



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y  
MATERIALES



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGÍA  
AVANZADA



PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS DE  
LOS MATERIALES

**SÍNTESIS DE ALUMINATO DE GADOLINIO DOPADO CON TIERRAS RARAS  
Y SUS PROPIEDADES LUMINISCENTES POR ESTÍMULO.**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS  
MATERIALES**

PRESENTA:

**M.C. Alejandro Alonso Sotolongo**

DIRECTOR DE TESIS:

**Dr. Juan Zárate Medina**

CODIRECTOR DE TESIS:

**Dr. Teodoro Rivera Montalvo**

Morelia, Michoacán.

Mayo del 2023.

## Índice

Resumen .....	1
Palabras claves.....	2
Abstract .....	3
Key words.....	3
Introducción .....	4
Estado del arte .....	11
Análisis térmico aplicado al material .....	11
Perovskita aluminato de gadolinio.....	13
Dopaje con tierras raras .....	15
Diagrama de fases del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ .....	16
Difracción de rayos X aplicado al material.....	17
Microscopía electrónica de barrido aplicada al material .....	19
Espectroscopía infrarroja aplicada al material.....	20
Problema científico .....	22
Hipótesis .....	23
Objetivo General .....	23
Objetivos específicos.....	23
Metas.....	24
Capítulo 1: Bases teóricas de la luminiscencia estimulada .....	25
1.1 Luminiscencia .....	25
1.1.1 Fluorescencia .....	25
1.1.2 Fosforescencia.....	26
1.2 Luminiscencia estimulada .....	27
1.3 Defectos en el material .....	28
1.4 Dependencia de las trampas electrónicas ocupadas con la dosis .....	29
1.5 Termoluminiscencia .....	30
1.5.1 Factor de frecuencia.....	31
1.5.2 Modelo de una trampa electrónica y un centro de recombinación.....	32

1.5.3 Modelo de Randall y Wilkins .....	34
1.5.4 Modelo de Garlick y Gibson.....	36
1.5.5 Orden cinético.....	37
1.5.6 Orden cinético general .....	38
1.6 $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$ .....	39
1.7 Luminiscencia ópticamente estimulada.....	42
1.7.1 Descripción matemática general .....	42
1.7.2 Transiciones ópticas .....	44
1.7.3 Medición de la sección eficaz.....	45
1.7.4 Modelo de una trampa/un centro de recombinación .....	46
1.7.5 Modelos que contienen varias trampas y varios centros de recombinación .....	48
Capítulo 2: Técnicas de caracterización y síntesis.....	51
2.1 Análisis térmico .....	51
2.1.1 Diseño instrumental de un equipo de análisis térmico diferencial.....	51
2.1.2 Análisis termogravimétrico .....	52
2.2 Difracción de rayos X.....	53
2.2.1 Dispersión de los rayos X por electrones y átomos.....	53
2.2.2 La ecuación de Bragg .....	53
2.2.3 Fórmula de Scherrer .....	54
2.3 Microscopía electrónica de barrido .....	54
2.4 Espectroscopía vibracional.....	55
2.4.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier .....	55
2.4.2 Espectroscopía Raman.....	56
2.5 Síntesis química .....	57
2.5.1 Coprecipitación inversa .....	58
2.5.2 Pechini modificado .....	59
2.6 Secado por atomización .....	60
Capítulo 3. Materiales y métodos.....	62
3.1 Cálculo estequiométrico de los precursores.....	62
3.2 Síntesis por método de coprecipitación inversa.....	64
3.3 Síntesis por el método de citratos precursores modificado .....	65
3.4 Síntesis de $\text{GdAlO}_3$ por el método Pechini modificado. ....	66
3.5 Secado en horno.....	67
3.6 Ciclo de calcinación.....	67

3.7 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial .....	69
3.8 Difracción de rayos X.....	69
3.8.1 Cálculo de tamaño de cristalito.....	69
3.9 Espectroscopía infrarroja.....	69
3.10 Espectroscopía Raman.....	70
3.11 Microscopía electrónica de barrido .....	70
3.12 Mediciones de termoluminiscencia .....	71
3.12.1 $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$ .....	71
3.13 Mediciones de luminiscencia ópticamente estimulada (LOE).....	72
3.14 Deconvolución de las curvas.....	72
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	74
4.1 ATD y ATG de polvos precursores compuestos por la matriz GAO sin dopar .....	75
4.2 DRX .....	76
4.2.1 Resultados de DRX obtenidos para materiales sintetizados por el método de coprecipitación inversa .....	77
4.2.2 Materiales sintetizados por el método Pechini modificado.....	83
4.2.3 Materiales sintetizados por el método citratos precursores modificado .....	85
4.3 FTIR .....	92
4.3.1 Materiales sintetizados por el método de coprecipitación inversa.....	92
4.3.2 Materiales sintetizados por los métodos de citratos precursores modificado y Pechini modificado .....	99
4.4 Raman .....	105
4.5 MEB.....	114
4.5.1 Materiales sintetizados por el método de coprecipitación inversa.....	114
4.5.2 Materiales sintetizados por el método de citratos precursores .....	120
4.6 ATL.....	124
4.6.1 Materiales sintetizados por el método de coprecipitación .....	125
4.6.2 Comparación de respuestas TL entre el fósforo sintetizado por método de Pechini modificado y método de citratos precursores modificado .....	157
4.6.3 Materiales sintetizados por el método de citratos precursores .....	158
4.7 ALOE .....	162
4.7.1 Materiales sintetizados por el método de coprecipitación .....	163
4.7.2 Materiales sintetizados por el método de citratos precursores .....	184
Conclusiones.....	191
Recomendaciones.....	195

<b>Bibliografía.....</b>	<b>196</b>
--------------------------	------------

## Índice de figuras

Figura 1. Esquema de las bandas de valencia y conducción y los niveles energéticos de un cristal. 1.a) En equilibrio termodinámico. 1.b) Después de ser excitado por radiación externa. Imagen extraída de [1].	5
Figura 2. Curva de brillo típica del $\text{KMgF}_3\text{:LaF}_3$ . Imagen extraída de [2].	6
Figura 3. Posibles configuraciones en que se presenta la estructura perovskita. Rojo: $\text{O}^{2-}$ , Amarillo: catión A, Azul: catión B. Imagen extraída de [10].	10
Figura 4. Perfiles de ATG y ATD de los precursores, obtenidos al aplicar un barrido térmico desde temperatura ambiente hasta $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con tasa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , bajo atmósfera de argón. Imagen extraída de [14].	11
Figura 5. Perfiles de ATG-ATD de polvos precursores de aluminato de gadolinio, obtenidos por el método de citrato precursor. Imagen extraída de [23].	12
Figura 6. Perfiles de ATG y ATD del gel precursor, usando a) nitrato de gadolinio o b) óxido de gadolinio como fuentes del ion $\text{Gd}^{3+}$ . Análisis realizados con una tasa de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Imagen extraída de [24].	13
Figura 7. Celda unitaria de la perovskita $\text{GdAlO}_3$ . Imagen extraída de [27].	14
Figura 8. Diagrama de fases de $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . $\text{GdAlO}_3$ (GdAP), $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (GdAM), $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (GdAG). Imagen extraída de [34].	16
Figura 9. Diagrama de fases del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ . Imagen extraída de [35].	16
Figura 10. Patrones de DRX, registrados para polvos precursores de $\text{GdAlO}_3$ a) secados solamente y calcinados hasta b) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , c) $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ y d) $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Imagen extraída de [36].	17
Figura 11. Patrones DRX registrados para el $\text{GdAlO}_3$ calcinado hasta diferentes temperaturas. Imagen extraída de [37].	18
Figura 12. Patrones de DRX, obtenidos para compuestos de $\text{GdAlO}_3$ , $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ y $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ . Imagen extraída de [31].	18
Figura 13. Patrones de DRX registrados para precursores de $\text{GdAlO}_3$ calcinados hasta diferentes temperaturas. Imagen extraída de [38].	19
Figura 14. Micrografías de electrones secundarios realizadas a polvos precursores de GAO a) calcinados hasta $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 h y b) sinterizados a $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Imagen extraída de [37].	20

Figura 15. Espectros de infrarrojo de muestras cerámicas compuestas por $\text{GdAlO}_3$ , sintetizadas empleando óxido de gadolinio como fuente de gadolinio y a) ácido tartárico natural y b) sintético, como agente complejizante. Imagen extraída de [24].	20
Figura 16. Espectros de infrarrojo registrados para polvos con estequiometría $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ , calcinados hasta $1400^\circ\text{C}$ por 4 h. (a) $x = 0$ , (b) $x = 0.05$ , (c) $x = 0.1$ , (d) $x = 0.15$ y (e) $x = 0.2$ . Imagen extraída de [17].	21
Figura 17. Espectro de FTIR del $\text{GdAlO}_3$ . Imagen extraída de [33].	22
Figura 18. Fenómeno de fluorescencia. Figura extraída de [1].	25
Figura 19. Fenómeno de fosforescencia. Imagen extraída de [1].	26
Figura 20. Diagrama de Bräunlich donde se describe el proceso de luminiscencia estimulada. Imagen extraída de [41].	28
Figura 21. Modelos simples de luminiscencia estimulada. Un tipo de trampa y un tipo de centro de recombinación a). Un tipo de trampa y un tipo de centro de recombinación considerando el reatrapamiento b). Imagen extraída de [42].	33
Figura 22. Representación del procedimiento $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ .	40
Figura 23. Esquema de la curva $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ para picos con cinética de primer orden a) Un pico simple produce una línea con pendiente 0. b) Un grupo de picos bien separados producen una estructura de escalera. c) Una distribución cuasicontinua de picos produce una línea con pendiente $\sim 1$ .	41
Figura 24. Curvas de $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ característica de picos TL con cinética de segundo orden. a) El pico individual se caracteriza por una curva con el valor de $T_{\text{max}}$ , creciendo más rápido que su similar caracterizada con una cinética de primer orden. b) Una serie de picos individuales produce una curva con una estructura de escalera que describe transiciones suaves. c) Una distribución cuasicontinua de picos produce una línea con pendiente $\sim 1$ .	42
Figura 25. Representación de las bandas de energía en las transiciones energéticas de una aislante. (1) Ionización (excitación a través de la banda prohibida). (2) Formación de un excitón. (3a, 3b) Ionización de un defecto. (4a y 4b) Ionización de una trampa. (5) Transición intradefectos.	45
Figura 26. Modelos simples para describir la luminiscencia ópticamente estimulada. a) Modelo más simple que incluye una trampa y un centro de recombinación radiativo. b) Modelo que incluye una trampa extra más profunda. c) Modelo que contiene una trampa	

extra superficial. d) Modelo que contiene un centro de recombinación no radiativo. Imagen extraída de [41].	48
Figura 27. Modelo que combina todos los elementos que se muestran de forma separada en la figura anterior. Imagen extraída de [41].	50
Figura 28. Esquema de un equipo de análisis térmico diferencial. Imagen extraída de [44].	51
Figura 29. Traza típica de análisis térmico diferencial de la descomposición de la dolomita. Imagen extraída de [44].	52
Figura 30. Esquema de un equipo de análisis termogravimétrico. Imagen extraída de [44].	52
Figura 31. Esquema general de la columna de un microscopio electrónico de barrido. Imagen extraída de [47].	55
Figura 32. Principio de absorción infrarroja a) Tres cuantos de luz $h\nu_1$ , $h\nu_s$ y $h\nu_2$ interactúan con la muestra y solo $h\nu_s$ es absorbido. B) Diagrama de niveles de energía. C) Espectro de absorción infrarrojo.	56
Figura 33. Mecanismo de la radiación Raman. Imagen extraída de [49].	57
Figura 34. Etapas del método Pechini. a) Quelación y b) polimerización. Imagen extraída de [58].	60
Figura 35. Precipitado obtenido después de filtrar.	65
Figura 36. Polvos precursores después de secarse a 100 °C.	67
Figura 37. Barrido de temperatura usado en los ciclos de calcinación.	68
Figura 38. Ejemplo de ajuste gaussiano aplicado para determinar el parámetro $\beta$ .	70
Figura 39. Valor de $T_{max}$ representado en una de las curvas registrada por el método de $T_{max}-T_{stop}$ .	72
Figura 40. Perfiles obtenidos al aplicar las técnicas ATG y ATD a los polvos precursores de la matriz GAO, sin dopar.	75
Figura 41. Patrones de difracción de rayos X, obtenidos para el material intrínseco, calcinado aplicando un barrido de temperatura máxima. ● Fase GAO. ■ Fase GAH. ▲ Fase GAM.	77



Figura 42. Patrones de difracción de rayos X, obtenidos para muestras compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion $\text{Eu}^{3+}$ , calcinadas hasta 1500 °C durante 5 h. ● Fase $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ . ▲ Fase GAM. ....	80
Figura 43. Patrones de difracción de rayos X, obtenidos para muestras compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion $\text{Pr}^{3+}$ , calcinadas hasta 1500 °C durante 5 h. ● Fase GAO. ▲ Fase GAM. ....	81
Figura 44. Patrones de difracción de rayos X, obtenidos para muestras compuestas por la matriz GAO, dopada con diferentes concentraciones del ion $\text{Dy}^{3+}$ , calcinadas hasta 1500 °C durante 5 h. ● Fase GAO. ▲ Fase GAM. ....	83
Figura 45. Patrones de difracción de rayos X, obtenidos para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, calcinados aplicando un barrido de temperatura máxima. ....	84
Figura 46. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para polvos compuestos por la matriz sin dopar, calcinados aplicando un barrido de temperatura máxima. ....	86
Figura 47. Comportamiento del tamaño de cristalito D con la temperatura máxima de calcinación, para los polvos compuestos por la matriz GAO, sintetizados por el método de citratos precursores modificado. ....	87
Figura 48. Patrones de difracción de rayos X. obtenidos para polvos sintetizados por el método de citratos precursores modificado y compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion $\text{Eu}^{3+}$ , calcinados hasta 1500 °C ....	88
Figura 49. Patrones de DRX, obtenidos para polvos compuestos por la matriz de aluminato de gadolinio, sintetizados por el método de citratos precursores, calcinados hasta 1500 °C y dopados con diferentes concentraciones de praseodimio. ....	90
Figura 50. Patrones de DRX, obtenidos para polvos sintetizados por el método de citratos precursores modificado, compuestos por la matriz GAO, clacinados hasta 1500 °C y dopados con diferentes concentraciones del ion $\text{Dy}^{3+}$ . ....	91
Figura 51. Espectros FTIR de tres muestras compuestas por la matriz GAO sin dopar, calcinadas hasta diferentes temperaturas. ....	93
Figura 52. Espectros FTIR obtenidos para polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa y compuestos por la matriz GAO, dopada con diferentes concentraciones de ion $\text{Eu}^{3+}$ y calcinados hasta 1500 -°C. ....	95

Figura 53. Zona de baja frecuencia del espectro FTIR obtenido para polvos compuestos por $\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ , sintetizados por el método de coprecipitación inversa. ....	97
Figura 54. Espectros FTIR obtenidos para polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa y compuestos por la matriz GAO, dopada con diferentes concentraciones de ion $\text{Pr}^{3+}$ , calcinados hasta 1500 °C. ....	98
Figura 55. Espectros FTIR obtenidos para polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa y compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de ion $\text{Dy}^{3+}$ , calcinados hasta 1500 °C. ....	99
Figura 56. Espectros FTIR registrados para polvos compuestos por $\text{GdAlO}_3$ , sintetizados por el método de citratos precursores modificado y Pechini modificado, calcinados hasta 1500 °C. ....	100
Figura 57. Espectros FTIR de los polvos compuestos por la matriz de aluminato de gadolinio, dopada con diferentes concentraciones europio, sintetizados por citratos precursores modificado y calcinados hasta 1500 °C. ....	102
Figura 58. Espectros FTIR obtenidos para los polvos compuestos por la matriz de aluminato de gadolinio, dopada con diferentes concentraciones de praseodimio, sintetizados por el método de citratos precursores modificado y calcinados hasta 1500 °C. ....	103
Figura 59. Espectros FTIR obtenidos para los polvos compuestos por la matriz de aluminato de gadolinio dopada con diferentes concentraciones de disprosio, sintetizados por citratos precursores modificado y calcinados hasta 1500 °C. ....	104
Figura 60. Espectros Raman, obtenidos para tres muestras compuestas por la fase GAO sin dopar, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinadas hasta tres temperaturas máximas. ....	106
Figura 61. Espectros Raman, en el rango extendido desde $50\text{ cm}^{-1}$ hasta $600\text{ cm}^{-1}$ , obtenidos para muestras compuestas por la fase GAO, pura y dopada con diferentes concentraciones del ion $\text{Eu}^{3+}$ , calcinadas hasta 1500 °C y sintetizados por coprecipitación inversa. ....	109
Figura 62. Espectros Raman, en el rango extendido desde $1000\text{ cm}^{-1}$ hasta $2200\text{ cm}^{-1}$ , obtenidos para muestras compuestas por la fase GAO dopada con diferentes	

concentraciones del ion $\text{Eu}^{3+}$ , calcinadas hasta 1500 °C y sintetizados por coprecipitación inversa.....	109
Figura 63. Espectros Raman, en el rango desde 50 $\text{cm}^{-1}$ hasta 600 $\text{cm}^{-1}$ , obtenidos para muestras compuestas por la fase GAO dopada con diferentes concentraciones del ion $\text{Pr}^{3+}$ , sintetizados por coprecipitación inversa y calcinadas hasta 1500 °C.....	111
Figura 64. Espectros Raman, en el rango desde 1000 $\text{cm}^{-1}$ hasta 2200 $\text{cm}^{-1}$ , obtenidos para muestras compuestas por la fase GAO dopada con diferentes concentraciones del ion $\text{Pr}^{3+}$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta 1500 °C.....	111
Figura 65. Espectros Raman extendidos en el rango desde 50 $\text{cm}^{-1}$ hasta 600 $\text{cm}^{-1}$ , obtenidos para muestras compuestas por la fase GAO dopada con diferentes concentraciones del ion $\text{Dy}^{3+}$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta 1500 °C.....	113
Figura 66. Espectros Raman, extendidos en el rango ubicado desde 1000 $\text{cm}^{-1}$ hasta 2200 $\text{cm}^{-1}$ , obtenidos para muestras compuestas por la fase GAO dopada con diferentes concentraciones del ion $\text{Dy}^{3+}$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta 1500 °C.....	113
Figura 67. Micrografías MEB obtenidas de polvos precursores compuestos por la matriz GAO sin dopar, antes de la calcinación, a) antes de moler y b) después de moler, sintetizados por coprecipitación inversa.....	115
Figura 68. Micrografías MEB de polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar y calcinados hasta: a) 900 °C, b) 1000 °C, c) 1100 °C, d) 1200 °C, e) 1300°C, f) 1400 °C y g) 1500 °C, sintetizados por coprecipitación inversa. ....	115
Figura 69. Micrografías MEB obtenidas para polvos compuestos por a) la matriz GAO sin dopar. b) polvos con estequiometría $\text{Gd}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{AlO}_3$ , calcinados hasta 1500 °C y sintetizados por coprecipitación inversa.....	116
Figura 70. Micrografías MEB obtenidas para polvos calcinados hasta 1500 °C, con estequiometría a) $\text{Gd}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{AlO}_3$ b) $\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ c) $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ d) $\text{Gd}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$ e) $\text{Gd}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{AlO}_3$ y sintetizados por coprecipitación inversa. ....	117
Figura 71. Comparación entre micrografías MEB obtenidas para muestras compuestas por a) la matriz GAO sin dopar y b) con estequiometría $\text{Gd}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{AlO}_3$ , calcinados hasta 1500 °C y sintetizadas por coprecipitación inversa.....	118

Figura 72. Micrografías MEB obtenidas para polvos, calcinados hasta 1500 °C, con estequiometrías a) $Gd_{0.99}Pr_{0.01}AlO_3$ , b) $Gd_{0.98}Pr_{0.02}AlO_3$ , c) $Gd_{0.95}Pr_{0.05}AlO_3$ , d) $Gd_{0.93}Pr_{0.07}AlO_3$ y e) $Gd_{0.90}Pr_{0.10}AlO_3$ y sintetizados por coprecipitación inversa.....	119
Figura 73. Micrografías MEB obtenidas para polvos, calcinados hasta 1500 °C, con estequiometrías a) $GdAlO_3$ , b) $Gd_{0.99}Pr_{0.01}AlO_3$ , c) $Gd_{0.98}Pr_{0.02}AlO_3$ , d) $Gd_{0.95}Pr_{0.05}AlO_3$ , e) $Gd_{0.93}Pr_{0.07}AlO_3$ y $Gd_{0.90}Pr_{0.10}AlO_3$ y sintetizados por coprecipitación inversa.....	119
Figura 74. Imágenes de MEB registradas para los los polvos sintetizados por el método de citratos precursores modificado y calcinados hasta diferentes temperaturas (1000 °C, 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C). .....	121
Figura 75. Micrografías MEB de polvos con estequiometrías: $Gd_{0.98}Eu_{0.02}AlO_3$ , obtenidas a a) 500 y b) 5000 magnificaciones, $Gd_{0.95}Eu_{0.05}AlO_3$ a c) 500 y d) 5000 magnificaciones, $Gd_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$ a e) 500 y f) 5000 magnificaciones, $Gd_{0.90}Eu_{0.10}AlO_3$ a g) 500 y h) 5000 magnificaciones, sintetizados por citratos precursores modificado y calcinados hasta 1500 °C. ....	122
Figura 76. Micrografías MEB de polvos, calcinados hasta 1500 °C y sintetizados por citratos precursores modificado, con estequiometrías $Gd_{0.99}Pr_{0.01}AlO_3$ , registrados a a) 500 y b) 5000 magnificaciones, $Gd_{0.98}Pr_{0.02}AlO_3$ a c) 500 y d) 5000 magnificaciones, $Gd_{0.95}Pr_{0.05}AlO_3$ a e) 500 y f) 5000 magnificaciones, $Gd_{0.93}Pr_{0.07}AlO_3$ a g) 500 y h) 5000 magnificaciones., $Gd_{0.90}Pr_{0.10}AlO_3$ a i) 500 y j) 5000 magnificaciones. ....	123
Figura 77. Micrografías MEB de polvos, sintetizados por citratos precursores modificado y calcinados hasta 1500 °C, con estequiometrías $Gd_{0.99}Dy_{0.01}AlO_3$ , registradas a a) 500 y b) 5000 magnificaciones, $Gd_{0.98}Dy_{0.02}AlO_3$ a c) 500 y d) 5000 magnificaciones, $Gd_{0.95}Dy_{0.05}AlO_3$ a e) 500 y f) 5000 magnificaciones, $Gd_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$ a g) 500 y i) 5000 magnificaciones, $Gd_{0.90}Dy_{0.10}AlO_3$ a j) 500 y k) 5000 magnificaciones. ....	124
Figura 78. Respuestas TL registradas para muestras de polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, calcinados aplicando el barrido de temperatura, sintetizados por coprecipitación inversa e irradiados con 26.4 Gy de partículas beta. ....	126
Figura 79. Relación entre la intensidad TL integrada contra temperatura máxima de calcinación, obtenida para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, sintetizados por el método de coprecipitación inversa, al irradiar las muestras con 26.4 Gy de dosis beta. ....	126

Figura 80. Relación entre la espuesta TL integrada contra la dosis beta absorbida, obtenida parapolvos compuestos por la matriz GAO calcinada hasta 1300 °C y 1500 °C, sintetizados por coprecipitación inversa.....	127
Figura 81. Deconvolución de la curva TL, registrada para la muestra de polvos compuesta por la matriz GAO sin dopar, calcinados hasta 1300 °C. ....	128
Figura 82. Deconvolución de la curva TL registrada para la muestra de polvos compuesta por la matriz GAO sin dopar, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500 °C. ....	130
Figura 83. Respuestas TL registradas para muestras de polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de europio, sintetizados por coprecipitación inversa, calcinados hasta 1500 °C e irradiados con 13.2 Gy de dosis beta. ....	131
Figura 84. Curva de intensidad TL integrada contra concentración x de europio, obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de europio, incluyendo el material intrínseco, al ser irradiados con una dosis beta de 26.4 Gy, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500 °C. ....	132
Figura 85. Relación $I_{1500}/I_{1300}$ obtenidas cuando las muestra se irradiaron con dosis beta en el rango de 3.3 Gy a 39.6 Gy, y las respuestas TL registradas cuando esas muestras se expusieron a dosis beta de 13.2 Gy, 26.4 Gy y 36.9 Gy.....	133
Figura 86. Curvas de brillo, registradas aplicando un $T_{stop}$ creciente a $Eu_{2\_1500}$ , al irradiar la muestra con 13.2 Gy de dosis beta. ....	134
Figura 87. Pares $T_{max}-T_{stop}$ obtenidos para $Eu_{2\_1500}$ y $Eu_{2\_1300}$ , al ser irradiadas las muestras con 13.2 Gy de dosis beta. ....	134
Figura 88. Reproducibilidad obtenida para $Eu_{2\_1500}$ . ....	135
Figura 89. Intensidad de TL integrada frente a exposición a la dosis beta, registrada para $Eu_{2\_1300}$ y $Eu_{2\_1500}$ . ....	136
Figura 90. Curvas de brillo obtenidas para $Eu_{2\_1500}$ registradas para diferentes tasas de calentamiento, al irradiar la muestra con 13.2 Gy. ....	137
Figura 91. Señal TL registrada para la muestra con estequiometría $Gd_{0.98}Eu_{0.02}AlO_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500 °C .....	137
Figura 92. Relación entre $I_{pico1}/I_{pico2}$ y la dosis.....	138

Figura 93. Curvas de brillo registradas con un $T_{\text{stop}}$ creciente para $\text{Eu}_{21500}$ , al irradiar la muestra con 39.6 Gy de dosis beta. ....	139
Figura 94. Pares $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ , obtenidos para $\text{Eu}_{21500}$ , al ser irradiadas las muestras con 26.4 Gy y 39.6 Gy de dosis beta.....	140
Figura 95. Deconvolución de la curva de brillo, registrada para la muestra con estequiometría $\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500 °C, al ser irradiada con 39.6 Gy. ....	141
Figura 96. Respuestas TL, registradas para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de $\text{Pr}^{3+}$ , sintetizados por coprecipitación inversa, calcinados hasta 1500 °C e irradiados con 13.2 Gy de dosis beta.....	143
Figura 97. Curva de intensidad TL integrada contra concentración x de praseodimio, obtenida al irradiar con una dosis beta de 26.4 Gy polvos compuestos por la matriz GAO dopada con praseodimio, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500°C.....	144
Figura 98. Curvas de brillo, registradas con un $T_{\text{stop}}$ creciente para la muestra con estequiometría $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500°C, al irradiarla con 39.6 Gy de dosis beta. ....	145
Figura 99. Pares $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ , obtenidos para la muestra $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500°C, al ser irradiada la muestra con 13.2 Gy, 26.4 Gy y 39.6 Gy de dosis beta.....	145
Figura 100. Reproducibilidad obtenida para la muestra con estequiometría $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500°C .....	146
Figura 101. Resultado de intensidad de TL integrada contra la dosis beta absorbida, obtenido para la muestra con estequiometría $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500°C. ....	147
Figura 102. Curvas de brillo, obtenidas para el fósforo con estequiometría $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500°C, registradas con diferentes tasas de calentamiento, al irradiar la muestra con 39.6 Gy. ....	148
Figura 103. Deconvolución de la curva de brillo registrada para la muestra con estequiometría $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500°C, al ser irradiada con 39.6 Gy. ....	148

Figura 104. Respuestas TL, registradas para muestras de polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de disprosio, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500°C calcinados hasta 1500 °C e irradiados con 13.2 Gy de dosis beta. ....	150
Figura 105. Curva de intensidad TL integrada contra concentración, x, de disprosio, obtenida para polvos irradiados con una dosis beta de 26.4 Gy, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500°C.....	151
Figura 106. Curvas de brillo, registradas aplicando un $T_{stop}$ creciente, para la muestra con estequiometría $Gd_{0.99}Dy_{0.01}AlO_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500°C, al irradiarla con 39.6 Gy de dosis beta. ....	152
Figura 107. Pares $T_{max}$ y $T_{stop}$ , registrados para la muestra con estequiometría $Gd_{0.99}Dy_{0.01}AlO_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500°C, al ser irradiada con 13.2 Gy, 26.4 Gy y 39.6 Gy de dosis beta.....	153
Figura 108. Relación entre la respuesta TL integra y la dosis, obtenida para la muestra con estequiometría $Gd_{0.99}Dy_{0.01}AlO_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500°C. ....	154
Figura 109. Curvas de brillo obtenidas para el fósforo con estequiometría $Gd_{0.99}Dy_{0.01}AlO_3$ registradas con diferentes tasas de calentamiento, sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta 1500°C, al irradiar la muestra con 39.6 Gy. ....	154
Figura 110. Deconvolución de la curva de brillo, registrada para la muestra con estequiometría $Gd_{0.99}Dy_{0.01}AlO_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500°C, cuando fue irradiada con 39.6 Gy. ....	157
Figura 111. Comparación entre las señales TL, obtenidas para dos muestras de polvos, compuestas por la matriz GAO sin dopar, una sintetizada por el método de citratos precursores modificado y otra sintetizada por el método de Pechini modificado, ambas calcinadas hasta 1500 °C.....	158
Figura 112. Respuestas TL registradas para muestras de polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, sintetizados por coprecipitación inversa, calcinados aplicando un barrido de temperatura e irradiados con 39.6 Gy de partículas beta. ....	159

Figura 113. Respuesta TL, obtenida para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de europio, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados has 1500 °C, al irradiar los polvos con 39.6 Gy de dosis beta. ....	161
Figura 114. Respuesta TL, obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de praseodimio, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados has 1500 °C, al irradiar los polvos con 39.6 Gy de dosis beta. ....	161
Figura 115. Respuesta TL, obtenida para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de disprosio, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados has 1500 °C, al irradiar los polvos con 39.6 Gy de dosis beta. ....	162
Figura 116. Curvas LOE, obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, sintetizados por coprecipitación inversa, calcinados hasta diferentes temperaturas, al irradiarse las muestras con 6.6 Gy de dosis beta. ....	164
Figura 117. Curva de intensidad LOE integrada, contra temperatura máxima de calcinación, obtenida para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, sintetizados por el método de coprecipitación inversa. ....	165
Figura 118. Curvas de intensidad LOE integrada, contra dosis, obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, sintetizados por el método de coprecipitación inversa, calcinados hasta 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C. ....	165
Figura 119. Ajuste lineal aplicado a la curva de intensidad LOE integrada contra dosis beta, asociada a polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, calcinados hasta 1400 °C. ....	166
Figura 120. Deconvolución de la curva LOE, registrada para la muestra de polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, calcinados hasta 1400 °C, al ser irradiados con 6.6 Gy de dosis beta. ....	168
Figura 121. Curvas de intensidad LOE contra tiempo, registradas cuando las muestras compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion $\text{Eu}^{3+}$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta 1500 °C, se irradiaron con una dosis beta de 39.6 Gy antes de estimularlas con fotones de $\lambda = 458 \text{ nm}$ . ....	169
Figura 122. Curva de intensidad LOE integrada contra dosis, obtenida para polvos con estequiometría $\text{Gd}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$ , sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500 °C. ....	170



Figura 123. Deconvolución de la curva LOE, registrada para la muestra de polvos con estequiometría $\text{Gd}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$ , sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500 °C, al ser irradiados con 6.6 Gy de dosis beta. ....	172
Figura 124. Curvas de intensidad LOE contra tiempo, registradas cuando las muestras compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion $\text{Eu}^{3+}$ , sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500 °C, se irradiaron con una dosis beta de 39.6 Gy, antes de estimularlas con fotones de $\lambda = 525 \text{ nm}$ .....	173
Figura 125. Deconvolución de la curva LOE, registrada para la muestra de polvos con estequiometría $\text{Gd}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500 °C al ser irradiados con 6.6 Gy de dosis beta. ....	174
Figura 126. Curvas de intensidad LOE contra tiempo, registradas cuando las muestras compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion $\text{Pr}^{3+}$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500 °C, se irradiaron con una dosis beta de 3.3 Gy, antes de estimularlas con fotones de $\lambda = 458 \text{ nm}$ .....	175
Figura 127. Deconvolución de la curva LOE registrada para la muestra de polvos con estequiometría $\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ , sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500 °C, al ser irradiados con 6.6 Gy de dosis beta. ....	177
Figura 128. Curvas de intensidad LOE contra tiempo, registradas cuando las muestras compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion $\text{Pr}^{3+}$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta 1500 °C, se irradiaron con una dosis beta de 3.3 Gy, antes de estimularlas con fotones de $\lambda = 525 \text{ nm}$ .....	178
Figura 129. Deconvolución de la curva LOE registrada para la muestra de polvos con estequiometría $\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta 1500 °C, al ser irradiados con 6.6 Gy de dosis beta. ....	179
Figura 130. Curvas de intensidad LOE contra tiempo, registradas cuando las muestras compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion $\text{Dy}^{3+}$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta 1500 °C, se irradiaron con una dosis beta de 39.6 Gy, antes de estimularlas con fotones de $\lambda = 458 \text{ nm}$ .....	181
Figura 131. Curvas de intensidad LOE contra tiempo, registradas cuando las muestras compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion $\text{Dy}^{3+}$ , +,	

sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta 1500 °C, se irradiaron con una dosis beta de 39.6 Gy, antes de estimularlas con fotones de $\lambda = 525$ nm.....	182
Figura 132. Deconvolución de la curva LOE, registrada para la muestra de polvos con estequiometría $Gd_{0.99}Dy_{0.01}AlO_3$ , sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500 °C al ser irradiados con 6.6 Gy de dosis beta.....	183
Figura 133. Curvas LOE, obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, calcinados hasta diferentes temperaturas, sintetizados por citratos precursores modificado, calcinados hasta 1500 °C, al irradiarse las muestras con 39.6 Gy de dosis beta.....	184
Figura 134. Respuesta LOE, obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO, dopados con diferentes concentraciones de europio, sintetizados por citratos precursores modificado, calcinados hasta 1500 °C, al irradiar los polvos con 39.6 Gy de dosis beta.	186
Figura 135. Respuesta LOE, obtenida para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de ion $Pr^{3+}$ , sintetizados por citratos precursores modificado, calcinados hasta 1500 °C, cuando se irradiaron con 39.6 Gy de dosis beta..	187
Figura 136. Respuesta LOE de polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de disprosio, sintetizados por citratos precursores modificado, calcinados hasta 1500 °C, al irradiar los polvos con 39.6 Gy de dosis beta. ....	189
Figura 137. Comparación realizada entre las respuestas LOE, obtenidas para polvos con estequiometría $Gd_{0.95}Dy_{0.05}AlO_3$ , sintetizados por los métodos coprecipitación inversa y citratos precursores modificado, cuando fueron irradiadas ambas muestras con 39.6 Gy de dosis beta. ....	189

## Índice de tablas

Tabla 1. Datos reportados por el fabricante de las diferentes sustancias. PM: peso molecular. P: pureza .....	63
Tabla 2. Parámetros utilizados para llevar a cabo el secado por atomización. Los valores se relacionan con las escalas que da el equipo YAMATO– ADL31.....	66
Tabla 3. Valores de tamaño de cristalito, D, calculados por la fórmula de Scherrer. E(D) error calculado para D.....	79
Tabla 4. Valores de tamaño de cristalito, calculados por la ecuación de Scherrer, para polvos con diferentes concentraciones del ion $\text{Eu}^{3+}$ , calcinados hasta 1500 °C.....	80
Tabla 5. Valores de tamaño de cristalito, calculados utilizando la ecuación de Scherrer, para polvos con diferentes concentraciones de ion $\text{Pr}^{3+}$ .....	81
Tabla 6. Valores de tamaño de cristalito, calculados por la ecuación de Scherrer, para polvos con diferentes concentraciones del ion $\text{Dy}^{3+}$ . C: concentración de dopaje, D: tamaño de cristalito, E(D): error.....	83
Tabla 7. Valores de tamaño de cristalito, calculados por la ecuación de Scherrer, para polvos compuestos por el material intrínseco, sintetizados por el método Pechini y calcinados hasta diferentes temperaturas máximas. D: tamaño de cristalito, E(D): error. ..	84
Tabla 8. Valores de tamaño de cristalito, calculados por la ecuación de Scherrer, para polvos compuestos por el material intrínseco, sintetizado por el método citratos precursores y calcinados hasta diferentes temperaturas. D: tamaño de cristalito, E(D): error.....	86
Tabla 9. Valores de tamaño de cristalito, calculados por la ecuación de Scherrer, para polvos con diferentes concentraciones de $\text{Eu}^{3+}$ , calcinados hasta 1500 °C. D: tamaño de cristalito, E(D): error.....	88
Tabla 10. Valores de tamaño de cristalito, calculados por la ecuación de Scherrer, para polvos sintetizados por el método de citratos precursores y dopados con diferentes concentraciones de $\text{Pr}^{3+}$ . D: tamaño de cristalito, E(D): error. ....	89
Tabla 11. Valores de tamaño de cristalito, calculados por la ecuación de Scherrer, para polvos con diferentes concentraciones del ion $\text{Dy}^{3+}$ , sintetizados por el método de citratos precursores. D: tamaño de cristalito, E(D): error.....	91

Tabla 12. Bandas FTIR de polvos compuestos por GAO y calcinados hasta diferentes temperaturas de calcinación, sintetizados por coprecipitación inversa. $\nu$ : modo vibracional de estiramiento. $\delta$ : modo vibracional de deformación.....	94
Tabla 13. Identificación de las bandas detectadas en los espectros FTIR, registrados para los polvos compuestos por la matriz GAO dopada con iones $\text{Eu}^{3+}$ y sintetizados por el método de coprecipitación inversa. $\nu$ : modo vibracional de estiramiento. $\delta$ : modo vibracional de deformación. ....	96
Tabla 14. Identificación de los picos observados en los espectros Raman, obtenidos para los polvos compuestos por la fase GAO sin dopar, calcinados hasta diferentes temperaturas y sintetizados por coprecipitación inversa.....	106
Tabla 15. Tamaños de grano obtenidos para muestras de polvo compuestas por la matriz GAO, sintetizados por el método de coprecipitación y calcinadas hasta diferentes temperaturas.....	116
Tabla 16. Tamaños de grano calculados para polvos con la estequiometría $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$ , calcinados hasta 1500 °C y sintetizados por coprecipitación inversa. ....	117
Tabla 17. Tamaños de grano calculados para polvos con la estequiometría $\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlO}_3$ , calcinados hasta 1500 °C y sintetizados por coprecipitación inversa. ....	118
Tabla 18. Tamaños de grano calculados para polvos con la estequiometría $\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{AlO}_3$ , calcinados hasta 1500 °C y sintetizados por coprecipitación inversa. ....	120
Tabla 19. Tamaños de grano obtenidos para muestras de polvo compuestas por la matriz GAO, sintetizadas por el método de citratos precursores y calcinadas aplicando el barrido de temperatura. ....	121
Tabla 20. Tamaños de grano promedio, calculados para los polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones, $x$ , de europio, sintetizados por citratos precursores modificado y calcinados hasta 1500 °C .....	122
Tabla 21. Tamaños de grano promedio, calculados para los polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones, $x$ , de praseodimio, sintetizados por citratos precursores modificado y calcinados hasta 1500 °C. ....	123
Tabla 22. Tamaños de grano promedio, calculados para los polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones, $x$ , de disprosio, sintetizados por citratos precursores modificado y calcinados hasta 1500 °C. ....	124

Tabla 23. Parámetros de trampa, estimados para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1300 °C. E: profundidad de la trampa. $s''$ factor de frecuencia. b: orden cinético.....	129
Tabla 24. Parámetros de trampa de los polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500 °C. E: profundidad de la trampa. $s''$ factor de frecuencia. b: orden cinético. ....	130
Tabla 25. Valores b calculados para los cuatro picos de deconvolución que componían las señales registradas para el fósforo $Gd_{0.98}Eu_{0.02}AlO_3$ , sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta 1500 °C, cuando fue irradiado con tres dosis beta (13.2 Gy, 26.4 Gy y 39.6 Gy).....	141
Tabla 26. Valores E(eV) calculados para los cuatro picos de deconvolución que componían las curvas de brillo registradas para el fósforo con estequiometría $Gd_{0.98}Eu_{0.02}AlO_3$ , sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta 1500 °C, cuando fue irradiado con tres dosis beta (13.2 Gy, 26.4 Gy y 39.6 Gy). ....	142
Tabla 27. Valores $s''(s^{-1})$ calculados para los cuatro picos de deconvolución que componían las curvas de brillo, registradas para el fósforo con estequiometría $Gd_{0.98}Eu_{0.02}AlO_3$ , sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta 1500 °C, cuando fue irradiado con tres dosis beta (13.2 Gy, 26.4 Gy y 39.6 Gy). ....	142
Tabla 28. Valores de b, calculados para los tres picos de deconvolución que componían las curvas de brillo, registradas para el fósforo con estequiometría $Gd_{0.95}Pr_{0.05}AlO_3$ , sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta 1500°C, cuando fue irradiado con tres dosis beta (13.2 Gy, 26.4 Gy y 39.6 Gy). ....	148
Tabla 29. Valores E, calculados para los tres picos de deconvolución que componían las curvas de brillo, registradas para el fósforo con estequiometría $Gd_{0.95}Pr_{0.05}AlO_3$ , , sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta 1500°C, cuando fue irradiado con tres dosis beta (13,2 Gy, 26,4 Gy y 39,6 Gy). ....	149
Tabla 30. Valores $s''$ , calculados para los tres picos de desconvolución que componían las curvas de brillo, registradas para el fósforo $Gd_{0.95}Pr_{0.05}AlO_3$ , sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta 1500°C, cuando fue irradiado con tres dosis beta (13,2 Gy, 26,4 Gy y 39,6 Gy).....	149

Tabla 31. Valores b calculados para los cinco picos de deconvolución que componían las curvas de brillo, registradas para el fósforo con estequiometría $Gd_{0.99}Dy_{0.01}AlO_3$ , sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta 1500°C, cuando fue irradiado con tres dosis beta (13.2 Gy, 26-4 Gy y 39-6 Gy).....	155
Tabla 32. Valores de E, calculados para los tres picos de desconvolución que componían las curvas de brillo registradas para el fósforo con estequiometría $Gd_{0.99}Dy_{0.01}AlO_3$ , sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta 1500°C, cuando fue irradiado con tres dosis beta (13.2 Gy, 26.4 Gy y 39.6 Gy). ....	156
Tabla 33. Valores s'' calculados para los cinco picos de desconvolución que componían las curvas de brillo, registradas para el fósforo con estequiometría $Gd_{0.99}Dy_{0.01}AlO_3$ , sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta 1500°C, ,cuando fue irradiado con tres dosis beta (13.2 Gy, 26.4 Gy y 39.6 Gy). ....	157
Tabla 34. Parámetros de trampas, calculados para las muestras compuestas por la matriz GAO sin dopar, sintetizadas por coprecipitación inversa, irradiadas con 6.6 Gy de dosis beta, calcinadas hasta 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C. $\tau_d$ : constante de decaimiento. $\sigma$ : sección eficaz de fotoionización.....	166
Tabla 35. Parámetros de trampa, calculados para la muestra con estequiometria $Gd_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500 °C, irradiada con 6.6 Gy de dosis beta. $\tau_d$ : constante de decaimiento. $\sigma$ : sección eficaz de fotoionización. ....	170
Tabla 36. Parámetros de trampa, calculados para la muestra con estequiometria $Gd_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500 °C, cuando fueron irradiadas con 6.6 Gy de dosis beta. $\tau_d$ : constante de decaimiento. $\sigma$ : sección eficaz de fotoionización.....	174
Tabla 37. Parámetros de trampa, calculados para las muestras con estequiometria $Gd_{0.98}Pr_{0.02}AlO_3$ y $Gd_{0.95}Pr_{0.05}AlO_3$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta 1500 °C, cuando fue irradiada con 6.6 Gy de dosis beta. $\tau_d$ : constante de decaimiento. $\sigma$ : sección eficaz de fotoionización. ....	176
Tabla 38. Parámetros de trampa, calculados para muestra con estequiometrías $GdAlO_3$ , $Gd_{0.98}Pr_{0.02}AlO_3$ y $Gd_{0.95}Pr_{0.05}AlO_3$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas	

hasta 1500 °C, cuando fueron irradiadas con 6.6 Gy de dosis beta. $\tau_d$ : constante de decaimiento. $\sigma$ : sección eficaz de fotoionización. ....	180
Tabla 39. Parámetros de trampa, calculados para la muestra con estequiometría $Gd_{0.99}Dy_{0.01}AlO_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500 °C, cuando fue irradiada con 6.6 Gy de dosis beta. $\tau_d$ : constante de decaimiento. $\sigma$ : sección eficaz de fotoionización. ....	182
Tabla 40. Condiciones más recomendables para producir el fósforo con las mayores potencialidades como dosímetro termoluminiscente de dosis beta. ....	194
Tabla 41. Condiciones más recomendables para producir el fósforo con las mayores potencialidades como dosímetro luminiscente ópticamente estimulado de dosis beta. ....	194

## Resumen

La investigación se centró en estudiar las propiedades termoluminiscentes y de luminiscencia estimulada ópticamente de fósforos compuestos por aluminato de gadolinio dopado con iones de tierras raras (TR) con estequiometría  $\text{Gd}_{1-x}\text{TR}_x\text{AlO}_3$ . Los iones de tierras raras empleados fueron  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ . Se utilizaron dos vías de síntesis para producir dichos fósforos, con el fin de escoger entre ellas la más recomendable para obtener el fósforo luminiscente estimulado más sensible. Todos los fósforos tuvieron al aluminato de gadolinio ortorrómbico como fase principal, y se detectó el aluminato de gadolinio monoclinico como fase remanente en los polvos sintetizados por la ruta de coprecipitación inversa, en cambio, los fósforos producidos por la ruta de citratos precursores modificada solo estuvieron compuestos por la fase principal. Los enlaces típicos de las perovskitas se identificaron mediante espectroscopía infrarroja y Raman. Además, se detectaron picos de Raman en la zona de alto desplazamiento de Raman de los espectros de fósforos dopados, que se atribuyeron a los modos de vibración locales producidos por los iones dopantes. Las micrografías electrónicas de barrido mostraron que las partículas de polvos de los fósforos sintetizados por la ruta de coprecipitación inversa estaban compuestas por aglomerados conformados por estructuras de granos con microporosidades, mientras que las producidas por la ruta de citratos precursores modificada estuvieron compuestas por partículas individuales. Los fósforos termoluminiscentes más sensibles fueron los sintetizados mediante el método de coprecipitación inversa, y con la estequiometría  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$  se obtuvo la respuesta termoluminiscente más intensa entre todos los fósforos sintetizados. Además, se detectó una transferencia de portadores de carga desde trampas electrónicas de menor temperatura hacia trampas electrónicas de mayor temperatura, durante la termalización, para el fósforo con estequiometría  $\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ . Dicho fenómeno provocó que los fósforos dopados con europio tuvieran la señal termoluminiscente más pobre. Sin embargo, la respuesta estimulada ópticamente más intensa se registró para los fósforos dopados con iones  $\text{Pr}^{3+}$ . Todos los fósforos sintetizados a través de la vía de citratos precursores modificada fueron poco sensibles a la luminiscencia estimulada, debido a la falta de defectos en el cristal, por lo que el método de coprecipitación inversa fue más recomendable para obtener fósforos con potenciales aplicaciones dosimétricas.



**Palabras claves:** tierras raras, perovskita, termoluminiscencia, luminiscencia ópticamente estimulada, trampas electrónicas

## Abstract

The research was focused into studying the thermoluminescence and optically stimulated luminescence properties of rare earth (RE) ion doped gadolinium aluminate phosphors composed of the  $\text{Gd}_{1-x}\text{RE}_x\text{AlO}_3$ . The rare earth ions employed were  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ , and  $\text{Dy}^{3+}$ . Two synthesis pathways were used to produce the said phosphors with the purpose of picking between them the most recommendable to obtain the most sensitive stimulated luminescent phosphor. All phosphors were featured by the orthorhombic gadolinium aluminate as main phase, and it was detected the monoclinic gadolinium aluminate as remnant phase in the reverse coprecipitation route synthesized powders, whereas, the phosphors produced by modified citrate precursor route just were composed by the main phase. The typical bonds of the perovskite materials were identified by using the infrared and Raman spectroscopies. Further, Raman peaks were detected in the high Raman shift zone of the doped phosphor spectra, which were ascribed to local vibration modes yielded by the dopant ions. The scanning electron micrographs showed that the particles of the powders synthesized by reverse coprecipitation route were composed by grain edge agglomerates with microporosities, whereas, the produced ones by modified citrate precursor pathway were endowed of individual particles. The most sensitive thermoluminescent phosphors were synthesized through reverse coprecipitation method, and the stoichiometry  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$  was ascribed to the most intense thermoluminescent response. Besides, it was detected a charge carrier transfer from lower to higher temperature electron traps for the phosphor composed of  $\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$  during the thermalization. The said phenomenon provoked that the europium doped phosphors yielded the poorest thermoluminescent signal. However, the most intense optically stimulated response was recorded for the phosphors doped with  $\text{Pr}^{3+}$  ions. The whole of phosphors synthesized through modified citrate precursor pathway showed a tiny sensitization to stimulated luminescence because of a lack of crystal defects, then, the reverse coprecipitation method was more recommendable to obtain phosphors with potential dosimeter applications.

**Key words:** rare earths, perovskite, thermoluminescence, optically stimulated luminescence, electron traps

## Introducción

Los detectores de radiación ionizante de modo integrado se clasifican en función de la parte activa que los constituye y de la respuesta que producen a la radiación ionizante. En algunos casos la luminiscencia que genera la parte activa del sensor necesita de un estímulo posterior a la incidencia de la radiación ionizante para producir luminiscencia. Si el fenómeno de luminiscencia se genera por un estímulo térmico, se conoce como termoluminiscencia (TL). Dicho fenómeno se basa en la perturbación de un sistema termodinámico en equilibrio, hacia un sistema metaestable, a partir de la absorción de energía proveniente de radiación externa. El sistema se somete a un estímulo térmico y regresa a su estado de equilibrio. En la [Figura 1](#) se muestra el esquema de un cristal en el que están distribuidos un conjunto de electrones atrapados en los defectos del material. Estos defectos presentan energías localizadas entre la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV). A temperatura de 0 K, en condiciones de equilibrio termodinámico, todos los defectos con energías localizadas por debajo del nivel de Fermi (F) están ocupados por electrones. Los otros niveles de energía están vacíos, como se muestra en la [Figura 1](#). Esquema de las bandas de valencia y conducción y los niveles energéticos de un cristal. 1.a) En equilibrio termodinámico. 1.b) Después de ser excitado por radiación externa. Imagen extraída de .. Si el sistema es perturbado por una radiación externa, los electrones ubicados en la capa de valencia aumentan su energía y alcanzan niveles por encima del nivel de Fermi, como se muestra en la [Figura 1](#). Esquema de las bandas de valencia y conducción y los niveles energéticos de un cristal. 1.a) En equilibrio termodinámico. 1.b) Después de ser excitado por radiación externa. Imagen extraída de . Posteriormente, el sistema en su nivel excitado, se relaja a partir de un estímulo térmico, para recuperar su estado de equilibrio termodinámico [1]. La termoluminiscencia es una clase de fosforescencia que ocurre cuando la temperatura del sistema aumenta monótonamente. La lectura que más caracteriza la respuesta termoluminiscente de una sustancia es la curva de brillo, constituida por una representación cartesiana de la temperatura suministrada al material versus la intensidad de su respuesta termoluminiscente. En la [Figura 2](#). Curva de brillo típica del  $\text{KMgF}_3:\text{LaF}_3$ . Imagen extraída de . se muestra la curva de brillo típica del fósforo con estequiometría  $\text{KMgF}_3:\text{LaF}_3$ .

Los materiales que van a ser utilizados para aplicaciones TL deben cumplir varias especificaciones, entre las que se pueden citar [1]:

- Alta concentración de trampas electrónicas y alta eficiencia de emisión de luz, asociada a procesos de recombinación.
- Buena estabilidad de almacenamiento de la carga en las trampas electrónicas, como función del tiempo de almacenamiento y la temperatura.
- Una curva de brillo lo más simple de interpretar, preferente de un solo pico o en caso diferente de un pico mucho más intenso que los demás.
- La respuesta debe ubicarse preferentemente en el intervalo de longitud de onda desde los 300 nm a los 500 nm, donde los detectores comerciales tienen una mayor sensibilidad.

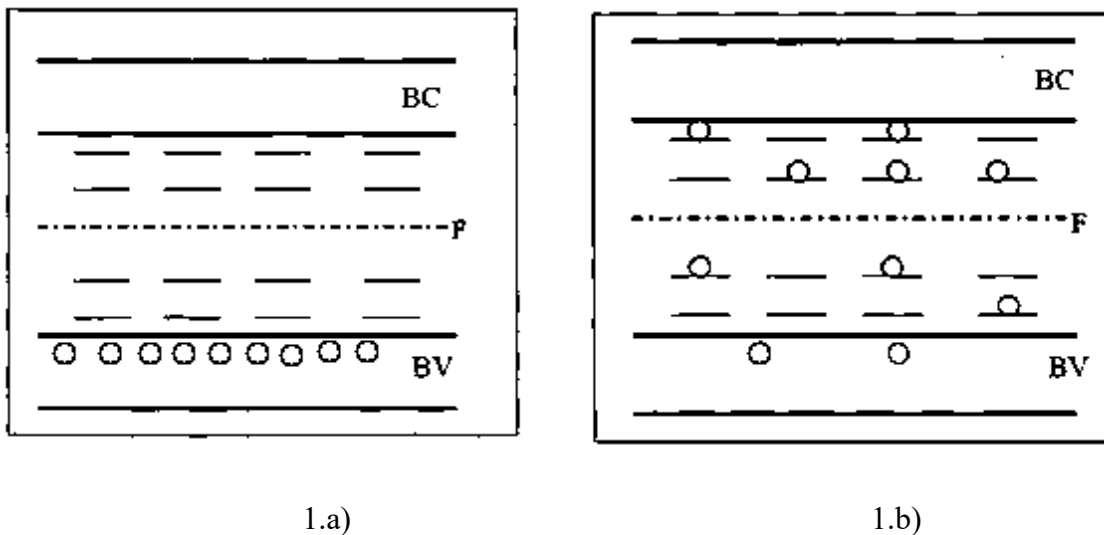


Figura 1. Esquema de las bandas de valencia y conducción y los niveles energéticos de un cristal. 1.a) En equilibrio termodinámico. 1.b) Después de ser excitado por radiación externa. Imagen extraída de [1].

- Alta resistencia a factores ambientales como la luz, solventes orgánicos, humedad.
- El material no debe sufrir daños por radiación en los intervalos de dosis que se utilice.
- Una respuesta lineal a la dosis, en un amplio rango es deseable.
- Baja toxicidad.
- La respuesta de TL debe ser independiente de la tasa de la dosis y del ángulo de incidencia de la radiación.
- Baja auto-irradiación generada por radionúclidos naturales [1].

Comúnmente, son utilizados para aplicaciones de TL, materiales fosforescentes como sales u óxidos de metales alcalinos o alcalino térreos. Por ejemplo, se han empleado

fósforos como LiF, CaF<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, BeO, dopados con tierras raras o iones metálicos. Los materiales que presentan la estructura perovskita tienen buenas propiedades de TL, sobre todo cuando se dopan con impurezas ricas en electrones [1].

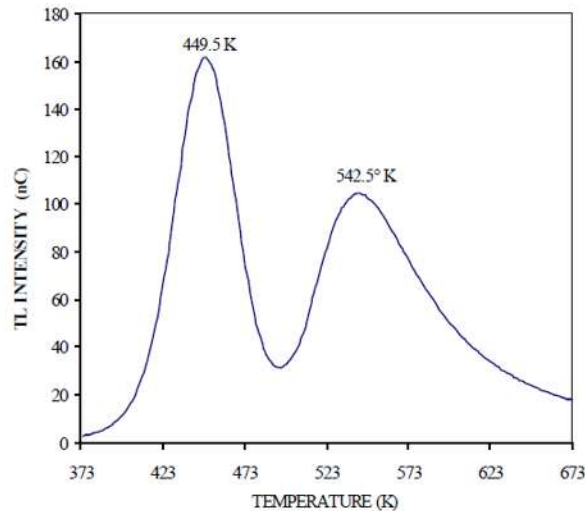


Figura 2. Curva de brillo típica del KMgF<sub>3</sub>:LaF<sub>3</sub>. Imagen extraída de [2].

Existen otros fenómenos, que siguen un principio similar a TL, que se aprovechan en variadas aplicaciones. Dependiendo del estímulo energético, utilizado para producir la emisión de radiación, es posible clasificar el tipo de fenómeno: Si la influencia es mecánica, se obtiene triboluminiscencia, en caso que sea un haz de electrones, ocurre la cátodoluminiscencia, si se produce la luminiscencia producto de la interacción del material con rayos X u otro tipo de radiación ionizante, el fenómeno se clasifica como radioluminiscencia, en caso de que el estímulo esté constituido por campos eléctricos, se está en presencia del fenómeno de electroluminiscencia, en caso de un estímulo óptico, se clasifica el fenómeno como luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) y, como se mencionó anteriormente, si se produce la luminiscencia por el aumento de temperatura del material, el fenómeno se denomina termoluminiscencia [3] [4] [1].

Se han desarrollado varias investigaciones para evaluar las propiedades tanto termoluminiscentes como luminiscentes ópticamente estimuladas de materiales con estructura perovskita, dopados con tierras raras o metales de transición. Entre dichas investigaciones se pueden citar la de Furetta C y colaboradores en 2002, donde investigaron las propiedades termoluminiscentes de la perovskita KMgF<sub>3</sub>, en su forma pura y dopada con

diferentes activadores (Eu, Pb, Ce, Tl y Er). Las muestras fueron sintetizadas por la técnica de Kyropoulos e irradiadas con una fuente calibrada de rayos  $\beta$ . Dichos autores evaluaron la respuesta termoluminiscente de los materiales y se obtuvo que, en todos los casos, el material dopado presentaba mejores resultados. Los dopantes de mayor eficiencia fueron el Er, Ce y Yb, en orden ascendente. El material a pesar de tener una baja sensibilidad demostró una relación lineal entre la intensidad de la emisión y la dosis recibida, a partir de los 100 Gy, lo que representó una propiedad aprovechable en mediciones dosimétricas de altas dosis [2]. Bhargavi G N y Khare, en 2015, realizaron la síntesis de titanato de bario y zirconio puros y dopados con europio. Además, evaluaron las propiedades termoluminiscentes de los materiales sintetizados y obtuvieron sus energías de activación a partir de las curvas de brillo [5]. Sepúlveda F y colaboradores, en 2004, realizaron la síntesis por la técnica de Czochralski de fluoroperovskitas de  $\text{KMgF}_3\text{:LaF}_3 + \text{PTFE}$ . A las muestras obtenidas se les midieron sus respuestas termoluminiscentes, inducidas por radiación  $\beta$ . Los resultados obtenidos demostraron que el compuesto era muy recomendable para ser utilizado como dosímetro, por su respuesta lineal con la dosis y por su número atómico relativamente semejante al del tejido [6]. Morales y colaboradores, en 2017, realizaron la síntesis por método de Pechini modificado de nanopartículas de  $\text{LaAlO}_3$  dopadas con  $\text{Eu}^{3+}$  y estudiaron sus propiedades termoluminiscentes. Los estudios de termoluminiscencia aplicados por este grupo demostraron que el material podía ser utilizado para monitorear la radiación ultravioleta [7]. Adicionalmente, Ubizskii y colaboradores analizaron la respuesta LOE de la perovskita  $\text{YAlO}_3\text{:Mn}^{2+}$ , al ser irradiada con rayos X y posteriormente estimulada con fotones de 470 nm. En dicha investigación obtuvieron que la respuesta seguía un perfil hiperbólico cuando las muestras eran sometidas a un estímulo de larga duración, en cambio cuando el estímulo solamente se mantenía por unos microsegundos, el perfil de la señal se ajustaba más a una función exponencial decreciente [8]. En otra investigación Stasiv y colaboradores sintetizaron cristales de  $(\text{Y, Gd})\text{AlO}_3\text{:Mn}^{2+}$  por el método de crecimiento de Czochralski. Estos cristales al ser irradiados con rayos X mostraron un rápido decaimiento exponencial de milisegundos, que no varió significativamente al sustituir iones los de Y por iones de Lu o Gd [9].

Los compuestos con estructura perovskita corresponden a la fórmula general  $\text{ABX}_3$ . En esta fórmula, B es un ion metálico de transición con radio pequeño, mientras que, A es un ion

metálico alcalino térreo o lantánido con un radio mayor y X es un ion halogenuro, para los que se cumple la razón estequiométrica 1:1:3. Como un caso específico, se tiene la estructura  $ABO_3$ , donde el ion X está representando por el anión  $O^{2-}$ . En la celda unitaria cúbica de este compuesto, el átomo A está ubicado centrado en el cuerpo, el átomo B está ubicado en la esquina del cubo y el oxígeno en la posición centrada en las caras. como se muestra en la [Figura 3](#). La estabilidad de esta estructura se basa en el número de coordinación 6 del catión B y en el número de coordinación 12 del catión A. Algunas distorsiones pueden ocurrir en su estructura cúbica perfecta resultando en estructura ortorrómbica, romboédrica o hexagonal, como se muestra en la [Figura 3](#). Posibles configuraciones en que se presenta la estructura perovskita. Rojo:  $O^{2-}$ , Amarillo: catión A, Azul: catión B. Imagen extraída de . [10].

El  $GdAlO_3$  es un material en forma de perovskita con fase ortorrómbica [11] [12] [13] que ofrece ventajas de vidas más largas y más altas secciones transversales polarizadas con respecto a la mayoría de las otras matrices de óxido. Además, puede ser potencialmente utilizado en óptica, electrónica y aplicaciones estructurales [14]. Este material cuenta con propiedades como pureza de color y alta eficiencia cuántica [11]. Los aluminatos de gadolinio están actualmente bajo desarrollo como candidatos en aplicaciones de absorción y barrera de control de neutrones. Estas sustancias son ampliamente utilizadas como materiales fosforescentes para tubos de televisión a color. Alrededor de un 1% de Gadolinio en hierro, cromo y aleaciones relacionadas, facilita el trabajo y mejora la resistencia a altas temperatura y a la oxidación. Dado que el gadolinio es ferromagnético, puede ser utilizado como un componente magnético en diferentes dispositivos de detección [15]. Adicionalmente, se le han encontrado disímiles aplicaciones en diferentes campos como la biología, la óptica y la medicina y también propiedades para ser utilizado como potenciador del fenómeno de luminiscencia, debido a parámetros como, estabilidad química, alto punto de fusión, estabilidad térmica, conductividad térmica, baja expansión térmica, bajo consumo de energía fonónica y buena transparencia a la radiación infrarroja. El dopaje de la perovskita  $GdAlO_3$ , con sustancias de las catalogadas como tierras raras, ha tenido muy buenos resultados en aplicaciones optoelectrónicas y como material emisor en el visible [16]. Jisha y colaboradores sintetizaron nanopartículas de  $GdAlO_3$  dopadas con diferentes tierras raras, con la potencial aplicación de detectar de huella dactilar latente, a partir de las propiedades luminiscentes del material, para aplicaciones forenses [16]. Xiao Y y colaboradores evaluaron las propiedades

del  $\text{GdAlO}_3$  para ser aplicado como detector de gases contaminantes [17]. Hertle y colaboradores estudiaron las propiedades fosforescentes de aluminatos de lantano y gadolinio, dopados con disprosio, para ser aplicados como medidores de temperatura en superficies de ambientes hostiles [11]. Ha sido probado en anteriores investigaciones que dicho material tiene la capacidad de emitir luminiscencia por estímulo después de recibir dosis de diferentes tipos de radiaciones ionizantes, como pueden ser: rayos gamma, luz ultravioleta o partículas beta [18] [19] [20]. Además, en una investigación desarrollada por Shilpa y colaboradores, la matriz de aluminato de gadolinio aumentó considerablemente su señal luminiscente estimulada al ser dopada con iones de tierras raras [18]. En la bibliografía consultada no se ha encontrado una investigación que profundice en las propiedades luminiscentes por estímulo del  $\text{GdAlO}_3$  intrínseco ni dopado con tierras raras.

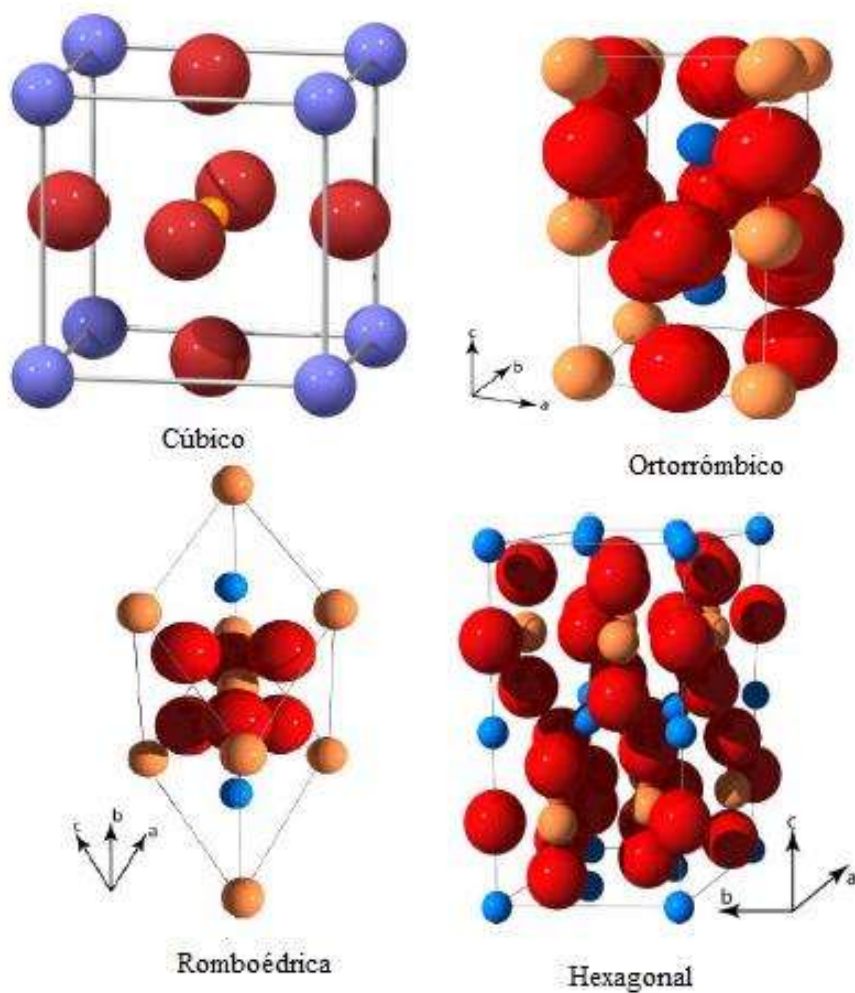




Figura 3. Posibles configuraciones en que se presenta la estructura perovskita. Rojo:  $O^{2-}$ , Amarillo: catión A, Azul: catión B. Imagen extraída de [10].

El aluminato de gadolinio ha sido sintetizado eficientemente por varios métodos. En 2017, Girish y colaboradores produjeron dicho compuesto por el método hidrotérmico, detectando que los productos dependen en gran medida de la naturaleza de los precursores y de la temperatura de síntesis [14]. En 2018, Al-Muhimeed T I y colaboradores obtuvieron nanopartículas de  $GdAlO_3$  a partir del método sol-gel, empleando  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  como precursores [13]. En 2016, Tapia empleó el método de coprecipitación inversa para obtener compuestos de  $GdAlO_3$ , demostrando que este método es muy recomendable [21]. En una investigación posterior, realizada en 2017 por Morales, se sintetizaron nanopartículas de aluminato de lantano dopadas con tierras raras. En esta investigación se aplicó el método de Pechini modificado como técnica de síntesis y se evaluaron las propiedades termoluminiscentes de las muestras, al interactuar con rayos beta. En la última investigación mencionada, se obtuvo una mayor intensidad en la respuesta al emplear  $Pr^{3+}$  y  $Dy^{3+}$  como iones dopantes [22].

En este proyecto de tesis, se desarrolló la síntesis del compuesto aluminato de gadolinio, en su forma pura y dopado con tierras raras. Además, se llevó a cabo la caracterización de las muestras sintetizadas, basándose en las técnicas de caracterización: análisis termogravimétrico (ATG), análisis térmico diferencial (ATD), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía Raman. Por último, se estudiaron las propiedades TL y LOE, con la intención de evaluar las potencialidades de cada material para ser empleados en la detección de radiación ionizante.

## Estado del arte

### Análisis térmico aplicado al material

El análisis del ciclo térmico de los polvos precursores aporta datos importantes sobre los procesos que ocurren durante el tratamiento térmico del material. Varios autores han reportado resultados de ATG y ATD del ciclo térmico del  $\text{GdAlO}_3$ . Girish y colaboradores mostraron en sus estudios, dos picos exotérmicos en la curva de calorimetría de barrido diferencial, ubicados a  $361^\circ\text{C}$  y  $1148^\circ\text{C}$ , respectivamente, como se observa en la [Figura 4](#).

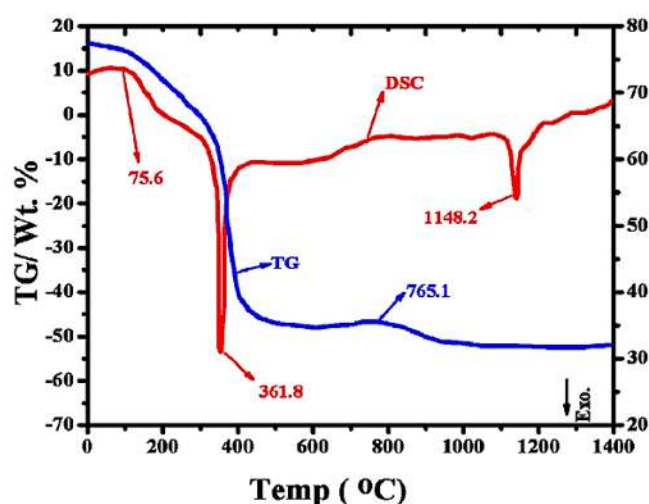


Figura 4. Perfiles de ATG y ATD de los precursores, obtenidos al aplicar un barrido térmico desde temperatura ambiente hasta  $1400^\circ\text{C}$ , con tasa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , bajo atmósfera de argón. Imagen extraída de [14].

Estas singularidades se asociaron al inicio y culminación de la cristalización de los precursores en la fase  $\text{GdAlO}_3$  ortorrómbica. Además, se reveló en la curva ATG la mayor pérdida de peso en el intervalo de temperaturas de  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ , que se vinculó a la emisión de gases como  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{NO}_2$  [14]. Sinha y colaboradores realizaron estudios de ATD y ATG, con una tasa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , desde temperatura ambiente hasta  $1400^\circ\text{C}$ . Se usaron como precursores,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y se aplicó el método de citrato precursor para sintetizar el aluminato de gadolinio. Los gases desprendidos de la muestra se identificaron por espectroscopía de masas. Como se muestra en la [Figura 5](#), la curva de ATG se caracterizó por tres escalones de pérdida de peso: El primero estuvo ubicado a  $121^\circ\text{C}$  y fue asociado a la eliminación de moléculas de agua y cierta cantidad de  $\text{NH}_3$ . El siguiente escalón se extendió desde los  $237^\circ\text{C}$  hasta los  $560^\circ\text{C}$  y se asoció a la eliminación

de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  y pequeñas cantidades de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CH}_3$  y  $\text{CO}$  [23]. En el tercer escalón (771 - 950 °C) se identificó la emisión de  $\text{CO}_2$  [23].

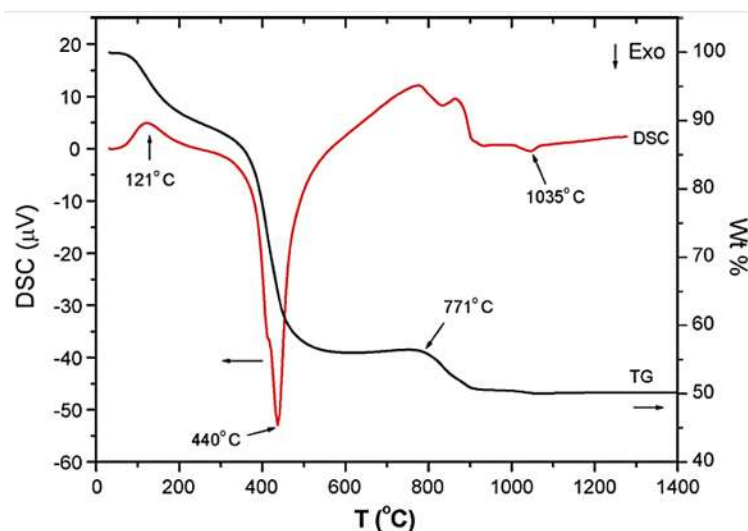


Figura 5. Perfiles de ATG-ATD de polvos precursores de aluminato de gadolinio, obtenidos por el método de citrato precursor. Imagen extraída de [23].

Cizauskaite y colaboradores desarrollaron un estudio sobre la influencia de la selección de los precursores en el producto de síntesis, al producir  $\text{GdAlO}_3$ . Los precursores del ion  $\text{Gd}^{3+}$  fueron el  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y se mantuvo el  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  como precursor del ion  $\text{Al}^{3+}$ . Las curvas de ATG y ATD, que se muestran en la Figura 6, no poseen notables diferencias entre los perfiles obtenidos para los diferentes precursores y en general, no se detectó la influencia de los diferentes precursores sobre el producto final. Los análisis se realizaron con una tasa de calentamiento de 5 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C [24].

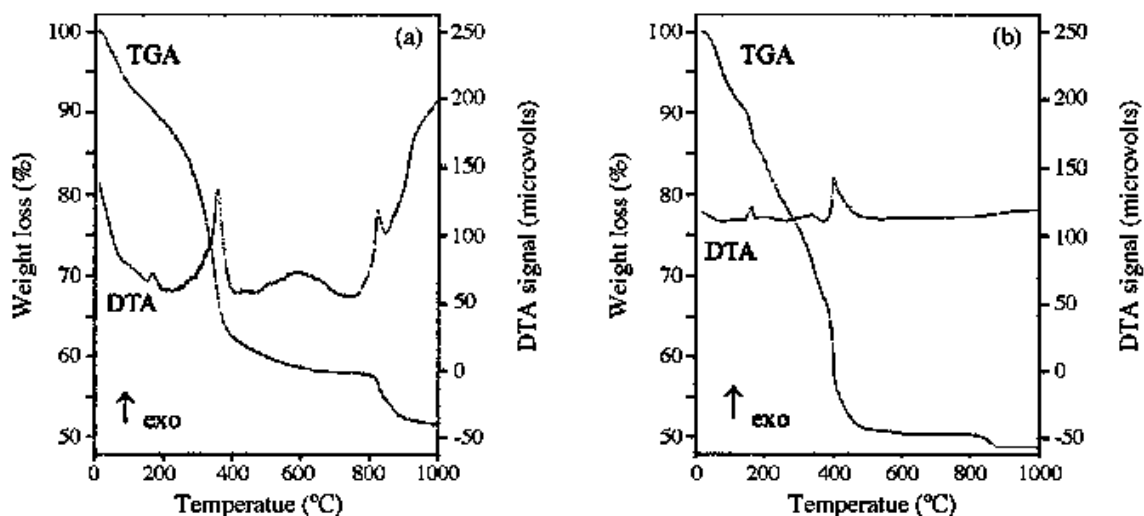


Figura 6. Perfiles de ATG y ATD del gel precursor, usando a) nitrato de gadolinio o b) óxido de gadolinio como fuentes del ion  $Gd^{3+}$ . Análisis realizados con una tasa de calentamiento de 5 °C/min. Imagen extraída de [24].

Ambos perfiles de ATG mostraron tres escalones de pérdida de peso (20–175 °C, 175–805 °C y 805–1000 °C). La pérdida inicial de peso se asoció a la evaporación del agua y otros solventes y estuvo asociada con un pico endotérmico en la curva de ATD, ubicado a 175°C [24].

### Perovskita aluminato de gadolinio

La perovskita con estequiometría general  $ABO_3$  es de gran interés en la ciencia de los materiales, debido a su estructura cristalina simple y diversas aplicaciones producto de sus propiedades eléctricas, magnéticas, piezoeléctricas, ópticas, catalíticas y magneto-resistivas [25, 26]. La estructura cristalina de perovskita del  $GdAlO_3$  se muestra en la Figura 7. El modelo de simetría  $P_{bnm}$  de esta perovskita ( $GdAlO_3$ ) contiene dos sitios catiónicos: (i) sitio de octaedros de  $AlO_6$  e (ii) sitio de poliedros de  $GdO_{12}$ , los cuales se caracterizan por una simetría puntual  $C_s$  [27]. Los aluminatos tipo perovskita, dopados con iones de tierras raras, son materiales anfitriones muy útiles para láseres de estado sólido, materiales de luminiscencia y ventanas para gran variedad de lámparas [28].

Por otra parte, los materiales basados en gadolinio han encontrado diversas aplicaciones en diferentes campos biológicos, médicos y ópticos [28, 29]. El aluminato de gadolinio se considera un excelente material huésped para potenciadores de luminiscencia, debido a su estabilidad química, alto punto de fusión, alta estabilidad térmica, baja expansión térmica,

alta conductividad térmica, baja energía de corte de fonones ( $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ ) y buena transparencia a la radiación infrarroja [16]. Los compuestos de gadolinio fueron ampliamente utilizados en la preparación de fósforos para tubos de TV a color. Aluminatos de gadolinio han sido usados también como material para aplicaciones de absorción y control de neutrones [24]. El aluminato de gadolinio, al presentar un ancho energético de zona prohibida igual a 5.45 eV, puede considerarse un aislante. Su estructura se integra de un cubo con un oxígeno octaédrico distorsionado en cada vértice, con iones de  $\text{Gd}^{3+}$  con un ligero desplazamiento dentro del plano x-y, ubicados en el centro. Los parámetros de red que presenta la fase ortorrómbica del aluminato de gadolinio son:  $a = 5.251 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.301 \text{ \AA}$  y  $c = 7.444 \text{ \AA}$ . Al dopar el material con tierras raras, los iones de tierras raras reemplazan los iones  $\text{Gd}^{3+}$ , cuyo sitio de simetría es  $C_s$  [30].

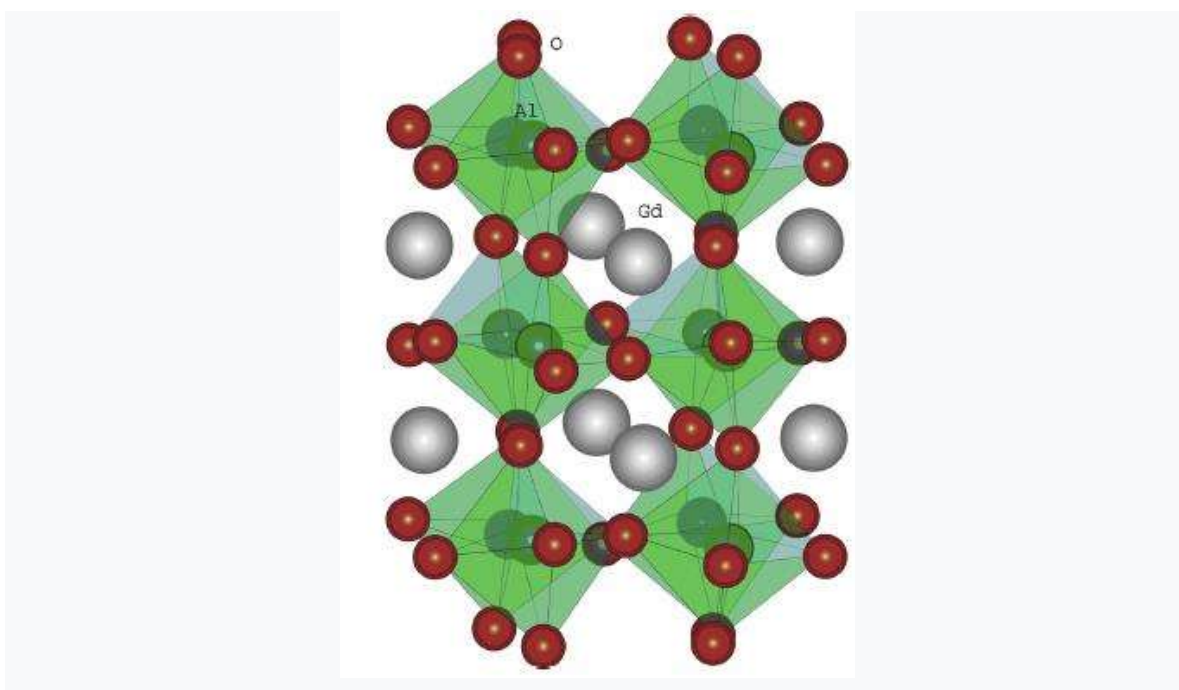


Figura 7. Celda unitaria de la perovskita  $\text{GdAlO}_3$ . Imagen extraída de [27].

El sistema  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  consta de tres compuestos pseudobinarios, los cuales son el granate de gadolinio y aluminio, con estequiometría  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (GAG) y estructura cristalina cúbica, la perovskita de gadolinio y aluminio, con estequiometría  $\text{GdAlO}_3$  (GAO) y el óxido de gadolinio y aluminio monoclinico, con estequiometría  $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (GAM). Hay otra fase del

GdAlO<sub>3</sub>, que es una modificación hexagonal y se encuentra solo en polvos sintetizados químicamente [31, 32].

### **Dopaje con tierras raras**

La demanda que tiene el desarrollo de materiales luminiscentes activados con tierras raras, atrajo a los investigadores, debido a sus posibles aplicaciones fotónicas, buenas características luminiscentes y estabilidad en alto vacío, ser biosensores, presentar ausencia de emisión de gases corrosivos y bajo bombardeo electrónico, en comparación con los fósforos utilizados actualmente a base de sulfuro [14]. Entre todos los iones de tierras raras, Eu<sup>3+</sup> es un centro emisor rojo prometedor, debido a su composición única 4f<sup>6</sup>, que puede activarse cerca de la radiación ultravioleta de manera efectiva, para emitir una luz de alta pureza de color rojo. Los fósforos dopados con el ion mencionado juegan un papel crucial en los dispositivos de iluminación de estado sólido [33]. Los aluminatos de gadolinio dopado de tierras raras, GdAlO<sub>3</sub>: TR<sup>3+</sup> (TR = Eu o Tb), son prometedores para aplicaciones como fósforos de rayos X, porque presentan alta densidad, estabilidad química y propiedades electrónicas y espectroscópicas importantes como, pureza de color, alto rendimiento luminoso, tiempo de vida de ms y transferencia Gd<sup>3+</sup>→TR<sup>3+</sup> de energía [16]. Además, los iones Eu<sup>3+</sup> se utilizan como sonda de espectroscopía en la caracterización estructural de diferentes materiales [33].

Los iones TR se caracterizan por una capa 4f parcialmente llena, que está protegida por electrones 5s<sup>2</sup> y 5p<sup>6</sup>. La combinación química en el sistema Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produce compuestos que son químicamente estables y adecuados para ser utilizados como huéspedes de la sustitución de activadores TR<sup>3+</sup> (Ce<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup>). Específicamente, los iones Dy<sup>3+</sup> pueden mostrar una fuerte luminiscencia en una variedad de redes y exhibir emisiones en el azul (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>) y en el amarillo (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub>), que son necesarias para el desarrollo de emisión de luz blanca y son muy útiles en sistemas de alta resolución de visualización óptica [11]. Entre los iones TR<sup>3+</sup>, el Pr<sup>3+</sup> es un activador óptico especial que brinda la posibilidad de emisiones azules, verdes y rojas, dependiendo de la red del anfitrión [27, 32, 33].

## Diagrama de fases del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$

Fabrichnaya O y Seifert H J desarrollaron el diagrama de fases del sistema  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , basados en datos experimentales, el cual se muestra en la [Figura 8](#).

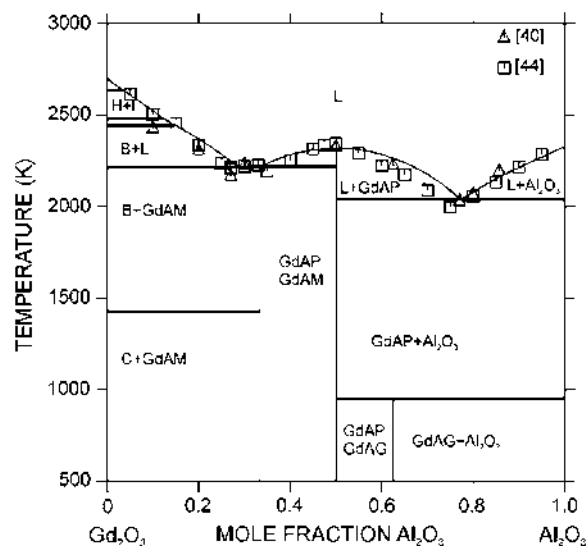


Figura 8. Diagrama de fases de  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .  $\text{GdAlO}_3$  (GdAP),  $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (GdAM),  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (GdAG). Imagen extraída de [34].

En este diagrama se observa que la fase pura de  $\text{GdAlO}_3$  no es posible de obtener, debido a que siempre existen fases remanentes [34]. Harada y colaboradores, en 2008, publicaron otro diagrama de fases del sistema  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  como el que se muestra en la [Figura 9](#). Los autores mostraron un rango de fracciones molares de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Gd}_2\text{O}_3$  entre 50:50 y 35:65, donde fue posible obtener fase pura de  $\text{GdAlO}_3$  [35].

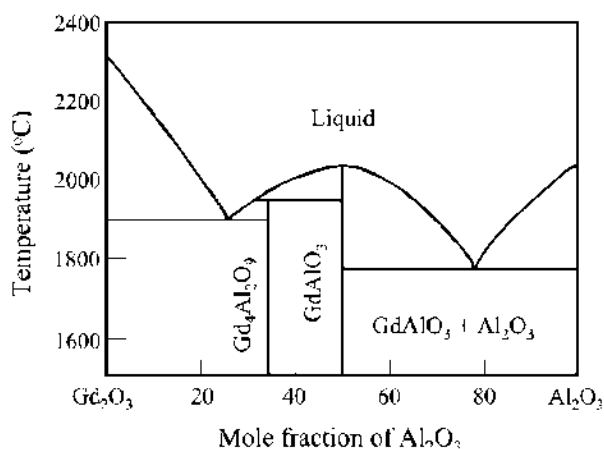


Figura 9. Diagrama de fases del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ . Imagen extraída de [35].

## Difracción de rayos X aplicado al material

Sinha y colaboradores, en 2006, evaluaron las propiedades electrónicas del  $\text{GdAlO}_3$ , puro y dopado con calcio. En esta investigación se aplicó el método de citrato gel precursor y realizaron un barrido de temperaturas máximas de calcinación, donde calentaron el material hasta los 800 °C, 1000 °C y 1200 °C. Además, se asociaron los picos de difracción con los respectivos planos cristalográficos del material como se muestra en la [Figura 10](#). Se demostró que, a temperaturas de calcinación inferiores a 800 °C, el material era completamente amorfo. Sin embargo, por encima de los 1000 °C, se consolidó el ordenamiento cristalino, evidenciado por los picos de difracción que se muestran en la [Figura 10](#) [36].

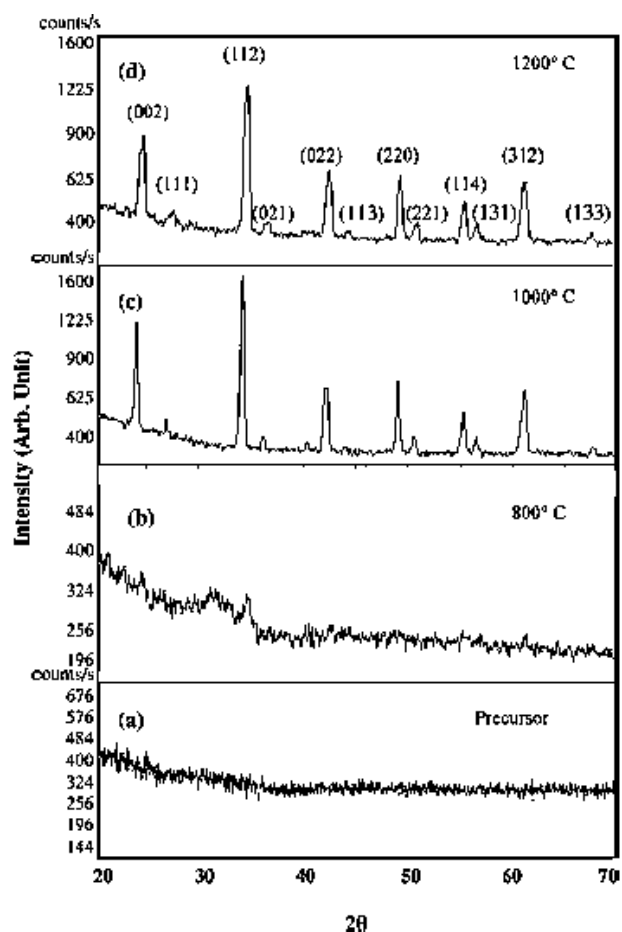


Figura 10. Patrones de DRX, registrados para polvos precursores de  $\text{GdAlO}_3$  a) secados solamente y calcinados hasta b) 800 °C, c) 1000 °C y d) 1200 °C. Imagen extraída de [36].

Hernández Muñoz y colaboradores desarrollaron un barrido de temperaturas máximas de calcinación, desde 800 °C a 1600 °C. Además, mostraron la existencia de una fase remanente, identificada por sus picos de difracción, los cuales se muestran en en la [Figura 11](#). Los picos



de difracción de la fase remanente comenzaron a disminuir en intensidad a partir de que la temperatura de calcinación superó los 1000 °C, donde el material inició su ordenamiento cristalino [37].

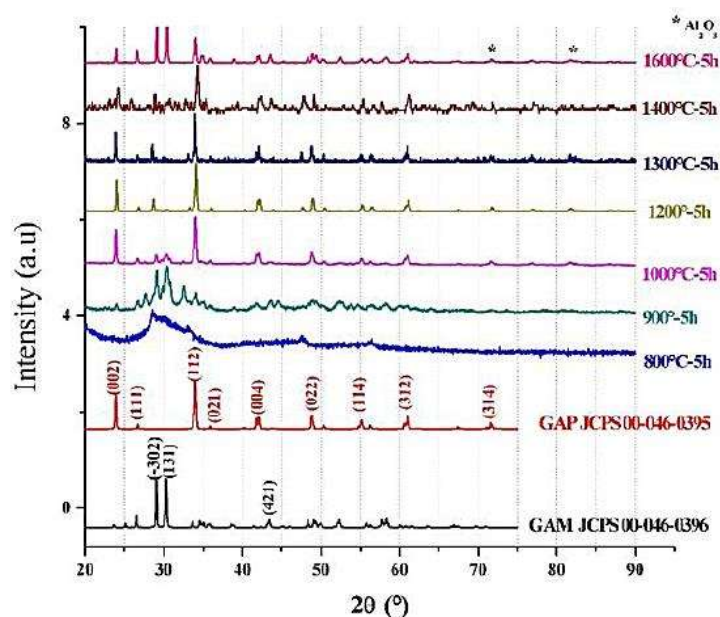


Figura 11. Patrones DRX registrados para el  $\text{GdAlO}_3$  calcinado hasta diferentes temperaturas. Imagen extraída de [37].

Chaudhury y colaboradores realizaron la síntesis de compuestos de Gd-Al-O a diferentes estequiometrías, para obtener polvos calcinados hasta 1023 K, de  $\text{GdAlO}_3$ ,  $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  y  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Además, mostraron los patrones DRX de cada uno de los compuestos, los cuales son mostrados en la Figura 12 [31].

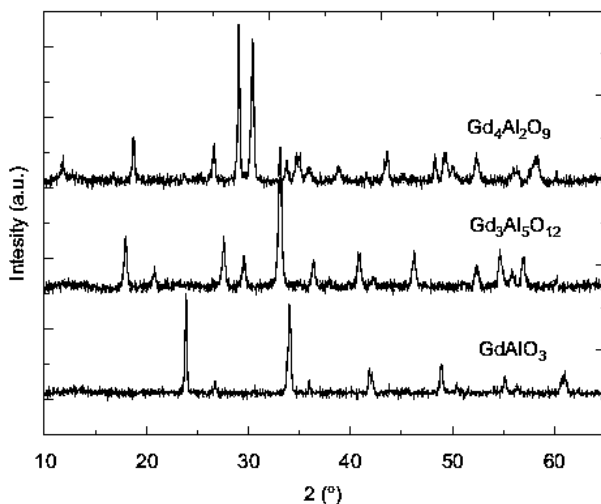


Figura 12. Patrones de DRX, obtenidos para compuestos de  $\text{GdAlO}_3$ ,  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  y  $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ . Imagen extraída de [31].

En 2018, Sun y Xu obtuvieron la fase pura de  $\text{GdAlO}_3$  por el método de coprecipitación, calcinando los precursores por encima de  $1100^\circ\text{C}$ . Para temperaturas inferiores a  $1100^\circ\text{C}$  coexistieron diferentes fases, entre las que se encontraban el  $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ , como es mostrado en la Figura 13 [38].

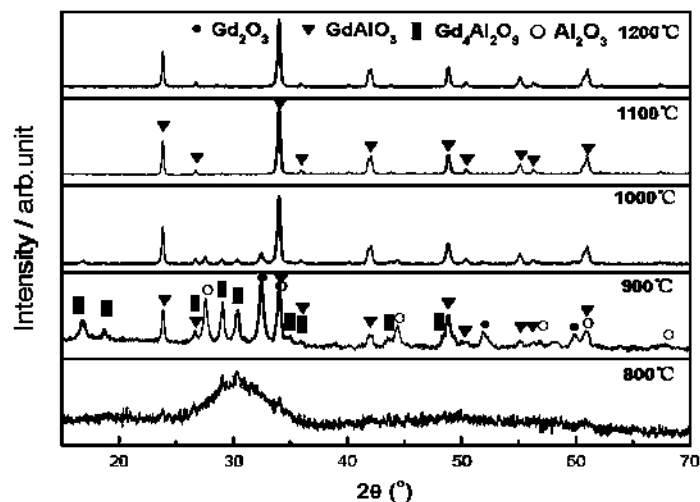
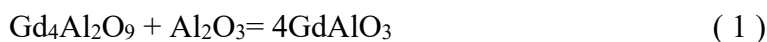


Figura 13. Patrones de DRX registrados para precursores de  $\text{GdAlO}_3$  calcinados hasta diferentes temperaturas. Imagen extraída de [38].

Los autores reportaron que la reacción de cambio de fase, de  $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  a  $\text{GdAlO}_3$ , es la siguiente [38]:



### Microscopía electrónica de barrido aplicada al material

Varios autores han reportado la caracterización por MEB de compuestos  $\text{GdAlO}_3$ , donde ha sido posible apreciar diferentes microestructuras, condicionadas por los métodos y variables de síntesis [37, 12, 13, 14, 39, 23]. Especialmente Hernández Muñoz y colaboradores pudieron identificar las diferentes fases componentes del material (GAO y GAM). En este caso la síntesis se realizó por el método de coprecipitación y se usaron como precursores el  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  [37]. Para identificar las fases se emplearon electrones secundarios, con los que fue posible establecer diferencias de contraste, como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

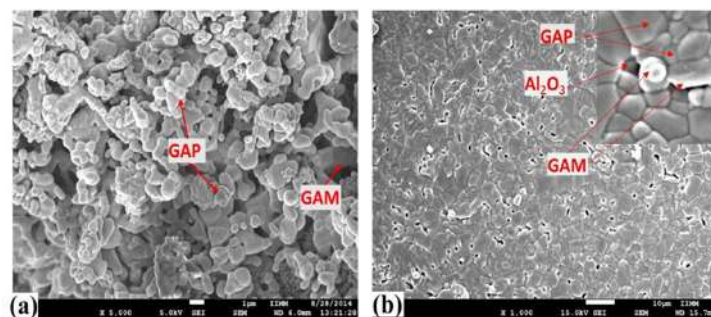


Figura 14. Micrografías de electrones secundarios realizadas a polvos precursores de GAO a) calcinados hasta 1400 °C por 5 h y b) sinterizados a 1600 °C. Imagen extraída de [37].

## Espectroscopía infrarroja aplicada al material

La espectroscopía infrarroja ha sido empleada por varios autores para identificar los diferentes enlaces característicos del  $\text{GdAlO}_3$ . En 2006, Cizauskaite y colaboradores evaluaron la influencia del agente complejizante, en el método sol-gel. Utilizaron  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  como precursores del ion  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  como fuente del ion  $\text{Al}^{3+}$  y como agentes complejizantes: ácidos tartáricos, natural y sintético, 1,2-etanodiol, ácido cítrico y etanolamina. [24]. Los espectros obtenidos en esta investigación se muestran en la Figura 15. Las bandas ubicadas en  $3428 \text{ cm}^{-1}$  y  $1640 \text{ cm}^{-1}$  se asociaron a los modos de vibración, de estiramiento y doblaje, de la molécula H-O-H, respectivamente. Las bandas intensas, ubicadas en  $660 \text{ cm}^{-1}$  y  $465 \text{ cm}^{-1}$ , fueron características de modos vibracionales de estiramiento de enlaces M-O en la estructura perovskita, donde M representó a los iones  $\text{Gd}^{3+}$  o  $\text{Al}^{3+}$ .

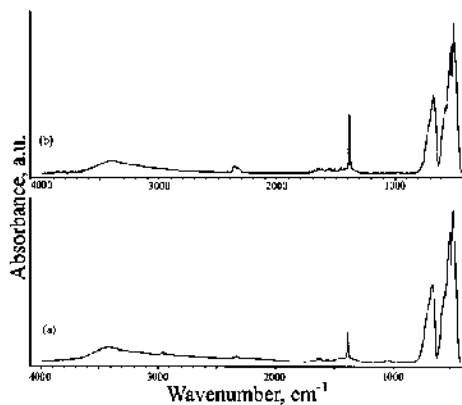


Figura 15. Espectros de infrarrojo de muestras cerámicas compuestas por  $\text{GdAlO}_3$ , sintetizadas empleando óxido de gadolinio como fuente de gadolinio y a) ácido tartárico natural y b) sintético, como agente complejizante. Imagen extraída de [24].

En 2016, Xiao y colaboradores prepararon nanopartículas de  $\text{GdAlO}_3\text{:Ca}$ , por el método de citrato precursor, para probar su potencial aplicación como sensores de gases de  $\text{NO}_x$  [17]. En esta investigación se obtuvo material dopado con diferentes concentraciones ( $x$ ) de calcio y se utilizaron diferentes técnicas de caracterización. Con espectroscopía infrarroja se generaron los espectros del material dopado a concentraciones que variaron desde,  $x=0$  (material puro) hasta  $x=0.2$ , en porcentaje molar, como los que se muestran en la [Figura 16](#). Los espectros para  $x=0$  estuvieron caracterizados por bandas ubicadas a  $660\text{ cm}^{-1}$  y  $465\text{ cm}^{-1}$ , que fueron características de los modos vibracionales de estiramiento del enlace M-O (probablemente de los enlaces Gd-O y Al-O), característicos de la estructura perovskita [24]. En otra investigación, Girish y colaboradores emplearon el método hidrotermal para sintetizar  $\text{GdAlO}_3$ . Los precursores que emplearon fueron el  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  o el  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , como fuente de iones  $\text{Gd}^{3+}$  y el  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  o polvos de aluminio, como fuente de iones  $\text{Al}^{3+}$  [33]. El espectro de FTIR obtenido para el  $\text{GdAlO}_3$  se muestra en la [Figura 17](#).

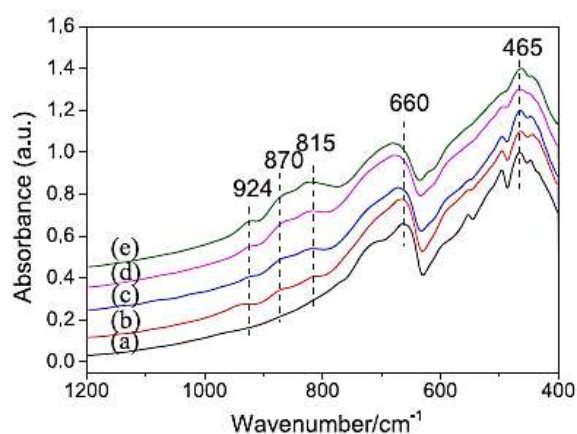


Figura 16. Espectros de infrarrojo registrados para polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ , calcinados hasta  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h. (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.05$ , (c)  $x = 0.1$ , (d)  $x = 0.15$  y (e)  $x = 0.2$ . Imagen extraída de [17].

El espectro mostrado en la [Figura 17](#) muestra una zona de bandas bien definidas, localizada desde  $300$  a  $900\text{ cm}^{-1}$ . Fue posible asociar la banda ubicada a  $520\text{ cm}^{-1}$  con la vibración en la red cristalina del enlace Gd-O. En el espectro además se identificaron dos bandas a  $660\text{ cm}^{-1}$  y  $465\text{ cm}^{-1}$ , características de las vibraciones de estiramiento del enlace Al-O. También fueron notables bandas anchas de absorción, ubicadas en  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $3800\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los modos de vibración del enlace O-H. Además, en  $1570\text{ cm}^{-1}$  se observó un pico asociado al enlace  $\text{-C=C-}$  [33].

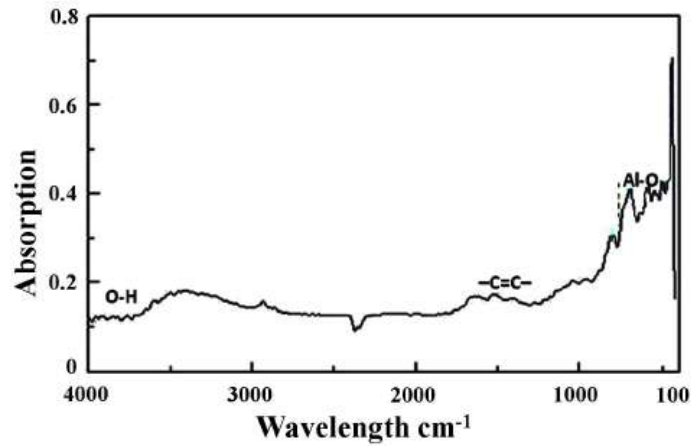


Figura 17. Espectro de FTIR del  $\text{GdAlO}_3$ . Imagen extraída de [33].

### Problema científico

No existe un material que presente las propiedades termoluminiscente y/o luminiscente estimulada ópticamente idóneas para ser usado en la parte activa de detectores de radiación ionizante de modo integrado.

## **Hipótesis**

Los fósforos compuestos por el aluminato de gadolinio, dopado con tierras raras, muestra características físicas y químicas que potencian sus propiedades luminiscentes, por lo que debe producir respuestas termoluminiscente y/o luminiscente estimulada ópticamente, después de exponerse a radiación ionizante.

## **Objetivo General**

- Determinar las propiedades termoluminiscentes y luminiscentes estimuladas ópticamente de fósforos compuestos por la matriz aluminato de gadolinio<sub>3</sub>, en estado puro y dopada con tierras raras, obtenidos por los métodos de coprecipitación inversa y de citratos precursores modificado.

## **Objetivos específicos**

- Sintetizar polvos compuestos por la matriz aluminato de gadolinio, pura y dopada con tierras raras, por los métodos de coprecipitación inversa y de citratos precursores modificado.
- Caracterizar fisicoquímica, morfológica y estructuralmente los polvos obtenidos.
- Determinar las propiedades de las respuestas termoluminiscente y luminiscente estimulada ópticamente, de los polvos sintetizados, al ser irradiados con partículas beta.
- Comparar las potencialidades de los fósforos obtenidos, por los diferentes métodos de síntesis, para ser utilizados en la parte activa de detectores de radiación ionizante de modo integrado.

## Metas

- Sintetizar polvos de  $\text{GdAlO}_3$  ortorrómbico, sin fases remanentes.
- Detectar, en qué rango de dosis, el material es sensible para las dos técnicas de luminiscencia estimulada, considerando una señal mayor a las 500 cuentas (para el pico principal en el caso termoluminiscente y para el punto de mayor intensidad para el caso de luminiscencia ópticamente estimulada), como criterio de sensibilidad.
- Determinar, en qué rango de dosis, los materiales mantienen una linealidad entre la respuesta integrada y la dosis suministrada, considerando como criterio de linealidad que el ajuste de mínimos cuadrados, aplicado a los puntos de la curva que relaciona los parámetros mencionados, aporte un valor de  $R^2$  mayor a 0.95.
- Determinar, con qué ruta de síntesis, se obtienen los materiales con las mejores propiedades luminiscentes estimuladas, respecto a los criterios de sensibilidad y linealidad mencionados.

## Capítulo 1: Bases teóricas de la luminiscencia estimulada

### 1.1 Luminiscencia

Los materiales luminiscentes, llamados con frecuencia fósforos, son comúnmente sólidos inorgánicos que se componen de una red cristalina huésped que usualmente es dopada intencionalmente con impurezas. La concentración de impurezas normalmente es baja, debido a que los mecanismos luminiscentes pierden eficiencia para altas concentraciones de dopante (efecto de atenuación por concentración). La absorción de energía puede ocurrir por parte ya sea de la red huésped o de las impurezas. La emisión ocurre en las impurezas en la mayoría de los casos, por lo que se les conoce como iones activadores. Cuando los activadores muestran una baja absorción, se agregan otras impurezas conocidas como iones sensibilizadores, para que absorban energía y la transfieran a los iones activadores. El espectro de emisión de los iones activadores depende en gran medida del ambiente químico que los rodea, sobre todo para iones de tierras raras [40].

#### 1.1.1 Fluorescencia

La fluorescencia es un efecto luminiscente en el que la luz es emitida, transcurrido un tiempo menor a  $10^{-8}$  s, después de la absorción. Lo mencionado implica que la fluorescencia es un proceso luminiscente que persiste mientras se mantenga la excitación. El tiempo de decaimiento de la fluorescencia es independiente de la temperatura. En cambio, depende de la probabilidad de transición, desde el nivel  $E_e$  hacia el estado basal  $E_0$ , como se muestra en la [Figura 18](#) [1].

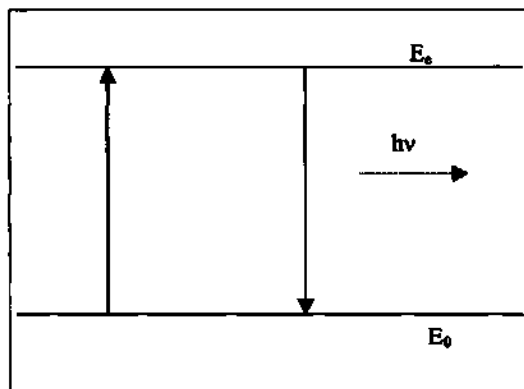


Figura 18. Fenómeno de fluorescencia. Figura extraída de [1].



### 1.1.2 Fosforescencia

El fenómeno de fosforescencia ocurre con tiempos de retraso mayores a los  $10^{-8}$  s, con respecto a la excitación y con regularidad se observa cuando la fuente de excitación ya ha sido removida. El tiempo de decaimiento de este fenómeno es dependiente de la temperatura. La fosforescencia ocurre cuando un electrón es excitado desde el estado basal  $E_0$  hacia un estado metaestable  $E_m$ , donde el electrón queda atrapado, sin producir la consecuente emisión fotónica, debido a que la transición electrónica está totalmente o parcialmente prohibida, como se muestra en la [Figura 19](#).

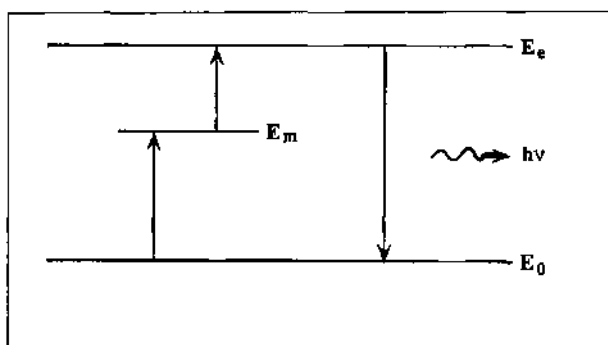


Figura 19. Fenómeno de fosforescencia. Imagen extraída de [1].

Suponiendo que existe el nivel excitado  $E_e$ , al cual un electrón puede ascender por absorción de una energía  $E_e - E_m$ , ya que la transición  $E_m \rightarrow E_e$  es permitida, es posible suministrar dicha cantidad de energía a temperatura ambiente. Ocurrido lo anteriormente mencionado, se produce la emisión de luminiscencia (fosforescencia), incluso si la fuente de excitación es removida. La emisión continuará, pero con una disminución gradual, mientras existan cargas atrapadas en estados metaestables. Para un pequeño tiempo de retaso, por ejemplo, del orden de  $10^{-4}$  s, es difícil distinguir entre fluorescencia y fosforescencia. La única posibilidad de establecer una diferencia consiste en establecer si el fenómeno es dependiente o no de la temperatura. Si el sistema se calienta hasta una cierta temperatura o se estimula con otro tipo de fuente energética, la transición  $E_m \rightarrow E_e$  incrementará su tasa de ocurrencia y en consecuencia, la fosforescencia tendrá mayor brillo y el tiempo de decaimiento será menor, debido a un vaciado más rápido del estado metaestable. En dicho caso la fosforescencia se conoce como luminiscencia estimulada y el tiempo de retraso entre la excitación y la luminiscencia puede estar en el rango de los minutos hasta  $10^{10}$  años.

## 1.2 Luminiscencia estimulada

La luminiscencia estimulada es un fenómeno que consiste en dos pasos principales: primero la incidencia de radiación ionizante sobre el fósforo provoca el almacenamiento de energía, que es liberada en una segunda etapa mediante un estímulo energético externo. Los materiales donde se observa este fenómeno son comúnmente aislantes o semiconductores, con una zona energética prohibida amplia. El modelo energético de bandas plantea que materiales aislantes y semiconductores presentan una zona energética de baja energía, conocida como banda de valencia  $E_v$  y otra zona de mayor energía conocida como banda de conducción  $E_c$ . Estas bandas se dividen por una zona prohibida  $E_p$ , un material con una red cristalina sin defectos no podría tener electrones con energías localizadas dentro de la zona prohibida. En el caso de materiales reales, la red cristalina presenta defectos que generan estados energéticos metaestables ubicados dentro de la zona prohibida. En un material a 0 K de temperatura, los niveles energéticos por debajo del nivel de Fermi se encuentran llenos de electrones, mientras que los niveles por encima del nivel de Fermi  $E_f$  se encuentran vacíos. La radiación ionizante, al incidir sobre el fósforo, produce la excitación de electrones y huecos, estos sufren diferentes transiciones energéticas y una parte queda atrapada en estados metaestables. Si una fuente externa es lo suficientemente energética, puede provocar la liberación de los electrones atrapados, los cuales pasan a la banda de conducción. Una vez en la banda de conducción, pueden recombinarse con los huecos atrapados en defectos. La recombinación de electrones con los huecos atrapados produce emisión de radiación. En la [Figura 20](#) se muestra el conocido como diagrama de Bräunlich, que utiliza el comportamiento de la función  $f(E)$  de ocupación, para describir el proceso de luminiscencia estimulada [41].

En la [Figura 20](#) se representa, en el extremo izquierdo ([Figura 20.A](#)), la función de ocupación de Fermi-Dirac  $f(E)$  del material a 0 K, durante el estado inicial todas las trampas electrónicas con energías por encima de  $E_f$  están vacías, mientras que todas las trampas con energías por debajo de  $E_f$  están llenas, lo cual está representado por la distribución sombreada. Después de la perturbación que provoca la radiación ionizante, se observa una modificación en  $f(E)$  ([Figura 20.B](#)), en dichas condiciones se tienen electrones atrapados en estados energéticos localizados dentro de la zona prohibida, por encima de  $E_f$  e igual concentración de huecos por debajo de  $E_f$ . En la figura se definen dos cuasiestados de Fermi,

$E_{fe}$  y  $E_{fh}$ , para electrones y huecos, respectivamente, que representan los estados de no equilibrio donde están atrapados electrones y huecos. Durante la relajación energética (Figura 20.C), provocada por el estímulo externo,  $f(E)$  regresa al estado previo a la perturbación. Mediante este proceso, los cuasiniveles de Fermi gradualmente se mueven hacia el nivel de equilibrio de Fermi, así como la concentración de cargas atrapadas decae hacia sus valores de equilibrio (Figura 20.D) [41].

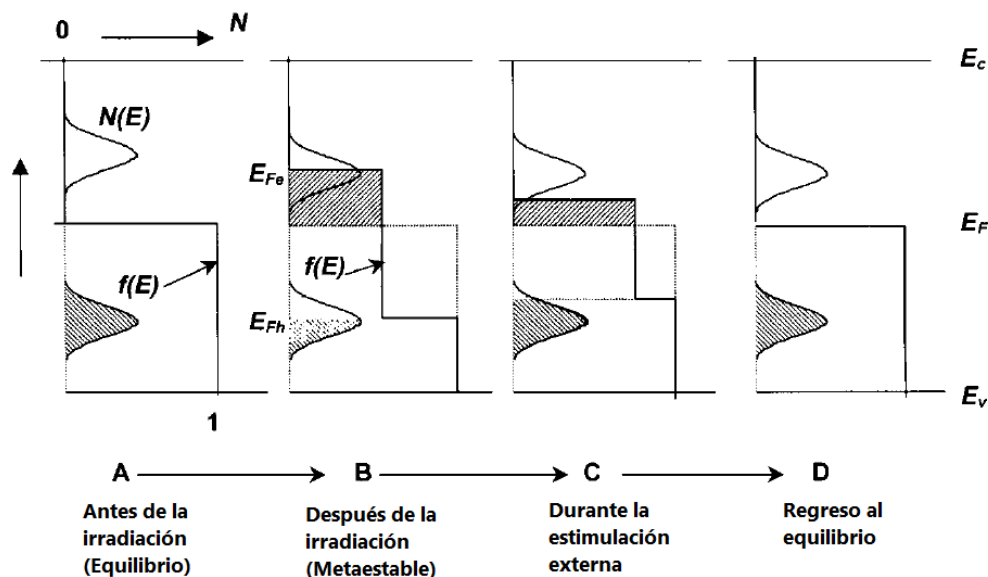


Figura 20. Diagrama de Bräunlich donde se describe el proceso de luminiscencia estimulada. Imagen extraída de [41].

### 1.3 Defectos en el material

Una característica imprescindible que debe presentar un material para que ocurra la luminiscencia estimulada es la presencia de defectos, lo que se refiere a variaciones en la red cristalina diferentes a la reproducción cíclica de la celda unitaria. En tales defectos quedan energéticamente localizados los electrones o huecos, que se generan al incidir la radiación ionizante sobre el material. Los defectos que son capaces de confinar electrones en estados energéticos metaestables bien localizados, se conocen como trampas electrónicas. En el caso que un hueco quede atrapado en un defecto de la red cristalina se produce un centro de recombinación. Tanto electrones como huecos quedan confinados en los pozos de potencial que producen los defectos cristalinos, los cuales se distribuyen espacialmente, por lo que se puede describir el fenómeno con magnitudes de densidad. La presencia de diferentes defectos

y su densidad dependen del material y en muchos casos no existen estudios de identificación y caracterización de las trampas electrónicas que presentan los diferentes materiales [42].

Los defectos cristalinos se dividen en dos grupos principales: 1) los que son inherentes a los materiales en la naturaleza, por la existencia de imperfecciones en sus redes cristalinas. 2) los que son producidos por medios externos, tal como dopar el material con impurezas. Una vía para generar defectos en el material es calentarlo hasta una alta temperatura y después enfriarlo abruptamente. Cuando un átomo o ion se desplaza de su posición regular hacia un intersticio, se produce un defecto conocido como de Frenkel. Un par de vacancias de catión y anión se conoce como defecto de Schottky, este es más frecuentes en cristales iónicos. Las concentraciones de defectos de Frenkel  $n_i$  y Schottky  $n_v$ , considerando equilibrio termodinámico a una temperatura  $T$  en K, están dadas por las ecuaciones Schulman y Compton [42]:

$$n_i = (ANN_i)^{1/2} \exp\left(-\frac{W_i}{2kT}\right) \quad (2)$$

$$n_v = BN \exp\left(-\frac{W_s}{2kT}\right) \quad (3),$$

donde  $N$  es el número de puntos de red en el cristal ideal,  $N_i$  es el número total de posiciones intersticiales,  $W_i$  la energía requerida para producir defectos de Frenkel,  $W_s$  la energía requerida para producir defectos de Schottky,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $A$  y  $B$  son constantes. [42].

#### 1.4 Dependencia de las trampas electrónicas ocupadas con la dosis

La intensidad de la radiación emitida por estímulo depende la cantidad de trampas electrónicas que han atrapado electrones, lo que depende de la dosis suministrada al material, previamente al estímulo. Un modelo simple es considerar que la tasa de llenado de trampas,  $n$ , es directamente proporcional a la dosis  $D$  y además directamente proporcional a las trampas vacantes. Si la cantidad total de trampas en el material es  $N$ , de las que una cantidad  $n$  puede estar ocupada en cualquier momento, un incremento,  $dn$ , se puede asociar a un incremento en la dosis,  $dD$ , a partir de la expresión [42]:

$$dn = \alpha(N - n)dD \quad (4),$$

donde  $\alpha$  es la fracción de trampas electrónicas que se ha llenado, por unidad de dosis. Si se usa la condición inicial,  $n=0$  cuando  $D=0$ , se obtiene:

$$n = N[1 - \exp(-\alpha D)] \quad (5).$$

Esta ecuación demuestra que la dosis necesaria para que todas las trampas se llenen, depende solo de  $\alpha$ , este parámetro puede obtenerse a partir del estudio de la curva termoluminiscente del material, para diferentes dosis. Otra forma de estimar la relación entre el llenado de trampas y la dosis suministrada, es el planteamiento de ecuaciones diferenciales. Mediante este método se plantean relaciones matemáticas para los flujos de electrones, durante la emisión, donde se incluyen las concentraciones de trampas y de huecos. En la mayoría de los casos estas ecuaciones se resuelven numéricamente y dependen de las condiciones que se les suministren, por lo que se deben conocer los parámetros que caracterizan al material. Un resultado importante obtenido con este método es que,  $n$ , depende de la tasa de huecos producido durante la ionización, por lo que la emisión termoluminiscente depende también de la tasa de dosis. Además, se ha demostrado que el perfil de la dependencia, mencionado anteriormente, cambia con la producción total de electrones y huecos, la que está relacionada con la dosis total. La dependencia de la señal con la tasa de dosis tiene importantes implicaciones en aplicaciones de dosimetría, pero son pocos materiales los que presentan este comportamiento [42].

## 1.5 Termoluminiscencia

Un electrón en una trampa es análogo a una bola que cae dentro de un pozo por el efecto del campo gravitatorio. Se conoce como profundidad de la trampa a la energía con que el portador de carga (electrón o hueco) está enlazado al defecto. Para describir los niveles energéticos de las trampas, se considera un volumen de partículas o moléculas libres de un gas. Estas partículas se encuentran en un estado de constante movimiento a una temperatura por encima del cero absoluto. Para determinar la distribución de partículas a una energía  $E$  se utiliza la estadística de Maxwell-Boltzmann. Sin embargo, para el caso de un electrón o hueco enlazado a una trampa del material, la distribución estadística mencionada no describe con total exactitud el fenómeno físico. Si se tiene la situación de una población de electrones enlazados a un tipo de trampa. Usualmente se describe este problema con una distribución de trampas ocupadas. El nivel basal por debajo del nivel superior de la banda de valencia

tiene una energía de  $E$  eV. La fracción  $n/n_0$  que asciende del nivel basal de la trampa a una temperatura  $T$ , está dada por la ecuación de Boltzmann [42]:

$$\frac{n}{n_0} = \exp\left(\frac{\Delta E}{KT}\right) \quad (6),$$

donde  $n_0$  es el número total de electrones y  $n$  la cantidad de electrones con una energía  $\Delta E$ , superior al nivel basal de la trampa a la temperatura  $T$ . El parámetro más importante es la fracción  $(n/n_0)$  de las trampas totales ocupadas, que pueden tener una energía  $\Delta E$ , igual la profundidad de trampa  $E$ , porque esta sería la población con la energía necesaria para abandonar la trampa.

### 1.5.1 Factor de frecuencia

Si se tiene una temperatura de 475 K y una profundidad de trampa de 1 eV, la población que escaparía de la trampa sería una fracción de  $10^{-13}$ . Para valores tan bajos se podría pensar que la trampa nunca quedaría vacía, pero hay otra magnitud importante en el proceso, conocida como factor de frecuencia  $s$ . El valor del factor de frecuencia es un poco menor que la frecuencia de vibración de los átomos o iones del medio. Considerando la probabilidad de escape de una determinada trampa, como  $p$ , es posible establecer la relación [42]:

$$p = s \cdot \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \quad (7).$$

Para liberar un electrón de una trampa de profundidad,  $E$ , a través de estímulo térmico, se necesitan dos pasos: primero el electrón se eleva a un nivel energético,  $E$ , por encima del nivel basal, producto de la agitación térmica. La fracción de electrones que pueden alcanzar energías superiores a la profundidad de la trampa está dada por la ecuación de Boltzmann. Estos electrones pueden regresar a la trampa o pasar a la banda de conducción, el factor de frecuencia es la tasa de dicha transición. En toda tasa de transición se deben tener en cuenta dos factores: el número de vacancias hacia dónde va a ocurrir la transición y la sección eficaz de transición, en este caso se debe tener en cuenta también la velocidad  $v$  de los electrones. Las vacancias en la banda de conducción están descritas por la densidad efectiva de estados  $N_c$  ( $\text{cm}^{-3}$ ). Considerando el movimiento relativo de electrones en los estados excitados de la trampa, estos encontrarían los estados vacantes en la banda de conducción  $v \cdot N_c$  ( $\text{cm}^{-2}$ ) veces. Si la sección eficaz de transición de los electrones a la banda de conducción es  $\sigma$  ( $\text{cm}^{-2}$ ),

entonces la tasa de transiciones de electrones a la banda de conducción es igual a  $\nu\sigma N_c(\text{s}^{-1})$ . La relación anterior es utilizada para determinar  $s$ , magnitud que puede ser definida también como la cantidad de veces que un electrón enlazado puede absorber energía de las vibraciones del cristal, multiplicado por la probabilidad de que este sea liberado de la trampa. Los valores de  $\nu$  y  $N_c$  tienen cierto grado de dependencia con la temperatura, demostrada en las expresiones [42]:

$$N_c = 2 \left[ \left( \frac{KTm^*}{2\pi\hbar^3} \right) \right]^{3/2} \quad (8)$$

$$\nu = \left( \frac{3KT}{m^*} \right)^{1/2} \quad (9)$$

donde  $m^*$  es la masa efectiva del electrón y  $\hbar$  la constante de Planck dividida entre  $2\pi$ . La dependencia de  $\sigma$  con la temperatura es de  $T^{3/2}$ , por lo que,  $s \propto T^{1/2}$ . El valor de  $s$  es regularmente muy alto, del orden de  $10^{13}$  s, por lo que cambios de temperatura, por ejemplo, desde 300 K hasta 600 K, no afectan ese valor prácticamente y se puede considerar una buena estimación la independencia del factor de frecuencia con la temperatura [42].

### 1.5.2 Modelo de una trampa electrónica y un centro de recombinación

El modelo más simple que se puede considerar, para describir el fenómeno de termoluminiscencia, es en el que se toma en cuenta sólo un tipo de trampa electrónica y un sólo tipo de centro de recombinación. Además, se supone que cada trampa electrónica tiene atrapado a un electrón y de forma similar solo está confinado un hueco por centro de combinación. Los electrones son liberados de la trampa debido a la influencia del estímulo externo y pasan a ocupar la banda de conducción. Los electrones en la banda de conducción pueden recombinarse con los huecos atrapados en el centro de recombinación y emitir luminiscencia, como se muestra en la [Figura 21a](#)). También existe la posibilidad de que vuelvan a confinarse en una trampa, como se muestra en la [Figura 21b](#)) (proceso conocido como reatrapamiento).

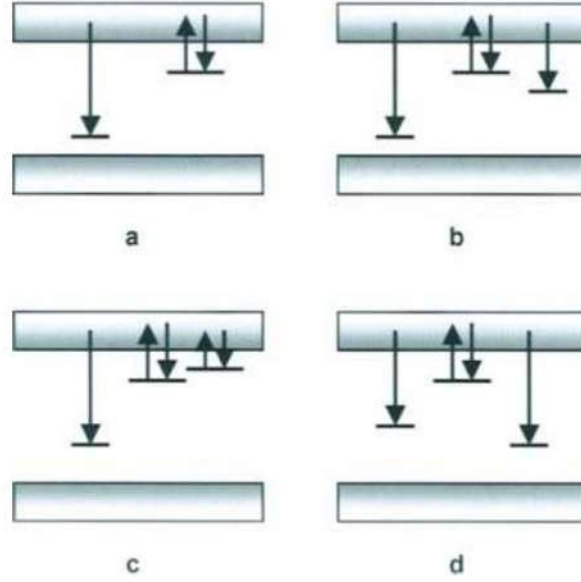


Figura 21. Modelos simples de luminiscencia estimulada. Un tipo de trampa y un tipo de centro de recombinación a). Un tipo de trampa y un tipo de centro de recombinación considerando el reatrapamiento b). Imagen extraída de [42].

En este modelo es posible expresar la condición de neutralidad a partir de la siguiente expresión:

$$n_c + n = h + h_v \quad (10),$$

donde  $n_c$  y  $n$  son las concentraciones de electrones atrapados en la banda de conducción y en las trampas, respectivamente, mientras que  $h$  y  $h_v$  son la concentración de huecos atrapados en los centros de recombinación y en la banda de valencia, respectivamente. Si se considera que existe equilibrio térmico al final del período de radiación, tal que,  $n_c$  y  $h_v$  sean cero, entonces al iniciar el estímulo puede escribirse  $n_0 = h_0$ , donde el subíndice 0 representa el valor de las magnitudes cuando  $t=0$ . Durante la estimulación, la transición de electrones desde las trampas a la banda de valencia no ocurre, por lo que la condición de neutralidad se transforma en:

$$n_c + n = h \quad (11).$$

Por lo que, se puede escribir la ecuación de tasas de variación temporal de todas las concentraciones de trampas, de la forma:

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dh}{dt} \quad (12).$$



Es posible establecer diferentes relaciones de variaciones temporales, para los diferentes procesos que les ocurren a los electrones, durante la luminiscencia estimulada térmicamente (excitación, reatrapamiento y recombinación):

Tasa de excitación:

$$R_{exc} = ns \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \quad (13).$$

Tasa de reatrapamiento:

$$R_{reat} = n_c A_n (N - n) \quad (14).$$

Tasa de recombinación:

$$R_{rec} = n_c A_h h \quad (15)$$

donde  $A_n$  y  $A_h$  son los coeficientes de reatrapamiento y recombinación, respectivamente, y  $N$  es la concentración de trampas activas en el material [42].

### 1.5.3 Modelo de Randall y Wilkins

Randall y Wilkins propusieron el primer modelo para describir el fenómeno de termoluminiscencia, ellos consideraron que el reatrapamiento debía despreciarse, por lo que, se basaron en que se cumplía que,  $R_{reat} = 0$ . Esto implicaba que, la intensidad termoluminiscente debía ser directamente proporcional a  $R_{exc}$ , tal que [42]:

$$I = -c \frac{dn}{dt} = -cns \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \quad (16),$$

donde  $T = T_0 + \beta t$  y  $c$  representaba el factor de eficiencia óptica, relacionada con la lectura luminiscente de los electrones liberados y la eficiencia de lectura del instrumento colector de luz. Es posible considerar  $c = 1$  debido a que no afecta la forma de la curva de brillo, solamente su intensidad. Arreglando la ecuación  $I = -c \frac{dn}{dt} = -cns \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)$  (16, se tiene [42]:

$$\frac{dn}{n} = -s \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dt \quad (17).$$

Si se considera que, la muestra es calentada con una tasa constante tal que  $\frac{dT}{dt} = \beta \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ , entonces la ecuación anterior resulta [42]:

$$\frac{dn}{n} = -\left(\frac{s}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT \quad (18).$$

Si se integra la ecuación anterior, se obtiene el valor de  $n$  para cualquier temperatura, durante el calentamiento [42]:

$$n = n_0 \exp \left[ - \int_{T_0}^T \left(\frac{s}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{KT'}\right) dT' \right] \quad (19)$$

donde  $n_0$  es la concentración inicial de portadores de carga atrapados y  $T_0$  es la temperatura al inicio de la corrida. Sustituyendo  $n$  en la expresión de la intensidad, se tiene la dependencia de la lectura con cada valor de temperatura [42]:

$$I = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \exp \left[ - \int_{T_0}^T \left(\frac{s}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{KT'}\right) dT' \right] \quad (20).$$

La curva que se obtiene, a partir de la expresión anterior, está descrita, en su parte inicial, por un crecimiento exponencial, durante el que  $n$  no varía prácticamente de valor. En cambio, la probabilidad de excitación térmica  $p$ , dada por la expresión,  $s \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)$ , durante la primera parte de la curva, crece exponencialmente, mientras que, el valor  $n$  puede considerarse constante e igual a  $n_0$ , durante todo ese intervalo. Cuando la concentración de portadores de carga,  $n$ , disminuye apreciablemente, la curva deja de ascender exponencialmente. Posteriormente, la curva alcanza un máximo y desciende hasta anularse, cuando todas las trampas están vacías. La intensidad  $I$  en este modelo es igual al producto entre  $n$  y  $p$ , al ser directamente proporcional a  $n$ , se considera que el modelo entra en la categoría de primer orden cinético. Para este caso, la curva de brillo tiene las siguientes características:

- 1) Crece primeramente de forma lenta, alcanza un máximo y posteriormente decrece más bruscamente.
- 2) Los picos de luminiscencia se mueven a mayores valores de  $T$  a medida que  $E$  aumenta, mayores valores de  $E$  significan que los portadores de carga están enlazados con más fuerza, por lo que se necesita una mayor temperatura para liberarlos. Además, a medida que  $E$  aumenta, el tamaño del pico disminuye, pero aumenta el ancho a la mitad del pico, así se mantiene constante la integral debajo del pico para un determinado valor de  $n_0$ .
- 3) La temperatura,  $T_m$ , para la intensidad máxima, mantiene una relación casi lineal con el aumento de  $E$ .

- 4) Para unos valores determinados de  $E$  y  $\beta$ , los picos luminiscentes se trasladan a menores valores de  $T$ , con el aumento de  $s$ . Así que,  $E$  y  $s$  tienen un efecto inverso sobre  $T_m$ . Lo anterior se justifica porque, a valores mayores de  $s$ , aumenta la velocidad con que las trampas se vacían. Mayores valores de  $s$  implican también un aumento de la altura de los picos y una disminución de su ancho a media altura.
- 5) Para valores dados de  $E$  y  $s$ , el valor de  $T_m$  aumenta a medida que crece  $\beta$ , la altura del pico aumenta y este se hace más estrecho, conservándose su área debajo de la curva.
- 6)  $T_m$  y la forma no cambian con la variación de  $n_0$ , esto significa que la forma de los picos es independiente de la dosis de radiación suministrada. Sin embargo, la intensidad (área debajo de la curva y altura del pico) aumentan cuando es mayor  $n_0$ , para unos determinados valores de  $E$ ,  $\beta$  y  $s$ . Lo que demuestra que, si la dosis es directamente proporcional a la cantidad inicial de trampas ocupadas, la intensidad es directamente proporcional a la dosis suministrada [42].

### 1.5.4 Modelo de Garlick y Gibson

Tomando el modelo de un tipo de trampa y un centro de recombinación, el modelo de Randall-Wilkins fue modificado. Se consideró que una vez el electrón era liberado de una trampa hacia la banda de conducción, existía la probabilidad de que este se recombinara con un hueco o fuera atrapado nuevamente por una trampa vacante. Lo que contrastaba con el modelo de Randall Wilkins, donde se despreciaba el reatrapamiento. Si se representan los coeficientes de probabilidad de recombinación y reatrapamiento por  $A_n$  y  $A_h$ , respectivamente, entonces, las probabilidades de que un electrón en la capa de valencia sea atrapado por una trampa o recombinado por un centro de recombinación, se pueden representar por las expresiones,  $A_h n$  y  $A_n(N - n)$ , respectivamente. Teniendo como referencia la ecuación de intensidad en el modelo de Randall-Wilkins, esta se debe modificar por un factor de  $\frac{n}{N}$ , de la forma [42]:

$$I = -\frac{dn}{dt} = -\left(\frac{n}{N}\right)ns \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) = -\left(\frac{n^2}{N}\right)s \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \quad (21).$$

Es notable como ahora la intensidad termoluminiscente es proporcional a  $n^2$ , lo que se relaciona con un fenómeno de segundo orden cinético. Asumiendo que  $dt = \frac{dT}{\beta}$  e integrando la expresión anterior, se tiene [42]:

$$I = \left(\frac{n_0^2}{N}\right) s \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \exp\left[1 + \left(\frac{n_0 s}{N\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT'}\right) dT'\right]^{-2} \quad (22).$$

En el modelo de una trampa y un centro de recombinación, es posible obtener cinética de segundo orden incluso si  $A_n \neq A_h$ . La condición para que se mantenga el segundo orden cinético es  $n \ll N$  (baja dosis), por lo que  $A_n N$  se hace mucho mayor que  $A_h n$ . En este modelo las curvas termoluminiscentes tienen las siguientes características:

- 1) La caída es un poco más lenta que el ascenso, por lo que se diferencian de las curvas con primer orden cinético, que tienen un descenso más rápido que en el ascenso.
- 2) Para un grupo de valores de  $E$ ,  $s$ ,  $\beta$  y  $\frac{n_0}{N}$ , la posición de  $T_m$  cambia hacia mayores temperaturas, respecto a una curva de primer orden cinético, con iguales parámetros iniciales, exceptuando solo cuando  $n_0 = N$  (saturación de trampas ocupadas), para esta última condición, la posición de  $T_m$  es similar para primer y segundo orden cinético.
- 3) Los picos termoluminiscentes cambian hacia una mayor temperatura y se vuelven más anchos, a medida que disminuye el cociente  $\frac{n_0}{N}$  (dosis menores). Esta es otra diferencia con las curvas de primer orden cinético, las cuales mantienen constantes  $T_m$  y la forma del pico cuando cambia la dosis.

Las demás características de las curvas con segundo orden cinético, relacionadas con los parámetros  $E$ ,  $s$ ,  $\beta$  y  $\frac{n_0}{N}$ , son iguales a las curvas con cinética de primer orden [42].

### 1.5.5 Orden cinético

Que un defecto cristalino sea de primer orden cinético significa que, la temperatura  $I$  en todo el intervalo del estímulo depende solamente de la concentración de trampas activas,  $n$ . Si el valor de  $I$  depende también de la concentración de centros de recombinación,  $h$ , se está en presencia de un proceso de orden cinético diferente al primero. En el caso particular del modelo de un tipo de trampa y un tipo de centro de recombinación y además, si se cumple

que  $A_n=A_h$  y  $h=n$ , se encuentran las condiciones para que el proceso sea de segundo orden cinético. Bajo el último escenario mencionado, la tasa de recombinación entre los portadores de carga liberados de las trampas y los centros de recombinación es proporcional a  $n^2$ , lo que implica un orden cinético igual a 2. Cuando  $A_n \neq A_h$ , no necesariamente se está frente a un proceso de primer orden cinético, en este caso se obtiene un orden cinético entre 1 y 2, lo que se conoce como orden cinético general [42].

### 1.5.6 Orden cinético general

La expresión propuesta para describir  $I$  en los procesos clasificados como de orden cinético general es [42]:

$$I = -\frac{dn}{dt} = s'n^b \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT \quad (23)$$

donde  $s'$  es el factor de frecuencia y  $b$  el orden cinético, el último término puede tomar valores entre 1 y 2, o quizás mayores. Este modelo puede aplicarse a cualquier pico experimental para hacerle un análisis cinético. Cuando se integra la expresión anterior respecto a  $T$  se obtiene [42]:

$$I = n_0^b s' \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \exp\left[1 + \left(\frac{(b-1)n_0^{b-1}s'}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT'}\right) dT'\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (24).$$

A la expresión anterior se hace le una simplificación, considerando  $n_0^{b-1}s' = s$ , lo que puede aplicarse, sin perder generalidad, debido a que el miembro izquierdo de la expresión tiene dimensiones de  $s^{-1}$ , al igual que el factor de frecuencia. En consecuencia, se asume que este factor cumple la misma función del factor de frecuencia presente en el modelo de primer orden cinético. Aunque para evitar ambigüedad se denota este término como  $s''$ , por lo que la expresión anterior se simplifica a la siguiente [42]:

$$I = s'' \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \exp\left[1 + \left(\frac{(b-1)s''}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT'}\right) dT'\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (25).$$

Los efectos de  $s''$  y  $E$  sobre  $T_m$  son iguales a los casos de primer y segundo órdenes cinéticos. Además, está demostrado que los cambios en  $b$  no producen cambios significativos en  $T_m$ , este resultado carece de sentido físico, pues el valor de  $T_m$  debería aumentar cuando  $b$  crece. Un aumento de  $b$  significa una mayor tasa de reatrapamiento, lo que induce un aumento del

valor de  $T_m$ . La anomalía mencionada está relacionada con la suposición de que  $n_0^{b-1}s' = s''$  es constante con la temperatura [42]:

## 1.6 $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$

En el método de borrado térmico de una serie de picos térmicamente estimulados, conocido como  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$ , la muestra es calentada hasta una temperatura que propicie la liberación de una parte de electrones atrapados. Luego, la muestra es enfriada y se corre un ciclo de temperatura, manteniendo la tasa de calentamiento, pero llevando la temperatura hasta el punto donde se vacían todas las trampas electrónicas ocupadas. El proceso se repite hasta que la temperatura de precalentamiento ( $T_{\text{stop}}$ ) sea suficiente como para vaciar todas las trampas electrónicas. Este método ha sido propuesto para calcular la profundidad de la trampa,  $E$ , en cada ciclo de calentamiento, a partir de graficar los pares  $\ln(I)$  vs  $1/T$ , donde  $I$  es la intensidad TL. Si las profundidades de trampa, encontradas por el método descrito, son graficadas contra la temperatura hasta la que la muestra fue precalentada,  $T_{\text{stop}}$ , se obtiene comúnmente una gráfica con forma de escalera. Cada escalón representa la profundidad de trampa de un pico individual [43].

Sin embargo, el método mencionado tiene varias dificultades: Primeramente, el error de cada valor de  $E$  calculado, es regularmente mayor a la diferencia entre los valores calculados para cada pico individual. En segundo lugar, la forma de escalera solamente se obtiene en el caso de que los picos conserven un aumento creciente de la profundidad de la trampa con la temperatura  $T_{\text{stop}}$ , lo que no siempre ocurre. Las dos dificultades pueden dar al traste con la forma de escalera de la curva, lo que puede incrementar si la muestra es una mezcla de varios fósforos, como en el caso de muestras geológicas [43].

Un método alternativo para determinar la cantidad de picos individuales y sus propiedades implica el monitoreo de la temperatura del primer pico ( $T_{\max}$ ) en la curva de brillo, a medida que va aumentando  $T_{\text{stop}}$ . Es conocido que la posición del pico TL no depende de la concentración de trampas electrónicas llenas, cuando el proceso termoestimulado se rige por una cinética de primer orden. El comportamiento cambia cuando la emisión se rige por cinéticas diferentes a la de primer orden, los fenómenos caracterizados por cinéticas diferentes se asocian una tendencia del pico a moverse hacia mayores temperaturas, cuando

la concentración de portadores carga atrapados se reduce y es común que se observen cambios sustanciales en la posición de los picos para variaciones considerables en la dosis. La sensibilidad o insensibilidad de la posición de los picos a pequeños cambios en la concentración de portadores de carga atrapados, se usa para estudiar la superposición de picos individuales y la cinética que rige la formación de dichos picos [43].

A continuación, el método conocido como  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$  será descrito: La muestra, previamente irradiada, es primero calentada con una tasa constante hasta una temperatura,  $T_{\text{stop}}$ , correspondiente a la temperatura de la cola del primer pico TL, como se muestra en la [Figura 22](#). Posteriormente, se enfría hasta temperatura ambiente y luego se recalienta con el objetivo de captar toda la curva remanente. La posición del primer máximo se registra como el valor de  $T_{\max}$ . Todo el proceso se repite reirradiando la muestra con la misma dosis e incrementando el valor de  $T_{\text{stop}}$ . Adicionalmente, una gráfica de  $T_{\max}$  vs  $T_{\text{stop}}$  se debe realizar [43].

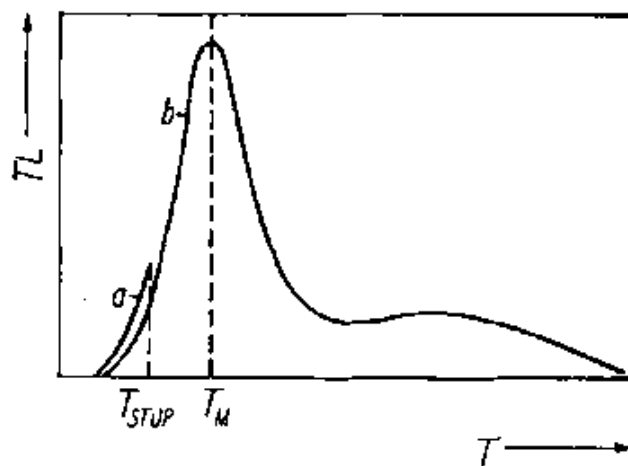


Figura 22. Representación del procedimiento  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$ .

Para una curva de brillo que se componga de solo un pico caracterizado por cinética de primer orden, la curva de  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$  será una simple línea con pendiente 0, como se muestra en la [Figura 23](#). Esquema de la curva  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$  para picos con cinética de primer orden a) Un pico simple produce una línea con pendiente 0. b) Un grupo de picos bien separados producen una estructura de escalera. c) Una distribución cuasicontinua de picos produce una línea con pendiente  $\sim 1$ . Esto se debe a que la posición del pico no varía a medida que la población de portadores de carga atrapados decrece. Para una curva que contenga varios picos TL bien separados, la

curva de  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$  toma una forma de escalera, con cada región plana de la curva representando la presencia de un pico, como es mostrado en la [Figura 23. b\)](#) Para una serie de picos solapados, la curva de  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$  se vuelve más suave y los valores de  $T_{\max}$ , correspondientes a las regiones planas, solamente son una muestra de la posición de los picos individuales. Mientras los picos se solapan más, la situación tiende a una distribución cuasicontinua de picos y por analogía de trampas electrónicas, para ese caso la curva de  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$  va a tener una forma lineal con pendiente  $\sim 1$ , como se muestra en la [Figura 23. c\)](#) [43].

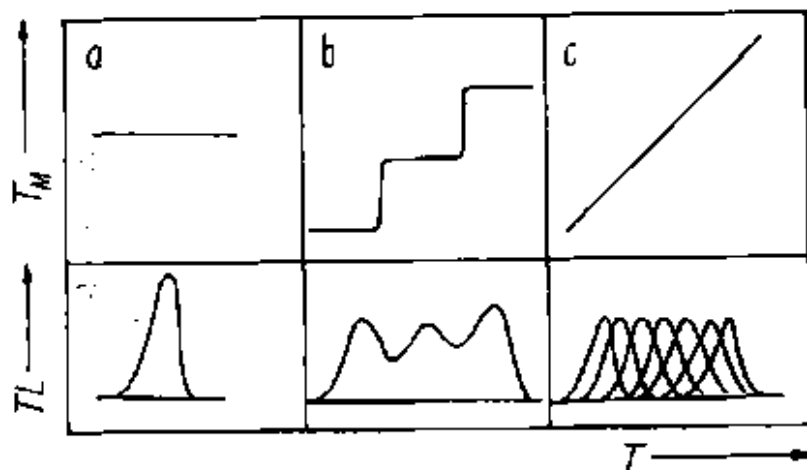


Figura 23. Esquema de la curva  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$  para picos con cinética de primer orden a) Un pico simple produce una línea con pendiente 0. b) Un grupo de picos bien separados producen una estructura de escalera. c) Una distribución cuasicontinua de picos produce una línea con pendiente  $\sim 1$ .

La situación es más complicada para una serie de picos de TL con cinética de segundo orden, la [Figura 24](#) muestra la curva de  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$  para este caso. El valor de  $T_{\max}$  aumenta lentamente al principio y después más rápidamente, con el aumento de  $T_{\text{stop}}$ . Inicialmente  $T_{\max}$  es considerablemente menor que  $T_{\text{stop}}$ , por lo que  $T_{\max}$  permanece constante. La [Figura 24.a\)](#) y la [Figura 24.b\)](#) muestran los esquemas para curvas asociadas a una serie de picos solapados, con cinética de segundo orden. En este caso la estructura escalonada es mucho más suave, aunque se mantiene la condición de que a cada región plana le corresponde un pico individual [43].

Es importante señalar que, un pedazo de la curva que no esté plano no necesariamente debe asociarse a una distribución diferente a la presencia de un pico individual discreto. La técnica



solamente resalta los picos más prominentes y picos pequeños pueden ser tapados por sus vecinos más intensos. Además, picos que estén muy juntos, a menos de 5 K de separación, pueden no verse, debido a que la resolución de la técnica se vería superada [43].

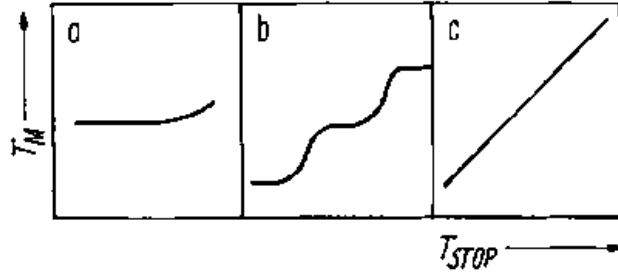


Figura 24. Curvas de  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$  característica de picos TL con cinética de segundo orden. a) El pico individual se caracteriza por una curva con el valor de  $T_{\max}$ , creciendo más rápido que su similar caracterizada con una cinética de primer orden. b) Una serie de picos individuales produce una curva con una estructura de escalera que describe transiciones suaves. c) Una distribución cuasicontinua de picos produce una línea con pendiente  $\sim 1$ .

## 1.7 Luminiscencia ópticamente estimulada

### 1.7.1 Descripción matemática general

El fenómeno de luminiscencia ópticamente estimulada es similar al de termoluminiscencia, pero debido a que el estímulo cambia, en gran medida el principio de funcionamiento ha sido modelado con base a conceptos matemáticos y físicos diferentes. Si se considera que, la concentración total de estados metaestables ocupados en el sistema a un tiempo  $t$  puede ser representada por  $\mu(t)$ , definido por [41]:

$$\mu(t) = \int_{Y_1} \int_{Y_2} \dots \int_{Y_m} n(Y_1, Y_2, \dots, Y_m, t) dY_1 dY_2 \dots dY_m \quad (26)$$

donde  $n(Y_1, Y_2, \dots, Y_m, t)$  es la concentración de estados ocupados, descritos por los parámetros de estado  $Y_1, Y_2, \dots, Y_m$ . En general  $n(Y) = N(Y)f(Y, t)$ , aquí,  $n(Y)$  es la concentración de estados ocupados,  $N(Y)$  es la concentración de estados existentes y  $f(Y, t)$  la ocupación de estados, que es 1 cuando el estado está lleno y 0 cuando está vacío. Tanto  $n(Y)$  como  $f(Y)$  son funciones dependientes del tiempo. Los parámetros de estado  $Y_1, Y_2, \dots, Y_m$  dictan la estabilidad del estado metaestable bajo las condiciones de temperatura e intensidad de la iluminación, esto implica que ellos gobiernan la probabilidad, por unidad de tiempo, de que el sistema retorne al equilibrio.  $n(Y_1, Y_2, \dots, Y_m, t)$  es una función de

ponderación o de distribución, que expresa la concentración de estados ocupados, los cuales están caracterizados por los parámetros  $(Y_1, Y_2 \dots, Y_m)$ . La ecuación  $\mu(t) = \int_{Y_1} \int_{Y_2} \dots \int_{Y_m} n(Y_1, Y_2 \dots, Y_m, t) dY_1 dY_2 \dots dY_m$  (26) es dependiente del tiempo y de la dosis, debido a que,  $\mu$ , aumenta con la dosis y disminuye con la iluminación. En las medidas de luminiscencia estimulada se monitorea la intensidad de la luminiscencia emitida durante el retorno del sistema a equilibrio. La intensidad de luminiscencia es proporcional a la tasa en que el estado metaestable decae, por tanto, se cumple que [41]:

$$I(t) = \left| \frac{d\mu(t)}{dt} \right| \quad (27).$$

Así, la luminiscencia estimulada es dependiente del tiempo, a través de la función,  $\left| \frac{d\mu(t)}{dt} \right|$ , que a su vez depende de  $n(Y_1, Y_2 \dots, Y_m, t)$ . Para evaluar  $I(t)$  se necesita una relación entre  $\left| \frac{d\mu(t)}{dt} \right|$  y  $n(Y_1, Y_2 \dots, Y_m, t)$ , una posibilidad es una expresión de la forma [41]:

$$\frac{d\mu(t)}{dt} = \mu^l(t) P(t) \quad (28)$$

donde  $P(t)$  es la probabilidad, por unidad de tiempo, de decaimiento del estado metaestable  $\mu(t)$ , con  $l=1$  para una función de primer orden. Si cada estado  $n(Y_1, Y_2 \dots, Y_m, t)$  tiene su propia función de probabilidad  $p(Y_1, Y_2 \dots, Y_m, t)$ , entonces, con  $l=1$  [41]:

$$I(t) = \int_{Y_1} \int_{Y_2} \dots \int_{Y_m} n(Y_1, Y_2 \dots, Y_m, t) p(Y_1, Y_2 \dots, Y_m, t) dY_1 dY_2 \dots dY_m \quad (29)$$

donde se asume el principio de superposición, o sea, que no hay interacción entre estados. Si se considera una dependencia de la probabilidad  $p(Y_1, Y_2 \dots, Y_m, t)$  sobre el tiempo, se obtiene [41]:

$$I(t) = \int_{Y_1} \int_{Y_2} \dots \int_{Y_m} n(Y_1, Y_2 \dots, Y_m, t) p(Y_1, Y_2 \dots, Y_m, t) dY_1 dY_2 \dots dY_m \quad (30).$$

La forma de  $p$  depende del método de estímulo que lleve al sistema, del estado metaestable al estado de equilibrio, para estimulación óptica se tiene [41]:

$$p(E_0) = \Phi \sigma(E_0) \quad (31)$$

donde  $\Phi$  es la intensidad de la estimulación óptica y  $\sigma(E_0)$  es la sección eficaz de fotoionización para la interacción entre, el estado metaestable y un fotón incidente,  $E_0$  es la energía límite del estímulo para liberar los portadores de carga y regresarlos al estado de equilibrio, aquí  $m=1$  y  $Y_m = E_0$ . Además, el valor de  $\Phi$  es independiente del tiempo. Para estimulación óptica, cuando las trampas son vaciadas usando una longitud de onda  $\lambda$  fija y una intensidad de la iluminación estacionaria  $\Phi$ , la luminiscencia detectada es conocida como luminiscencia ópticamente estimulada continua [41].

### 1.7.2 Transiciones ópticas

Un esquema de las posibles transiciones ópticas de absorción, más importantes en dosimetría, se muestra en la [Figura 25](#). Las transiciones de banda a banda (transición 1) no son importantes en los materiales aislantes de banda prohibida ancha que se usan en dosimetría, pero son importantes en semiconductores de banda prohibida estrecha. La formación de excitones (transición 2) pueden provocar la localización de portadores en estados metaestables, generalmente ocurren en el ultravioleta de vacío y no son importantes en la dosimetría práctica. Ejemplos de ionización de defectos (transición tipo 3) se encuentran en la ionización de los centros  $\text{F}^-$  del  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ , donde la absorción de un fotón, de aproximadamente 6.05 eV, induce una transición electrónica, desde el estado basal 1A hacia el estado excitado 2P. Debido a que el estado 2P se ubica cercano a la banda de conducción, el fenómeno de ionización de defectos da origen al fenómeno de luminiscencia estimulada [41].

Las transiciones tipo 4 producen luminiscencia ópticamente estimulada. Estas se producen por la localización inicial de los portadores de carga al ser estos atrapados en las trampas electrónicas durante la irradiación, la liberación de estos a partir del estímulo óptico, mediante absorción de luz y la subsecuente recombinación de los portadores de carga que resulta en la emisión ópticamente estimulada. La luminiscencia producida es función de la dosis inicial de radiación absorbida, la intensidad de radiación, longitud de onda y la duración óptica [41]. Las transiciones intrabandas de tipo 5 son importantes en ciertos procesos de estimulación óptica, involucrados en la dosimetría de materiales naturales.

### 1.7.3 Medición de la sección eficaz

La sección eficaz de fotoionización puede ser determinada por varias técnicas. Si se consideran un modelo de una trampa y un centro de recombinación, para un material luminiscente, la iluminación de una muestra irradiada que contiene  $n$  electrones atrapados y  $N$  trampas con una energía límite de ionización de  $E_0$ , que los electrones son estimulados desde las trampas hacia la banda de conducción, desde donde los electrones liberados, de concentración  $n_c$ , pueden ser reatrapados o recombinarse con huecos atrapados y producir luminiscencia y que el flujo de iluminación a una longitud de onda  $\lambda$  se representan por  $\Phi(\lambda)$ , para una condición de estado estacionario ( $\frac{dn_c}{dt}=0$ ), se tiene que [41]:

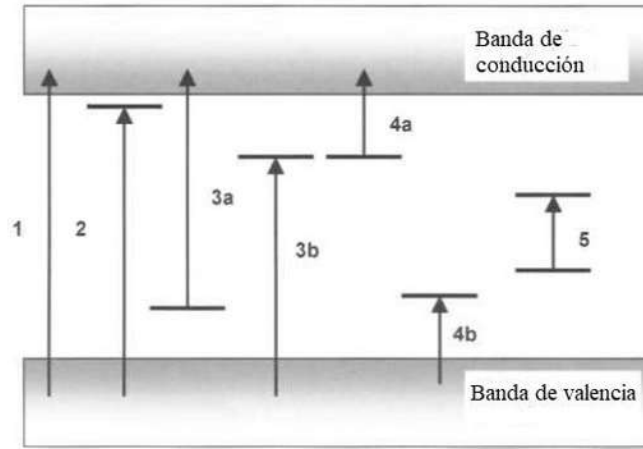


Figura 25. Representación de las bandas de energía en las transiciones energéticas de una aislante. (1) Ionización (excitación a través de la banda prohibida). (2) Formación de un excitón. (3a, 3b) Ionización de un defecto. (4a y 4b) Ionización de una trampa. (5) Transición intradefectos.

$$\Phi(\lambda)\sigma(\lambda)n = A(N - n)n_c - A_m n_c m \quad (32)$$

donde  $A$  es la probabilidad, en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , de captura de electrones libres y  $A_m$  es la probabilidad, también en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , de recombinación de electrones con huecos atrapados, cuya concentración es  $m$ . Es posible monitorear la tasa de decaimiento de la luminiscencia ópticamente estimulada como función del tiempo de iluminación y determinar  $\sigma$  de la razón entre la intensidad de la luminiscencia y la pendiente de la curva luminiscente. Si en la ecuación  $\Phi(\lambda)\sigma(\lambda)n = A(N - n)n_c - A_m n_c m$  (32, se considera una cinética de

primer orden y se desprecia el reatrapamiento, lo que implica que  $A(N - n)n_c \ll A_m n_c m$ , la intensidad luminiscente se puede expresar de la siguiente forma [41]:

$$I_{LOE} = A_m n_c m = n \Phi(\lambda) \sigma(\lambda) \quad (33).$$

Para una excitación de fuente continua, el flujo de fotones incidentes,  $\Phi(\lambda)$ , se mantiene constante con el tiempo, por tanto, la intensidad luminiscente, mientras las trampas se van vaciando con el estímulo fotónico, se puede plantear de la siguiente forma [41]:

$$\frac{dI_{LOE}}{dt} = S_{LOE} = \Phi(\lambda) \sigma(\lambda) \frac{dn}{dt} \quad (34).$$

Para una cinética de primer orden se cumple que  $\frac{dn}{dt} = I_{LOE}$ , por lo que [41]:

$$S_{LOE} = \Phi(\lambda) \sigma(\lambda) I_{LOE} \quad (35)$$

y reorganizando, se obtiene [41]:

$$\sigma(\lambda) = \frac{1}{\Phi(\lambda)} \frac{S_{LOE}}{I_{LOE}} \quad (36).$$

Por tanto, la sección eficaz de fotoionización puede ser obtenida a partir de la razón entre la pendiente de la curva luminiscente y la intensidad de la señal [41].

#### 1.7.4 Modelo de una trampa/un centro de recombinación

Es posible considerar varios modelos, con diferentes niveles de energías desde donde los electrones se transfieren hacia la banda de conducción, para después recombinarse con huecos atrapados en los centros de recombinación. El modelo más simple incluye un solo tipo de trampa electrónica y un centro de recombinación, la emisión ocurre cuando el electrón es atrapado en el centro de recombinación. Este modelo se muestra esquemáticamente en la [Figura 26](#), donde la neutralidad puede expresarse a partir de la expresión [41]:

$$n_c + n = m_v + m \quad (37)$$

donde  $n_c$  y  $n$  son las concentraciones de electrones en la banda de conducción y atrapados, respectivamente, y  $m_v$  y  $m$  son las concentraciones de huecos en la banda de conducción y de centros de recombinación, respectivamente. Si se considera el equilibrio térmico al final

del período de irradiación,  $n_c$  y  $m_v$  se pueden considerar iguales a cero. Por tanto, es posible suponer, al inicio de estímulo fotónico, que  $n_0 = m_0$ , donde el subíndice 0 indica el tiempo  $t = 0$ . Durante el estímulo, no ocurren transiciones desde las trampas hacia la banda de valencia, por lo que la condición de neutralidad toma la forma [41]:

$$n_c + n = m \quad (38).$$

Expresión a partir de la cual se puede obtener la siguiente ecuación diferencial [41]:

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dm}{dt} \quad (39).$$

Los términos en el miembro derecho se pueden expresar de la siguiente forma [41]:

$$\frac{dn}{dt} = np - n_c A(N - n) \quad (40)$$

y

$$\frac{dm}{dt} = A_m n_c m = \frac{n_c}{\tau} \quad (41)$$

donde  $p$  es la tasa de electrones liberados, desde las trampas hacia la banda de conducción, dada en  $s^{-1}$  y está relacionada con  $\Phi$  y  $\sigma$  como en la expresión  $p(E_0) = \Phi\sigma(E_0)$  (31, donde la dependencia con la longitud de onda está asociada a una determinada energía límite de fotoionización. Los otros términos en la ecuación  $\frac{dn}{dt} = np - n_c A(N - n)$  (40) y en la ecuación  $\frac{dm}{dt} = A_m n_c m$  (41) incluyen los parámetros  $A$ , la probabilidad de atrapamiento en unidades  $m^3 \cdot s^{-1}$ ,  $A_m$ , la probabilidad de recombinación, también en  $m^3 \cdot s^{-1}$ ,  $N$ , la concentración de trampas electrónicas disponibles en unidades de  $m^3$  y  $\tau = 1/A_m$ , el tiempo de vida de recombinación de los electrones, cuya unidad de medida es el segundo. Con la introducción de la aproximación de cuasiequilibrio, se tiene que,  $\frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn}{dt}$ ,  $\frac{dm}{dt}$  y  $n_c \ll n, m$ , por lo que se puede plantear que [41]:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} \quad (42).$$

La segunda suposición importante está vinculada a un reatrapamiento lento, que consiste en plantear que:  $n_c A(N - n) \ll np$ ,  $A_m n_c m$ . La solución en este caso es [41]:

$$I_{LOE} = n_0 p e^{-tp} = I_0 e^{-\frac{t}{\tau_d}} \quad (43)$$

donde  $I_0$  es la intensidad inicial de luminiscencia a  $t=0$  y  $\tau_d$  es la constante de decaimiento para la luminiscencia estimulada de onda constante. De esta forma se obtiene un modelo de primer orden, donde la intensidad de luminiscencia tiene un perfil de decaimiento exponencial, cuando la muestra recibe un estímulo constante. Eventualmente todas las trampas se vacían y la intensidad tiende a cero [41].

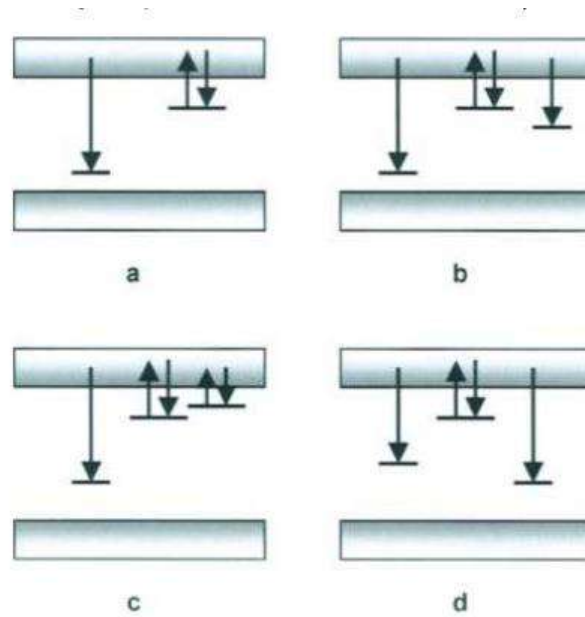


Figura 26. Modelos simples para describir la luminiscencia ópticamente estimulada. a) Modelo más simple que incluye una trampa y un centro de recombinación radiativo. b) Modelo que incluye una trampa extra más profunda. c) Modelo que contiene una trampa extra superficial. d) Modelo que contiene un centro de recombinación no radiativo. Imagen extraída de [41].

### 1.7.5 Modelos que contienen varias trampas y varios centros de recombinación

Se han observado respuestas luminiscentes ópticamente estimuladas, en cuarzos irradiados, que difieren del decaimiento exponencial descrito por la ecuación  $I_{LOE} = n_0 p e^{-tp} = I_0 e^{-\frac{t}{\tau_d}}$  (43), asociadas a una cinética de primer orden con bajo reatrapamiento. Este fenómeno ha sido explicado suponiendo la contribución de tres tipos diferentes de trampas electrónicas, con diferentes secciones eficaces para la longitud de onda con que se estimulan. Las curvas experimentales, en este caso, se ha considerado que se ajustan a la suma de tres decaimientos exponenciales, cada uno con una pendiente mayor al anterior. Suponer que existen dos

trampas electrónicas sensibles al estímulo fotónico con concentraciones  $n_1$  y  $n_2$  y con constantes de decaimiento  $\tau_{d1}$  y  $\tau_{d2}$ , nos lleva directo a la expresión [41]:

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt} \quad (44)$$

que genera la solución [41]:

$$I_{LOE} = n_{10}p_1e^{-tp_1} + n_{20}p_2e^{-tp_2} = I_{10}e^{-\frac{t}{\tau_{1d}}} + I_{20}e^{-\frac{t}{\tau_{2d}}} \quad (45),$$

usando el principio de superposición y de no interacción entre trampas. Claramente, el mismo razonamiento puede ser aplicado a tres o más trampas electrónicas, cada una vaciándose a diferente tasa, durante la estimulación [41].

Además del modelo mencionado, se ha considerado uno más realista, como el que se muestra en la [Figura 27](#), donde se toma en cuenta una trampa superficial (nivel 1), donde los electrones quedan atrapados durante el estímulo (flecha hacia abajo) y pueden ser liberados por estímulo térmico o fotónico (flecha hacia arriba), una trampa dosimétrica (nivel 2), desde donde los electrones son estimulados ópticamente, una trampa profunda (nivel 3), donde los electrones son atrapados y una vez en la trampa, quedan localizados, un centro de recombinación radiativo (nivel 4), en donde los electrones pueden recombinarse con huecos atrapados para producir señal y un centro de recombinación no radiativo (nivel 5), donde puede ocurrir la recombinación, pero no se produce un fotón. Tanto las trampas como los centros de recombinación representan de forma general a todos los niveles de energía donde los electrones pueden, ya sea quedar localizados o recombinarse, por lo que se considera un modelo que describe realísticamente el fenómeno, a pesar de su simplicidad [41].



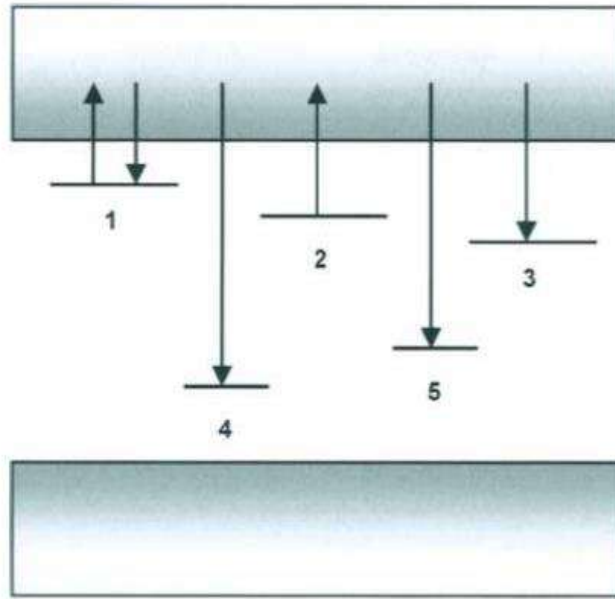


Figura 27. Modelo que combina todos los elementos que se muestran de forma separada en la figura anterior. Imagen extraída de [41].

## Capítulo 2: Técnicas de caracterización y síntesis

### 2.1 Análisis térmico

#### 2.1.1 Diseño instrumental de un equipo de análisis térmico diferencial

En la [Figura 28](#) se muestra el diseño de un equipo de análisis térmico diferencial. Este dispositivo mide la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia, sometidas al mismo ciclo térmico y posicionadas simétricamente en el horno. La referencia es un material con una masa térmica similar a la de la muestra y a la que no le ocurren cambios durante el ciclo térmico. La diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia se mide por medio de un termopar diferencial, que tiene una unión en contacto con el crisol de la muestra y otra en contacto con el crisol de la referencia. La temperatura de la muestra se asocia al voltaje que atraviesa la respectiva terminal de tornillo ( $V_{Tm}$ ) y similarmente ocurre para la referencia ( $V_{Tr}$ ) [44].

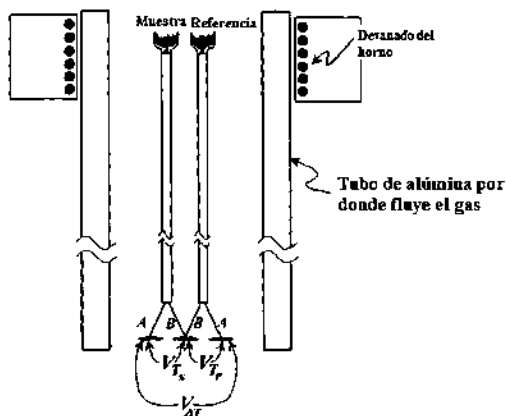


Figura 28. Esquema de un equipo de análisis térmico diferencial. Imagen extraída de [44].

Cuando la muestra está sometida a una transformación, se produce una absorción (proceso endotérmico) o una emisión (proceso exotérmico) de calor. Por ejemplo, la fusión de un material sólido absorberá calor, esa energía térmica estará asociada a un cambio de fase. El instrumento detectará que la muestra se enfría más que la referencia e indicará la transformación como una endoterma, en forma de una variación de temperatura respecto al tiempo. La [Figura 29](#) muestra la típica traza de análisis térmico diferencial asociada a descomposición térmica de la dolomita [44].

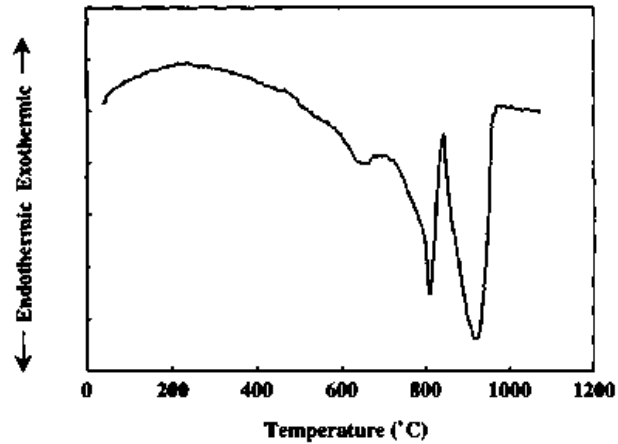


Figura 29. Trazo típica de análisis térmico diferencial de la descomposición de la dolomita. Imagen extraída de [44].

### 2.1.2 Análisis termogravimétrico

La Figura 30 muestra el esquema de un equipo de análisis termogravimétrico. En este tipo de dispositivo, una muestra de polvo se ubica en una cacerola refractaria, comúnmente de platino o porcelana. La cacerola se suspende en la zona caliente del horno con un mecanismo de balance de alta precisión. Un termopar se encuentra muy próximo a la muestra, pero no en contacto, de manera que no interfiera con el libre flujo del balance. El balance es eléctricamente compensado, por lo que la cacerola no se mueve cuando la muestra gana o pierde peso [44].

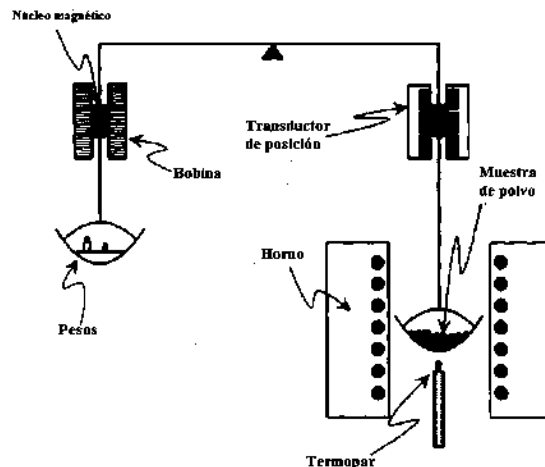


Figura 30. Esquema de un equipo de análisis termogravimétrico. Imagen extraída de [44].

## 2.2 Difracción de rayos X

El fenómeno de difracción de rayos X es el resultado de un proceso donde las ondas electromagnéticas son dispersadas por los electrones de los átomos, sin que se produzca un cambio en la longitud de onda, conocido como dispersión de Bragg coherente. El haz difractado solo se genera cuando se cumplen condiciones geométricas, que pueden ser expresadas por dos formas: la ley de Bragg o las ecuaciones de Laue. Con el patrón de difracción resultante, tomando intensidades y posiciones de los picos, es posible identificar las propiedades físicas y la estructura del material analizado. El análisis de los efectos de la difracción permite conocer el tamaño, forma y orientación de la celda unitaria. Las posiciones de los átomos pueden ser obtenidas a partir de la ecuación del factor de estructura, analizando las intensidades de los picos de difracción [45].

### 2.2.1 Dispersión de los rayos X por electrones y átomos

Los rayos X son ondas electromagnéticas que se propagan a partir de oscilaciones del campo eléctrico y magnético que las componen. Un electrón al interactuar con las variaciones del campo electromagnético de los rayos X, se excita y se convierte en una fuente de ondas electromagnéticas, con las mismas frecuencia y longitud de onda. Se genera, por tanto, un nuevo frente de onda esférica de rayos X, donde el electrón es el origen, derivando su energía del haz incidente. El proceso mencionado se identifica como la dispersión de rayos X por un electrón. La intensidad de la dispersión depende del número atómico del material (número de electrones en la nube electrónica de cada átomo). Aunque los electrones se distribuyen en un volumen alrededor del núcleo atómico, se considera una buena aproximación, establecer que el átomo es un punto de dispersión y que el fenómeno no depende de la dirección de incidencia [45].

### 2.2.2 La ecuación de Bragg

La siguiente ecuación se conoce como ecuación de Bragg y se representa de la siguiente forma [45]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (46).$$

Para un sistema de menor simetría que la red cúbica, se obtiene una ecuación de reflexión semejante, sólo que complejizando el término  $d$ . En todos los casos,  $d$  es la distancia

interplanar asociada al plano de reflexión. Por lo que, si se desea representar la ecuación de Bragg, para un sistema en particular, solo es necesario sustituir la expresión de la distancia interplanar  $d_{(hkl)}$ , determinada para el sistema mencionado [45].

### 2.2.3 Fórmula de Scherrer

La fórmula de Scherrer se encuentra reflejada en la bibliografía de la forma siguiente [45, 46]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (47)$$

donde  $K$  es una constante igual 0.94 [45],  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X empleados en el análisis, igual a 1.541 Å,  $\beta$  es el ancho a la mitad del pico en radianes. Para obtener dicha ecuación, se considera que ocurre la difracción de rayos X de longitud de onda  $\lambda$ , en un cristal en forma de paleta, con  $p$  planos atómicos paralelos (hkl), con espaciamiento  $d$ . Además, la derivación de esta ecuación se basa en la suposición de que el perfil del pico es gaussiano y que los cristales son pequeños cubos de tamaño uniforme [45].

## 2.3 Microscopía electrónica de barrido

Un microscopio electrónico de barrido opera rastreando una pequeña área con electrones, de pocos nanómetros, sobre la muestra. La configuración típica de un microscopio de este tipo se muestra en la [Figura 31](#). Los equipos de la actualidad, normalmente trabajan entre pocas décimas de voltaje y 30 kV y usualmente se usan para analizar materiales a granel. La resolución espacial del instrumento se caracteriza por el diámetro de prueba del haz, parámetro que se controla por el ancho del haz y por el arreglo de lentes, además de estar limitado por el volumen de interacción entre el haz y la muestra. El instrumento puede coleccionar la información, dependiendo de la configuración del detector, y de la señal de electrones secundarios o retrodispersados. Además, pueden ser detectadas señales de emisión de rayos X, catodoluminiscencia, difracción de electrones retrodispersados y corriente inducida del haz de electrones [47].

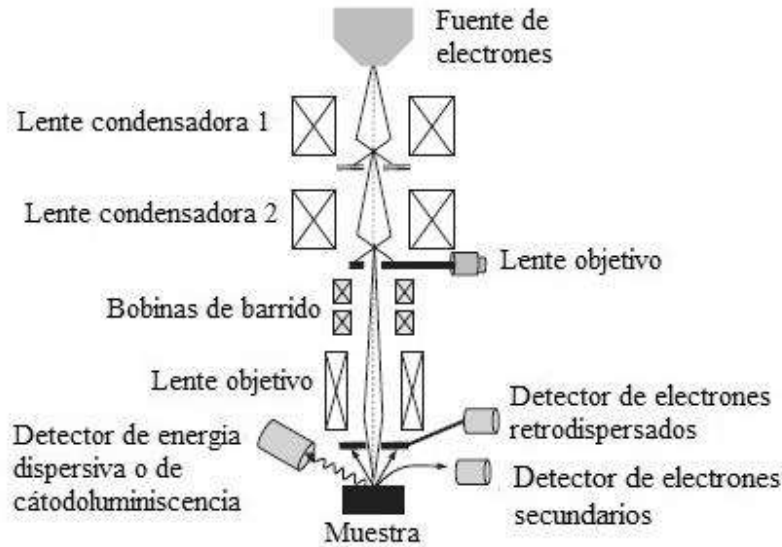


Figura 31. Esquema general de la columna de un microscopio electrónico de barrido. Imagen extraída de [47].

## 2.4 Espectroscopía vibracional

### 2.4.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

El espectro infrarrojo está basado en la medición de la transmitancia de cuantos de luz al atravesar una muestra. Las frecuencias de las bandas de absorción,  $\nu_s$ , son proporcionales a la diferencia energética, entre el estado basal y el estado excitado, como se muestra en la [Figura 32. Principio de absorción infrarroja](#) a) Tres cuantos de luz  $h\nu_1$ ,  $h\nu_s$  y  $h\nu_2$  interactúan con la muestra y solo  $h\nu_s$  es absorbido. B) Diagrama de niveles de energía. C) Espectro de absorción infrarrojo. Las bandas de absorción producidas por transiciones vibracionales, se encuentran en el rango de longitud de onda desde los 25 nm hasta los 1000  $\mu\text{m}$ , que es equivalente al rango de número de onda entre 4000 y 10  $\text{cm}^{-1}$ , este rango se divide en el infrarrojo medio, desde 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$  y el infrarrojo lejano, ubicado entre 400  $\text{cm}^{-1}$  y 10  $\text{cm}^{-1}$ . Además, existe un rango del espectro infrarrojo conocido como infrarrojo cercano, situado entre 14000  $\text{cm}^{-1}$  y 4000  $\text{cm}^{-1}$  [48].

## 2.4.2 Espectroscopía Raman

En la espectroscopía Raman, la muestra es irradiada con un haz de láser intenso con frecuencia,  $\nu_0$ , situada en la región del ultravioleta al infrarrojo cercano. La luz dispersada puede ser observada en dirección perpendicular a la radiación incidente, como se muestra en la [Figura 33](#).

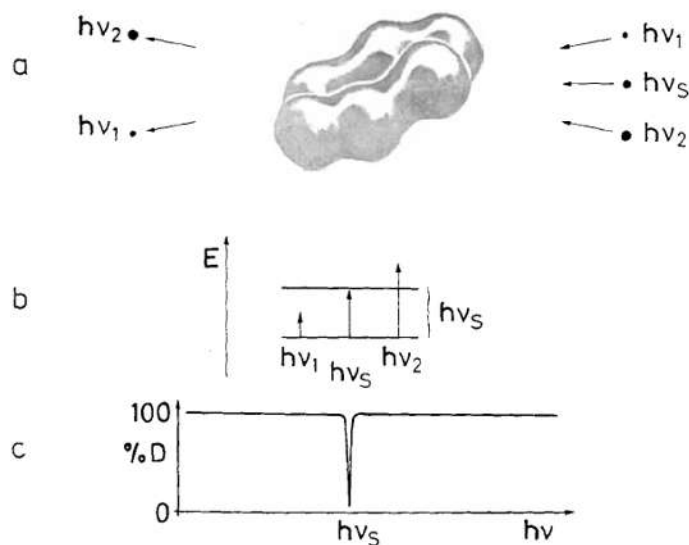


Figura 32. Principio de absorción infrarroja a) Tres cuantos de luz  $h\nu_1$ ,  $h\nu_S$  y  $h\nu_2$  interactúan con la muestra y solo  $h\nu_S$  es absorbido. B) Diagrama de niveles de energía. C) Espectro de absorción infrarrojo.

La luz dispersada está compuesta por dos radiaciones diferentes: una llamada dispersión de Rayleigh, muy intensa y con la misma frecuencia,  $\nu_0$ , de la radiación incidente y otra llamada dispersión de Raman, muy débil (del orden de  $10^{-15}$  respecto a la radiación incidente), con frecuencias,  $\nu_0 \pm \nu_m$ , donde  $\nu_m$  corresponde a la vibración molecular. Las líneas  $\nu_0 - \nu_m$  y  $\nu_0 + \nu_m$  son conocidas como Stokes y anti-Stokes, respectivamente. En la espectroscopía Raman se mide la frecuencia vibracional,  $\nu_m$ , como un cambio registrado en la radiación dispersada, respecto a la frecuencia de la energía incidente  $\nu_0$  [49].

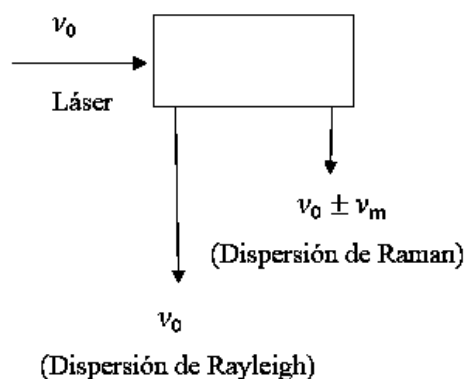


Figura 33. Mecanismo de la radiación Raman. Imagen extraída de [49].

## 2.5 Síntesis química

La síntesis de sólidos inorgánicos se asocia a menudo con problemas considerables. Muchos se atribuyen a las altas temperaturas requeridas para inducir una tasa de reacción significativa y una sensibilidad hacia la humedad, el oxígeno u otras impurezas. Además, la síntesis de estado sólido sufre de la falta de métodos de purificación. Procesos incidentales como la evaporación, la reactividad de contenedores y las impurezas afectan la estequiometría de las reacciones en muchas formas imprevisibles. El número limitado de técnicas de caracterización es otra faceta importante que requiere atención. Casi todos los métodos de caracterización efectivos requieren un grado adecuado de cristalinidad, por lo tanto, medios efectivos de crecimiento de cristal se incorporan a menudo en cualquier preparación de estado sólido [50].

Por otro lado, los métodos conocidos como de síntesis húmeda, que parten de soluciones de los materiales precursores, poseen mayores posibilidades de controlar las variables de síntesis. Como se tienen inicialmente las sustancias precursoras disociadas en iones, no se requiere un gasto energético para esto. Además, parámetros importantes de síntesis, como la cinética de la reacción y procesos como la segregación, son más fáciles de monitorear durante este tipo de rutas. Las condiciones de laboratorio pueden alcanzar un nivel suficiente de



control, lo que puede evitar la aparición de contaminantes y obtenerse el material con la pureza necesaria. Comúnmente, antes de un proceso de calcinación, se obtienen los materiales precursores acompañados de otras especies remanentes, que pueden ser eliminadas a relativamente bajas temperaturas, dependiendo de los materiales precursores utilizados. Uno de los inconvenientes de estas rutas es el tiempo que demandan, porque varias se basan en procesos de esterificación, que requieren de una evolución temporal de los enlaces químicos. El inconveniente mencionado puede evitarse utilizando herramientas de secado por atomización, con los que un proceso que necesitaba horas, puede limitarse a varios minutos.

### **2.5.1 Coprecipitación inversa**

Los métodos basados en la precipitación de los materiales precursores se consideran métodos de síntesis húmeda, dado que parten de las soluciones con la estequiometría correcta de los materiales precursores. La mezcla de soluciones precursoras debe ser llevada a condiciones de pH básico, para acelerar las reacciones químicas de hidrólisis y condensación. Este paso puede realizarse por dos vías, lo que divide la síntesis en dos métodos: En uno, conocido como método de coprecipitación, se va vertiendo por goteo, en la mezcla precursora, una sustancia básica que aumenta gradualmente el pH hasta generar un precipitado. En el segundo, conocido como coprecipitación inversa, la mezcla precursora se transporta por goteo, desde un recipiente, hacia otro que contiene una sustancia básica, para que se vaya generando el precipitado. Este es un método de síntesis relativamente barato y simple, con el que se han producido materiales con buena homogeneidad [51]. El método de coprecipitación inversa ha sido empleado en investigaciones anteriores para sintetizar la perovskita aluminato de gadolinio, en todos los casos ha sido producida, además de la fase principal, una fase remanente con estequiometría  $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  [21, 37, 52].

### 2.5.2 Pechini modificado

El método de Pechini se ha aplicado en varias investigaciones para obtener compuestos de la matriz  $GdAlO_3$  [53, 54, 55]. Los métodos de síntesis que usan citratos y agentes esterificantes, conocidos como, método de citratos precursores y método de Pechini, respectivamente, han sido ampliamente aplicados por varios autores para obtener compuestos aluminatos, ya sea para producir el material intrínseco o dopado con diferentes activadores [23, 39, 56]. El origen del método se remonta a la patente generada por Pechini en 1967, donde se reportó un método de fabricación de películas delgadas capacitadoras, a partir de ácidos orgánicos multifuncionales. Estos ácidos son capaces de quelar iones metálicos en compuestos estables. En dichos métodos se usa un diol, como solvente, para generar reacción de poliesterificación. Se forma una red polimérica tridimensional, con la incorporación de una mezcla de complejos metálicos a escala atómica, lo que permite la síntesis de óxidos complejos y controlar la estequiometría [57].

Comúnmente, en la ejecución del método Pechini se emplea una solución ácido cítrico y etilenglicol. La quelación del catión se puede esquematizar como se muestra en la [Figura 34.Etapas del método Pechini](#). a) Quelación y b) poliesterificación. Imagen extraída de .. Este proceso ocurre por la acción de la temperatura. La poliesterificación del citrato metálico con el etilenglicol, que también ocurre por la acción de la temperatura, se puede resumir esquemáticamente como es mostrado en la [Figura 34.Etapas del método Pechini](#). a) Quelación y b) poliesterificación. Imagen extraída de .. No ha podido demostrarse si las reacciones de esterificación y poliesterificación ocurren simultánea o secuencialmente. El calentamiento del sistema debe ser continuo hasta eliminar el agua y el ácido cítrico, obteniéndose el polímero. La presencia del grupo hidróxido  $\alpha$  del ácido carboxílico, en el ácido cítrico, es muy importante, porque permite la reacción del ion metálico con el grupo ácido de manera completa. Si esta reacción no ocurre de manera completa se produciría la precipitación del ion metálico que no reaccionó, ocasionando segregación del metal en el sistema. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza calcinándola a temperaturas inferiores a los  $350^{\circ}\text{C}$  [58]. El método citratos precursores, se puede considerar como una variación del método Pechini o método de Pechini truncado, porque, en ese caso, la ruta de síntesis solamente llega hasta el proceso de quelación y se desecha el proceso de

esterificación. Por tanto, el paso de agregar el etilenglicol se obvia y solamente se forman los citratos de los iones precursores. Este método se usa para economizar en reactivos, cuando no es necesario el proceso de esterificación, debido a que se obtienen resultados suficientemente buenos, llegando el proceso hasta la quelación.

La síntesis producida con los métodos de citratos precursores o de Pechini, necesitan un proceso de envejecimiento, para que se desarrollen las ramificaciones de los compuestos que se describieron anteriormente. El tiempo que requiere el envejecimiento se puede simplificar a partir del uso de un proceso de secado por atomización, lo que agregaría al nombre de los métodos el término modificado [59].

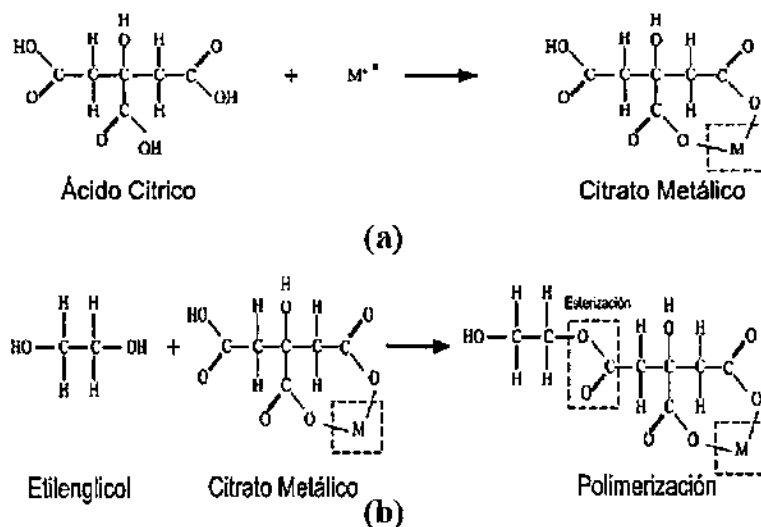


Figura 34. Etapas del método Pechini. a) Quelación y b) poliesterificación. Imagen extraída de [58].

## 2.6 Secado por atomización

El método de secado por atomización es utilizado principalmente en la industria alimentaria, para transformar productos que se encuentran en estado líquido a estado sólido. Es un proceso relativamente rápido, donde se pueden producir desde gramos hasta toneladas por hora. Generalmente, comprende la atomización de gotas de líquido en un flujo de aire caliente (con una razón de masa de agua con la masa de aire del orden 1:10) en una cámara de secado y la colecta de los polvos generados [60].

Durante el secado, se genera una capa sólida alrededor de la gota, que se conecta con otras superficies sólidas para que se produzca el secado total. El secado de la mezcla o solución, se produce por la diferencia de presión de vapor (o concentración) del agua en la superficie de la gota y la presión de vapor (o concentración o más general la humedad) del aire circundante. Debido a que la concentración de solvente suele ser bastante alta, el proceso de secado comienza comúnmente con la evaporación del solvente en la gota. La gota se encuentra, durante un período, bajo una tasa de secado constante, limitado por transferencia de masa, donde la humedad se evapora y una película de vapor saturado se forma en la superficie de la gota. La temperatura de la superficie de la gota, se puede aproximar a la temperatura de bulbo húmedo del aire de secado. Eventualmente la temperatura de bulbo húmedo es superada por la del sólido, formándose en la superficie de la gota una película sólida que limita el transporte de solvente hacia la superficie [60].

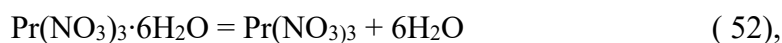
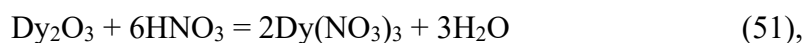
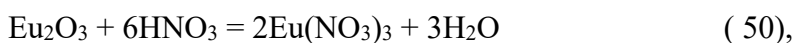
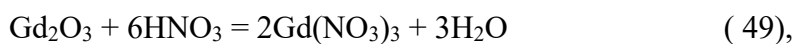
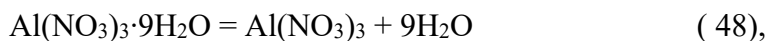
La cantidad de solvente dentro de la superficie sólida, formada en la gota, alcanza un mínimo crítico y comienza un proceso de difusión del solvente. Como la concentración de sólido continúa creciendo, la tasa de evaporación decrece, por lo que, mayor energía es necesaria para extraer la misma cantidad de humedad y la gota aumenta su temperatura hacia la temperatura de bulbo húmedo. Aumentado la concentración de sólido, también se incrementa la resistencia de transferencia de solvente y la estructura de coraza de la gota (con baja permeabilidad) influye en el comportamiento del secado. Finalmente, la partícula alcanza la temperatura del aire, la evaporación se detiene cuando se alcanza un contenido de solvente de equilibrio, que depende de la temperatura y la humedad del aire de secado [60].

## Capítulo 3. Materiales y métodos

Durante la investigación, los materiales en estudio se sintetizaron, por los métodos de, coprecipitación inversa y citratos precursores. Para los polvos compuestos por GAO puro y dopado con iones  $TR^{3+}$ , el  $Gd_2O_3$  fue usado como precursor del ion  $Gd^{3+}$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot H_2O$  como precursor del ion  $Al^{3+}$  y para los iones  $TR^{3+}$  se usaron los precursores  $Eu_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$  o  $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . La fórmula química general estequiométrica de los materiales fue la siguiente:  $Gd_{1-x}TR_xAlO_3$ , los valores de x fueron 0 (para el material intrínseco), 0.01, 0.02, 0.05, 0.07 o 0.10 (para los polvos dopados).

### 3.1 Cálculo estequiométrico de los precursores

Como precursores de la matriz de aluminato de gadolinio, se emplearon el óxido de gadolinio III (99.9%+) de Alfa Aesar, el nitrato de aluminio nonahidratado (98.7%+) de J.T.Baker, como precursores de los iones de tierras raras  $Eu^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  y  $Pr^{3+}$ , se emplearon el óxido de europio III (99%+) de Aldrich, el nitrato de disprosio III (99%+) de Aldrich, este precursor fue calcinado hasta 1000 °C, manteniendo esa temperatura durante 5 horas y utilizando una rampa de 5 °C/min, para obtener el óxido de disprosio III, que fue la sustancia empleada como precursor y el nitrato de praseodimio III hexahidratado (99.9 %+) de Aldrich, respectivamente. Los nitratos se diluyeron en agua destilada y los óxidos en ácido nítrico (70%) de Meyer. Las soluciones se obtuvieron a 0.05 M en todos los casos. Para generar el compuesto  $Gd_{1-x}TR_xAlO_3$ , donde los iones  $TR^{3+}$  sustituyeron a los iones  $Gd^{3+}$ , se necesitó una relación entre los iones  $Gd^{3+}$ ,  $TR^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  y  $O^{2+}$  de 1-x:x:1:3. Las relaciones estequiométricas se obtuvieron a partir de las ecuaciones siguientes:



con estas ecuaciones se establecieron las siguientes relaciones molares (RM) entre los precursores:

$$RM_{Gd_2O_3/Al(NO_3)_3} = 1:2 \quad (53),$$

$$RM_{Eu_2O_3/Al(NO_3)_3} = 1:2 \quad (54),$$

$$RM_{Dy_2O_3/Al(NO_3)_3} = 1:2 \quad (55),$$

$$RM_{Pr(NO_3)_3/Al(NO_3)_3} = 1:1 \quad (56).$$

Para obtener la solución a 0.05 M, se calculó el peso  $m$ , de cada uno de los precursores, usando la expresión.

$$m = \frac{RM \cdot 0.05 \cdot V \cdot PM \cdot 100}{P} \quad (57)$$

donde, V es el volumen de la solución, PM el peso molecular y P la pureza del material. En la [Tabla 1](#). Datos reportados por el fabricante de las diferentes sustancias. se muestran los datos necesarios para realizar los cálculos, utilizando la [ecuación](#)  $m = \frac{RM \cdot 0.05 \cdot V \cdot PM \cdot 100}{P}$

(57) para cada una de las sustancias utilizadas.

Tabla 1. Datos reportados por el fabricante de las diferentes sustancias. PM: peso molecular. P: pureza

Sustancia	PM (g/mol)	P
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	375.130	98.7 %
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	362.497	99.9 %
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	351.925	99.9 %
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	373.00	100 %
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	435.01	99.9 %
NH <sub>4</sub> OH	35.05	28 %
HNO <sub>3</sub>	63.01	70 %

Para calcular la cantidad necesaria de ácido nítrico, se utilizaron las [ecuaciones](#)  $Gd_2O_3 + 6HNO_3 = 2Gd(NO_3)_3 + 3H_2O$  (49, [Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>](#) + 6HNO<sub>3</sub> = 2Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O (50 y [Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>](#) + 6HNO<sub>3</sub> = 2Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O (51 con las se obtuvo una

relación molar  $RM_{HNO_3/Al(NO_3)_3}=3:1$ . Por tanto, el volumen de ácido nítrico  $V_{HNO_3}$ , necesario para obtener las soluciones, se calculó por la expresión:

$$V_{HNO_3} = \frac{RM \cdot 0.05 \cdot V \cdot PM \cdot 100}{P \cdot \rho_{HNO_3}} \quad (58)$$

donde se consideró la densidad del ácido nítrico  $\rho_{HNO_3}=1.51$  g/ml [61]. Obtenidas las soluciones con la estequiometría indicada, estas fueron vertidas en un vaso de precipitado, donde se mantuvieron bajo agitación vigorosa. Siempre se respetó el orden de verter primero la solución precursora de iones  $Al^{3+}$ , posteriormente la solución precursora del dopante y después la del ion  $Gd^{3+}$ . Para determinar la cantidad de cada solución,  $V_s$ , que se necesitaba para obtener un peso,  $m$ , del material, con la estequiometría de dopaje deseada,  $x$ , se utilizaron las siguientes expresiones:

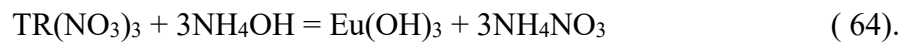
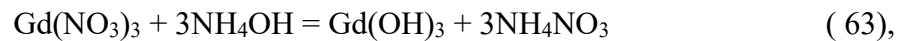
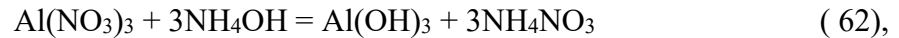
$$V_{sGd} = \frac{(1-x) \cdot m}{[(1-x)PA_{Gd} + x \cdot PA_{TR} + PA_{Al} + 3 \cdot PA_o] \cdot 0.05} \quad (59),$$

$$V_{sTR} = \frac{x \cdot m}{[(1-x) \cdot PA_{Gd} + x \cdot PA_{TR} + PA_{Al} + 3 \cdot PA_o] \cdot 0.05} \quad (60),$$

$$V_{sAl} = \frac{m}{[(1-x) \cdot PA_{Gd} + x \cdot PA_{TR} + PA_{Al} + 3 \cdot PA_o] \cdot 0.05} \quad (61).$$

### 3.2 Síntesis por método de coprecipitación inversa

La mezcla de soluciones se transportó hacia otro vaso de precipitado, usando una bomba peristáltica, con la que se garantizó un goteo lento. El vaso de precipitado, a donde se transportaron las soluciones, (nombrado desde ahora como vaso de la reacción) contenía una cantidad de hidróxido de amonio suficiente para mantener un pH de 11, agitándose vigorosamente. Mientras fue goteando la mezcla de soluciones precursoras en el vaso de la reacción, se fue observando la formación de un precipitado blanco. Las reacciones balanceadas de los nitratos con el  $NH_4OH$  se muestran a continuación:



Además, se usaron las siguientes relaciones molares:

$$RM_{NH_4OH / Gd(NO_3)_3} = RM_{NH_4OH / Al(NO_3)_3} = RM_{NH_4OH / TR(NO_3)_3} = 3:1 \quad (65).$$

La cantidad inicial del  $NH_4OH$  se calculó a partir de la expresión:

$$V_{NH_4OH} = \frac{RM \cdot (V_{sGd} + V_{sTR} + V_{sAl}) \cdot 0.05 \cdot PM \cdot 100}{P \cdot \rho_{NH_4OH}} \quad (66)$$

donde se consideró la densidad  $\rho_{NH_4OH} = 0.88$  g/ml. Aunque existiera una cantidad inicial de  $NH_4OH$ , debido a la volatilidad de esta sustancia, fue necesario ir suministrando gradualmente pequeñas cantidades que mantuvieran el pH = 11 dentro del vaso de la reacción. Agotado el goteo, se esperó una hora de envejecimiento, manteniendo la agitación magnética vigorosa. Pasada la hora, se filtró el precipitado, para esto se usó una bomba de vacío con el objetivo de acelerar el proceso de filtrado. Terminado el filtrado, se observó un precipitado blanco con una consistencia de lodo, como el que se muestra en la [Figura 35](#). Precipitado obtenido después de filtrar.



Figura 35. Precipitado obtenido después de filtrar.

El paso siguiente fue realizar un lavado con agua destilada a 70 °C bajo agitación magnética vigorosa. El lavado se mantuvo durante una hora, después se filtró nuevamente.

### 3.3 Síntesis por el método de citratos precursores modificado

La mezcla de soluciones con la estequiometría indicada fue vertida en un vaso de precipitado, donde se mantuvo bajo agitación vigorosa y calentamiento. Cuando la mezcla alcanzó la temperatura de 80 °C, se agregó una solución de ácido cítrico (AC). La relación molar entre el AC y los iones de  $Gd^{3+}$  y  $Al^{3+}$  fue de 2:1. Se utilizó un AC de J. T. Barker con un peso molecular de 210. 14 g/mol, que fue agregado para que se produjeran los citratos de los iones precursores. La mezcla de citratos se mantuvo bajo agitación vigorosa, a 80 °C, durante 30



minutos, con el fin de permitir la total quelación de los iones precursores. Pasado el tiempo indicado, la mezcla de citratos se secó mediante la técnica de secado por atomización. En esta fase se empleó un mini secador por atomización marca YAMATO–ADL31. Los parámetros usados en el equipo durante el secado se muestran en la [Tabla 2](#). Parámetros utilizados para llevar a cabo el secado por atomización. Los valores se relacionan con las escalas que da el equipo YAMATO– ADL31.

Tabla 2. Parámetros utilizados para llevar a cabo el secado por atomización. Los valores se relacionan con las escalas que da el equipo YAMATO– ADL31.

Temperatura de entrada	200 °C
Nivel de Flujo (aspirador)	0.32 m <sup>3</sup> /min
Nivel de Bombeo (bomba peristáltica)	20 mL/min
Presión del atomizador	1 kgf/cm <sup>2</sup>

### 3. 4 Síntesis de GdAlO<sub>3</sub> por el método Pechini modificado.

Para realizar el método de Pechini modificado, se le dio continuidad al método de citratos precursores, agregando etilenglicol a la mezcla de soluciones precursoras, después de transcurrida la media hora de formación de citratos. La mezcla se mantuvo, durante una hora, bajo agitación vigorosa y a 80 °C de temperatura, para propiciar la reacción de polimerización. Se sintetizaron polvos compuestos por GdAlO<sub>3</sub> sin dopar. Además, se usó una relación molar, RM=2:1, entre el C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> y los iones Gd<sup>3+</sup> y Al<sup>3+</sup>. Para calcular la cantidad necesaria de etilenglicol se empleó la [ecuación](#)  $V_{NH4OH} = RM \cdot (V_{SGd} + V_{STR} + V_{SAl}) \cdot 0.05 \cdot PM \cdot 100 \cdot P \cdot \rho_{NH4OH}$  ( 66, considerando un peso molecular del C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> igual a 62.07 g/mol, una densidad de 1.11 g/cm<sup>3</sup> y una pureza del cien por ciento. Pasado el tiempo mencionado, se llevó la mezcla a secado por atomización, manteniendo las mismas condiciones que se muestran en la [Tabla 2](#). Parámetros utilizados para llevar a cabo el secado por atomización. Los valores se relacionan con las escalas que da el equipo YAMATO– ADL31.

### 3.5 Secado en horno

Posterior al segundo filtrado en la síntesis por coprecipitación inversa y después del secado por atomización en los métodos de Pechini modificado y citratos precursores modificado, los productos de síntesis se llevaron a un horno de secado por 24 horas, a una temperatura de 100 °C. En el caso del método de coprecipitación, el resultado del secado se compuso de aglomerados en forma de piedras blancas, como las que se muestran en la [Figura 36](#), los cuales se sometieron a un proceso de molienda manual para ser convertidos en polvo.

### 3.6 Ciclo de calcinación

Todos los productos de la síntesis, secados previamente, fueron sometidos a un ciclo de calcinación que inició a temperatura ambiente y que se fue desarrollando a partir de una tasa de calentamiento de 5 °C·min<sup>-1</sup>. La temperatura hasta la que se calcinó la muestra fue variable para el material intrínseco, con dicho estudio se buscó determinar las condiciones del ciclo de calcinación que maximizaban la señal de la matriz, para reproducirlas con el material dopado. En el barrido de temperatura se tomaron en cuenta temperaturas máximas desde 900 °C hasta 1500 °C, elevando dicho parámetro en pasos de 100 °C. Con el objetivo de determinar la temperatura máxima de calcinación, que se asociaba a los polvos dopados con mayor sensibilidad TL, se calcinaron polvos con estequiometría Gd<sub>0.98</sub>Eu<sub>0.02</sub>AlO<sub>3</sub> hasta 1300 °C y 1500 °C. Determinado que la temperatura de 1500 °C era la más recomendable para sensibilizar los polvos dopados, el resto se calcinó hasta dicha temperatura.

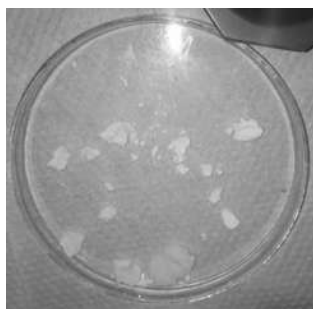


Figura 36. Polvos precursores después de secarse a 100 °C.

En la [Figura 37](#) se muestra una aproximación esquemática de los ciclos de calcinación aplicados. Alcanzada la máxima temperatura, esta se mantuvo por 5 horas y posteriormente, se enfrió el ciclo mediante intercambio térmico con el medio ambiente. En el caso del método

de coprecipitación inversa, los polvos se sometieron nuevamente a molienda manual y fueron pasados por un tamiz número 100 para homogeneizar el tamaño de partícula.

Al finalizar el secado de los polvos sintetizados por el método de citratos precursores modificado, se obtuvo un polvo blanco, el cual se llevó al horno de secado. Los polvos después del ciclo de calcinación tomaron un color café. En el caso del método citratos precursores modificado, se aplicó un barrido de temperatura máxima de calcinación desde los 1000 °C hasta los 1500 °C a los polvos precursores del material intrínseco, sabiendo que la fase GAO se volvía predominante en dicho rango. Mientras que los polvos dopados se calcinaron todos hasta 1500 °C.

### 3.7 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial

El ciclo térmico al que se sometieron los polvos precursores sintetizados por el método de coprecipitación inversa fue estudiado a partir de las técnicas de ATD y TGA. Se aplicó una rampa de calentamiento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , comenzando a temperatura ambiente y concluyendo a  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El modelo del equipo empleado es SDT Q600 de TA Instruments, el cual usa gas argón como sustancia de referencia. Se utilizaron 2 mg de muestra para desarrollar los análisis mencionados.

### 3.8 Difracción de rayos X

Los resultados de DRX se registraron en un rango de  $2\theta$  entre  $20^{\circ}$  y  $70^{\circ}$ . Se utilizó un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance que usa radiación Cu K $\alpha$  con longitud de onda  $1.541\text{ \AA}$ . Se aplicó un paso para  $2\theta$  de  $0.02^{\circ}$  y de 0.6 s para el paso temporal. La identificación de las fases cristalinas y el indexado de los picos se realizaron empleando el programa DIFFRAC.EVA V4.2.1.

#### 3.8.1 Cálculo de tamaño de cristalito

El tamaño de cristalito de los polvos sintetizados se calculó aplicando la fórmula de Scherrer expresada en la ecuación  $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$  (47). El parámetro

$\beta$ , con su correspondiente error, se determinaron aplicando ajuste gaussiano al pico principal de cada espectro, como se muestra en la Figura 37, dicho pico se ubicó a  $2\theta \approx 34^{\circ}$ . El ajuste se realizó usando el software Origin 8. El error del parámetro  $2\theta$  se estimó como 0.02, igual al paso establecido en el equipo de difracción de rayos X. El error del tamaño de cristalito  $D$  se determinó a partir de la propagación de errores.

### 3.9 Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier se empleó para detectar los enlaces químicos existentes en los polvos sintetizados. Para obtener los espectros FTIR se usó un Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier Marca: Bruker, modelo Tensor 27. Las mediciones se llevaron a cabo en el rango de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  con un paso de 4

$\text{cm}^{-1}$ . La identificación de las bandas detectadas en los espectros de FTIR fue basada en la bibliografía consultada.

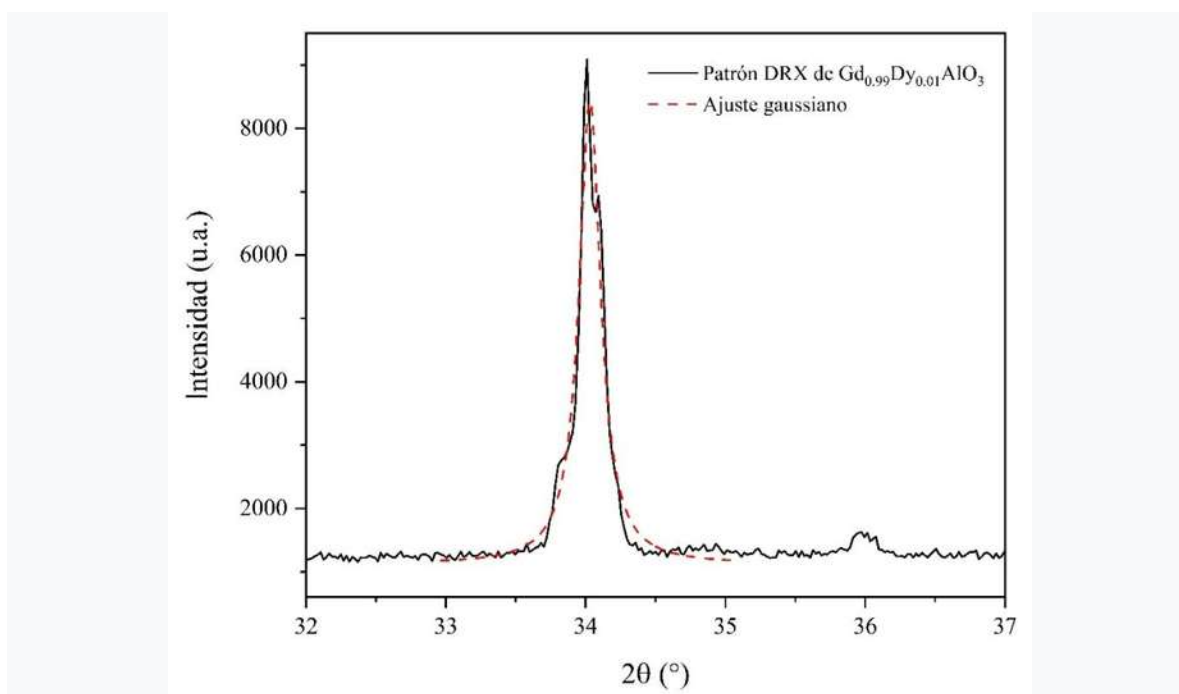


Figura 38. Ejemplo de ajuste gaussiano aplicado para determinar el parámetro  $\beta$ .

### 3.10 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman se registraron utilizando un microscopio DRX Raman de ThermoScientific Co, a una temperatura de 300 K. Los resultados se extendieron en un rango de número de onda de  $3500 \text{ cm}^{-1}$  a  $50 \text{ cm}^{-1}$ . Se utilizó un láser de 532 nm de longitud de onda, caracterizado por una potencia de 1 mW y se aplicaron 5 s de tiempo de registro y 20 escaneos por muestra.

### 3.11 Microscopía electrónica de barrido

La técnica MEB se empleó para describir la microestructura de los polvos sintetizados. El equipo empleado para este fin fue un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, marca Bruker, modelo JEOL JSM 7600F. Se tomaron imágenes de los polvos con electrones secundarios, detectados en la lente objetiva. Debido a que todos los materiales analizados eran cerámicos, se tuvo que aplicar un recubrimiento de cobre a cada una de las muestras, previo a los análisis. Los valores de tamaño de grano se calcularon utilizando el

programa Lince, para obtener estos resultados se calculó el promedio de 100 granos por imagen.

### 3.12 Mediciones de termoluminiscencia

Antes de obtener las curvas de brillo de cada fósforo sintetizado, se pesó una cantidad de material igual a 10 mg. Dicha cantidad de polvo fue calentada, en cada caso, desde temperatura ambiente hasta 400 °C, con una tasa de calentamiento de 10 °C·s<sup>-1</sup>. El valor de la tasa de calentamiento fue seleccionado con el objetivo de obtener una relación señal/ruido, suficientemente buena, como para analizar los resultados correctamente. Las mediciones se realizaron utilizando un lector automático de Freiberg Instruments, marca lexsygsmart, que posee una fuente beta de <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y capaz de suministrar una tasa de dosis de 0.11 Gy·s<sup>-1</sup>. Para determinar la influencia de la variación de la dosis beta, sobre las respuestas TL, se suministraron dosis en el rango ubicado desde 1.1 Gy hasta 44 Gy. La reproducibilidad de las señales TL se estimó, repitiendo el mismo ciclo diez veces, lo cual estuvo basado en suministrar una dosis de 13.2 Gy a la muestra y posteriormente, aplicar el ciclo de calentamiento mencionado.

#### 3.12.1 T<sub>max</sub>-T<sub>stop</sub>

Los estudios de T<sub>max</sub>-T<sub>stop</sub> fueron aplicados para determinar la cantidad de picos que constituían las curvas termoluminiscentes. A las curvas TL se les aplicaron catorce procesos de borrado, cada borrado estuvo caracterizado por un valor de T<sub>stop</sub> diferente, comenzando por 30 °C y culminando con 290 °C. Al calentar la muestra hasta el último valor de T<sub>stop</sub> mencionado, se obtuvo un borrado total de cada curva. Los valores de T<sub>stop</sub> se incrementaron aplicando un paso de 20 °C. Para desarrollar los ciclos de calentamiento truncados en las temperaturas de T<sub>stop</sub> y los ciclos completos, se aplicó una tasa de calentamiento de 10 °C·s<sup>-1</sup>. Cada valor de T<sub>stop</sub> fue vinculado con un valor de T<sub>max</sub>, definido como el primer pico observado en la curva de brillo, registrada al aplicar el ciclo térmico sin trazar, como se indica en la [Figura 39](#). Valor de T<sub>max</sub> representado en una de las curvas registrada por el métodos de T<sub>max</sub>-T<sub>stop</sub>. Se determinó la cantidad de picos que componían las curvas TL, a partir del número de escalones observados en cada una de las gráficas conformadas con los

pares  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$ . El orden cinético, asignado a cada pico, fue determinado a partir de la forma de cada escalón, basándose en la teoría descrita en la 1.6  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$ . Se realizaron tres estudios a cada una de las muestras, la diferencia entre ellos fue la dosis de radiación beta suministrada, aplicándose 13.2 Gy, 26.4 Gy y 39.6 Gy.

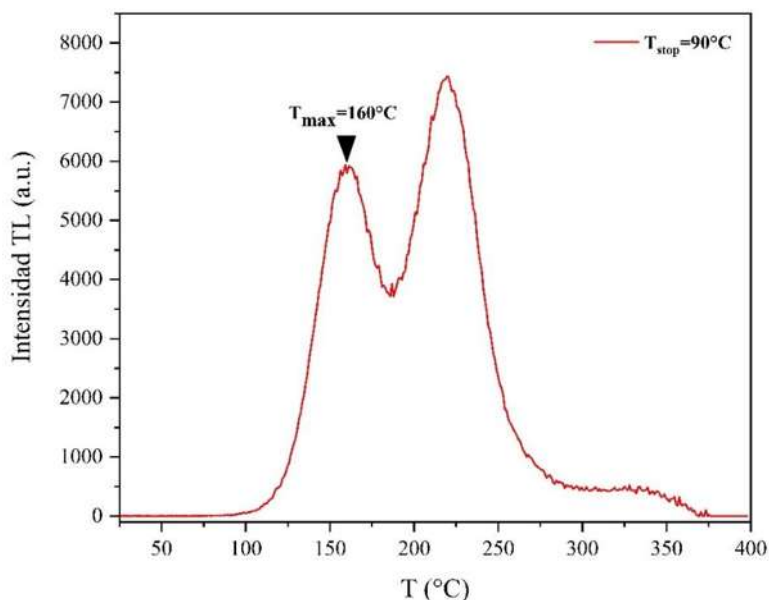


Figura 39. Valor de  $T_{\max}$  representado en una de las curvas registrada por el métodos de  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$ .

### 3.13 Mediciones de luminiscencia ópticamente estimulada (LOE)

Para obtener la respuesta de la luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) de las muestras, se analizaron aproximadamente  $\sim 10$  mg por muestra. Se estimularon las muestras con fotones caracterizados por dos longitudes de onda diferentes, 458 nm o 525 nm. La potencia del haz de los fotones fue de  $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Se hizo incidir el estímulo durante 100 s.

### 3.14 Deconvolución de las curvas

Las curvas de termoluminiscencia se deconvolucionaron, para determinar el número de picos que las constituían y obtener los parámetros cinéticos de las trampas o defectos en los cuales fueron almacenados los electrones. Para llevar a cabo dicho fin, se utilizó el programa TLanal [62, 63]. Se consideró que cada curva estaba compuesta por picos, cuya formación se había regido por una cinética de orden general. Se determinó, para cada pico, la profundidad de la trampa  $E$ , el factor de frecuencia  $s''$  y el orden cinético  $b$ . El parámetro que utiliza el

programa mencionado, para determinar la calidad de la deconvolución, es la figura de mérito (FDM). Para establecer si las deconvoluciones tenían la calidad suficiente, fue usado el criterio planteado por Misra y Eddy, quienes consideraron que el ajuste era correcto, si el parámetro FDM era menor a un 2.5 % [64]. Los valores del área debajo de curva de la intensidad TL con respecto a la temperatura fueron obtenidos mediante integración matemática, realizada dentro del intervalo de medición de la respuesta TL, desde los 25 °C hasta los 400 °C, usando el programa Origin 8.

Las curvas LOE se deconvolucionaron mediante el uso del programa Origin 8. Fue considerado que las curvas experimentales estaban compuestas por tres funciones, asociadas a tres tipos de trampas electrónicas (superficiales, dosimétricas y profundas) como se expresó

en la ecuación  $I_{LOE} = n_{10}p_1e^{-tp_1} + n_{20}p_2e^{-tp_2} = I_{10}e^{-\frac{t}{\tau_{1d}}} + I_{20}e^{-\frac{t}{\tau_{2d}}}$  ( 45),. Además,

fue calculada la sección eficaz  $\sigma(\lambda)$ , de cada uno de los tipos de trampa, a partir de la ecuación

$$\sigma(\lambda) = \frac{1}{\Phi(\lambda)} \frac{S_{LOE}}{I_{LOE}} \quad ( 36)..$$



## Capítulo 4. Resultados y discusión

En esta sección se realizaron la presentación y correspondiente discusión de los resultados obtenidos. Se comenzó por el análisis de los polvos compuestos por la matriz de aluminato de gadolinio (GAO), sin dopar y sintetizados por el método de coprecipitación inversa. A continuación, se encuentran los resultados de las muestras de GAO dopado con las tierras raras, para cinco concentraciones molares diferentes,  $x=0.01$ ,  $x=0.02$ ,  $x=0.05$ ,  $x=0.07$  y  $x=0.10$ , sintetizadas por el método de coprecipitación inversa. La discusión siempre estuvo enfocada en determinar la influencia del método de síntesis y de la concentración de dopante sobre el material huésped, tanto en sus propiedades estructurales (fases cristalinas, enlaces químicos, morfología), como en sus propiedades funcionales (termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada). A continuación, fueron reportados resultados similares para los polvos sintetizados por el método de citratos precursores modificado. En las secciones relacionadas con el material intrínseco, se incluyen los resultados obtenidos al aplicar el barrido de temperatura de calcinación. Este análisis se enfocó en determinar las condiciones con las que se produjeron los polvos más sensibles a la técnica TL, compuestos por la matriz GAO, sin dopar. El reporte incluye los resultados de aplicar las técnicas: Análisis térmico diferencial, análisis termogravimétrico, difracción de Rayos X, espectroscopías infrarroja y Raman, microscopía electrónica de barrido, análisis termoluminiscente y de luminiscencia estimulada ópticamente. Para referirse a cada técnica, se usaron los acrónimos siguientes: Análisis Térmico Diferencial (ATD), Análisis Termogravimétrico (ATG), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía Raman (no se usó acrónimo), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Análisis Termoluminiscente (ATL), Análisis de Luminiscencia Ópticamente estimulada (ALOE). Además, se reportaron los resultados obtenidos al aplicar estudios de  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$ , respuestas TL para diferentes tasas de calentamiento, reproducibilidad de la señal, linealidad de la señal con la dosis, fotoblanqueado y deconvolución de las respuestas luminiscentes estimuladas, que fueron aplicados a los fósforos sintetizados por el método de coprecipitación inversa, ya que fueron los que mostraron buena sensibilidad a los estímulos aplicados. Cada resultado se discutió, con enfoque en la descripción de los fenómenos que daban lugar a las respuestas TL y LOE de los diferentes fósforos sintetizados, en el análisis de las potencialidades de cada material

para ser utilizados como dosímetro de radiación beta y en la búsqueda de las condiciones de síntesis y de estímulo, que produjeran las respuestas luminiscentes más recomendables para la aplicación que se propuso.

#### 4.1 ATD y ATG de polvos precursores compuestos por la matriz GAO sin dopar

En la [Figura 40](#) se reflejan los resultados de aplicar las técnicas ATG y ATD a los polvos precursores, secados a 100 °C, de la matriz GAO, sin dopar.

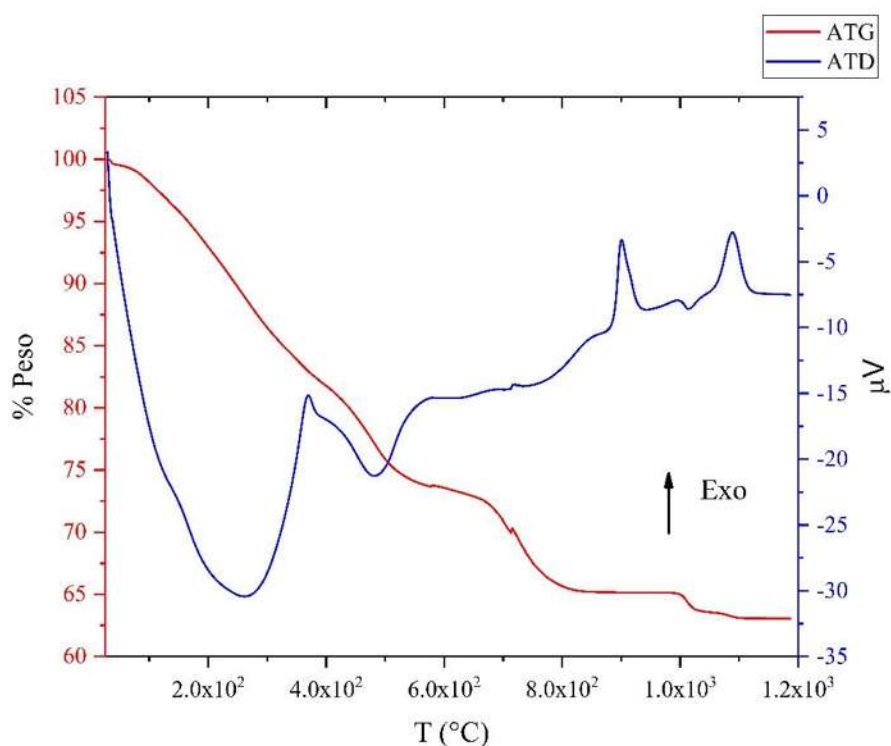


Figura 40. Perfiles obtenidos al aplicar las técnicas ATG y ATD a los polvos precursores de la matriz GAO, sin dopar.

El perfil de ATG mostró 5 pasos, asociados cada uno a procesos de pérdida de peso. El primero, ubicado en el intervalo desde temperatura ambiente hasta 175 °C fue característico de la descomposición del agua fisisorbida y se caracterizó por una pérdida aproximada del 3 % del peso. Esta primera pérdida de peso fue acompañada, en la curva ATD, por una pequeña endoterma. La mayor pérdida de peso ( $\sim 12$  %) se observó en el rango de temperatura ubicado desde 175 °C a 350 °C. Este segundo escalón en el perfil de ATG se asoció con una endoterma muy pronunciada en la curva ATD. Las dos singularidades observadas, se relacionaron con la reacción de descomposición del agua estructural, presente de los polvos precursores. El siguiente escalón en el perfil de ATG, se localizó desde 350 °C a 580 °C y

estuvo caracterizado por una pérdida de peso del 8 %, aproximadamente. En el perfil de ATD, en el mismo intervalo, se notó claramente una endoterma, que ha sido asociada en la bibliografía con la reacción de descomposición de las especies NO<sub>x</sub>, como por ejemplo NO, NO<sub>2</sub> y NO<sub>3</sub> [23]. Además, en este intervalo de temperatura, debió ocurrir la dehidroxilación de los óxidos de gadolinio y aluminio para formar los compuestos intermedios GdOOH y AlOOH, respectivamente, según las ecuaciones [65, 66, 67]:



A medida que la temperatura fue aumentando, se identificó una pérdida de peso, que se extendió desde 580 °C a 790 °C, en el mismo intervalo se detectó una pequeña endoterma en la curva ATD, la cual se localizó a ~711 °C. Dichos escalón en la curva ATG y endoterma debieron estar relacionados con la deshidratación de los compuestos GdOOH y AlOOH, para dar lugar a la formación de los óxidos asociados a cada precursor. Lo descrito ocurrió según las fórmulas [65, 66, 67]:



La última pérdida de peso fue de un 2 %, aproximadamente y ocurrió desde 900 °C hasta 1089 °C, rango de temperatura en el que seguramente ocurrió la descomposición del resto de agua quimisorbida. En este intervalo de temperatura se observaron, en el perfil de ATD, dos exotermas muy prominentes, que como se confirmará en los resultados obtenidos por DRX, estuvieron relacionadas con cambios de fase.

## 4.2 DRX

Los patrones de difracción de rayos X se reportaron, primero para la matriz sin dopar y posteriormente para la matriz activada. Como se dopó con tres iones diferentes de tierras raras, los resultados se organizaron por ion dopante, mostrando primero los patrones asociados a los polvos dopados con el ion Eu<sup>3+</sup>, en medio el dopaje con el ion Pr<sup>3+</sup> y por último los asociados al ion Dy<sup>3+</sup>. En la investigación se aplicó el método de coprecipitación inversa y después el de Pechini modificado y de citratos precursores modificado, ese orden

fue respetado en el reporte. Además, se incluyen los resultados de tamaño de cristalito, calculado para cada producto de síntesis.

#### 4.2.1 Resultados de DRX obtenidos para materiales sintetizados por el método de coprecipitación inversa

##### 4.2.1.1 Resultados DRX obtenidos para la matriz GAO sin dopar sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 41](#) se muestran los patrones de difracción de rayos X, obtenidos para los polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa y calcinados aplicando un barrido de temperatura máxima, desde los 900 °C hasta los 1500 °C.

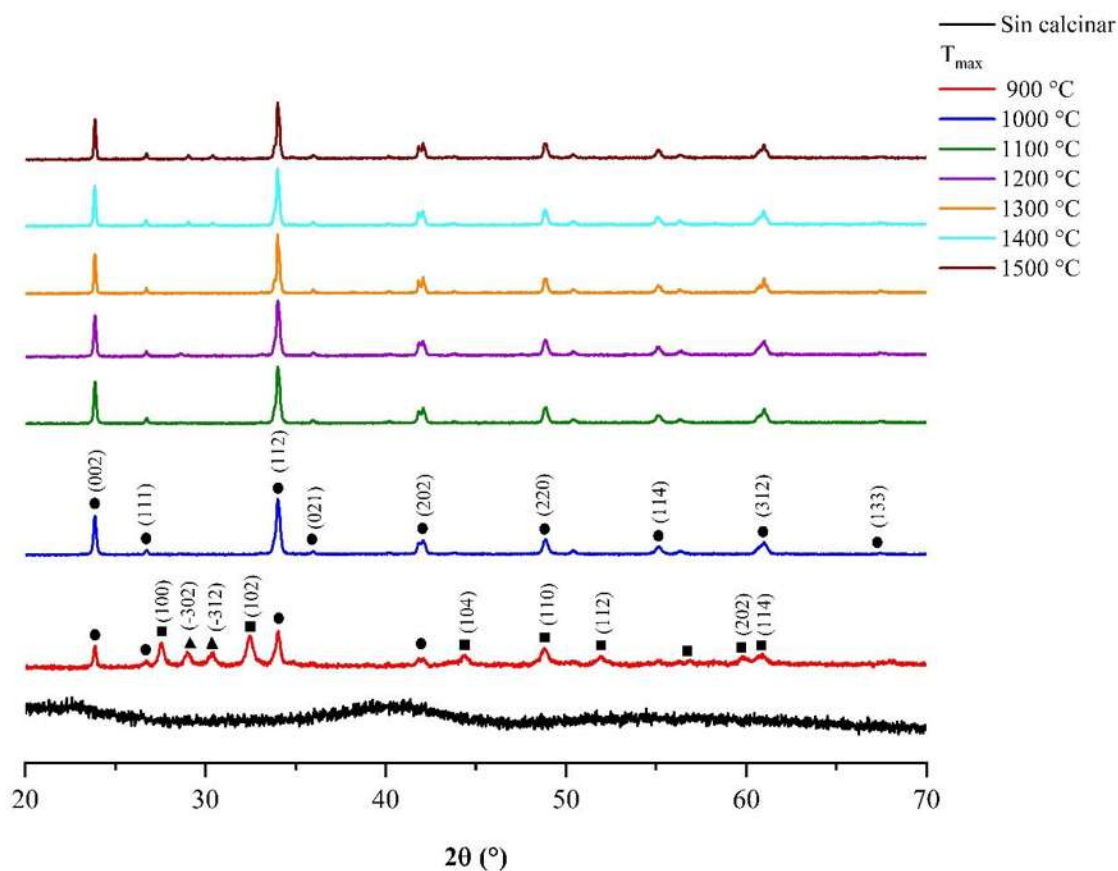


Figura 41. Patrones de difracción de rayos X, obtenidos para el material intrínseco, calcinado aplicando un barrido de temperatura máxima. ● Fase GAO. ■ Fase GAH. ▲ Fase GAM.

Los polvos secados a 100 °C y sin ser sometidos a un posterior proceso de calcinación, no estuvieron caracterizados por formación cristalina, como lo indicó la ausencia de picos en el patrón de difracción, registrado para esta muestra. El patrón de difracción obtenido para la muestra calcinada hasta 900 °C mostró la existencia de las fases GAH ( PDF 04-006-5198), GAO (PDF 00-046-0395) y GAM ( PDF 00-046-0396). Los resultados indicaron, que la primera exoterma detectada mediante ATD, se produjo por un cambio de fase, donde el material cambió de un estado completamente amorfo, al inicio de la formación de arreglos cristalinos. A partir de la temperatura máxima de calcinación de 1000 °C, se observó la existencia de las fases GAO (PDF 00-046-0395) como fase principal y GAM (PDF 00-046-0396) como fase remanente. Los estudios demostraron un cambio de fase de GAH a GAO, después de calcinar el material por encima de los 1000 °C, que a su vez estuvo asociado a una endoterma en el perfil de ATD. Sin embargo, la fase remanente estuvo presente en todos los patrones, en menor o mayor medida. En este estudio fue demostrada la dificultad de obtener la fase pura GAO, sin fases remanentes, a partir del método de coprecipitación. La aparición de fase remanente en todas las muestras, después de aplicar el barrido de temperaturas, se debió a un proceso de segregación de los iones  $Gd^{3+}$ , que propiciaron la aparición de una fase con una estequiometría diferente a la esperada.

Los tamaños de cristalito, para cada uno de los polvos compuestos por la matriz sin dopar, se muestran en la [Tabla 3. Valores de tamaño de cristalito,  \$D\$ , calculados por](#) la fórmula de Scherrer.  $E(D)$  error calculado para  $D$ . Se observó que el valor de  $D$  tuvo una tendencia a crecer, hasta que alcanzó un máximo para una  $T_{max}= 1300$  °C, después de dicho valor de temperatura máxima de calcinación, el tamaño de cristalito descendió y recuperó su tendencia a crecer con  $T_{max}$ . Por tanto, se obtuvo una mayor organización cristalina cuando el material se calcinó hasta los 1300 °C. Este resultado pudo estar relacionado también con un cambio de las proporciones de las fases principal y remanente. La formación cristalina del material intrínseco estuvo asociada la respuesta TL como se observará en los resultados mostrados a continuación.

#### 4.2.1.2 Resultados DRX obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En [Figura 42](#) se muestran los patrones de difracción de rayos X, obtenidos para cada uno de los polvos, dopados con diferentes concentraciones de ion  $\text{Eu}^{3+}$  y calcinados hasta una temperatura máxima de 1500 °C, también se incluye el patrón de los polvos compuestos por la matriz GAO, sin dopar, a modo de comparación. En dicha figura se observa que prevalece la fase ortorrómbica  $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$  (muy similar a la fase GAO de la tarjeta PDF 00-046-0395) típica del material dopado con europio, pero a bajas concentraciones, la cual está de acuerdo a la tarjeta PDF 04-014-2973. En todos los espectros coexistió con la fase principal, en mayor o menor grado, la fase monoclinica  $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ , correspondiente a la tarjeta PDF 00-046-0396.

Tabla 3. Valores de tamaño de cristalito,  $D$ , calculados por la fórmula de Scherrer.  $E(D)$  error calculado para  $D$ .

$T_{\text{max}}$ (°C)	$D$ (nm)	$E(D)$
1000	31.11	0.001
1100	34.66	0.002
1200	34.98	0.002
1300	40.53	0.002
1400	38.63	0.002
1500	39.63	0.002

Al igual que en los polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, la fase no deseada estuvo presente, a pesar de una disminución de iones  $\text{Gd}^{3+}$ , producto de la sustitución de dichos iones por los iones dopantes. Es posible que la sustitución de iones  $\text{Gd}^{3+}$  no haya sido lo suficientemente importante, como para evitar la segregación de gadolinio durante el proceso de síntesis. Por tanto, se repitieron los factores que propiciaron la formación de la fase GAM no deseada, con una estequiometría diferente a la fase GAO.

Los valores de tamaño de cristalito, calculados por la ecuación de Scherrer, para los polvos dopados con iones  $\text{Eu}^{3+}$ , se muestran en la [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.](#) Los resultados de tamaño de cristalito mostraron una tendencia a crecer con el aumento de la concentración de dopante. Fue notable como el parámetro alcanzó un máximo para un 5% de dopante y posteriormente decreció. El valor mínimo se ascribió al material sin

dopar, lo que fue justificable, por la superioridad en tamaño de radio atómico del ion  $\text{Eu}^{3+}$  sobre el ion  $\text{Gd}^{3+}$  [68].

#### 4.2.1.3 Resultados DRX obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Pr}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la Figura 43 se muestran los patrones de difracción, obtenidos para los polvos compuestos por la matriz sin dopar y dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Pr}^{3+}$ .

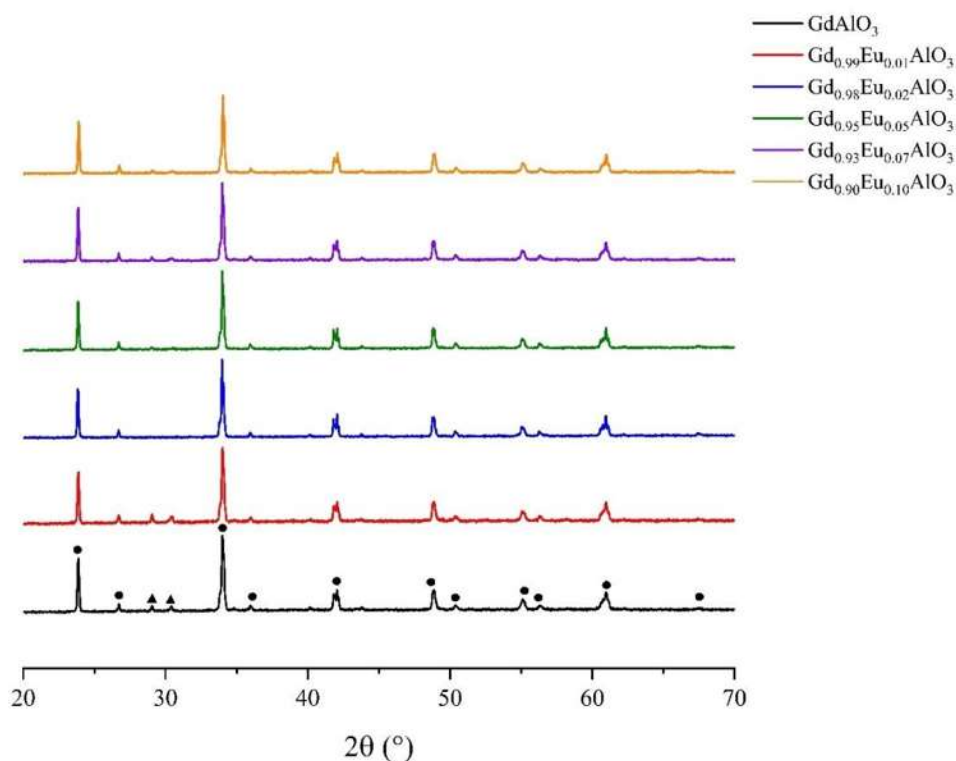


Figura 42. Patrones de difracción de rayos X, obtenidos para muestras compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , calcinadas hasta 1500 °C durante 5 h. ● Fase  $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ . ▲ Fase GAM.

Tabla 4. Valores de tamaño de cristalito, calculados por la ecuación de Scherrer, para polvos con diferentes concentraciones del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , calcinados hasta 1500 °C.

x	D (nm)	E (D)
0	46.78	0.002
0.01	46.79	0.002
0.02	49.99	0.002
0.05	50.45	0.002
0.07	49.30	0.002
0.10	48.68	0.002

En la [Figura 43](#) anterior los patrones coinciden con la fase ortorrómbica de  $\text{GdAlO}_3$ , vinculada con la tarjeta PDF 00-046-0395. En todos los polvos estuvo presente la fase no deseada  $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  monoclinica. Los picos asociados a la fase no deseada, GAM, estuvieron ubicados a valores de  $2\theta = 28.97^\circ$  y  $30.38^\circ$ . No hubo fases asociadas al ion  $\text{Pr}^{3+}$ , debido a las bajas concentraciones del dopante. Se consideró, como en los casos anteriores, que la presencia de esta fase remanente fue producto de una segregación del precursor del ion  $\text{Gd}^{3+}$ . Este fenómeno presentó una gran dificultad para evitarlo, cuando se utilizó el método de coprecipitación inversa.

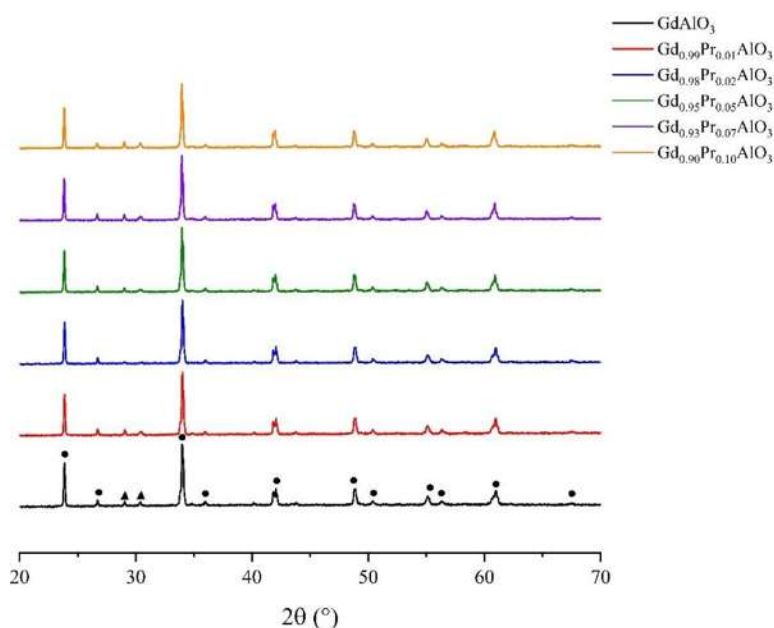


Figura 43. Patrones de difracción de rayos X, obtenidos para muestras compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Pr}^{3+}$ , calcinadas hasta  $1500^\circ\text{C}$  durante 5 h. ● Fase GAO. ▲ Fase GAM.

Los valores de tamaño de cristalito, calculados por la ecuación de Scherrer, para los polvos dopados con iones  $\text{Pr}^{3+}$ , se muestran en la [Tabla 5](#).

Tabla 5. Valores de tamaño de cristalito, calculados utilizando la ecuación de Scherrer, para polvos con diferentes concentraciones de ion  $\text{Pr}^{3+}$ .

C (% molar)	D(nm)	E (D)
0	46.78	0.002
0.01	48.65	0.002
0.02	47.98	0.002
0.05	49.52	0.002
0.07	52.68	0.002



0.10 | 54.54 | 0.002

La tendencia registrada, para los valores de tamaños de cristalito mostrados en la [Tabla 5](#), fue claramente ascendente, con el aumento de la concentración de dopante. Esta tendencia se justificó por la diferencia del radio iónico entre los iones  $\text{Pr}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ . El praseodimio tiene un radio iónico de 1.09 Å, mientras que el gadolinio posee un radio iónico de 1.02 Å [68].

#### 4.2.1.4 Resultados DRX obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Dy}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 44](#) es posible encontrar los patrones de difracción, asociados a los polvos con la estequiometría  $\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{AlO}_3$ , para cinco concentraciones de dopante diferentes:  $x = 0.01$ ; 0.02; 0.05; 0.07 y 0.10, incluyendo a la matriz GAO, sin dopar, con el objetivo de ejercer una comparación. Todos los polvos fueron calcinados hasta 1500 °C. Fue notable como prevalecía la fase aluminato de gadolinio ortorrómbico, asociada a la tarjeta PDF 00-046-0395. Así como, la fase no deseada,  $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ , estuvo presente en todos los polvos sintetizados. El hecho de que no haya presencia de picos característicos de otras fases, se debió a la baja concentración del dopante que no produjo la formación de fases asociadas al ion  $\text{Dy}^{3+}$ . La precipitación de la fase GAM estuvo vinculada a un proceso de segregación de los precursores del ion  $\text{Gd}^{3+}$ , al igual que en los casos anteriores. Para este caso la sustitución de iones  $\text{Gd}^{3+}$  por iones  $\text{Dy}^{3+}$ , tampoco evitó la aparición de la fase no deseada.

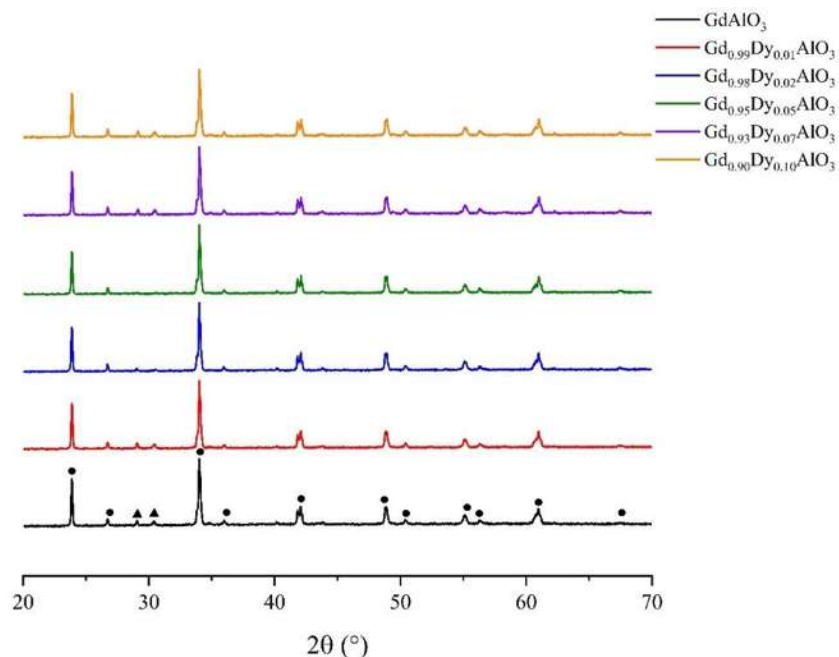


Figura 44. Patrones de difracción de rayos X, obtenidos para muestras compuestas por la matriz GAO, dopada con diferentes concentraciones del ion  $Dy^{3+}$ , calcinadas hasta 1500 °C durante 5 h. ● Fase GAO. ▲ Fase GAM.

Los valores de tamaño de cristalito, calculados por la ecuación de Scherrer, para los polvos dopados con iones  $Dy^{3+}$  se muestran en la [Tabla 6](#).

Tabla 6. Valores de tamaño de cristalito, calculados por la ecuación de Scherrer, para polvos con diferentes concentraciones del ion  $Dy^{3+}$ . C: concentración de dopaje, D: tamaño de cristalito, E(D): error.

C (% molar)	D (nm)	E (D)
0	46.78	0.002
1	43.96	0.002
2	47.74	0.002
5	48.39	0.002
7	47.47	0.002
10	45.91	0.002

En el caso de los polvos dopados con iones  $Dy^{3+}$ , los valores de tamaño de cristalito se mantuvieron similares, durante todo el rango de concentración del dopante, como lo demostró el cálculo de varianza de dichos valores, el cual fue igual a 2.11. El resultado obtenido para la muestra sin dopar no fue el menor, resultado que entró en discordia con los obtenidos para la matriz dopada con los otros iones de tierras raras y que se puede asociar a la semejanza existente entre los radios iónicos del ion sustituido y del ion dopante. El mayor valor de tamaño de cristalito correspondió a la muestra con estequiometría de dopante,  $x=0.05$ , al igual que para los polvos dopados con iones  $Eu^{3+}$ . La coherencia entre resultados, obtenida para ambos dopantes, se debió a que las sustancias gadolinio, europio y disprosio, se encuentran muy cercanas en la tabla periódica. En consecuencia, poseen radios iónicos muy similares, por lo que la sustitución no produjo cambios considerables en la red cristalina del material [68, 69].

## 4.2.2 Materiales sintetizados por el método Pechini modificado

### 4.2.2.1 Resultados DRX obtenidos para la matriz GAO sin dopar sintetizada por Pechini modificado

En la [Figura 45](#) se muestran los patrones de difracción, obtenidos para polvos sintetizados por el método de Pechini modificado y calcinados hasta diferentes temperaturas (1000, 1100 y 1500). Sólo fueron indexados picos asociados a la fase GAO, sin fases remanentes. Los

resultados de la técnica de difracción de rayos X demostraron que con el método Pechini modificado fue posible evitar la segregación de iones  $Gd^{3+}$  que ocurrió al aplicar el método de coprecipitación inversa. Este proceso de síntesis se caracteriza por la formación, primero, de citratos de los iones precursores y posteriormente, por agregar un agente polimerizante, para generar cadenas de oxi-hidróxidos que enlazan a los iones citratos formados con anterioridad. Las cadenas poliméricas permiten una excelente distribución de los iones precursores, lo cual evita la segregación [51, 58, 59]. Por tanto, fue posible concluir que el método de síntesis Pechini modificado mostró resultados más satisfactorios que el método de coprecipitación inversa, para sintetizar la fase GAO pura, sin fases remanentes.

Los valores de tamaño de cristalito, calculados por la ecuación de Scherrer para los polvos compuestos por la matriz sin dopar y sintetizados por el método de Pechini modificado, se muestran en la [Tabla 7](#).

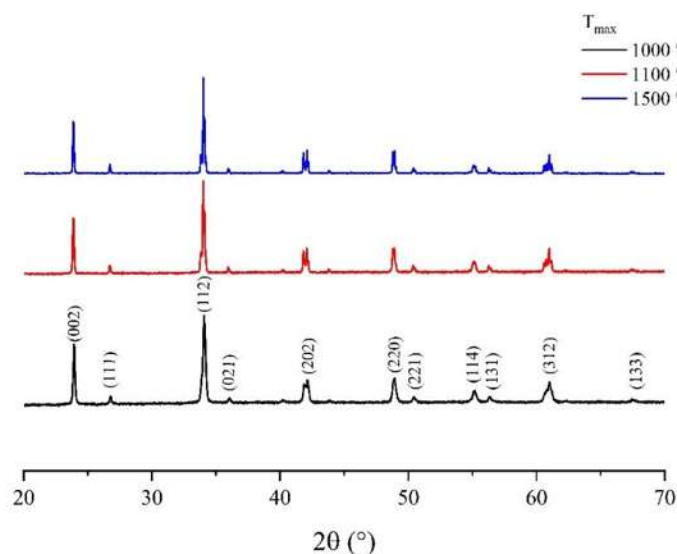


Figura 45. Patrones de difracción de rayos X, obtenidos para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, calcinados aplicando un barrido de temperatura máxima.

Tabla 7. Valores de tamaño de cristalito, calculados por la ecuación de Scherrer, para polvos compuestos por el material intrínseco, sintetizados por el método Pechini y calcinados hasta diferentes temperaturas máximas.  $D$ : tamaño de cristalito,  $E(D)$ : error.

$T_{max}$ (°C)	$D$ (nm)	$E(D)$
1000	32.96	0.002
1100	43.33	0.002
1500	48.39	0.002

En comparación con los valores de tamaño de cristalito incluidos en la [Tabla 3](#), los polvos sintetizados por el método de Pechini modificado mostraron un mayor desarrollo cristalino. El aumento de la temperatura de calcinación, en la mayoría de los casos, favoreció al crecimiento de cristalito.

#### **4.2.3 Materiales sintetizados por el método citratos precursores modificado**

##### **4.2.3.1 Resultados DRX obtenidos para la matriz GAO sin dopar sintetizada por citratos precursores modificado**

En la [Figura 46](#) se muestran los patrones de difracción, obtenidos para polvos sintetizados por la ruta citratos precursores modificados y calcinados hasta diferentes temperaturas (1000, 1100, 1200, 1300, 1400, y 1500 ° C). En todos los patrones se indexaron picos de difracción asociados la fase aluminato de gadolinio ortorrómbico, esta fue la fase predominante, sin fases remanentes. En resultados anteriores se vio que era prácticamente inevitable la aparición de la fase remanente,  $Gd_4Al_2O_9$ , cuando se empleaba la ruta de síntesis de coprecipitación inversa. Estos resultados demostraron que, la ruta citratos precursores modificado fue más recomendable para obtener la fase pura  $GdAlO_3$  ortorrómbica, que la ruta coprecipitación inversa. Como ha sido mencionado, el método citratos precursores modificado suprime un paso, respecto al método Pechini, no se usa el etilenglicol para producir la polimerización, por lo que esta ruta es más económica y rápida. La razón mencionada anteriormente, junto a la pureza de fase obtenida para los polvos sintetizados por el método citratos precursores modificado y las sensibilidades TL similares, obtenidas para los polvos sintetizados, tanto por citratos precursores como por Pechini (lo cual se muestra a posteriori en el documento), justificaron la decisión de, a partir de este punto de la investigación, desechar el método Pechini modificado.

La fórmula de Scherrer aplicada a los patrones de difracción, obtenidos para los polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar y sintetizados por método de citratos precursores, produjo los valores de tamaños de cristalito mostrados en la [Tabla 8](#).

En este caso no se detectó una tendencia a crecer, del tamaño de cristalito con el ascenso de la temperatura máxima de calcinación. Más bien, fue observada una oscilación del valor, D,

como se muestra en la [Figura 47](#). En comparación con los valores análogos, obtenidos para los polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa, se obtuvieron cantidades similares, mientras que, si se comparan con los polvos producidos por la ruta Pechini modificado, se aprecia una disminución del parámetro D, cuando se sintetizó por el método citratos precursores modificado. A partir de la comparación realizada, fue posible concluir que, los procesos de polimerización favorecieron al aumento de tamaño de cristalito del material.

Tabla 8. Valores de tamaño de cristalito, calculados por la ecuación de Scherrer, para polvos compuestos por el material intrínseco, sintetizado por el método citratos precursores y calcinados hasta diferentes temperaturas. *D*: tamaño de cristalito, *E(D)*: error.

$T_{\max}$ (°C)	<i>D</i> (nm)	<i>E</i> ( <i>D</i> )
1000	40.71	0.001
1100	44.00	0.002
1200	44.27	0.002
1300	41.16	0.002
1400	38.29	0.002
1500	39.04	0.002

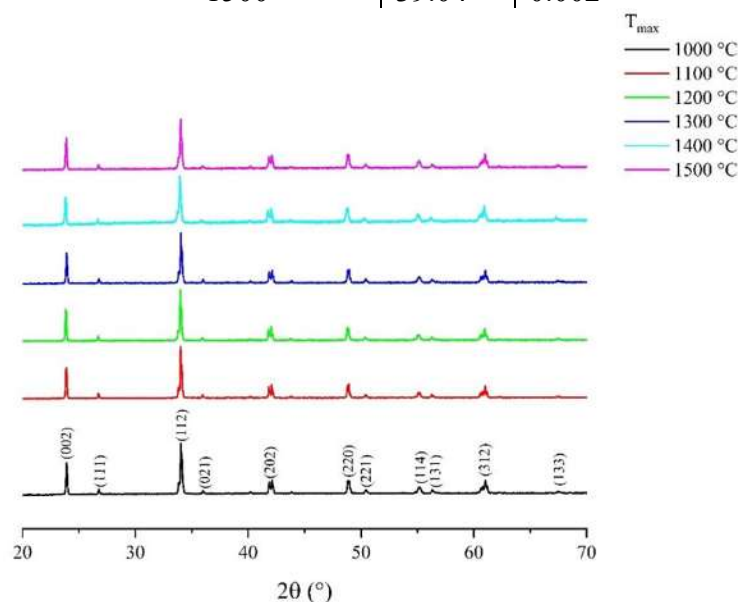


Figura 46. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para polvos compuestos por la matriz sin dopar, calcinados aplicando un barrido de temperatura máxima.

#### 4.2.3.2 Resultados DRX obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por citratos precursores modificado

En la [Figura 48](#) se muestran los patrones de difracción, obtenidos para polvos compuestos por la matriz de aluminato de gadolinio, dopados con diferentes estequiometrías de iones  $\text{Eu}^{3+}$ . Sólo se observó la presencia de la fase GAO (PDF 00-046-0395), sin fases remanentes.

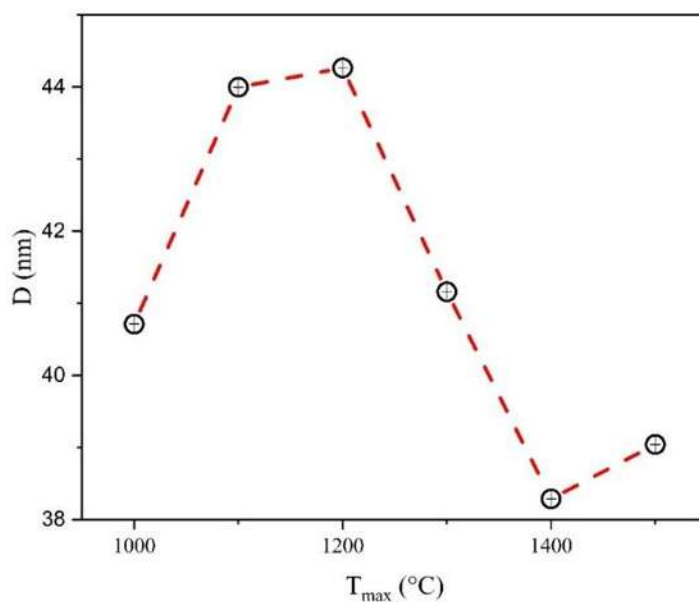


Figura 47. Comportamiento del tamaño de cristalito  $D$  con la temperatura máxima de calcinación, para los polvos compuestos por la matriz GAO, sintetizados por el método de citratos precursores modificado.

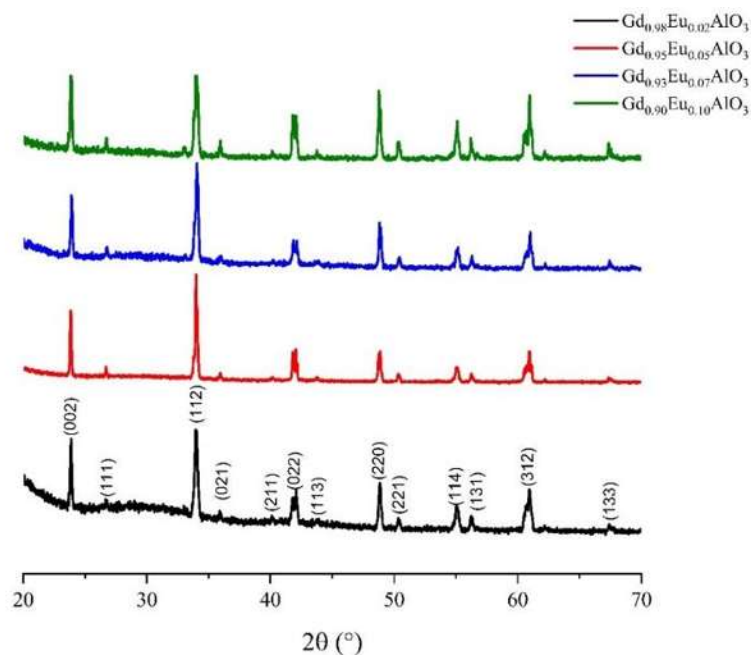


Figura 48. Patrones de difracción de rayos X. obtenidos para polvos sintetizados por el método de citratos precursores modificado y compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , calcinados hasta 1500 °C

En la .

Tabla 9 se muestran los resultados de tamaño de cristalito, determinados para los polvos dopados con europio, calculados por la fórmula de Scherrer. No existió una relación entre el porcentaje molar de dopante y el valor del tamaño de cristalito, como sí se apreció para los polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa, en la mayoría de los casos.

Tabla 9. Valores de tamaño de cristalito, calculados por la ecuación de Scherrer, para polvos con diferentes concentraciones de  $\text{Eu}^{3+}$ , calcinados hasta 1500 °C.  $D$ : tamaño de cristalito,  $E(D)$ : error.

x	D(nm)	E (D)
0.02	29.14	0.02
0.05	40.5	0.02
0.07	31.10	0.02
0.10	28.53	0.02

#### 4.2.3.3 Resultados DRX obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Pr}^{3+}$ sintetizada por citratos precursores modificado

En la [Tabla 10](#) se muestran los resultados de tamaño de cristalito, obtenidos para los polvos dopados con praseodimio, los cuales fueron calculados por la fórmula de Scherrer. La influencia del dopante sobre el tamaño de cristalito, registrada para los fósforos con igual estequiometría, pero sintetizados por el método coprecipitación inversa, no fue detectada en la [Tabla 10](#). En este caso los polvos compuestos por la matriz sin dopar no presentaron el menor desarrollo cristalino. Tampoco se registró la tendencia a crecer del valor de  $D$ , con el aumento de la estequiometría de dopante. En este caso, el valor de tamaño de cristalito alcanzó un máximo, para  $x=0.05$  y descendió para concentraciones mayores del dopante.

En la [Figura 49](#) se muestran los patrones DRX, obtenidos para polvos compuestos por la matriz de aluminato de gadolinio y dopados con diferentes concentraciones de praseodimio. Sólo fueron indexados picos asociados a la fase GAO, vinculada con la tarjeta PDF 00-046-0395. En resultados anteriores se vio que era prácticamente inevitable la aparición de la fase remanente  $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ , correspondiente a la tarjeta PDF 00-046-0396, cuando se empleaba la ruta de síntesis por coprecipitación inversa. Por lo tanto, se volvieron a confirmar las ventajas del método citratos precursores modificados, sobre el método de coprecipitación inversa, para sintetizar polvos compuestos por la fase pura GAO.

Tabla 10. Valores de tamaño de cristalito, calculados por la ecuación de Scherrer, para polvos sintetizados por el método de citratos precursores y dopados con diferentes concentraciones de  $\text{Pr}^{3+}$ .  $D$ : tamaño de cristalito,  $E(D)$ : error.

x	D (nm)	E (D)
0.01	31.06	0.02
0.02	34.75	0.02
0.05	40.48	0.02
0.07	30.68	0.02
0.10	30.62	0.02



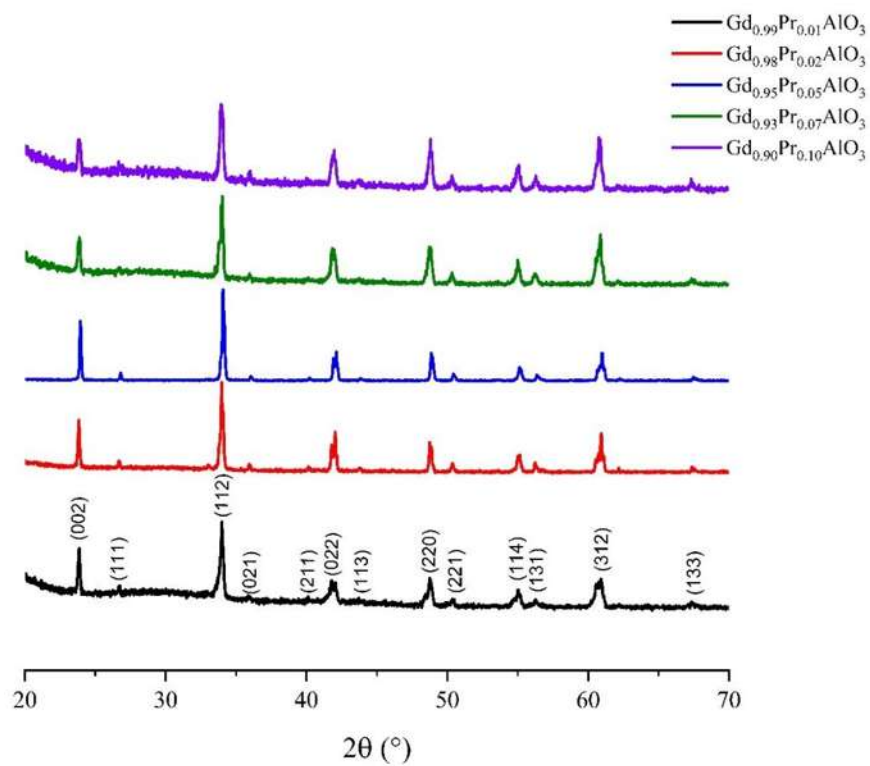


Figura 49. Patrones de DRX, obtenidos para polvos compuestos por la matriz de aluminato de gadolinio, sintetizados por el método de citratos precursores, calcinados hasta 1500 °C y dopados con diferentes concentraciones de praseodimio.

#### 4.2.3.4 Resultados DRX obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $Dy^{3+}$ sintetizada por citratos precursores modificado

En la [Figura 50](#) se muestran los patrones DRX, obtenidos para polvos compuestos por la matriz de aluminato de gadolinio, dopados con diferentes concentraciones de disprosio.

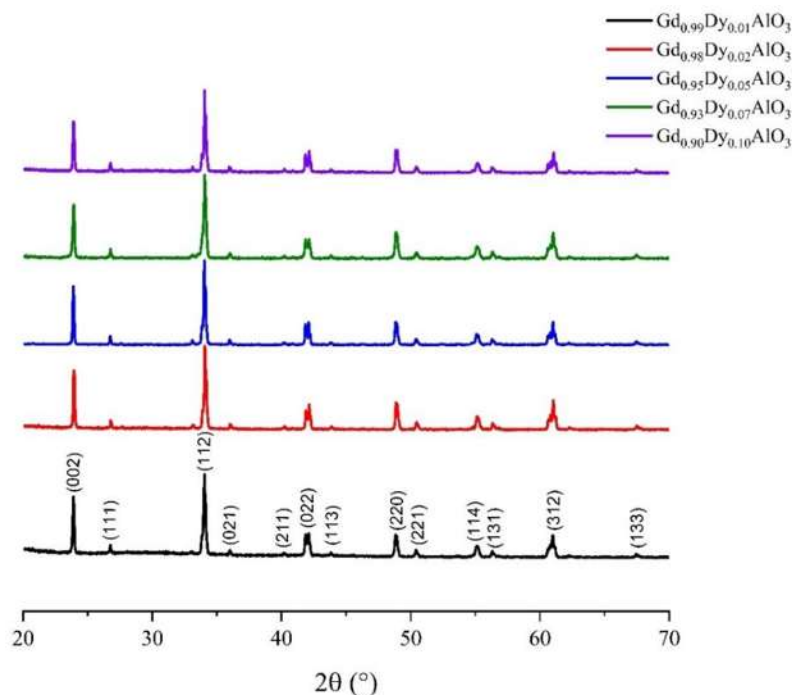


Figura 50. Patrones de DRX, obtenidos para polvos sintetizados por el método de citratos precursores modificado, compuestos por la matriz GAO, clacinados hasta 1500 °C y dopados con diferentes concentraciones del ion  $Dy^{3+}$ .

Nuevamente se obtuvieron polvos compuestos por la fase GAO (PDF 00-046-0395) sin fases remanentes. En la [Tabla 11](#) se muestran los resultados de tamaño de cristalito, registrados para los polvos dopados con disprosio, calculados por la fórmula de Scherrer. Tampoco se observó una tendencia en la que se pudieran vincular la dependencia del valor de tamaño de cristalito, con la cantidad de dopante.

Tabla 11. Valores de tamaño de cristalito, calculados por la ecuación de Scherrer, para polvos con diferentes concentraciones del ion  $Dy^{3+}$ , sintetizados por el método de citratos precursores.  $D$ : tamaño de cristalito,  $E(D)$ : error.

x	D(nm)	E (D)
0.01	39.49	0.02
0.02	39.42	0.02
0.05	42.66	0.02
0.07	37.29	0.02
0.10	43.37	0.02

### 4.3 FTIR

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier se empleó para detectar los enlaces químicos existentes en los polvos sintetizados. Los resultados en este apartado fueron en su mayoría coherentes con los obtenidos con la técnica de difracción de rayos X. Se incluyeron análisis de los polvos sintetizados por las técnicas de síntesis: coprecipitación inversa, Pechini modificado y citratos precursores modificado. Se reportan los espectros de infrarrojo primeramente de los polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, posteriormente de polvos dopados con iones  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  y finalmente  $\text{Dy}^{3+}$ .

#### 4.3.1 Materiales sintetizados por el método de coprecipitación inversa

##### 4.3.1.1 Resultados FTIR obtenidos para la matriz GAO sin dopar sintetizada por coprecipitación inversa

La [Figura 51](#) muestra el espectro FTIR de tres muestras de aluminato de gadolinio, calcinadas hasta 900 °C, 1000 °C y 1500 °C. Como se observó en la [Figura 41](#), los polvos calcinados hasta los 900 °C estaban compuestos por las fases GAH, GAM y GAO. En los espectros FTIR se identificaron bandas asociadas a dos fases, principalmente modos vibracionales de la fase GAH. Todos los espectros presentaron una banda ancha en la región de alta frecuencia, alrededor de  $3444\text{ cm}^{-1}$ , lo que indicó la presencia de agua adsorbida [70, 24, 33]. A medida que aumentó la temperatura de calcinación, esta banda perdió intensidad debido a la eliminación del agua adsorbida mediante la evaporación. Hubo otra banda común en todos los espectros, ubicada en  $1644\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuyó a modos vibracionales de flexión del agua presente en la muestra [70, 24, 33]. Además, se identificaron bandas estrechas y débiles, ubicadas a los  $1534\text{ cm}^{-1}$ ,  $1430\text{ cm}^{-1}$  y  $1384\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se asociaron a diferentes modos de vibración de especies  $\text{CO}_n$  [32, 24], como se mostró en la [Tabla 12](#). Estas especies de carbonatos, probablemente, ingresaron a la estructura a través de la absorción de  $\text{CO}_2$  proveniente de la atmósfera.

El espectro FTIR de muestras calcinadas hasta 900 °C se caracterizó por siete bandas más marcadas y fuertes, que se asociaron con modos vibracionales de grupos estructurales de  $\text{AlO}_n$  [32]. Los modos de estiramiento ( $\nu$ ) del enlace Al-O en los tetraedros de  $\text{AlO}_4$ , se manifestaron en el espectro como bandas ubicadas en  $626\text{ cm}^{-1}$  (unidades aisladas),  $709\text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup>, 820 cm<sup>-1</sup> y 875 cm<sup>-1</sup> (unidades condensadas). Vibraciones asociadas a unidades aisladas y condensadas de octaedros AlO<sub>6</sub>, fueron detectadas en forma de una banda localizada en 549 cm<sup>-1</sup>. La asignación de bandas, en la zona entre los 400 cm<sup>-1</sup> y los 540 cm<sup>-1</sup> fue imprecisa, las bandas ubicadas en 497 cm<sup>-1</sup> y 437 cm<sup>-1</sup> pudieron deberse, tanto a las vibraciones de deformación ( $\delta$ ), como a modos de estiramiento del AlO<sub>6</sub> aislado. Adicionalmente, el modo de vibración de estiramiento de los enlaces Al-O, asociados a la fase GAO, se detectó en una banda ubicada a 675 cm<sup>-1</sup> [32].

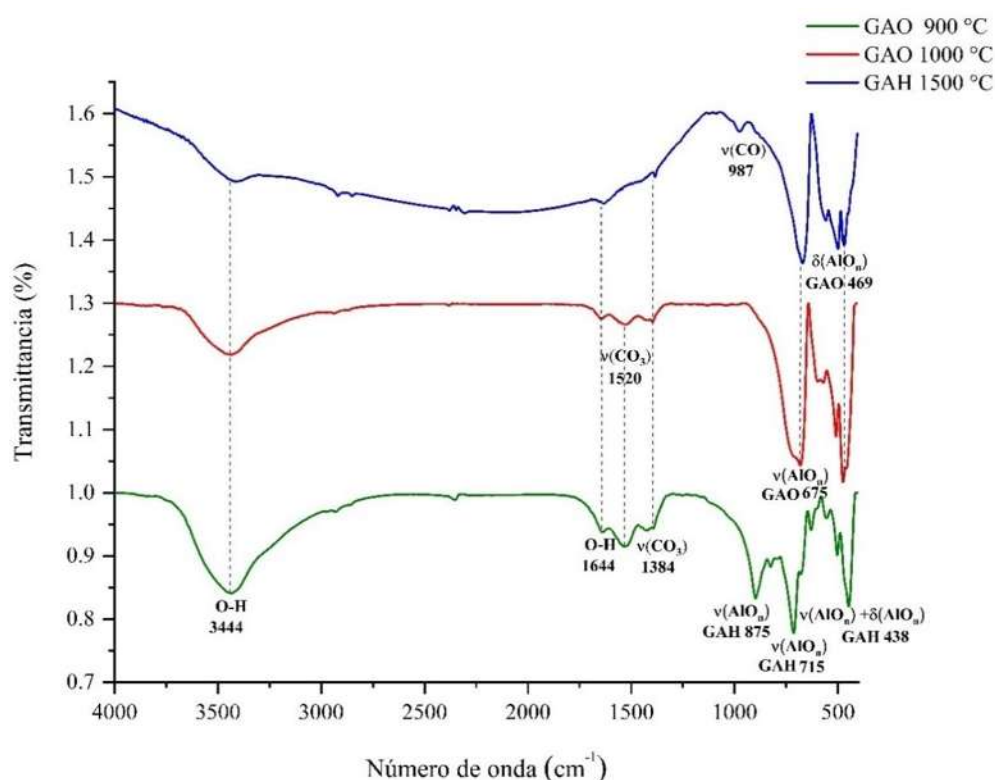


Figura 51. Espectros FTIR de tres muestras compuestas por la matriz GAO sin dopar, calcinadas hasta diferentes temperaturas

Cuando la temperatura máxima de calcinación ascendió por encima de los 900 °C, la fase GAO fue predominante, lo que estuvo en congruencia con los resultados obtenidos mediante la técnica DRX. Los espectros FTIR de polvos calcinados a más de 900 °C mostraron las bandas típicas de la estructura perovskita, las cuales estuvieron ubicadas en la zona de baja frecuencia, entre los 400 cm<sup>-1</sup> y los 900 cm<sup>-1</sup>. Las bandas en esta región fueron producidas por las vibraciones de los enlaces Gd-O y Al-O [32, 15, 71]. En la [Tabla 12](#) se especifican todas las bandas detectadas en cada espectro, con la respectiva vibración que la produjo. En

los polvos calcinados hasta 900 °C, GAH fue la fase principal, mientras que, para los polvos calcinados a mayor temperatura, la fase totalmente mayoritaria fue GAO. Probablemente, la fase GAM produjo vibraciones poco intensas o que se solaparon en los espectros con otras más intensas, asociadas a las fases principales. La inexistencia de bandas asociadas a la fase GAH en los espectros registrados para muestras calcinadas hasta 1000 °C o mayores temperaturas, fue consistente con los resultados que mostraron los patrones de DRX y las técnicas ATG y DSC, mediante las que se detectó un cambio de la fase GAH a la fase GAO a partir de la temperatura mencionada.

Tabla 12. Bandas FTIR de polvos compuestos por GAO y calcinados hasta diferentes temperaturas de calcinación, sintetizados por coprecipitación inversa. v: modo vibracional de estiramiento.  $\delta$ : modo vibracional de deformación.

900 °C	Asignación	1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C	Asignación
3444	v (O-H)	3444	3444	3444	3444	3444	3444	v (O-H)
1644	$\delta$ (O-H)	1644	1644	1644	1644	1644	1644	$\delta$ (O-H)
1534, 1430, 1384	v (CO <sub>2</sub> )	1534, 1430, 1384	1534, 1430, 1384	1534, 1384	1534, 1384	1534, 1384	1534, 1384	v (CO <sub>2</sub> )
987	v (CO)	987	987	987	987	987	987	v (CO)
875, 820, 709, 626, 549	v (AlO <sub>n</sub> ) GAH	720,675	675	675	675	720,675	720,675	v (AlO <sub>n</sub> ) GAO
675	v (AlO <sub>n</sub> ) GAO	568	568	568	568	568	568	Gd-O
497, 438	v(AlO <sub>n</sub> ) + $\delta$ (AlO <sub>n</sub> ) GAH	508, 474, 469	508, 474,	508, 474,	508, 474,	508, 474,	508, 474, 469	$\delta$ (AlO <sub>n</sub> ) GAO

#### 4.3.1.2 Resultados FTIR obtenidos para la matriz GAO dopada con iones Eu<sup>3+</sup> sintetizada por coprecipitación inversa

La [Figura 52](#) muestra espectros FTIR de tres muestras polvos, seleccionadas entre los materiales compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion Eu<sup>3+</sup>. Además, se muestra la identificación de las bandas más relevantes. La asignación de los enlaces químicos y la posición de las bandas de absorción, que fueron detectadas en los

espectros FTIR, se resumen en la [Tabla 13](#). La banda ancha, ubicada en  $\sim 3429\text{ cm}^{-1}$ , y la banda estrecha, localizada en  $\sim 1633\text{ cm}^{-1}$ , fueron producidas por modos vibracionales de los enlaces O-H, lo que probó la presencia de agua en todas las muestras [70, 24, 33].

Hubo un grupo compuesto por bandas débiles y estrechas, ubicadas desde  $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$  hasta  $\sim 3081\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas con modos de estiramiento ( $\nu$ ) de las especies  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  [24]. Las muestras fueron calcinadas bajo condiciones atmosféricas. Por lo tanto, las especies de carbono detectadas en los espectros podrían haberse enlazado a las superficies de los polvos, a través de la absorción de  $\text{CO}_2$ . Una prueba de lo anterior fue la banda ubicada en  $\sim 2390\text{ cm}^{-1}$ . Los modos de vibración de las especies de carbono, ubicadas en  $\sim 1492\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1384\text{ cm}^{-1}$  también se identificaron como modos de estiramiento de la molécula  $\text{CO}_3$  [32]. Además, los modos de deformación ( $\delta$ ) de las especies  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , se relacionaron con la banda ubicada en  $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$  [24]. Esto probablemente fue producto de enlaces entre las moléculas de  $\text{CO}_2$  adsorbidas y los terminales O-H remanentes en las superficies de los polvos después del secado. Además, se detectó el modo de estiramiento CO-OH a  $\sim 977\text{ cm}^{-1}$  [24].

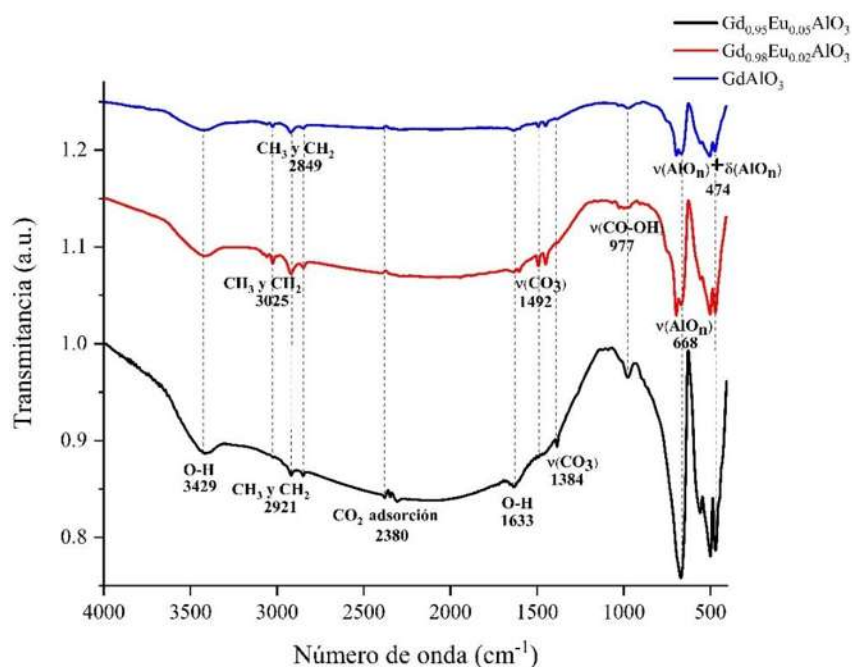


Figura 52. Espectros FTIR obtenidos para polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa y compuestos por la matriz GAO, dopada con diferentes concentraciones de ion  $\text{Eu}^{3+}$  y calcinados hasta  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ .

En la zona de menor número de onda, se observaron las típicas bandas de absorción atribuidas a los sistemas perovskita, como se muestra en la [Figura 53](#): Las bandas ubicadas desde 557  $\text{cm}^{-1}$  hasta 753  $\text{cm}^{-1}$ , fueron atribuidas a modos de estiramiento de las especies de  $\text{AlO}_n$ . Las bandas observadas en la zona por debajo de 500  $\text{cm}^{-1}$ , fueron más difíciles de identificar con un solo tipo de modo vibracional. Dentro de esta zona se detectaron dos bandas, una atribuida a modos estiramiento y/o de deformación de especies de  $\text{AlO}_n$  ( $\sim 474 \text{ cm}^{-1}$ ) [32] y otra asignada a las vibraciones del enlace Gd-O ( $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ ) [54, 71]. La inserción de dopante no produjo bandas en los espectros atribuidas al ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Por tanto, tampoco se detectó la influencia de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  sobre la matriz GAO mediante espectroscopia FTIR, de igual manera que para los resultados obtenidos mediante la técnica DRX.

Tabla 13. Identificación de las bandas detectadas en los espectros FTIR, registrados para los polvos compuestos por la matriz GAO dopada con iones  $\text{Eu}^{3+}$  y sintetizados por el método de coprecipitación inversa. v: modo vibracional de estiramiento.  $\delta$ : modo vibracional de deformación.

Asignación	x=0.02	x=0.05	x=0.07	x=10
O-H	3429	3429	3421	3429
v( CH <sub>3</sub> and CH <sub>2</sub> )	3081	-	3081	3081
v( CH <sub>3</sub> and CH <sub>2</sub> )	3060	-	3059	3060
v( CH <sub>3</sub> and CH <sub>2</sub> )	3025	-	3025	3025
v( CH <sub>3</sub> and CH <sub>2</sub> )	2849	2849	2851	2849
Adsorción de CO <sub>2</sub>	2394	2380	2396	2391
O-H	1633	1633	1633	1633
v(CO <sub>3</sub> )	1492	-	1492	1492
$\delta$ ( CH <sub>3</sub> and CH <sub>2</sub> )	1450	-	1450	1450
v( CO <sub>3</sub> )	1384	1384	1384	1384
v( CO-OH)	977	977	977	977
v( AlO <sub>n</sub> )	751	-	752	753
v( AlO <sub>n</sub> )	697	-	695	697
v( AlO <sub>n</sub> )	668	668	667	668
v( AlO <sub>n</sub> )	557	557	558	557
Gd-O	499	499	502	499
v( AlO <sub>n</sub> ) + $\delta$ ( AlO <sub>n</sub> )	474	474	474	474

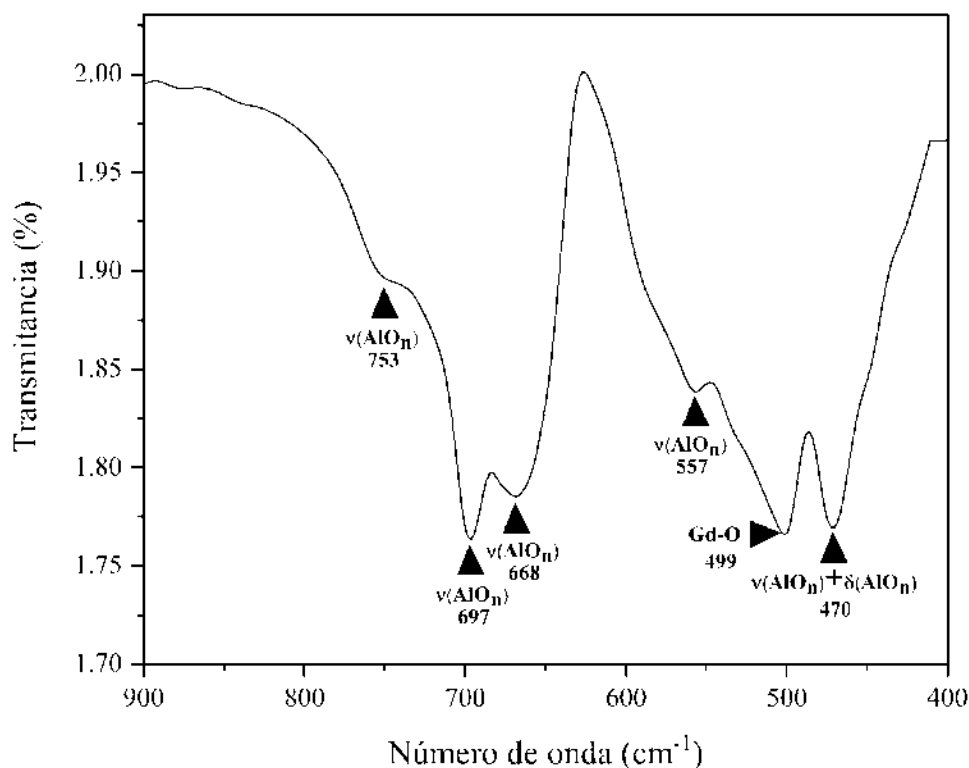


Figura 53. Zona de baja frecuencia del espectro FTIR obtenido para polvos compuestos por  $\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ , sintetizados por el método de coprecipitación inversa.

#### 4.3.1.3 Resultados FTIR obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Pr}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 54](#) se muestran los espectros FTIR, obtenidos para polvos compuestos por la matriz GAO, dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Pr}^{3+}$ . Estuvieron presentes todas las bandas identificadas en la [Tabla 13](#), tanto las asociadas a modos vibracionales de moléculas de agua, las asociadas a especies de carbono provenientes de la atmósfera, como las bandas típicas de la estructura perovskita, asociadas a modos vibracionales de enlaces Al-O y enlaces Gd-O. No fueron detectadas bandas vinculadas a vibraciones del ion dopante, lo que fue un resultado esperado, que se justifica por las bajas concentraciones de ion  $\text{Pr}^{3+}$  insertadas en la matriz GAO. No se detectaron bandas que se asociaran a presencia de especies  $\text{NO}_x$ , como por ejemplo la ubicada en  $1384\text{ cm}^{-1}$  [72], que pudieran provenir de los precursores. Una banda asociada a la presencia de especies nitrato, pudiera haber sido un resultado esperado, pero como fue demostrado en el estudio de TGA, los iones nitrato y las posibles especies que se pudieran derivar, se eliminaron durante el proceso de calcinación,



desde los 350 °C hasta 480 °C. En el caso de los polvos dopados con diferentes concentraciones de praseodimio, los resultados también estuvieron en consonancia con los resultados obtenidos por la técnica de difracción de rayos X, donde se obtuvo la fase GAO como mayoritaria y no se detectaron picos asociados a la inserción de iones dopantes.

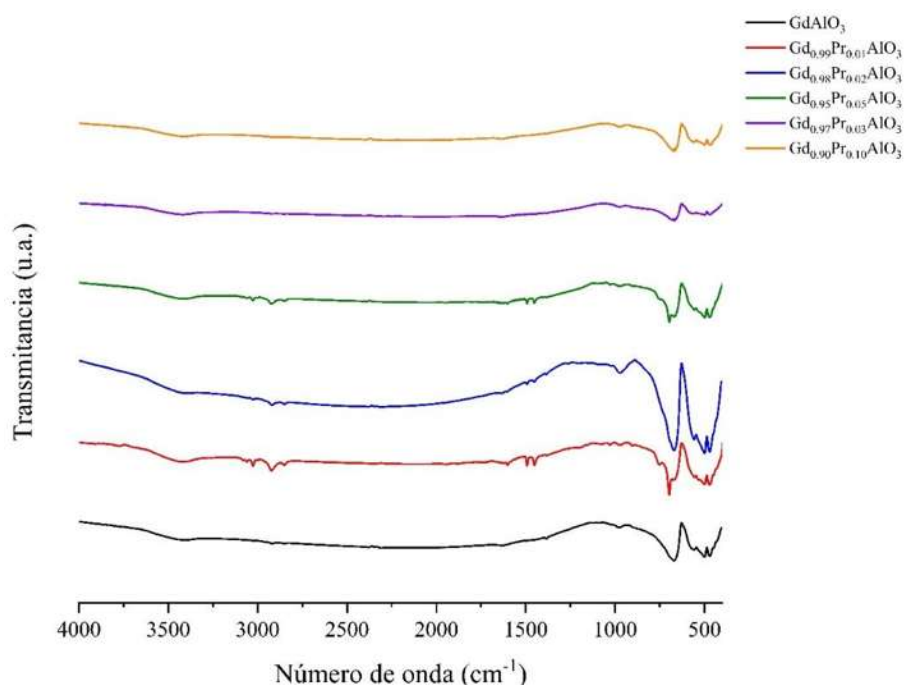


Figura 54. Espectros FTIR obtenidos para polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa y compuestos por la matriz GAO, dopada con diferentes concentraciones de ion  $\text{Pr}^{3+}$ , calcinados hasta 1500 °C.

#### 4.3.1.4 Resultados FTIR obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Dy}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

Los espectros registrados para los polvos compuestos por la matriz GAO, dopada con diferentes concentraciones de disprosio, se muestran en la [Figura 55](#). Fueron observadas las mismas bandas, en posiciones similares a las que se encontraron en los espectros FTIR, registrados para los polvos dopados con los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Pr}^{3+}$ . Al igual que en los resultados anteriores, se identificaron bandas asociadas a moléculas de agua quimisorbidas y fisisorbidas, en la zona de alta frecuencia [70, 24, 33]. Además, se detectaron bandas asociadas a vibraciones de especies de carbono, producto de adsorciones de moléculas de  $\text{CO}_2$  provenientes de la atmósfera [24, 32]. También, se identificaron en la zona de baja frecuencia, las típicas bandas adscritas a vibraciones de enlaces de los iones precursores, características de la estructura perovskita [32]. No hubo cambios notables en los espectros

registrados para la matriz GAO dopada, más allá de bandas con ligeras variaciones de posición en los espectros, en comparación con el espectro registrado para el material intrínseco. Por tanto, como en los casos anteriores, tampoco se detectaron bandas asociadas a vibraciones del ion dopante. Este resultado se debió a las bajas concentraciones que se utilizaron al dopar. Además, volvieron a estar en consonancia los resultados de las técnicas DRX y FTIR, confirmándose la fase GAO como componente principal de los polvos.

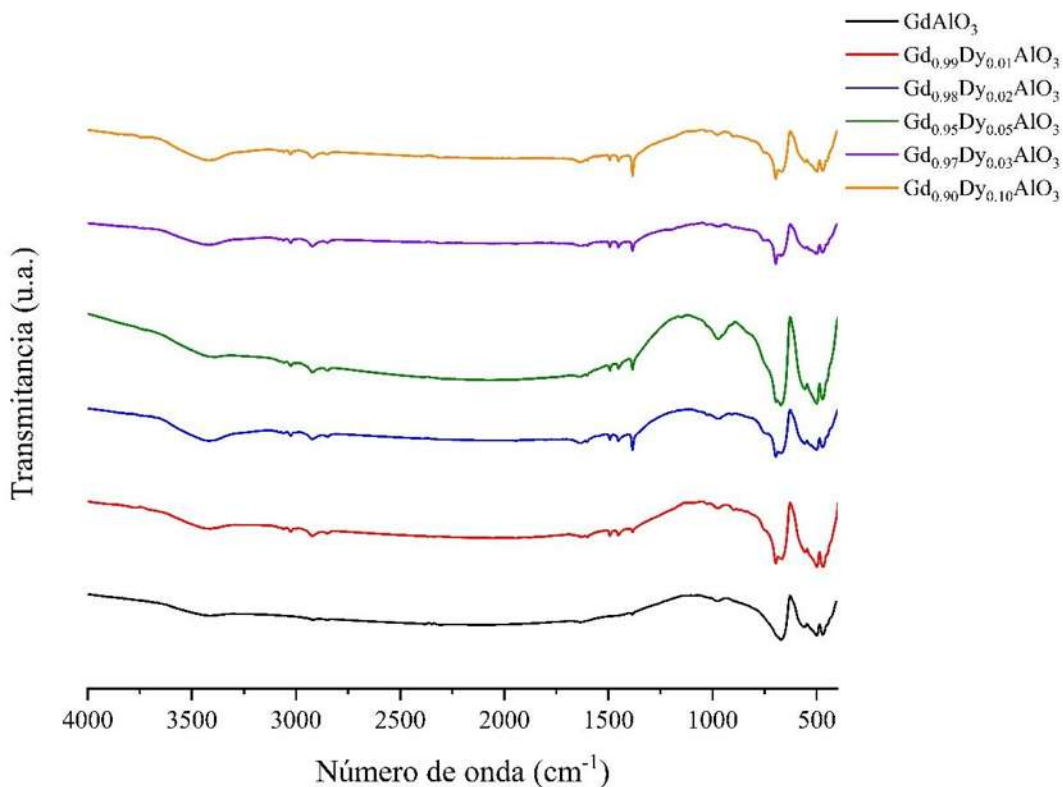


Figura 55. Espectros FTIR obtenidos para polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa y compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de ion  $\text{Dy}^{3+}$ , calcinados hasta 1500 °C.

#### 4.3.2 Materiales sintetizados por los métodos de citratos precursores modificado y Pechini modificado

##### 4.3.2.1 Resultados FTIR obtenidos para la matriz GAO sin dopar sintetizada por citratos precursores modificado y Pechini modificado

La [Figura 56](#) muestra los espectros FTIR registrados para polvos compuestos por  $\text{GdAlO}_3$ , sintetizados por los métodos citratos precursores modificado y Pechini modificado, calcinados hasta 1500 °C. Estos espectros fueron seleccionados como representación del

resto de polvos que se calcinaron, siguiendo el procedimiento de barrido de temperatura. Están señaladas las zonas del espectro con los grupos de bandas más significativos.

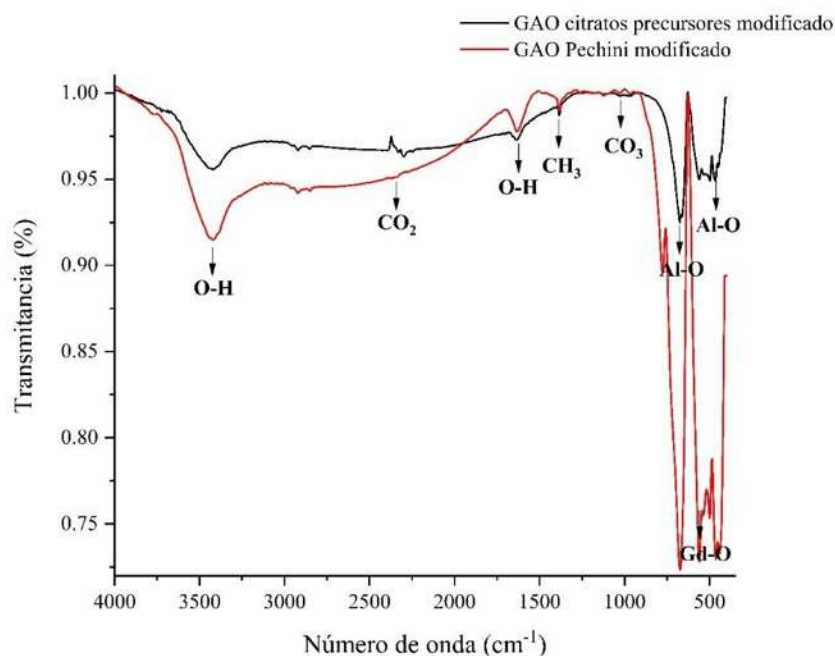


Figura 56. Espectros FTIR registrados para polvos compuestos por  $\text{GdAlO}_3$ , sintetizados por el método de citratos precursores modificado y Pechini modificado, calcinados hasta 1500 °C.

En todas las muestras obtenidas mediante el barrido de temperatura, se obtuvieron espectros con bandas en posiciones aproximadamente similares, por lo que fue posible concluir que, la temperatura máxima del ciclo de calcinación no influyó en los enlaces químicos que componían el material, en el rango de 1000 °C a 1500 °C. La banda ancha, localizada a 3400  $\text{cm}^{-1}$ , estuvo asociada a modos de vibración de estiramiento del enlace O-H. Se observó en todos los espectros otra banda característica de la vibración de doblaje del enlace O-H a 1600  $\text{cm}^{-1}$  [70, 24, 33]. En la zona de número de onda, ubicada desde 2396  $\text{cm}^{-1}$  hasta 2241  $\text{cm}^{-1}$ , se localizó un grupo de bandas estrechas y poco intensas que se asociaron a la adsorción de moléculas de  $\text{CO}_2$ , provenientes de la atmósfera en que fueron calcinados los polvos [32]. Además, se detectó una banda aproximadamente a  $\sim 1436 \text{ cm}^{-1}$ , asociada al enlace  $-\text{C}=\text{C}-$ . Muy cercana a la banda mencionada, se encontró otra, de muy poca intensidad, ubicada aproximadamente a 1370  $\text{cm}^{-1}$ , que se asoció en la bibliografía al modo de flexión del complejo  $\text{CH}_3$ . Cercanas a los 1000  $\text{cm}^{-1}$  estuvo ubicado un grupo de bandas estrechas y poco intensas, que identificaron como vibraciones del ion carbonato [24]. Los complejos de

especies de carbono que presentó el material pudieron provenir de la adsorción de CO<sub>2</sub>, proveniente de la atmósfera. En la zona de bajo número de onda ( $\leq 1000\text{ cm}^{-1}$ ) se ubicaron las bandas más intensas. En todos los espectros, se detectaron bandas agudas, ubicadas alrededor de los  $677\text{ cm}^{-1}$ ,  $550\text{ cm}^{-1}$  y  $455\text{ cm}^{-1}$ , que indicaron la existencia de la estructura perovskita, asociada a la fase GAO, resultado que estuvo de acuerdo con el patrón DRX, obtenido para las mismas muestras. Estas bandas correspondieron a vibraciones de los grupos AlO<sub>6</sub>, que formaban la espinela GdAlO<sub>3</sub> [23, 32]. A  $500\text{ cm}^{-1}$ , se detectó otra banda, que se ha sido identificada en la bibliografía como modos vibracionales del enlace Gd-O [54, 71]. La coincidencia entre los espectros FTIR, obtenidos para las muestras de polvos sintetizados por los diferentes métodos, aportó otro criterio, junto a los resultados de difracción de rayos X, para optar por el método de citratos precursores modificado en sustitución del método de Pechini modificado, debido a que este, como ha sido mencionado con anterioridad, el primero reduce el consumo de reactivos, al no utilizar etilenglicol en el proceso.

#### **4.3.2.2 Resultados FTIR obtenidos para la matriz GAO dopada con iones Eu<sup>3+</sup> sintetizada por citratos precursores modificado**

En la [Figura 57](#) se muestran los espectros FTIR de polvos compuestos por GdAlO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de europio. Se identificaron en la figura las bandas principales presentes en los espectros. Fueron registrados espectros similares a los obtenidos de la matriz de aluminato de gadolinio sin dopar, los cuales se presentaron en [Figura 56](#). Hubo bandas asociadas con modos vibracionales de enlaces O-H, las cuales mostraron la presencia de moléculas de agua [70, 24, 33]. Además, se observaron bandas vinculadas con la presencia de especies de carbono, seguramente adsorbidas durante el proceso de calcinación, provenientes de la atmósfera. Adicionalmente, fueron detectadas vibraciones asociadas a los enlaces característicos de la estructura perovskita, ubicadas en la zona de bajo número de onda [23, 32]. Las vibraciones presentes en la zona del espectro de bajo número de onda, se identificaron con vibraciones de los enlaces Al-O [23, 32] y Gd-O [54, 71]. No se identificaron vibraciones relativas a enlaces del ion dopante. Por tanto, las bandas principales detectadas fueron identificadas como vibraciones de la estructura perovskita, con fase GAO, sin otras fases remanentes y el resto de las bandas, menos intensas, se adscribieron a la presencia de impurezas producto de los procesos de síntesis y calcinación. Los resultados obtenidos al utilizar la técnica FTIR, que se muestran en esta sección, también coincidieron

con los reportados para el mismo material, al utilizar la técnica difracción de rayos X. Las dos técnicas han demostrado ser complementarias y la información de caracterización del material que han aportado ha sido coherente.

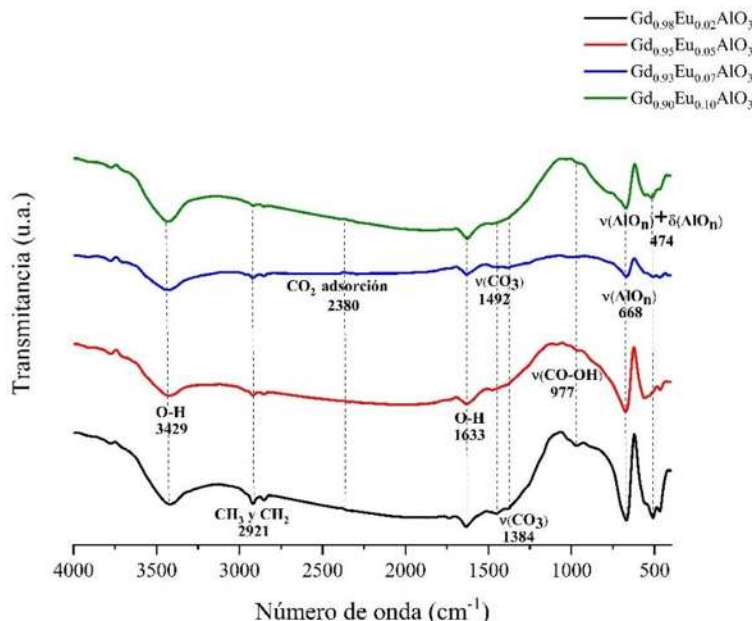


Figura 57. Espectros FTIR de los polvos compuestos por la matriz de aluminato de gadolinio, dopada con diferentes concentraciones europeo, sintetizados por citratos precursores modificado y calcinados hasta 1500 °C.

#### 4.3.2.3 Resultados FTIR obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Pr}^{3+}$ sintetizada por citratos precursores modificado

En la [Figura 58](#) se muestran los espectros FTIR de las muestras compuestas por la matriz GAO, dopada con diferentes concentraciones de praseodimio. En todas las muestras analizadas por la técnica FTIR, se obtuvieron espectros con bandas en posiciones aproximadamente iguales. Por tanto, la inserción de dopante a bajas concentraciones no produjo enlaces químicos con vibraciones activas en infrarrojo. La banda ancha, ubicada aproximadamente en  $\sim 3429 \text{ cm}^{-1}$ , estuvo asociada a modos vibratorios de estiramiento del enlace O-H. Se observó en todos los espectros otra banda característica de la vibración de doblaje del enlace O-H, localizada en  $\sim 1633 \text{ cm}^{-1}$  [70, 24, 33]. En la zona de número de onda, localizada desde  $\sim 3081 \text{ cm}^{-1}$  hasta  $\sim 2849 \text{ cm}^{-1}$ , se detectó un grupo de bandas estrechas y poco intensas, que se asociaron a modos vibracionales de estiramiento de los enlaces característicos de especies  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  [24]. Debido a la adsorción de  $\text{CO}_2$  proveniente de la atmósfera, se generó en los espectros una banda ubicada a  $\sim 2391 \text{ cm}^{-1}$  [24]. Además, se

detectaron bandas aproximadamente a  $\sim 1492\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1384\text{ cm}^{-1}$ , asociadas a modos vibracionales de estiramiento de carbonatos [24]. Aproximadamente a  $\sim 977\text{ cm}^{-1}$ , se observó una banda asociada a modos vibracionales de estiramiento del enlace CO-OH [24]. Las bandas identificadas como modos vibracionales de especies compuestas por carbono, se produjeron por procesos de adsorción de  $\text{CO}_2$ , ocurridos durante el proceso de calcinación.

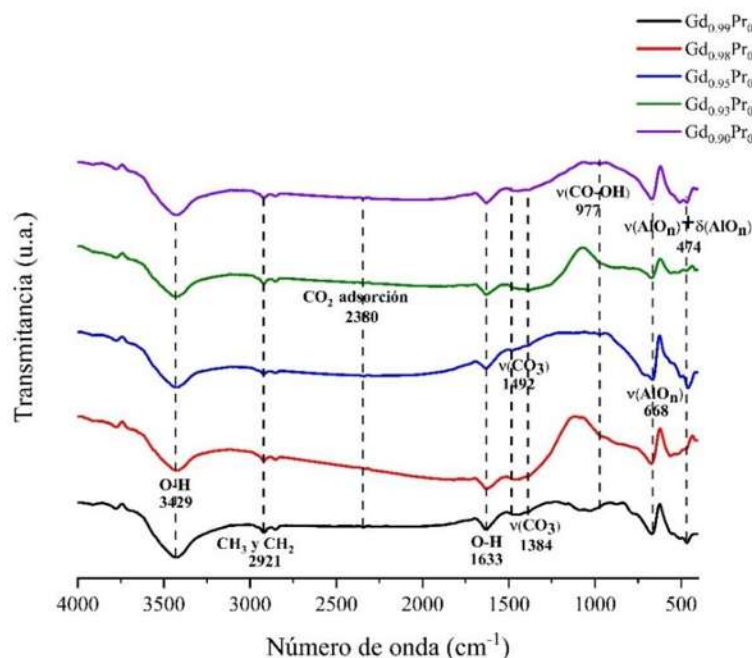


Figura 58. Espectros FTIR obtenidos para los polvos compuestos por la matriz de aluminato de gadolinio, dopada con diferentes concentraciones de praseodimio, sintetizados por el método de citratos precursores modificado y calcinados hasta  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En la zona de bajo número de onda ( $\leq 1000\text{ cm}^{-1}$ ) se registraron las bandas más notables. En esta zona se detectaron bandas agudas, entre  $\sim 678\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 455\text{ cm}^{-1}$ , que representaron pruebas de la existencia de la estructura perovskita, con fase GAO. Estos resultados fueron coherentes con los patrones de difracción mostrados en la Figura 49. Las bandas ubicadas a  $\sim 753\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 697\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 658\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 557\text{ cm}^{-1}$ , se identificaron en la bibliografía como modos vibracionales de estiramiento de especies  $\text{AlO}_n$  [32]. Por debajo de  $500\text{ cm}^{-1}$ , fue difícil discernir si los enlaces se debían a modos de vibración de estiramiento o de deformación, en este rango se ubicó una banda a  $\sim 499\text{ cm}^{-1}$ , asociada con enlaces Gd-O [54, 71] y otra vinculada a vibraciones de especies  $\text{AlO}_n$ , ubicada en los espectros, aproximadamente, a los  $\sim 474\text{ cm}^{-1}$  [32].

#### 4.3.2.4 Resultados FTIR obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $Dy^{3+}$ sintetizada por citratos precursores modificado

En la [Figura 59](#) se muestran los espectros FTIR, obtenidos para los polvos compuestos por la matriz de aluminato de gadolinio, dopada con diferentes concentraciones de disprosio.

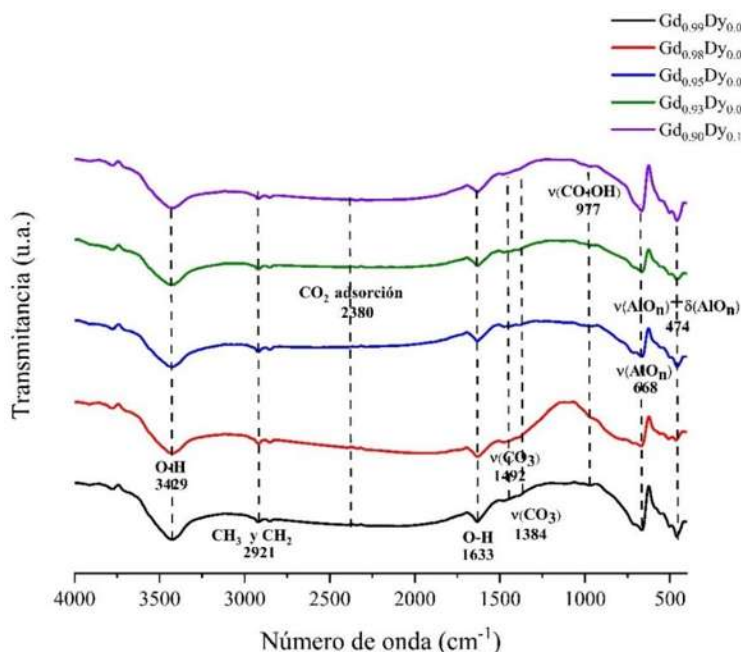


Figura 59. Espectros FTIR obtenidos para los polvos compuestos por la matriz de aluminato de gadolinio dopada con diferentes concentraciones de disprosio, sintetizados por citratos precursores modificado y calcinados hasta 1500 °C.

Se obtuvieron espectros muy similares a los plasmados en la [Figura 57](#). Por tanto, se sigue demostrando que la inserción de dopante, a bajas concentraciones, no estuvo asociada a la formación de enlaces químicos activos en el espectro infrarrojo. Es llamativo que hasta el momento no se hayan detectado trazas de especies  $NO_x$ , en ninguna de las muestras analizadas, aunque todos los productos de síntesis partieron de soluciones donde estaban presentes iones nitrato. Las especies compuestas por nitrógeno no estuvieron presentes, debido a que se eliminaron antes de que el material alcanzara los 500 °C [23]. La pureza de fase obtenida para los polvos sintetizados, por método de citratos precursores modificado, mostrada tanto en resultados de DRX como FTIR, ha confirmado que dicha ruta era más recomendable para producir la fase GAO sin presencia de fases remanentes, que la ruta coprecipitación inversa, con la que siempre se detectó la fase remanente GAM.



## 4.4 Raman

A continuación, se muestran los resultados obtenidos al aplicar la técnica de espectroscopía Raman a polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa. Se organizaron los resultados, mostrando primeramente los espectros de polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, después de aplicar el barrido de temperaturas máximas de calcinación comprendido entre los 900 °C y los 1500 °C. Posteriormente se incluyeron los espectros registrados para la matriz GAO dopada con los iones de tierras raras que se trabajaron durante la investigación. Los resultados siguieron el siguiente orden: Primero se mostraron resultados de polvos compuestos por la matriz GAO, dopada con iones  $\text{Eu}^{3+}$ , después se mostraron resultados de la matriz dopada con iones  $\text{Pr}^{3+}$  y finalmente se incluyeron los espectros de la matriz dopada con iones  $\text{Dy}^{3+}$ .

### 4.4.1 Resultados Raman obtenidos para la matriz GAO sin dopar sintetizada por coprecipitación inversa

La [Figura 60](#) muestra los espectros Raman, obtenidos para tres muestras, calcinadas hasta 900 °C, 1000 °C y 1500 °C. Las posiciones de los picos Raman coincidieron con la información reportada en la literatura [32, 73]. La fase GAH, con grupo espacial  $P6_3/mmc$  tiene cinco modos activos en Raman:  $A_{1g} + 3E_{2g} + E_{1g}$  [73]. Sin embargo, se observó un mayor número de picos, en polvos calcinados hasta 900 °C. Como se mencionó en el reporte de resultados registrados por la técnica DRX, cuando los polvos alcanzaron los 900 °C se componían por tres fases, GAH como fase principal y dos fases remanentes, GAM y GAO. En los espectros Raman se identificaron picos asociados a esas tres fases [32]. El espectro Raman, registrado para polvos calcinados hasta 900 °C, se caracterizó por tener picos débiles y estrechos, que se solaparon en el espectro, por su gran cantidad, lo que dificultó la identificación de los diferentes modos vibracionales. Los picos ubicados en la región de baja frecuencia, se relacionaron con los modos vibracionales de la red cristalina (MR), adscritos a la fase GAH [32]. Desde  $300\text{ cm}^{-1}$  hasta  $400\text{ cm}^{-1}$ , se localizaron modos de deformación de las especies  $\text{AlO}_n$ , característicos de las fases GAH, GAM y GAO [32]. Por encima de  $400\text{ cm}^{-1}$ , se identificaron los picos como modos de estiramiento de las especies de  $\text{AlO}_n$  y se encontraron algunos picos que no se pudieron identificar claramente, por lo que se asociaron a vibraciones provenientes de modos de estiramiento o deformación [32].



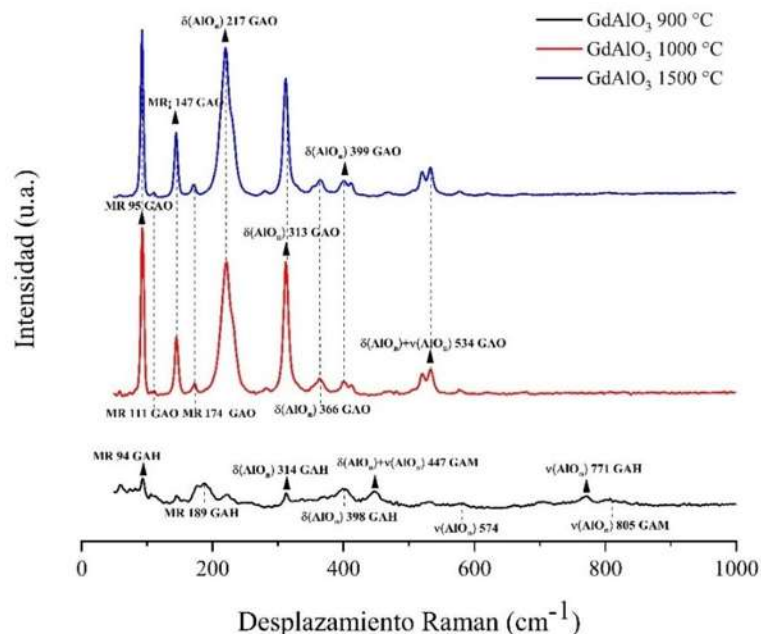


Figura 60. Espectros Raman, obtenidos para tres muestras compuestas por la fase GAO sin dopar, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta tres temperaturas máximas.

Cuando los polvos fueron sometidos a temperaturas de calcinación superiores a 900 °C, la fase GAO fue la predominante, lo que estuvo en consonancia con los resultados obtenidos con la técnica DRX. La fase GAO se caracteriza por tener una estructura perovskita, con grupo espacial  $P_{bnm}$  y está dotada de 24 modos ópticos. Además, esta fase muestra tres modos acústicos, más 24 modos Raman [32]. En los espectros Raman, registrados para los polvos que tuvieron la fase GAO como principal, solamente se detectaron doce modos Raman. En la [Tabla 14](#) se identifican los picos detectados en estos espectros Raman.

Tabla 14. Identificación de los picos observados en los espectros Raman, obtenidos para los polvos compuestos por la fase GAO sin dopar, calcinados hasta diferentes temperaturas y sintetizados por coprecipitación inversa.

900 °C	Asignación	1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C	Asignación
817, 771, 707, 660, 574,	$\nu(\text{AlO}_n)$ GAH	534	534,	534,	534,	534,	534,	$\nu(\text{AlO}_n) +$ $\delta(\text{AlO}_n)$ GAO
805, 737, 557, 556, 489	$\nu(\text{AlO}_n)$ GAM	522,	522,	522,	522,	522,	522,	$\nu(\text{AlO}_n) +$ $\delta(\text{AlO}_n)$ GAO $B_{2g}$
532,	$\nu(\text{AlO}_n) +$ $\delta(\text{AlO}_n)$ GAH	475,	475,	475,	475,	475,	475,	$\nu(\text{AlO}_n) +$ $\delta(\text{AlO}_n)$ GAO $B_{2g}$

447	$v(\text{AlO}_n) + \delta(\text{AlO}_n)$ GAM	470	470	470	470	470	470	$v(\text{AlO}_n) + \delta(\text{AlO}_n)$ GAO
398, 349, 314	$\delta(\text{AlO}_n)$ GAH	414	414	414	414	414	414	$v(\text{AlO}_n) + \delta(\text{AlO}_n)$ GAO $B_{1g}$
367,	$\delta(\text{AlO}_n)$ GAO	399	399	399	399	399	399	$\delta(\text{AlO}_n)$ GAO $B_{2g}$
336, 324	$\delta(\text{AlO}_n)$ GAM	366	366	366	366	366	366	$\delta(\text{AlO}_n)$ GAO $A_{1g}$ (yy)
259, 221, 189, 177, 147, 94	Modos de red GAH	313	313	313	313	313	313	$\delta(\text{AlO}_n)$ GAO $A_{1g}$ (xx)
		217, 174	217, 174	217, 174	217, 174	217, 174	217, 174	Modos de red GAO $B_{3g}$
		147	147	147	147	147	147	Modos de red GAO $A_{1g}$ (yy)
		111	111	111	111	111	111	Modos de red GAO $B_{1g}$
		95	95	95	95	95	95	Modos de red GAO $A_{1g}$ (xx)

#### 4.4.2 Resultados Raman obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

Para el espectro atribuido al material intrínseco, se observaron sólo 13 picos dentro de la zona de bajo número de onda, como se muestra en la [Figura 61](#). Además, la inserción de dopantes provocó la aparición de nuevos modos Raman en los espectros. Los picos observados en la totalidad de los espectros, ubicados a  $95 \text{ cm}^{-1}$ ,  $111 \text{ cm}^{-1}$ ,  $147 \text{ cm}^{-1}$  y  $174 \text{ cm}^{-1}$  fueron adscritos a modos vibracionales de la red cristalina (MR) de la fase GAO. Entre esos picos se identificaron, con simetría  $A_{1g}$ , el pico ubicado en  $95 \text{ cm}^{-1}$ , con simetría  $B_{1g}$ , el pico ubicado en  $111 \text{ cm}^{-1}$ . En cambio, el pico ubicado en  $147 \text{ cm}^{-1}$ , se atribuyó a la simetría  $B_{2g}$  y al pico ubicado a  $174 \text{ cm}^{-1}$ , se le atribuyó a la simetría  $B_{3g}$  [32, 73]. Los modos vibracionales,  $v$ , de las especies de  $\text{AlO}_n$  produjeron picos en una zona de mayor número de onda, la cual se extendió desde  $200 \text{ cm}^{-1}$  a  $450 \text{ cm}^{-1}$ . El modo vibratorio observado en todos los espectros,

ubicado en  $217\text{ cm}^{-1}$ , estuvo dotado de simetría  $B_{3g}$ . A continuación, se observó un pico a  $280\text{ cm}^{-1}$  que no pudo ser identificado. Los picos siguientes se ubicaron en  $313\text{ cm}^{-1}$  y  $366\text{ cm}^{-1}$ , estos fueron suscritos a la simetría  $A_{1g}$ . En los  $339\text{ cm}^{-1}$ , se detectó un pico en los espectros registrados para muestras dopadas, que no se pudo identificar. Adicionalmente, se asoció a la simetría  $B_{3g}$ , otro pico ubicado en  $392\text{ cm}^{-1}$ , que fue producido por la inserción de dopante. Terminando la zona del espectro Raman, ubicada desde  $50\text{ cm}^{-1}$  hasta  $600\text{ cm}^{-1}$ , se observaron picos producidos por modos vibracionales,  $\nu$ , a  $399\text{ cm}^{-1}$  y  $413\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuyeron a los modos de simetría  $B_{2g}$  y  $B_{1g}$ , respectivamente [32, 73].

En los espectros registrados para muestras dopadas, se observaron dos picos ubicados a  $463\text{ cm}^{-1}$  y  $482\text{ cm}^{-1}$ , que no aparecieron en el espectro registrado para la muestra sin dopar. Estos picos pudieron estar relacionados con los modos de vibración, producidos por enlaces donde estuvo presente el dopante. De estos, solamente se logró identificar el pico ubicado en  $392\text{ cm}^{-1}$ , el cual correspondía a un modo vibracional con simetría  $B_{3g}$ , el cual fue identificado en espectros registrados para perovskitas con estequiometría  $\text{EuAlO}_3$  [32, 73].

Dentro de la zona del espectro Raman, representada en la [Figura 62](#), estuvieron presentes varios picos. Fue interesante que la mayoría de los picos aparecieron cuando los iones de europio se insertaron en matriz GAO. En la bibliografía se reporta la aparición de picos Raman en zonas de alta energía de los espectros, los cuales fueron atribuidos a enlaces compuestos por el ion dopante. Estos picos se relacionaron con modos locales de vibración (MLV), producidos por enlaces con iones  $\text{Eu}^{3+}$ , cuyas posiciones en los espectros dependieron de la naturaleza de la red cristalina de la matriz y de las especies existentes en el material [74]. También hubo picos que aparecieron dentro de la zona de mayor número de onda en todos los espectros Raman, aunque con pequeñas diferencias respecto a sus posiciones. Dichos picos se ubicaron en  $1861\text{ cm}^{-1}$ ,  $1939\text{ cm}^{-1}$  y  $2060\text{ cm}^{-1}$  para la muestra sin dopar y para la muestra dopada se identificaron en  $1875\text{ cm}^{-1}$ ,  $1975\text{ cm}^{-1}$  y  $2031\text{ cm}^{-1}$ . Estos picos podrían haber estado relacionados con modos de vibración de las mismas especies de carbono identificadas por espectroscopía FTIR [72], las cuales fueron provenientes de la atmósfera en que se calcinaron los polvos y se incorporaron al material mediante procesos de adsorción.

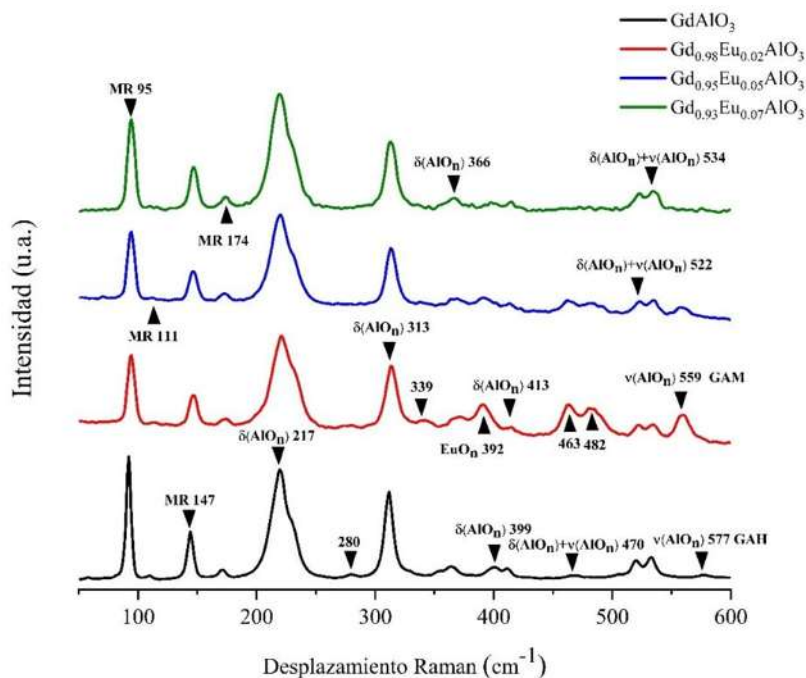


Figura 61. Espectros Raman, en el rango extendido desde 50  $\text{cm}^{-1}$  hasta 600  $\text{cm}^{-1}$ , obtenidos para muestras compuestas por la fase GAO, pura y dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , calcinadas hasta 1500  $^{\circ}\text{C}$  y sintetizados por coprecipitación inversa.

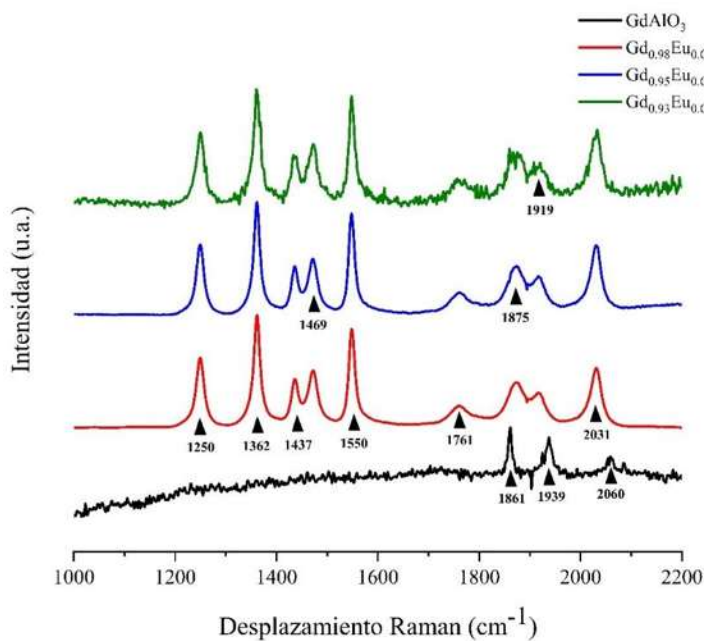


Figura 62. Espectros Raman, en el rango extendido desde 1000  $\text{cm}^{-1}$  hasta 2200  $\text{cm}^{-1}$ , obtenidos para muestras compuestas por la fase GAO dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , calcinadas hasta 1500  $^{\circ}\text{C}$  y sintetizados por coprecipitación inversa.

#### 4.4.3 Resultados Raman obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Pr}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 63](#) se muestran los espectros Raman registrados para muestras compuestas por la matriz GAO, dopada con diferentes concentraciones de ion  $\text{Pr}^{3+}$ . Los espectros que se encuentran en dicha figura estuvieron compuestos por picos con posiciones muy similares a los mostrados en [Figura 61](#). Espectros Raman, en el rango extendido desde 50  $\text{cm}^{-1}$  hasta 600  $\text{cm}^{-1}$ , obtenidos para muestras compuestas por la fase GAO, pura y dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , calcinadas hasta 1500 °C. Los iones  $\text{Pr}^{3+}$ , al ser sustituidos en la matriz GAO, produjeron vibraciones activas en Raman muy similares a las generadas por los iones  $\text{Eu}^{3+}$ , al ser empleados como dopante. Estuvieron presentes los picos asociados a modos vibracionales de la red cristalina (MR), los picos asociados a vibraciones  $\delta$  y  $\nu$  de especies  $\text{AlO}_n$ , que también se observaron en los espectros registrados para las muestras dopadas con iones europio. Avanzando en el espectro, al igual que en la [Figura 61](#), se ubicaron picos los cuales fueron difíciles de identificar, solamente, con un tipo de vibración, por lo que adscribieron tanto a modos de deformación como de estiramiento [32]. Además, se identificaron tres picos, uno en 392  $\text{cm}^{-1}$  y otros dos en 463  $\text{cm}^{-1}$  y 482  $\text{cm}^{-1}$ . El primero se posicionó en el mismo lugar que el pico que fue asignado a vibraciones de enlaces compuestos por iones  $\text{Eu}^{3+}$  [73]. Por analogía se asignó este pico a vibraciones del ion de tierra rara, en este caso el ion  $\text{Pr}^{3+}$ . Los otros dos picos se mantuvieron sin identificación.

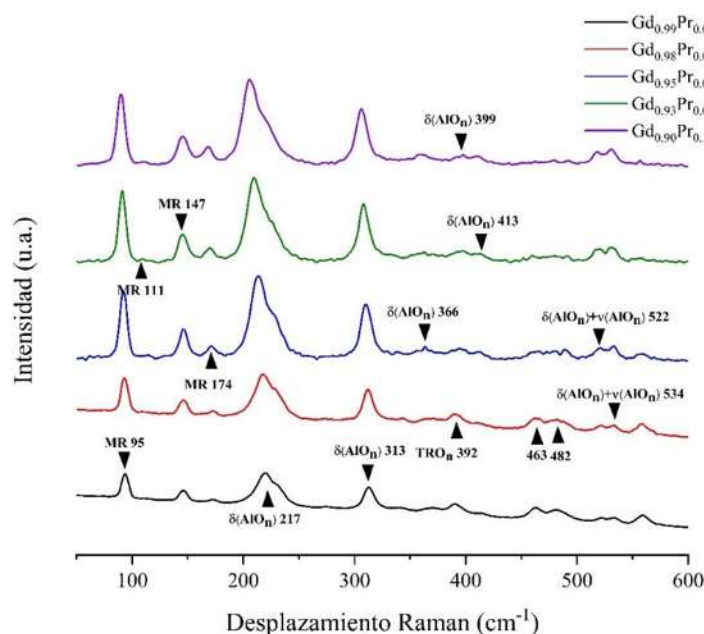


Figura 63. Espectros Raman, en el rango desde  $50\text{ cm}^{-1}$  hasta  $600\text{ cm}^{-1}$ , obtenidos para muestras compuestas por la fase GAO dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Pr}^{3+}$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En la Figura 64 se encuentra el resto del espectro Raman, registrado para muestras de polvo compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de praseodimio. Picos similares a los observados en la misma región del espectro registrado para las muestras dopadas con europio, fueron observados en dicha figura. Estos picos fueron asignados a MLV, que se produjeron por la inserción de dopante en la matriz GAO [74]. También se detectaron picos ubicados en  $1761\text{ cm}^{-1}$ ,  $1875\text{ cm}^{-1}$ ,  $1919\text{ cm}^{-1}$  y  $2031\text{ cm}^{-1}$ , los cuales se posicionaron en valores de número de onda muy similares a los asociados a vibraciones de especies de carbonatos, en los espectros registrados para los polvos dopados con iones  $\text{Eu}^{3+}$ . En los espectros FTIR, registrados para los polvos dopados con iones  $\text{Pr}^{3+}$ , se detectaron picos asociados a vibraciones, activas en infrarrojo, de enlaces compuestos por carbono. Los resultados, por tanto, indicaron que el origen de los picos detectados en las regiones más lejanas de los espectros, se debió a vibraciones de enlaces de especies  $\text{CO}_x$  [72].

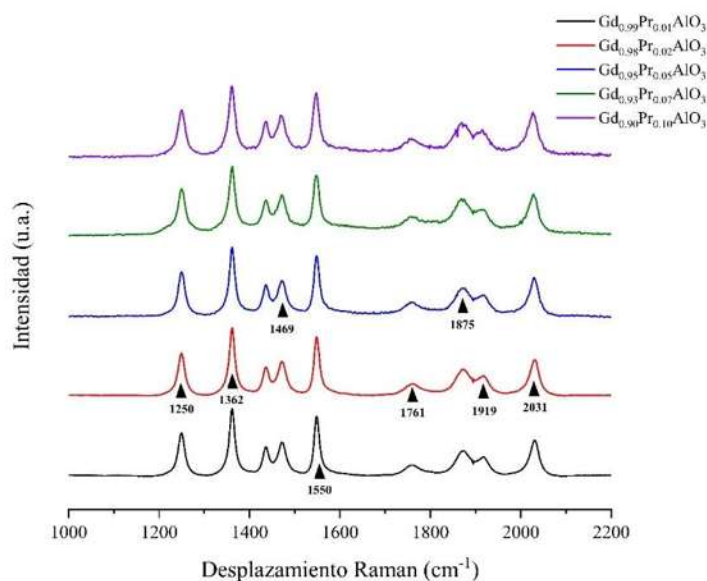


Figura 64. Espectros Raman, en el rango desde  $1000\text{ cm}^{-1}$  hasta  $2200\text{ cm}^{-1}$ , obtenidos para muestras compuestas por la fase GAO dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Pr}^{3+}$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.4.4 Resultados Raman obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Dy}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la Figura 65 están mostrados los espectros Raman, registrados para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de iones  $\text{Dy}^{3+}$ . En este caso se manifestaron todos los picos que anteriormente se habían identificado en la Figura 61 y en la Figura 63, menos los localizados en  $392\text{ cm}^{-1}$ ,  $463\text{ cm}^{-1}$  y  $482\text{ cm}^{-1}$ . Fueron detectadas los picos asignados a modos de vibración de la red cristalina, en la zona ubicada desde los  $95\text{ cm}^{-1}$  hasta  $174\text{ cm}^{-1}$  [32]. En la zona del espectro, extendida desde  $217\text{ cm}^{-1}$  hasta  $413\text{ cm}^{-1}$ , los picos observados fueron asignados a modos vibracionales  $\delta$  de especies  $\text{AlO}_n$ . En la zona de número de onda superior no fue posible asignar a los picos un solo tipo de modo de vibracional, por lo que se identificaron como vibraciones tipo  $\delta$  y  $\nu$  [32]. Los picos que anteriormente fueron considerados como producidos por la inserción de dopante, no se detectaron para polvos dopados con iones  $\text{Dy}^{3+}$  en la zona de los espectros de bajo número de onda. Es posible que la influencia del dopante no se haya manifestado en dicha parte de los espectros, por la similitud que existe entre los radios iónicos del ion  $\text{Gd}^{3+}$  y el ion  $\text{Dy}^{3+}$  [68], debido a esto no se generaron deformaciones importantes en la red cristalina, producto de la sustitución de los iones  $\text{Gd}^{3+}$  por los iones  $\text{Dy}^{3+}$ .

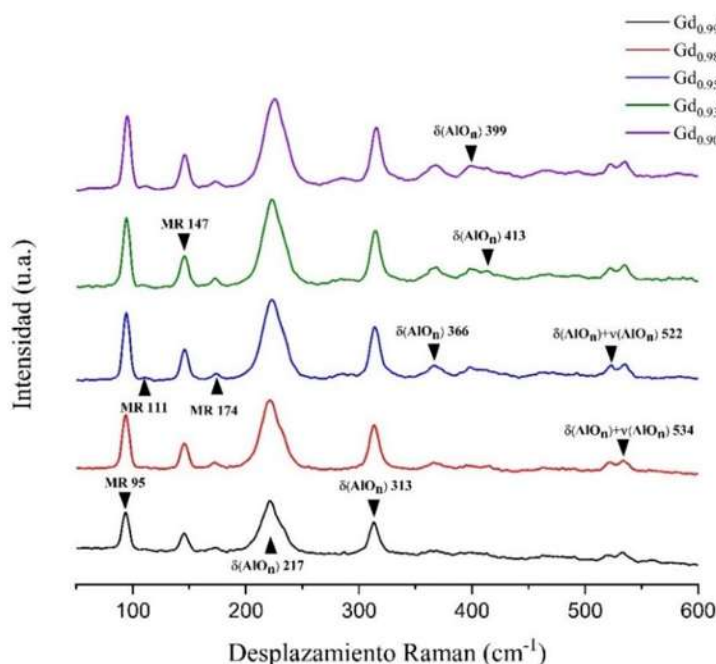




Figura 65. Espectros Raman extendidos en el rango desde  $50\text{ cm}^{-1}$  hasta  $600\text{ cm}^{-1}$ , obtenidos para muestras compuestas por la fase GAO dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Dy}^{3+}$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En la zona de alto número de onda, mostrada en la [Figura 66](#), fueron observados los picos que se consideraron producto de la inserción de dopante y se clasificaron como MLV [74]. Los picos ubicados en el espectro desde los  $1000\text{ cm}^{-1}$  hasta los  $2200\text{ cm}^{-1}$  estuvieron caracterizados, en todos los espectros registrados para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con tierras raras, por picos ubicados en  $1250\text{ cm}^{-1}$ ,  $1362\text{ cm}^{-1}$ ,  $1437\text{ cm}^{-1}$ ,  $1469\text{ cm}^{-1}$ ,  $1550\text{ cm}^{-1}$ ,  $1761\text{ cm}^{-1}$ ,  $1875\text{ cm}^{-1}$ ,  $1919\text{ cm}^{-1}$  y  $2031\text{ cm}^{-1}$ . De los picos mencionados, los tres últimos fueron asignados a vibraciones de especies de carbono [72], debido a que estuvieron también presentes, aunque con pequeñas variaciones de posición, en el espectro registrado para la matriz GAO sin dopar. Los demás picos se identificaron como MLV y se asociaron a vibraciones producidas por la inserción del ion dopante [74]. Los MLV estuvieron presentes en todos los espectros Raman, registrados para muestras compuestas por la matriz GAO dopada, su posición fue independiente del ion dopante utilizado. Por tanto, es posible concluir que estos modos vibracionales no tuvieron gran dependencia del dopante utilizado.

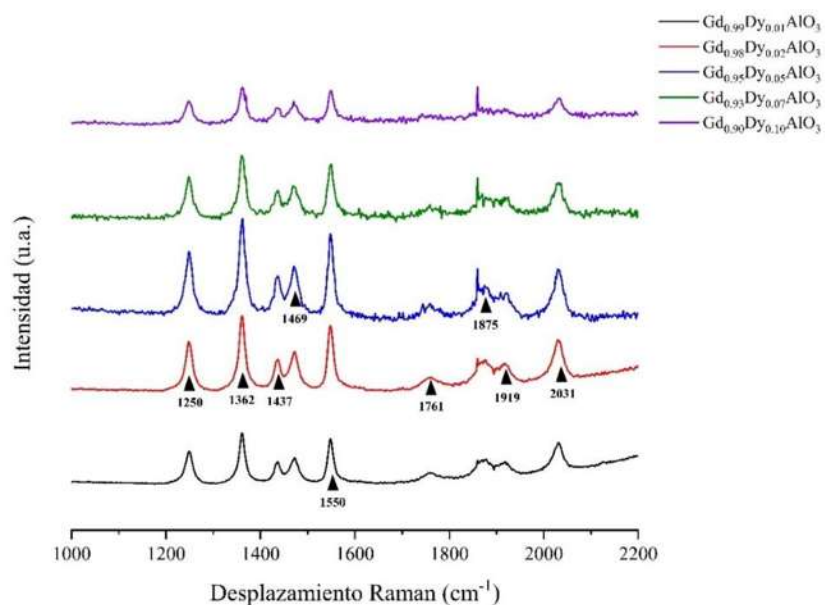


Figura 66. Espectros Raman, extendidos en el rango ubicado desde  $1000\text{ cm}^{-1}$  hasta  $2200\text{ cm}^{-1}$ , obtenidos para muestras compuestas por la fase GAO dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Dy}^{3+}$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



## 4.5 MEB

La técnica de microscopía electrónica de barrido se empleó para describir la microestructura de los polvos sintetizados. Se reportó, primeramente, la comparación entre polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa, sin moler y después de ser molidos, antes de pasar por el proceso de calcinación. Posteriormente, se reportaron las micrografías obtenidas para los polvos sintetizados por el método coprecipitación inversa, compuesto por la matriz GAO sin dopar y calcinado aplicando el barrido de temperatura máxima de calcinación, estando este parámetro extendido desde los 900 ° C hasta los 1500 ° C. A continuación, fueron mostrados los resultados obtenidos para cada uno de los polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa y dopados con las diferentes tierras raras. Se reflejaron dichos resultados, incluyendo primero los polvos dopados con iones  $\text{Eu}^{3+}$ , después con iones  $\text{Pr}^{3+}$  y finalmente con iones  $\text{Dy}^{3+}$ . Le siguieron los resultados obtenidos para polvos sintetizados por el método de citratos precursores modificado y compuestos por la matriz GAO sin dopar. Además, se mostraron micrografías de polvos sintetizados por el método de citratos precursores modificado y dopados con las tierras raras utilizadas hasta el momento. Para reportar estos resultados, se utilizó el mismo orden aplicado en los polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa.

### 4.5.1 Materiales sintetizados por el método de coprecipitación inversa

#### 4.5.1.1 Resultados MEB obtenidos para la matriz GAO sin dopar sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 67](#) se muestra la comparación de micrografías registradas para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar. En la [Figura 67 a\)](#) se incluyó una micrografía de dichos polvos, antes de ser sometidos a molienda manual. Antes de molerse, las partículas de polvo tuvieron un mayor tamaño, formando aglomerados que posteriormente se redujeron de tamaño, al atravesar el proceso de molienda, como se muestra en la [Figura 67 b\)](#), la molienda produjo partículas de polvo de diferentes tamaños, es importante recordar que los polvos fueron tamizados después de ser calcinados y sometidos nuevamente a molienda manual.

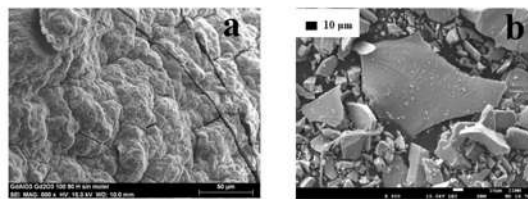


Figura 67. Micrografías MEB obtenidas de polvos precursores compuestos por la matriz GAO sin dopar, antes de la calcinación, a) antes de moler y b) después de moler, sintetizados por coprecipitación inversa.

La [Figura 68](#) muestra las micrografías de polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, calcinados aplicando el barrido de temperatura desde 900 °C hasta 1500 °C. En cada una de las micrografías de la [Figura 68](#), se observa la estructura de grano que compone a cada uno de los polvos, independientemente de la temperatura hasta la que fueron calcinados. Sin embargo, el tamaño de grano creció con el aumento de la temperatura de calcinación.

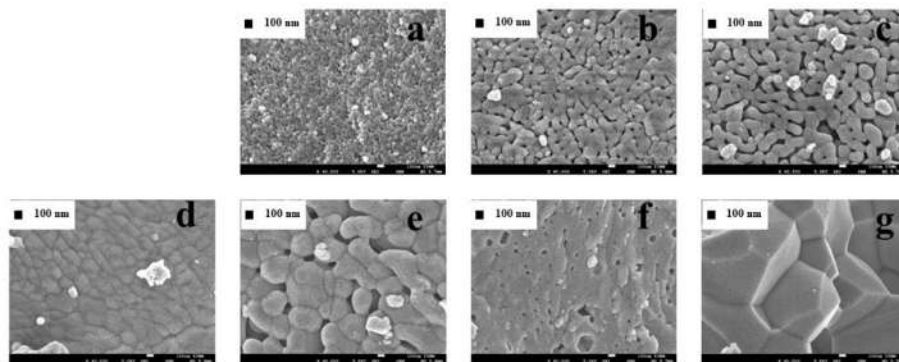


Figura 68. Micrografías MEB de polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar y calcinados hasta: a) 900 °C, b) 1000 °C, c) 1100 °C, d) 1200 °C, e) 1300 °C, f) 1400 °C y g) 1500 °C, sintetizados por coprecipitación inversa.

En la [Tabla 15](#) se registran los tamaños de grano, calculados para cada uno de los polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar y calcinados aplicando el barrido de temperatura. Fue notable la tendencia a crecer, de este valor, a medida que la temperatura de calcinación ascendió desde los 900 °C hasta los 1500 °C. La tendencia registrada concuerda con trabajos realizados por otros autores [75, 76].

#### 4.5.1.2 Resultados MEB obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 69](#) se encuentra una comparación entre las micrografías obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar y polvos con una estequiometría  $\text{Gd}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{AlO}_3$ , ambas muestras fueron calcinadas hasta 1500 °C. Se apreció una gran similitud entre ambas

micrografías, en las dos se observaron las estructuras de grano que componían a las superficies de las partículas de polvo, las cuales mostraron tamaños muy similares. Estas estructuras estuvieron de manifiesto en cada uno de los polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , como se observa en la [Figura 70](#).

Tabla 15. Tamaños de grano obtenidos para muestras de polvo compuestas por la matriz GAO, sintetizados por el método de coprecipitación y calcinadas hasta diferentes temperaturas.

$T_{\text{max}}$ (°C)	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )
900	$0.07 \pm 0.002$
1000	$0.16 \pm 0.002$
1100	$0.26 \pm 0.002$
1200	$0.27 \pm 0.002$
1300	$0.63 \pm 0.002$
1400	$0.86 \pm 0.002$
1500	$1.36 \pm 0.002$

En la [Tabla 16](#) se incluyeron los resultados de tamaños de grano, estimados para cada uno de los polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$  calcinados hasta 1500 °C. Se observaron variaciones en el tamaño de grano, que no se debieron a la inserción de dopante, sino probablemente a ligeras diferencias en las variables de síntesis. Todos los valores fueron micrométricos producto del crecimiento de grano producido al elevar la temperatura hasta los 1500 °C.

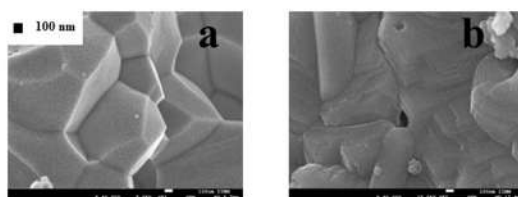


Figura 69. Micrografías MEB obtenidas para polvos compuestos por a) la matriz GAO sin dopar. b) polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{AlO}_3$ , calcinados hasta 1500 °C y sintetizados por coprecipitación inversa.

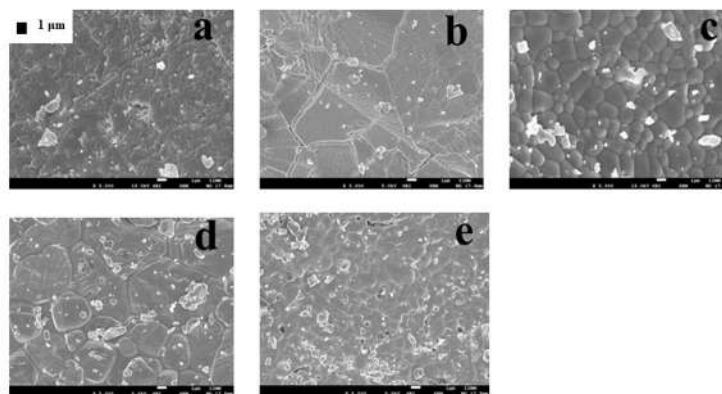


Figura 70. Micrografías MEB obtenidas para polvos calcinados hasta 1500 °C, con estequiometría a)  $\text{Gd}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{AlO}_3$  b)  $\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$  c)  $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$  d)  $\text{Gd}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$  e)  $\text{Gd}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{AlO}_3$  y sintetizados por coprecipitación inversa.

Tabla 16. Tamaños de grano calculados para polvos con la estequiometría  $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$ , calcinados hasta 1500 °C y sintetizados por coprecipitación inversa.

x	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )
0.00	$1.36 \pm 0.002$
0.01	$0.98 \pm 0.002$
0.02	$1.58 \pm 0.002$
0.05	$1.71 \pm 0.002$
0.07	$3.91 \pm 0.002$
0.10	$4.02 \pm 0.002$

#### 4.5.1.3 Resultados MEB obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Pr}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 71](#) se muestra una comparación entre las micrografías obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar y con la estequiometría  $\text{Gd}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{AlO}_3$ . Ambas superficies estuvieron compuestas por estructuras de granos, con tamaños similares. La gran semejanza entre ambas micrografías se debió a que se siguió la misma ruta de síntesis para obtener las dos muestras. No fue notable una influencia del dopaje, como era esperado, por las bajas concentraciones de ion  $\text{Pr}^{3+}$  empleadas.

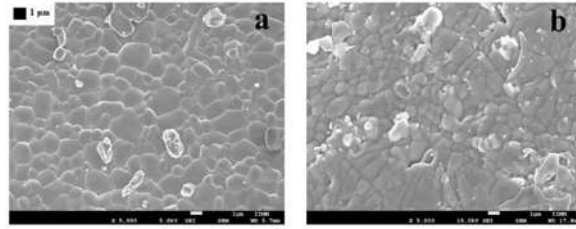


Figura 71. Comparación entre micrografías MEB obtenidas para muestras compuestas por a) la matriz GAO sin dopar y b) con estequiometría  $\text{Gd}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{AlO}_3$ , calcinados hasta  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  y sintetizadas por coprecipitación inversa.

La [Tabla 17](#) incluye los valores de tamaño de grano, estimados para cada uno de los polvos compuestos por la matriz GAO, dopada con diferentes concentraciones de iones  $\text{Pr}^{3+}$ . Dichos valores mantuvieron estabilidad, siendo similares la mayoría al micrómetro. Como en los casos anteriores, estos valores se debieron al crecimiento de grano que ocurrió cuando los polvos fueron calcinados hasta la temperatura de  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  [77].

Tabla 17. Tamaños de grano calculados para polvos con la estequiometría  $\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlO}_3$ , calcinados hasta  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  y sintetizados por coprecipitación inversa.

x	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )
0.00	$1.36 \pm 0.002$
0.01	$1.00 \pm 0.002$
0.02	$1.08 \pm 0.002$
0.05	$0.80 \pm 0.002$
0.07	$0.84 \pm 0.002$
0.10	$0.68 \pm 0.002$

Las micrografías obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de iones  $\text{Pr}^{3+}$  están incluidas en la [Figura 72](#). En todas las micrografías se observaron superficies compuestas por estructuras de granos con tamaños similares, aunque se varió la concentración de dopante, no fue notable una influencia de la inserción de iones  $\text{Pr}^{3+}$ , sobre las propiedades microestructurales de los polvos.

#### 4.5.1.4 Resultados MEB obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $Dy^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 73](#) se muestran las micrografías MEB registradas para muestras de polvos compuestos por la Matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion  $Dy^{3+}$ .

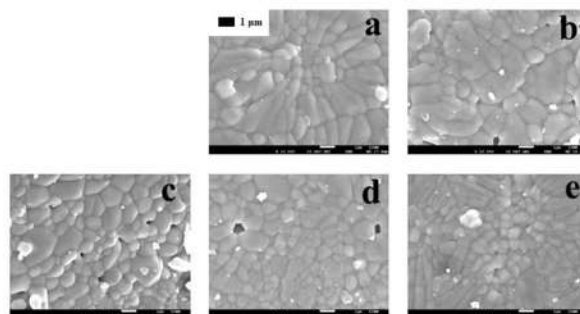


Figura 72. Micrografías MEB obtenidas para polvos, calcinados hasta 1500 °C, con estequiometrías a)  $Gd_{0.99}Pr_{0.01}AlO_3$ , b)  $Gd_{0.98}Pr_{0.02}AlO_3$ , c)  $Gd_{0.95}Pr_{0.05}AlO_3$ , d)  $Gd_{0.93}Pr_{0.07}AlO_3$  y e)  $Gd_{0.90}Pr_{0.10}AlO_3$  y sintetizados por coprecipitación inversa.

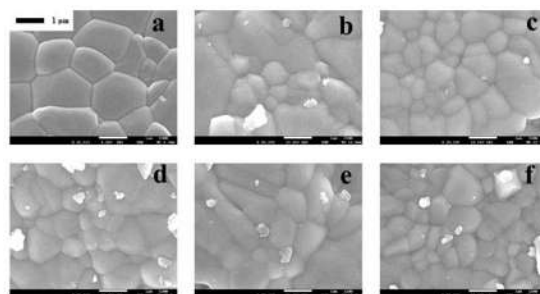


Figura 73. Micrografías MEB obtenidas para polvos, calcinados hasta 1500 °C, con estequiometrías a)  $GdAlO_3$ , b)  $Gd_{0.99}Pr_{0.01}AlO_3$ , c)  $Gd_{0.98}Pr_{0.02}AlO_3$ , d)  $Gd_{0.95}Pr_{0.05}AlO_3$ , e)  $Gd_{0.93}Pr_{0.07}AlO_3$  y  $Gd_{0.90}Pr_{0.10}AlO_3$  y sintetizados por coprecipitación inversa.

Todas las muestras estuvieron compuestas en su superficie por estructuras de grano. Se observaron granos con un ligero mayor tamaño, para la muestra compuesta por la matriz sin dopar. Se calcularon los tamaños promedio de los granos que componían cada una de las muestras dopadas con diferentes concentraciones de iones  $Dy^{3+}$ . Dichos resultados se incluyeron en la [Tabla 18](#). Todos los resultados de tamaño de grano estuvieron cerca del micrómetro, al igual que fue reportado en resultados anteriores. Ha sido demostrado, en todos los resultados reportados, que la microestructura de los polvos no dependió de la inserción de los iones dopantes, sino de las demás variables de síntesis, debido a las bajas concentraciones de dopante utilizadas.

Tabla 18. Tamaños de grano calculados para polvos con la estequiometría  $Gd_{1-x}Dy_xAlO_3$ , calcinados hasta 1500 °C y sintetizados por coprecipitación inversa.

x	Tamaño de grano ( $\mu m$ )
0.00	$1.36 \pm 0.002$
0.01	$1.01 \pm 0.002$
0.02	$1.16 \pm 0.002$
0.05	$1.24 \pm 0.002$
0.07	$1.23 \pm 0.002$
0.10	$0.83 \pm 0.002$

## 4.5.2 Materiales sintetizados por el método de citratos precursores

### 4.5.2.1 Resultados MEB obtenidos para la matriz GAO sin dopar sintetizada por citratos precursores modificado

En la [Figura 74](#) se muestran las imágenes de MEB, registradas para los polvos compuestos por la matriz GAO, sintetizados por la ruta de citratos precursores modificada, después de aplicar un barrido de temperaturas desde los 1000 °C hasta los 1500 °C. En las imágenes se observaron partículas individuales y pequeños aglomerados que componían los polvos calcinados hasta las diferentes temperaturas. La existencia de aglomerados se incrementó a partir de que los polvos alcanzaron los 1400 °C. Cuando la temperatura de calcinación ascendió hasta 1500 °C, se apreció la formación de aglomerados de gran tamaño, con superficies porosas formando una estructura vermicular. A diferencia de las partículas obtenidas por el método de coprecipitación inversa, en este caso existió bastante homogeneidad en el tamaño de los granos que componían a las partículas. La aparición de poros en las uniones de las partículas, prácticamente no se apreció, como sí ocurrió en los polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa. Es probable que la presencia de partículas dispersas influyera sobre las propiedades funcionales del material (TL y LOE). La formación de aglomerados debe generar defectos estructurales, sobre todo en las uniones de partículas, así como deformaciones en la red cristalina, producto del empaquetamiento. Como se verá posteriormente, las muestras compuestas por los polvos sintetizados por el método de citratos precursores modificado, fueron muy poco sensibles a las pruebas ATL y

ALOE. Lo que pudo deberse a la morfología que presentan las partículas componentes de estos polvos.

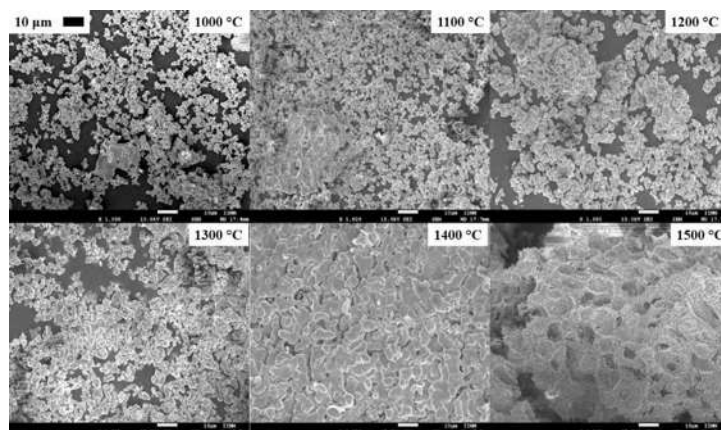


Figura 74. Imágenes de MEB registradas para los los polvos sintetizados por el método de citratos precursores modificado y calcinados hasta diferentes temperaturas (1000 °C, 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C).

En la [Tabla 17](#) se encuentran los valores de tamaños de grano, calculados para los polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, después de ser calcinados hasta diferentes temperaturas. Los valores siguieron una tendencia a crecer con el aumento de la temperatura de calcinación, desde los 1000 °C hasta los los 1500 °C. La tendencia detectada se debió a un crecimiento de grano, favorecido por el aumento de la temperatura de los polvos, que ha sido detectada en investigaciones publicadas con anterioridad [75, 76].

Tabla 19. Tamaños de grano obtenidos para muestras de polvo compuestas por la matriz GAO, sintetizadas por el método de citratos precursores y calcinadas aplicando el barrido de temperatura.

$T_{\max}$ (°C)	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )
1000	$0.84 \pm 0.002$
1100	$1.15 \pm 0.002$
1200	$1.48 \pm 0.002$
1300	$2.19 \pm 0.002$
1400	$5.76 \pm 0.002$
1500	$6.03 \pm 0.002$



#### 4.5.2.2 Resultados MEB obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por citratos precursores modificado

En la [Figura 75](#) se muestran las imágenes de MEB de los polvos compuestos por la matriz GAO, dopados con europio a diferentes concentraciones. Las micrografías muestran que los polvos se constituyeron de aglomerados de partículas con estructuras de granos bien definidas. Aunque se mantuvieron las mismas condiciones de síntesis, cada material mostró tamaños de granos variables. En la [Tabla 20](#) se muestran los valores de tamaño de grano promedio, calculadas para cada uno de los polvos dopados con europio. El tamaño de grano promedio fue variable y no siguió una tendencia con la concentración de dopante.

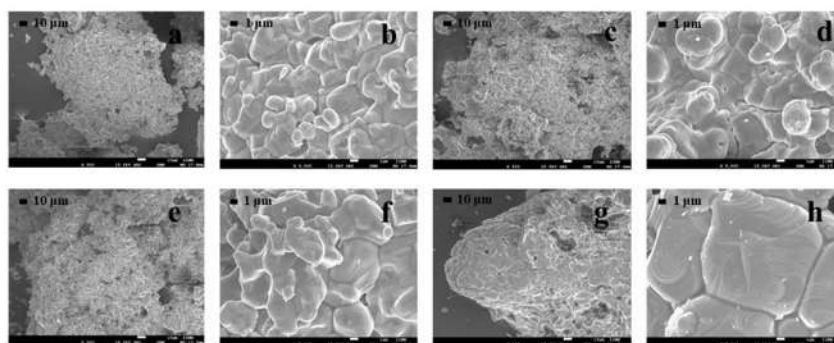


Figura 75. Micrografías MEB de polvos con estequiometrías:  $\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ , obtenidas a a) 500 y b) 5000 magnificaciones,  $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$  a c) 500 y d) 5000 magnificaciones,  $\text{Gd}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$  a e) 500 y f) 5000 magnificaciones,  $\text{Gd}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{AlO}_3$  a g) 500 y h) 5000 magnificaciones, sintetizados por citratos precursores modificado y calcinados hasta  $1500^\circ\text{C}$ .

Tabla 20. Tamaños de grano promedio, calculados para los polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones, x, de europio, sintetizados por citratos precursores modificado y calcinados hasta  $1500^\circ\text{C}$

x	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )
0.02	$3.21 \pm 0.05$
0.05	$2.62 \pm 0.05$
0.07	$2.57 \pm 0.05$
0.10	$8.12 \pm 0.05$

#### 4.5.2.3 Resultados MEB obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Pr}^{3+}$ sintetizada por citratos precursores modificado

En la [Figura 76](#) se muestran las micrografías MEB, obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO, dopada con diferentes concentraciones de praseodimio. Se observaron micrografías de polvos compuestos por aglomerados de tamaños micrométricos y con

estructuras de granos bien definidas. Los tamaños de granos volvieron a mostrar variaciones. La [Tabla 21](#) recoge los valores de tamaño de grano promedio, calculados para cada material dopado con diferentes concentraciones de praseodimio. Todos los valores se comportaron de manera homogénea, sin mostrar una tendencia con el aumento de la concentración de dopante

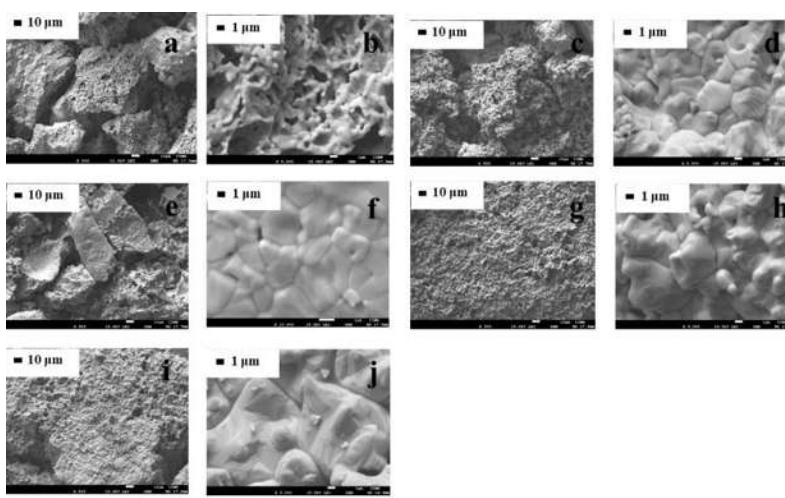


Figura 76. Micrografías MEB de polvos, calcinados hasta 1500 °C y sintetizados por citratos precursores modificado, con estequiometrías  $Gd_{0.99}Pr_{0.01}AlO_3$ , registrados a a) 500 y b) 5000 magnificaciones,  $Gd_{0.98}Pr_{0.02}AlO_3$  a c) 500 y d) 5000 magnificaciones,  $Gd_{0.95}Pr_{0.05}AlO_3$  a e) 500 y f) 5000 magnificaciones,  $Gd_{0.93}Pr_{0.07}AlO_3$  a g) 500 y h) 5000 magnificaciones.,  $Gd_{0.90}Pr_{0.10}AlO_3$  a i) 500 y j) 5000 magnificaciones.

Tabla 21. Tamaños de grano promedio, calculados para los polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones, x, de praseodimio, sintetizados por citratos precursores modificado y calcinados hasta 1500 °C.

x	Tamaño de grano ( $\mu m$ )
0.01	$2.37 \pm 0.05$
0.02	$2.57 \pm 0.05$
0.05	$2.43 \pm 0.05$
0.07	$2.74 \pm 0.05$
0.10	$2.08 \pm 0.05$

#### 4.5.2.4 Resultados MEB obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $Dy^{3+}$ sintetizada por citratos precursores modificado

En la [Figura 77](#) se muestran las imágenes de micrografías MEB, registradas para los polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de iones  $Dy^{3+}$ . Se observó que los polvos compuestos por la matriz GAO, dopada con disprosio, se constituyeron por aglomerados de gran tamaño con estructuras de granos bien definidas. El

tamaño de grano promedio fue estable y del orden de los micrómetros, como puede apreciarse en la [Tabla 22](#).

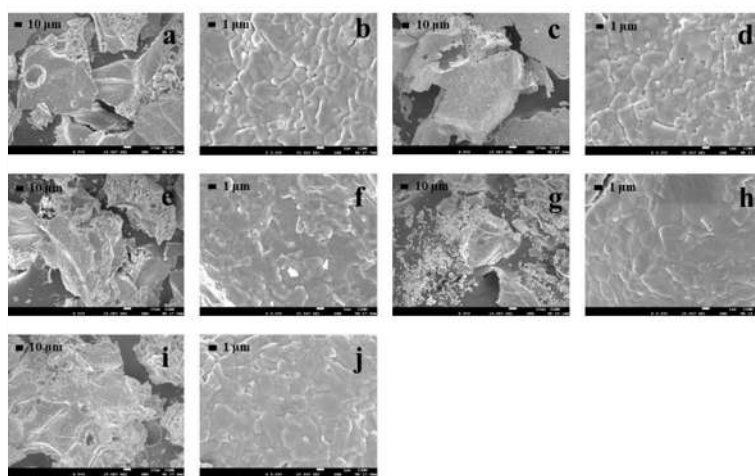


Figura 77. Micrografías MEB de polvos, sintetizados por citratos precursores modificado y calcinados hasta 1500 °C, con estequiometrías  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$ , registradas a a) 500 y b) 5000 magnificaciones,  $\text{Gd}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{AlO}_3$  a c) 500 y d) 5000 magnificaciones,  $\text{Gd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$  a e) 500 y f) 5000 magnificaciones,  $\text{Gd}_{0.93}\text{Dy}_{0.07}\text{AlO}_3$  a g) 500 y i) 5000 magnificaciones,  $\text{Gd}_{0.90}\text{Dy}_{0.10}\text{AlO}_3$  a j) 500 y k) 5000 magnificaciones.

Tabla 22. Tamaños de grano promedio, calculados para los polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones, x, de disprosio, sintetizados por citratos precursores modificado y calcinados hasta 1500 °C.

x	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )
0.01	$2.64 \pm 0.05$
0.02	$3.16 \pm 0.05$
0.05	$2.08 \pm 0.05$
0.07	$2.55 \pm 0.05$
0.10	$2.25 \pm 0.05$

## 4.6 ATL

A continuación, se analizan las respuestas termoluminiscentes, registradas para los polvos sintetizados por los métodos de coprecipitación inversa y citratos precursores modificado, incluyendo también la respuesta de polvos sintetizados por el método Pechini modificado. Los últimos polvos mencionados se estudiaron para obtener el argumento definitivo, que decantó a la investigación por el método de citratos precursores por encima del método Pechini. Las curvas de brillo de los fósforos más sensibles fueron deconvolucionadas, con el objetivo de caracterizar las trampas electrónicas que fueron activas durante la producción de

la luminiscencia estimulada. En adición, se realizaron análisis de  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$ , para determinar el número de picos constituyentes de la señal TL experimental y estimar los parámetros cinéticos de cada uno. Además, se incluyeron estudios de linealidad, reproducibilidad y dependencia de la señal TL con la tasa de calentamiento. Primero se reportaron los resultados obtenidos para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, le siguieron los resultados obtenidos para polvos compuestos por la matriz GAO dopada, siguiendo el siguiente orden según el ion dopante insertado: Primero se incluyeron los resultados asociados a polvos dopados con iones  $\text{Eu}^{3+}$ , a continuación, se mostraron los resultados de polvos dopados con iones  $\text{Pr}^{3+}$  y finalmente se reportaron los resultados de polvos dopados con iones  $\text{Dy}^{3+}$ .

#### **4.6.1 Materiales sintetizados por el método de coprecipitación**

##### **4.6.1.1 Resultados ATL obtenidos para la matriz GAO sin dopar sintetizada por coprecipitación inversa**

En la [Figura 78](#) se muestran las curvas de brillo registradas para muestras de polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, al ser radiada con 26.4 Gy de partículas beta. Se esperaba una relación directa entre la sensibilidad TL de las muestras y su temperatura máxima de calcinación, esto debido a las ecuaciones de Schulman y Compton que plantean un crecimiento de la densidad de efectos, relacionado con la temperatura a la que se incrementa el material [42]. Sin embargo, se registró una relación entre la intensidad TL integrada y la temperatura máxima de calcinación, como se muestra en la [Figura 79](#), donde fue detectado un máximo de dicho parámetro, al calcar la muestra hasta los 1300 °C. Por tanto, dichos resultados demostraron que para polvos compuestos por el material intrínseco se produjo una especie efecto de disminución de la señal, producida por un exceso de defectos de la red que, fuera de aumentar la señal, generó que los defectos, al disminuir su distancia promedio, pudieran interactuar entre sí, lo que generó un descenso en la localización de los niveles energéticos de los estados metaestables y en consecuencia, una disminución de la probabilidad de atrapamiento de electrones libres después de la ionización. Finalmente, calcar por encima de los 1300 °C, propició una disminución de la señal, respecto a la señal obtenida cuando el material se calcinó hasta los 1300 °C. Además, este resultado sugirió una relación entre la cristalinidad del fósforo y su sensibilidad TL, debido a que la muestra calcinada hasta 1300 °C se había

asociado al mayor tamaño de cristalito. Basándose en dicho comportamiento, fue posible plantear una conjetura basada en que los polvos compuestos por la matriz dopada con tierras raras no debían ser calcinados hasta temperaturas mayores a los 1300 °C, lo que fue refutado en secciones posteriores.

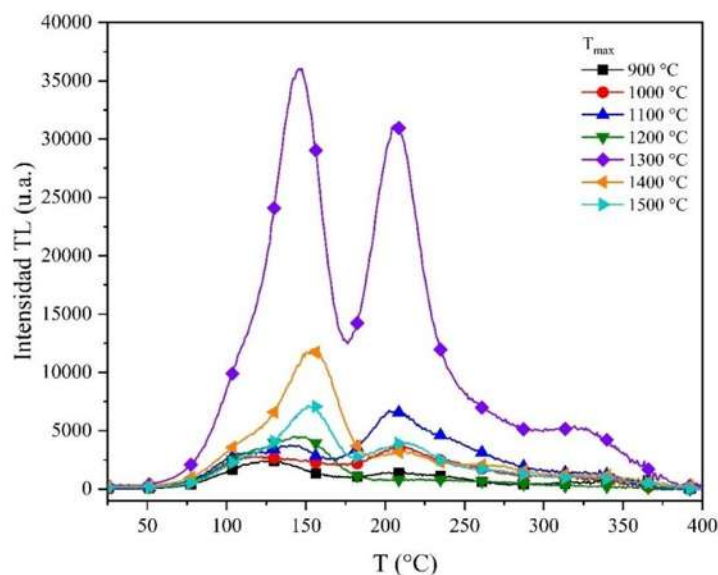


Figura 78. Respuestas TL registradas para muestras de polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, calcinados aplicando el barrido de temperatura, sintetizados por coprecipitación inversa e irradiados con 26.4 Gy de partículas beta.

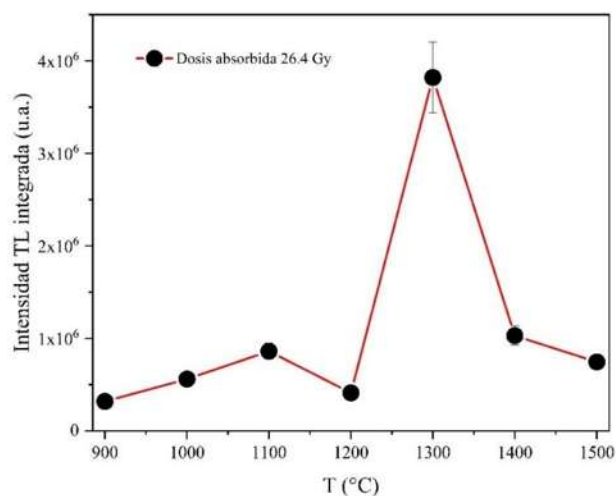


Figura 79. Relación entre la intensidad TL integrada contra temperatura máxima de calcinación, obtenida para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, sintetizados por el método de coprecipitación inversa, al irradiar las muestras con 26.4 Gy de dosis beta.

#### 4.6.1.1.1 Relación entre la respuesta TL y la dosis obtenida para la matriz GAO sin dopar sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 80](#) se muestra la relación entre la respuesta TL integrada y la dosis beta suministrada a las muestras de polvos compuestos por la matriz GAO, calcinados hasta dos temperaturas diferentes, 1300 °C y 1500 °C.

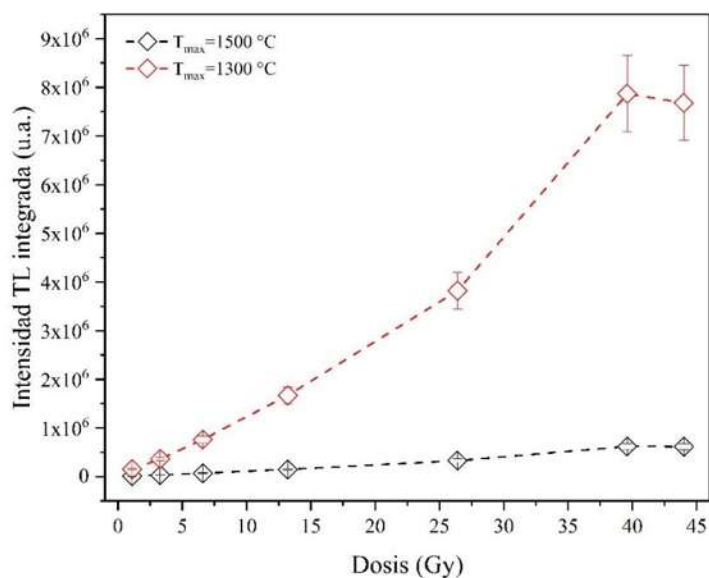


Figura 80. Relación entre la espuesta TL integrada contra la dosis beta absorbida, obtenida para polvos compuestos por la matriz GAO calcinada hasta 1300 °C y 1500 °C, sintetizados por coprecipitación inversa.

La respuesta de ambas muestras demostró una visible pérdida de linealidad por encima de los 26.4 Gy de dosis beta. Además, tanto los polvos calcinados hasta 1300 °C como los calcinados hasta 1500 °C alcanzaron el punto de saturación de la señal cerca de los 40 Gy. Después del punto de saturación se observó un descenso de la señal integrada con la dosis. Las dos curvas mostradas en la [Figura 80](#) tuvieron una tendencia similar, pero se caracterizaron por diferentes pendientes, estando caracterizada la curva asociada a la muestra calcinada hasta 1300 °C, por puntos mucho más intensos.

#### 4.6.1.1.2 Deconvolución obtenida para la matriz GAO sin dopar sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 81](#) se muestra el resultado de descomponer la curva de brillo, obtenida para la muestra de polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar y calcinados hasta 1300 °C.

Además, en la [Tabla 23](#) están incluidos los resultados de parámetros de trampa, obtenidos al deconvolucionar las curvas de brillo registradas al irradiar dicha muestra con 13.2 Gy, 26.4 Gy y 39.6 Gy de dosis beta. Las curvas deconvolucionadas, independientemente de la dosis suministrada a la muestra, estuvieron compuestas por 5 picos. En general, todos los picos estuvieron caracterizados por órdenes cinéticos más cercanos al valor 2 que al valor 1. Por tanto, los resultados obtenidos demostraron que fueron considerables los procesos de reatrapamiento, durante la producción de las curvas de brillo. Los picos más intensos fueron los asignados como Pico 1 y Pico 2, a estos también fueron adscritos los valores de  $s''$  mayores, lo que sugirió que, estos picos estuvieron caracterizados por una mayor frecuencia de escape de los electrones atrapados en las trampas, hacia la capa de valencia. Los valores de profundidades de las trampas fueron muy similares, por lo que todas las trampas electrónicas necesitaron la misma energía para ser vaciadas.

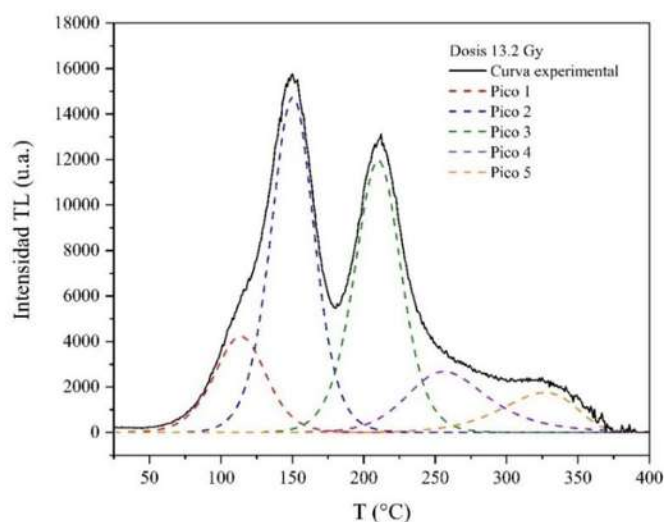


Figura 81. Deconvolución de la curva TL, registrada para la muestra de polvos compuesta por la matriz GAO sin dopar, calcinados hasta 1300 °C.

En la [Figura 82](#) se muestra la deconvolución, obtenida para la curva de brillo registrada al irradiar con 13.2 Gy de dosis beta, la muestra de polvos compuestos por la matriz GAO, calcinada hasta 1500 °C. Complementariamente, se incluyen en la [Tabla 24](#) los parámetros de trampa, calculados al deconvolucionar la curva de brillo de la muestra mencionada, al irradiar esta muestra con 13.2, 26.4 Gy y 39.6 Gy de dosis beta.

Tabla 23. Parámetros de trampa, estimados para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1300 °C. E: profundidad de la trampa.  $s''$  factor de frecuencia. b: orden cinético.

13.2 Gy				
Pico	E (eV)	$s''$ (s <sup>-1</sup> )	b	FDM (%)
1	0.89	$2.80 \cdot 10^{11}$	1.61	1.78
2	1.35	$8.71 \cdot 10^{15}$	1.71	
3	1.63	$9.04 \cdot 10^{16}$	1.71	
4	1.31	$1.80 \cdot 10^{12}$	2.36	
5	1.14	$1.50 \cdot 10^9$	0.97	
26.4 Gy				
1	0.88	$1.80 \cdot 10^{11}$	1.81	1.14
2	1.45	$2.41 \cdot 10^{15}$	1.89	
3	1.67	$3.73 \cdot 10^{17}$	1.75	
4	1.28	$1.10 \cdot 10^{12}$	2.39	
5	1.20	$4.70 \cdot 10^9$	1.25	
36.9 Gy				
1	0.93	$7.50 \cdot 10^{11}$	2.27	0.78
2	1.32	$3.42 \cdot 10^{15}$	1.62	
3	1.67	$1.80 \cdot 10^{17}$	1.77	
4	1.39	$8.40 \cdot 10^{12}$	2.23	
5	1.42	$4.10 \cdot 10^{11}$	2.01	

De forma semejante a los resultados anteriores, las curvas de brillo estuvieron compuestas por cinco picos. Para este caso los picos se caracterizaron por tener órdenes cinéticos más cercanos al valor uno que al valor dos, por lo que en los procesos de emisión de la señal TL, el reatrapamiento fue poco influyente, aunque hubo presencia de dicho fenómeno, sobre todo cuando se obtuvieron valores de  $b$  por encima de 1.5. Los valores de  $E$  resultaron ser muy similares para cada pico y un poco inferiores comparados con los picos obtenidos para los polvos calcinados hasta 1300 °C, por lo que se hizo falta una energía menor en este caso para liberar los electrones atrapados, aunque, no existió una gran diferencia entre los valores, para cada una de las muestras, lo que fue traducido en posiciones muy similares para los picos en las curvas TL.



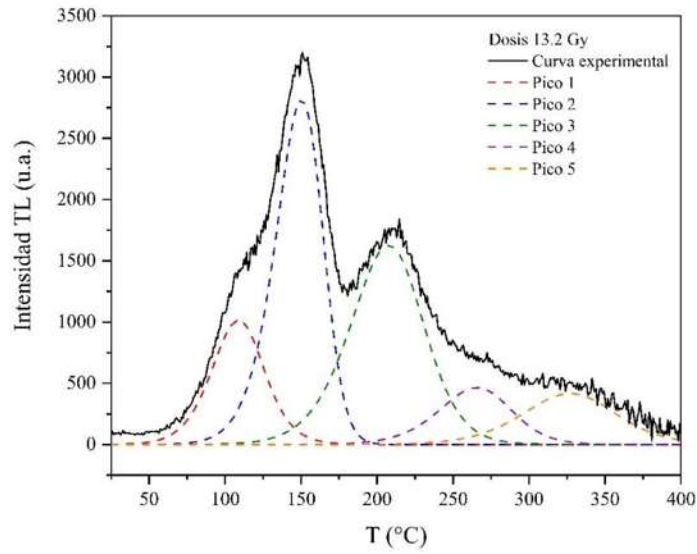


Figura 82. Deconvolución de la curva TL registrada para la muestra de polvos compuesta por la matriz GAO sin dopar, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500 °C.

Tabla 24. Parámetros de trampa de los polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500 °C. E: profundidad de la trampa.  $s''$  factor de frecuencia. b: orden cinético.

13.2 Gy				
Pico	E (eV)	s'' (s <sup>-1</sup> )	b	FDM (%)
1	0.92	9.90·10 <sup>11</sup>	1.63	2.43
2	1.09	7.10·10 <sup>12</sup>	1.24	
3	0.98	9.30·10 <sup>9</sup>	1.47	
4	1.25	2.70·10 <sup>11</sup>	1.46	
5	1.25	1.20·10 <sup>10</sup>	1.59	
26.4 Gy				
1	0.88	2.20·10 <sup>11</sup>	1.77	2.25
2	1.17	5.80·10 <sup>13</sup>	1.29	
3	0.97	6.80·10 <sup>9</sup>	1.32	
4	1.15	2.60·10 <sup>10</sup>	1.54	
5	1.24	9.40·10 <sup>9</sup>	1.25	
36.9 Gy				
1	0.80	1.94·10 <sup>10</sup>	1.57	2.19
2	1.26	6.60·10 <sup>14</sup>	1.43	
3	1.00	1.30·10 <sup>10</sup>	1.40	
4	1.14	2.20·10 <sup>10</sup>	1.79	
5	1.29	1.8·10 <sup>10</sup>	1.33	

#### 4.6.1.2 Resultados ATL obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la Figura 83 se muestran las curvas de brillo registradas para polvos compuestos por la matriz GAO, dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Además, se muestra, en la Figura 84, la curva que relaciona las señales TL integradas, registradas para dichas muestras, con la concentración de iones  $\text{Eu}^{3+}$  en cada material.

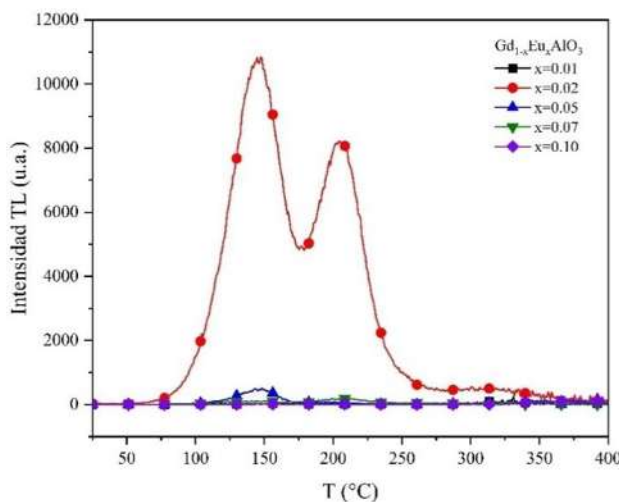


Figura 83. Respuestas TL registradas para muestras de polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de europio, sintetizados por coprecipitación inversa, calcinados hasta 1500 °C e irradiados con 13.2 Gy de dosis beta.

Hubo diferencias notables entre las señales, siendo la registrada para la muestra compuesta por  $\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ , notablemente más sensible que las demás. La sustitución de los iones  $\text{Gd}^{3+}$  por iones  $\text{Eu}^{3+}$  en la matriz GAO produjo un aumento de la concentración de defectos de red. Un aumento en la concentración de defectos podría mejorar la señal TL, pero varios estudios han demostrado que, para cada combinación de matriz y activador, existe una concentración de dopante adecuada, que maximiza la señal TL [78, 79, 80]. En cambio, una concentración de dopante por encima de la adecuada produciría un efecto de extinción de la señal de TL, porque la distancia promedio entre los defectos se acortaría y las interacciones entre ellos comenzarían a ser posibles. En este escenario, los niveles de energía podrían volverse menos localizados y, como consecuencia, el atrapamiento de electrones podría disminuir [81]. Así, para esta combinación de matriz y activador, la muestra compuesta por  $\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$  estuvo dotada de la concentración de dopante adecuada y se observó el

efecto de extinción de la señal TL, para las muestras dopadas con una concentración de iones  $\text{Eu}^{3+}$  superior.

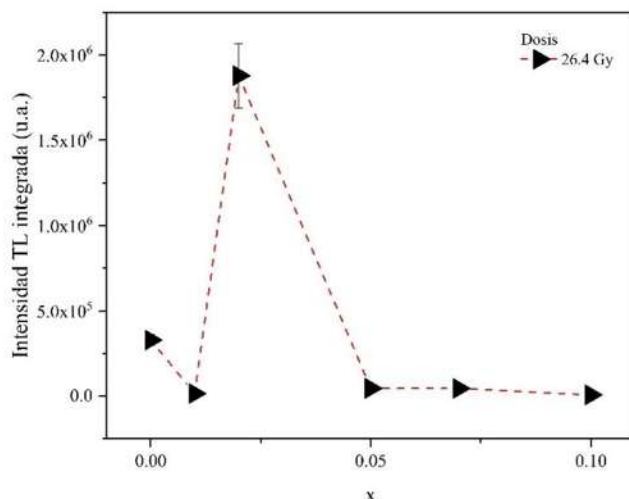


Figura 84. Curva de intensidad TL integrada contra concentración x de europio, obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de europio, incluyendo el material intrínseco, al ser irradiados con una dosis beta de 26.4 Gy, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500 °C.

#### 4.6.1.2.1 Efectos de la temperatura de calcinación sobre la señal TL obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En adelante, la muestra compuesta por  $\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$  y calcinada hasta 1300 °C se denominará  $\text{Eu}_{21300}$ , mientras que la muestra con la misma composición y calcinada hasta 1500 °C se denominará  $\text{Eu}_{21500}$ . Las curvas de brillo mostradas en [Figura 85](#), se registraron después de que las muestras se expusieran a diferentes dosis beta. Las razones  $I_{1500}/I_{1300}$  entre las intensidades TL integradas de cada muestra y sus curvas de brillo se muestran en la [Figura 85](#).  $\text{Eu}_{21500}$  fue más sensible que  $\text{Eu}_{21300}$ , en todo el rango de dosis beta. Esto ocurrió, tal como lo establecen las ecuaciones de Schulman y Compton [82], donde se plantea una relación directa entre la temperatura y la concentración de defectos en la red. Ha sido planteado por otros autores que al dopar el material se produce una optimización de los procesos asociados a la termoluminiscencia. Que el fósforo  $\text{Eu}_{21500}$  haya resultado más sensible que el  $\text{Eu}_{21300}$  pudo estar relacionado con dicho cambio en la eficiencia de los mecanismos TL [83, 84]. El resultado se puede interpretar como un cambio de escenario en las trampas electrónicas del fósforo, que genera unas nuevas condiciones óptimas, en este caso para la temperatura máxima de calcinación. Se generalizó la temperatura de calcinación de 1500 °C como la más recomendable para sensibilizar al máximo el resto de los fósforos

dopados. Dicha conjetura se basó en la cercanía en la tabla periódica (en consecuencia, la similitud en sus propiedades físicas y químicas) de todos los iones dopantes.

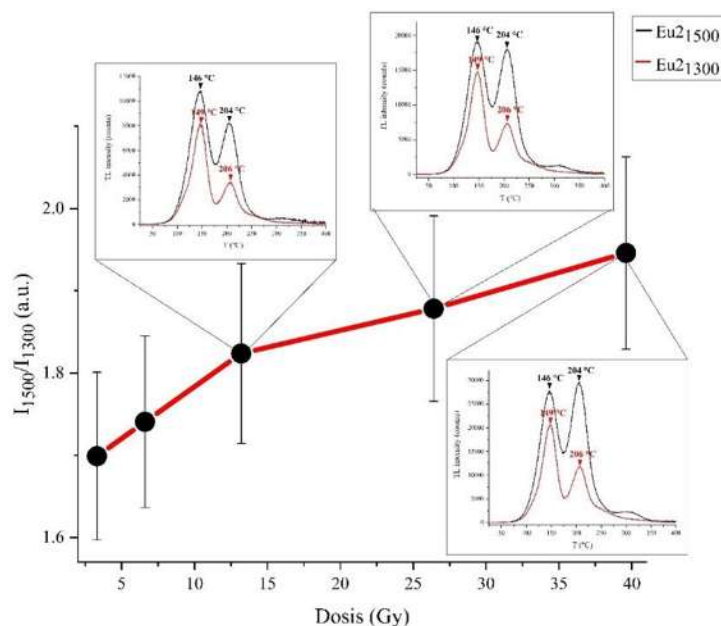


Figura 85. Relación  $I_{1500}/I_{1300}$  obtenidas cuando las muestra se irradiaron con dosis beta en el rango de 3.3 Gy a 39.6 Gy, y las respuestas TL registradas cuando esas muestras se expusieron a dosis beta de 13.2 Gy, 26.4 Gy y 36.9 Gy.

#### 4.6.1.2.2 Estudios $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$ obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

Se aplicó el método  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$  a  $\text{Eu}_2_{1300}$  y  $\text{Eu}_2_{1500}$ , al irradiar las muestras con 13.2 Gy de dosis beta. Las curvas de brillo, registradas al aplicar dicho procedimiento a  $\text{Eu}_2_{1500}$ , se muestran en la [Figura 86](#). También fue necesario trazar las curvas que describían la relación entre los valores de  $T_{\text{stop}}$  y  $T_{\max}$  para cada curva de brillo registrada. La gráfica generada con estos pares de puntos, se muestra en la [Figura 87](#). Las estructuras de escalera que describieron ambas curvas en la [Figura 87](#) se asociaron con la presencia de picos individuales con cinética de primer orden. Los dos primeros pasos no fueron totalmente planos, sino líneas continuas, con pendientes superiores a 0 e inferiores a 1, por lo que dichas secciones estuvieron compuestas por una distribución casi-continua de picos superpuestos [43].

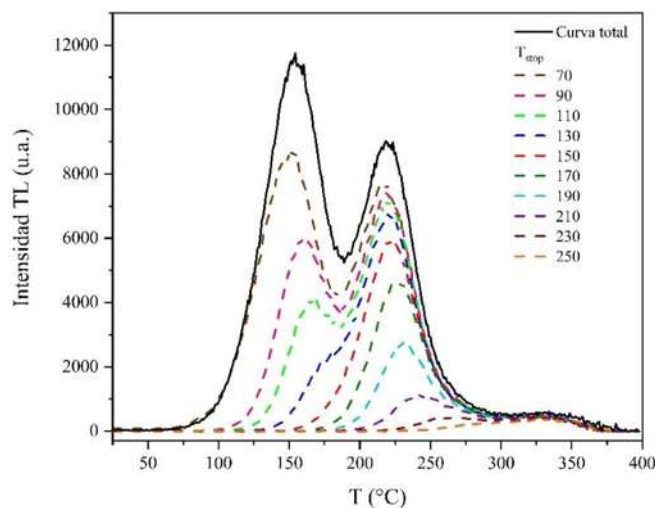


Figura 86. Curvas de brillo, registradas aplicando un  $T_{stop}$  creciente a  $Eu_{2_{1500}}$ , al irradiar la muestra con 13.2 Gy de dosis beta.

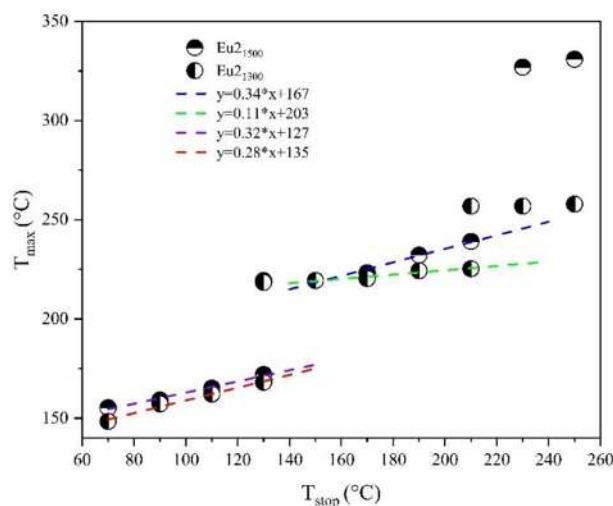


Figura 87. Pares  $T_{max}-T_{stop}$  obtenidos para  $Eu_{2_{1500}}$  y  $Eu_{2_{1300}}$ , al ser irradiadas las muestras con 13.2 Gy de dosis beta.

#### 4.6.1.2.3 Reproducibilidad y linealidad obtenidas para la matriz GAO dopada con iones $Eu^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

Otra característica que debe tener un fósforo, para ser utilizado como sensor TL de radiación ionizante, es la reproducibilidad de su respuesta bajo las mismas condiciones de manejo. Para evaluar la reproducibilidad de la señal adscrita a  $Eu_{2_{1500}}$ , se obtuvo la intensidad integrada normalizada, para cada ciclo de lectura y el resultado se muestra en la [Figura 88](#).

Los valores se mantuvieron por encima del 94%, por lo que el material se comportó correctamente, con respecto a la característica de reproducibilidad. Además, la diferencia

entre el primer ciclo y el último fue inferior al uno por ciento. Estos resultados podrían mejorarse aplicando un tratamiento térmico antes de realizar las mediciones [85].

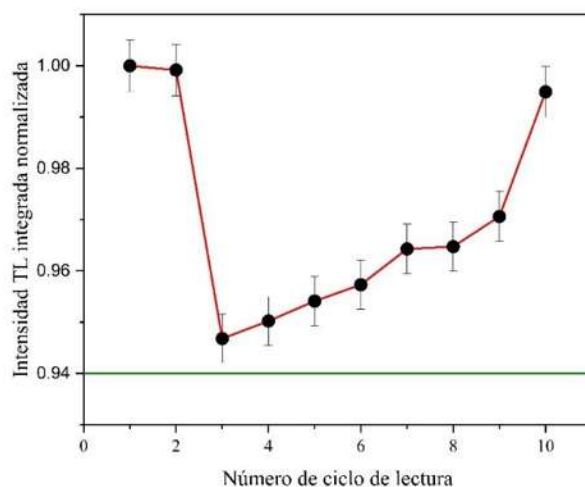


Figura 88. Reproducibilidad obtenida para Eu<sub>2\_1500</sub>.

Para que un fósforo se utilice en dosimetría ambiental, debe de existir linealidad entre su respuesta y la dosis que se le suministra, idealmente en un rango de dosis tan amplio como sea posible. Con el objetivo de probar dicho requerimiento en los polvos con estequiometría  $Gd_{0.98}Eu_{0.02}AlO_3$ , se muestran en la [Figura 89](#) los comportamientos de la respuesta TL integrada con respecto a la exposición a la dosis beta, tanto para Eu<sub>2\_1300</sub> como para Eu<sub>2\_1500</sub>. Los resultados fueron promisorios, ya que se observó una relación lineal entre la respuesta TL integrada y la exposición a la dosis beta, en todo el rango de dosis beta, para ambas muestras. Los puntos de las dos curvas tuvieron gran concordancia con los ajustes lineales aplicados, como lo demostró el hecho de que ambos valores de  $R^2$  fueran iguales a 0.99.

#### 4.6.1.2.4 Respuestas TL para diferentes tasas de calentamiento obtenidas para la matriz GAO dopada con iones $Eu^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 90](#) se muestran las curvas de brillo, registradas para la muestra Eu<sub>2\_1500</sub>, al aplicar cuatro tasas de calentamiento diferentes. Los picos principales sufrieron un cambio de posición, cuando se cambió la tasa de calentamiento. Estos se trasladaron hacia mayores temperaturas, a medida que la tasa de dosis fue aumentando. El cambio de posición en los picos TL se justifica por el papel que cumple el parámetro  $\beta$  (tasa de calentamiento) en las ecuaciones que describen el modelo de Randall-Wilkins. En dicho modelo se plantea que un

cambio de dos unidades en la tasa de calentamiento genera un movimiento hacia mayores temperaturas de la posición máxima del pico  $T_m$ , menor a diez unidades [81]. Además, se ha planteado que cuando la muestra alcanza una temperatura,  $T_m$ , ocurre un vaciado de un 58 por ciento de las trampas activas. Sin embargo, cuando se aumenta la tasa de calentamiento, la transición de temperatura es tan rápida que no se alcanza un vaciado suficiente de las trampas a la temperatura  $T_m$ , como para que se genere un pico de intensidad y lo que ocurre es que continúa aumentando la intensidad, hasta que aparece un pico a una temperatura mayor [86]. Esta tendencia fue similar a la reportada en la bibliografía [20, 42]. Otro resultado importante fue el aumento en la intensidad de las curvas a medida que fue aumentando la tasa de calentamiento. Por esta razón, el resto de las curvas TL se registraron con una tasa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ , con el objetivo de obtener una relación señal/ruido, lo suficientemente buena, como para poder realizar los estudios pertinentes con la calidad requerida [81].

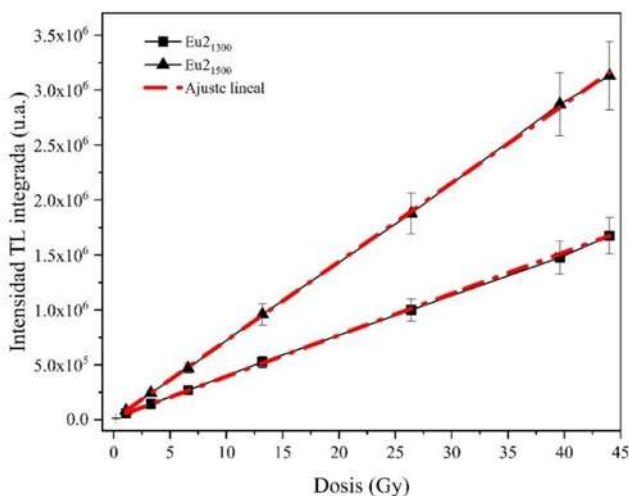


Figura 89. Intensidad de TL integrada frente a exposición a la dosis beta, registrada para Eu2<sub>1300</sub> y Eu2<sub>1500</sub>.

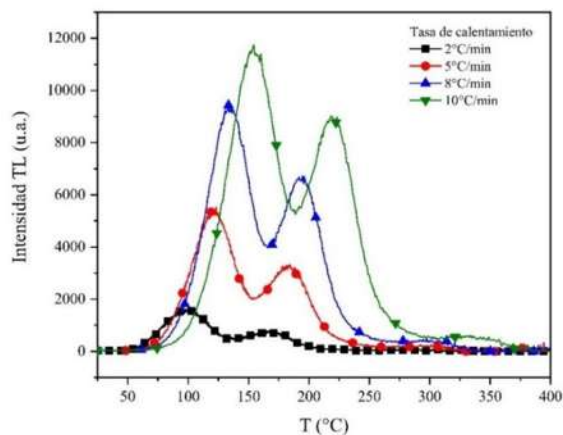


Figura 90. Curvas de brillo obtenidas para Eu2\_1500 registradas para diferentes tasas de calentamiento, al irradiar la muestra con 13.2 Gy.

#### 4.6.1.2.5 Transferencia de electrones desde trampas ubicadas a una menor temperatura hasta trampas ubicadas a una mayor temperatura obtenida para la matriz GAO dopada con iones $\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

La [Figura 91](#) muestra la señal TL registrada para Eu2\_1500, irradiado con 26.4 Gy de partículas beta. Los dos picos principales se etiquetaron como Pico 1 y Pico 2, para facilitar la comprensión, como se muestra en la [Figura 91](#). Se detectó un comportamiento poco común en ambos picos, la relación entre las intensidades integradas de los dos picos ( $I_{\text{pico1}}/I_{\text{pico2}}$ ) fue disminuyendo a medida que se incrementaba la dosis.

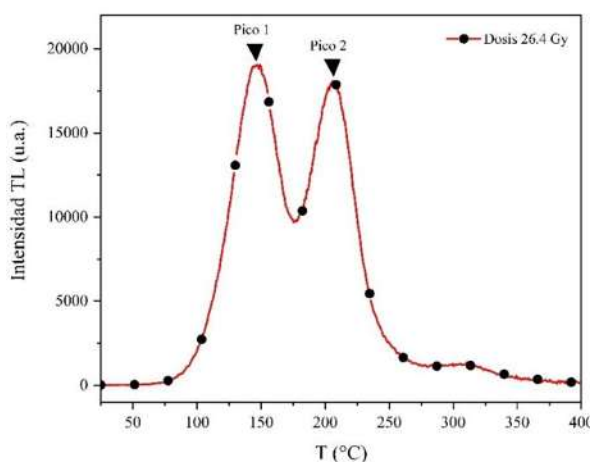


Figura 91. Señal TL registrada para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500 °C



La dependencia de la relación  $I_{\text{pico1}}/I_{\text{pico2}}$  con la dosis fue similar a una caída exponencial, como se muestra en la [Figura 92](#). El fenómeno de aumento de la intensidad del Pico 2, en comparación con el aumento más lento del Pico 1, podría haber estado relacionado con una transferencia de portadores de carga, liberados por la termalización. Los portadores de carga, liberados de las trampas electrónicas de temperatura más baja, podrían haber quedado atrapados en las trampas de temperatura más alta, cuando la muestra se calentó entre los 100 °C y 170 °C (rango de temperatura donde se encontraba el Pico 1). El efecto fue más notorio a medida que se incrementó la dosis beta de absorción, ya que existió una relación de proporcionalidad entre la densidad de las trampas llenas, antes de comenzar la termalización y la cantidad de los electrones liberados, con la dosis. En consecuencia, una vez vaciado el Pico 1, la probabilidad de que los electrones volvieran a atraparse en los defectos, asociados con el Pico 2, se fue haciendo más notable, a medida que fueron aumentando la dosis beta absorbida y la cantidad de electrones liberados [81, 42].

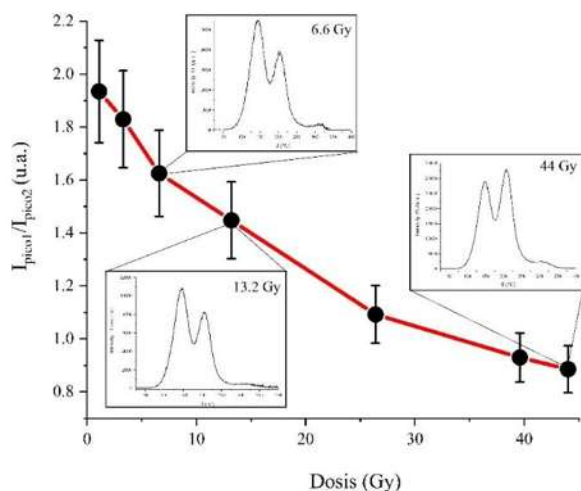


Figura 92. Relación entre  $I_{\text{pico1}}/I_{\text{pico2}}$  y la dosis.

El fenómeno de transferencia de electrones desde trampas electrónicas de temperatura más baja a trampas de temperatura más alta, aún no se ha descrito en la literatura, la razón es la imposibilidad técnica que surge al intentar borrar un pico, sin borrar el resto de los picos ubicados a su izquierda, en la curva de brillo. Sin embargo, podría haber una alternativa para probar el fenómeno de transferencia mencionado, que se basa en el cálculo del orden cinético, *b*. Este es el parámetro empleado para evaluar la influencia del reatrapamiento en los

procesos de TL. Entonces, si el valor  $b$  se acercara a 2, con el aumento de la dosis, significaría que el recapturado se estaría haciendo más influyente sobre los mecanismos de flujo de electrones. Por lo tanto, los resultados presentados en esta sección y a partir de este punto, se centrarán en probar el efecto del aumento de la dosis sobre el valor  $b$ , como confirmación de la transferencia de electrones.

La [Figura 93](#) muestra el resultado de aplicar la metodología  $T_{\max}-T_{\text{stop}}$ , al fósforo irradiado con 39.6 Gy. En primer lugar, llamó la atención que, las curvas realizadas calentando la muestra hasta valores de  $T_{\text{stop}}$  superiores a 70 °C no coincidían con la curva TL registrada sin calentamiento previo.

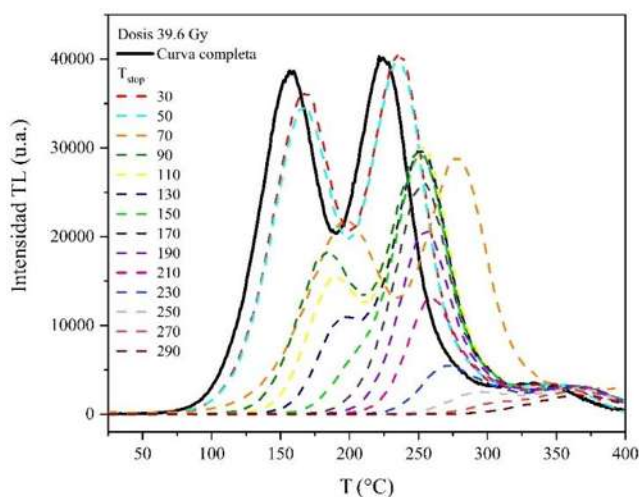


Figura 93. Curvas de brillo registradas con un  $T_{\text{stop}}$  creciente para  $\text{Eu}_{21500}$ , al irradiar la muestra con 39.6 Gy de dosis beta.

Cuando la metodología  $T_{\max}-T_{\text{stop}}$ , fue aplicada al fósforo irradiado con 13.2 Gy, se observó que las curvas registradas, sin recocido previo y por el método  $T_{\max}-T_{\text{stop}}$ , tuvieron bastante coincidencia. Además, la forma de la curva de pares  $T_{\max}$  y  $T_{\text{stop}}$  estuvo dotada de una estructura de escalera, con transiciones entre escalones bien marcadas, lo que sugirió la presencia de picos con cinética de primer orden. Por otro lado, las curvas  $T_{\max}-T_{\text{stop}}$  registradas para el fósforo irradiado con 26.4 Gy y 39.6 Gy se caracterizaron por transiciones más suaves entre los escalones, como se muestra en la [Figura 94](#). La suavidad de los pasos aumentó para la dosis de 39.6 Gy, en comparación con la dosis de 26.4 Gy. Cuando los pasos son más suaves, los picos de TL se asocian a un orden cinético más cercano a 2 [43]. Por lo tanto, el aumento de la dosis provocó que el fenómeno de recaptura tuviera una mayor

probabilidad de ocurrencia. Además, otro resultado notable fue la presencia de cuatro pasos, para las dos curvas que se muestran en la [Figura 94](#), lo que sugirió que las curvas de brillo estaban compuestas por dicho número de picos de TL. Por tanto, en el fósforo se detectaron cuatro tipos de trampas con energías bien definidas que se caracterizaron por órdenes cinéticos dependientes de la dosis suministrada al material.

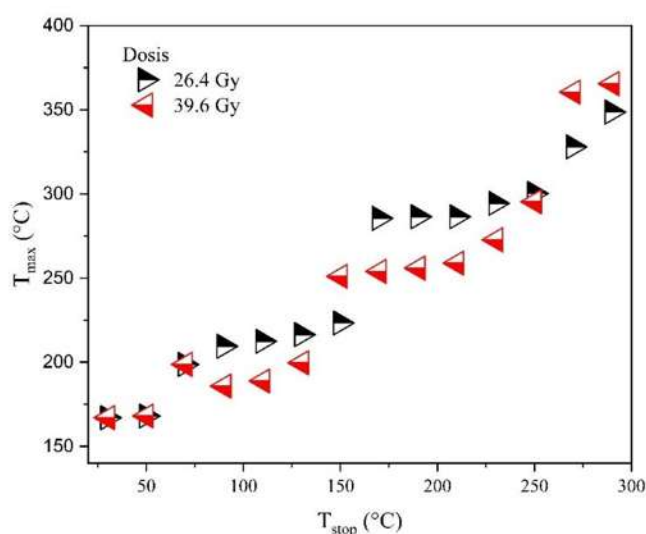


Figura 94. Pares  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$ , obtenidos para  $\text{Eu}_{2-1500}$ , al ser irradiadas las muestras con 26.4 Gy y 39.6 Gy de dosis beta.

#### 4.6.1.2.6 Deconvolución obtenida para la matriz GAO dopada con iones $\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

Los resultados obtenidos al aplicar la metodología  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$  establecieron que las curvas de brillo estaban compuestas de cuatro picos TL. Luego, las deconvoluciones de la curva de brillo se realizaron, utilizando el mismo número de picos, como se muestra en la [Figura 95](#), con el objetivo de mantener coherencia entre los resultados. El pico 1 estuvo compuesto por dos picos tras la desconvolución, mientras que el pico 2 estuvo asociado a solo uno. El objetivo principal del análisis de deconvolución era determinar un cambio en los órdenes cinéticos de los picos de deconvolución, cuando se aumentaba la dosis. La [Tabla 25](#) resume los valores  $b$ , calculados a partir de las desconvoluciones, aplicadas al fósforo irradiado con 13.2 Gy, 26.4 Gy o 39.6 Gy. Adicionalmente, en la [Tabla 26](#) y en la [Tabla 27](#), se incluyen los valores de profundidades de las trampas,  $E$  y factores frecuencia,  $s''$ , obtenidos al deconvolucionar las curvas de brillo, registradas al irradiar el fósforo con las dosis que se mencionaron anteriormente.

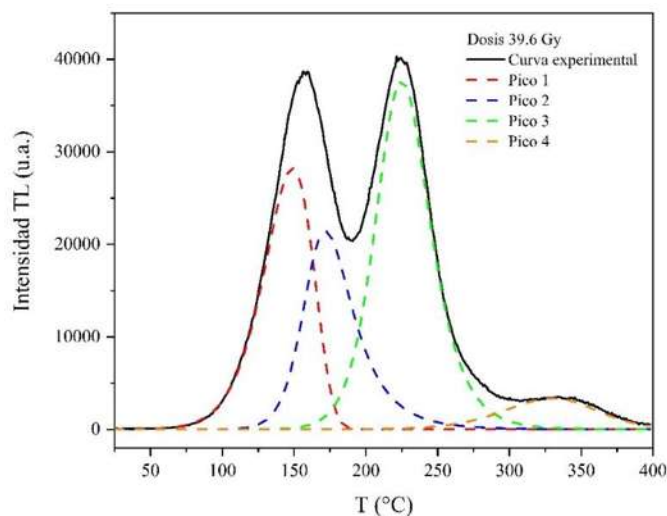


Figura 95. Deconvolución de la curva de brillo, registrada para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , al ser irradiada con  $39.6\text{ Gy}$ .

Tabla 25. Valores  $b$  calculados para los cuatro picos de deconvolución que componían las señales registradas para el fósforo  $\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ , sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , cuando fue irradiado con tres dosis beta ( $13.2\text{ Gy}$ ,  $26.4\text{ Gy}$  y  $39.6\text{ Gy}$ ).

Dosis (Gy)	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	FDM
13.2	1.03	2.54	1.97	2.80	2.22
26.4	0.97	2.70	1.97	1.36	1.71
39.6	1.00	2.85	2.10	1.43	1.61

En primer lugar, cabe mencionar que todos los valores de FOM estuvieron por debajo del  $2.5\%$ , por lo que los resultados de las deconvoluciones fueron fiables. El aumento del orden cinético con la dosis beta solo se detectó para los picos de deconvolución 2 y 3. El pico 1 estuvo caracterizado por una cinética de primer orden, independientemente de la dosis beta. En cambio, los picos 2 y 3 sufrieron un crecimiento en el orden cinético, se acercaron a 2 o superaron dicho valor, a medida que aumentaba la dosis. Los resultados, de manera similar a los de la sección anterior, sugirieron que el orden cinético y, en consecuencia, el reatrapamiento, se vieron reforzados por el aumento de la dosis. Entonces, todos los resultados parecieron indicar que, el aumento acelerado del Pico 2 y el crecimiento más lento del Pico 1 estuvieron relacionados con una mejora de la probabilidad de reatrapamiento en las transiciones de electrones, producidas por el aumento de la dosis. Todos los picos mostraron valores de profundidad de trampa muy similares. Sin embargo, el pico 2 fue el caracterizado por un valor de  $s''$  mayor, por tanto, en las trampas asociadas a la formación

de dicho pico, los electrones tuvieron mayor probabilidad de ser liberados para ascender a la banda de conducción. La alta frecuencia de electrones siendo liberados durante la formación del pico 2 y el aumento de la probabilidad de reatrapamiento con la dosis, obtenido para los picos 2 y 3, colaboraron con el comportamiento no usual, detectado para la relación de intensidades entre los dos picos principales, señalados en la [Figura 91](#). Los picos 1 y 4 estuvieron caracterizados por factores de frecuencia similares, mientras que, el pico 3 mostró un factor de frecuencia bastante alto, que unido a la transferencia de electrones que recibía, propiciaron el reforzamiento en intensidad, detectado para dicho pico. A medida que la dosis aumentó.

Tabla 26. Valores  $E$ (eV) calculados para los cuatro picos de deconvolución que componían las curvas de brillo registradas para el fósforo con estequiometría  $Gd_{0.98}Eu_{0.02}AlO_3$ , sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta 1500 °C, cuando fue irradiado con tres dosis beta (13.2 Gy, 26.4 Gy y 39.6 Gy).

Dosis (Gy)	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	FDM
13.2	0.90	1.71	1.66	1.17	2.22
26.4	0.84	1.75	1.61	1.18	1.71
39.6	0.86	1.70	1.65	1.13	1.61

Tabla 27. Valores  $s''$ (s<sup>-1</sup>) calculados para los cuatro picos de deconvolución que componían las curvas de brillo, registradas para el fósforo con estequiometría  $Gd_{0.98}Eu_{0.02}AlO_3$ , sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta 1500 °C, cuando fue irradiado con tres dosis beta (13.2 Gy, 26.4 Gy y 39.6 Gy).

Dosis (Gy)	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	FDM
13.2	$8.06 \cdot 10^{10}$	$1.46 \cdot 10^{20}$	$2.30 \cdot 10^{17}$	$7.28 \cdot 10^9$	2.22
26.4	$3.74 \cdot 10^9$	$3.18 \cdot 10^{19}$	$5.15 \cdot 10^{15}$	$1.71 \cdot 10^9$	1.71
39.6	$1.17 \cdot 10^{10}$	$1.58 \cdot 10^{19}$	$3.23 \cdot 10^{16}$	$1.05 \cdot 10^9$	1.61

#### 4.6.1.3 Resultados ATL obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $Eu^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 96](#) se muestran las señales TL, asociadas a muestras de polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de ion  $Pr^{3+}$ , al ser irradiadas con 13.2 Gy de dosis beta. En este caso se obtuvo la señal más intensa para los polvos con estequiometría  $Gd_{0.95}Pr_{0.05}AlO_3$ . El efecto de disminución de la señal, producido por el aumento de la concentración de dopante se muestra en la [Figura 97](#), donde se detectó que, para las estequiometrías de los polvos  $Gd_{0.93}Pr_{0.07}AlO_3$  y  $Gd_{0.90}Pr_{0.10}AlO_3$ , existió un

descenso de la sensibilidad TL. Los resultados obtenidos hasta este punto sugirieron que, para cada concentración de matriz y activador existía una estequiometría que maximizaba la señal. El efecto de atenuación de la señal, al elevar la concentración de dopante, por encima de la óptima se ha asociado a un crecimiento de la densidad defectos, que provoca la disminución de la distancia promedio entre estos, a tal punto que pueden interactuar. Las interacciones interdefectos produce la deslocalización de los niveles energéticos y la disminución en la cantidad de electrones atrapados, lo que se traduce, directamente, en una menor señal [81]. Otro resultado importante lo representa el aumento de la sensibilidad del material intrínseco, al dopar con iones  $\text{Pr}^{3+}$ . Dopar el material, siempre producirá un aumento de la densidad de defectos cristalinos. Podría pensarse que existe una relación directa entre la cantidad de defectos y la sensibilidad TL, pero se ha visto que es necesaria una cantidad óptima de dopante, por encima de la que se obtiene un descenso de la emisión.

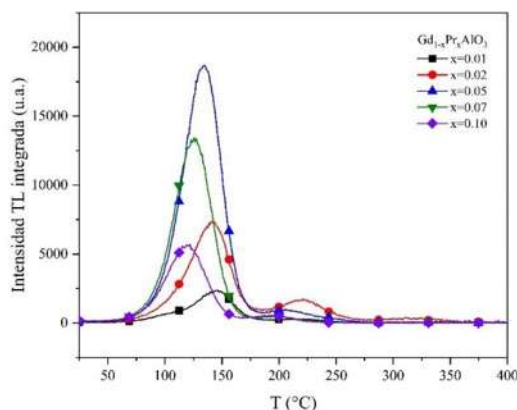


Figura 96. Respuestas TL, registradas para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de  $\text{Pr}^{3+}$ , sintetizados por coprecipitación inversa, calcinados hasta 1500 °C e irradiados con 13.2 Gy de dosis beta.

Las señales, registradas para cada uno de los polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de iones  $\text{Pr}^{3+}$ , se caracterizaron por tener un pico muy intenso ubicado aproximadamente a ~120 °C y otro menos intenso ubicado a ~195 °C. Si se compara el perfil de las señales que se incluyen en la [Figura 96](#), para muestras dopadas con iones  $\text{Pr}^{3+}$ , con el perfil de las señales registradas para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, se aprecia una diferencia notable. Los cinco picos que se vieron con bastante claridad en las curvas de brillo, registradas para las muestras compuestas por la matriz GAO sin dopar, no se observaron en las curvas de brillo incluidas en la [Figura 96](#). Ha sido reportado que, la

inserción de dopante, además de incrementar la densidad de defectos en la red cristalina [42, 81], no genera nuevos tipos de trampas electrónicas, sino que cambia los mecanismos que producen la señal luminiscente, lo que puede generar un aumento o un descenso de la sensibilidad [83]. Al dopar con praseodimio la matriz GAO, se observó un acercamiento de los dos primeros picos y la eliminación de dos de los picos que componían la señal registrada para la matriz GAO sin dopar. Esto se puede traducir como un cambio en los mecanismos que generaron la luminiscencia, producidos por la inserción del dopante.

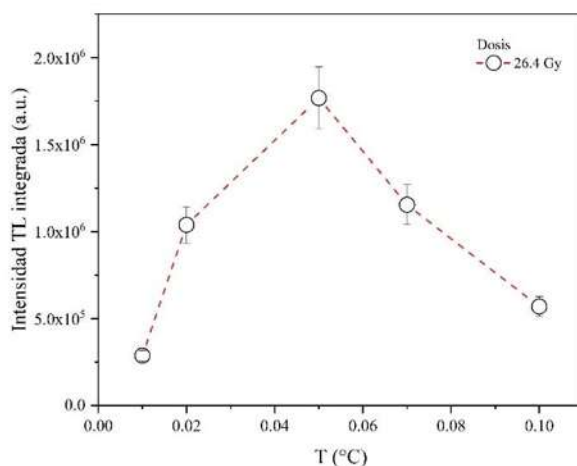


Figura 97. Curva de intensidad TL integrada contra concentración x de praseodimio, obtenida al irradiar con una dosis beta de 26.4 Gy polvos compuestos por la matriz GAO dopada con praseodimio, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500°C.

#### 4.6.1.3.1 Estudios $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$ obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Pr}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 98](#) se muestran las curvas registradas por medio de la metodología  $T_{\max}$ -  $T_{\text{stop}}$  para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , al irradiarla con 39.6 Gy de dosis beta. Un resultado notable en la [Figura 98](#) fue el aumento en la intensidad de las curvas, precalentadas hasta 30 °C, 50 °C y 70 °C respecto a la curva de brillo registrada sin precalentar. Este resultado se debió a un proceso de absorción fonónica, producido al calentar las muestras hasta temperaturas relativamente bajas de las trampas, sin que ocurriera la liberación de electrones atrapados. Este fenómeno ha sido utilizado para mejorar la señal de otros materiales en investigaciones reportadas anteriormente [87, 88, 42]. Todas las curvas, registradas después de precalentar la muestra, coincidieron con la curva experimental. En la

Figura 99 están incluidas las curvas, formadas con los pares de puntos  $T_{\max}$ -  $T_{\text{stop}}$ , registradas al irradiar el fósforo mencionado con las dosis beta de 13.2 Gy, 26.4 Gy o 39.6 Gy.

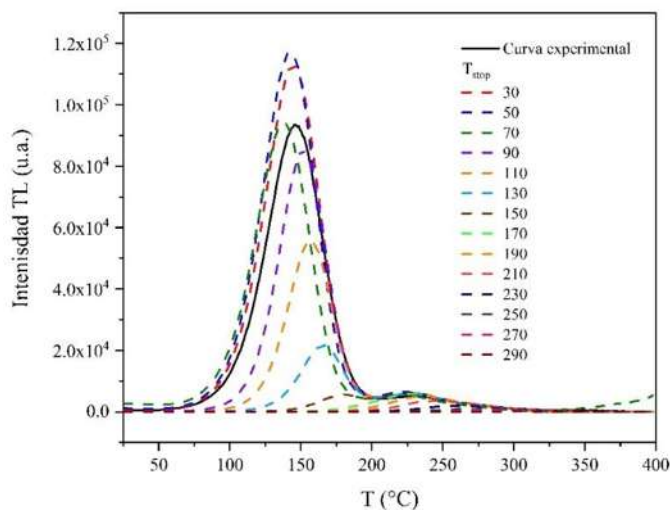


Figura 98. Curvas de brillo, registradas con un  $T_{\text{stop}}$  creciente para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta  $1500^\circ\text{C}$ , al irradiarla con 39.6 Gy de dosis beta.

Las curvas mostradas en la Figura 99 estuvieron caracterizadas, independiente de la dosis suministrada al fósforo, por tres escalones que describieron transiciones suaves. La forma de escalón plano del paso 1 sugirió la presencia de un pico individual, con energía bien definida y con cinética de primer orden. En cambio, los pasos 2 y 3 se caracterizaron por una forma lineal creciente, lo que se relacionó con la presencia de picos solapados con distribuciones cuasi-continuas de energía.

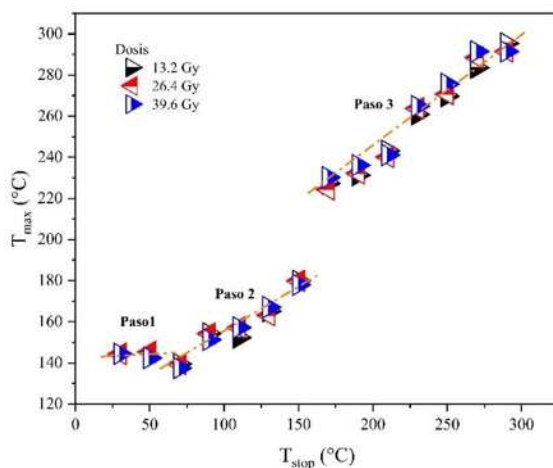


Figura 99. Pares  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$ , obtenidos para la muestra  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta  $1500^\circ\text{C}$ , al ser irradiada la muestra con 13.2 Gy, 26.4 Gy y 39.6 Gy de dosis beta.



#### 4.6.1.3.2 Reproducibilidad y linealidad obtenidas para la matriz GAO dopada con iones $\text{Pr}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

La [Figura 100](#) muestra las señales TL normalizadas, obtenidas para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , después de repetir diez ciclos sin precalentamiento.

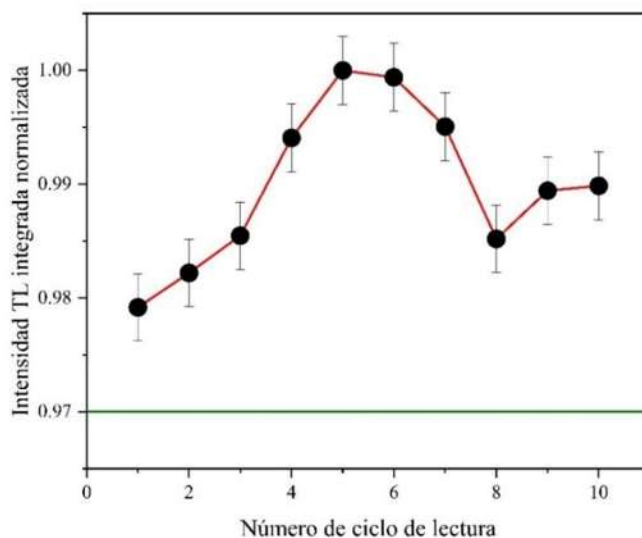


Figura 100. Reproducibilidad obtenida para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta  $1500^\circ\text{C}$

Para esta muestra se mejoró la reproducibilidad respecto a  $\text{Eu}_{21500}$ , pues la mayor desviación respecto al máximo estuvo por debajo de un 3 por ciento. Además, se reportó la relación entre la respuesta TL integrada y la dosis suministrada al material. Dicha relación se encuentra graficada en la [Figura 101](#), donde se observó que, la señal mantuvo la linealidad con lo dosis absorbida sólo hasta los 26.4 Gy, después de este valor, el parámetro entró en la zona de supralinealidad para, posteriormente, comenzar a descender a partir de los 39.6 Gy. Este resultado, en comparación con la muestra  $\text{Eu}_{21500}$ , probó las capacidades inferiores del fósforo  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$  con respecto a su linealidad. Por tanto, se descarta al fósforo en cuestión como candidato en posibles aplicaciones relacionadas con la detección de radiación ionizante.

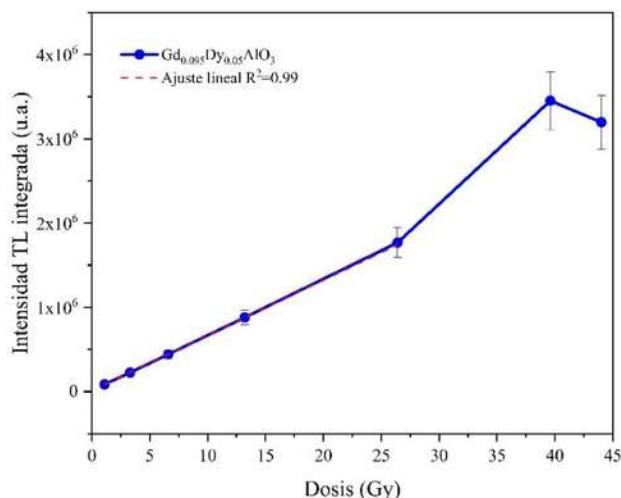


Figura 101. Resultado de intensidad de TL integrada contra la dosis beta absorbida, obtenido para la muestra con estequiometría Gd<sub>0.95</sub>Pr<sub>0.05</sub>AlO<sub>3</sub>, sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500°C.

#### 4.6.1.3.3 Respuestas TL para diferentes tasas de calentamiento obtenidas para la matriz GAO dopada con iones Pr<sup>3+</sup> sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 102](#) se muestran las señales, registradas para el fósforo con estequiometría Gd<sub>0.95</sub>Pr<sub>0.05</sub>AlO<sub>3</sub> al aplicar cuatro tasas de calentamiento diferentes. El pico principal de cada una de las curvas mostradas en la [Figura 102](#) sufrió un corrimiento hacia la derecha con el aumento de la tasa de calentamiento, de forma similar a lo ocurrido para el polvo con estequiometría Gd<sub>0.98</sub>Eu<sub>0.02</sub>AlO<sub>3</sub> y a lo reportado anteriormente en la bibliografía [42, 19]. Además, fue observado que la señal se hizo más intensa a medida que aumentó la tasa de dosis. Por tanto, se escogió la tasa de 10 °C·s<sup>-1</sup> para obtener la mayor relación señal/ruido y así favorecer la calidad de los análisis.

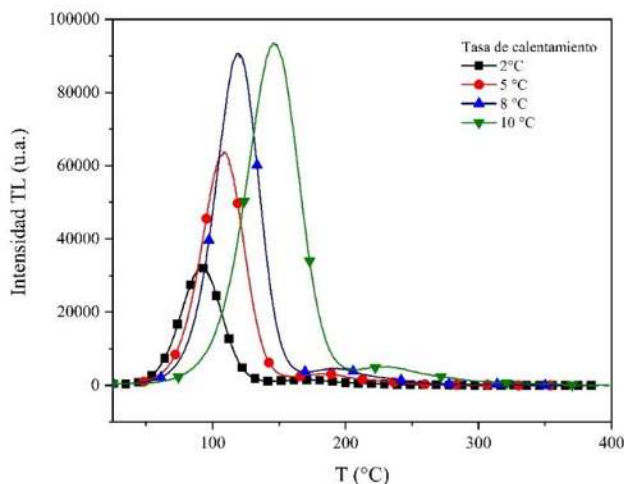


Figura 102. Curvas de brillo, obtenidas para el fósforo con estequiometría  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta  $1500^\circ\text{C}$ , registradas con diferentes tasas de calentamiento, al irradiar la muestra con 39.6 Gy.

#### 4.6.1.3.4 Deconvolución obtenida para la matriz GAO dopada con iones $\text{Pr}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la Figura 103 se muestra el resultado, obtenido al deconvolucionar la curva registrada para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ . Basado en los resultados obtenidos al desarrollar el método  $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ , se utilizaron tres picos al deconvolucionar las curvas.

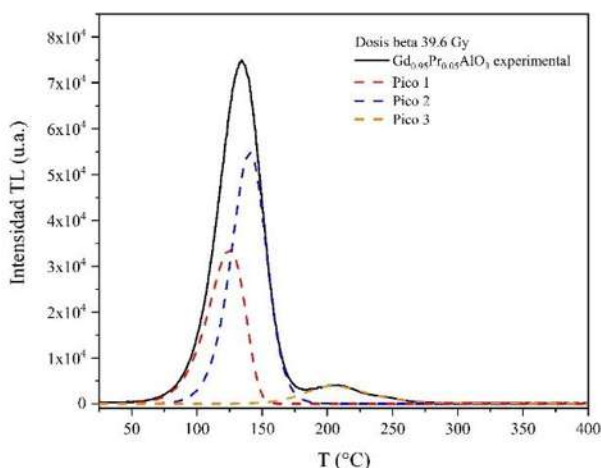


Figura 103. Deconvolución de la curva de brillo registrada para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta  $1500^\circ\text{C}$ , al ser irradiada con 39.6 Gy.

Los resultados obtenidos, para el parámetro  $b$ , al deconvolucionar la curva registrada para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , se recogieron en la Tabla 28.

Tabla 28. Valores de  $b$ , calculados para los tres picos de deconvolución que componían las curvas de brillo, registradas para el fósforo con estequiometría  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta  $1500^\circ\text{C}$ , cuando fue irradiado con tres dosis beta (13.2 Gy, 26.4 Gy y 39.6 Gy).

Dosis (Gy)	Pico 1	Pico 2	Pico 3	FOM
13.2	0.99	1.48	2.00	2.22
26.4	1.02	1.39	2	1.79
39.6	0.99	1.47	2.56	1.50

Los valores de  $b$ , calculados para los picos 1, con cada una de las dosis suministradas, se mantuvieron similares a 1, lo que sugirió que el reatrapamiento no fue considerable en la formación de dichos picos. En el caso de los picos 2, se notó una mayor tendencia a cinéticas

de segundo orden, pero sin alcanzar valores de  $b$  cercanos a 2. Estos resultados coincidieron con los obtenidos por medio de la metodología  $T_{\max}-T_{\text{stop}}$ . En cambio, para la formación de los últimos picos fue más considerable el fenómeno de reatrapamiento. A diferencia de los picos anteriores, los picos 3 estuvieron descritos por cinéticas de segundo orden, como lo demuestran los valores de  $b$  cercanos a 2. En la [Tabla 29](#) se muestran los valores,  $E$ , obtenidos al deconvolucionar las curvas de brillo del fósforo mencionado. Además, en la [Tabla 30](#) se incluyeron los valores de  $s''$ , calculados mediante la deconvolución de las curvas de brillo mencionadas.

Tabla 29. Valores  $E$ , calculados para los tres picos de deconvolución que componían las curvas de brillo, registradas para el fósforo con estequiometría  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta  $1500^\circ\text{C}$ , cuando fue irradiado con tres dosis beta (13,2 Gy, 26,4 Gy y 39,6 Gy).

Dosis (Gy)	Pico 1	Pico 2	Pico 3	FOM
13.2	0.90	1.29	1.04	2.22
26.4	0.95	1.27	1.01	1.79
39.6	0.94	1.33	1.33	1.50

Los valores de profundidad de trampa, se mantuvieron constantes para cada pico, a medida que se fue aumentando la dosis. El pico 2 estuvo caracterizado por valores de  $E$  mayores a los del resto de picos. Este resultado sugirió que fue necesaria una mayor energía para liberar los electrones atrapados en las trampas activas asociadas al pico 2. Además, el pico 2 fue también vinculado a los mayores valores de  $s''$ , por lo que fue también el pico con mayor frecuencia de escape de electrones y en consecuencia el pico más intenso. La cantidad de picos de deconvolución disminuyó de 3 a 5, al dopar la matriz GAO con praseodimio. Como ha sido sugerido anteriormente, la inserción de dopante no produjo nuevos tipos de trampas, sino que combinó a los picos 1 y 2 para generar un pico más intenso. Dos de los picos asociados la matriz GAO sin dopar desaparecieron, lo que pudo ocurrir por un aumento en la probabilidad de recombinación no radiativa, producto de la inserción de dopante.

Tabla 30. Valores  $s''$ , calculados para los tres picos de deconvolución que componían las curvas de brillo, registradas para el fósforo  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta  $1500^\circ\text{C}$ , cuando fue irradiado con tres dosis beta (13,2 Gy, 26,4 Gy y 39,6 Gy).

Dosis (Gy)	Pico 1	Pico 2	Pico 3	FOM
13.2	$1.40 \cdot 10^{11}$	$3.92 \cdot 10^{15}$	$3.95 \cdot 10^{10}$	2.22

26.4	$6.52 \cdot 10^{11}$	$2.27 \cdot 10^{15}$	$2.31 \cdot 10^{10}$	1.79
39.6	$6.29 \cdot 10^{11}$	$1.38 \cdot 10^{16}$	$6.61 \cdot 10^{13}$	1.50

#### 4.6.1.4 Resultados ATL obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Dy}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 104](#) se muestra la respuesta TL, registradas para las muestras de polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de iones  $\text{Dy}^{3+}$ :

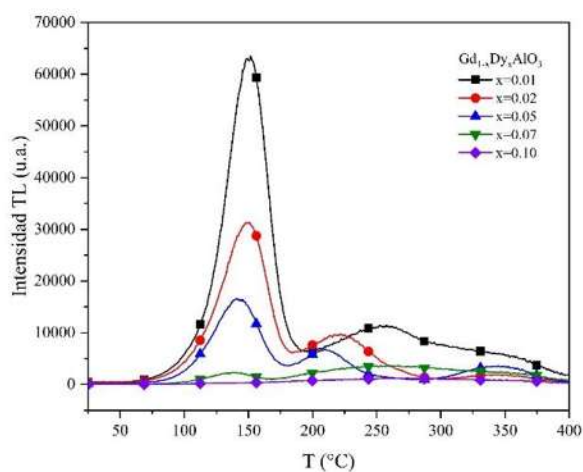


Figura 104. Respuestas TL, registradas para muestras de polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de disprosio, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500 °C e irradiados con 13.2 Gy de dosis beta.

Para complementar la figura anterior se graficó la dependencia de la respuesta TL con la estequiometría de iones  $\text{Dy}^{3+}$ . Para este análisis los polvos fueron irradiados con 13.2 Gy de dosis beta. El resultado se muestra en la [Figura 105](#).

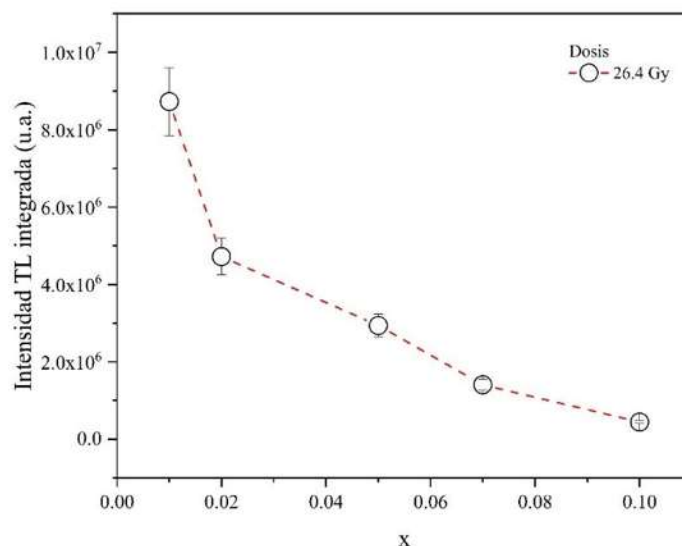


Figura 105. Curva de intensidad TL integrada contra concentración, x, de disprosio, obtenida para polvos irradiados con una dosis beta de 26.4 Gy, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500°C.

Se observa en la [Figura 104](#) que, dopar con iones  $Dy^{3+}$  la matriz aluminato de gadolinio generó un incremento de la señal TL, especialmente para la estequiometría  $Gd_{0.99}Dy_{0.01}AlO_3$ , con la que se obtuvo el fósforo más sensible. El efecto de disminución de la respuesta, al aumentar la cantidad de dopante, se fue haciendo cada vez más notable a medida que la concentración de dopante aumentó por encima de la mencionada. Como ya ha sido discutido, la inserción de un material dopante aumenta la concentración de defectos en la red cristalina. Sin embargo, no se ha detectado una relación proporcional entre la concentración de iones externos a la matriz y la sensibilidad del material. En cambio, los fósforos muestran una cantidad idónea de dopante con la que se logra maximizar la señal, que normalmente es una porción pequeña. Más allá de dicha cantidad, el número de electrones atrapados disminuye, producto de la interacción entre defectos y la deslocalización de los niveles de energía de los estados metaestables producidos por los defectos [81].

#### 4.6.1.4.1 Estudios $T_{max}$ - $T_{stop}$ obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $Dy^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 106](#) se observan las curvas de brillo, obtenidas aplicando previamente una temperatura de calentamiento  $T_{stop}$ , a la muestra compuesta por polvos con estequiometría

$\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$ , las cuales coincidieron con la curva TL, registrada para el mismo fósforo sin el calentamiento previo.

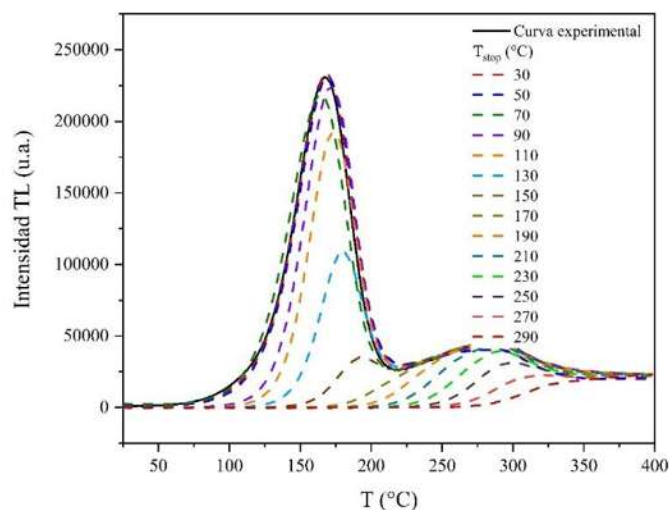


Figura 106. Curvas de brillo, registradas aplicando un  $T_{\text{stop}}$  creciente, para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta  $1500^\circ\text{C}$ , al irradiarla con 39.6 Gy de dosis beta.

No se apreciaron, ni un aumento de la señal al aplicar valores de  $T_{\text{stop}}$  bajos, como en el caso de los polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , ni la poca coincidencia que mostraron las curvas registradas para los polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ . Por lo tanto, no se detectaron muestras de la ocurrencia de transferencia electrónica entre trampas o de absorción fonónica sin posterior emisión, fenómenos que si se manifestaron en los polvos dopados con las demás tierras raras. En la [Figura 107](#) se incluyeron las curvas conformadas por los pares de puntos  $T_{\text{max}}$  y  $T_{\text{stop}}$ , registradas para el fósforo con estequiometría  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$ , al ser irradiado con dosis de partículas beta de 13.2 Gy, 26.4 Gy y 39.6 Gy. Las curvas mostradas en la [Figura 107](#) estuvieron compuestas por 5 escalones. El primero fue bastante plano, por lo que estuvo asociado a un pico individual con cinética de primer orden. El segundo escalón describió un ascenso poco abrupto, sobre todo se fue haciendo más suave el ascenso a media que la dosis absorbida creció. Por tanto, el segundo escalón estuvo asociado a un pico individual con cinética de segundo orden. El tercer escalón mostró un perfil bastante plano, por lo que se identificó con un pico individual, caracterizado por una cinética de primer orden. El cuarto escalón describió un ascenso suave que distaba de un perfil lineal, por lo que se asoció a la presencia de un pico con cinética de segundo orden.

Por último, el quinto escalón mostró un perfil más cercano a la cinética de segundo orden que a un ascenso lineal.

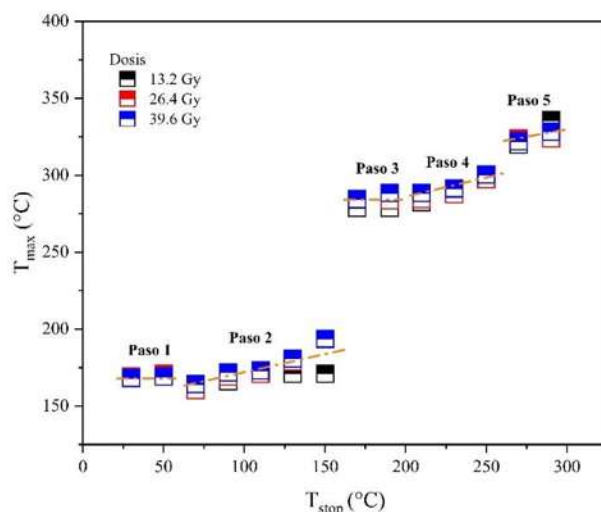


Figura 107. Pares  $T_{\max}$  y  $T_{\text{stop}}$ , registrados para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta  $1500^\circ\text{C}$ , al ser irradiada con 13.2 Gy, 26.4 Gy y 39.6 Gy de dosis beta.

#### 4.6.1.4.2 Linealidad obtenida para la matriz GAO dopada con iones $\text{Pr}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 108](#) se muestra la relación entre la respuesta TL integrada y la dosis beta suministrada, registrada para polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$ . La respuesta TL integrada, calculada para el fósforo con la composición  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$ , mantuvo una relación lineal con la dosis de partículas beta suministrada al material, en el rango de dosis comprendido entre 1.1 Gy hasta 44 Gy. La alta linealidad entre los parámetros mencionados fue probada a partir del valor de  $R^2=0.99$ , resultante del ajuste de mínimos cuadrados aplicado a la curva. Por la alta sensibilidad que mostró el material y por el comportamiento lineal entre su intensidad TL integrada y la dosis, se recomienda el fósforo compuesto por  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$ , para ser estudiado como sensor TL de partículas beta, en el rango analizado.



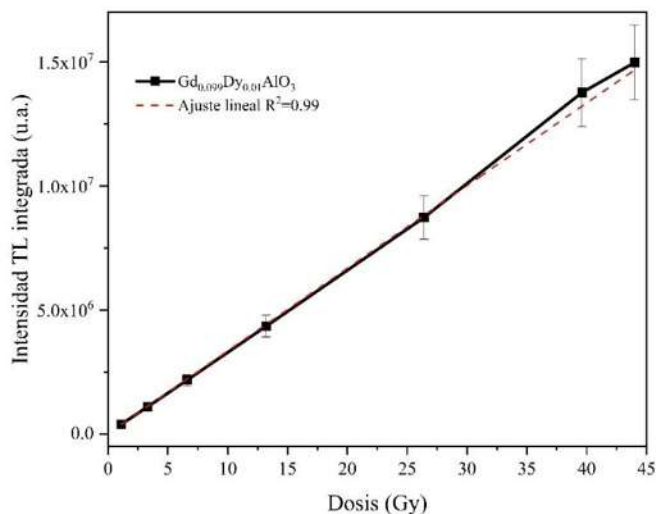


Figura 108. Relación entre la respuesta TL integra y la dosis, obtenida para la muestra con estequiometría  $Gd_{0.99}Dy_{0.01}AlO_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta  $1500^\circ C$ .

#### 4.6.1.4.3 Respuestas TL para diferentes tasas de calentamiento obtenidas para la matriz GAO dopada con iones $Dy^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la Figura 109 se muestran las curvas de brillo, registradas para polvos con estequiometría  $Gd_{0.99}Dy_{0.01}AlO_3$ , al aplicar tres tasas de calentamiento diferentes.

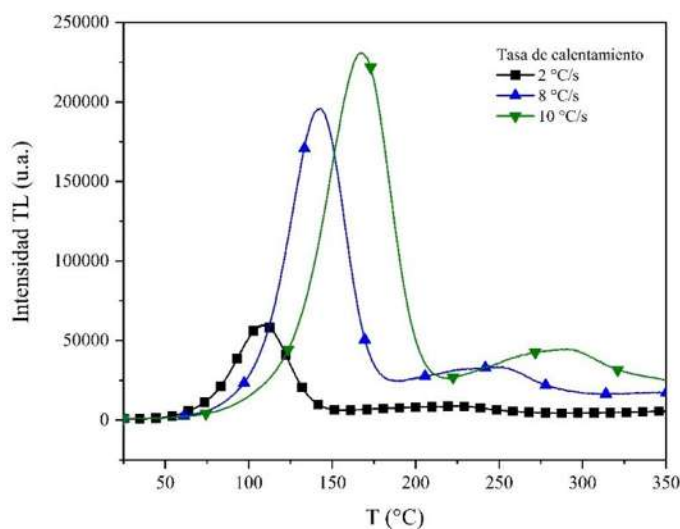


Figura 109. Curvas de brillo obtenidas para el fósforo con estequiometría  $Gd_{0.99}Dy_{0.01}AlO_3$  registradas con diferentes tasas de calentamiento, sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta  $1500^\circ C$ , al irradiar la muestra con  $39.6$  Gy.

En esta sección se apreció un comportamiento de la posición de los picos principales, similar a los detectados en secciones anteriores, para los polvos con estequiometrías

$\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$  y  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ . Los picos sufrieron un corrimiento hacia mayores temperaturas, a medida que fue aumentando la tasa de calentamiento. Además, se volvió a observar un aumento de la relación señal/ruido con el aumento de la tasa de calentamiento, razón por la cual se usaron  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  como tasa de calentamiento, para registrar el resto de las curvas mostradas en este informe.

#### 4.6.1.3.4 Deconvolución obtenida para la matriz GAO dopada con iones $\text{Dy}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 110](#) se muestra el resultado de la deconvolución de la curva de brillo, registrada para polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$ , al ser irradiadas con 39.6 Gy de dosis beta. En las deconvoluciones se consideraron cinco picos. Por lo que, se usó la información aportada por la curva de pares de puntos  $T_{\text{max}}$  y  $T_{\text{stop}}$ . Se reportaron deconvoluciones de buena calidad, como se confirmó en los valores de FDM incluidos en la [Tabla 31](#), en la [Tabla 32](#) y en la [Tabla 33](#), los cuales fueron menores que 2.5 % en todos los casos. Fue notable como los picos más intensos, identificados en la matriz sin dopar, estuvieron también presentes en los fósforos dopados. Ha sido sugerido por varios autores que la inserción de dopante, no cambia las trampas electrónicas, sino que introduce nuevos mecanismos de transiciones electrónicas, que pueden hacer más o menos sensibles al material [83, 89]. El pico 1 aumentó 10 veces en intensidad al ser dopado el material, mientras que el segundo pico incrementó 5 veces su intensidad, al dopar con iones  $\text{Pr}^{3+}$  y aproximadamente 20 veces al dopar con  $\text{Dy}^{3+}$ , como se puede observar mediante comparación en la [Figura 82](#), en la [Figura 103](#) y en la [Figura 110](#).

Tabla 31. Valores  $b$  calculados para los cinco picos de deconvolución que componían las curvas de brillo, registradas para el fósforo con estequiometría  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$ , sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta  $1500^\circ\text{C}$ , cuando fue irradiado con tres dosis beta (13.2 Gy, 26-4 Gy y 39-6 Gy).

Dosis (Gy)	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	FDM
13.2	0.85	2.17	1.11	2.08	1.55	2.48
26.4	0.98	1.81	1.05	2.00	1.84	2.23
39.6	0.99	1.82	1.12	2.13	2.00	1.85

Adicionalmente, el pico 2 incrementó en dos órdenes su factor de frecuencia al ser dopada la matriz. Además, este se mantuvo en todos los fósforos sintetizados como el pico más intenso,

lo que reforzó la teoría relacionada con la no aparición de nuevos tipos de trampas, al ser dopada la matriz. Los altos valores de intensidad y factor de frecuencia, que caracterizaron al pico 2, obtenidos para el fósforo con estequiometría  $Gd_{0.99}Dy_{0.01}AlO_3$ , son pruebas de los aumentos en la concentración de trampas electrónicas y en la eficiencia en los procesos TL, que produjo el dopaje.

Tabla 32. Valores de  $E$ , calculados para los tres picos de desconvolución que componían las curvas de brillo registradas para el fósforo con estequiometría  $Gd_{0.99}Dy_{0.01}AlO_3$ , sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta  $1500^{\circ}C$ , cuando fue irradiado con tres dosis beta (13.2 Gy, 26.4 Gy y 39.6 Gy).

Dosis (Gy)	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	FDM
13.2	0.73	1.55	0.97	1.55	1.16	2.48
26.4	0.80	1.43	0.92	1.55	1.18	2.23
39.6	0.79	1.40	0.92	1.68	1.13	1.85

La inserción de dopante produjo un acercamiento del pico 1 hacia el pico 2, este efecto pudo haberse producido debido al estrechamiento de la banda prohibida, que provoca dopar la matriz aluminato de gadolinio, con iones trivalentes de tierras raras, como ha sido demostrado por Jisha *et al.* [16]. Nambi K S V *et al* sugirió una posible relación entre la sensibilidad TL del fósforo y qué tan similares sean los radios iónicos del dopante y del ion sustituido en la matriz. Dicho autor menciona que mientras más cercanos son los valores de estos radios iónicos, mayor será la sensibilidad del material [83]. La estructura perovskita  $TRAlO_3$ , dependiendo del ion que ocupa la posición TR, puede presentar diferentes fases, las cuales pueden ser cúbica, romboédrica u ortorrómbica. La fase está sujeta a cuanta distorsión provoca el ion de tierra rara en la celda unitaria. La perovskita compuesta por  $LaAlO_3$  tiene la fase más simétrica (cúbica) y a medida que aumenta el número atómico del ion TR, la simetría de la fase va disminuyendo, produciéndose una transición a la fase romboédrica desde el lantano hasta el neodimio. Del neodimio al samario, la tendencia es hacia la fase ortorrómbica y a partir del samario, no se modifica la fase [90]. Como ha sido mencionado, el  $GdAlO_3$  se presenta en fase ortorrómbica. Debido a la cercanía entre el disprosio y el gadolinio en la tabla periódica, dopar con iones  $Dy^{3+}$  no debió producir una considerable variación en la red cristalina de la matriz. Sin embargo, la sustitución de iones  $Gd^{3+}$  por iones  $Pr^{3+}$ , si pudo provocar distorsiones notables en la red cristalina de la matriz, debido a la considerable diferencia entre sus números atómicos y a que el praseodimio se ubica entre los

iones de tierras raras que no generan suficiente distorsión, para que la perovskita presente fase ortorrómbica, sino que se encuentra en el grupo correspondiente a la fase romboédrica. Por tanto, la mayor diferencia entre los números atómicos del praseodimio y el gadolinio, pudo ser el factor que haya influido sobre la menor eficiencia en los mecanismos que produjeron la respuesta TL de la matriz dopada con iones  $\text{Pr}^{3+}$ , en comparación con los que generaron la señal de los fósforos dopados con disprosio.

Tabla 33. Valores  $s''$  calculados para los cinco picos de desconvolución que componían las curvas de brillo, registradas para el fósforo con estequiometría  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$ , sintetizado por coprecipitación inversa y calcinado hasta  $1500^\circ\text{C}$ , cuando fue irradiado con tres dosis beta (13.2 Gy, 26.4 Gy y 39.6 Gy).

Dosis (Gy)	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	FDM
13.2	$2.56 \cdot 10^8$	$2.18 \cdot 10^{18}$	$2.86 \cdot 10^9$	$1.92 \cdot 10^{14}$	$1.45 \cdot 10^9$	2.48
26.4	$2.30 \cdot 10^9$	$2.18 \cdot 10^{16}$	$1.07 \cdot 10^9$	$2.24 \cdot 10^{14}$	$2.23 \cdot 10^9$	2.23
39.6	$1.51 \cdot 10^9$	$3.01 \cdot 10^{16}$	$1.10 \cdot 10^9$	$3.75 \cdot 10^{15}$	$6.48 \cdot 10^8$	1.85

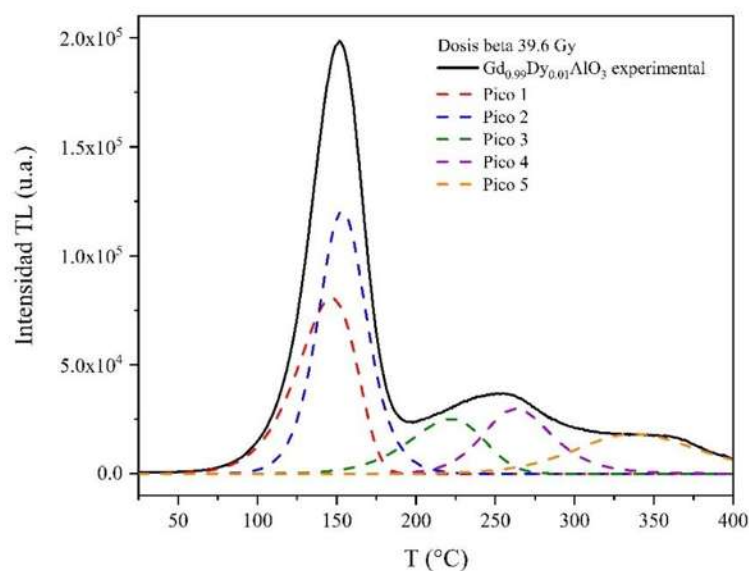


Figura 110. Deconvolución de la curva de brillo, registrada para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta  $1500^\circ\text{C}$ , cuando fue irradiada con 39.6 Gy.

#### 4.6.2 Comparación de respuestas TL entre el fósforo sintetizado por método de Pechini modificado y método de citratos precursores modificado

En la Figura 111 se muestra una comparación entre las respuestas TL, obtenidas para muestras compuestas por la matriz GAO, sintetizadas por los métodos, citratos precursores

modificado y Pechini modificado. El fósforo sintetizado por el método de citratos precursores modificado fue claramente más sensible que el sintetizado por el método de Pechini modificado. Este resultado fue la razón definitiva, por la cual se escogió el método citratos precursores modificado, por encima del método Pechini modificado. Además, se habían obtenido fases componentes muy similares, para los fósforos sintetizados por ambos métodos y espectros FTIR, también muy parecidos. Por lo que, la opción de utilizar el método citratos precursores modificado, por encima del método Pechini modificado, representó una oportunidad de economizar en reactivos, al no utilizar la primera ruta el etilenglicol..

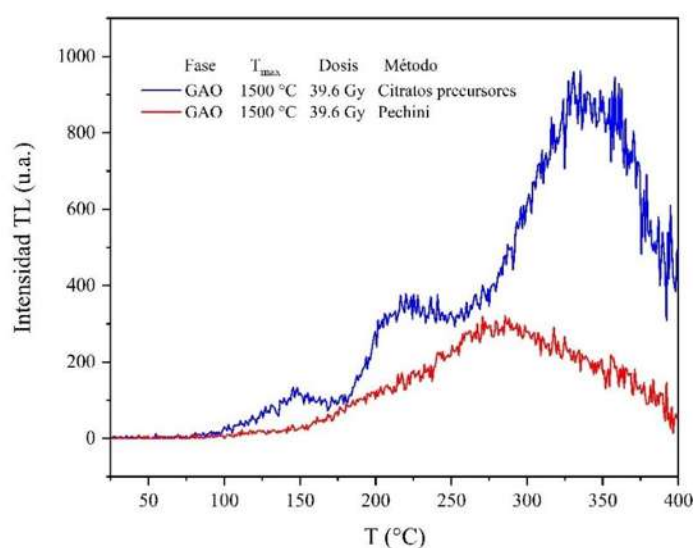


Figura 111. Comparación entre las señales TL, obtenidas para dos muestras de polvos, compuestas por la matriz GAO sin dopar, una sintetizada por el método de citratos precursores modificado y otra sintetizada por el método de Pechini modificado, ambas calcinadas hasta 1500 °C.

#### 4.6.3 Materiales sintetizados por el método de citratos precursores

##### 4.6.3.1 Resultados ATL obtenidos para la matriz GAO sin dopar sintetizada por citratos precursores modificado

En la [Figura 112](#) se muestran las respuestas TL, obtenidas para cada uno de los fósforos compuestos por la matriz GAO, sintetizados por el método de citratos precursores modificado y calcinados aplicando el barrido de temperatura. La señal fue muy poco intensa para todos los fósforos, incluso cuando fueron irradiados con una dosis considerable. La señal más intensa fue obtenida para los polvos calcinados hasta 1500 °C, por lo que el resto de polvos

dopados, se calcinaron hasta 1500 °C, con el objetivo de elevar las probabilidades de obtener una mejor señal.

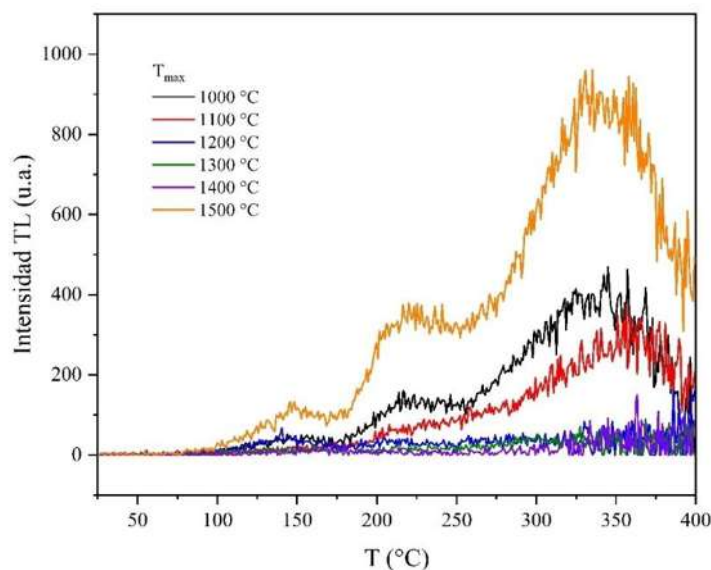


Figura 112. Respuestas TL registradas para muestras de polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, sintetizados por coprecipitación inversa, calcinados aplicando un barrido de temperatura e irradiados con 39.6 Gy de partículas beta.

Hasta este punto, los resultados sugirieron que, los polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar no fueron sensible a ATL. Una señal TL intensa está asociada principalmente a la presencia de una densidad de defectos alta. Se puede considerar una conjetura apropiada, plantear que, mediante la ruta de síntesis de citratos precursores modificada fueron producidos fósforos con bajas densidades de defectos en la red cristalina. La baja cantidad de defectos podría haberse producido por la dispersión de los iones precursores, que ocurrió durante la formación de iones citratos, lo cual dio lugar a un ordenamiento cristalino mucho más perfecto, que en los fósforos producidos por el método de coprecipitación inversa. También fue posible que influyeran otros factores, como por ejemplo una reducción del ancho de la banda prohibida, en los polvos sintetizados por el método citratos precursores, modificado, respecto a los sintetizados por el método coprecipitación inversa, que se haya producido una disminución en la localización de los estados metaestables o que la influencia de la eliminación de los iones citratos, durante el proceso de calcinación, haya favorecido menos a la formación defectos cristalinos, que la eliminación de iones nitratos. Por otro lado, en las micrografías se observó que, los polvos sintetizados por el método citratos precursores

modificado estaban compuestos por partículas más dispersas que los obtenidos por el método de coprecipitación inversa, por lo que se observaron muchos más bordes de granos en los polvos sintetizados por la segunda técnica mencionada. En los bordes de granos se acumulan defectos cristalinos. Por lo que, es posible que la menor presencia de estas estructuras, en los polvos sintetizados por el método de citratos precursores modificado, justifique la menor densidad de defectos.

#### 4.6.3.2 Resultados ATL obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por citratos precursores modificado

En la [Figura 113](#) se muestran las curvas de brillo, obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de iones  $\text{Eu}^{3+}$ , cuando fueron irradiados con la dosis beta de 39.6 Gy. Los polvos mostraron una señal muy baja. Las muestras compuestas por la matriz sin dopar produjeron una señal similar, por lo que se puede concluir que, bajo las condiciones de síntesis mencionadas, la inserción de europio como dopante no mejoró la señal TL de la matriz.

#### 4.6.3.3 Resultados ATL obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Pr}^{3+}$ sintetizada por citratos precursores modificado

En la [Figura 114](#) se encuentran las curvas de brillo, obtenidas para polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlO}_3$ , con diferentes concentraciones de dopante ( $x=0.001$ ,  $x=0.02$ ,  $x=0.05$ ,  $x=0.07$ ,  $x=0.10$ ), calcinados hasta 1500 °C, después de irradiarse con 39.6 Gy de dosis beta.

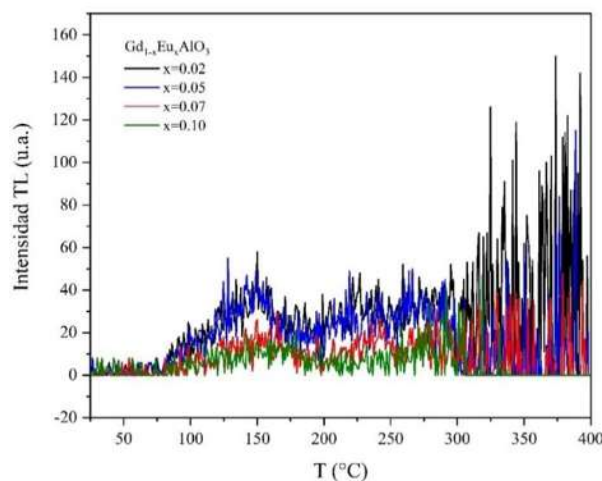


Figura 113. Respuesta TL, obtenida para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de europio, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados has 1500 °C, al irradiar los polvos con 39.6 Gy de dosis beta.

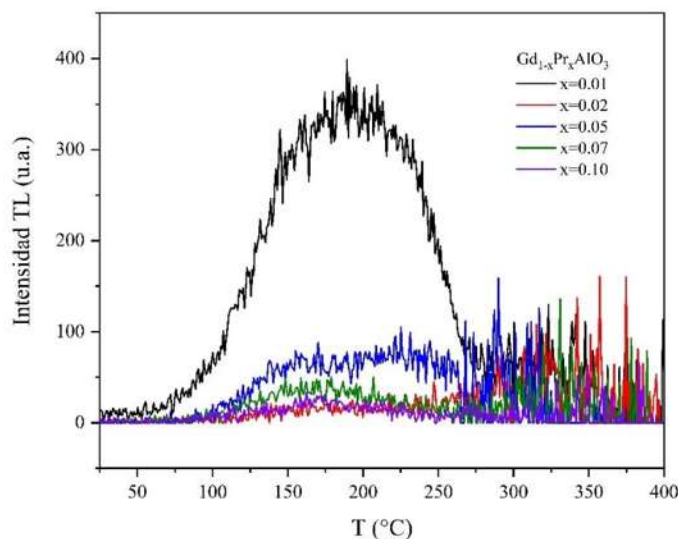


Figura 114. Respuesta TL, obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de praseodimio, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados has 1500 °C, al irradiar los polvos con 39.6 Gy de dosis beta.

Las muestras dopadas con praseodimio mostraron una señal muy TL baja, para la dosis suministrada. Los resultados han demostrado que, la inserción de este dopante no provoca una mejora importante en la señal TL.

#### 4.6.3.4 Resultados ATL obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $Dy^{3+}$ sintetizada por citratos precursores modificado

En la [Figura 115](#) se muestran las curvas TL, obtenidas para polvos con estequiometría  $Gd_{1-x}Dy_xAlO_3$ , calcinados hasta 1500 °C, con 5 concentraciones molares de dopante ( $x=0.01$ ,  $x=0.02$ ,  $x=0.05$ ,  $x=0.07$  y  $x=0.10$ ) al irradiarse con 39.6 Gy de dosis beta. La señal TL se obtuvo elevando la temperatura hasta 450 °C, con una tasa de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ . El estímulo térmico suministrado superó la temperatura máxima de 400 °C, debido a que los picos TL no llegaron a decaer completamente a los 400 °C, como se observa en la [Figura 115](#). Tampoco se observó un decaimiento completo de los picos TL cuando se elevó el estímulo térmico hasta los 450 °C, pero esta temperatura es la máxima que recomienda el fabricante del equipo.



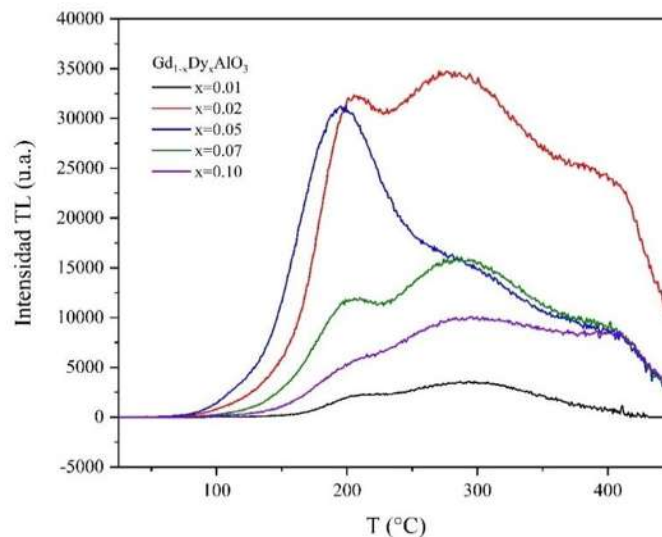


Figura 115. Respuesta TL, obtenida para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de disprosio, sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados has 1500 °C, al irradiar los polvos con 39.6 Gy de dosis beta.

La señal TL estuvo caracterizada por picos anchos, que decayeron hasta cero a una temperatura superior a los 450 °C. La sensibilidad de todas las muestras, aunque fue superior a la de los polvos compuestos por la matriz sin dopar, fue mucho menor a la obtenida para los polvos, con la misma composición, sintetizados por el método de coprecipitación inversa. Por tanto, se puede concluir que, el disprosio se ratifica como el dopante más recomendable para aumentar la sensibilidad TL de la matriz compuesta por GAO, pero el método de síntesis de citratos precursores modificado, con las condiciones en la que se ha aplicado, no es recomendable para obtener polvos con las composiciones mencionadas, que presenten alta sensibilidad TL. Además, las formas de los picos de las curvas de brillo, incluidas en la [Figura 115](#), no concordaron con las formas de picos estrechos que se recomiendan, para que los materiales sean usados como sensores TL.

#### 4.7 ALOE

En las siguientes secciones del informe, se reportan los resultados obtenidos al desarrollar los estudios de luminiscencia estimulada ópticamente. Se obtuvieron las respuestas, en primera instancia, de los polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, calcinados aplicando el barrido de temperatura y sintetizados por el método de coprecipitación inversa. Posteriormente se reportaron las respuestas asociadas a los polvos dopados con los diferentes iones de tierras raras, calcinados hasta 1500 °C y sintetizados pro el método de

coprecipitación inversa. Además, se deconvolucionaron las señales LOE, a partir de la suposición de que dichas curvas estuvieron compuestas por la contribución de las trampas superficiales, dosimétricas y profundas. Para terminar el informe, se reportaron las respuestas LOE, obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar y dopada con iones  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ , o  $\text{Dy}^{3+}$ .

#### **4.7.1 Materiales sintetizados por el método de coprecipitación**

##### **4.7.1.1 Resultados ALOE obtenidos para la matriz GAO sin dopar sintetizada por coprecipitación inversa estimulada con fotones de 458 nm**

En la [Figura 116](#) se presentan los resultados de los ALOE, aplicados a muestras compuestas de la matriz GAO sin dopar, sintetizadas por el método de coprecipitación y calcinadas hasta diferentes temperaturas (900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C), obtenidos cuando se irradiaron con una dosis beta de 39.6 Gy. Las muestras más sensibles fueron las calcinadas hasta 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C. Estas también fueron las muestras con la respuesta TL más sensible, lo que confirmó la relación que debe existir entre las señales TL y LOE en un material, ya que, aunque se obtienen a partir de estímulos diferentes, ambos fenómenos están asociados a la densidad de defectos. Además, es válido resaltar la relación existente entre la señal LOE y la temperatura máxima de calcinación. Esta relación se mostró en la [Figura 117](#), donde se apreció una relación proporcional entre la temperatura máxima de calcinación y la sensibilidad del fósforo, hasta los 1400 °C. Para el fósforo calcinado hasta 1500 °C, se detectó un descenso de la señal. Sin embargo, se planteó como principal criterio para establecer las condiciones de síntesis, la sensibilidad TL del fósforo. Por tanto, la temperatura máxima de calcinación que se consideró como la más recomendable fue 1500 °C, desestimando los resultados mostrados para ALOE.

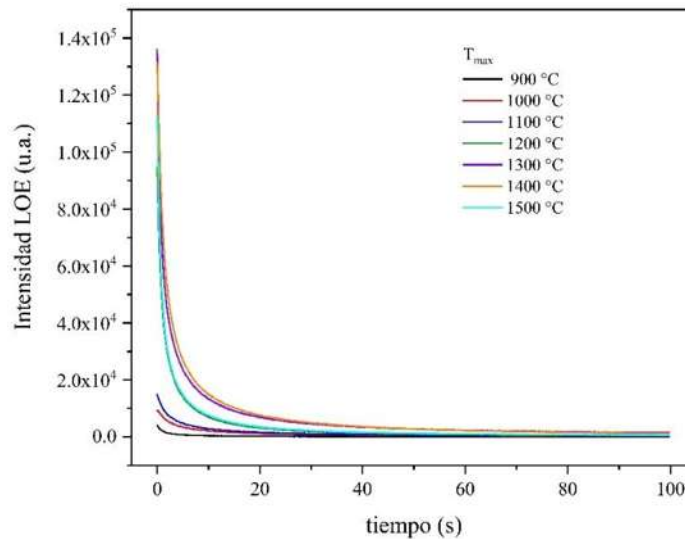


Figura 116. Curvas LOE, obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, sintetizados por coprecipitación inversa, calcinados hasta diferentes temperaturas, al irradiarse las muestras con 6.6 Gy de dosis beta.

Otro punto importante a resaltar fue la posible presencia de un efecto de disminución de la señal LOE, producido por un aumento de la densidad de defectos por encima de la óptima. Dicho efecto se observó al calcinar el fósforo intrínseco hasta los 1500 °C, mientras que la cantidad óptima de defectos se obtuvo al calcinar el fósforo hasta los 1400 °C, como se observa en la [Figura 102](#). El efecto de atenuación de la señal LOE, como en el caso de los resultados obtenidos al estimular térmicamente, se debió a una deslocalización de los niveles energéticos asociados a los estados metaestables, producto de la interacción entre defectos, que ocurrió cuando la concentración de defectos cristalinos superaba a la cantidad óptima.

#### 4.7.1.1.1 Linealidad obtenida para la matriz GAO sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 118](#) se presentan los resultados de intensidad LOE integrada contra dosis beta suministrada, obtenidos para los polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, más sensibles a la técnica.

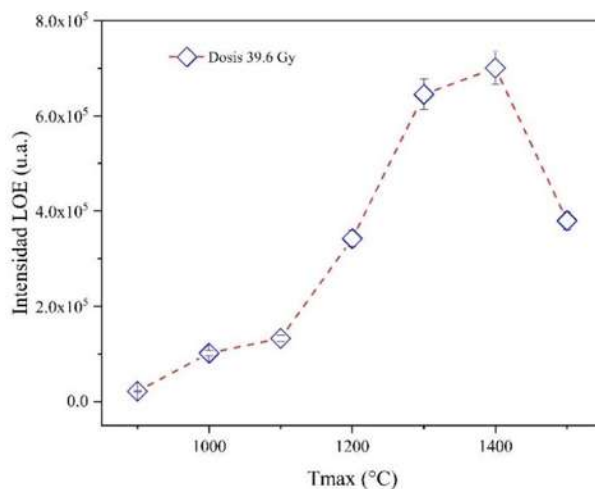


Figura 117. Curva de intensidad LOE integrada, contra temperatura máxima de calcinación, obtenida para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, sintetizados por el método de coprecipitación inversa.

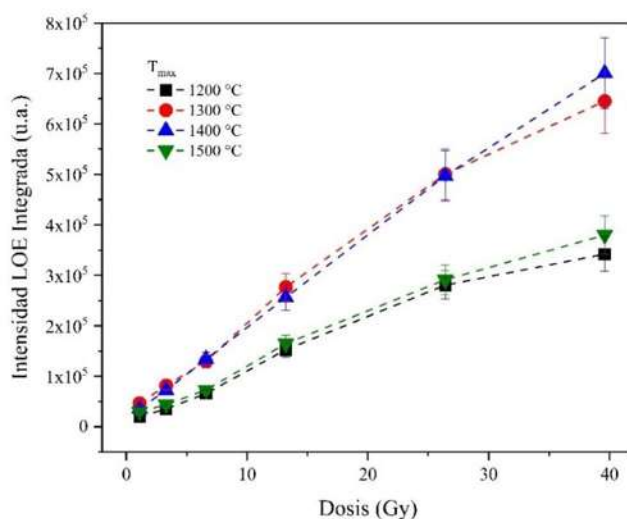


Figura 118. Curvas de intensidad LOE integrada, contra dosis, obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, sintetizados por el método de coprecipitación inversa, calcinados hasta 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C.

Por simple inspección de las curvas mostradas en la [Figura 118](#), se concluyó que solamente guardaba un comportamiento lineal, la curva asociada a los polvos calcinados hasta 1400 °C. En la [Figura 119](#) se muestra un ajuste lineal aplicado a esta curva. En todo el rango de dosis aplicado, el fósforo mencionado mantuvo una respuesta lineal con la dosis, como lo confirma el valor de  $R^2=0.99$  del ajuste aplicado.

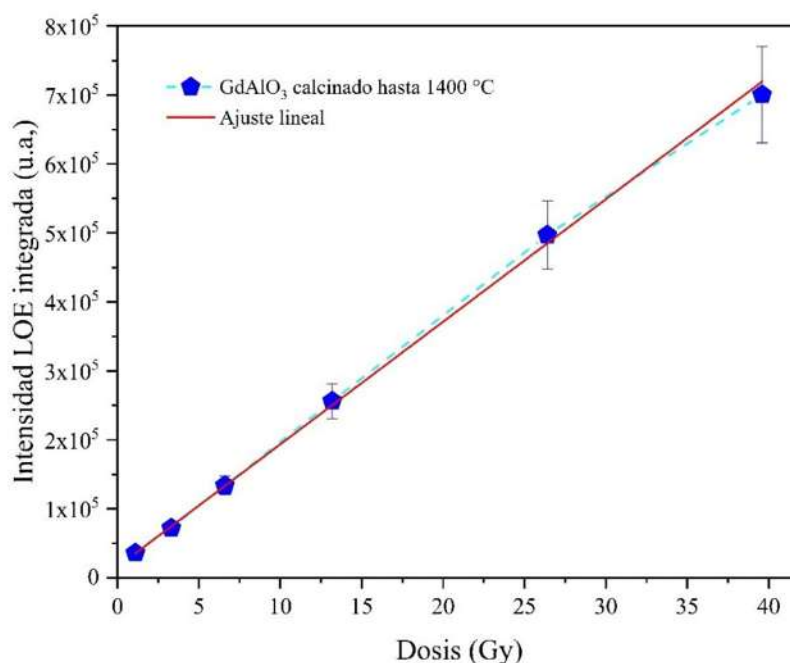


Figura 119. Ajuste lineal aplicado a la curva de intensidad LOE integrada contra dosis beta, asociada a polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, calcinados hasta 1400 °C.

#### 4.7.1.1.2 Deconvolución obtenida para la matriz GAO sin dopar sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Tabla 34](#) se recogen los resultados, obtenidos a partir de la deconvolución de las curvas LOE, asociadas a muestras compuestas por el material intrínseco, calcinadas hasta 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C. En dicha tabla se recogieron resultados de la constante de decaimiento  $\tau_d$  y de la sección eficaz  $\sigma$ , calculados para cada una de las trampas que se consideró estaban presentes en los fósforos. Además, se incluyeron los errores estimados para cada valor calculado. Se supuso que las curvas LOE estaban compuestas por la emisión de tres tipos de trampas, superficiales, dosimétricas y profundas. Las trampas superficiales se caracterizaron por constantes de decaimiento del orden las décimas de segundo, la emisión de estas trampas ocurre antes de las demás, debido a que los electrones quedan atrapados débilmente y necesitan las energías más bajas para ser liberados, en comparación con el resto de los electrones atrapados.

Tabla 34. Parámetros de trampas, calculados para las muestras compuestas por la matriz GAO sin dopar, sintetizadas por coprecipitación inversa, irradiadas con 6.6 Gy de dosis beta, calcinadas hasta 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C.  $\tau_d$ : constante de decaimiento.  $\sigma$ : sección eficaz de fotoionización.

---

GdAlO<sub>3</sub> 1300 °C

	Trampas superficiales	Trampas dosimétricas	Trampas profundas
$\tau_d$ (s)	$0.46 \pm 0.0044$	$2.87 \pm 0.036$	$17.22 \pm 0.24$
$\sigma \cdot 10^{-17}$ (cm <sup>-1</sup> )	$4.16 \pm 0.07$	$0.73 \pm 0.002$	$0.12 \pm 0.001$
GdAlO <sub>3</sub> 1400 °C			
	Trampas superficiales	Trampas dosimétricas	Trampas profundas
$\tau_d$ (s)	$0.63 \pm 0.0067$	$3.00 \pm 0.038$	$18.10 \pm 0.21$
$\sigma \cdot 10^{-17}$ (cm <sup>-1</sup> )	$3.17 \pm 0.06$	$0.84 \pm 0.08$	$0.12 \pm 0.001$
GdAlO <sub>3</sub> 1500 °C			
	Trampas superficiales	Trampas dosimétricas	Trampas profundas
$\tau_d$ (s)	$0.53 \pm 0.0040$	$2.68054 \pm 0.034$	$15.03 \pm 0.20$
$\sigma \cdot 10^{-17}$ (cm <sup>-1</sup> )	$3.69 \pm 0.72$	$0.79 \pm 0.05$	$0.14 \pm 0.02$

Las trampas dosimétricas se asociaron con las emisiones que ocurrieron posteriores a las producidas por las trampas superficiales y previas a la entrada en acción de las trampas profundas, como se observó en el resultado de la deconvolución, mostrado en la [Figura 120](#) y en los valores de  $\tau_d$  calculados para dichas trampas, los cuales fueron del orden de los segundos. En cambio, las trampas profundas emitieron con un retraso de 15 s, aproximadamente, respecto al inicio de la contribución de las trampas dosimétricas.

La sección eficaz calculada para las trampas dosimétricas, presentes en la muestra calcinada hasta 1400 °C, tuvo un valor superior al resto de las trampas dosimétricas registradas en la [Tabla 34](#), lo que implicó una mayor probabilidad de interacción de los fotones con estas trampas, lo que podría justificar su señal LOE integrada más intensa. Las trampas superficiales presentes en el fósforo calcinado hasta 1300 °C estuvieron caracterizadas por la sección eficaz mayor, resultado que influyó en el decaimiento más abrupto de su curva LOE, mostrado en la [Figura 116](#), respecto a la curva LOE registrada para la muestra calcinada hasta 1400 °C. Algo similar ocurrió para el fósforo calcinado hasta 1500 °C, que estuvo asociado a un valor  $\sigma$  de las trampas superficiales, mayor al calculado para la muestra calcinada hasta 1400 °C y por esta razón estuvo caracterizado por un perfil de decaimiento con una pendiente más abrupta, producto de la considerable influencia de la emisión de las trampas superficiales en los inicios del estímulo fotónico. Se supuso en las conclusiones mencionadas que una mayor sección eficaz estaba relacionada con una mayor probabilidad de interacción de un tipo de trampa con los fotones del estímulo, lo que podría determinar si un tipo de trampa u otro era más influyente sobre el perfil de decaimiento de la señal LOE.

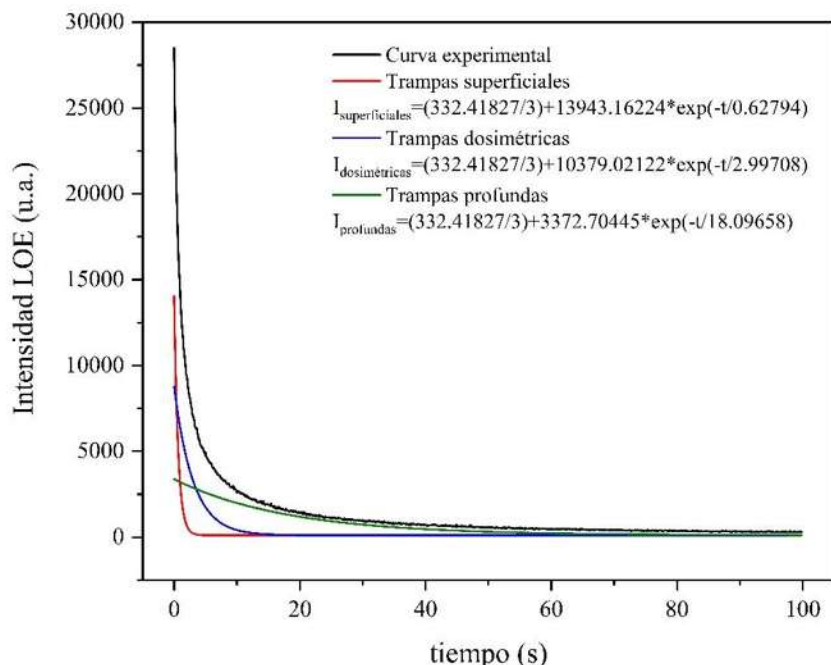


Figura 120. Deconvolución de la curva LOE, registrada para la muestra de polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, calcinados hasta 1400 °C, al ser irradiados con 6.6 Gy de dosis beta.

#### 4.7.1.2 Resultados ALOE obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Eu}^{3+}$ estimulada con fotones de 458 nm

La [Figura 121](#) muestra la respuesta LOE atribuida a los cinco fósforos compuestos por la matriz GAO, dopada con diferentes concentraciones de iones  $\text{Eu}^{3+}$ , cuando se expusieron a 39.6 Gy de dosis beta. Todas las curvas mostraron el decaimiento exponencial típico de los estudios LOE, realizados con una fuente de fotones de onda y potencia constantes. La inserción de iones  $\text{Eu}^{3+}$  en la matriz GAO no produjo una mejora de la señal LOE y en unos casos, produjo prácticamente un desvanecimiento de la señal. Solamente los polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$ , mostraron una sensibilidad similar a la registrada para el material intrínseco. Es probable que el efecto de transferencia de electrones desde trampas de menor temperatura (trampas superficiales) a trampas de mayor temperatura (trampas dosimétricas o profundas), detectado al estimular térmicamente, haya dado al traste con la emisión LOE. El reatrapamiento en trampas más profundas, provenientes de trampas más superficiales pudo ocasionar que los fotones ya no fueran los suficientemente energéticos para liberar a los electrones reatrapados y estos hayan regresado al nivel basal por medio de recombinaciones no radiativas, quedar atrapados o emitir fuera del período de estímulo fotónico.

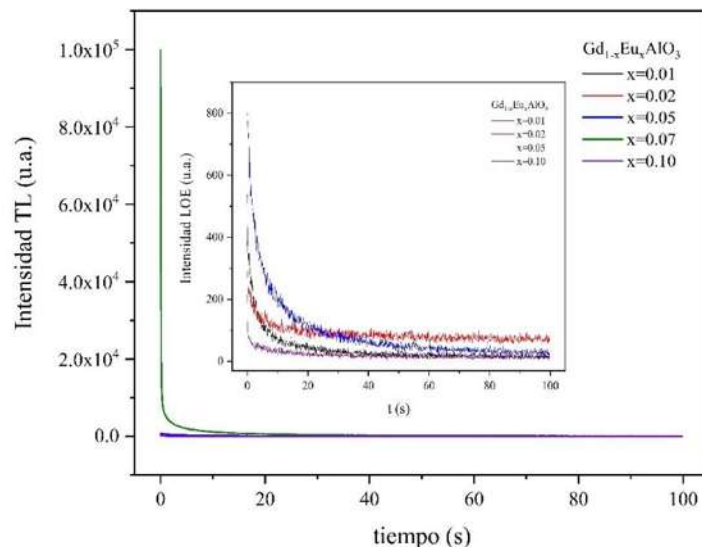


Figura 121. Curvas de intensidad LOE contra tiempo, registradas cuando las muestras compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se irradiaron con una dosis beta de  $39.6\text{ Gy}$  antes de estimularlas con fotones de  $\lambda = 458\text{ nm}$ .

#### 4.7.1.2.1 Linealidad obtenida para la matriz GAO dopada con iones $\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Figura 122](#) se muestra la curva obtenida para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$ , al graficar la relación entre la señal LOE integrada y la dosis suministrada. Por simple inspección fue posible concluir que no existió una relación lineal entre la señal LOE de este fósforo y la dosis suministrada, lo que descartó a dicho material para ser aplicado como detector de radiación ionizante.

#### 4.7.1.2.2 Deconvolución obtenida para la matriz GAO dopada con iones $\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Tabla 35](#) se muestran los resultados, obtenidos al deconvolucionar las curvas LOE registradas para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$ . Las curvas experimentales estuvieron compuestas por los aportes de trampas electrónicas, superficiales, dosimétricas y profundas. Las trampas superficiales hicieron su mayor contribución al comienzo de la exposición fotónica. Mientras que, las trampas dosimétricas y profundas influyeron en la señal LOE experimental después de tiempos más prolongados.



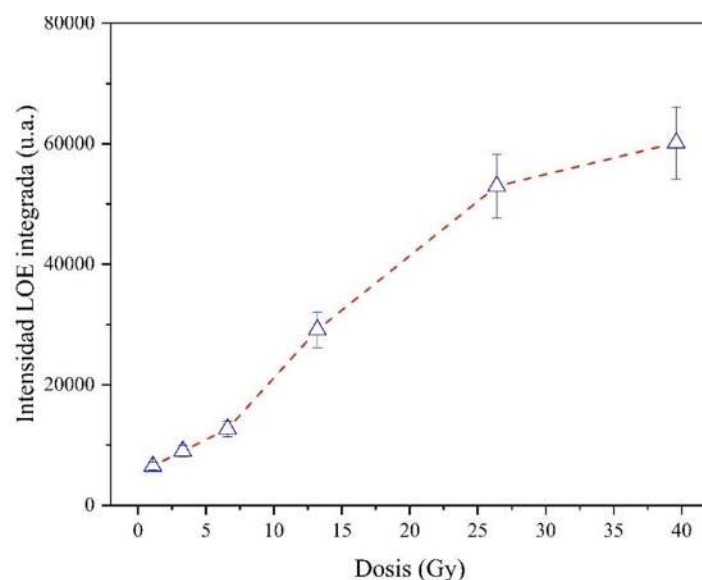


Figura 122. Curva de intensidad LOE integrada contra dosis, obtenida para polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$ , sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta  $1500^\circ\text{C}$

Mientras más pronunciada fue la pendiente de caída del perfil LOE, mayor fue el valor de  $S_{LOE}$  de la ecuación  $\sigma(\lambda) = \frac{1}{\Phi(\lambda)} \frac{S_{LOE}}{I_{LOE}}$  (36, en consecuencia, el valor de  $\sigma$  fue mayor. Las emisiones de trampas superficiales produjeron curvas con pendientes de descomposición más pronunciadas. Por lo tanto, los valores más altos de  $\sigma$  se asignaron a las trampas superficiales. Además, las curvas LOE atribuidas a trampas superficiales, se asociaron a valores de constantes de decaimiento más bajos, ya que los electrones atrapados dentro de estas necesitaban bajas energías para liberarse. La muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$  estuvo dotada de trampas poco profundas, con la capacidad de liberar gran cantidad de electrones, tempranamente, durante la exposición a los fotones. Luego, la influencia más importante sobre la curva experimental LOE provino de trampas poco profundas. Entonces, la liberación de la mayoría de los electrones atrapados ocurrió durante los primeros tiempos de exposición a los fotones, lo que produjo que la curva LOE experimental se caracterizara por una pendiente de decaimiento considerable.

Tabla 35. Parámetros de trampa, calculados para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta  $1500^\circ\text{C}$ , irradiada con 6.6 Gy de dosis beta.  $\tau_d$ : constante de decaimiento.  $\sigma$ : sección eficaz de fotoionización.

$\text{Gd}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$			
	Trampas superficiales	Trampas dosimétricas	Trampas profundas

$\tau_d$ (s)	$0.051 \pm 3.35 \cdot 10^{-4}$	$0.72 \pm 0.02$	$9.36 \pm 0.15$
$\sigma \cdot 10^{-17}$ (cm <sup>-1</sup> )	$18.60 \pm 0.93$	$2.77 \pm 0.19$	$0.22 \pm 0.02$

A las curvas adscritas a las trampas profundas les fueron asignados los mayores valores de  $\tau_d$ . Los electrones atrapados dentro de estas trampas electrónicas estaban fuertemente retenidos, por lo que se liberaron terminando la exposición a los fotones. A estas trampas también se les asignaron los valores más bajos de  $\sigma$ , por lo que fueron las que presentaron la menor probabilidad de interacción con los fotones durante el estímulo. Las trampas dosimétricas poseyeron valores intermedios de  $\tau_d$  y  $\sigma$ . En consecuencia, estas trampas estuvieron relacionadas con curvas de decaimiento, ubicadas entre las curvas atribuidas a las trampas superficiales y a las trampas profundas, como se muestra en la [Figura 123](#). El perfil de trampas dosimétricas, atribuido a la muestra compuesta por Gd<sub>0.93</sub>Eu<sub>0.07</sub>AlO<sub>3</sub>, tuvo un decaimiento más pronunciado que el obtenido para el mismo tipo de trampas de la matriz GAO sin dopar. Por tanto, a dicho perfil se le atribuyó un valor de  $\tau_d$  un orden menor que el obtenido para el material intrínseco. Además, el valor de  $\sigma$ , calculado para la muestra con estequiometría Gd<sub>0.93</sub>Eu<sub>0.07</sub>AlO<sub>3</sub>, atribuido a las trampas dosimétricas, fue un orden mayor que el obtenido para la matriz no dopada. Los valores altos de  $\sigma$ , calculados para la muestra con estequiometría Gd<sub>0.93</sub>Eu<sub>0.07</sub>AlO<sub>3</sub>, podrían justificar que esta haya sido la más sensible a la técnica LOE, entre las dopadas con europio. Las pendientes de decaimiento de las curvas LOE experimentales, atribuidas a la muestra con estequiometría Gd<sub>0.93</sub>Eu<sub>0.07</sub>AlO<sub>3</sub>, fueron más pronunciadas que las de las curvas obtenidas para la muestra no dopada, porque la cantidad principal de electrones atrapados dentro de los defectos del primer fósforo mencionado, se liberó al comienzo de la exposición a los fotones. Adicionalmente, los resultados de  $\sigma$  ( $\lambda$ ) tuvieron órdenes similares a  $10^{-17}$ , que es el umbral establecido por Huntley *et al.* para esta magnitud [91].

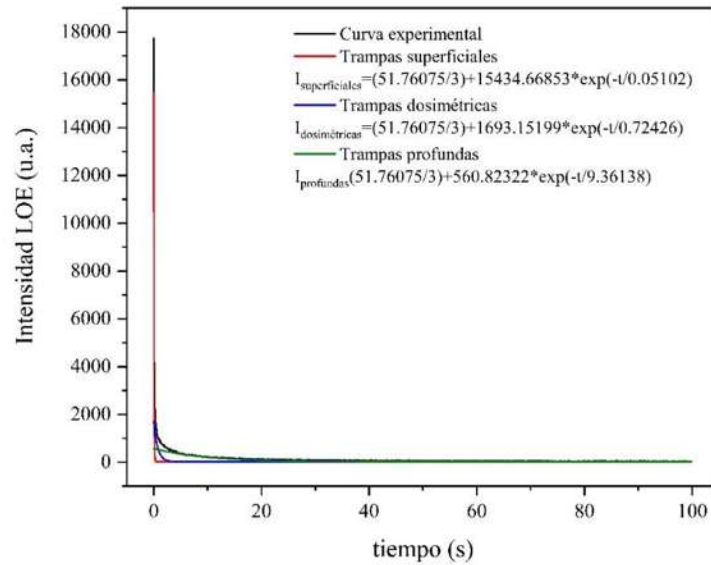


Figura 123. Deconvolución de la curva LOE, registrada para la muestra de polvos con estequiometría  $Gd_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$ , sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500 °C, al ser irradiados con 6.6 Gy de dosis beta.

#### 4.7.1.3 Resultados ALOE obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $Eu^{3+}$ estimulada con fotones de 525 nm

En la [Figura 124](#) se muestran las curvas LOE, registradas para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de iones  $Eu^{3+}$ . Se registró una disminución de intensidad de aproximadamente un orden de la señal LOE, cuando estas muestras se estimularon con fotones de longitud de onda igual a 525 nm, respecto a cuando el estímulo se compuso de fotones con longitud de onda igual 458 nm. Se han reportado en la bibliografía, picos en los espectros fotoluminiscentes de excitación, asociados a transiciones 4f-4f del ion  $Eu^{3+}$ , ubicadas en 416 nm y 466 nm [18]. Entonces, es posible que la mayor sensibilidad a los fotones con longitud de onda 458 nm, haya estado asociada con la similitud entre longitud de onda de este estímulo y la posición de los picos de excitación fotoluminiscentes mencionados. Además, vale la pena mencionar que, los fotones con longitud de onda igual a 458 nm eran más energéticos. Para liberar los electrones de las trampas se requiere una cantidad de energía determinada, por lo que es lógico suponer que las trampas electrónicas se debieron vaciar más rápidamente con electrones más energéticos y, en consecuencia, generar una emisión más intensa.

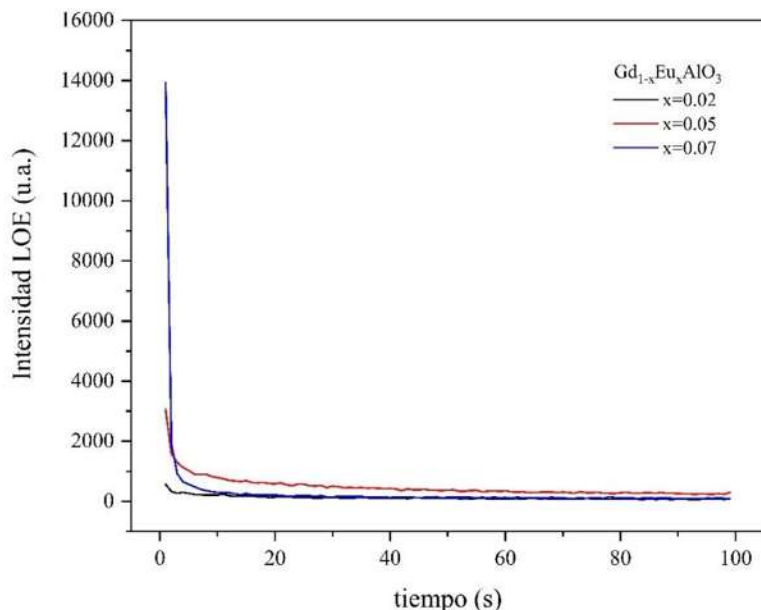


Figura 124. Curvas de intensidad LOE contra tiempo, registradas cuando las muestras compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se irradiaron con una dosis beta de  $39.6\text{ Gy}$ , antes de estimularlas con fotones de  $\lambda = 525\text{ nm}$ .

#### 4.7.1.3.1 Deconvolución obtenida para la matriz GAO dopada con iones $\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Tabla 36](#) se muestran los resultados, obtenidos al deconvolucionar la curva LOE registrada para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$ . Los valores de constantes de decaimiento fueron en todos los casos mayores en un orden, aproximadamente, si se comparan con sus similares incluidos en la [Tabla 35](#). Lo anterior justificaría el decaimiento menos abrupto, mostrado en las curvas LOE recogidas en la [Figura 124](#), respecto a las señales, registradas para el mismo fósforo, al ser estimulado con fotones de longitud de onda igual a  $458\text{ nm}$ . En cambio, los valores de  $\sigma$  fueron un orden inferiores a los mostrados en la [Tabla 35](#), lo que justifica que las muestras hayan sido mucho menos sensibles al estímulo de fotones con  $\lambda=525\text{ nm}$ .

A pesar de la baja sensibilidad del fósforo, se obtuvieron las curvas de deconvolución, como se muestra en la [Figura 125](#). Resultó llamativo el alto valor de constante de decaimiento estimado para las trampas profundas. Este resultado estuvo asociado con el perfil suave que caracterizó a dichas trampas.

Tabla 36. Parámetros de trampa, calculados para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500 °C, cuando fueron irradiadas con 6.6 Gy de dosis beta.  $\tau_d$ : constante de decaimiento.  $\sigma$ : sección eficaz de fotoionización.

$\text{Gd}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$			
	Trampas superficiales	Trampas dosimétricas	Trampas profundas
$\tau_d$ (s)	$0.34 \pm 0.0035$	$2.75 \pm 0.021$	$22.16 \pm 0.15$
$\sigma \cdot 10^{-17}$ (cm <sup>-1</sup> )	$1.78 \pm 0.09$	$0.54 \pm 0.02$	$0.05 \pm 0.002$

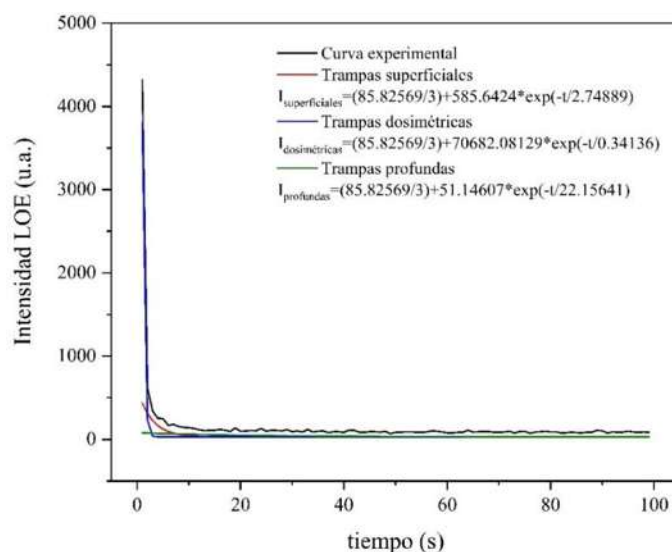


Figura 125. Deconvolución de la curva LOE, registrada para la muestra de polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500 °C al ser irradiados con 6.6 Gy de dosis beta.

#### 4.7.1.4 Resultados ALOE obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Pr}^{3+}$ estimulada con fotones de 458 nm

En la [Figura 126](#) se muestran las curvas LOE, registradas para las muestras de polvos compuestas por la matriz GAO, dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Pr}^{3+}$ , al estimularlas con fotones de  $\lambda=458$  nm, cuando se irradiaron con 6.6 Gy de dosis beta.

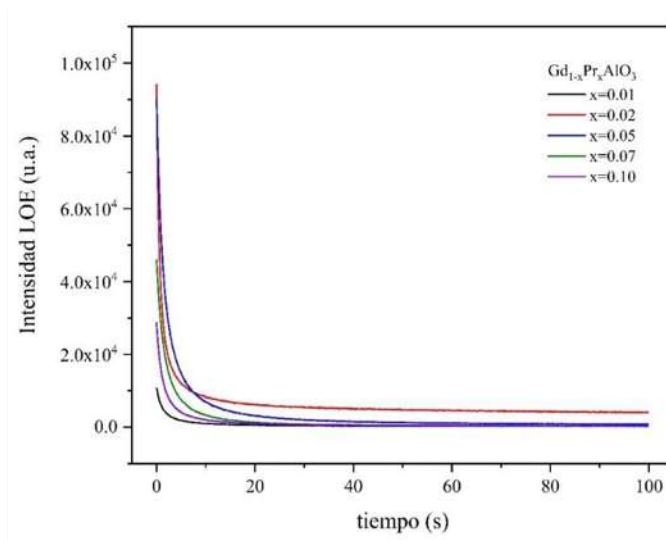


Figura 126. Curvas de intensidad LOE contra tiempo, registradas cuando las muestras compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Pr}^{3+}$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se irradiaron con una dosis beta de  $3.3\text{ Gy}$ , antes de estimularlas con fotones de  $\lambda = 458\text{ nm}$ .

Se obtuvieron señales para los polvos con estequiometrías  $\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$  y  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , con órdenes de intensidad similares a las registradas para los polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, habiendo sido irradiados con  $3.3\text{ Gy}$  los polvos dopados con praseodimio y los polvos compuestos por el material intrínseco habiendo sido irradiados con  $39.6\text{ Gy}$ . Lo dicho podría observarse al realizar la comparación entre las curvas recogidas en la [Figura 116](#) y en la [Figura 117](#). Por tanto, la inserción de iones  $\text{Pr}^{3+}$  incrementó notablemente la señal LOE respecto al material intrínseco. Como se discutió en los resultados obtenidos al estudiar las propiedades termoluminiscentes de estos fósforos, al dopar, no se crean nuevos tipos de trampas electrónicas, sino que aparecen nuevos mecanismos para producir la señal luminiscente, los cuales pueden incrementar o afectar la intensidad de la misma. Al dopar con iones  $\text{Pr}^{3+}$ , claramente se mejoraron dichos mecanismos, ya que se produjo un incremento notable de la intensidad de la señal. Esta sensibilización al estímulo fotónico pudo estar vinculada con que, fósforos compuestos por la matriz aluminato de gadolinio activados con iones  $\text{Pr}^{3+}$ , han sido caracterizados por picos intensos en el espectro fotoluminiscente de excitación, los cuales han estado principalmente ubicados en el rango desde los  $440\text{ nm}$  hasta los  $480\text{ nm}$ , a  $449\text{ nm}$  y a  $473\text{ nm}$ , producto de transiciones electrónicas  $4f^2-4f^2$ ,  $^3\text{H}_4-^3\text{P}_2$  y  $^3\text{H}_4-^3\text{P}_1$ , respectivamente, asociadas al ion  $\text{Pr}^{3+}$  [27].

#### 4.7.1.4.1 Deconvolución obtenida para la matriz GAO dopada con iones $\text{Pr}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Tabla 37](#) se incluyeron los valores, generados a partir de las deconvoluciones aplicadas a las curvas LOE, obtenidas para los fósforos más sensibles compuestos por la matriz GAO dopada con iones  $\text{Pr}^{3+}$ .

Tabla 37. Parámetros de trampa, calculados para las muestras con estequiometría  $\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$  y  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , cuando fue irradiada con  $6.6\text{ Gy}$  de dosis beta.  $\tau_d$ : constante de decaimiento.  $\sigma$ : sección eficaz de fotoionización.

$\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$			
	Trampas superficiales	Trampas dosimétricas	Trampas profundas
$\tau_d\text{ (s)}$	$0.54 \pm 0.0025$	$2.74 \pm 0.029$	$16.68 \pm 0.22$
$\sigma \cdot 10^{-17}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$3.62 \pm 0.12$	$0.69 \pm 0.05$	$0.05 \pm 0.002$
$\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$			
	Trampas superficiales	Trampas dosimétricas	Trampas profundas
$\tau_d\text{ (s)}$	$0.99 \pm 0.0054$	$3.54 \pm 0.031$	$15.98 \pm 0.16$
$\sigma \cdot 10^{-17}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$2.08 \pm 0.11$	$0.77 \pm 0.08$	$0.12 \pm 0.01$

Las trampas electrónicas consideradas como superficiales se asociaron a valores de  $\tau_d$  menores, respecto a sus contrapartes dosimétricas y profundas, las segundas mencionadas se caracterizaron por valores intermedios, entre las primeras y las trampas profundas. Dichos valores dictaron el perfil de cada curva y la influencia de cada tipo de trampa durante el período de estímulo. Como se muestra en la [Figura 127](#), las trampas superficiales generaron el mayor aporte a la curva experimental antes del primer segundo de exposición a los fotones. Las trampas dosimétricas se mantuvieron emitiendo de tres a cuatro segundos, mientras que las profundas fueron importantes desde los diez segundos en adelante. Al aumentar la cantidad de dopante, las trampas superficiales y dosimétricas aumentaron su constante de decaimiento, por lo que se puede considerar que aumentaron el tiempo que se mantuvieron emitiendo. En cambio, las trampas profundas disminuyeron su tiempo de decaimiento. Por tanto, se puede asociar el aumento de la concentración de dopante con un incremento de la actividad de las trampas superficiales y dosimétricas y un decremento de la influencia de las trampas profundas, lo que claramente favoreció a la intensidad de la señal LOE del fósforo compuesto por  $\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ . Las mayores secciones eficaces se obtuvieron para las trampas superficiales, siendo los valores de  $\sigma$  de estas trampas, un orden mayor que los obtenidos para las trampas dosimétricas y superficiales. Por tanto, las trampas superficiales

tuvieron la mayor probabilidad de interactuar con los fotones, lo que justificó la mayor intensidad de las curvas asociadas a dichas trampas, como se observa en la [Figura 127](#).

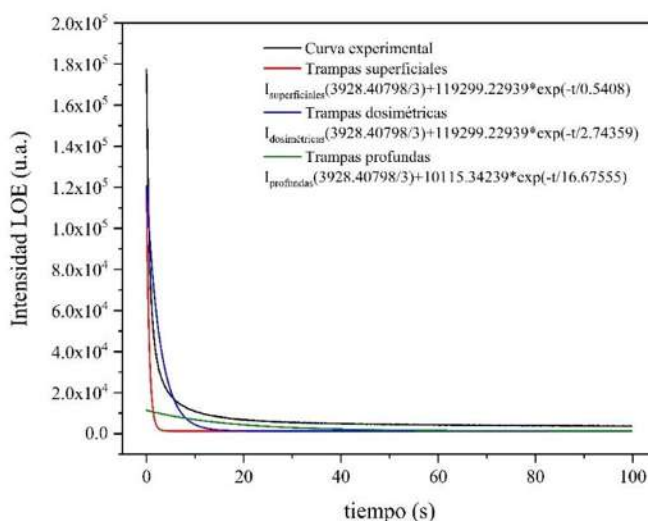


Figura 127. Deconvolución de la curva LOE registrada para la muestra de polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ , sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500 °C, al ser irradiados con 6.6 Gy de dosis beta.

El fósforo con estequiometría  $\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$  fue más sensible que el fósforo con estequiometría  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , inicialmente. Cuando el estímulo fotónico tuvo una duración intermedia, la curva del segundo fósforo mencionado describió un decaimiento menos abrupto. Mientras que, la curva del fósforo  $\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$  se aplanó mucho más rápido cuando el estímulo se sostuvo. Este comportamiento se vio reflejado en los valores de sección eficaz, las trampas superficiales de los polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ , se caracterizaron por un mayor valor de  $\sigma$ , mientras que, para los otros tipos de trampas, se obtuvieron mayores valores para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ . Esto demostró que, hubo una mayor probabilidad de interacción con el estímulo fotónico, para las trampas superficiales presentes en los polvos estequiometría  $\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ , pero la probabilidad de interacción se vio debilidad, pasado el segundo. En cambio, en la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , las trampas dosimétricas y sobre todo las profundas, se caracterizaron por una mayor probabilidad de interacción con el estímulo fotónico, lo que se tradujo en un decaimiento menos abrupto de la señal LOE.



#### 4.7.1.5 Resultados ALOE obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Pr}^{3+}$ estimulada con fotones de 525 nm

En la Figura 128 se muestran las curvas LOE, obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO, dopados con diferentes concentraciones de iones  $\text{Pr}^{3+}$  y sin dopar, después de ser irradiados con 3.3 Gy de dosis beta.

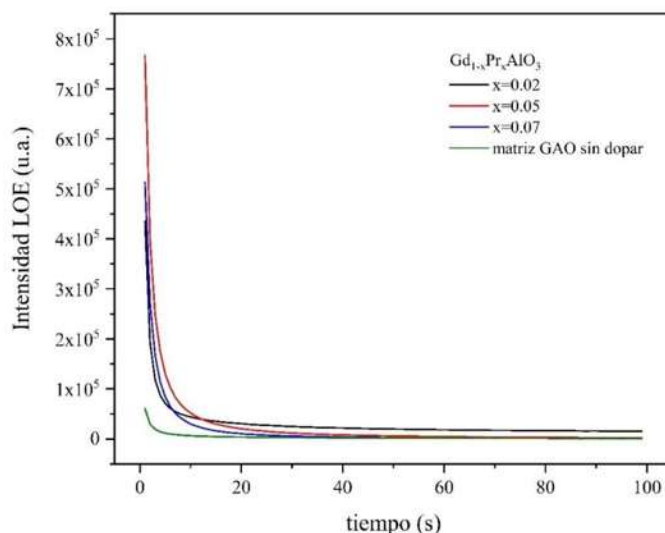


Figura 128. Curvas de intensidad LOE contra tiempo, registradas cuando las muestras compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Pr}^{3+}$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta  $1500^\circ\text{C}$ , se irradiaron con una dosis beta de 3.3 Gy, antes de estimularlas con fotones de  $\lambda = 525$  nm.

Los fósforos, en este caso estimulados con fotones de longitud de onda igual a 525 nm, fueron más sensibles que cuando se estimularon con fotones de 458 nm. Se probó nuevamente que la señal LOE solamente no dependió de la energía de los fotones, también dependió de su longitud de onda. Al cambiar el estímulo también cambió la estequiometría del fósforo más sensible, en este caso la señal más intensa la emitieron los polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , resultado que reafirma las variaciones que sufren las condiciones óptimas para maximizar la intensidad de la señal, al cambiar las propiedades del estímulo. Además, han sido reportados en los espectros de emisión fotoluminiscente, obtenidos para fósforos con una composición similar a los analizados en esta sección, varios picos ubicados en longitudes de onda similares a la que caracterizó a los fotones con que se estimularon las muestras. Por ejemplo, se ha detectado un pico en el espectro de emisión de fósforos

compuestos por la matriz GAO dopada con iones  $\text{Pr}^{3+}$ , los cuales fueron sintetizados por método solvotermal, ubicado a 530 nm, el cual se asoció a la transición  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$  [27].

#### 4.7.1.5.1 Deconvolución obtenida para la matriz GAO dopada con iones $\text{Pr}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

La Figura 129 muestra la deconvolución de la curva LOE registrada para el fósforo compuesto por  $\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$  cuando fue irradiado con 6.6 Gy de dosis beta.

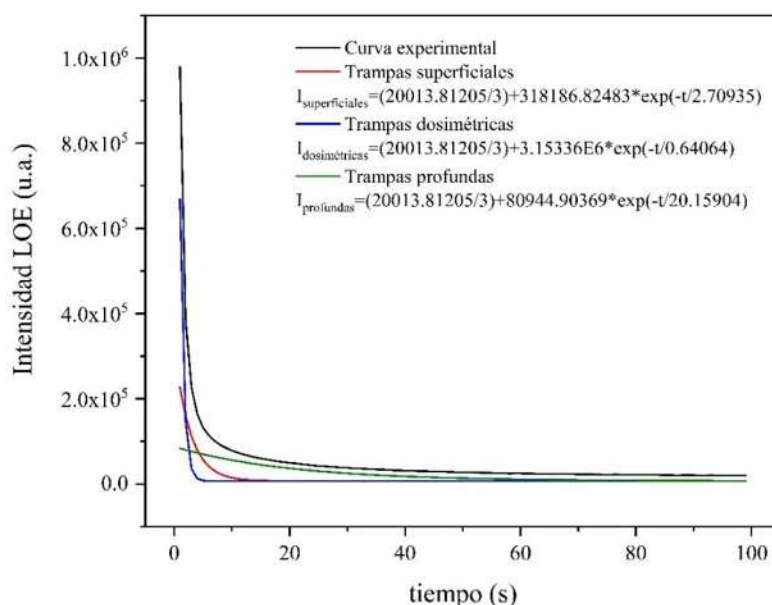


Figura 129. Deconvolución de la curva LOE registrada para la muestra de polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta  $1500^\circ\text{C}$ , al ser irradiados con 6.6 Gy de dosis beta.

En la Tabla 38 se recogen los resultados, obtenidos al deconvolucionar las curvas LOE registradas para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar y con estequiometrías  $\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$  y  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , cuando se irradiaron con 6.6 Gy de dosis beta. Los valores mostrados en la Tabla 37 y en la Tabla 38 fueron muy similares, incluso las constantes decaimiento y secciones eficaces mantuvieron las mismas razones trampa a trampa, teniendo las trampas superficiales presentes en los polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$  una mayor sección eficaz, mientras que las trampas profundas existentes en la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , se caracterizaron por una mayor sección eficaz. Algo llamativo fue que, contrario a lo esperado, en todos los casos las secciones eficaces resultaron inferiores, cuando los fósforos se estimularon con fotones de longitud de onda igual a 525

nm, en comparación con los resultados obtenidos cuando se irradió con fotones de longitud de onda igual a 458 nm. Se esperaba una relación contraria, con la que se pudiera justificar la mayor sensibilidad del material a los fotones de 525 nm.

Los parámetros de trampa calculados para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar fueron muy similares a los obtenidos para los fósforos dopado. Sobre todo, se asemejaron muchos los parámetros que caracterizaron las trampas presentes en el material intrínseco y en el fósforo con estequiometría  $\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ . La caracterización de las trampas aportó otra prueba que sumó a la confirmación de que, no aparecieron nuevos tipos de trampas electrónicas, al dopar el material, si no que, se optimizaron los mecanismos que producían la luminiscencia estimulada para poder obtener la sensibilización del material

Tabla 38. Parámetros de trampa, calculados para muestra con estequiometrías  $\text{GdAlO}_3$ ,  $\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$  y  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta 1500 °C, cuando fueron irradiadas con 6.6 Gy de dosis beta.  $\tau_d$ : constante de decaimiento.  $\sigma$ : sección eficaz de fotoionización.

Matriz GAO calcinada hasta 1500 °C			
$\tau_d$ (s) $\sigma \cdot 10^{-17}$ (cm <sup>-1</sup> )	Trampas superficiales	Trampas dosimétricas	Trampas profundas
	0.71 ± 0.011	3.21 ± 0.084	21.81 ± 0.51
	1.41 ± 0.07	0.50 ± 0.05	0.08 ± 0.001
$\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$			
$\tau_d$ (s) $\sigma \cdot 10^{-17}$ (cm <sup>-1</sup> )	Trampas superficiales	Trampas dosimétricas	Trampas profundas
	0.64 ± 0.0077	2.71 ± 0.081	20.16 ± 0.42
	1.48 ± 0.09	0.57 ± 0.08	0.08 ± 0.001
$\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$			
$\tau_d$ (s) $\sigma \cdot 10^{-17}$ (cm <sup>-1</sup> )	Trampas superficiales	Trampas dosimétricas	Trampas profundas
	0.87 ± 0.0097	3.13 ± 0.052	16.38 ± 0.34
	1.29 ± 0.11	0.52 ± 0.09	0.11 ± 0.001

#### 4.7.1.6 Resultados ALOE obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Dy}^{3+}$ estimulada con fotones de 458 nm

En la [Figura 130](#) se muestran las curvas LOE, registradas para muestras de polvos compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de iones  $\text{Dy}^{3+}$ , cuando fueron irradiadas con 39.6 Gy de dosis beta y estimuladas con fotones de longitud de onda igual a 458 nm. Contrario a lo que ocurrió en los análisis de las propiedades termoluminiscentes, las señales LOE de los polvos dopados con disprosio fueron muy poco intensas. Esto pudo estar vinculado a la ausencia de un pico ubicado a la misma longitud de onda de los fotones usados como estímulo, en el espectro de excitación fotoluminiscente,

registrado para fósforos con similar composición y sintetizados por el método solvotermal [92]. Diferente también a los resultados de termoluminiscencia fue la estequiometría de los polvos que reportaron la señal LOE más intensa. En este caso el fósforo con estequiometría  $\text{Gd}_{0.93}\text{Dy}_{0.07}\text{AlO}_3$  resultó ser el más sensible. Adicionalmente, se observó el proceso de disminución de la señal, provocado por un aumento en la concentración de dopante, para los polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{0.90}\text{Dy}_{0.10}\text{AlO}_3$ .

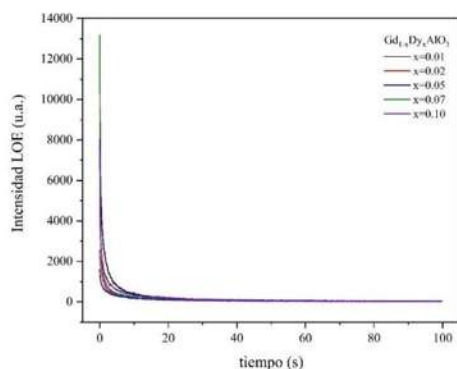


Figura 130. Curvas de intensidad LOE contra tiempo, registradas cuando las muestras compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Dy}^{3+}$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se irradiaron con una dosis beta de  $39.6\text{ Gy}$ , antes de estimularlas con fotones de  $\lambda = 458\text{ nm}$ .

#### 4.7.1.7 Resultados ALOE obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Dy}^{3+}$ estimulada con fotones de $525\text{ nm}$

En la Figura 131 se muestran las curvas LOE, registradas para las muestras compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Dy}^{3+}$ , cuando fueron irradiadas con  $39.6\text{ Gy}$  de dosis beta y posteriormente, fueron estimuladas con fotones de longitud de onda igual a  $525\text{ nm}$ . Al igual que para los polvos dopados con praseodimio, los fósforos dopados con disprosio fueron más sensibles al estímulo de fotones con longitud de onda igual a  $525\text{ nm}$ , aunque la señal fue muy baja, siendo varios órdenes inferior a la registrada para la matriz GAO sin dopar. La baja señal LOE registrada para estos fósforos, en comparación con los compuestos por la matriz GAO sin dopar y dopada con praseodimio, pudo a estar asociada a la falta de respuesta en los espectros fotoluminiscentes en la zona del verde, por parte de materiales con una composición similar, aunque sintetizados por el método solvotermal [92].

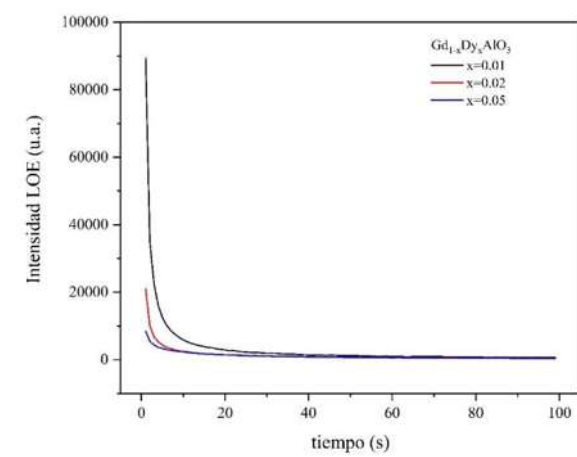


Figura 131. Curvas de intensidad LOE contra tiempo, registradas cuando las muestras compuestas por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones del ion  $\text{Dy}^{3+}$ , sintetizadas por coprecipitación inversa y calcinadas hasta 1500 °C, se irradiaron con una dosis beta de 39.6 Gy, antes de estimularlas con fotones de  $\lambda = 525$  nm.

La baja sensibilidad a la técnica LOE, mostrada por los polvos dopados con disprosio, fue un indicio de las diferencias que existen entre los fenómenos de termoluminiscencia y de luminiscencia ópticamente estimulada. Los estímulos en cuestión presentan diferentes mecanismos de interacción con las trampas electrónicas, la termalización excita a las trampas mediante la transferencia fonónica y los fotones interactúan mediante un fenómeno de choque, donde se toma en cuenta la sección eficaz de la trampa electrónica. Sin embargo, ambos fenómenos guardan estrecha relación con la densidad de defectos presente en el material. El otro resultado importante que se comprueba con el ligero aumento de la sensibilidad de estos fósforos al estimular con fotones de longitud de onda igual a 525 nm, fue la dependencia de la respuesta LOE con la longitud de onda del estímulo.

#### 4.7.1.7.1 Deconvolución obtenida para la matriz GAO dopada con iones $\text{Dy}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación inversa

En la [Tabla 39](#) se muestran los resultados de aplicar la deconvolución de la curva LOE, registrada para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$ , al ser irradiada con 6.6 Gy de dosis beta y estimulada con fotones de longitud de onda igual a 525 nm.

Tabla 39. Parámetros de trampa, calculados para la muestra con estequiometría  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$ , sintetizada por coprecipitación inversa y calcinada hasta 1500 °C, cuando fue irradiada con 6.6 Gy de dosis beta.  $\tau_d$ : constante de decaimiento.  $\sigma$ : sección eficaz de fotoionización.

---

$\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$

	Trampas superficiales	Trampas dosimétricas	Trampas profundas
$\tau_d$ (s)	$0.44 \pm 0.017$	$2.29 \pm 0.080$	$15.89 \pm 0.65$
$\sigma \cdot 10^{-17}$ (cm <sup>-1</sup> )	$1.68 \pm 0.09$	$0.66 \pm 0.01$	$0.11 \pm 0.005$

Las trampas superficiales se caracterizaron por un valor de constante de decaimiento por debajo del segundo y la mayor sección eficaz entre los tres tipos de trampas electrónicas, resultados que prueban la alta probabilidad de interacción con los fotones que tuvieron estos defectos y en consecuencia la temprana liberación de electrones que presentaron. Las trampas dosimétricas mostraron valores de  $\tau_d$  y  $\sigma$  intermedios y así estuvo ubicada la curva de deconvolución obtenida para estas trampas, entre la asociada a las trampas superficiales y la que se generó para las trampas profundas, como es posible apreciar en la [Figura 132](#). Las trampas profundas emitieron durante un tiempo mayor y así lo muestra su decaimiento mucho más suave. Además, estas últimas se asociaron a un valor de sección eficaz bastante alto, si se compara con los obtenidos para la muestra compuesta por la matriz GAO sin dopar o el fósforo con estequiometría  $\text{Gd}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{AlO}_3$ . La relativamente alta sección eficaz de las trampas profundas pudo ser la causa de la mejor sensibilidad de estos fósforos, al recibir el estímulo descrito en esta sección.

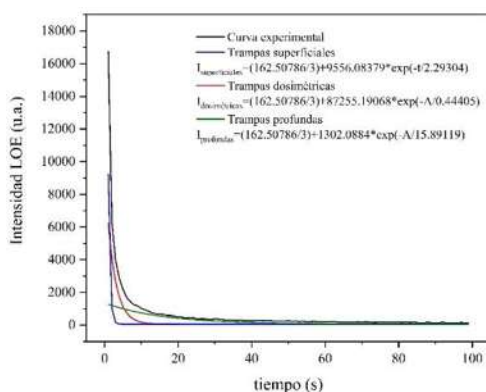


Figura 132. Deconvolución de la curva LOE, registrada para la muestra de polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$ , sintetizados por coprecipitación inversa y calcinados hasta 1500 °C al ser irradiados con 6.6 Gy de dosis beta.

## 4.7.2 Materiales sintetizados por el método de citratos precursores

### 4.7.2.1 Resultados ALOE obtenidos para la matriz GAO sin dopar sintetizada por citratos precursores modificado estimulada con fotones de 458 nm

La respuesta LOE, registrada para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, calcinados hasta 6 temperaturas diferentes (1000 °C, 1100°C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C), se muestran en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Para obtener estos resultados, se irradiaron las muestras con 39.6 Gy de dosis beta. Como en el caso de los estudios ATL, se obtuvo una baja señal para todas las muestras analizadas. La temperatura de calcinación más recomendable para potenciar la respuesta LOE fue 1500°C. Lo anterior debió estar vinculado con la relación directa que existe entre la densidad de defectos cristalinos en el material y la temperatura de estos [82]. Los resultados obtenidos, al aplicar las dos técnicas de luminiscencia estimulada estudiadas fueron coherentes, ya que, los polvos más sensibles compuestos por la matriz GAO sin dopar, se obtuvieron cuando se calcinaron hasta 1500 °C. Esta congruencia de resultados reafirmó la relación que existe entre los fenómenos termoluminiscente y luminiscente ópticamente estimulado, los cuales están relacionados en gran medida con la densidad de defectos cristalinos que posee el material.

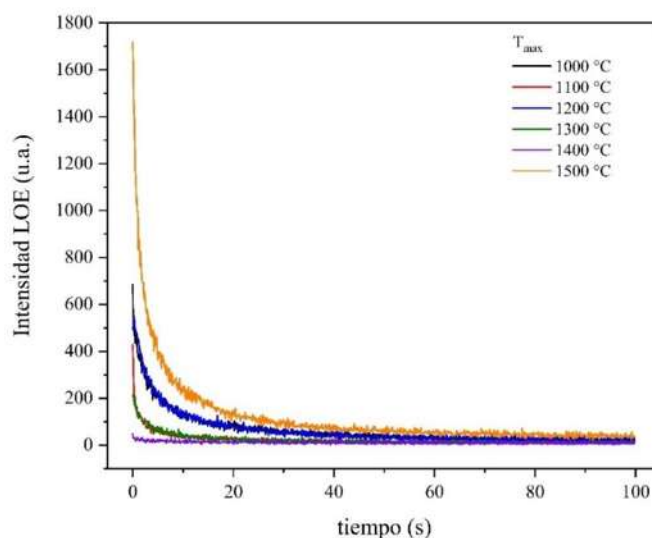


Figura 133. Curvas LOE, obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO sin dopar, calcinados hasta diferentes temperaturas, sintetizados por citratos precursores modificado, calcinados hasta 1500 °C, al irradiarse las muestras con 39.6 Gy de dosis beta.

Al realizar la comparación con la respuesta registrada para los polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa, se apareció una muy baja sensibilidad para los polvos sintetizados por el método de citratos precursores modificado. Como ha sido supuesto en secciones anteriores, en las micrografías asociadas a las muestras en cuestión, no se apareció una gran cantidad de estructura de granos. En los límites de granos se acumulan defectos de red cristalina, conocidos como defectos de límite de granos. La ausencia o carencia de estructuras de granos en los polvos sintetizados por el método de citratos precursores modificado, probablemente, haya sido la causa de las bajas señales termoluminiscente y luminiscente ópticamente estimulada, obtenidas para los polvos analizados en esta sección y en secciones posteriores. Las señales LOE, obtenidas al aplicar el estímulo de fotones caracterizados por una longitud de onda igual a 458 nm, fueron lo suficientemente pobres como para concluir que el método de síntesis no era adecuado para producir fósforos sensibles. Por tanto, no se desarrollaron los análisis con fotones de longitudes de onda diferentes, como si se hizo para los polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa.

#### **4.7.2.2 Resultados ALOE obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por citratos precursores modificado estimulada con fotones de 458 nm**

En la [Figura 134](#) se muestra la señal LOE, obtenida para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de europio, cuando fueron irradiados con 39.6 Gy de dosis beta y estimulados con fotones de 458 nm de longitud de onda. Todas las curvas mostraron el decaimiento exponencial típico de las curvas LOE estimuladas con fotones de potencia constante [41, 93]. La señal LOE, al dopar con iones  $\text{Eu}^{3+}$ , no mejoró en intensidad, si se compara con la registrada para la matriz GAO bajo las mismas condiciones. Los polvos compuestos por la matriz aluminato de gadolinio, dopados con diferentes concentraciones de europio, sintetizados con el método de citratos precursores modificado, mostraron señales bajas, tanto TL como LOE, por lo que se pudo concluir que la ruta síntesis con las condiciones aplicadas, no fue recomendable para producir la matriz GAO dopada con europio, con alta sensibilidad a las técnicas de luminiscencia estimulada aplicadas.



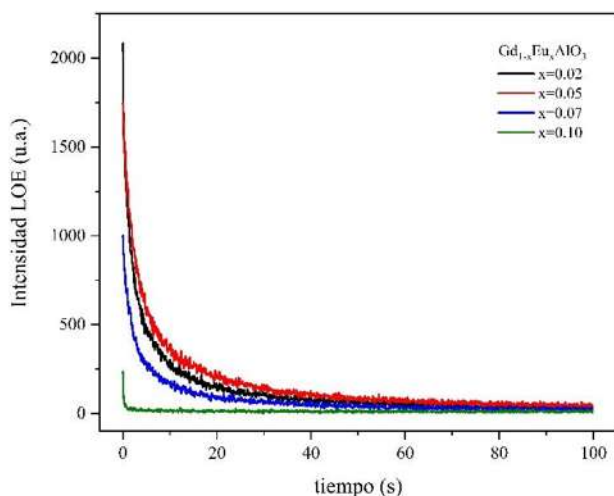


Figura 134. Respuesta LOE, obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO, dopados con diferentes concentraciones de europio, sintetizados por citratos precursores modificado, calcinados hasta 1500 °C, al irradiar los polvos con 39.6 Gy de dosis beta.

En este caso las poco intensas señales LOE debieron estar justificadas por las posibles bajas concentraciones de defectos cristalinos en el fósforo. Además, el dopaje debió mejorar la sensibilidad del material intrínseco, pero, como ha sido demostrado en las secciones anteriores, donde se ha dopado con iones  $Eu^{3+}$ , este tipo de iones no ha producido una optimización de los mecanismos bases de la luminiscencia estimulada, lo que se confirmó en esta sección, constituyendo la prueba que descarta al ion  $Eu^{3+}$ , como un dopante recomendable para aumentar la sensibilidad luminiscente estimulada de la matriz GAO.

#### 4.7.2.3 Resultados ALOE obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $Pr^{3+}$ sintetizada por citratos precursores modificado estimulada con fotones de 458 nm

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestran las curvas LOE, obtenidas para los polvos compuestos por la matriz de aluminato de gadolinio dopada con diferentes concentraciones del ion  $Pr^{3+}$ , cuando se irradiaron con 39.6 Gy de dosis beta.

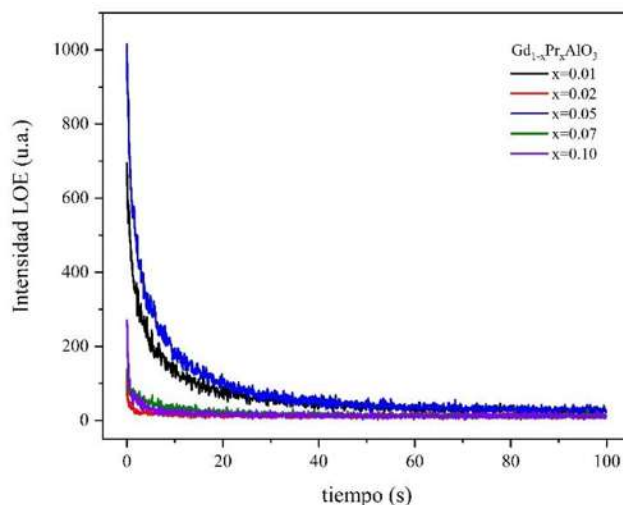


Figura 135. Respuesta LOE, obtenida para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de ion  $\text{Pr}^{3+}$ , sintetizados por citratos precursores modificado, calcinados hasta  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , cuando se irradiaron con  $39.6\text{ Gy}$  de dosis beta.

Todas las curvas mostraron el decaimiento exponencial típico de las curvas LOE, registradas a partir del estímulo fotónico con potencia constante. De forma similar a los resultados, obtenidos para los polvos dopados con europio, dopar con iones  $\text{Pr}^{3+}$  no mejoró la sensibilidad de la matriz GAO. Los polvos compuestos por la matriz de aluminato de gadolinio, dopada con diferentes concentraciones de praseodimio, sintetizados con el método de citratos precursores modificado, fueron muy poco sensibles, tanto para el estímulo térmico como para el estímulo fotónico, por lo que se pudo concluir que, dicha ruta síntesis bajo las condiciones aplicadas, no fue recomendable para producir fósforos sensibles a las dos técnicas de luminiscencia estimulada aplicadas.

La baja sensibilidad de los polvos dopados con iones  $\text{Pr}^{3+}$ , se contrastó con los resultados obtenidos para los polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa. Lo mostrado en esta sección del informe comprobó la influencia que tuvo el método de síntesis, además de las variables de síntesis, sobre la sensibilidad de los fósforos. Que un fósforo sea sensible a alguna técnica de luminiscencia estimulada, depende de varios factores y no es suficiente con que se haya escogido la combinación correcta de matriz y activador, la ruta de síntesis es crucial para generar el balance correcto entre los defectos cristalinos, además de las propiedades de trampas idóneas, que favorezcan los procesos radiativos durante el estímulo y limiten la ocurrencia de fenómenos que atenten contra la sensibilidad del fósforo. En el caso de los fósforos dopados con praseodimio y sintetizados por el método de coprecipitación

inversa, claramente se produjo una alta concentración de defectos en la red cristalina y una optimización de los mecanismos de recombinación radiativa, que condujeron a la síntesis de fósforos más sensibles. En cambio, los fósforos sintetizados por el método citratos precursores modificado no estuvieron compuestos por suficientes defectos en la red cristalina, como para lograr una señal intensa y el dopaje con iones  $\text{Pr}^{3+}$  no pudo suplir esas carencias, por lo que se produjeron fósforos poco sensibles al estímulo fotónico. Al ser tan bajas las señales, no se realizaron los análisis de linealidad y las deconvoluciones de las curvas, ya que se obtendrían resultados poco confiables.

#### **4.7.2.4 Resultados ALOE obtenidos para la matriz GAO dopada con iones $\text{Dy}^{3+}$ sintetizada por citratos precursores modificado estimulada con fotones de 458 nm**

En la [Figura 136](#) se muestran las señales LOE, obtenidas para polvos compuestos por la matriz GAO dopada con disprosio, cuando se irradiaron con 39.6 Gy de dosis beta. Todas mostraron el decaimiento exponencial típico que se obtiene al aplicar un estímulo fotónico de potencia constante. Los polvos, sintetizados por el método de citratos precursores modificado y dopados con diferentes concentraciones de disprosio, fueron más sensibles al estímulo fotónico que los fósforos compuestos por la matriz GAO sin dopar. Con el fósforo de estequiometría  $\text{Gd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$  se maximizó la respuesta LOE, generando una respuesta notablemente superior a la obtenida para los polvos con igual composición y sintetizados por el método de coprecipitación inversa. La comparación mencionada se muestra en la [Figura 137](#).  
**No se encuentra el origen de la referencia..**

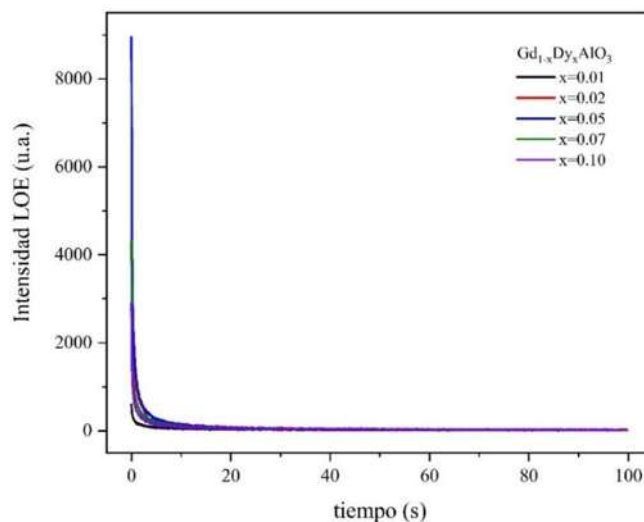


Figura 136. Respuesta LOE de polvos compuestos por la matriz GAO dopada con diferentes concentraciones de disprosio, sintetizados por citratos precursores modificado, calcinados hasta 1500 °C, al irradiar los polvos con 39.6 Gy de dosis beta.

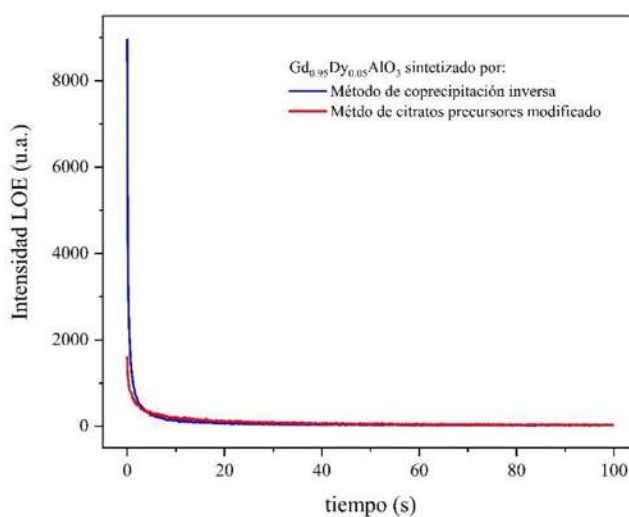


Figura 137. Comparación realizada entre las respuestas LOE, obtenidas para polvos con estequiometría  $Gd_{0.95}Dy_{0.05}AlO_3$ , sintetizados por los métodos coprecipitación inversa y citratos precursores modificado, cuando fueron irradiadas ambas muestras con 39.6 Gy de dosis beta.

Fue llamativo obtener una sensibilidad LOE tan baja para los polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa y dopados con iones  $Dy^{3+}$ , en contraste con una señal TL tan intensa para estos mismos polvos. La posibilidad de un bajo atrapamiento no es coherente, debido a que, para producir una respuesta TL intensa, debió ocurrir que, una gran cantidad de electrones hayan quedado atrapados en los estados metaestables producidos por el dopante. La baja probabilidad de interacción entre las trampas y el estímulo fotónico, también se descartó. Descartando las conjeturas mencionadas, quedaría suponer la ocurrencia de

transiciones energéticas no radiativas, para los electrones liberados por el estímulo fotónico, en el caso de los polvos sintetizados por coprecipitación inversa.

## Conclusiones

Los polvos de compuestos por  $\text{Gd}_{1-x}\text{TR}_x\text{AlO}_3$ , dopados con iones  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  o  $\text{Dy}^{3+}$  fueron obtenidos exitosamente por el método de coprecipitación inversa y por el método de citratos precursores modificado. Estos fueron sintetizados a diferentes concentraciones del dopante (tierras raras). La fase predominante para todos los fósforos sintetizados por el método de coprecipitación inversa, fue el  $\text{GdAlO}_3$  ortorrómbico, aunque también se detectó, como fase remanente, el  $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  monoclinico. Mientras que, los fósforos sintetizados por la ruta citratos precursores modificada mostraron la fase pura de aluminato de gadolinio sin fases remanentes. Los polvos sintetizados por el método de coprecipitación inversa estuvieron compuestos por partículas aglomeradas con estructuras de grano bien marcadas, que fueron creciendo en tamaño con el aumento de la temperatura de calcinación. Los polvos que se sintetizaron siguiendo la ruta alternativa estuvieron compuestos por partículas más individuales que se fueron aglomerando a medida que fue aumentando la temperatura de calcinación. Con la técnica FTIR se observaron bandas características de enlaces asociados a adsorción de agua,  $\text{CO}_2$  y las bandas típicas de la estructura perovskita. Mediante la espectroscopía Raman se detectaron picos asociados a modos locales de vibración generados por la inserción de dopante.

En el caso de los resultados obtenidos con el método de coprecipitación inversa: para los polvos compuestos por la matriz GAO, se obtuvo que la temperatura de 1300 °C era la más recomendable para maximizar la señal TL, por encima de esta temperatura se obtuvo una disminución de la señal, seguramente justificada por un exceso de trampas electrónica que propició la interacción entre estas y en consecuencia la deslocalización de los niveles de energía ubicados en la banda prohibida del material. A partir de comparaciones entre la señal TL de los polvos con estequiometría  $\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ , se escogió a la temperatura de calcinación 1500 °C, como la más recomendable para obtener los fósforos dopados más sensibles. A partir de los resultados de pureza de fase y sensibilidad TL mostrados en la [Figura 46](#) y en la [Figura 111](#), además de considerar el ahorro de reactivos, se eligió el método de citratos precursores modificado por encima de Pechini modificado, para sintetizar polvos que pudieran servir de referente comparativo, con los sintetizados por el método de coprecipitación inversa.

En el caso de los resultados obtenidos con el método de coprecipitación inversa: dopar con las tierras raras produjo fósforos más sensibles al estímulo térmico que los compuestos por la matriz sin dopar. Se observó que al activar la matriz no se introdujeron nuevos tipos de trampas electrónicas, sino que se mejoró la eficiencia de los mecanismos que producen la respuesta. El activador más eficiente para intensificar la señal TL fue el disprosio, siendo el fósforo compuesto por  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$ , el más sensible de los sintetizados, el cual produjo una señal 10 veces más intensa que la obtenida para el fósforo compuesto por la matriz sin dopar. En el caso de los fósforos dopados con iones  $\text{Pr}^{3+}$ , el que mayor sensibilidad TL mostró fue el compuesto por  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$ , el cual tuvo una señal que cuadruplicó la obtenida para la matriz sin dopar. Para el caso de los polvos dopados con iones  $\text{Eu}^{3+}$ , el fósforo más sensible tuvo estequiometría  $\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{AlO}_3$ , con esta composición, solamente se alcanzó a duplicar la señal registrada para el fósforo compuesto por la matriz GAO sin dopar. La mejora para este fósforo no fue tan notable, debido a un proceso de transferencia de portadores de carga desde trampas de baja temperatura hacia trampas de alta temperatura, donde el fenómeno de reatrapamiento fue tomando mayor protagonismo, a medida que la dosis beta fue aumentando. El fósforo más sensible de los sintetizados, con estequiometría  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$ , mostró una relación lineal entre su señal TL y la dosis de partículas beta, en el rango ubicado desde los 1.1 Gy hasta los 44 Gy. En cambio, el fósforo compuesto por  $\text{Gd}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{AlO}_3$  mostró la saturación de su señal TL a los 39.6 Gy de dosis beta. Por los resultados de sensibilidad y linealidad de la señal con la dosis, el fósforo con estequiometría  $\text{Gd}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{AlO}_3$  se consideró como un buen candidato para ser aplicado como sensor TL de partículas beta, en el rango de dosis aplicado. Los fósforos más sensibles, obtenidos al dopar la matriz GAO con iones  $\text{Eu}^{3+}$  e iones  $\text{Pr}^{3+}$  se caracterizaron por reproducibilidades de sus señales TL satisfactorias, al presentar valores normalizados de la señal integrada por encima de 0.94 por ciento, con respecto al máximo valor de intensidad TL integrada. La señal LOE de los fósforos dopados con disprosio disminuyó considerablemente respecto a la de la matriz sin dopar. La baja señal de la respuesta LOE, registrada al dopar con disprosio, en contraste con la alta sensibilidad TL de los mismos fósforos, se justificó por la posible presencia de procesos de recombinación no radiativa, generados al estimular con fotones. Sin embargo, dopar la matriz aluminato de gadolinio con iones  $\text{Pr}^{3+}$  incrementó en un orden la señal LOE. El dopaje con iones  $\text{Eu}^{3+}$  tampoco resultó en una mejora de la respuesta LOE, respecto al

fósforo compuesto por la matriz GAO sin dopar, siendo el fósforo con estequiometría  $Gd_{0.03}Eu_{0.97}AlO_3$  el más sensible. La señal LOE de estos fósforos también debió estar condicionada por la transferencia de portadores desde carga de trampas superficiales hacia trampas más profundas, detectada durante el estímulo térmico. La estequiometría de praseodimio que produjo la mayor eficiencia de los mecanismos LOE fue  $x=0.05$ , cuando se estimuló con fotones de 525 nm. Se detectó el efecto de atenuación de la señal, siempre que se doparon los fósforos con una concentración mayor a la detectada como óptima. La mayor sensibilidad de los fósforos se registró para el estímulo fotónico con longitud de onda igual a 525 nm.

Para los polvos sintetizados por el método de citratos precursores modificado, se obtuvo una señal TL muy pobre cuando estaban compuestos por la matriz GAO sin dopar y la inserción de europio o praseodimio como dopantes no mejoró la señal TL. El disprosio se ratificó como el dopante más recomendable para aumentar la sensibilidad de la matriz de GAO. El método de síntesis de citratos precursores modificado, para las condiciones en la que se aplicó, no fue recomendable para obtener polvos con las composiciones mencionadas, que presentaran los perfiles TL buscados. Por otra parte, la señal LOE no mejoró al dopar con europio o praseodimio. En cambio, los polvos sintetizados por el método de citratos precursores modificado y dopados con diferentes concentraciones de disprosio, si fueron sensibles al estímulo fotónico. La concentración de cinco por ciento de disprosio generó una respuesta superior a la obtenida para los polvos con igual composición y sintetizados por el método de coprecipitación inversa. La baja sensibilidad se pudo deber a una baja concentración defectos cristalinos, propiciada por una carencia de defectos de borde de grano. A modo de resumen, se muestran en la [Tabla 40](#) y en la [Tabla 41](#), las condiciones más recomendables, tanto de síntesis como de estímulo, para obtener el fósforo caracterizado por las mayores potencialidades como dosímetro de radiación beta.



## Condiciones más recomendables

Tabla 40. Condiciones más recomendables para producir el fósforo con las mayores potencialidades como dosímetro termoluminiscente de dosis beta.

Método de síntesis	Coprecipitación inversa
Temperatura máxima de calcinación	1500 °C
Estequiometría	Gd <sub>0.99</sub> Dy <sub>0.01</sub> AlO <sub>3</sub>
Tasa de calentamiento	10 °C·s <sup>-1</sup>

Tabla 41. Condiciones más recomendables para producir el fósforo con las mayores potencialidades como dosímetro luminiscente ópticamente estimulado de dosis beta.

Método de síntesis	Coprecipitación inversa
Temperatura máxima de calcinación	1500 °C
Estequiometría	Gd <sub>0.95</sub> Pr <sub>0.05</sub> AlO <sub>3</sub>
Longitud de onda de los fotones	525 nm

## Recomendaciones

- Estudiar las respuestas luminiscentes estimuladas de los fósforos con mayores potencialidades, al ser irradiados con radiaciones de diferentes naturalezas.
- Realizar estudios de desvanecimiento, dependencia del ángulo de incidencia de la radiación y diferentes energías de radiación, a la señal de los fósforos con mejores propiedades.
- Desarrollar un estudio más profundo para determinar las causas de por qué, con el método de coprecipitación inversa, se producen los fósforos más sensibles.
- Estudiar el efecto de la concentración de las soluciones precursoras, sobre las propiedades luminiscentes estimuladas de los fósforos, sintetizados por la ruta de coprecipitación inversa.

## Bibliografía

- [1] C. Furetta, Handbook Thermoluminescence, Singapur:: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2003.
- [2] C. Furetta, J. Azorín, F. Sepúlveda, P. González, T. Rivera y C. Sanipoli, Thermoluminescence characteristics of perovskite-like  $\text{KMgF}_3$  activated by various dopants. A review., Madrid: CIDES, 2002.
- [3] F. Herbert Attix, Dosimetry, Introduction to Radiological Physics Radiation, Wisconsin: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1986.
- [4] J. Gil Rostra, A. Rodríguez González-Elipe, J. P. Espinós Manzorro, F. Yubero Valencia, Á. Barranco Quero y F. J. Ferrer Fernández, «Detector de partículas ionizantes 2015,» Universidad de Sevilla, Sevilla, 20015.
- [5] G. N. Bhargavi y A. Khare, «Effect of UV Irradiation on Thermoluminescence Properties of Perovskite Structured Pure and Europium Doped Barium Zirconium Titanate,» *International Journal of Luminescence and Applications*, vol. 5, pp. 115-177, 2015.
- [6] F. Sepulveda, J. Azorin, T. Rivera, C. Furetta y C. Sanipoli, «Thermoluminescence (TL) characteristics of perovskite-like  $\text{KMgF}_3$  activated by La ions,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 213, pp. 329-332, 2004.
- [7] A. Morales Hernández, M. A. de León Alfaro, A. Barrera Villatoro, C. Falcony, T. Rivera Montalvo y J. Zarate Medina, «Luminescence Characteristics of  $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$  Obtained by Modified Pechini's Method,» *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*, vol. 6, pp. 1-12, 2017.
- [8] S. Ubizskii, O. Poshyvaka, D. Afanassyeva, A. Luchechko, V. Rabykb y Y. Zhydachevskyya, «Role of Afterglow in Optically Stimulated Luminescence of  $\text{YAP}:\text{Mn}$ ,» *ACTA PHYSICA POLONICA A*, vol. 141, nº 4, pp. 379-385, 2022.
- [9] V. Stasiva, M. Głowackia, J. Fink-Finowickia, Y. Zhydachevskyya, S. Ubizskii, M. Berkowskia y M. Suchocki, « $(\text{Y}, \text{Gd})\text{AlO}_3$  Perovskite Single Crystals Doped with  $\text{Mn}^{2+}$  Ions,» *ACTA PHYSICA POLONICA A*, vol. 141, nº 4, pp. 374-378, 2022.
- [10] L. Pan y G. Zhu, Edits., Perovskite Materials: Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications, New York: ExLi4EvA, 2016.

- [11] E. Hertle, L. Chepyga, A. Osvet, C. J. Brabec, M. Batentschuk, S. Will y L. Zigan, «(Gd,Lu)AlO<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup> and (Gd,Lu)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Dy<sup>3+</sup> as high-temperature thermographic phosphors,» *Measurement Science and Technology*, vol. 30, n° 3, p. 034001, 2019.
- [12] M. Guedes Matos, G. Simões Freiria, L. Resende Oliveira, E. Henrique de Faria, P. Sérgio Calefi, K. J. Ciuffi, L. Alonso Rocha, E. J. Nassar, M. Verelst, S. A. Osseni y S. Lechevalli, «Gadolinium luminescent materials obtained by spray pyrolysis, coprecipitation, and non-hydrolytic sol-gel route: Structure and optical properties,» de *Nova Science Publishers, Inc.*, 2014.
- [13] T. I. Al-Muhimeed, A. A. Al-Kahtani, R. M. Mahfouz, M. Khan y M. R. H. Siddiqui, «A Study and Comparison of the Preparation of Gadolinium Aluminate Nanoparticles Using  $\gamma$ -Irradiated and Unirradiated Precursors,» *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 18, pp. 1-6, 2018.
- [14] H. N. Girish, P. Madhusudan, C. P. Sajan, B. Suresh Kumar y K. Byrappa, «Supercritical hydrothermal synthesis of polycrystalline gadolinium aluminum perovskite materials (GdAlO<sub>3</sub>, GAP),» *AIMS Materials Science*, vol. 4, n° 3, pp. 540-550, 2017.
- [15] P. Qi, i. J Zhong, S. Dai, W. Ma y L. Jiang, «Hydrothermal-solid state synthesis of Gadolinium aluminate nano whiskers with alkaline mineralizer,» *Materials Research Express*, vol. 7, p. 035021, 2020.
- [16] P. K. Jisha, S. C. Prashantha y H. Nagabhushana, «Luminiscent properties of Tb doped gadolinium aluminate nanophosphors for display and forensic applications,» *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 2, n° 4, pp. 437--444, 2017.
- [17] Y. Xiao, D. Wang, G. Cai, Y. Zheng y F. Zhong, «A GdAlO<sub>3</sub> perovskite oxide electrolyte-based NO<sub>x</sub> solid-state sensor},» *Scientific reports*, vol. 6, n° 1, pp. 1-9, 2016.
- [18] C. Shilpa, A. Jayaram, N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, S. Prashantha, D. Sunitha, S. Sharma, C. Shivakumara y B. Nagabhushana, «GdAlO<sub>3</sub> : Eu<sup>3+</sup> : Bi<sup>3+</sup> nanophosphor: synthesis and enhancement of red emission for WLEDs,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 133, p. 550–558, 2014.
- [19] R. Tamrakar y K. Upadhyay, « Studies of thermoluminescence glow curve of GdAlO<sub>3</sub> phosphors synthesized by solid-state reaction methods,» *Journal of Display Technology*, vol. 12, p. 599–604, 2016.
- [20] R. Tamrakar y K. Upadhyay, «Studies of thermoluminescence glow curve of GdAlO<sub>3</sub> phosphors synthesized by solid-state reaction methods,» *Journal of Display Technology*, vol. 12, p. 599–604, 2016.

- [21] J. P. Tapia, «Síntesis, procesamiento y caracterización del Sistema  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  -  $\text{GdAlO}_3$ ,» Instituto de Investigaciones Metalúrgias y de Materiales: Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, 2016.
- [22] A. Morales, «Síntesis, estructura y propiedades luminiscentes de aluminatos de lantano dopados con tierras raras,» (Instituto de Investigaciones Metalúrgias y de Materiales: Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo)., Morelia, 2017.
- [23] A. Sinha, B. P. Sharma, H. Née y P. Gopalan, «Synthesis of gadolinium aluminate powder through citrate gel route,» *Journal of alloys and compounds*, vol. 502, nº 2, pp. 396--400, 2010.
- [24] S. Cizauskaite, G. Spakauskaite, A. Beganskiene, A. Kareiva, V. Reichlova y J. Pinkas, «A comparative study of  $\text{GdAlO}_3$  perovskite prepared by the sol-gel method using different complexing agents,» *Chemija*, vol. 17, nº 4, pp. 40--45, 2006.
- [25] T. Ishihara, H. Matsuda y Y. Takita, «Doped  $\text{LaGaO}_3$  perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor,» *Journal of the American chemical society*, vol. 116, nº 9, pp. 3801-3803, 1994.
- [26] P.-n. Huang y A. Petric, «Superior oxygen ion conductivity of lanthanum gallate doped with strontium and magnesium,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, nº 5, p. 1644, 1996.
- [27] G. S. R. Raju, J. Y. Park, H. C. Jung, R. Balakrishnaiah, B. K. Moon y J. H. Jeong, «Synthesis, structural and luminescent properties of  $\text{Pr}^{3+}$  activated  $\text{GdAlO}_3$  phosphors by solvothermal reaction method,» *Current Applied Physics*, vol. 11, nº 3, pp. S292--S295, 2011.
- [28] B. Moine y G. Bizarri, «Rare-earth doped phosphors: oldies or goldies?,» *Materials Science and Engineering: B*, vol. 105, nº 1-3, pp. 2-7, 2003.
- [29] W. C. W. Chan y S. Nie, «Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection,» *Science*, vol. 281, nº 5385, pp. 2016-2018, 1998.
- [30] S. J. N. Padua, L. A. O. Nunes y J. C. Castro, «Absorption and luminescence spectroscopy of  $\text{GdAlO}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ,» *Journal of luminescence*, vol. 43, nº 6, pp. 379-381, 1989.
- [31] S. Chaudhury, S. Parida, K. Pillai y K. S. Mudher, «High-temperature X-ray diffraction and specific heat studies on  $\text{GdAlO}_3$ ,  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, nº 8, pp. 2393-2399, 2007.
- [32] L. Kepinski, R. Lisiecki y M. Ptak, «Synthesis and characterization of a hexagonal polymorph of  $\text{GdAlO}_3$ ,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 856, p. 158234, 2021.

- [33] H. N. Girish, B. Basavalingu, G. Q. Shao y C. P. Sajan, «Hydrothermal synthesis and characterization of polycrystalline gadolinium aluminum perovskite ( $\text{GdAlO}_3$ , GAP),» *Mater Sci-Poland*, vol. 33, pp. 301-305, 2015.
- [34] O. Fabrichnaya y H. J. Seifert, «Up-date of a thermodynamic database of the  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  system for TBC applications,» *Journal of phase equilibria and diffusion*, vol. 32, n° 1, pp. 2-16, 2011.
- [35] Y. Harada, K. Ayabe, N. Uekawa, T. Kojima, K. Kakegawa y S. J. Kim, «Formation of  $\text{GdAlO}_3$ -- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite having fine pseudo-eutectic microstructure,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, n° 15, pp. 2941-2946, 2008.
- [36] A. Sinha, B. P. Sharma y P. Gopalan, «Development of novel perovskite based oxide ion conductor,» *Electrochimica acta*, vol. 51, n° 7, pp. 1184-1193, 2006.
- [37] W. H. Muñoz, J. S. Rodríguez, J. M. Saldaña y J. Z. Medina, «Microstructure and fracture toughness of gadolinium aluminates synthesized via reverse chemical precipitation,» *Int. Ref. J. Eng. Sc.*, vol. 6, pp. 35-41, 2017.
- [38] S. Sun y Q. Xu, «Fabricating a Novel Intragranular Microstructure for  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$  Ceramic Composites},» *Materials*, vol. 11, n° 10, p. 1879, 2018.
- [39] A. Sinha, B. P. Sharma y P. Gopalan, «Studies on phase evolution and electrical conductivity of barium doped gadolinium aluminate,» *Journal of alloys and compounds*, vol. 536, pp. 204-209, 2012.
- [40] C. R. Ronda, *Luminescence: from theory to applications*, John Wiley & Sons, 2007.
- [41] L. Bøtter-Jensen, S. W. McKeever y A. G. Wintle, *Optically stimulated luminescence dosimetry*, Amsterdam: Elsevier, 2003.
- [42] C. M. Sunta, *Unraveling thermoluminescence*, Mumbai: Springer, 2014.
- [43] S. W. McKeever, «On the analysis of complex thermoluminescence. Glow-curves: Resolution into individual peaks,» *physica status solidi (a)*, vol. 62, n° 1, pp. 331--340, 1980.
- [44] R. Speyer, *Thermal analysis of materials*, CRC press, 1993.
- [45] H. P. K. Alexander y L. E., *X-Ray Diffraction Procedures. For polycrystalline and amorphous materials*, Londres: Wiley, 1954.
- [46] P. Jisha, R. Naik, S. Prashantha, H. Nagabhushana, S. Sharma, H. Nagaswarupa, K. Anantharaju, B. D. Prasad y H. Premkumar, «Facile combustion synthesized orthorhombic  $\text{GdAlO}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  nanophosphors: Structural and photoluminescence properties for WLEDs,» *Journal of Luminescence*, vol. 163, pp. 47-54, 2015.

- [47] D. C. Bell y N. Erdman, Low voltage electron microscopy: principles and applications, John Wiley & Sons, 2012.
- [48] B. Schrader, Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications, John Wiley & Sons, 2008.
- [49] J. R. Ferraro, Introductory Raman Spectroscopy. Second edition, Elsevier, 2003.
- [50] C. H. Winter, Hoffman y D. M., Edits., Inorganic Materials Synthesis. New Directions for Advanced Materials, American Chemical Society, 1999.
- [51] C. J. Brinker y G. W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic press, 2013.
- [52] A. Alonso, T. Rivera, A. Barrera y J. Zárate, «Structural and TL glow curve of GdAlO<sub>3</sub> perovskites,» *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1723, n° 1, p. 012053, 2021.
- [53] R. Venkatesh, S. Pratibha, N. Dhananjaya, S. Manohara y G. Nagaraju, «Study of optical and dielectric properties of alkali metal cation (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) codoped Eu<sup>3+</sup> activated gadolinium aluminate nanoparticles,» *Materials Research Express*, vol. 6, n° 9, p. 095008, 2019.
- [54] P. Qi, J. Zhong, S. Dai, W. Ma y L. Jiang, «Hydrothermal-solid state synthesis of Gadolinium aluminate nano whiskers with alkaline mineralizer,» *Materials Research Express*, vol. 7, n° 3, p. 035021, 2020.
- [55] R. Lokesh, S. Pratibha, N. Dhananjaya, S. R. Manohara y K. S. Kumar, «Reformed solution combustion approach for probing of structural and dielectric properties of Sm<sup>3+</sup> doped GdAlO<sub>3</sub> nanoparticles,» *Materials Research Express*, vol. 6, n° 10, p. 105066, 2019.
- [56] S. Dai, G. Wang, P. Qi, X. Xu, L. Jiang, J. Zhong, S. Yuan y L. Wang, «Study of gadolinium aluminate nanoparticles with perovskite structure prepared by citric acid chelation method,» *Materials Research Express*, vol. 7, n° 12, p. 125008, 2020.
- [57] C. Estrada-Moreno, F. Caballero-Briones, C. Guarneros-Aguilar y M. Pacio-Castillo, «Síntesis por el método Pechini y caracterización estructural, óptica y termoeléctrica de CuAlO<sub>2</sub>,» *Superficies y vacío*, vol. 30, n° 3, pp. 40-45, 2017.
- [58] Y. Ochoa, Y. Ortégón, M. Vargas y J. Páez, «Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método Pechini,» *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 3, pp. 931-937, 2009.
- [59] M. De León-Alfaro, A. Morales-Hernández, J. Roman-Lopez, J. Zarate-Medina y T. Rivera-Montalvo, «Optically and thermally stimulated luminescence characteristics of

- LaAlO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> beta irradiated,» *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 132, pp. 57--60, 2018.
- [60] N. Fu, J. Xiao, M. W. Woo y X. D. Chen, *Frontiers in Spray Drying*, CRC Press, 2020.
- [61] R. Chang, *Fundamentos de química*, Mexico-McGraw-Hill, 2011.
- [62] K. S. Chung, H. S. Choe, J. I. Lee y J. Kim, «A new method for the numerical analysis of thermoluminescence glow curve,» *Radiation measurements*, vol. 42, n° 4-5, pp. 731-734, 2007.
- [63] J. Peng, Z. Dong y F. g. Han, «tgcd: An R package for analyzing thermoluminescence glow curves,» *SoftwareX*, vol. 5, pp. 112-120, 2016.
- [64] S. K. Misra y N. W. Eddy, «IFOM, a formula for universal assessment of goodness-of-fit of gamma ray spectra,» *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 166, n° 3, pp. 537-540, 1979.
- [65] G. Kaur, P. Sharma, R. Priya y O. Pandey, «Thermal dehydration kinetics involved during the conversion of gadolinium hydroxide to gadolinium oxide,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 822, p. 153450, 2020.
- [66] V. Logvinenko, V. Bakovets y L. Trushnikova, «Dehydroxylation kinetics of gadolinium hydroxide,» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 115, pp. 517--521, 2014.
- [67] I. Bhattacharya, S. Das, P. Mukherjee, S. Paul y P. Mitra, «Thermal decomposition of precipitated fine aluminium trihydroxide,» *Scandinavian journal of metallurgy*, vol. 33, n° 4, pp. 211--219, 2004.
- [68] «Lenntech,» Lenntech, [En línea]. Available: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos>. [Último acceso: 22 11 2022].
- [69] D. d. Boulay, N. Ishizawa y E. N. Maslen, «GdAlO<sub>3</sub> perovskite,» *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, vol. 60, n° 12, pp. i120-i122, 2004.
- [70] J. Chandradass y K. H. Kim, «Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of LaAlO<sub>3</sub> nanopowders,» *Advanced Powder Technology*, vol. 21, n° 2, pp. 100-105, 2010.
- [71] P. Zhang, M. Gao, R. Guo, J. Xu, Y. Wang y L. Luo, «Structural and optical properties of GdAlO<sub>3</sub>: Tb<sup>3+</sup> crystal obtained by optical floating zone method,» *Optik*, vol. 239, p. 166880, 2021.



- [72] P. Larkin, *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*, Elsevier, 2017.
- [73] A. Chopelas, «Single-crystal Raman spectra of  $\text{YAlO}_3$  and  $\text{GdAlO}_3$ : comparison to several orthorhombic  $\text{ABO}_3$  perovskites,» *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 38, nº 9, pp. 709-726, 2011.
- [74] D. T. M. Huong, N. H. Nam, N. N. Long y e. al, «Preparation and optical characterization of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{CaTiO}_3$  perovskite powders,» *Journal of alloys and compounds*, vol. 537, pp. 54--59, 2012.
- [75] F. Scalera, F. Gervaso, K. P. Sanosh, A. Sannino y A. J. C. I. Licciulli, «Influence of the calcination temperature on morphological and mechanical properties of highly porous hydroxyapatite scaffolds,» *Ceramics International*, vol. 39, pp. 4839-4846, 2013.
- [76] S. Chen, X. Song, X. Chen, Y. Chen, E. J. Barbero, E. L. Thomas y P. N. Barnes, «Effect of precursor calcination temperature on the microstructure and thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics,» *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 64, pp. 627-636, 2012.
- [77] D. R. e. a. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, International Thomson Editores México, 1998.
- [78] M. Singh, L. Singh y A. Barua, «Effects of doping concentration on thermoluminescence parameters of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Re}^{3+}$  ( $\text{Re}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ) prepared by combustion method,» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 188, p. 109631, 2021.
- [79] J. Kumar, S. Kumar, C. Shekhar, R. Brajpuriya y A. Vij, «Effect of Eu doping on the thermoluminescence of UV and gamma irradiated  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$  nanophosphors,» *Luminescence*, vol. 37, pp. 472-478, 2022.
- [80] P. Bilski, M. Budzanowski y P. Olko, «A systematic evaluation of the dependence of glow curve structure on the concentration of dopants in  $\text{LiF: Mg, Cu, P}$ ,» *Radiation protection dosimetry*, vol. 65, p. 195–198, 1996.
- [81] A. Bos, «Theory of thermoluminescence,» *Radiation measurements*, vol. 41, p. S45–S56, 2006.
- [82] J. Schulman y W. Compton, «Color centers in solids,» *Pergamon*, vol. 2, 1962.
- [83] K. Nambi, V. Bapat y A. Ganguly, «Thermoluminescence of  $\text{CaSO}_4$  doped with rare earths,» *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 7, nº 23, p. 4403, 1974.

- [84] T. Sunil, J. Kalita, M. Chithambo y O. Ntwaeaborwa, «The influence of dopants on thermoluminescence of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ,» *Journal of Luminescence*, vol. 208, pp. 104-107, 2019.
- [85] G. Souadi, U. Kaynar, M. Oglakci, M. Sonsuz, M. Ayvacikli, M. Topaksu, A. Canimoglu y N. Can, « Thermoluminescence characteristics of a novel  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  phosphor: Heating rate, dose response and kinetic parameters,» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 2022, p. 110025, 194.
- [86] G. Souadi, U. Kaynar, M. Oglakci, M. Sonsuz, M. Ayvacikli y M. Topaksu, «Thermoluminescence characteristics of a novel  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  phosphor: Heating rate, dose response and kinetic parameters,» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 194, p. 10025, 2022.
- [87] H. A. Thabit, N. A. Kabir, A. K. Ismail, S. Alraddadi, A. Bafaqeer y M. A. Saleh, «Development of Ag-Doped ZnO Thin Films and Thermoluminescence (TLD) Characteristics for Radiation Technology,» *Nanomaterials*, vol. 12, n° 17, p. 3068, 2022.
- [88] M. S. A. Fadzil, N. M. Noor, N. Tamchek y U. N. MIN, «Time-Temperature Profiles Effect on Thermoluminescence Glow Curve Formation of Germanium Doped Optical Fibres,» *Sains Malaysiana*, vol. 51, n° 5, pp. 1557-1566, 2022.
- [89] S. Thomas, J. M. Kalita, M. L. Chithambo y O. M. Ntwaeaborwa, «The influence of dopants on thermoluminescence of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ,» *Journal of Luminescence*, vol. 208, pp. 104-107, 2019.
- [90] D. d. Boulay, N. Ishizawa y E. N. Maslen, « $\text{GdAlO}_3$  perovskite,» *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, vol. 60, n° 12, pp. i120--i122, 2004.
- [91] D. Huntley, M. Short y K. Dunphy, «Deep traps in quartz and their use,» *Canadian Journal of Physics*, vol. 74, n° 3-4, pp. 81-91, 1996.
- [92] G. S. R. Raju, H. C. Jung, J. Y. Park, C. Kanamadi, B. K. Moon, J. H. Jeong, S.-M. Son y J. H. Kim, «Synthesis and luminescent properties of  $\text{Dy}^{3+}$ : GAG nanophosphors,» *Journal of alloys and compounds*, vol. 481, n° 1-2, pp. 730-734, 2009.
- [93] E. G. Yukihara y S. W. McKeever, *Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, 2011.