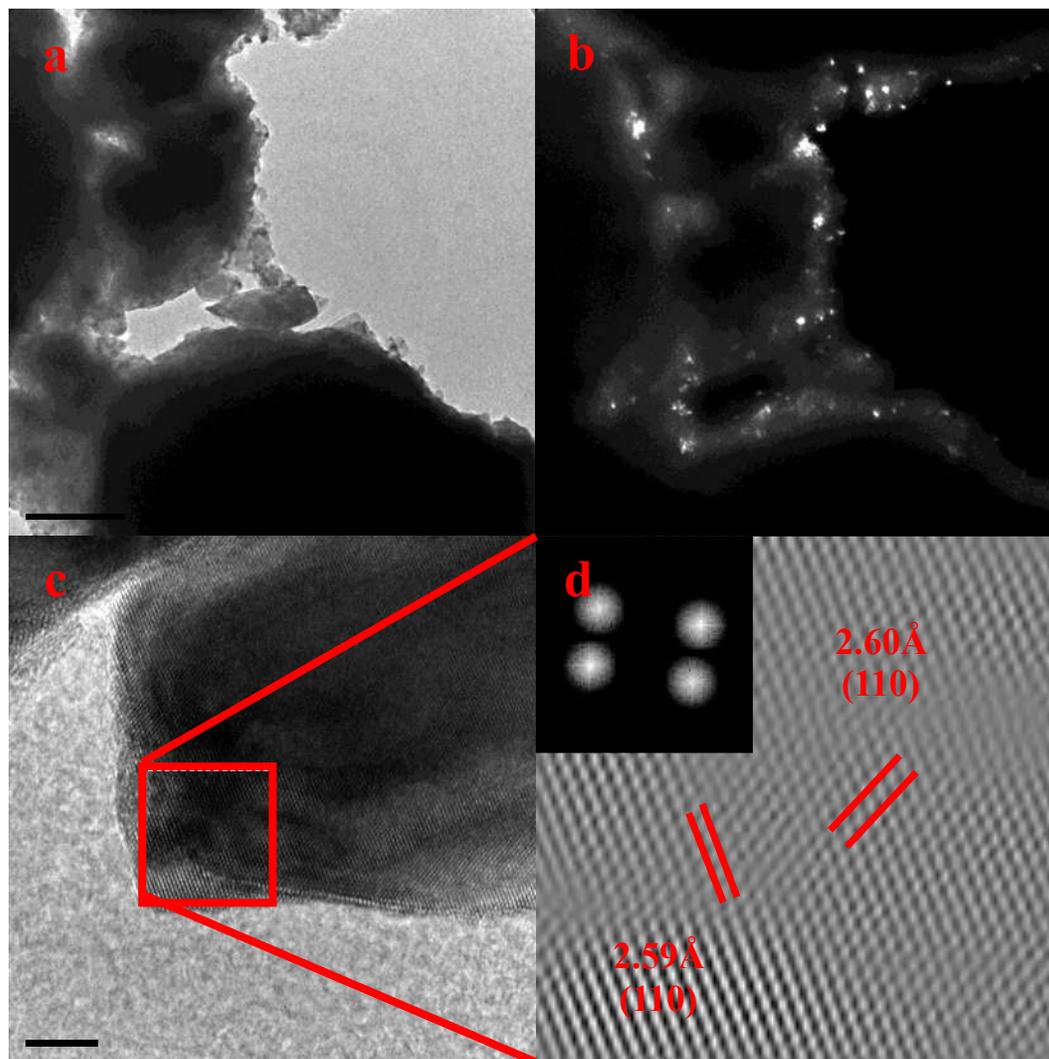


Figura 3.38. Imágenes de MET del polvo de $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinado a 1600°C por 5 horas, de campo claro, campo oscuro y alta resolución.

En la imagen de alta resolución (Fig. 3.38d) se aprecian los planos correspondientes a la estructura rombohedrica de la fase LaAlO_3 pertenecientes a los planos (110) y (011) con distancias interplanares de 2.59 \AA y 2.60 \AA , respectivamente. Estos planos tienen un eje de zona $[1-1-1]$ y un ángulo de 49.117° entre ellos. Lo cual indica que la fase perteneciente a la muestra es la rombohedrica esperada.

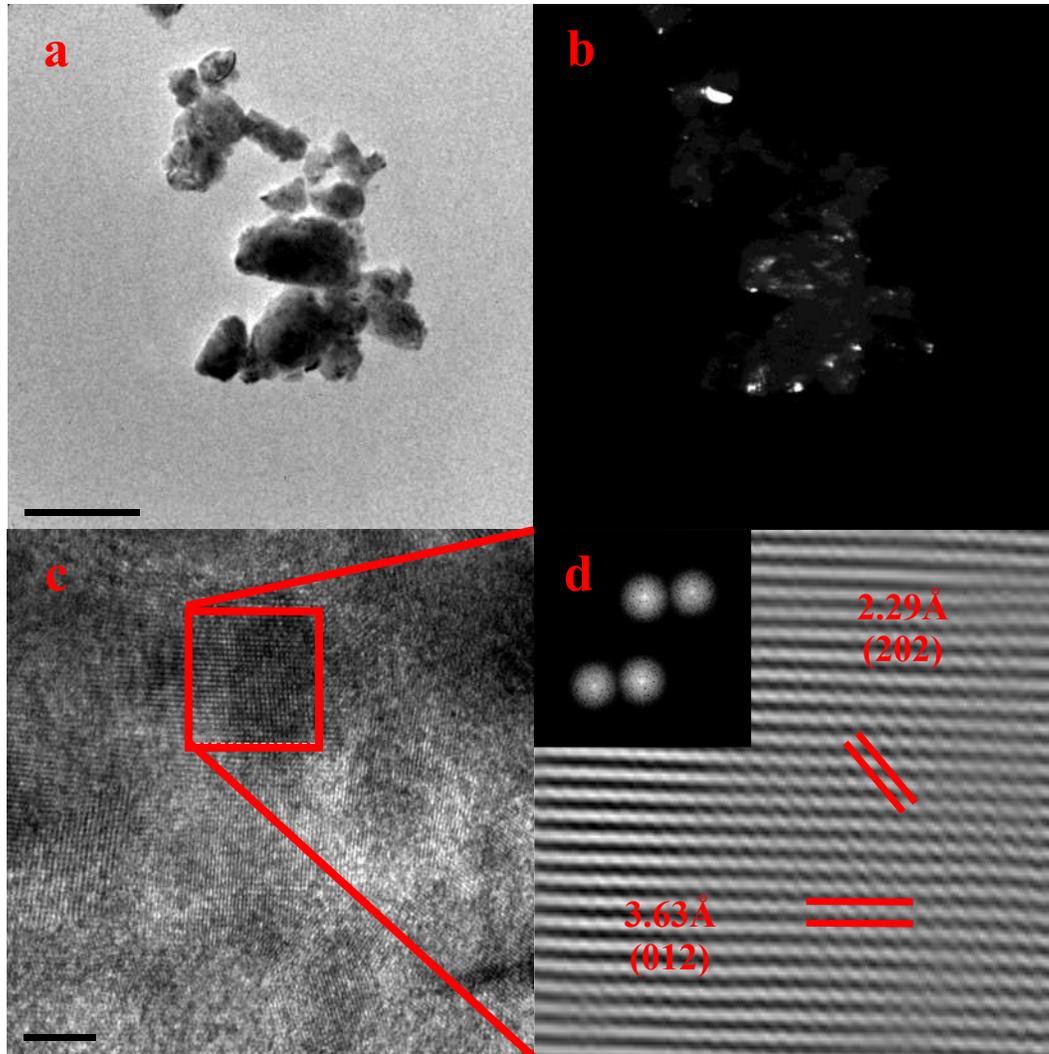


Figura 3.39. Imágenes de MET del polvo de $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ calcinado a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas, de a) campo claro, b) campo oscuro, c) alta resolución y d) imagen de FTT inversa.

Las imágenes de campo claro en (a), campo oscuro en (b) y de alta resolución en (c) fueron obtenidas por la técnica de MET y se presentan en la Figura 3.39 de la $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$

obtenida a 1600 °C por 5 H. En la Figura 3.39a se observa en la imagen de campo claro un aglomerado de partículas de morfología irregular; sin embargo, en la imagen (b) de campo oscuro, se ve la presencia de pequeños cristales de tamaño del orden de nanómetros y en la imagen de alta resolución en (c), se aprecian los planos correspondientes a la estructura rombohedrica de la fase LaAlO_3 pertenecientes a los planos (202) y (012), con una distancia interplanar de 2.29 Å y 3.63 Å, respectivamente. Dicha distancia interplanar y los planos encontrados en HRTEM coinciden con las referidas en los análisis obtenidos mediante Difracción de Rayos X. Así, los planos corresponden a la fase LaAlO_3 (Rombohedral, PDF01-085-1071). Los planos tienen un eje de zona [4-42] y un ángulo de 65.504° entre planos.

Las imágenes de campo claro, campo oscuro y de alta resolución obtenidas de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinada a 1600°C durante 5 h, Se observan en la Figura 3.40a correspondiente a campo claro, un aglomerado de partículas de morfología irregular; en la imagen (b) que es de campo oscuro, se observa la presencia de pequeños cristales de tamaño nanométrico y en la imagen (c) de alta resolución, se aprecian los planos correspondientes a la estructura rombohedrica de la fase LAO pertenecientes a los planos (110) y (012). Lo cual indica la presencia de la fase de LaAlO_3 .

La micrografía de alta resolución, HRTEM por sus siglas en inglés, se observa con más detalle en la Figura 3.40d. Los planos y las distancias interplanares encontrados en HRTEM coinciden con las referidas en los análisis obtenidos mediante Difracción de Rayos X. Así, la familia de planos corresponden a la fase LaAlO_3 (Rombohedral, PDF01-085-1071), (110) y (012) con distancia interplanare de 2.61 Å y 3.70 Å, respectivamente, con un eje de zona [-21-1] y un ángulo de 42.613° entre planos. En base al patrón generado del filtrado de la transformada FFT que corresponde a una estructura rombohedral con los planos, se puede concluir que se encuentra la fase deseada.

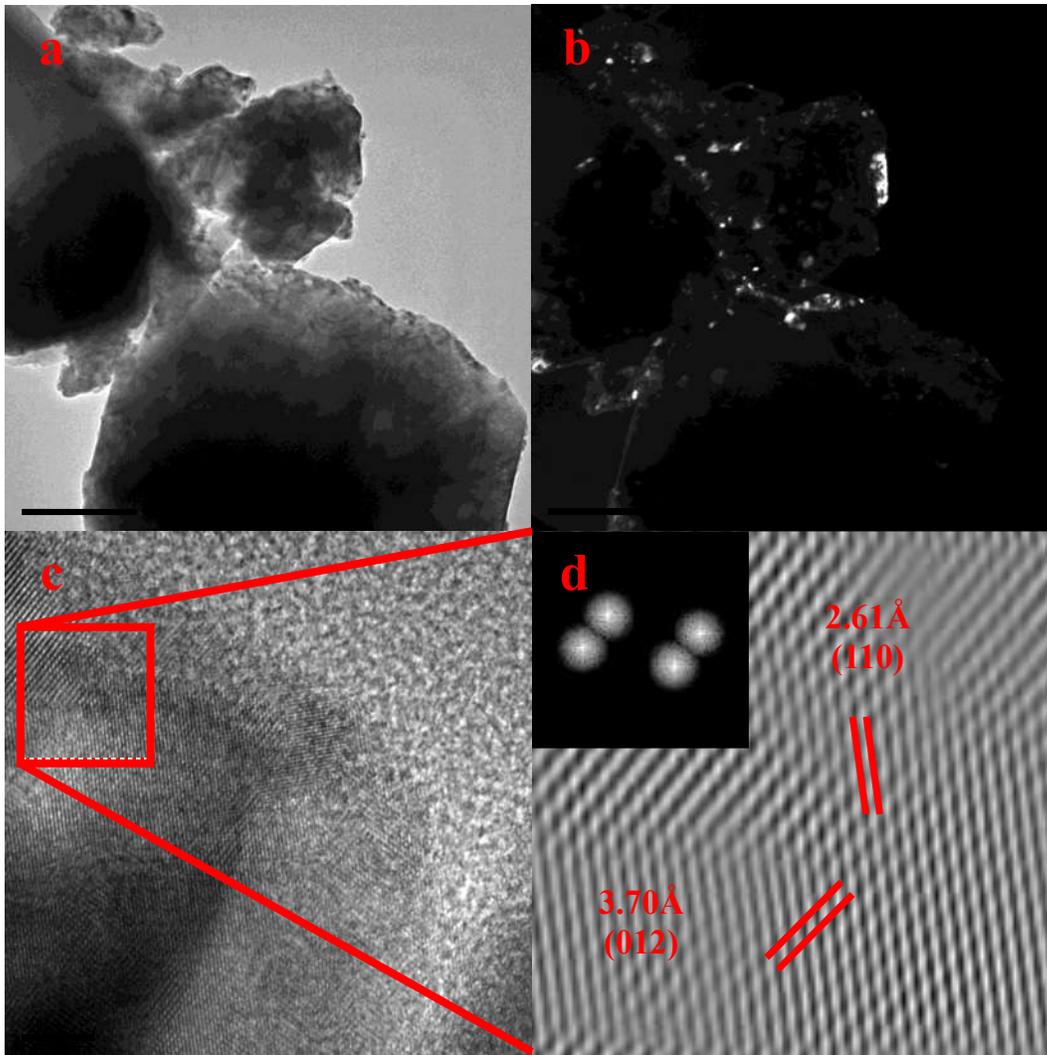


Figura 3.40. Imágenes de MET del polvo de $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinado a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas, de a) campo claro, b) campo obscuro, c) alta resolución y d) imagen de FTT inversa.

3.2. Caracterización de Propiedades Luminiscentes.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de los análisis de fotoluminiscencia y termoluminiscencia. Con estos análisis se determinará la influencia de los iones de TR (Eu^{+3} , Pr^{+3} y Dy^{+3}) que se encuentran dentro de la estructura del LAO, los cuales generan defectos sustitucionales en la estructura, dichos iones poseen características muy interesantes que contribuyen en la propiedades luminiscentes por sus transiciones electrónicas características de cada ion.

3.2.1. Fotoluminiscencia.

Las tierras raras son iones activadores en propiedades luminiscentes [106], por ejemplo: el catión Eu^{3+} , se puede considerar como uno de los iones activadores más importantes que se han usado en materiales fosforescentes, debido a su eficiencia en la emisión del rojo y el azul. La emisión del Eu^{3+} depende fuertemente del sitio que ocupa en la estructura y de esto depende su emisión en el azul o el rojo [1, 106].

En la Figura 3.41, se muestra en (a) el espectro de excitación y en (b) el espectro de emisión del $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ preparado por el método Pechini modificado por Spray Dryer. El espectro de excitación fue monitoreado a 594nm. El espectro de excitación (Figura 3.41a) consiste en escanear el material un rango de longitud de onda, para el LaAlO_3 puro, presenta una banda de excitación que va desde 250nm a 370nm con un máximo alrededor de 340nm y un pequeño pico en una longitud de onda más grande, la banda dominante en 340nm se puede deber a la transferencia de carga entre Eu^{3+} - O^{2-} .

El espectro de emisión $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ excitado a 340nm se muestra en la Figura 3.41b, se observan dos picos principales a 594nm (naranja) y 619nm (rojo), los cuales se atribuyen a transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ que corresponden a transiciones de dipolo magnético ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) y transiciones de dipolo eléctrico ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) de acuerdo con Vijay Singh y col. [107] son transiciones características del ion Eu^{3+} .

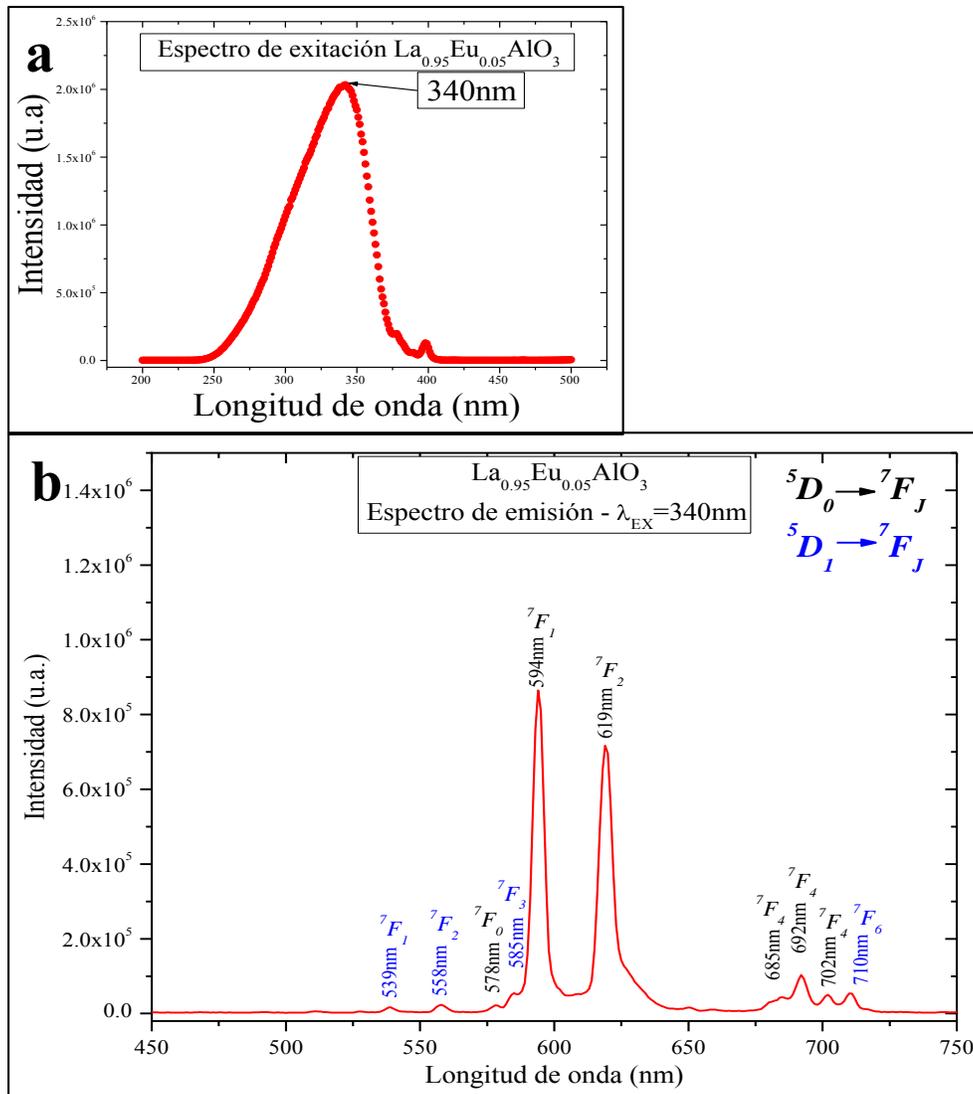


Figura 3.41. Se muestra los espectros obtenidos por fotoluminiscencia de $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$, en (a) el espectro de excitación ($\lambda_{\text{em}} = 594\text{nm}$) y en (b) el espectro de emisión ($\lambda_{\text{ex}} = 340\text{nm}$).

Los espectros obtenidos por fotoluminiscencia se muestran en la Figura 3.42, en (a) se presenta el espectro de excitación, el cual, es un escaneo para determinar a longitud de onda se obtiene la mejor excitación de la muestra y en (b) se presenta el espectro de emisión del $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ preparado por el método Pechini, el cual se obtiene a la longitud de onda donde mejor se excita la muestra. El espectro de excitación (Figura 3.42a) se escaneo en un rango de longitud de onda de 200-500nm y la banda de excitación se encuentra desde 240nm a 270nm con un máximo alrededor de 264nm. El espectro de emisión $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$

excitado a 340nm se muestra en la Figura 3.42b, se observa el pico principal a 492nm, el cual se atribuyen a una transición $^3P_0 \rightarrow ^3H_1$. Esto nos puede indicar que el Pr^{3+} sustituye al La en la estructura que ocupa un sito de simetría D_3 , de acuerdo con Jingbao Liann y col. [108], estas transiciones son características del ion Pr^{3+} . Deren y Lemanski estudiaron el LAO:Pr $^{3+}$ y obtuvieron espectros similares con las mismas transiciones, de igual forma ellos encuentran que a mayor tamaño de cristalita, es mayor la intensidad del espectro [109]

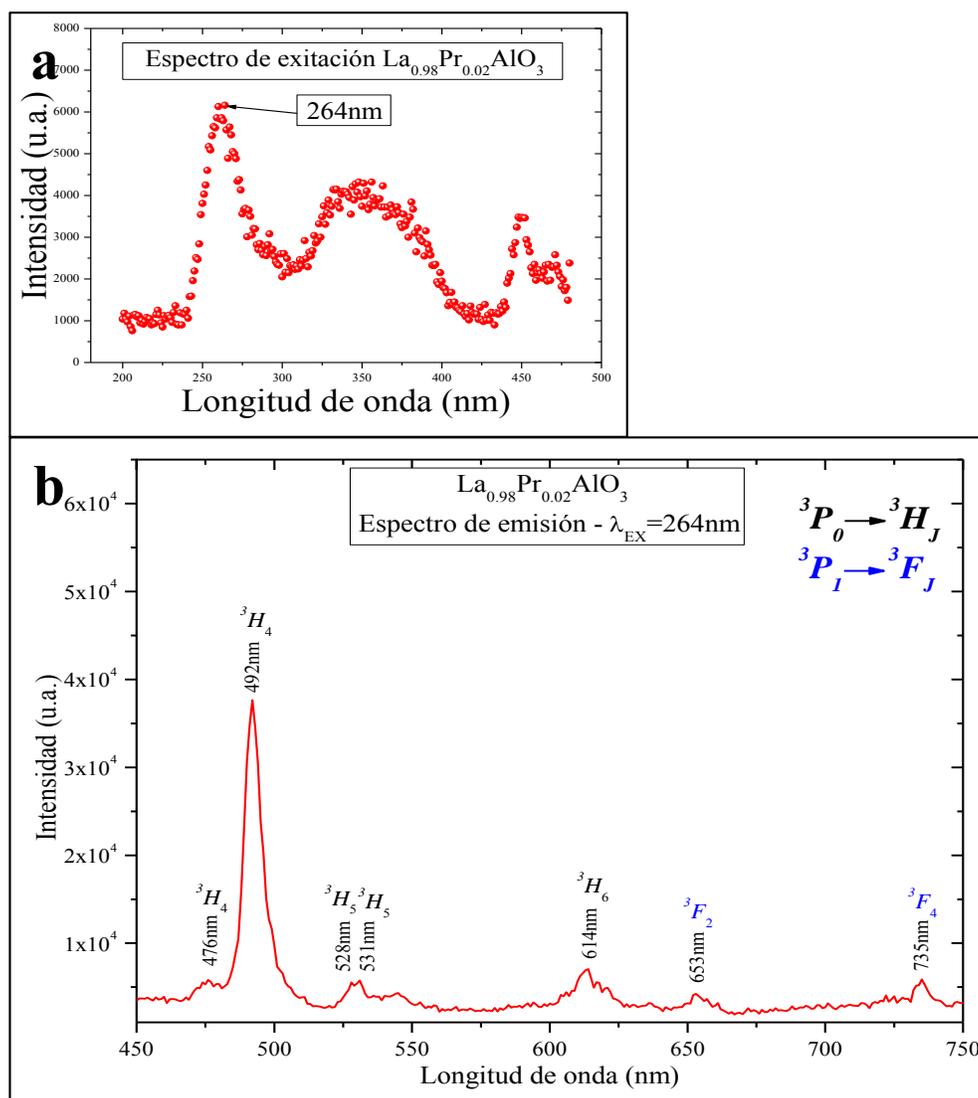


Figura 3.42. Espectros de fotoluminiscencia de $La_{0.98}Pr_{0.02}AlO_3$, en (a) se presenta el espectro de excitación ($\lambda_{em} = 492nm$) y en (b) se muestra el espectro de emisión ($\lambda_{ex} = 264nm$).

El espectro de excitación se presenta en la Figura 3.43a muestra que la banda de excitación para el $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ se encuentra en un rango de 240nm a 260nm aproximadamente, con un máximo alrededor de 261nm, esta longitud de onda es la ideal para obtener el espectro de emisión, ya que en ésta, la muestra tiene una mayor excitación. El espectro de emisión fue obtenido al excitar la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ a 261nm, en la Figura 3.43b se muestra dicho espectro, se observa un pico a 493nm (azul), el cual se atribuyen a una transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, de acuerdo con Ruijin Yu y col. [110], 625nm (rojo) se encuentra un segundo pico el cual se presenta por una transición electrónica ${}^4\text{F}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$, éstas transiciones son características del ión dopante.

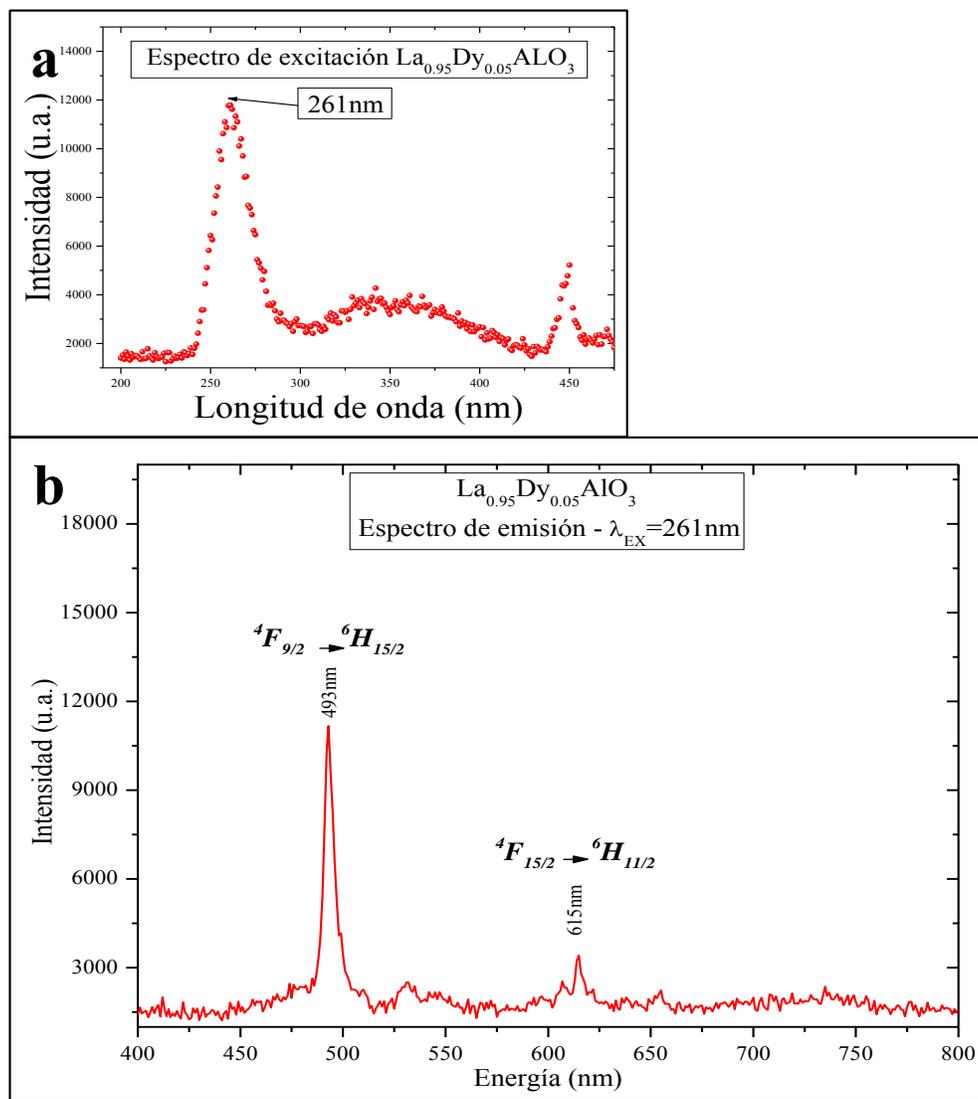


Figura 3.43. Espectros de fotoluminiscencia de $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$, en (a) se presenta el espectro de excitación ($\lambda_{\text{em}} = 493\text{nm}$) y en (b) el espectro de emisión ($\lambda_{\text{ex}} = 261\text{nm}$).

3.2.2. Termoluminiscencia.

3.2.2.1. TL en función de la temperatura de calcinación.

Se realizó un estudio breve para determinar las muestras que tienen la mejor respuesta TL a UV, donde se irradiaron previamente con luz UV las muestras que fueron calcinadas a 1000°C, 1200°C ambas por 3 horas y 1600°C durante 5 h, para después tomar la lectura de TL, a continuación se presentan los resultados de este estudio, lo cual arrojó información muy interesante e importante.

Las muestras calcinadas a 1000°C fueron expuestas a radiación no ionizante UV por un minuto y como se puede observar en las Figuras 3.44a y 3.44b, se tienen tres muestras que presentan muy buena señal TL, sin embargo, hay una gran diferencia en la intensidad, entre la muestra dopada con Pr³⁺ al 2% y las demás, es de alrededor de 7 veces más intensa que la muestra dopada al 5% con el mismo dopante. La tercer muestra que presenta muy buena señal, es la que fue dopada con Dy³⁺ al 5 %, pero, al hacer la comparación de intensidad con la muestra La_{0.98}Pr_{0.02}AlO₃ existe una diferencia de alrededor de 15 veces en la intensidad.

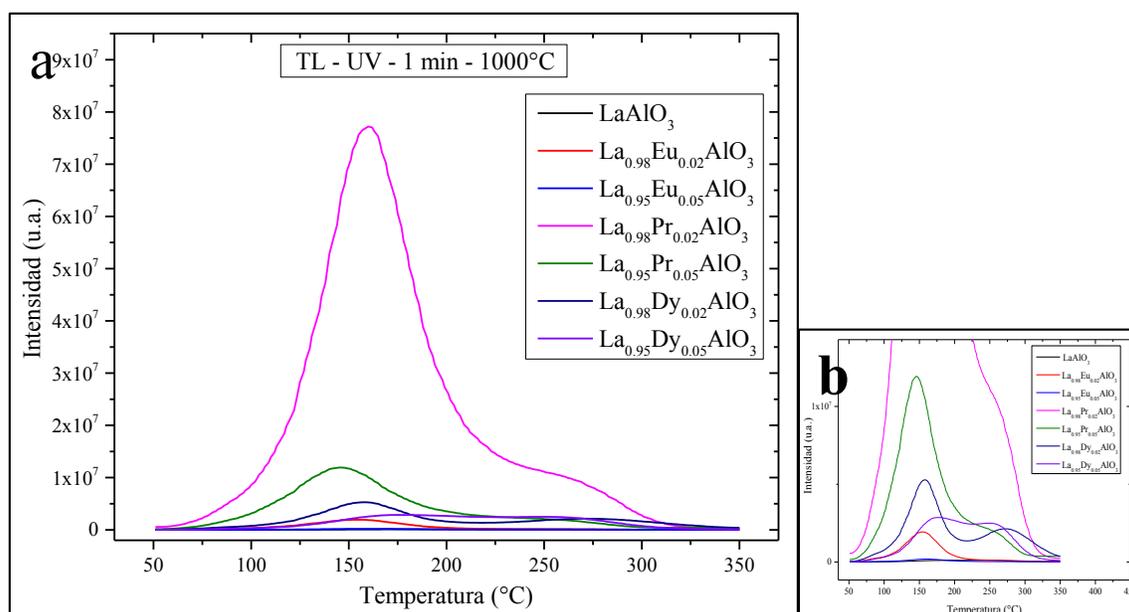


Figura 3.44. Curvas de brillo TL de las muestras calcinadas a 1000°C por 3 h, irradiadas con UV.

Al hacer el mismo estudio en muestras que fueron calcinadas a 1200°C por 3 horas, se presenta un comportamiento similar que en las muestras calcinadas a 1000°C, ya que las curvas tienen forma muy similar. Sin embargo, se puede apreciar que tienen mayor intensidad a mayor temperatura de calcinación, como se puede observar en la Figura 3.45a. En la figura 3.45b se puede apreciar el acercamiento de la figura para poder ver mejor la forma e intensidad de las curvas de brillo TL de las muestras menos intensas. Pero, en este caso, hay una mayor diferencia de intensidades entre más muestras, ya que hay una diferencia de alrededor de 8 veces en la intensidad de la muestra que fue dopada con Pr³⁺ al 2% y la del 5%. La muestra dopada con Dy³⁺ al 5%, tiene una menor diferencia en comparación con la diferencia que había entre las muestras calcinadas a 1000°C, ya que tiene una diferencia de alrededor de 12 veces cuando se compara la intensidad.

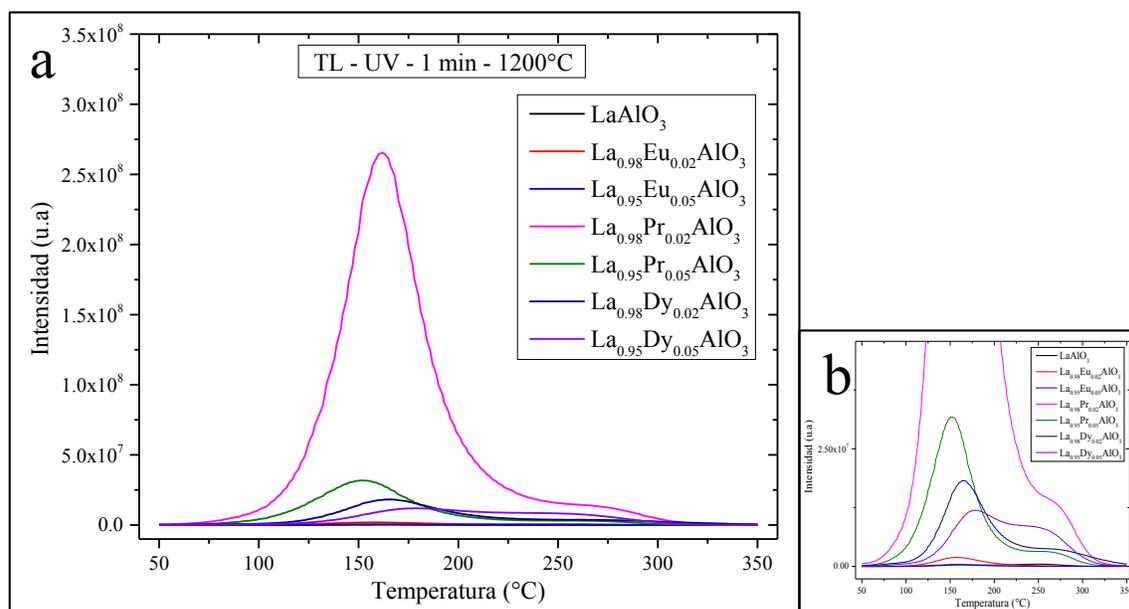


Figura 3.45. Muestra las curvas de brillo TL de las muestras calcinadas a 1200°C por 3 h, irradiadas con UV por un minuto.

Al irradiar las muestras que fueron calcinadas a 1600°C sucedió algo muy interesante, las muestras La_{0.98}Pr_{0.02}AlO₃ y La_{0.95}Dy_{0.05}AlO₃ al intentar determinar sus curvas de brillo TL, saturaron el lector del equipo, es decir irradiaron más información de la que el lector puede procesar, las curvas eran demasiado intensas, de tal forma que las curvas terminaban cortadas

en el máximo del espectro. Sin embargo, las curvas presentaron la misma forma de las muestras similares calcinadas a menor temperatura, pero con una intensidad mucho mayor, haciendo más exacta la comparación de intensidades, la muestra dopada con Eu^{3+} al 5% fue la que tuvo menor intensidad, de igual forma, la muestra dopada con 2% de Eu^{3+} también presentó intensidad menor que la muestra base, mismo que se puede apreciar en las Figuras 3.45a y b. Al hacer la comparación de intensidades la muestra base LaAlO_3 con las muestras $\text{La}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ y $\text{La}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{AlO}_3$, es de al menos 27 veces y 21 veces mayores respectivamente.

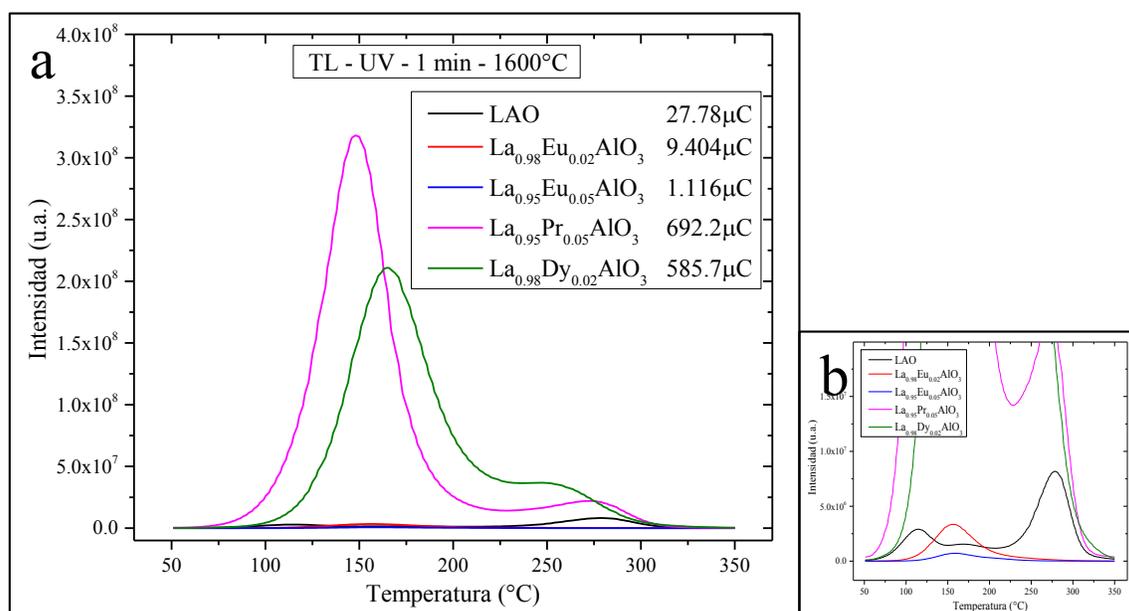


Figura 3.46. Muestra 5 curvas de brillo TL de las muestras con menor intensidad, las muestras fueron calcinadas a 1600°C por 5 h.

3.2.2.2. Respuesta TL en función de la longitud de onda.

Siguiendo con el estudio de las propiedades TL, las muestras $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ y $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ fueron las seleccionadas, ya que presentaron las mejores respuestas TL al ser irradiadas con UV. Se presentan todas las curvas de brillo obtenidas, se puede observar que presenta una forma de curva muy similar, sin embargo se puede apreciar que dependiendo de la energía de la de irradiación, varia la posición del punto máximo con

respecto a la temperatura, esto se puede deber principalmente a la energía del haz con que fue irradiada la muestra, ya que dependiendo de la energía se pueden promover el atrapamiento de electrones de trampas relativamente más profundas o más superficiales, este fenómeno se presenta en ambas muestras. A simple vista, se puede ver que la muestra dopada con Pr^{3+} dopada al 2% que fue irradiada con un haz de 230 nm, tiene la curva con mayor intensidad, es decir, la mejor respuesta TL, dichas graficas se pueden observar en la Figura 3.47.

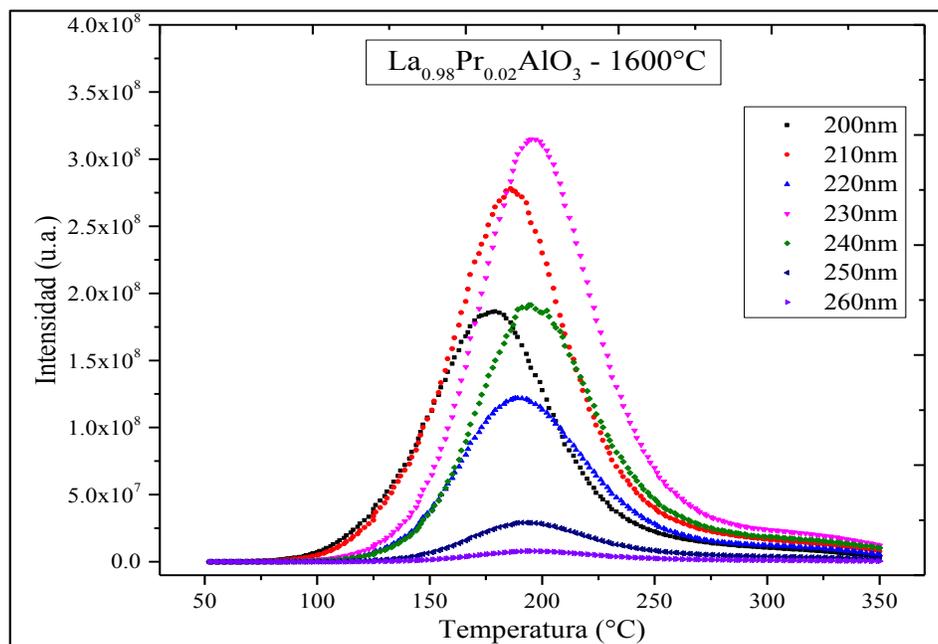


Figura 3.47. Curvas de brillo TL en función de la longitud de onda del haz UV del $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$.

En la Figura 3.48, podemos observar un comportamiento similar de desplazamiento del punto máximo de la curva sobre el eje de la temperatura, lo cual se asume que se presenta debido a la energía del haz con que se irradia la muestra. Sin embargo, podemos observar que, para el caso de la muestra dopada con Dy^{3+} al 5%, la curva con mayor intensidad se da cuando la muestra es irradiada con un haz UV de 210 nm.

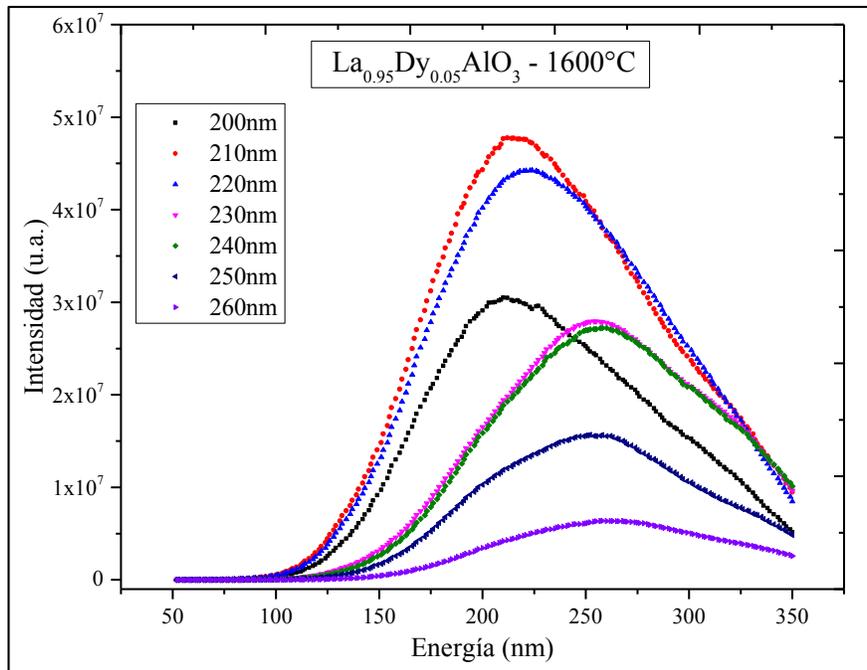


Figura 3.48. Curvas de brillo TL en función de la longitud de onda del haz UV del $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$.

3.2.2.3 Respuesta TL en función del tiempo.

También se realizó un estudio del comportamiento de la curva de brillo TL en función de del tiempo de exposición de la muestra a UV de 220nm, en la Figura 3.49 se presentan las gráficas obtenidas al irradiar la muestra LaAlO_3 de 1 - 5 min. Podemos observar que las curvas de brillo TL tienen un comportamiento relativamente irregular, ya que, cuando la muestra fue irradiada por 3 minutos presenta mayor intensidad, se podría decir que es el tiempo en el cual la muestra tiene su punto de saturación de trampas.

Las curvas de brillo TL obtenidas de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ se muestran en la Figura 3.50 donde podemos observar que se tienen un crecimiento relativamente lineal de la intensidad de la curva en función del tiempo de irradiación, lo cual indica que no se llegó al tiempo de saturación de las trampas en la muestra. También, podemos observar que las curvas conservan la forma y la posición de T_m no varía independientemente del tiempo de exposición, es decir, T_m se presenta a la misma temperatura.

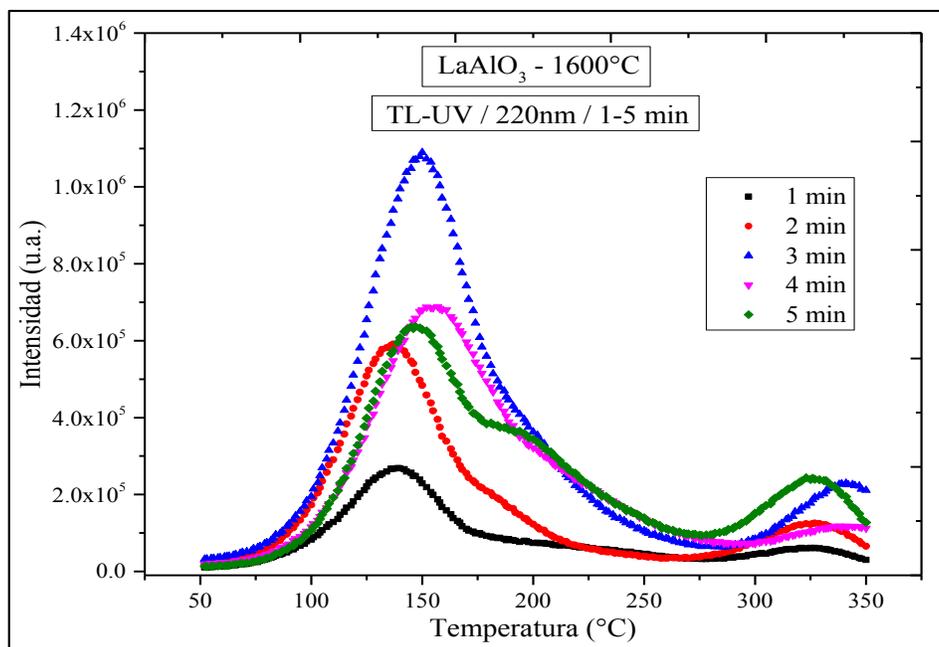


Figura 3.49. Comportamiento de las curvas de brillo TL-UV en función del tiempo de la muestra LaAlO_3 .

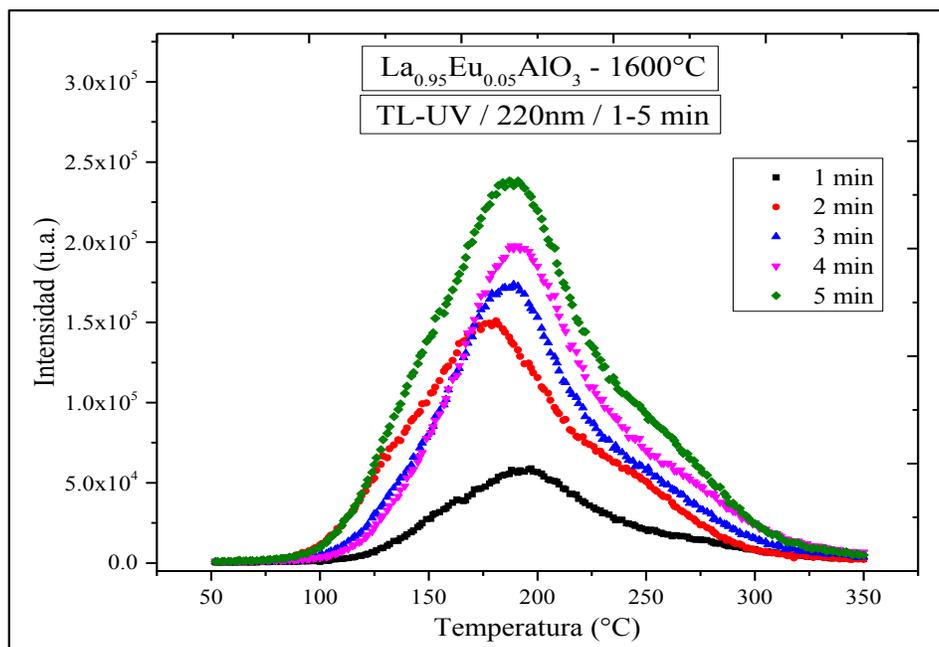


Figura 3.50. Muestra las curvas de brillo TL-UV en función del tiempo de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$.

Se quiso realizar el mismo estudio para la muestra $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ sin embargo, la muestra saturó el lector del equipo como se puede observar en la Figura 3.51, lo cual provocó el

obtener curvas de brillo TL incompletas, esto, no permite que se tenga información precisa para poder determinar si hay una saturación de trampas en la muestra en función del tiempo de exposición.

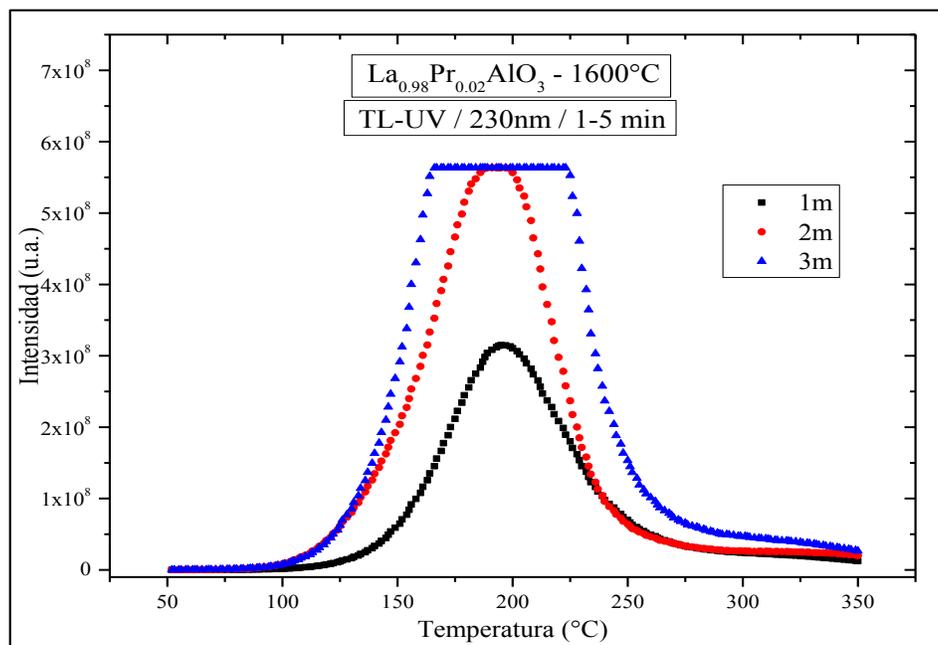


Figura 3.51. Curvas de brillo TL-UV en función del tiempo de la muestra $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$.

En la Figura 3.52 se presentan las curvas de brillo TL, obtenidas de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ irradiada con UV de 210nm a diferentes tiempos, se puede que tienen un comportamiento lineal en el incremento de la intensidad en función del tiempo de exposición, este comportamiento se da en las primeras lecturas. Sin embargo, también se puede observar que la muestra llega a su saturación al ser irradiada 4 y 5 minutos, lo cual nos indica que al irradiar la muestra 4 minutos se llenan todas las trampas en la estructura cristalina de la muestra. Hablando de la forma de la curva, se puede observar que se conserva, al igual que la posición de T_m .

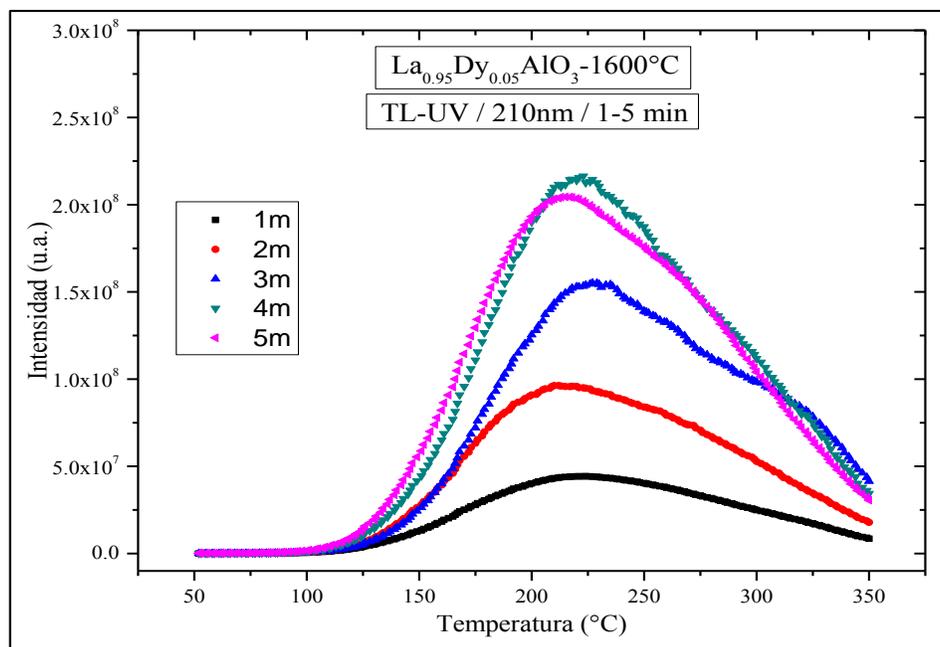


Figura 3.52. Curvas de brillo TL-UV en función del tiempo de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$.

3.2.2.4 Reproducibilidad TL.

En las Figuras 3.53 y 3.54 se presentan las curvas de brillo de las muestras LaAlO_3 y $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ respectivamente, las cuales fueron obtenidas al irradiar las muestras en varias ocasiones un minuto, esto con la finalidad de si el experimento tiene reproducibilidad. Sin embargo, se puede observar que hay una gran variación en la intensidad de las curvas, aunque fueron obtenidas bajo las mismas condiciones. Esto se debe probablemente a que las lecturas se hicieron en muestras en forma de polvo.

De igual forma, para las muestras $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ y $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ se realizó el estudio de reproducibilidad, las gráficas obtenidas se presentan en las Figuras 3.55 y 3.56 respectivamente. Se puede observar que las muestras tienen una menor variación en sus intensidades, la forma de las curvas se conserva, al igual que la posición de sus respectivas T_m .

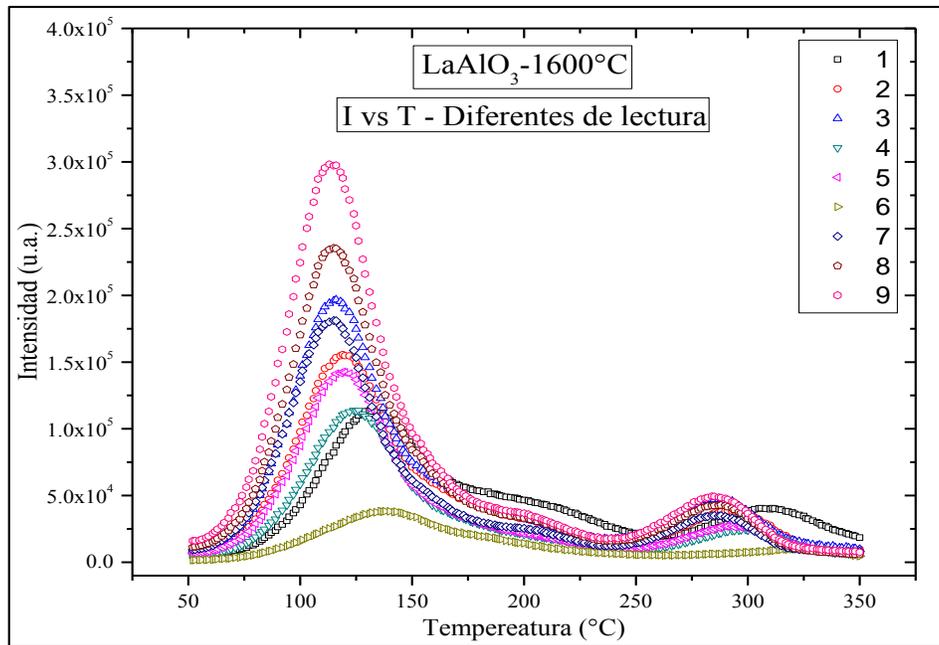


Figura 3.53. Reproducibilidad de las curvas de brillo TL-UV del LaAlO₃.

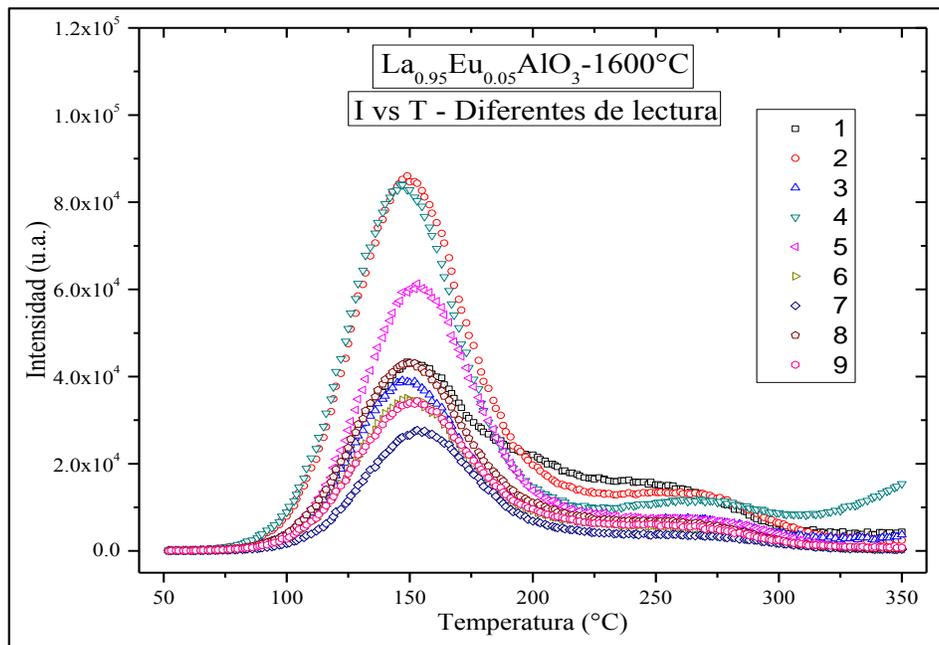


Figura 3.54. Presenta las curvas de brillo TL-UV del La_{0.95}Eu_{0.05}AlO₃.

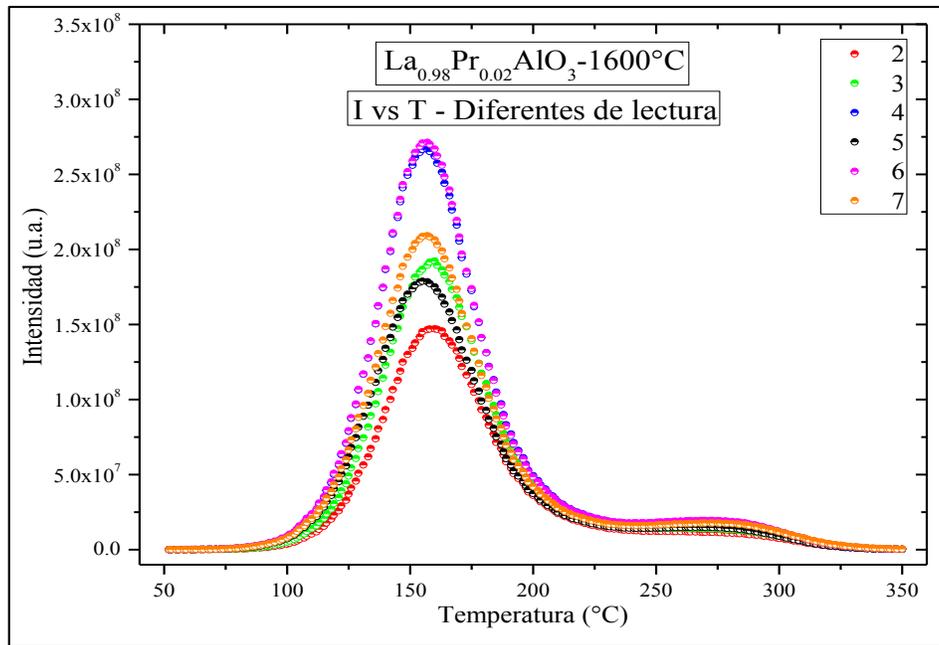


Figura 3.55. Diferentes lecturas de las curvas de brillo TL-UV del $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$.

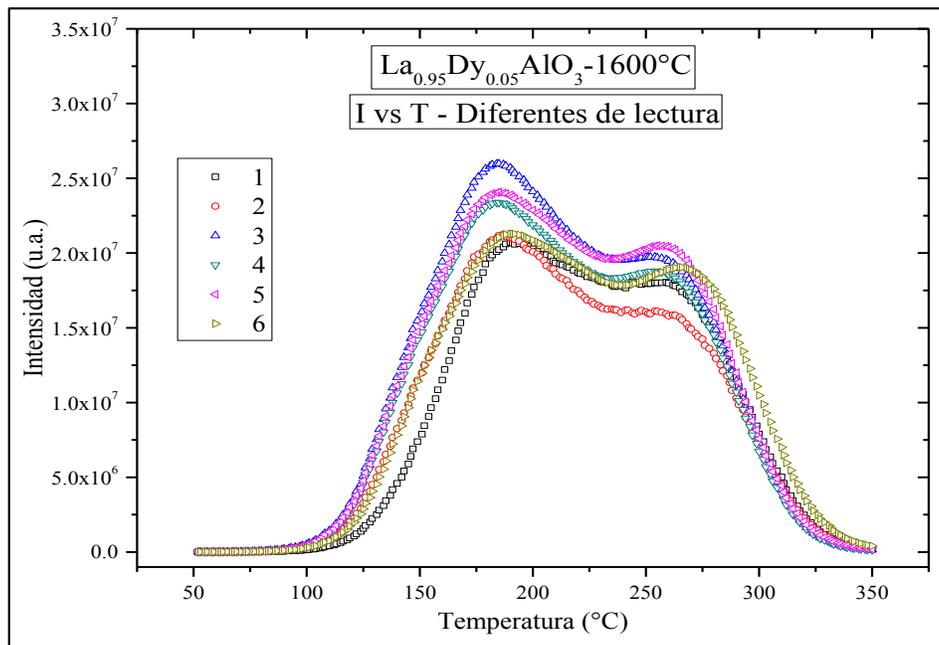


Figura 3.56. Muestra las curvas de brillo TL-UV de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$.

3.2.2.5. Respuesta TL a rayos X.

Se eligió el grupo de muestras que fueron calcinadas a 1600°C, debido a su buena respuesta TL a UV, y en la Figura 3.57 se pueden observar los resultados obtenidos al irradiarlos con R-X, las muestras que dieron las mejores respuestas, son las que fueron dopadas con Pr^{3+} y Dy^{3+} . Sin embargo, de acuerdo a su intensidad y dopante se eligieron las siguientes muestras: LaAlO_3 , $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$, $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ y $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$. El $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ presenta la mayor intensidad en este estudio, y comparándolo con la muestra base LaAlO_3 , es al menos 60 veces mayor dicha intensidad. Haciendo una rápida comparación, las curvas de brillo TL obtenidas de UV y de R-X, son totalmente diferentes, son menos intensas las obtenidas de R-X además que su forma cambia y sin olvidar que sus respectivas T_m se presentan a mayor temperatura.

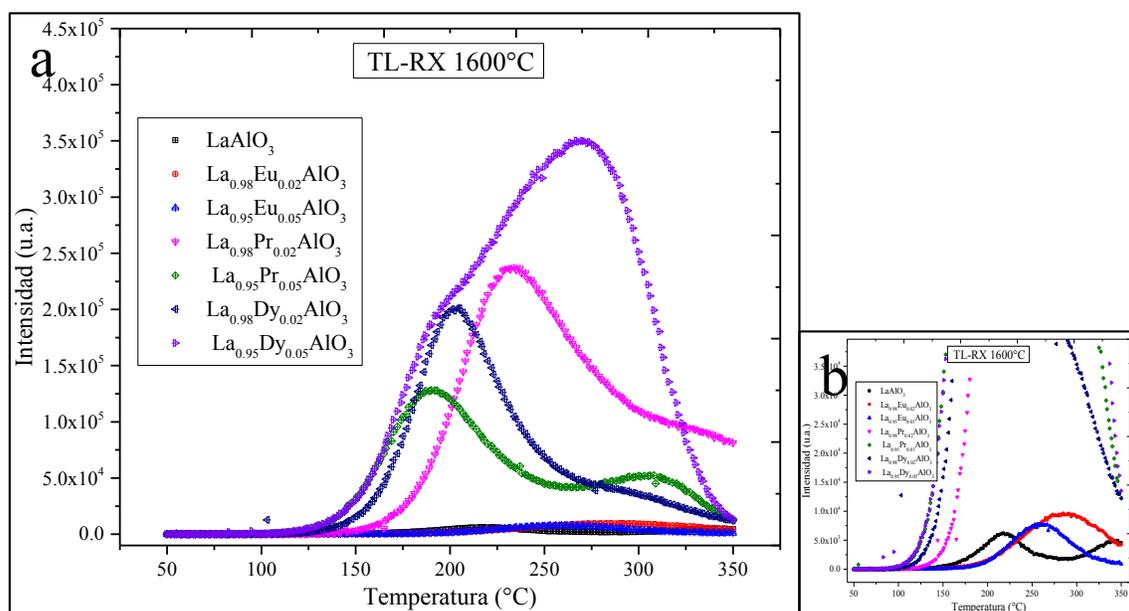


Figura 3.57. Muestra las curvas de brillo TL-RX de las muestras calcinadas a 1600°C por 5 h.

3.2.2.6. Respuesta TL-RX bajo diferentes dosis.

Es importante determinar el comportamiento de las curvas de brillo TL de las muestras bajo diferentes dosis, las gráficas como resultado de la muestra base o LaAlO_3 , se muestran en la Figura 3.58a las curvas obtenidas de las dosis de 10 – 200 Gy y en 3.58b se muestran las

gráficas de las muestras bajo las dosis 400 Gy a 1000 Gy. En la Figura 3.63a se puede ver que: la intensidad en las curvas en función de la dosis aplicada, tiene un crecimiento lineal. También se puede apreciar que la forma de las curvas se mantiene y la posición de los picos no llega a cambiar con la diferencia de las dosis.

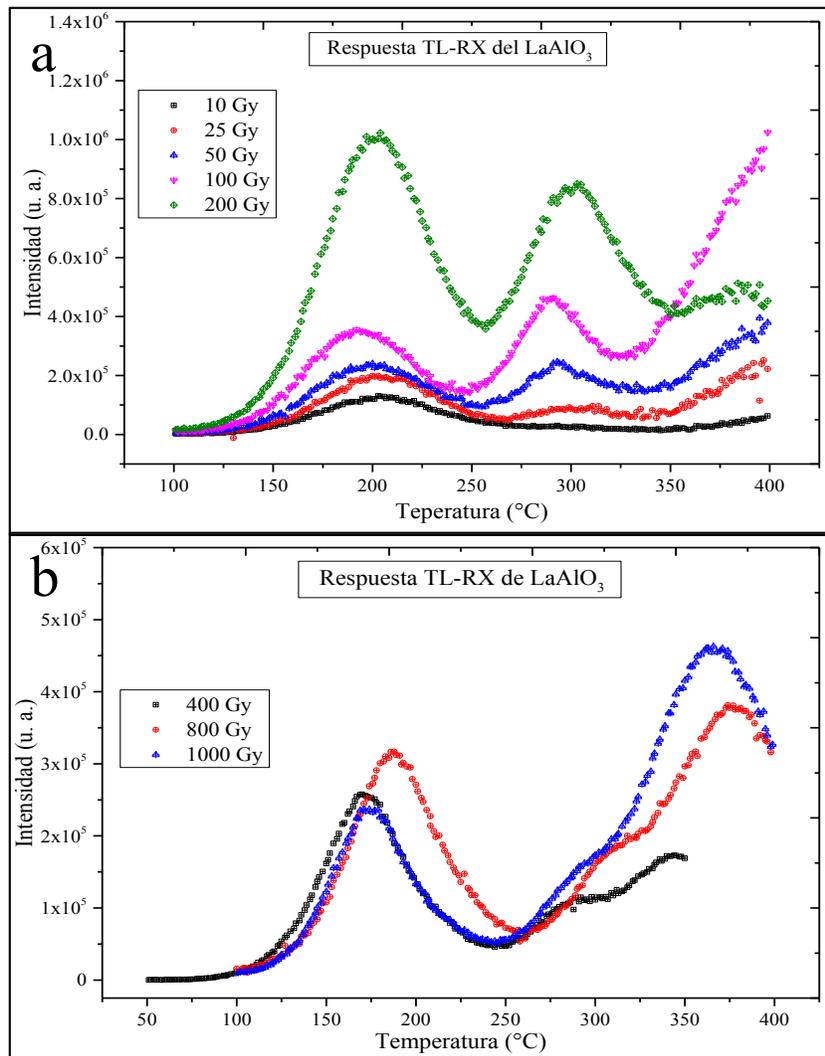


Figura 3.58. Curvas de brillo TL-RX a diferentes dosis del LaAlO₃. En a) se muestra la respuesta TL de muestras irradiadas a dosis bajas y en b) la respuesta TL a altas dosis.

Sin embargo, en la Figura 3.28b cuando se aplican a la muestra dosis más altas, el crecimiento en las curvas es casi nulo, se podría decir que a esas dosis tenemos la saturación del material, la posición de los picos llega a variar un poco y también, cuando se incrementa

la dosis, se promueve el atrapamiento de electrones en trampas más energéticas, su T_m se encuentra alrededor de 350 °C, sin embargo a estas temperaturas se pueden tener problemas con incandescencia del material y ya no se leería información de la muestra.

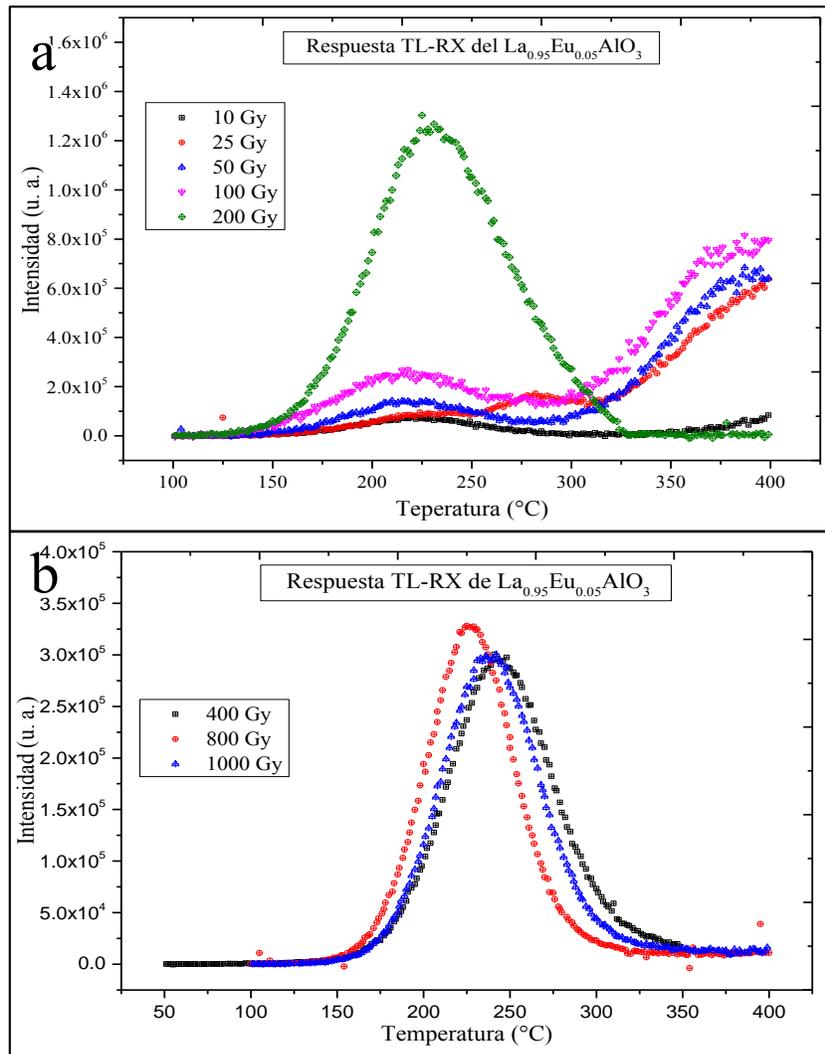


Figura 3.59. Muestra las curvas de brillo TL-RX de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$. En a) se muestra la respuesta TL de muestras irradiadas a dosis bajas y en b) la respuesta TL a altas dosis.

La muestra dopada con Eu^{3+} al 5% también fue analizada en TL-RX y en la Figura 3.59 se muestran las curvas obtenidas bajo diferentes dosis de irradiación. Podemos observar en la Figura 3.59a que a dosis bajas entre 10 Gy y 100 Gy hay un bajo crecimiento en la intensidad de las curvas, sin embargo, se da en forma lineal ese crecimiento, la forma de las curvas se

conserva, teniendo dos picos, uno alrededor de 225°C y otro alrededor de 380°C sin embargo el segundo pico se pierde la información debido a la alta temperatura necesaria para liberar esos electrones, de igual forma, la posición de los picos se mantiene. Bajo condiciones de altas dosis, es decir, de 200 Gy hasta 1000 Gy, las curvas tienen un incremento considerable en la intensidad, comparándolas con las intensidades de las muestras irradiadas a bajas dosis. La forma de la curva cambia drásticamente, ya que el pico que se encuentra alrededor de 225°C se incrementa y el segundo pico desaparece, este comportamiento se puede observar en la curva a 200 Gy en la Figura 3.59a y en las curvas de la Figura 3.59b.

En la Figura 3.60 se presenta los resultados del estudio de TL-RX sometida a diferentes dosis de irradiación de la muestra $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$, en la gráfica (a) se pueden ver las curvas de Brillo TL-RX a bajas dosis, podemos observar que se tiene un comportamiento de crecimiento lineal en la intensidad de las mismas, la forma y los picos de las diferentes lecturas se conserva. En las curvas de obtenidas de altas dosis, podemos observar que el comportamiento y forma cambia, por ejemplo: al incrementar la dosis, el pico que se encuentra alrededor de 180°C decrece al incrementar la dosis como se puede observar en la Figura 3.60b y el pico que se encuentra alrededor de 300°C crece al incrementar la dosis. Este comportamiento se puede deber que al irradiar con un haz muy energético, se promueve el atrapamiento de electrones en trampas más profundas.

De igual manera, se evaluó el comportamiento de las curvas de brillo TL-RX de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ bajo diferentes dosis, los resultados se pueden observar en la Figura 3.61. En (a) podemos observar el comportamiento de las curvas obtenidas a bajas dosis, al incrementar la dosis claramente se ve un incremento lineal en la intensidad de las curvas, los picos no se modifican, ni en su forma ni en la posición de sus dos picos. Al hacer la comparación con las curvas de las muestras que fueron expuestas a una dosis mayor, se aprecia también que hay un decaimiento en el primer pico al incrementar la dosis, el cual se encuentra a 185°C aproximadamente, y el segundo pico se presenta un crecimiento al incrementar la dosis, como se aprecia en la Figura 3.61b. La posición de los picos no se modifica al incrementar la dosis.

Cabe mencionar que la irradiación de las muestras se usó un equipo para la irradiación a bajas dosis y otro para dosis altas. Por eso es que se dividen en dos gráficas, ya que no se puede hacer una comparación adecuada en una misma imagen.

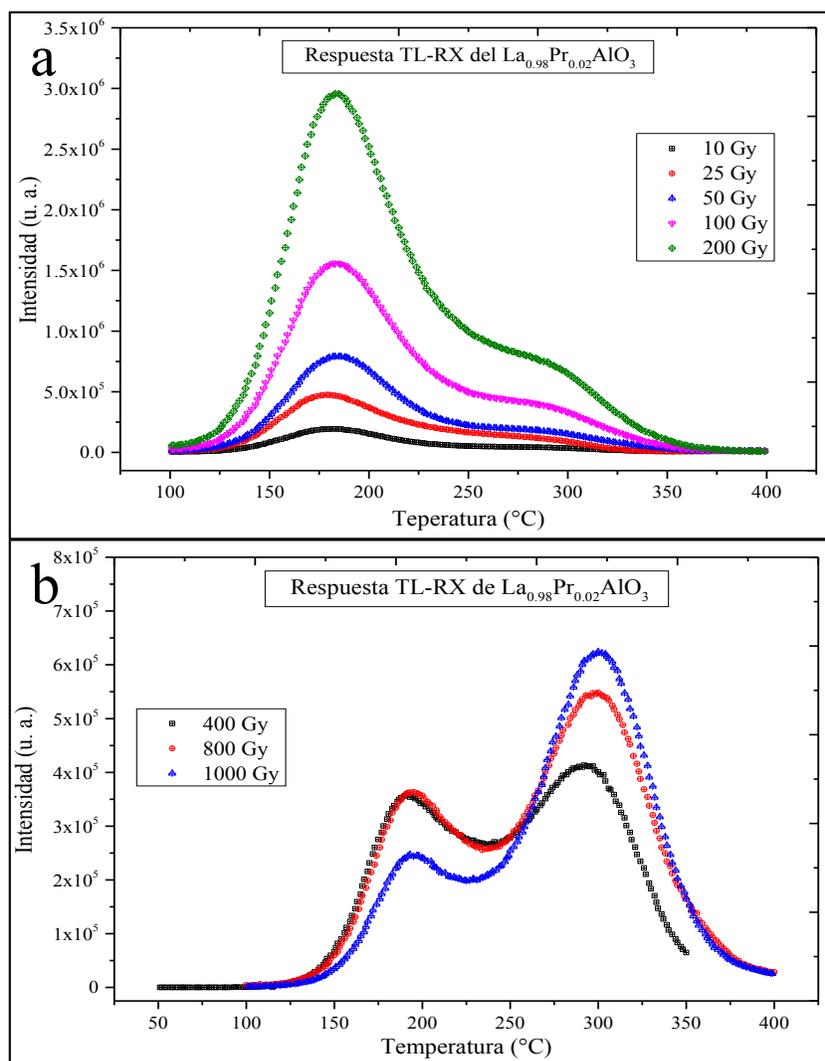


Figura 3.60. Gráficas con las curvas de brillo TL-RX bajo diferentes dosis del $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$. En a) se presenta las curvas de brillo de las muestras irradiadas a bajas dosis y b) respuesta TL de las muestras irradiadas a altas dosis.

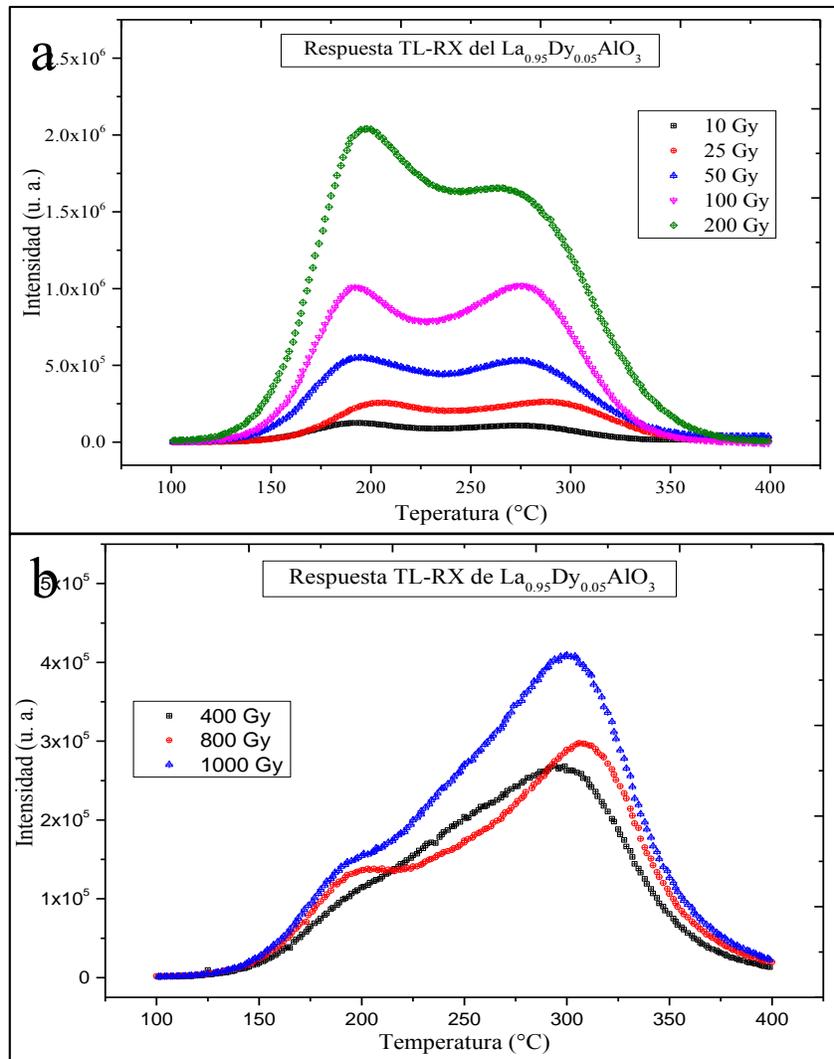


Figura 3.61. Presenta las curvas de brillo TL-RX bajo diferentes dosis del $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$. En a) se muestra la respuesta TL de muestras irradiadas a dosis bajas y en b) la respuesta TL a altas dosis.

3.2.3 Análisis de la curva de brillo TL de las mejores muestras.

3.2.3.1 TL en función de la temperatura de calcinación.

Las curvas de brillo tienen diferentes intensidades en función del dopante, la concentración y la temperatura de calcinación. En la Figura 3.62, se muestran las intensidades de cada muestra, las cuales fueron irradiadas con UV (254nm) durante un minuto. Las intensidades más altas se encontraron en las muestras calcinadas a 1600°C, esto se puede deber al aumento del número de trampas o al cambio de la distribución de las mismas, causado por un posible cambio en la simetría de la celda cristalina de R-3m a Pm-3m. Debido a su intensidad máxima TL, LaAlO_3 , $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ y $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$, $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ calcinadas a 1600°C se han seleccionado para la evaluación de los parámetros cinéticos y otros estudios relacionados TL.

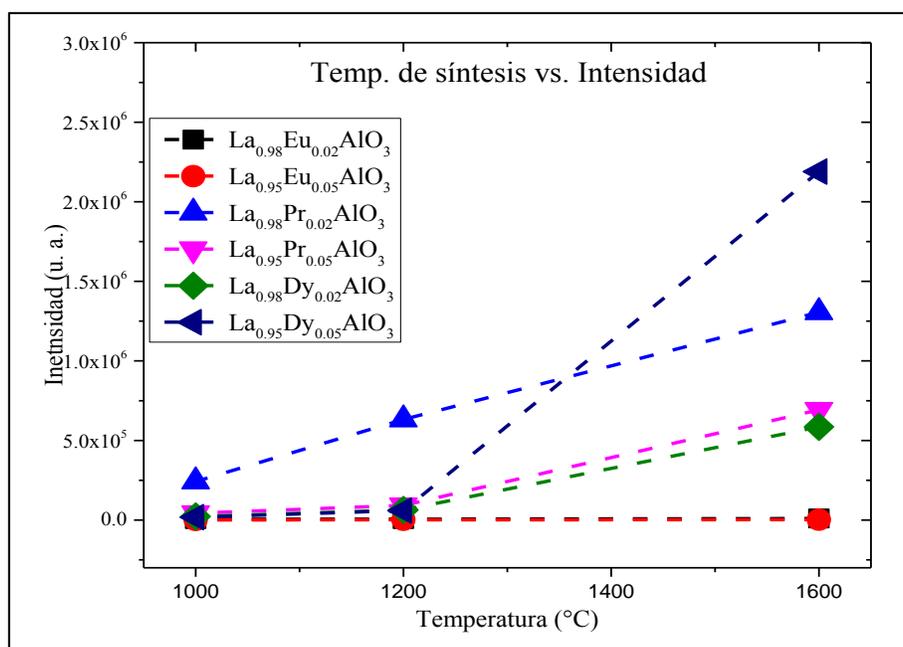


Figura 3.62. Curva de desvanecimiento de intensidad en función del dopante, la concentración y la temperatura de calcinación.

3.2.3.2 TL en función de la longitud de onda de irradiación.

Se hizo un estudio para determinar en qué longitud de onda de irradiación presentaban la máxima respuesta TL, se observó que para el LaAlO_3 puro y $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ presentan

mejor respuesta al irradiarlos con UV de una longitud de onda de 220nm, para $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ presenta mejor respuesta al irradiarlos con un haz de longitud de onda de 230 nm y el LaO:Dy^{3+} presenta mejor respuesta al irradiarlos con un haz de 210 nm como se puede apreciar en la Figura 3.63. Se observó que la temperatura del punto máximo (T_m) en el pico para $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ es de 157°C , para LaO:Dy^{3+} su T_m esta alrededor de 185°C de su pico más prominente, como se puede observar en la Figura 3.63. Al irradiar estas muestras con diferentes longitudes de onda se observó que la muestra seguía presentando su pico máximo alrededor de 157°C y 185°C para $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ y LaO:Dy^{3+} respectivamente y de acuerdo con esto, la intensidad TL máxima se encuentra en 230nm para Pr^{3+} y 220nm para Dy^{3+} al exponerlos un minuto. Se observa como la intensidad TL va en aumento hasta una longitud de onda de 230nm y 250nm de irradiación durante un minuto para Pr^{3+} y Dy^{3+} , respectivamente. Podemos decir que a éstas energías se excita un mayor número de electrones promoviendo un mayor atrapamiento de electrones. En la Figura 3.63 solo se presentan los resultados de las muestras de $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ y LaO:Dy^{3+} , debido a que son las muestras que presentan la máxima respuesta.

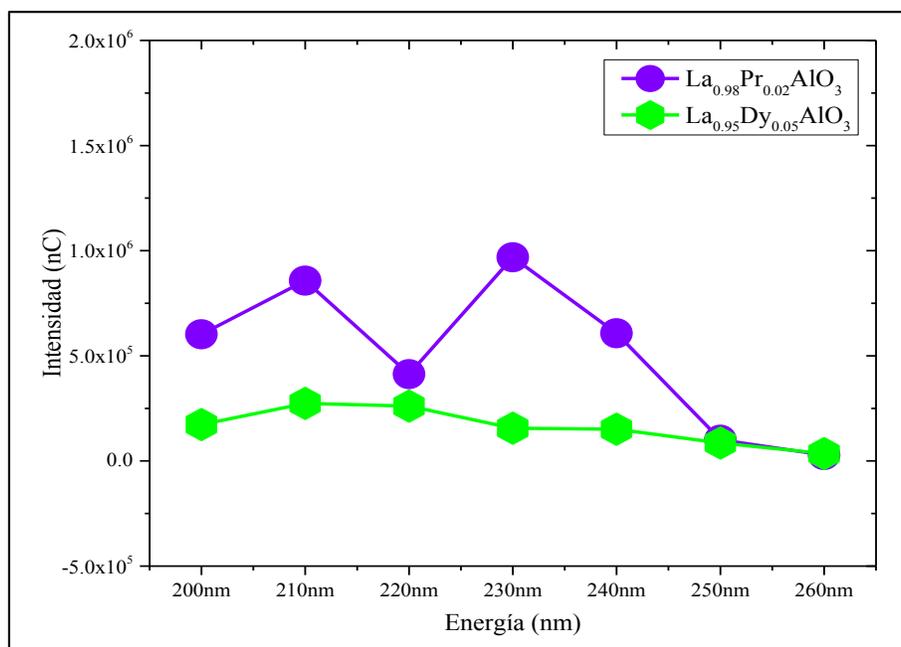


Figura 3.63. Variación de la intensidad TL en función de la longitud de onda de irradiación.

3.2.3.3. TL en función del tiempo.

El comportamiento de la curva TL en función del tiempo de irradiación no fue posible estudiarlo, para la muestra $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ al irradiarla 2 minutos saturaban el lector del equipo, provocando un corte en la curva, como se muestra en la Figura 3.69a. Sin embargo, no fue así como sucedió con la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$, sin embargo, ésta muestra se saturó al irradiarla 4 minutos, esta característica nos indica que logró saturar las trampas al irradiarlo con 4 minutos de exposición, el comportamiento de incremento en la intensidad de las curvas es lineal hasta antes de la saturación, como se observa en la Figura 3.64b.

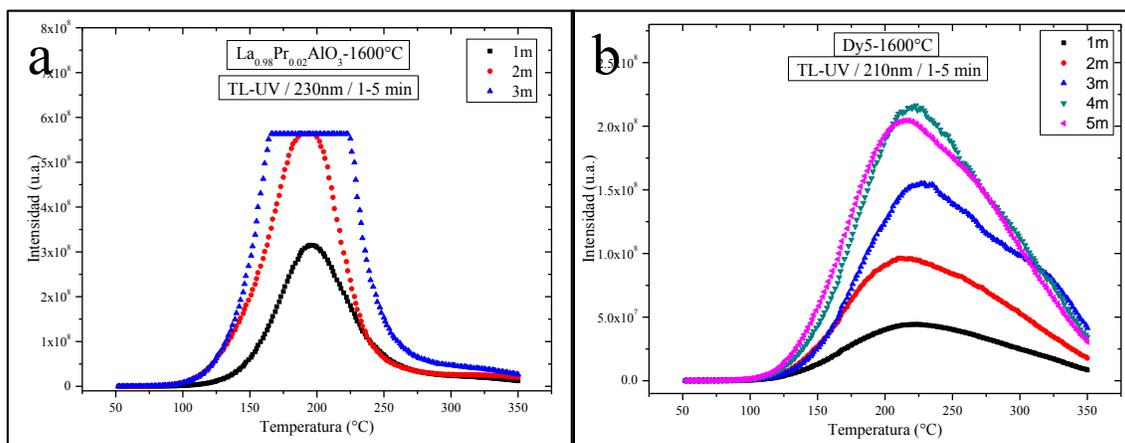


Figura 3.64. Muestra forma de las curvas de brillo TL en función del tiempo de irradiación

3.2.3.4. Reproducibilidad TL.

De acuerdo con los datos obtenidos en el análisis de reproducibilidad que se observan en las gráfica de la Figura 3.65a un 50% de los datos obtenidos están dentro de la desviación estándar la cual es de $\pm 109442\text{nC}$ con una media de 534496nC para la muestra $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$. De igual forma en la Figura IV.70b se muestran las intensidades de las lecturas TL para el $\text{LaAlO}_3:\text{Dy}^{3+}$, se obtuvo que también el 50% de las lecturas están dentro de la desviación estándar de $\pm 11383\text{nC}$ y una media de 128492nC . Estas variaciones en la reproducibilidad se atribuyen principalmente al tipo de radiación ionizante de baja energía.

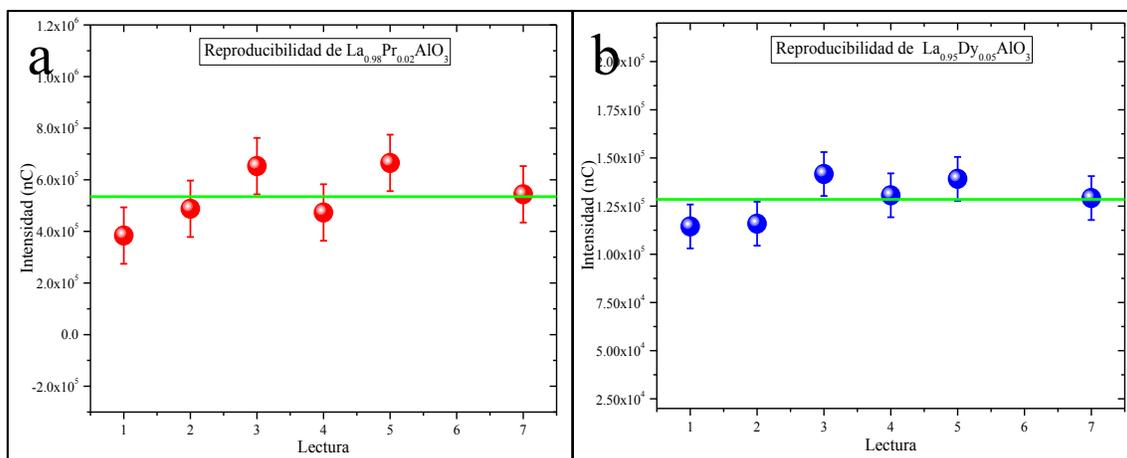


Figura 3.65. Reproducibilidad TL de a) $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ y b) $\text{LaAlO}_3:\text{Dy}^{3+}$

3.2.3.5. Análisis de las curvas de brillo TL.

Los resultados de las curvas de brillo de TL para las muestras irradiadas con UV de las muestras con los dopantes y concentración donde se obtuvieron los mejores espectros, excepto para la muestra de LAO sin dopar, que presenta un espectro con señal TL no significativa (Figura 3.66). Se puede observar que todas las muestras presentan un espectro característico de TL (pico individual). Sin embargo, se observa que se aplicó por un factor los datos de la muestra LaAlO_3 pura y dopada con Eu^{3+} , debido a su baja respuesta TL para poder comparar los espectros. Las muestras dopadas con 2% de Pr^{3+} y 5% Dy^{3+} fueron las muestras que presentaron mejor respuesta y más definidos los espectros. $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ presenta un espectro bien definido compuesto por al rededor 4 picos, $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ también presenta un espectro bien definido pero compuesto por alrededor de 3 picos. Se hizo un estudio para determinar en qué longitud de onda de irradiación presentaban mejor señal TL, se observó que para el LaAlO_3 puro, $\text{LaO}:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ presentan mejor respuesta al irradiarlos con UV de una longitud de onda de 210nm, sin embargo, para $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ presenta mejor respuesta al irradiarlos con un haz de longitud de onda de 230 nm. Observamos que la temperatura del punto máximo (T_m) en el pico para $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ es de 157°C, para $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ su T_m esta alrededor de 185°C de su pico más prominente, como se puede observar en la Figura 3.66. Al irradiar estas muestras con

diferentes longitudes de onda se observó que la muestra seguía presentando su pico máximo alrededor de 157°C y 185°C para LAO:Pr³⁺ y LAO:Dy³⁺ respectivamente y de acuerdo con esto, la intensidad TL máxima se encontró en 230nm y 220nm para Pr³⁺ y Dy³⁺ respectivamente.

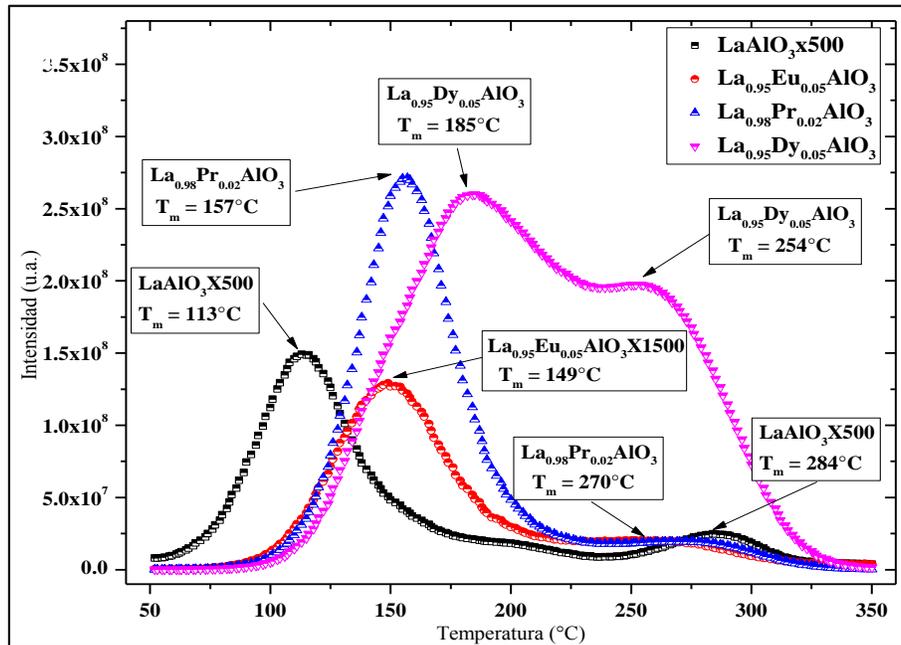


Figura 3.66. Muestra las curvas de brillo TL de las muestras LAO, LAO:Eu³⁺, La_{0.98}Pr_{0.02}AlO₃ y LAO:Dy³⁺.

3.2.3.6. Intensidad en función de la dosis aplicada.

En la Figura 3.67 se presenta únicamente el intervalo donde la intensidad TL de los dosímetros estudiados fue lineal. En esta figura se aprecia que dichos dosímetros presentaron una respuesta lineal en función de la dosis entre 10 y 200 cGy. A dosis más altas se puede presentar la saturación de la muestra.

3.2.3.7. Análisis de las curvas de brillo TL.

Por otra parte, en la Figura 3.68 se presentan las curvas de brillo TL de los aluminatos puro y dopados. La muestra de LaAlO₃ sin dopar, que presenta un espectro con señal TL no significativa debido a la baja intensidad que presentan sus dos picos los cuales se presentan

T_m de 204°C y 303°C (curva azul Figura 3.68). También se observa dopada con Eu^{3+} , presenta una baja respuesta TL, sin embargo, presenta un solo pico el cual su T_m se encuentra 232°C. Las muestras dopadas con 2% de Pr^{3+} y 5% Dy^{3+} fueron las muestras que presentaron mejor respuesta TL, los picos también están más definidos en comparación con la muestra sin dopar y la dopada con Eu^{3+} . $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ presenta un espectro bien definido compuesto por al rededor 4 picos, $\text{LaAlO}_3:\text{Dy}^{3+}$ también presenta un espectro bien definido pero compuesto por alrededor de 3 picos. Se observa que la temperatura del punto máximo (T_m) en el pico para $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ está en 184°C y para $\text{LaAlO}_3:\text{Dy}^{3+}$ su T_m esta alrededor de 197°C de su pico más prominente. Al irradiar estas muestras con diferentes dosis se observó que la muestra seguía presentando su pico máximo alrededor de 184°C y 197°C para $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ y $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ respectivamente. Y, de acuerdo con los resultados de DRX, se puede decir, que debido al cambio de simetría que sufre la estructura cristalina del LaAlO_3 al doparlo con Pr^{3+} y Dy^{3+} provoca la formación de trampas electrónicas en la estructura habiendo así una mejor respuesta TL en estas muestras.

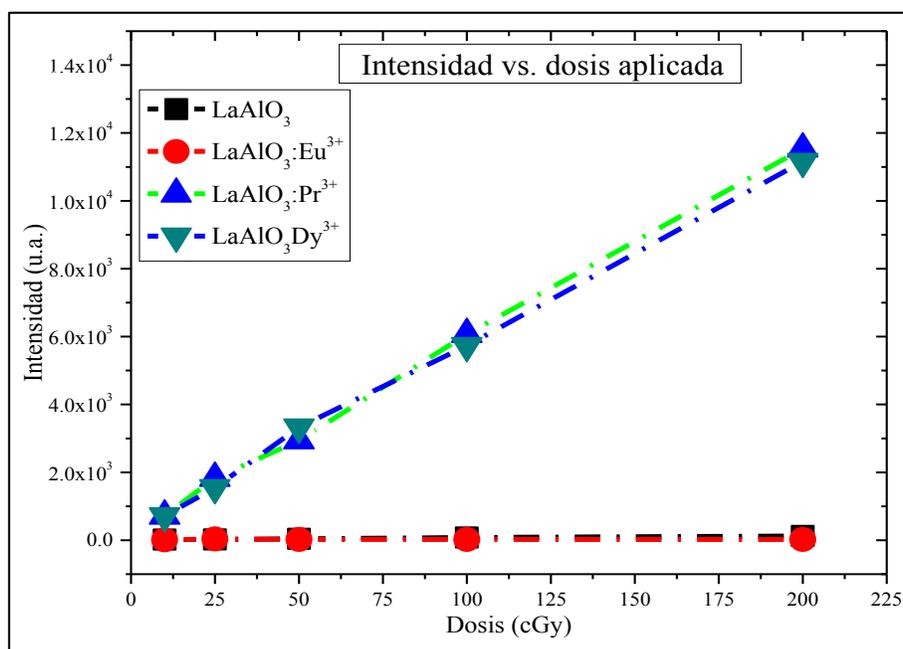


Figura 3.67. Intervalo de linealidad de la respuesta TL en función de la dosis de R-X.

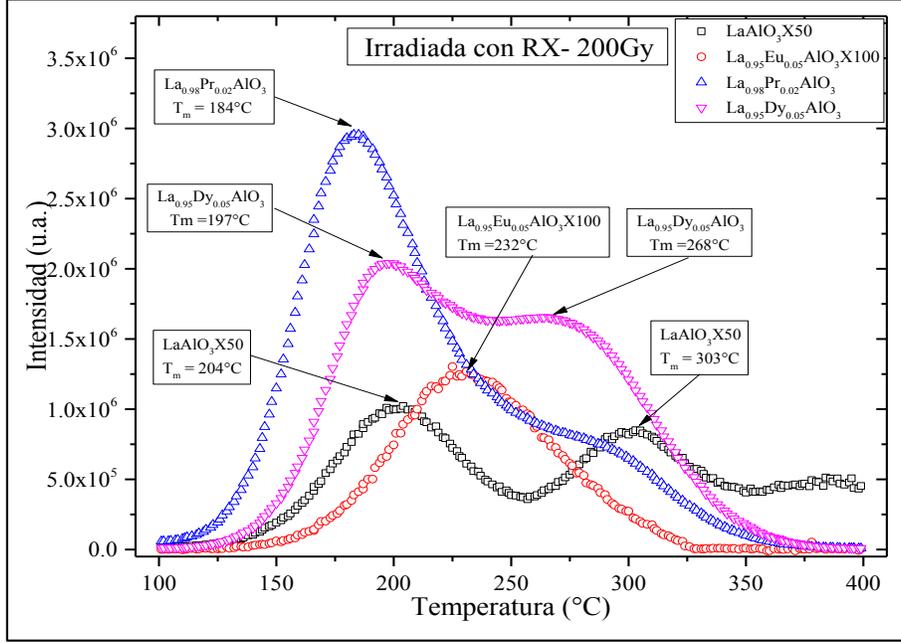


Figura 3.68. Muestra la comparativa de las curvas de brillo TL de las muestras LaAlO_3 , $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ y $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$.

3.2.3.8. Análisis cinético del $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ para UV y RX

Para obtener los parámetros se debe hacer uso del método de la curva, pero para esto la curva debe cumplir con una forma específica, donde la energía de activación (E) que puede ser calculada usando la siguiente expresión:

$$E_{\alpha} = C_{\alpha} \left(\frac{kT_m^2}{\alpha} \right) - b_{\alpha}(2kT_m) \quad (3.1)$$

Dónde:

$$\mu_g = \frac{\delta}{\omega}, \quad \delta = T_2 - T_m, \quad \tau = T_m - T_1 \quad \text{y} \quad \omega = T_2 - T_1$$

$$C_{\tau} = 1.51 + 3.0(\mu_g - 0.42) \quad b_{\tau} = 1.58 + 4.2(\mu_g - 0.42) \quad (3.2)$$

$$C_{\delta} = 0.97 + 7.3(\mu_g - 0.42) \quad b_{\delta} = 0 \quad (3.3)$$

$$C_{\omega} = 2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42) \quad b_{\delta} = 1 \quad (3.4)$$

Donde T_m es la temperatura en el pico máximo, μ es el factor de simetría y τ , δ y ω son los parámetros de la forma de la curva (Figura 3.69), Estos datos nos ayudan para determinar de qué orden es nuestra curva y si es necesario descomponerla en varios picos para un mejor estudio. Los picos individuales se estudiaron por el método de la forma del pico de Chen [111].

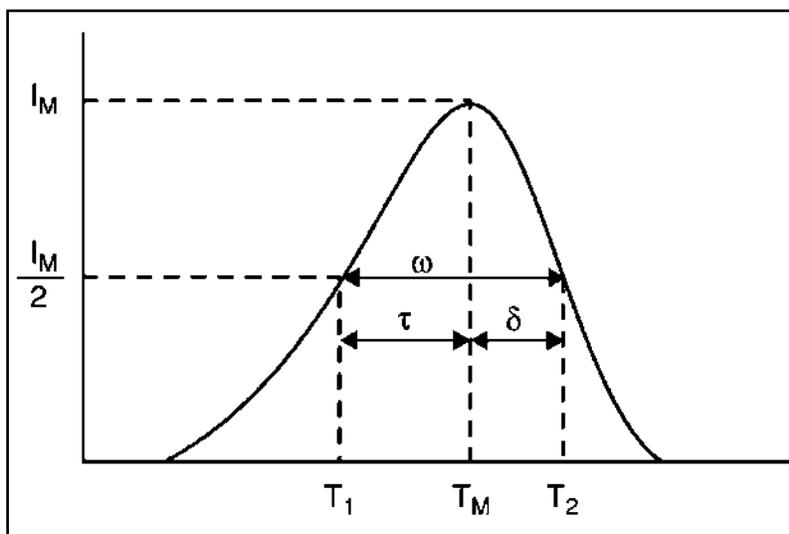


Figura 3.69. Parámetros τ , δ y ω de la forma geométrica.

La curva TL obtenida del $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ al parecer es un solo pico, sin embargo, está compuesta de por al menos 4 picos y para el análisis de las curvas de brillo TL fue necesario deconvolucionarla, los picos se presentan en las temperaturas siguientes: 149.4°C, 168°C, 180.8°C y 255.3° y un FOM de 3.54%, dichos datos se pueden observar en la Figura 3.70, donde se muestra la curva TL de UV de $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ junto con los cuatro picos individuales obtenidos después de deconvolucionar usando curvas Gaussianas, para este ajuste de picos usó el software GlowFit v.1.3 diseñado especialmente para el análisis de curvas TL.

De igual forma, se puede observar en la Figura 3.71 que la curva de brillo de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ está compuesta por 4 picos, los cuales se presentan en las temperaturas siguientes: 179.35°C, 198.75°C, 223.25°C y 300.35°C. También, se aprecia que la curva de brillo TL experimental ajusta muy bien con la curva calculada, ya que tienen un FOM de

2.21%, cuando se tienen FOM menores al 5% se consideran buenas aproximaciones o ajustes.

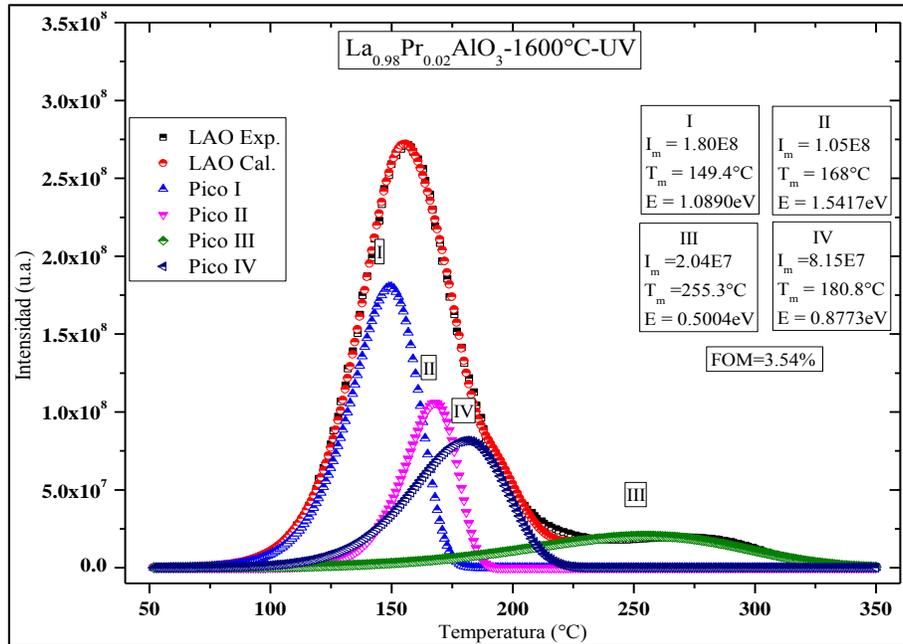


Figura 3.70. Deconvolución de la curva de brillo TL de $La_{0.98}Pr_{0.02}AlO_3$ irradiada con UV.

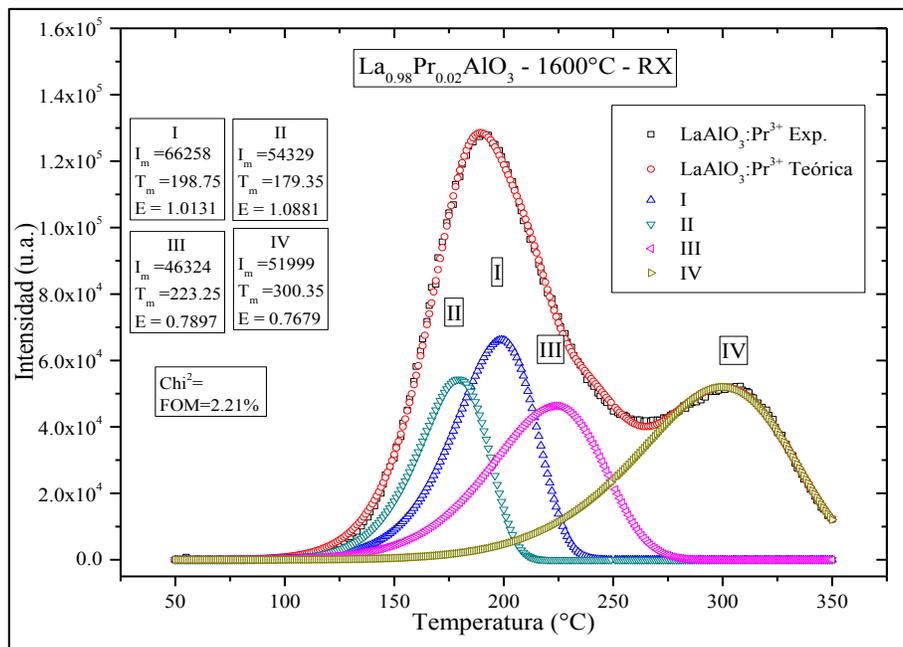


Figura 3.71. Deconvolución de la curva de brillo TL de $LAO:Pr^{3+}$ irradiada con rayos X.

De acuerdo con los valores que se presentan en las Tabla 3.1 y 3.2 que fueron obtenidos de los picos individuales de $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ irradiada con UV y RX respectivamente. Podemos concluir que principalmente se tienen trampas superficiales y que las trampas pueden ser trampas de electrones, trampas de huecos o de ambos tipos, además de que hay reatrapamiento.

Tabla 3.1. Parámetros cinéticos obtenidos de $\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ bajo radiación UV.

$\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$				
	Pico I	Pico II	Pico III	Pico IV
I_m (u. a.)	1.80E+08	1.05E+08	2.04E+07	8.15E+07
T_m (°C)	149.4	168	255.3	180.8
E (eV)	1.089	1.5417	0.5004	0.877

Tabla 3.2. Parámetros cinéticos obtenidos de LaO:Pr^{3+} para RX.

$\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$				
	Pico I	Pico II	Pico III	Pico IV
I_m (u. a.)	66258	54329	46324	51999
T_m (°C)	198.75	179.35	223.25	300.35
E (eV)	1.0131	1.0881	0.7897	0.7679

3.2.3.9. Análisis cinético del $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ para UV y RX.

En la Figura 3.72, se muestra la curva TL de UV de $\text{LaAlO}_3:\text{Dy}^{3+}$ junto con los tres picos individuales obtenidos al deconvolucionar usando curvas Gaussianas, para este ajuste de picos usó el software GlowFit v.1.3 diseñado especialmente para el análisis de curvas TL. Se observa que la T_m esta alrededor de 165.6°C , 193.8°C y 254°C para los picos I, II y III respectivamente.

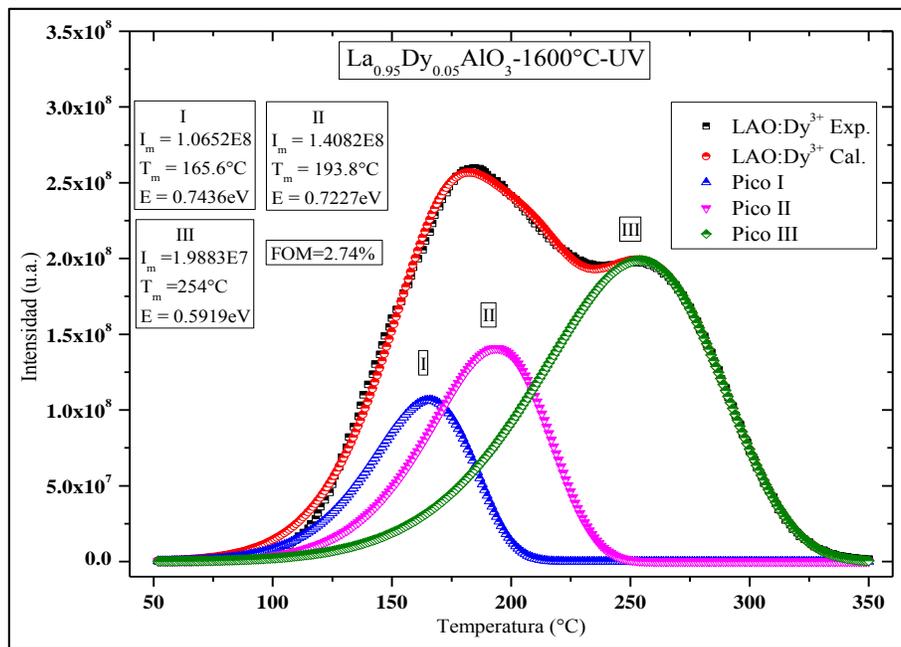


Figura 3.72. Deconvolución de la curva de brillo TL de LAO:Dy^{3+} irradiada con UV.

La curva de brillo TL-RX obtenida del $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ pareciera que es un solo pico, sin embargo, al tratar de determinar si es una curva de primer o segundo orden, no encajan en ningún tipo, y para esto se deconvolucionan para determinar el número de picos que está compuesta, se pudo determinar que 3 picos componen la curva de brillo experimental, los picos que están en las temperaturas siguientes: 189.5°C , 219°C y 271.9°C y como se puede observar, la curva experimental con la calculada ajustan considerablemente bien ya que tiene un FOM de 1.76%, dichos datos se pueden observar en la Figura 3.73, donde se muestra la

curva TL de UV de $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ junto con los tres picos individuales obtenidos después de deconvolucionar usando curvas Gaussianas, para este ajuste de picos se usó el software GlowFit v.1.3 diseñado especialmente para el análisis de curvas TL.

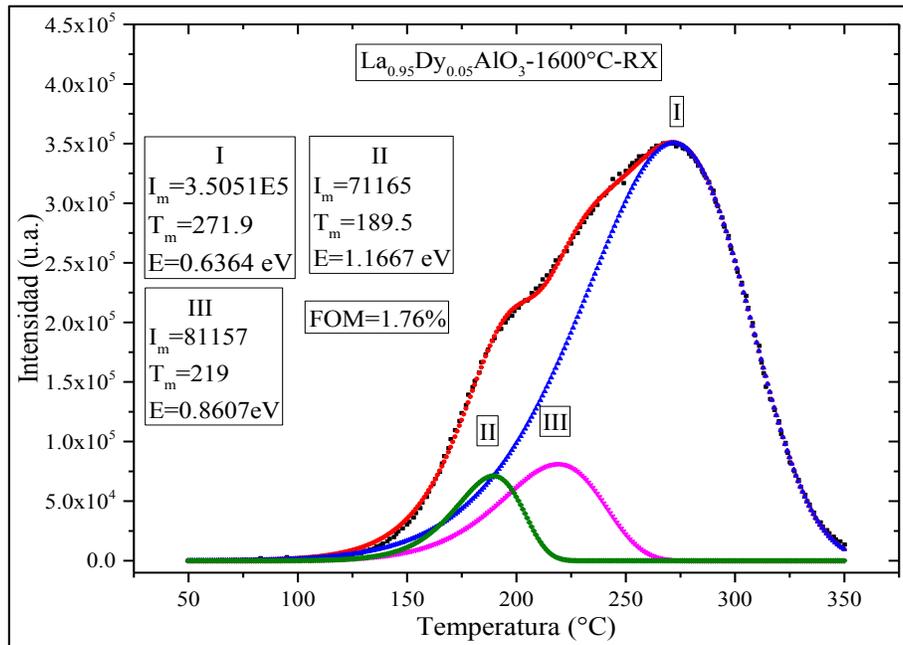


Figura 3.73. Deconvolución de la curva de brillo TL de LAO:Dy³⁺ irradiada con rayos X.

En las Tablas 3.3 y 3.4 se presentan los parámetros obtenidos de los picos individuales de $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ de las muestras previamente irradiadas con UV y RX respectivamente, como se puede apreciar y de acuerdo a los valores de las energías de activación, principalmente se tienen trampas superficiales y dichas trampas, pueden ser tanto trampas de electrones, trampas de huecos o de ambos tipos, sin embargo, también puede haber presencia del proceso de reatrapamiento.

Tabla 3.3. Parámetros cinéticos obtenidos de $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ radiada con UV.

$\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$			
	Pico I	Pico II	Pico III
I_m (u. a.)	1.07E+08	1.41E+08	1.99E+07
T_m (°C)	165.6	193.8	254
E (eV)	0.7436	0.7227	0.5919

Tabla 3.4. Parámetros cinéticos obtenidos $\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ radiada con RX.

$\text{La}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$			
	Pico I	Pico II	Pico III
I_m (u. a.)	3.50E+05	71165	81157
T_m (°C)	271.9	189.5	219
E (eV)	0.6364	1.1667	0.807

De acuerdo con los resultados obtenidos por DRX se encontró que por medio del método Pechini modificado por Spray Dryer se obtiene la fase del LaAlO_3 desde 800°C a 1600°C en aire, los patrones de difracción, indican que se tiene una perovskita romboédrica de la fase aluminato de lantano. No se encontraron indicios de un cambio estructural de la fase R-3c a Pm-3m, ya que se hizo un estudio por método Rietveld que no hay un cambio de estructura de las muestras calcinadas a 1600°C , permanece la estructura Romboédrica con grupo espacial R-3c. El pico más intenso o principal siempre apareció alrededor de 33.37° en 2θ , que corresponde a la reflexión de familia de planos $\langle 110 \rangle$, mientras los otros picos

(planos) se encuentran proporcionalmente en intensidad de acuerdo con lo esperado para una muestra de polvo de LaAlO_3 con cristales aleatoriamente orientados. Estos espectros concuerdan excelentemente con el espectro de referencia (PDF01-085-1071) del aluminato de lantano. Y a medida que se aumenta la temperatura de calcinación, también se incrementa la intensidad del pico de $\langle 110 \rangle$.

El principio importante del método de secado por pulverización (Spray Drying) es calentar y llevar una solución o suspensión que se encuentra en forma de pequeñas gotas, este secado se lleva a cabo rápidamente. Usando el método de Spray típicamente son generadas partículas con forma esférica [95]. La forma esférica tiene la mayor estabilidad estructural, esta es la razón fundamental del por qué se generan principalmente estas formas por el método de spray drying. Una variación en la cantidad inicial del precursor, viscosidad de la solución o cuando se usan nanopartículas o coloides como precursor líquido, pueden producir partículas esféricas con superficies rugosas diferentes [96, 102,]. Sin embargo, también es posible también puede haber presencia de hojuelas o copos de partículas, como se puede observar en las muestras dopadas con Pr^{3+} , y de acuerdo con M. Eslamian and N. Ashgriz, esto se puede deber principalmente a que las esferas podrían tener cortezas muy delgadas y débiles, o por la naturaleza de la solución [111]. Las muestras en polvo están constituidas principalmente por aglomerados esféricos de entre $1\mu\text{m} - 3\mu\text{m}$, compuestos por partículas submicrónicas.

Se encontró que la temperatura de calcinación afecta significativamente la intensidad en las curvas de brillo TL del LaAlO_3 puro y dopado, se obtuvieron las curvas de brillo de las muestras calcinadas en un rango de temperaturas de $1000^\circ\text{C} - 1600^\circ\text{C}$. Las muestras fueron irradiadas con UV de diferentes longitudes de onda, las muestras calcinadas a 1600°C tuvieron las curvas de brillo con mayor intensidad, las longitudes de onda donde se presentaron las mejores respuestas fue en el intervalo de $210\text{nm} - 230\text{nm}$. También, se pudo observar que la forma de la curva se ve modificada por el dopante. De acuerdo con T. Rivera y colaboradores, la intensidad está relacionada directamente tanto por la temperatura de calcinación, es decir, a mayor cristalinidad [14], mayor la respuesta TL, así como del dopante. La presencia de los dopantes es muy importante en la emisión de luz, porque el dopante puede actuar como centro de trampas electrónicas debido a sus posibles transiciones electrónicas. Además, se obtuvieron las curvas de brillo TL-UV de la muestra LaAlO_3 con

un pico bien definido aproximadamente en 113°C; la curva de brillo de la muestra dopada con Eu^{3+} , también presenta un pico bien definido alrededor de 150°C; la muestra $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ también presenta un pico, el cual se encuentra aproximadamente a 157°C y al dopar con Dy^{3+} , se obtiene una curva de brillo con dos picos intensos a 185°C y 254°C, el pico a 185°C es más intenso que el pico a 254°C, la forma de la curva, concuerda con la reportada por Oliveira y colaboradores, sin embargo, ellos hacen un co-dopaje en el LAO con cerio y disprosio al 5% y 1% atómico y su gráfica tiene su primer punto máximo alrededor de 150°C [10]. La caracterización termoluminiscente a R-X de diferentes dosis del LaAlO_3 puro y dopado, se hizo mediante la obtención de curvas de brillo TL. Para este análisis se tomó como antecedente las muestras que mejor respuesta tuvieron para TL-UV. Los resultados muestran que a mayor dosis aplicada existe una mayor respuesta termoluminiscente y las curvas casi siguen siendo las mismas, pero la intensidad de las mismas está en función de la dosis aplicada. Sin embargo, a 400 cGy las muestras comienzan a saturarse, provocado que la intensidad de las curvas TL ya no crezca. Las muestras presentan una curva característica (dependiendo del dopante) bien definida. La respuesta TL para rayos X de los polvos de LaAlO_3 , dieron como resultado una curva con dos picos bien definidos, con máximos aproximadamente a 204°C y 303°C; para el $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ se obtuvo una curva de brillo con un solo pico a 232°C, sin embargo ambas muestras presentaron intensidad muy baja en comparación de las muestras $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ y $\text{LaAlO}_3:\text{Dy}^{3+}$. La muestra dopada con Pr^{3+} al 2% atómico, presentó una curva de brillo TL con dos máximos, el primero a 184°C y el segundo a 280°C aproximadamente, sin embargo, el segundo máximo de la curva de brillo, tiene una intensidad muy baja en comparación del primer máximo. La muestra dopada con Dy^{3+} al 5% at., presentó una curva también con dos máximos, ambos muy intensos, el primero se encuentra a 197°C y el segundo a 268°C aproximadamente.

La señal TL obtenida del $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ irradiada con rayos X, corresponde a trampas profundas, lo cual sugiere al material como dosímetro a radiación ionizante. Sin embargo, la respuesta TL para radiación UV, demuestra que se tienen trampas poco profundas, lo cual indica que el material podría ser útil como monitor de radiación UV. Debido a la respuesta TL para radiación UV y rayos-X tan intensa de las muestras dopadas con Pr^{3+} y Dy^{3+} al 2% y 5% respectivamente, pueden tener aplicaciones muy útiles en dosimetría para radiación

UV, utilizando el método de termoluminiscencia para radiación principalmente en el intervalo de 100-290 nm. También, debido a su alta intensidad TL cuando son irradiados con rayos X, esta respuesta sugiere que podrían ser usados como un dosímetro complementario, para determinar las dosis absorbidas en el tratamiento de radioterapia usando fenómenos termoluminiscentes.

Conclusiones.

- ▶ A una temperatura de 800°C se obtuvo la fase del LAO puro e impurificado con tierras raras, por medio de DRX, se observó que en las muestras hay una distorsión de la red debido los elementos impurificantes.
- ▶ Se observó la formación de aglomerados esféricos huecos, con tamaños promedio de aproximadamente 2µm, obtenidos por Spray Dryer muy característicos del método de secado, cuando las muestras son calcinadas por debajo de 1200°C. las muestras calcinadas a 1600°C tienen partículas sólidas con tamaño promedio de alrededor de 8 µm.
- ▶ Los aglomerados esféricos y huecos están compuestos por partículas submicrónicas, esto se pudo observar por medio de MEB.
- ▶ Por MET se pudo corroborar que la fase que se obtiene en los compuestos es la correspondiente a la fase LAO. Rombohedricos con simetría R-3c, además, se observa que el tamaño de cristalita es de orden nanométrico.
- ▶ El LaAlO₃:Eu³⁺ presenta a 594 nm (naranja) y 619 nm (rojo) picos característicos del ion Eu³⁺, que corresponden a transiciones de dipolo magnético ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) y transiciones de dipolo eléctrico ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), respectivamente.
- ▶ El espectro de emisión LaAlO₃:Pr³⁺ presenta un pico principal a 492 nm (azul), el cual se atribuyen a una transición $^3P_0 \rightarrow ^3H_1$. Esto indica que el Pr³⁺ sustituye al La en la estructura que ocupa un sito de simetría D_3 .
- ▶ El espectro de emisión LaAlO₃:Dy³⁺ presenta un pico a 493 nm (azul), el cual se atribuyen a una transición $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, 625 nm (rojo), se encuentra un segundo pico el cual se presenta por una transición electrónica $^4F_{15/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$, estas transiciones son características del ion dopante.
- ▶ De acuerdo con los resultados TL, las muestras dopadas con Pr³⁺ y Dy³⁺ son las que dan mayor respuesta, incrementando la sensibilidad en las curvas de brillo TL de las muestras al menos 90 y 100 veces para el LaAlO₃:Pr³⁺ y Dy³⁺ comparado con LaAlO₃ sin dopar.
- ▶ Por otra parte, la T_m se presente a 157°C para el LaAlO₃:Pr³⁺ y al dopar con Dy³⁺, se obtiene una curva de brillo con dos picos intensos, su T_m se encuentra a 185°C y

254°C. Cabe mencionar que T_m por arriba de 150°C son favorables debido a que no se pierde información a temperatura ambiente.

- ▶ La T_m para $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ y Dy^{3+} se presentó a una temperatura mayor que en el LaAlO_3 sin dopar, hay un mayor atrapamiento de electrones y por lo tanto, mayor intensidad.
- ▶ La respuesta máxima en función de la longitud de onda de irradiación, fue a 230 nm y 220 nm para $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ y Dy^{3+} , respectivamente.
- ▶ La reproducibilidad en la respuesta TL fue $\pm 50\%$ $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ y $\text{LaAlO}_3:\text{Dy}^{3+}$ dopadas al 2% y 5%, respectivamente.
- ▶ La respuesta TL para rayos X de los polvos de LaAlO_3 , $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ y $\text{LaAlO}_3:\text{Dy}^{3+}$ mostraron una curva de brillo con un pico centrado en 204°C, 232°C, 184°C y 197°C, respectivamente, las respuesta TL para RX de las muestras dopadas con Pr^{3+} y Dy^{3+} presentaron una respuesta favorable.
- ▶ La mejora en la intensidad TL, se debe a un mayor número de trampas electrónicas, debido al dopante, ya que provoca una hibridación en los orbitales moleculares y por lo tanto, incrementa la densidad de estados que permiten el atrapamiento de electrones.
- ▶ Los resultados TL experimentales del $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ y $\text{LaAlO}_3:\text{Dy}^{3+}$ podrían ser útiles en aplicaciones de dosimetría de radiación UV, utilizando el método de termoluminiscencia principalmente en el intervalo de 100-290 nm.
- ▶ La respuesta TL bajo la influencia de rayos X de las muestras $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ y $\text{LaAlO}_3:\text{Dy}^{3+}$, sugiere que estos materiales podrían ser usados como un dosímetro, para determinar las dosis absorbidas en el tratamiento de radioterapia usando fenómenos termoluminiscentes.

Trabajo paralelo y a futuro

- Durante el desarrollo de esta tesis se motivó el trabajo paralelo, relacionado con la respuesta TL de muestras de aluminatos dopados con Pr^{3+} y Dy^{3+} con diferentes porcentajes de concentración, usando la misma ruta de síntesis modificada por Spray Dryer. Del cual se han derivado dos proyectos de tesis, una de maestría y una de doctorado. Debido a la buena respuesta TL de las muestras estudiadas en este trabajo.
- La primera línea de continuación de este trabajo de investigación es el estudio complementario de los aluminatos de lantanos dopados con tierras raras, por medio de otras técnicas de caracterización de propiedades luminiscentes y bajo la influencia de otras radiaciones.
- La segunda línea es estudiar las propiedades luminiscentes de las muestras calcinadas a 1600°C con mayor tiempo de permanencia.
- La tercera línea de investigación es estudiar las propiedades luminiscentes del aluminato de lantano siguiendo la ruta tradicional de síntesis del método Pechini.
- Y finalmente, estudiar el comportamiento de las propiedades luminiscentes del LaAlO_3 dopado con otros dopantes siguiendo la misma ruta de síntesis.

REFERENCIAS.

- [1] J. Deren, R. Mahiou, “Spectroscopic characterisation of LaAlO₃ crystal doped with Er³⁺ ions”, *Optical Matter*, 29, (2007), p. 766-772.
- [2] B. Chen, J. Yu, and X. Liang, “LaAlO₃ Hollow Spheres: Synthesis and Luminescence Properties, American Chemical Society”, 27, (2011), p. 11654–11659.
- [3] Hsuan-Fu Yu, Yu-Man Guo, “Effects of heating atmosphere on formation of crystalline citrate-derived LaAlO₃ nanoparticles”, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, (2011), p. 1984-1988.
- [4] S. Naci Koc, Faruk Oksuzomer, Erden Yasar, Selcuk Akturk, M. Ali Gurkaynak, “Affect sol-gel modifications on formation and morphology of nanocrystalline lanthanum aluminate”, *Materials Research Bulletin*, 41, (2006), p. 2291-2297.
- [5] Zhong-Qing Tian, Hong- Tao Yu, Zhem-Lin Wang, “Combustion Synthesis and characterization of nanocrystalline LaAlO₃ powders”, *Materials Chemistry and Physics*, 106, (2007), p. 126-129.
- [6] AK. Adak, P. Pramanik, “Synthesis and characterization of lanthanum aluminate powder at relatively low temperature”, *Materials Letters*, 30, (1997), p. 269-273.
- [7] Dongxiang Zhou, Guohua Huang, Xiaoping Chen, Jianmei Xu, Shuping Gong, “Synthesis of LaAlO₃ via ethylenediaminetetraacetic acid precursor”, *Materials Chemistry and Physics*, 84, (2004), p. 33–36.
- [8] J. Chandradass, Ki Hyeon Kim, “Synthesis and characterization of LaAlO₃ nanopowders by emulsion combustion method”, *Journal of Alloys and Compounds*, 481, p. L31–L34, 2009.
- [9] R. Spinicci, P. Marini, S.D. Rossi, M. Faticanti, P. Porta, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 176, (2001), p. 253–265.
- [10] V.H. Oliveira, N.M. Khaidukov, E.C. Silva, L.O. Faria, “Study of TL properties of LaAlO₃:Ce, Dy crystals for UV dosimetry”, *Radiation Measurements*, 46, (2011), p. 1173-1175.

- [11] T. Rivera, g. Kitis, j. Azorín and c. Furetta, “Deconvolution method on OSL curves from ZrO_2 irradiated by BETA and UV radiations”, *Modern Physics Letters B*, 23, No. 5, (2009), p. 699-707.
- [12] T. Rivera, H.R. Vega, J. Azorin, E. Manzanares, P.R. Gonzalez and C. Furetta, “Thermal neutron equivalent dose measurements with nanostructured zirconia”, *Radiation Effects & Defects in Solids*, 164, No. 4, (2009), p. 224–231.
- [13] T. Rivera, C. Furetta, J. Azorín, M. Barrera and A. M. Soto, “Thermoluminescence (TL) of europium-doped ZrO_2 obtained by sol–gel method”, *Radiation Effects & Defects in Solids*, 162, No. 5, (2007), p. 379–383.
- [14] T. Rivera, J. Azorín, M. Barrera, A. M. Soto, R. Sosa and C. Furetta, “Structural characteristics of nanocrystalline ZrO_2 powder sol–gel derived to luminescent applications”, *Radiation Effects & Defects in Solids*, 162, Nos. 7–8, (2007), p. 597–603.
- [15] T. Rivera, L. Olvera, A. Martínez, D. Molina, J. Azorín, M. Barrera, A. M. Soto, R. Sosa, C. Furetta, “Thermoluminescence properties of copper doped zirconium oxide for UVR dosimetry”, *Radiation Measurements*, 42, (2007), p. 665– 667.
- [16] N. Alves, W. B. Ferraz, L. O. Faria, “Synthesis and investigation of the luminescent properties of carbon doped lanthanum aluminate ($LaAlO_3$) for application in radiation dosimetry”, *Radiation Measurements*, 71, (2014), p. 90-94.
- [17] T. Rivera, R. Sosa, J. Azorín, J. Zarate, A. Ceja, “Synthesis and luminescent characterization of sol-gel derived zirconia-alumina”, *Radiation Measurements*, 45, (2010), p. 465-467.
- [17] T. Rivera, J. Roman, J. Azorín, R. Sosa, J. Guzmán, A.K. Serrano, M. García, G. Alarcón, “Preparation of $CaSO_4:Dy$ by precipitation method to gamma radiation dosimetry”, *Applied Radiation and Isotopes*, 68, (2010), p. 623–625.
- [18] C. Furetta, J. Roman, T. Rivera, J. Azorín, C.G. Azorín, H.R. Vega-Carrillo, “Modeling the thermoluminescent response of $CaSO_4:Dy$ by the MCNPX method”, *Applied Radiation and Isotopes*, 68, (2010), p. 967–969.

- [19] V. Correcher, J. Garcia-Guinea, L. Sanchez-Muñoz and T. Rivera, “Luminescence characterization of a sodium-rich feldspar”, *Radiation Effects & Defects in Solids*, 162, Nos. 10–11, (2007), p. 709–714.
- [20] A.S. Gouveia-Neto, E.B. da Costa, L.A. Bueno, S.J.L. Ribeiro, “Red, green, and blue upconversion luminescence in ytterbium-sensitized praseodymium-doped lead–cadmium–germanate glass”, *Optical Materials*, 26, (2004), p. 271–274.
- [21] K. Lemański, P.J.Dereń, “Luminescent properties of LaAlO₃ nanocrystals, doped with Pr³⁺ and Yb³⁺ ions”, *Journal of Luminescence*, 146, (2014), p. 239–242.
- [22] Teodoro Rivera, “Synthesis and Thermoluminescent Characterization of Ceramics Materials”, *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*.
- [23] T. Rivera, J. Azorin, M. Barrera and A. M. Soto, “Nanostructural processing of advanced thermoluminescent materials”, *Radiation Effects & Defects in Solids*, 162, Nos. 10–11, (2007), p. 731–736.
- [24] J. Kaur, D. Singh, V. Dubey, N. S. Suryarana, Y. Paraniha, P. Jha, “Review of the synthesis, characterization, and properties of LaAlO₃ phosphors”, *Res Chen Intermed*, (2013).
- [25] P. J. Deren, K. Lemanski, “On tuning the spectroscopic properties of LaAlO₃:Pr³⁺ nanocrystallites”, *Journal of Luminescence*, 131, (2011), p. 445-448.
- [26] V. songh, D. T. Naidu, R. P. S. Chakradhar, Y. C. Ranakaram, Jun-Jie Zhu, M. Soni, “Synthesis, Characterization and optical properties of LaAlO₃:Ho³⁺ Phosphor”, *Physica B*, 403, (2008), p. 3781-3785.
- [27] M. Maczka, E. Mendoza-Mendoza, A. F. Fuentes, K. Lemanski, P. Deren, “Low-temperature synthesis, luminescence and phonon properties of Er and/or Dy doped LaAlO₃ nanopowders”, *Journal of Solid State Chemistry*, 187, (2012), p. 249-257.
- [28] E. Mendoza-Mendoza, S. M. Montemayor, J. I. Escalante-García, and A. F. Fuentes, “A “Green chemistry” approach to the synthesis of rare-earth aluminates: perovskite-type LaAlO₃ nanoparticles in molten nitrates”, *Journal Am. Ceram. Soc.*, 95 [4], (2012), p. 1276-1283.

- [29] E. Mendoza-Mendoza, P. Karinjilottu, S. M. Montemayor, A. F. Fuentes, “Molten salts synthesis and electrical properties of Sr- and/or Mg-doped perovskite-type LaAlO_3 powders”, *J. Mater Sci.*, 47, (2012), p. 6076-6085.
- [30] Berchmans L. John, S. Angappan, A. Visuvasam, K. B. Ranjith Kumar, “Preparation and characterization of LaAlO_3 ”, *Materials Chemistry and Physics*, 109, (2008), p. 113-118.
- [31] S. Barison, M. Battagliarin, S. Daolio, M. Fabrizio, E. Miorin, P. L. Antonucci, S. Candamano, V. Modafferi, E. M. Bauer, C. Bellitto, G. Righini, Novel $\text{Au/La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{Au/La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ composites: Catalytic activity for propane partial oxidation and reforming, *Solid State Ionics*, 177, (2007), p. 3473-3484.
- [32] M. T. Hernández, M. González, “Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating”, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, (2002), p. 2861–2868.
- [33] M. P. Pechini, “Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor”, United States Patent Office, patent 3,330,697, (1967).
- [34] Furetta Claudio, Weng Pao-Shan, “Operational Thermoluminescence Dosimetry”, World Scientific Publishing Co., Primera edición, (1998), p. 1-11.
- [35] C. M. Sunta, “Unraveling Thermoluminescence”, Springer India, (2015), p. 1-21
- [36] Pagonis Vasilis, Kitis George, Furetta Claudio, “Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence”, Springer, (2006), p. 1-4 y 17-19.
- [37] Nambi K.S.V., “Discovery of Thermoluminescence”. *Health Phys.* 28, (1975) p. 482.
- [38] M. Curie, Radioactive substances (English translation), Doctoral thesis, Faculty of science, Paris, referred by S.W.S. Mckeever in *Thermoluminescence of solids*, Cambridge University Press, Cambridge, (1984).
- [39] D. R. Askeland, “Ciencia e Ingeniería de los Materiales”, International Thomson Editores, tercera edición, (1998), p. 37-40.
- [40] R. Boyle, “Glimmering Light”, *Register of the Royal Society*, vol. 1663 (1663), p. 213

- [41] C.F. Du Fay, “Phenomena of Delayed Phosphorescence”, *Hist. de Acad. Roy de Sci. de Paris* 1738, (1938), p. 347.
- [42] H. Bacquerel, “Magnetic Rotation of the Plane of Polarization of light”, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 144, (1907), p. 619.
- [42] E. Wiedemann, G.C. Schmidt, “Uber Luminezcenz”, *Ann. Phys. Chem.* 54, (1895), p. 604.
- [44] F.G. Wick, *S.B. Acad. Wiss Wien Ila* 139, (1938), p. 497.
- [45] K. Przibram, “Irradiation Colours and Luminescence”, Pergamon Press, London, (1956), p. 1-45.
- [46] T. Rivera, “Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications”, *InTech*, (2011), p. 128-164.
- [47] Schulmann J.H., *Surved of Luminescence Dosimetry. Proc. 1st Int. Conf. Lumin. Dosim. USAEC CONF-650637, NTIS, Springfield, (1965).*
- [48] A. Vij, S.P. Lochabb, S. Singha, R. kumarb, N. Singha, “Thermoluminescence study of UV irradiated Ce doped SrS nanostructures”, *Journal of Alloys and Compounds*, 486, (2009), p. 554–558.
- [49] Minister of Public Works and Government Services Canada, “Introduction to Radiation”, Canadian Nuclear Safety Commission, Ottawa, Canada, (2012), p. 6-12.
- [50] Teodoro rivera Montalvo, “Estudio de la termoluminiscencia del α -Al₂O₃:C y del ZrO₂:TR y su aplicación A la dosimetría de la radiación no ionizante”, Tesis, UAM-Iztapalapa, (1997), Capitulo 2.
- [51] Alfonso R. Genaro, “Farmacia”, Editorial Medica Panamericana, edición 20, (2000), p. 540.
- [52] M. F. L'Annunziata, “Radioactivity: Introduction and History, from the Quantum to Quarks”, Elsevier B.V., (2016), p. 123–134.
- [53] Stuart C. White, Michael J. Pharoah, “Radiología oral”, Ediciones Harcourt, (2002), capitulo 1 y 2.

- [54] Jerry D. Wilson, Anthony J. Buffa, Bo Luo, “Física”, Sexta edición, Pearson, (2007), p. 675-678.
- [55] J. Gopalakrishnan, “New Directions in Solid State Chemistry”, Cambridge University Press, United Kingdom, (2004), p. 28-29.
- [55] J. Morales Güeto, “Tecnología de los materiales cerámicos”, Ediciones Díaz de Santos, (2005), p. XVII-XVIII.
- [56] E. del C. Vázquez Malagón, “Materiales Cerámicos. Propiedades, Aplicaciones y Elaboración”, Ediciones UNAM, (2005), p. 1.
- [57] T. Wolfram, S. Ellialtioglu, “Electronic and Optical Properties of D-Band Perovskites”, Cambridge University Press, United Kingdom, (2006), p. 1-24.
- [58] WAN Qiang, HE Yu Ping, DAI Ning & ZOU Bing Suo, “Eu³⁺-doped LaPO₄ and LaAlO₃ nanosystems and their luminescence properties”, Sci China Ser B-Chem, vol. 52, no. 8, (2009), p. 1104-1112.
- [59] Q. Zhang, F. Saito, “Mechanochemical synthesis of lanthanum aluminate by inding lanthanum oxide with transition alumina”, J. Am. Ceram. Soc., Volume 83, (2000), p. 439.
- [60] E. Taspinar, A.C. Tas, “Low-temperature chemical synthesis of lanthanum monoaluminate” J. Am. Ceram. Soc., Volume 80, (1997), p. 133.
- [61] W. Li, M.W. Zhuo, J.L. Shi, “Synthesizing nano LaAlO₃ powders via coprecipitation method”, Materials Letters, Volume 58, (2004), p. 365– 368.
- [62] S. Barison, M. Battagliarin, S. Daolio, M. Fabrizio, E. Miorin, P.L. Antonucci, S. Candamano, V. Modafferi, E.M. Bauer, C. Bellitto, G. Righini, “Novel Au/La_{1-x}Sr_xMnO₃ and Au/La_{1-x}Sr_xCrO₃ composites: Catalytic activity for propane partial oxidation and reforming”, Solid State Ionics, Volume 177, (2007), p. 3473–3484.
- [63] Li, L., J. Zhao, and Z. Gui, The thermal sensitivity and dielectric properties of SrTiO₃-based ceramics. Ceramics International, 30, (2004), p. 1073-1078.
- [64] T. Ishihara, “Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells”, Springer, London-New York, (2009), p. 1-16.

- [65] N. F. Haberkorn, "Relación entre Estructura y Propiedades en Superredes de Perovskitas", Universidad Nacional del Sur Bahía Blanca, Argentina, (2005), p. 1-6.
- [66] <http://www.slideserve.com/Ava/transition-metal-oxide-perovskites-band-structure-electrical-and-magnetic-properties>
- [67] Zhao, J., et al., "Preparation and electrical properties of SrTiO₃ ceramics doped with M₂O₃-PbO-CuO". Solid-State Electronics, 48, (2004), p. 2287-2291.
- [68] Izumi, M., et al., "Magnetic properties of SrRuO₃/SrTiO₃ superlattices". Solid State Ionics, 108, (1998), p. 227-233.
- [69] Logvinovich, D., et al., Synthesis, Mo-valence state, thermal stability and thermoelectric properties of SrMoO₃-xNx (x>1) oxynitride perovskites. Journal of Solid State Chemistry, 180, (2007), p. 2649-2654.
- [70] Shirakawa, N. and S.I. Ikeda, The synthesis and basic physical properties of a layered molybdenum perovskite Sr₂MoO₄. Physica C: Superconductivity, 2001. 364-365: p. 309-312.
- [71] N. F. Haberkorn, Relación entre Estructura y Propiedades en Superredes de Perovskitas, Universidad Nacional del Sur Bahía Blanca, Argentina, (2005), p. 1-6.
- [72] F. Rivadulla Fernández, Magnetotransporte y Resonancia de Spin Electrónico en Manganitas, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2000, pp. 3-28.
- [73] John B. Goodenough, 98 Structure and Bonding, Springer, Berlin Heidelberg New York, (2001), p. 1-7.
- [74] C.J. Howard, B.J. Kennedy, B.C. Chakoumakos, "Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition", J. Phys. Cond. Matter, 12, (2000), p. 349-365.

- [75] J. Nair, P. Nair, F. Mizukami, J.G.V. Ommen, G.B.M. Doesburg, J.R.H. Ross, A.J. Burggraaf, "Pore Structure Evolution of Lanthana–Alumina Systems Prepared through Coprecipitation" *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, (2000), p. 1942-1946.
- [76] R. Valenzuela, "Magnetic Ceramics", Cambridge University Press, UK, (1994), p. 44-91.
- [77] Bhattacharyya, A., Woltermann, G. M. and Yoo, j. s., *Chemical Methods, Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, (1988), p. 1356-1360.
- [78] J. Prado-Gonjal, E. Morán, "Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos", *An. Quím.*, 107(2), (2011), p. 129–136.
- [79] M.H. Lee. W.S. Jung, "Facile synthesis of LaAlO_3 and Eu(II)-doped LaAlO_3 powders by a solid-state reaction", 41, 4, (2015), p. 5561-5567.
- [80] M.H. Lee. W.S. Jung, "Luminescence spectra of Eu(III/II)-doped LaAlO_3 powders prepared by a solid-state reaction of Eu(III)-doped LaCO_3OH and Al_2O_3 ", 40, 8, B, (2014), p. 13419-13425.
- [81] Baes, C. F. and Mesmer, R. E., "The Hydrolysis of Cations", John Wiley and Sons, 95, (1976), p. 112-123.
- [82] Frink, C. R. and Peech, M., "Chemical and Reactions", *Soil Sci.*, 20, 120-122 (1962).
- [83] Smith William F., "Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales", Tercera Edición, McGraw-Hill, (1998), p. 495 y 517.
- [84] Zhong-Quing, Tian, Hong-Tao, Yu and Zhen-Lin Wang, Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline LaAlO_3 powders, *Materials, Chemistry and Physics*, 106, (2007), p. 126-129.
- [85] Klein, Lisa C, *Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes*, Ed. Noyes Publications, 1988. p. 2-9, 16, 718.
- [86] Equihua, Martínez Rubén, *Producción y caracterización de cerámicos de alta alúmina*. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH. Morelia, Michoacán, 2002. Tesis para obtener el grado de maestría.

- [87] Pechini M. P, 1967, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, United States Patent Office, patent 3,330,697.
- [88] A. Mosquera, J. E. Rodriguez-Paez., Obtención de nanoestructuras bidimensionales de SnO₂ utilizando el método Pechini: estudio de la conformación de la resina, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 47, 5, (2008), 278-286.
- [89] Shantanu K. Behera, Prashant K. Sahu, Swadesh K. Pratihari, Santanu Bhattacharyya, “Phase evolution in gel-precipitated LaAlO₃ ceramics”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69, (2008), p. 2041–2046.
- [90] J. Zárate, G. Rosas and R. Pérez, “Structural Transformations of the Pseudoboehmite to α -Alumina”, Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal (ATM), 7, (2005), p. 181-186.
- [91] Zhongqing Tian, Weijiu Huang, Yijing Liang, Preparation of spherical nanoparticles of LaAlO₃ via the reverse microemulsion process, Ceramics International, 35, (2009), p. 661–664.
- [92] M. W. Barsoum, Fundamentals of ceramics, Series in Materials Science and Engineering, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, (2003), pp. 302-355.
- [93] S. Barison, Novel Au/La_{1-x}Sr_xMnO₃ and Au/La_{1-x}Sr_xCrO₃ composites: Catalytic activity for propane partial oxidation and reforming, Solid State Ionics, 177, (2007), p. 3473–3484.
- [94] Taylor and Francis, Spray Drying. Handbook of Industrial Drying. Third Edition.
- [95] A.B.D. Nandiyanto, K. Okuyama, “Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges”, Advanced Powder Technology, 22, (2011), p. 1–19.
- [96] Carmona M. y Yu P, Fundamentals of semiconductors, Physics and Materials Properties, Springer, Third Edition, (2003).

- [97] Adriana Caballero Rosas, “Estudio de la fotorreflectancia y fotoluminiscencia en pozos cuánticos de AlGaAs/GaAs/AlGaAs como función de la temperatura”, Tesis, ESFM-IPN, (2007).
- [98] M. Maćzka, E. Mendoza-Mendoza, A. F. Fuentes, K. Lemanski a, P. Deren, “Low-temperature synthesis, luminescence and phonon properties of Er and/or Dy doped LaAlO₃ nanopowders”, *Journal of Solid State Chemistry*, 187, (2012), p. 249–257.
- [99] T. Hahn, “International Tables for Crystallography”, The International Union of Crystallography by SPRINGER, Fifth edition, (2005), p.548-551.
- [100] M.A. Carpenter, S.V. Sinogeikin, J.D. Bass, D.L. Lakshtanov and S.D. Jacobsen, “Elastic relaxations associated with the Pm-3m–R-3c transition in LaAlO₃: I. Single crystal elastic moduli at room Temperatura”, *J. Phys. Condens. Matter*, 22, (2010), 035403, p. 1-11.
- [101] A. B. D. Nandiyanto, O. Arutanti, T. Ogi, F. Iskandar, T. O. Kim, K. Okuyama, “Synthesis of spherical macroporous WO₃ particles and their high photocatalytic performance”, *Chem. Eng. Sci.* 101, (2013), p. 523-532.
- [102] T. Ogi, A. B. D. Nandiyanto, K. Okuyama, “Nanostructuring strategies in functional fine-particle synthesis towards resource and energy saving applications”, *Advanced Powder Technology*, 25, 1, (2014), p. 3-17.
- [103] A. Suresh Kumar, R. Arun Kumar, R. Balasundaraprabhu, K. Senthil, S. Ramesh Kumar, V. Gunasekaran, “Influence of calcination temperature on the luminescent properties of Eu³⁺ doped CaAl₄O₇ phosphor prepared by Pechini method”, *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 134, (2015), p. 283–287.
- [104] C. A. da Silva, P. E. V. de Miranda, “Synthesis of LaAlO₃ based materials for potential use as methane-fueled solid oxide fuel cell anodes”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 40, (2015), p. 10002-10015. [105] H.B. Premkumar, D.V. Sunitha, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, B. Daruka Prasad, B.M. Nagabhushana, C. Shivakumara, J.L. Rao, N.O. Gopal, K.R. Prabhakara, Shyue-Chu Ke, R.P.S. Chakradhar, “Synthesis, structural and thermoluminescence properties of YAlO₃:Dy³⁺ Nanophosphors”, *Journal of Alloys and Compounds*, 591, (2014), 337–345.

- [106] Vijay Singh, S. Watanabe, T.K. Gundu Rao, J.F.D. Chubaci, Ho-Young Kwak, “Characterization, photoluminescence, thermally stimulated luminescence and electron spin resonance studies of Eu^{3+} doped LaAlO_3 phosphor”, *Solid State Sciences*, 13, (2011), p. 66-71.
- [107] Jingbao Liann, Hua Qin, Ping Liang, Bingxin Wang, Feng Liu, “Controllable synthesis and photoluminescence properties of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:x\% \text{Pr}^{3+}$ microspheres using an urea-ammonium sulfate (UAS) system”, *Ceramics International*, 41, (2015), p. 2990–2998.
- [108] P.J. Deren y K. Lemanski, “On tuningthespectroscopicpropertiesof $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ nanocrystallites”, *Journal of Luminescence*, 131, (2011), 445–448.
- [109] Ruijin Yu, Dong Soo Shin, Kiwan Jang, Yue Guo, Hyeon Mi No, Byung Kee Moon, Byung Chun Choi, Jung Hyun Jeong, Soung Soo Yi, “Luminescence and thermal-quenching properties of Dy^{3+} -doped Ba_2CaWO_6 phosphors”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 125, (2014), p. 458–462.
- [110] V. Pagonis, G. Kitis, C. Furetta, “Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence”, Springer, (2006), p. 17-19.
- [111] M. Eslamian and N. Ashgriz, “Spray Drying, Spray Pyrolysis and Spray Freeze Drying”, *Handbook of Atomization and Sprays*, Springer Science, (2011), p. 849-860.

Productividad.

Gracias a este proyecto de tesis, se publicaron los siguientes artículos:

A. Morales-Hernández, J. Zarate-Medina, M. E. Contreras-García, J. Azorín-Nieto, T. Rivera-Montalvo, “Synthesis and thermoluminescence of $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ to UVC radiation dosimetry”, *Applied Radiation and Isotopes*, 118, (2016), p. 12–17.

T. Rivera-Montalvo, A. Morales-Hernandez, A. A. Barrera-Angeles, R. Alvarez-Romero, C. Falcony, J. Zarate-Medina, “Modified Pechini's method to prepare $\text{LaAlO}_3:\text{RE}$ thermoluminescent Materials”, *Radiation Physics and Chemistry*, (2017), p. 1-6.

Alfredo Morales Hernández, Mayra A. de León Alfaro, Antonio Barrera Villatoro, Ciro Falcony, Teodoro Rivera Montalvo, Juan Zarate Medina, “Luminescence Characteristics of $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ Obtained by Modified Pechini's Method”, *Journal of Synthesis Theory and Applications*, 6, (2017), p. 1-12.